



HAL
open science

Développement de la fabrication additive directe par DED-CLAD : de la poudre à la mise en forme de pièces céramiques denses

Julie Odinot

► To cite this version:

Julie Odinot. Développement de la fabrication additive directe par DED-CLAD : de la poudre à la mise en forme de pièces céramiques denses. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLN059 . tel-02937590v1

HAL Id: tel-02937590

<https://theses.hal.science/tel-02937590v1>

Submitted on 14 Sep 2020 (v1), last revised 15 Sep 2020 (v2)

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.

Développement de la fabrication additive directe par DED-CLAD : de la poudre à la mise en forme de pièces céramiques denses

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à ONERA Châtillon - ENS Paris Saclay

Ecole doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et
géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat : Science des Matériaux

Soutenue à Châtillon, le 06/12/2019, par

Julie ODINOT

Composition du Jury :

Tiberiu Minea Directeur de recherche, L.P.G.P	Président
Ghislaine Bertrand Professeur, CIRIMAT-ENSIACET	Rapporteuse
Thierry Chartier Directeur de recherche, IRCER	Rapporteur
Marie-Hélène Berger Directeur de recherche, MinesParisTech	Examinatrice
Didier Boisselier Ingénieur, IREPA LASER	Examinateur
Marc Thomas Maître de recherche (HDR), ONERA	Directeur de thèse
Aurélie Julian-Jankowiak Ingénieur de recherche, ONERA	Co-encadrante
Johan Petit Maître de recherche, ONERA	Co-encadrant
Olivier Greck Ingénieur, AVIGNON CERAMIC SAS	Invité

"L'étonnement est le début de la sagesse."

SOCRATE

*"L'important est de ne jamais cesser de s'interroger.
La curiosité a sa propre raison d'exister."*

ALBERT EINSTEIN

"L'intelligence, c'est la capacité de s'adapter au changement."

STEPHEN HAWKING

Remerciements

Cette thèse a été un exercice très personnel ; cependant, elle n'aurait pas pu avancer de cette façon sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes autour de moi.

Je souhaite d'abord adresser un grand merci à Marc Thomas, mon directeur de thèse, qui s'est toujours rendu disponible pour répondre à mes questions, et qui m'a apporté beaucoup de recul sur un sujet de recherche plutôt ambitieux et surtout très nouveau. Je le remercie également pour ses nombreuses relectures et ses commentaires toujours positifs, qui ont su me motiver jusqu'à la fin de ce projet.

Je remercie également Didier Boisselier et toute l'équipe d'Irepa Laser pour leurs conseils et leur accueil dans leur atelier. Un Merci particulier pour Damien Choron, pour son investissement dans la mise en place du prototype de FA, pour sa persévérance lors des enchaînements de manips dans un environnement pas facile, entre les fours et les baies de commande laser, et aussi pour son soutien et ses conseils tout au long du projet.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider sur les différentes manips de laboratoires que j'ai eu à mettre en place. Je pense en particulier à Martine Laguionie, Sylvie Lalanne, Simon Lempereur, Jacques Ancelle, Bruno Passilly et Céline Le Sinq. Une pensée particulière pour Serge Naveos, avec qui j'ai longuement discuté des microstructures dans les ZAT. Merci également à tous ceux qui m'ont supportée dans leurs labos : Agnès Bachelier, Didier Locq, Théo Guérin, Marie-Hélène Ritti, au support de Palaiseau Olivier Godde et Cédric Lopez, et particulièrement à l'équipe MEB, Denis Boivin, Nicolas Horezan et Catherine Rio, qui ont fait preuve d'une grande patience pour répondre à mes nombreuses questions.

Un merci spécifique à Jean-Claude Daux pour ses nombreux dépannages de manips (et pour ses ragots croustillants).

Je remercie aussi l'équipe du bâtiment « E1 étendu » : Camille Sonnenfeld, Jean-Michel Roche, Patrick Lapeyronnie, Pierre Beauchêne, Anne Mavel, Patrick Caro, Pascal Geoffroy, Philippe Nunez, Françoise Passilly, Camille Trottier et Ludovic Gavérina pour leur apport en caféine et en bonne humeur.

Un grand merci également à tous les thésards qui ont partagé les pauses café, les refills énergétiques à base de sucre industriel, ainsi que les récupérations houblonnées en fin de journée : Matthieu Degeiter, Pierre Serrano, Edi Fernandes, Jubba Hamma, Thomas Vaubois, Antoine Lacour, Anis Doghri, Sylvain Cecacci, Etienne Rimpot, Cora Moreira, Alexandre Plaud . . . et tous ceux que j'ai pu oublier ici. Une pensée aussi pour la relève, qui a apporté son petit coup de jeune : Virginie Mathivet, Antoine Debarre, Achraf Ben Fekir, Geoffrey Céleste et Cyrille Segnou.

Et bien sûr, ces remerciements ne seraient rien sans mentionner la fameuse bande des quatre, présente des premières manip's aux planches de soutenance : Louise Sévin, Florence Saffar, Thibaut Archer et Laura Muller. Sans vous, l'aventure aurait été bien longue et fade !

Je remercie également tous mes amis, qui m'ont beaucoup écoutée, et qui ont malgré tout persisté à me demander comment allait cette thèse, j'ai nommé Sylvain, Susie, Flo, Benji, Touz, Diana, Mathilde, John, Clément, Nico, Alexiane, PH . . . et tous les autres !

J'ajoute également un immense merci à Armelle et Thalie pour m'avoir aidée à garder l'esprit ouvert et pour m'avoir guidée, au travers des leurs, vers mon propre chemin.

Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents, qui m'ont toujours soutenue pendant ces nombreuses années d'études — et neufs déménagements —, et mon petit frère pour tous ses encouragements. Je pense également à toute ma famille et à mes grand-mères, qui ont n'ont cessé de partager leur fierté d'avoir une docteure dans la famille.

Et surtout, un merci infini à Timothée : sans toi je n'aurais jamais pu arriver jusqu'au bout. Je t'aime :-*

Table des matières

Table des matières	3
Table des figures	7
Liste des tableaux	13
Introduction	15
1 Etat de l'art : fabrication additive des céramiques	21
1.1 Fabrication additive des matériaux céramiques	22
1.1.1 Les procédés indirects	23
1.1.2 Les procédés directs	29
1.1.3 Analyse ciblée : paramètres de fabrication et environnements thermiques permettant la FA directe de céramiques	35
1.2 Elaboration de poudres céramiques par procédé de spray-drying	40
1.2.1 Procédé de spray-drying	40
1.2.2 Formulation de suspensions adaptées au procédé de spray drying	42
1.2.3 Caractéristiques des poudres atomisées par spray drying	44
1.3 Méthodes de caractérisation de la coulabilité des poudres et modèles théoriques	45
1.3.1 Caractérisations mécaniques	45
1.3.2 Méthodes visuelles basées sur la mesure d'angles	47
1.3.3 Méthodes d'évaluation basées sur les mesures de densités des poudres	48
1.3.4 Méthodes basées sur l'écoulement gravitationnel	50
1.4 Amélioration de l'absorption optique des céramiques à 1 μm	53
1.5 Mise en forme des céramiques eutectiques	54
2 Matériels & méthodes	59
2.1 Elaboration des poudres par spray drying	60
2.1.1 Matières premières : poudres céramiques et dispersants organiques	60
2.1.2 Caractérisation des suspensions et atomisation	60
2.1.3 Caractérisation générale des poudres	63
2.2 Coulabilité des poudres	64
2.3 Dopage de céramiques pour augmenter leur absorption à 1 μm	66
2.3.1 Préparation des plaques frittées dopées pour caractérisation en réflexion diffuse et essais de fusion laser	66
2.3.2 Caractérisations en réflexion diffuse	66
2.3.3 Caractérisations par microscopie électronique	67
2.4 Développement de la fabrication additive par CLAD céramique	68
2.4.1 Eléments du banc de fabrication CLAD céramique	68
2.4.2 Matériaux employés	70

2.5	Caractérisation des matériaux imprimés par CLAD céramique	71
2.5.1	Caractérisations microstructurales	71
2.5.2	Evaluation du taux de porosité surfacique dans les microstructures observées	71
2.5.3	Caractérisations mécaniques par essais d'indentation	71
3	Elaboration de poudres céramiques compatibles avec le procédé CLAD	75
3.1	Développement de suspensions compatibles avec le procédé de spray-drying	76
3.1.1	Formulation des suspensions	76
3.1.2	Caractérisation des suspensions	79
3.2	Etude paramétrique du procédé de spray drying	83
3.2.1	Alumine	83
3.2.2	Eutectique AYZ	85
3.3	Caractérisation des poudres atomisées	86
3.3.1	Morphologie et texture	86
3.3.2	Distribution granulométrique	90
3.3.3	Densité	92
3.4	Conclusion	93
4	Caractérisation de la coulabilité des poudres atomisées	95
4.1	Evaluation de la coulabilité par étude de la densité des poudres	96
4.2	Essais en entonnoir de Hall et comparaison avec les modèles théoriques d'écoulement granulaire	99
4.3	Développement d'une méthode Hall adaptée aux poudres poreuses	102
4.4	Influence de l'état des poudres sur la coulabilité	103
4.4.1	Influence de la section granulométrique	103
4.4.2	Influence de la teneur en éléments organiques - traitements de déliantage	104
4.5	Conclusion	107
5	Optimisation de l'interaction laser-matière par dopage des matériaux céramiques étudiés	109
5.1	Mise en place de l'étude	110
5.2	Caractérisation de l'absorption laser des échantillons dopés d'alumine et d'eutectique AYZ	110
5.2.1	Spectroscopie en réflexion diffuse	110
5.2.2	Essais de fusion laser	112
5.3	Etude des microstructures obtenues par fusion laser	116
5.3.1	Alumines dopées	116
5.3.2	Eutectiques AYZ dopés	118
5.4	Conclusion	124
6	Etude des paramètres de fabrication du procédé DED sur les matériaux céramiques	127
6.1	Mise en évidence de l'intérêt du dopage et étude des paramètres de fusion laser	128
6.1.1	Etude préliminaire sur machine commerciale Bioclad : mise en évidence <i>in-situ</i> de l'intérêt du dopant lors de la fusion laser	128
6.1.2	Etude des paramètres de fusion laser de l'eutectique AYZ dopé sur le banc Varilas	131
6.2	Développement de la technologie CLAD céramique	133
6.2.1	Détermination de paramètres préférentiels de construction	133
6.2.2	Mise en évidence de l'intérêt du préchauffage du substrat	136
6.2.3	Mise en évidence de l'intérêt des substrats denses	138
6.2.4	Etude de l'influence de l'ajout d'un second moyen de chauffage des substrats sur la qualité des dépôts réalisés	144
6.2.5	Conclusion générale du développement du procédé	153

7	Caractérisation des matériaux imprimés	155
7.1	Etude détaillée de la microstructure obtenue	156
7.2	Caractérisations mécaniques par indentation	158
7.2.1	Nano indentation : évaluation de la dureté et du module d'Young du matériau AYZ fabriqué par CLAD céramique	158
7.2.2	Micro indentation : ténacité	164
7.3	Conclusion sur la caractérisation de l'eutectique AYZ élaboré par CLAD céramique	167
	Conclusions et perspectives	169
	Bibliographie	180

Table des figures

1.1	Evolution du nombre de publications contenant les termes "Additive Manufacturing" et "Additive manufacturing + ceramic" lors d'une recherche sur <i>sciencedirect.com</i> en fonction de leur année de parution	22
1.2	Différentes étapes des procédés de FA indirecte, d'après [12] et [13]	24
1.3	Description du procédé de stéréolithographie [12]	24
1.4	Variante Digital Micromirror Device du procédé de stéréolithographie [12]	25
1.5	Exemples de pièces d'alumine obtenues par stéréolithographie [15]	25
1.6	Description du procédé <i>Binder Jetting</i> [12]	26
1.7	Description du procédé <i>Direct 3D Printing</i> [18]	27
1.8	Description du procédé Fused Deposition Modelling [12]	28
1.9	Exemple d'implant biomédical réalisé par <i>FDM</i> [19]	28
1.10	Procédé <i>Laser Beam Melting</i> [4]	30
1.11	Illustration du phénomène de balling sur un monocordon (vue de dessus) [34]	32
1.12	Exemple de pièces en alumine réalisées par <i>Laser Beam Melting</i> , [20]	32
1.13	Différents types de buses utilisées en <i>Directed Energy Deposition</i> , d'après [36] :	33
1.14	Ajustement du point de convergence de la poudre dans une buse <i>DED</i> [6]	34
1.15	Exemples de réalisations en alumine par procédé LENS®	34
1.16	Evolution de la morphologie des bains de fusion en fonction des paramètres de lasage et de l'énergie linéique qui en résulte (procédé LBM) [22]	36
1.17	Réflectance spectrale hémisphérique obtenue par mesures optiques <i>in-situ</i> en fonction de l'énergie linéique appliquée au cours du procédé LBM [34]	36
1.18	Pièces fabriquées résultant de l'étude paramétrique du procédé LBM menée par Ferrage (a) Résultats des test pour différents paramètres de fabrication (b) Résultats obtenus avec les paramètres de fabrication optimisés : Puissance laser = 78-87 W, vitesse laser = 60-75 mm/s, distance entre deux lignes de lasage = 50 μm et rotation de 90 ° entre chaque couche lasée [24]	37
1.19	Décompte des fissures présentes dans les murs d'alumine fabriqués selon différents jeux de paramètres optimisés d'après Niu [42]	38
1.20	Schéma de l'installation utilisée par Liu [27]	39
1.21	Solutions de préchauffage utilisées par Hagedorn [4] a) chauffage top-down du lit de poudre par un laser CO ₂ ; b) chauffage bottom-up du substrat par induction	39
1.22	Représentation schématique de l'installation permettant le préchauffage par laser sélectif utilisée par Hagedorn en plus du chauffage par induction du substrat [4]	40
1.23	Installation utilisé par Liu et composée d'un laser de fabrication CO ₂ additionné d'un préchauffage résistif du substrat [32]	40
1.24	Types de spray-dryers en configuration à co-courant, à contre-courant et à courants mixtes [44]	41
1.25	Différents types de spray [45]	42
1.26	Courbe-type de potentiel zêta obtenue sur une alumine dispersée dans l'eau sans additifs [55]	43
1.27	Schéma explicatif des différents types de dispersion de particules [61]	43

1.28	Evolution de la viscosité avec le taux de charges dans la suspension [49]	44
1.29	Différents types de granules obtenus en spray drying [48]	44
1.30	Essai de compression uniaxiale [65]	46
1.31	Essai de cisaillement de Jenike [66]	46
1.32	Exploitation de l'essai de Jenike selon la représentation de Mohr [66]	47
1.33	Données à mesurer pour calculer l'angle de talus d'un tas de poudre [68]	48
1.34	Dispositif permettant l'observation de l'angle de talus [69]	48
1.35	Dispositif d'évaluation de la densité tapée [74]	49
1.36	Diagramme de Geldart [76]	50
1.37	Configuration normalisée de l'entonnoir a) et configuration de l'essai d'écoulement en entonnoir de Hall b) [77]	51
1.38	Microstructures AYZ obtenues par solidification dirigée : procédé Bridgman, vitesse de solidification 1 mm/h (gauche) et procédé Edge-Defined Film Fed-growth - EFG, vitesse de solidification 12 mm/h (droite) [84]	55
1.39	Microstructure Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ obtenue par fabrication additive directe [32]	55
1.40	Empreintes de microdureté effectuées dans une structure Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ obtenue par fabrication additive avec une charge de 9,8 N (a) et 2N (b) et relevés de dureté et de ténacité correspondants (c) et (d), respectivement pour 9,8 et 2N [32]	56
1.41	Mode de propagation de fissure du matériau AYZ soumis à une flexion bi-axiale [3]	56
1.42	Modes de fissuration pouvant intervenir lors des essais d'indentation des céramiques [85]	57
2.1	Présentation générale de l'atomiseur ATSELAB en configuration initiale V1	61
2.2	Présentation des deux diffuseurs d'air intégrés à l'atomiseur au cours de cette thèse. A gauche : diffuseur d'air original intégré à la configuration d'atomiseur V1 ; à droite : diffuseur d'air à flux laminaire intégré à la configuration d'atomiseur V2	62
2.3	Détail de la partie haute de l'atomiseur en configuration V2	62
2.4	Mesures de débit de suspension de la pompe péristaltique de l'atomiseur pour différents tuyaux d'acheminement utilisés en fonction de la position du variateur de la pompe péristaltique	63
2.5	Essai de caractérisation de la coulabilité des poudres par entonnoir de Hall	64
2.6	Détermination numérique du diamètre médian d'un lot de poudre sur la section tamisée 50-100 µm $d_{50_{tamisé}}$ d'après l'analyse de distribution granulométrique cumulée (q%) réalisée sur une poudre non tamisée.	65
2.7	Schéma de principe des techniques d'analyses en réflexion diffuse par sphère intégrante d'après [94]	67
2.8	Configuration de l'installation Varilas a) : configuration originale avec la buse latérale ; b) : installation Varilas additionnée du four de préchauffage des substrats au cours de la fabrication	68
2.9	Détail du four résistif réalisé à l'ONERA	69
2.10	Vue d'ensemble de l'installation Varilas implémentée d'un four de préchauffage et d'un laser secondaire pour le développement du CLAD céramique	69
2.11	Schéma de principe de la machine de nano-indentation instrumentée développée à l'ONERA [95]	72
2.12	Schéma descriptif des effets de <i>sink-in</i> et de <i>pile-up</i> qui peuvent intervenir lors des essais de nano-indentation et détail du calcul du déplacement de l'indenteur lors du <i>sink-in</i> selon le modèle d'Oliver and Pharr (d'après [96])	72
3.1	Observation MEB de la section transverse de granules obtenus par spray drying à partir de suspensions réalisées avec : a) un dispersant organique (pH = 9) b) une solution acide (pH = 4) [57]	76

3.2	Comparaison des potentiels zeta d' Al_2O_3 [99, 54, 100] d' Y_2O_3 [101, 102] et de ZrO_2 [50, 103, 54]. Les lignes rouges indiquent les valeurs de pH à partir desquelles une dispersion ionique peut être réalisée ($ \zeta > 20$ mV)	78
3.3	Tension de surface des différentes suspensions étudiées ⁱ la dispersion de mesure est inférieure à la taille de points en fonction de la formulation des suspensions : liant employé, type et composition de la poudre et taux de charges (TC)	80
3.4	Comportement rhéologique des différentes suspensions d'alumine SM8 formulées à 40% de taux de charges	81
3.5	Viscosité à fort gradient de cisaillement des différentes suspensions d'alumine en fonction du type de dispersant utilisé. Darvan C abrégé en "DC"	81
3.6	Viscosité des différentes suspensions d'alumine en fonction du taux de liant ajouté	82
3.7	Viscosité des différentes suspensions eutectiques à un gradient de cisaillement de 1000 s^{-1} pour les différents taux de charges et dispersants étudiés	83
3.8	Micrographies MEB des différents lots de poudre d'alumine obtenus (<i>SE</i>); à gauche : granules entiers, à droite : section transverse	87
3.9	Micrographies MEB des différents lots de poudre eutectique obtenus; à gauche : granules entiers (<i>SE</i>), à droite : section transverse	89
3.10	Micrographies MEB : observation de la texture de granules d'alumine et de composition eutectique (<i>SE</i>) et de l'homogénéité chimique au sein d'un granule de composition eutectique (<i>BSE</i>)	90
3.11	Micrographies MEB : observation de la texture et de l'homogénéité chimique des granules de composition eutectique	90
3.12	Analyse granulométrique des différents lots de poudre alumine et eutectique atomisés	91
4.1	Aptitude des différents lots de poudres élaborés à la fluidisation selon le diagramme de Geldart ⁱⁱ et comparaison avec des poudres métalliques [69], d'après [106] avec $\rho(s)$: masse volumique de la poudre et $\rho(f)$: masse volumique du fluide porteur	97
4.2	Détail de la figure 4.1	98
4.3	Valeurs de masse volumique versée, diamètre médian et temps de coulabilité Hall mesuré pour chaque lot considéré	100
4.4	Exemple d'adhérence importante (gauche), moyenne (centre) et quasi-nulle (droite) de la poudre aux parois de l'entonnoir de Hall après essai	100
4.5	Comparaison des temps d'écoulement (s) calculés par les modèles de Gregory et Fedler (G&F) laminaire et turbulent, le modèle de Beverloo avec les temps d'écoulement mesurés sur l'entonnoir de Hall pour les poudres d'alumine et de composition eutectique AYZ MHR2009 : poudre de référence, élaborée à l'ONERA par spray drying préalablement à ces travaux; WA6D2 : poudre spray-dryée commerciale. Les autres poudres ont été élaborées au cours de ces travaux	101
4.6	Comparaison des débits d'écoulement volumique des poudres céramiques agglomérées avec celui d'une poudre métallique dense (Inco625, [69]) et par rapport au critère d'écoulement fixé par IREPA LASER sur les poudres métalliques. La limite de coulabilité de 30 s d'écoulement pour 50 g de poudre (=1,67 g/s) est représentée en bleu; cette limite, convertie en débit volumique pour le superalliage utilisé pour la comparaison, est tracée en rouge	103
4.7	Coulabilité exprimée en débit volumique en fonction de la classe granulométrique considérée pour les différentes poudres élaborées, et comparée à celle d'un superalliage Inco625 d'excellente coulabilité [69] ainsi qu'au débit minimal fixé par IREPA LASER calculé en débit volumique pour ce superalliage	104
4.8	Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de Dolapix CE 64 (80,6 mg) réalisée sous air; rampe de 5° C/min et palier d'une heure à 1000° C	105

4.9	Analyses thermogravimétriques de deux échantillons de poudre A4 Quintet réalisées sous air ; en orange, rampe de montée et descente de 5 ° C/min et palier d'une heure à 1000 ° C, échantillon de 101 mg ; en bleu, cycle identique avec ajout d'un palier d'une heure à 600 ° C, échantillon de 103,8 mg	105
4.10	Temps d'écoulement Hall mesurés sur la poudre A4-0 en fonction des températures de traitement thermique de déliantage appliquées ⁱⁱⁱ	106
4.11	Micrographies MEB de poudres A4-0 brute d'atomisation ^{iv} (à gauche) et traitées thermiquement à 1000 ° C (au centre) et 800°C (à droite)	106
5.1	Réflexion diffuse des plaques frittées d'alumine dopée	111
5.2	Réflexion diffuse des plaques frittées d'AYZ dopé	111
5.3	Aperçu des zones de fusion obtenues après traitement laser des différents échantillons d'alumine étudiés	112
5.4	Aperçu des zones de fusion obtenues après traitement laser par les différents échantillons d'eutectique AYZ étudiés	115
5.5	Relation entre le critère de notation des échantillons C en fusion laser <i>in situ</i> et l'absorption laser mesurée en réflexion diffuse	116
5.6	Microstructure de l'échantillon A :Al ₂ O ₃	117
5.7	Microstructure de l'échantillon B :Al ₂ O ₃	117
5.8	Microstructure de l'échantillon F :Al ₂ O ₃	118
5.9	Vue générale de la microstructure de l'échantillon A :AYZ	119
5.10	Microstructure de l'échantillon B :AYZ	120
5.11	Microstructure de l'échantillon C :AYZ	121
5.12	Microstructure de l'échantillon D :AYZ	122
5.13	Microstructure de l'échantillon 2(E) :AYZ	123
5.14	Microstructure de l'échantillon F :AYZ	124
6.1	Schéma explicatif de la configuration de lasage en "aller-retour" (AR) (a) et position de la buse correspondante (b et c)	129
6.2	Macrographie des substrats d'alumine dopée, eutectique dopé F, eutectique pur et eutectique dopé E après essais de lignes de fusion laser sur machine Bioclad – substrats denses à 70%	129
6.3	Vues de dessus des lignes de fusions obtenues sur substrats alumine dopée F, eutectique AYZ pur, eutectique AYZ dopé E et eutectique AYZ dopé F et avec une énergie linéique de 4,4 J/mm observées par microscopie électronique à balayage	130
6.4	Hypothèse des modes de fissuration dans les bains de fusion F :Al ₂ O ₃ et F :AYZ.	131
6.5	Aspect macrographique de lignes de fusion obtenues sur un substrat eutectique AYZ dopé F poreux et à température ambiante	132
6.6	Aspect macrographique des cordons monocouches déposés sur l'eutectique dopé F à température ambiante	134
6.7	Schéma explicatif de la configuration de lasage employée pour la construction des cordons multicouches (a) et position de la buse correspondante (b et c). En bleu, couche <i>n</i> , en gris, couche <i>n</i> – 1. Pour tous les essais, l'incrément vertical <i>h_z</i> a été fixé à 180 µm.	135
6.8	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F à température ambiante	135
6.9	Section transversale des cordons 8, 9 et 10 observés au MEB (BSE)	136
6.10	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F préchauffé à 450 ° C	137
6.11	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F préchauffé à 450 ° C	138

6.12	Schéma explicatif de la configuration de lasage employée pour la construction des murs (a) et position de la buse correspondante (b et c). En bleu, couche n , en gris, couche $n - 1$. Pour tous les essais, l'incrément vertical h_z a été fixé à 180 μm et l'incrément horizontal h_y à 1,3 mm.	139
6.13	Aspect micrographique des cordons monocouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	140
6.14	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	142
6.15	Représentation schématique de l'évolution de température induite par le déplacement de la buse au cours de la construction d'une couche des murs n° 3 et 7 a : schéma du déplacement de la buse lors de la construction d'une couche b à f : évolution thermique au cours de la construction d'une couche	143
6.16	Observation micrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	144
6.17	Aspect macrographique des murs multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	145
6.18	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	146
6.19	Schéma des deux configurations étudiées : lasage principal (buse de fabrication) et lasage secondaire (laser-scanner) en configuration longitudinale et latérale par rapport aux dépôts. En rouge : chemin décrit par la buse de fabrication ; en bleu, zone de lasage définie pour le laser scanner	148
6.20	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	149
6.21	Vue micrographique (MEB BSE) du cordon n° 2	150
6.22	Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C	151
6.23	Thermogrammes relevés par la caméra thermique lors de la fabrication (logique floue). Essai 4 : post-chauffage 6 x 1 min, $P_{scan}=35-30-25-20-15-10\%$; Essai 5 : post-chauffage 6 x 30 s, $P_{scan}=35-30-25-20-15-10\%$; Essai 6 : post-chauffage 1 x 1 min à $P_{scan}=35\%$	152
6.24	Aspect micrographique des murs en coupe transverse	153
7.1	Observations micrographiques (MEB BSE) de la microstructure des échantillons eutectiques mis en oeuvre par CLAD céramique a : en rouge, traces du gradient de taille de microstructure dans l'échantillon observé à faible grossissement b : observation de la zone du gradient de taille de la microstructure à fort grossissement c : observation de la zone de microstructure fine à fort grossissement <i>en noir, phase Al_2O_3, en gris, phase YAG et en blanc, phase $\text{ZrO}_2(\text{Y})$</i>	156
7.2	Comparaison des tailles et formes de microstructures eutectiques : a : AYZ élaboré par CLAD céramique b : AYZ élaboré par solidification dirigée (Laser Floating Zone) [83] - vitesse de solidification 300mm/h c : AYZ élaboré par solidification dirigée (Laser Floating Zone) [83] - vitesse de solidification 1000mm/h d : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaboré par LENS [7] e : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ élaboré par LENS [42] f : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaboré par laser 3D printing [32] <i>en noir, phases Al_2O_3, en gris, phases YAG et en blanc, phases ZrO_2</i>	157
7.3	Vue d'ensemble de la microstructure de l'échantillon étudiée par essais de nano-indentation	159
7.4	Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 1 (100 mN) de nano-indentation	160
7.5	Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 2 (100 mN) de nano-indentation	161

Table des figures

7.6	Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 3 (300 mN) de nano-indentation	162
7.7	Comparaison des courbes charge-déplacement des essais effectués à 100 et 300 mN	163
7.8	Vue détaillée des empreintes de micro-indentation effectuées	165

Liste des tableaux

1.1	Table d'évaluation de la coulabilité d'une poudre d'après la mesure de l'angle de repos dynamique [70]	47
1.2	Aptitude à l'écoulement d'une poudre selon l'indice de Carr [68]	49
1.3	Aptitude à l'écoulement d'une poudre selon l'indice de Hausner [68]	50
2.1	Caractéristiques des poudres commerciales utilisées au cours de cette thèse. La pureté est exprimée en $Y_2O_3/TREO$ pour l'yttrine et hors présence d'hafnium pour la zircone.	60
3.1	Différentes formulations d'alumine réalisées	77
3.2	Différentes formulations eutectiques réalisées	79
3.3	Essais d'atomisation des suspensions d'alumine. * : panne de la sonotrode intervenue à la fin de cet essai. Configurations d'atomiseur : V1 : sonotrode et diffuseurs originaux ; V1.2 : sonotrode neuve, diffuseur original ; V2 : sonotrode neuve, diffuseur amélioré	84
3.4	Paramètres d'atomisation de l'alumine	85
3.5	Essais d'atomisation des suspensions eutectiques AYZ. Configurations d'atomiseur : V2 : sonotrode neuve et diffuseur amélioré	85
3.6	Détail des paramètres d'atomisation de suspensions eutectiques AYZ	85
3.7	Paramètres d'atomisation des huit lots de barbotine eutectique 3DPX (AYZ 30% de charges, 3% Dolapix) constituant le plan d'expérience factoriel et évoluant autour du paramètre d'atomisation A4	86
3.8	Distribution granulométrique des différents lots de poudre hors plan d'expérience factoriel	91
3.9	Distribution granulométrique des différents lots eutectique du plan d'expérience factoriel	92
3.10	Densités des poudres d'alumine, avec : ρ_b masse volumique versée, ρ_t masse volumique tapée, ρ_g masse volumique de granule	93
3.11	Densités des poudres eutectiques AYZ, avec : avec : ρ_b masse volumique versée, ρ_t masse volumique tapée, ρ_g masse volumique de granule	93
4.1	Indices de coulabilité des poudres d'après Carr et Hausner abbréviations utilisées pour la coulabilité : Moy. pour Moyenne, Pass. pour Passable, Exc. pour Excellente, I pour Intermédiaire	96
4.2	Densité et diamètre typique des poudres utilisés pour l'interprétation du diagramme de Geldart	97
4.3	Temps d'écoulement en entonnoir de Hall des différents lots de poudre élaborés	99
5.1	Conditions de lasage minimales appliquées aux échantillons d'alumine dopée pour en obtenir la fusion. La zone balayée par le laser mesure 12,5 x 12,5 mm pour tous les échantillons, à l'exception de *. * : balayage laser sur une zone de 2,5 x 2,5 mm	113
5.2	Conditions de lasage minimales appliquées aux échantillons eutectiques AYZ dopés pour en obtenir la fusion. La zone balayée par le laser mesure 12,5 x 12,5 mm pour tous les échantillons.	114
5.3	Critères calculés pour classer les différents échantillons	115

5.4	Analyse quantitative de la présence du dopant dans l'échantillon F :AYZ. Les résultats présentés sont chacun la moyenne des résultats obtenus sur 5 analyses avec témoins réalisées par le laboratoire de microscopie de l'ONERA ^{vi}	124
6.1	Paramètres des essais menés selon sur la machine Bioclad	128
6.2	Paramètres de lasage des lignes de fusion réalisées sur substrat eutectique poreux à température ambiante sur le banc Varilas	132
6.3	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication monocouche de composition eutectique sur le banc Varilas. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais.	133
6.4	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches de composition eutectique sur le banc Varilas. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais; sauf essai 6 à 1 L/min et essai 7 à 3 L/min.	134
6.5	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches de composition eutectique sur le banc Varilas avec préchauffage du substrat par four résistif à 450 °C. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais. . .	137
6.6	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication monocouche sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C	139
6.7	Fraction massique de porosités dans la zone fondue déterminée par analyse d'images au sein des cordons monocouche sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C	141
6.8	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12	142
6.9	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C et laser scanner avec balayage pré- et post-fabrication. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12	145
6.10	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C et laser scanner avec balayage pré- et post-fabrication	146
6.11	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C et laser scanner avec balayage pré-fabrication de 1min et balayage intermédiaire de 5s toutes les 3 couches. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12.	148
6.12	Bilan d'analyse des murs déposés avec chauffage intermédiaire	149
6.13	Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 °C et laser scanner avec balayage inter-couches. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12	151
6.14	Bilan d'analyse des murs déposés avec chauffage intermédiaire	151
7.1	Dureté et module d'Young calculés pour les différentes charges et tailles de microstructures considérées lors des essais de nano-indentation	164
7.2	Valeurs de dureté et longueur des diagonales et des fissures mesurées sur chaque empreinte de micro-indentation	165
7.3	Comparaison des différentes valeurs de ténacité calculées sur l'eutectique AYZ élaboré par procédé CLAD avec les données de la littérature calculées sur le même matériau élaboré par solidification dirigée [29]	166

Introduction

Enjeux des matériaux céramiques pour le domaine aéronautique

A l'échelle de notre planète, la température ne cesse de monter en raison d'émissions de gaz à effet de serre. Celles-ci découlent en partie de la combustion d'énergies fossiles, dont une part non-négligeable provient du transport aérien qui ne cesse de se développer. Réduire les émissions lors de la combustion au sein des turboréacteurs est donc un enjeu actuel important. A court terme, une solution particulièrement envisagée pour résoudre ce problème consiste à augmenter la température de combustion afin d'optimiser celle-ci, et ainsi de réduire la consommation de carburant tout en diminuant les émissions de gaz polluants.

La volonté d'augmenter la température de combustion dans les turboréacteurs entraîne une adaptation des matériaux qui les constituent. En effet, les températures de combustion actuellement visées (de l'ordre de 2000 °C d'ici à 2040) sont supérieures aux températures maximales de fonctionnement que peuvent supporter les superalliages employés dans les parties chaudes des moteurs. Les aubes de turbine et les chambres de combustion, qui sont les pièces les plus chaudes et donc les plus concernées, ont fait l'objet de nombreuses améliorations ces 50 dernières années : réalisation de monocristaux, amélioration cristallographique des superalliages, mise en place de canaux de refroidissement, ajout de revêtements céramiques jouant le rôle de barrières thermiques...

Malgré toutes ces améliorations, l'adaptation des superalliages aux hautes températures montre actuellement ses limites, et leurs températures de fonctionnement sont de plus en plus difficiles à repousser.

Les matériaux céramiques, plus réfractaires que les superalliages, sont ainsi d'intérêt pour remplacer les superalliages sur ces pièces soumises aux hautes températures. Cependant, les céramiques classiques ne supportent pas les contraintes mécaniques infligées aux pièces tournantes comme les aubes de turbine : elles perdent rapidement leurs propriétés mécaniques au delà de 1300 °C en raison de glissements aux joints de grains sous l'effet de la température. Néanmoins, les céramiques monocristallines à base d'oxydes permettent de limiter cet effet, et peuvent ainsi conserver leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures proches de leur température de fusion ($\approx 1700-2700$ °C). La réalisation de systèmes eutectiques permet de surcroît de moduler les propriétés de ces matériaux *via* le choix des phases en présence.

La fin des années 90 aura ainsi vu l'arrivée de systèmes eutectiques considérés comme prometteurs pour des applications thermostructurales, en particulier le système Al_2O_3 -YAG [1].

Dans ce contexte, l'ONERA s'est investi dès le début des années 2000 dans l'étude de l'élaboration et de la caractérisation des céramiques eutectiques pour des applications thermostructurales aéronautiques, et notamment de l'eutectique ternaire Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (AYZ). Celui-ci présente une meilleure tenue au fluage et une meilleure ténacité par rapport à Al_2O_3 -YAG grâce à l'addition de zircone [2, 3].

Les céramiques représentent ainsi un enjeu prioritaire pour les moteurs aéronautiques de demain.

Cependant, l'application des céramiques monocristallines ou eutectiques dans ce domaine est limitée par la mise en forme de ces matériaux. En effet, les procédés de solidification dirigée employés pour leur élaboration consistent à faire fondre la matière pour en maîtriser ensuite la solidification. L'utilisation de moules (procédés Bridgman, LFZ – laser floating zone) ou la croissance à partir d'un germe (procédés micro-pulling down, Czochralski, EFG – edge-defined, film-fed growth) permet d'obtenir des formes simples (barres, plaques) et de dimensions limitées. De plus, l'usinage de ces matériaux, dont la dureté est élevée, entraîne des coûts d'usinage importants.

Enjeux de la fabrication additive des céramiques

Dans ce contexte, la fabrication additive (FA) représente un enjeu important pour l'emploi des céramiques dans l'aéronautique. Elle permet de réaliser des formes complexes par ajout de matière et ainsi de s'affranchir des contraintes d'élaboration des procédés classiques. De nombreux procédés de fabrication additive ont vu le jour ces dix dernières années ; si ceux-ci sont très développés pour les matériaux polymères et métalliques, la plupart d'entre eux sont émergents pour les matériaux céramiques. Néanmoins, la FA céramique est actuellement en plein essor.

Les procédés de FA céramiques se divisent en deux catégories : les procédés *indirects*, qui consistent à mettre en forme un mélange de matériaux sacrificiels et de charges céramiques puis à appliquer aux formes réalisées des traitements de déliantage et de frittage, et les procédés *directs*, qui permettent le frittage ou la fusion de poudres céramiques de façon à obtenir des pièces complexes en une seule étape. Les procédés *directs* sont ainsi relativement proches des procédés employés pour mettre en forme les matériaux polymères, tandis que les procédés *indirects* sont plus proches des procédés de FA développés pour les matériaux métalliques.

Parmi ces deux catégories, la FA indirecte est la plus développée. Elle permet la réalisation de pièces complexes de très bonne résolution. Cependant, la taille des pièces élaborées par ces procédés, qui nécessitent des post-traitements de déliantage et de frittage, est limitée par la taille des chambres de fabrication et le retrait de la matière lors du frittage. Par ailleurs, ces procédés n'induisent pas la fusion des charges céramiques : ils ne permettent donc pas la mise en forme de monocristaux ou de systèmes eutectiques.

C'est pourquoi les procédés de FA directs sont en cours de développement. Ces procédés consistent à fondre des poudres céramiques à l'aide de lasers de puissance, et sont ainsi applicables à la réalisation de monocristaux et de céramiques eutectiques. A ce sujet, des premiers travaux ont été rapportés dans les années 1980 ; cependant, il a fallu attendre la démocratisation des lasers de puissance et la tombée dans le domaine public de plusieurs brevets pour que la recherche sur les procédés directs de mise en forme des céramiques se développe, dans les années 2010.

Il existe actuellement deux types de procédés de fabrication additive directe pour les matériaux céramiques : en lit de poudre ou en dépôt de poudre. Le premier, appelé Laser Beam Melting (LBM)^{vii}, consiste à fondre localement un lit de poudre sous l'effet d'un balayage laser. Pour ce procédé, le balayage est réalisé grâce à un système de miroirs, qui permet de déplacer l'emplacement du spot laser sur la surface du lit de poudre selon la forme souhaitée de la pièce en cours de fabrication. La configuration en lit de poudre présente deux principales limites de mise en forme : la première est la taille des pièces fabriquées, qui est limitée par la taille du bac de poudre au sein de la machine (de l'ordre de 300x300x300 mm³). La seconde réside dans le fait que la fabrication a toujours lieu dans le même plan : celui représenté par la surface du lit de poudre. La réparation de pièces existantes s'avère ainsi relativement peu adaptée à ce procédé.

vii. également appelé Selective Laser Melting (SLM®)

L'étude de la fabrication de céramiques par procédé LBM est récente : Hagedorn a étudié en 2013 la fabrication par procédé LBM d'alumine, de zircone et de composé eutectique alumine-zircone [4]. Il a pu mettre en évidence l'influence des gradients thermiques qui interviennent lors de la solidification de ces matériaux dont la température de fusion est très élevée (1850-2700 °C). Ces gradients thermiques provoquent en effet la fissuration des pièces. Il a également étudié plusieurs moyens permettant de réduire ce gradient thermique, et ainsi limiter la fissuration des pièces. En parallèle, Liu a mené une étude similaire sur une zircone yttrée, un oxyde de titane et un composé alumine-aluminium (70-30%) [5]. S'il a également étudié différentes techniques pour réduire les gradients thermiques au cours de la fabrication, une étude des paramètres de fabrication (puissance laser et vitesse de balayage) a aussi été réalisée. L'influence de la taille des poudres utilisées comme matière première et de la température de préchauffage de ces poudres avant la fabrication ont également été étudiées.

Ces deux études ont permis l'obtention de pièces céramiques denses à plus de 80%. Cependant, la présence de micro-fissures au sein de celles-ci n'a pas pu être totalement éliminée.

En revanche, les procédés en dépôt de poudre, désignés ici sous leur terme générique Directed Energy Deposition^{viii} (DED), permettent de s'affranchir de ces limitations par une configuration de fabrication en trois dimensions. Ils reposent sur l'intégration de poudre directement dans le faisceau laser par le biais d'une buse coaxiale ou latérale. Le balayage laser est réalisé grâce au mouvement de cette buse, qui peut être inclinée au cours de la fabrication. La pièce à fabriquer peut également être orientée car, contrairement au procédé LBM, celle-ci n'est pas emprisonnée. Ainsi, il est donc possible de réparer des pièces existantes en accédant à la pièce suivant plusieurs directions. Enfin, la taille des pièces réalisées n'est limitée que par les dimensions de la machine et peut dépasser les 500x500x500 mm.

Dans ce contexte, l'ONERA a décidé d'étudier l'élaboration de céramiques par procédé DED-CLAD dans le cadre du projet Inter-Carnot Cladiator. Ce projet a été mené en partenariat avec IREPA LASER, institut de recherche technologique situé à Strasbourg, qui a développé le procédé CLAD (Construction Laser Additive Directe) sur des matériaux métalliques.

De nombreuses études paramétriques et de simulations ont été réalisées sur le procédé CLAD métallique. Cela a permis de maîtriser les paramètres employés lors de la fabrication, et ainsi d'obtenir des pièces saines et denses. Toutefois, ces travaux sont encore limités aux matériaux ductiles et soudables ; il existe toujours des difficultés à réduire la fissuration des métaux de comportement fragiles ou réputés peu soudables. Néanmoins, la mise au point des paramètres de fabrication est propre à chaque matériau et dépend de ses propriétés physiques : sensibilité à l'oxydation, température de fusion, changements de phase éventuels, viscosité des bains de fusion, retrait lors de la solidification, aptitude à la fissuration...

Des travaux récents ont été rapportés par Niu sur la fabrication additive par procédé DED-LENS (Laser Engineered Net Shaping). Deux études, menées en 2014 et 2015, ont permis de proposer un modèle d'optimisation des paramètres de fabrication (puissance laser, vitesse de balayage, débit de poudre) [6] sur de l'alumine pure et sur un système eutectique alumine-zircone yttrée. La mise en oeuvre de ces paramètres optimisés a permis de réaliser des pièces d'alumine et d'alumine-zircone et d'en étudier la fissuration au cours de la fabrication. La dureté et la ténacité de ces matériaux élaborés par fabrication additive ont également été étudiées et se sont révélées équivalentes voire supérieures à celles obtenues par les procédés classiques de solidification dirigée [7].

Néanmoins, la fissuration des pièces s'avère toujours compliquée à éliminer. Quelques jeux de paramètres permettent de la diminuer, mais ceux-ci entraînent des variations dimensionnelles des pièces par rapport aux géométries souhaitées.

viii. regroupe les procédés Laser Engineered Net Shaping - LENS® et Construction Laser Additive Directe - CLAD®

En résumé, le procédé DED-CLAD permet la mise en forme de pièces métalliques complexes et de grandes tailles de par son principe de dépôt de poudre via une buse coaxiale en mouvement, ainsi que la réparation de pièces existantes, tandis que la fabrication additive directe de matériaux céramiques, étudiée via les procédés LBM et DED-LENS, est considérée comme prometteuse mais nécessite des travaux complémentaires pour éliminer la fissuration des pièces et maîtriser l'influence des paramètres de fabrication sur la géométrie des pièces au cours de leur mise en forme.

Par conséquent, l'objectif de ce travail de thèse consiste à adapter le procédé de fabrication additive direct par DED-CLAD pour la mise en forme de pièces céramiques denses et non fissurées.

Trois verrous technologiques ont été identifiés pour pouvoir adapter le procédé CLAD à la fabrication des matériaux céramiques : (i) la faible coulabilité des poudres céramiques, néanmoins nécessaire à son transport jusqu'à la zone de fabrication ; (ii) la mauvaise absorption des céramiques aux longueurs d'ondes des lasers employés en fabrication additive (1 μm), cependant indispensable à la maîtrise des bains de fusion au cours de la fabrication ; et enfin, (iii) l'importance des gradients thermiques au cours du refroidissement des pièces après leur mise en forme, responsable de leur fissuration.

Démarche mise en place pour répondre à la problématique

La démarche a consisté dans un premier temps à *élaborer des poudres céramiques par spray-drying* (chapitre 3), afin de développer des poudres de coulabilité compatible avec le procédé CLAD. Pour cela, la formulation de suspensions à fort taux de charges a été réalisée d'après une étude bibliographique ayant pour critère la mise en forme de poudres denses. Pour vérifier la compatibilité des suspensions avec le procédé d'atomisation, leur viscosité a été mesurée et contrôlée au cours du développement des formules. L'élaboration de poudres par atomisation des suspensions formulées et caractérisées a ensuite été réalisée dans le même temps qu'une analyse paramétrique du procédé d'atomisation.

L'obtention de poudres d'après différents paramètres d'atomisation nous a permis de hiérarchiser l'ensemble des paramètres influençant la coulabilité des poudres.

L'objectif a ensuite été de caractériser ces poudres pour *identifier l'ensemble des paramètres qui influencent leur coulabilité* (chapitre 4) afin de vérifier la compatibilité de celle-ci avec le procédé CLAD. Pour cela, la coulabilité a d'abord été évaluée d'après les mesures de la densité des poudres réalisées au chapitre 3. La coulabilité a ensuite été caractérisée par la méthode de l'entonnoir de Hall, et celle-ci a pu être comparée aux modèles théoriques décrivant l'écoulement de matériaux granulaires sous l'effet de la gravité. La nature des résultats nous a permis de développer une méthode de caractérisation basée sur l'essai en entonnoir de Hall adaptée aux poudres poreuses. L'influence de l'état des poudres sur la coulabilité a également pu être étudiée.

A ce stade, l'obtention de poudres de coulabilité compatible avec le procédé CLAD nous a permis de lever le premier verrou technologique de l'adaptation du procédé CLAD aux matériaux céramiques.

L'idée a ensuite été d'*optimiser l'interaction laser-matière des matériaux* (chapitre 5) afin d'en assurer la fusion lors du procédé CLAD. Pour cela, une étude de dopage des matériaux céramiques a été mise en place avec l'objectif d'améliorer l'absorption des céramiques à la longueur d'onde du laser de fabrication. L'absorption a ensuite été caractérisée par spectroscopie en réflexion diffuse. Des essais de fusion laser ont été réalisés à IREPA LASER sur les céramiques dopées afin de vérifier la qualité de l'interaction laser-matière dans les conditions réelles de fabrication additive. Enfin, les microstructures obtenues ont été observées par microscopie électronique à balayage afin d'évaluer l'impact des différents dopants sur les microstructures des céramiques étudiées.

A ce stade, la qualité de l'interaction laser-matière d'une espèce dopante en particulier a permis de lever le second verrou technologique de l'adaptation du procédé CLAD aux matériaux céramiques.

La démarche a ensuite consisté à *étudier les paramètres de fabrication du procédé CLAD* (chapitre 6) avec l'objectif de permettre la réalisation de pièces céramiques denses et non fissurées. Pour cela, une première étude a permis de valider l'interaction laser matière conçue au chapitre 5. Par la suite, des paramètres préférentiels de lasage permettant la réalisation d'échantillons céramiques ont été déterminés. La présence de défauts au sein de ces échantillons nous a amenés à adapter les conditions de fabrication sous la forme de plusieurs améliorations successives. Tout d'abord, un premier moyen de chauffage visant à réduire les gradients thermiques au cours de la fabrication a été mis en place. Ensuite, l'influence de la densité des substrats^{ix} sur la fissuration des échantillons a été mise en évidence. Suite à ces premières améliorations, l'évolution des défauts en présence dans les pièces fabriquées nous a conduits à ajouter un second moyen de chauffage au cours du procédé CLAD céramique.

Enfin, la *qualité des pièces obtenues par le procédé CLAD céramique, nouvellement développé, a pu être vérifiée* (chapitre 7). La microstructure du matériau imprimé a été observée, et ses caractéristiques mécaniques ont été déterminées au cours d'essais d'indentation. Ces caractéristiques ont pu être comparées avec celles des matériaux obtenus par des procédés de solidification dirigée afin de vérifier leur intérêt pour des applications aéronautiques structurales.

ix. sur lesquels la fabrication commence

Chapitre 1

Etat de l'art : fabrication additive des céramiques

Sommaire

1.1	Fabrication additive des matériaux céramiques	22
1.1.1	Les procédés indirects	23
1.1.2	Les procédés directs	29
1.1.3	Analyse ciblée : paramètres de fabrication et environnements thermiques permettant la FA directe de céramiques	35
1.2	Elaboration de poudres céramiques par procédé de spray-drying	40
1.2.1	Procédé de spray-drying	40
1.2.2	Formulation de suspensions adaptées au procédé de spray drying	42
1.2.3	Caractéristiques des poudres atomisées par spray drying	44
1.3	Méthodes de caractérisation de la coulabilité des poudres et modèles théoriques	45
1.3.1	Caractérisations mécaniques	45
1.3.2	Méthodes visuelles basées sur la mesure d'angles	47
1.3.3	Méthodes d'évaluation basées sur les mesures de densités des poudres	48
1.3.4	Méthodes basées sur l'écoulement gravitationnel	50
1.4	Amélioration de l'absorption optique des céramiques à 1 μm	53
1.5	Mise en forme des céramiques eutectiques	54

1.1 Fabrication additive des matériaux céramiques

Dans le domaine des céramiques structurales, en particulier pour des applications aéronautiques et spatiales, où les céramiques techniques sont de plus en plus intégrées, les méthodes de mise en forme traditionnelles basées sur le coulage et le moulage représentent un frein important pour la conception de pièces de formes complexes. De plus, ces procédés en plusieurs étapes entraînent des temps de production importants. Enfin, l'usinage des pièces céramiques est très coûteux en raison de la dureté élevée de ces matériaux.

Dans le domaine de la mise en forme des matériaux, la fabrication additive (FA) est en plein essor [8]. Cette technologie, communément appelée *impression 3D*, consiste à fabriquer une pièce par *ajout* de matière, couche par couche, en opposition avec les méthodes traditionnelles *soustractives* telles que l'usinage [9], et permet ainsi de s'affranchir de certaines contraintes lors de la conception.

Elle permet également, par l'intégration d'une chaîne numérique complète de la phase de conception à la fabrication, d'optimiser les temps de développement, le fichier CAOⁱ étant directement converti en fichier de fabrication par une opération de tranchage (discrétisation de la pièce en couches fines).

Cependant, si les technologies de FA ont été très développées pour les matériaux polymères et métalliques, la fabrication additive de céramiques est encore peu répandue (figure 1.1), bien qu'elle représente des enjeux importants. En effet, celle-ci faciliterait l'intégration de pièces céramiques structurales, en particulier dans les domaines aéronautique et spatial, tout en permettant de diminuer les temps de production ainsi que les coûts en s'affranchissant du design et de la fabrication de moules complexes.

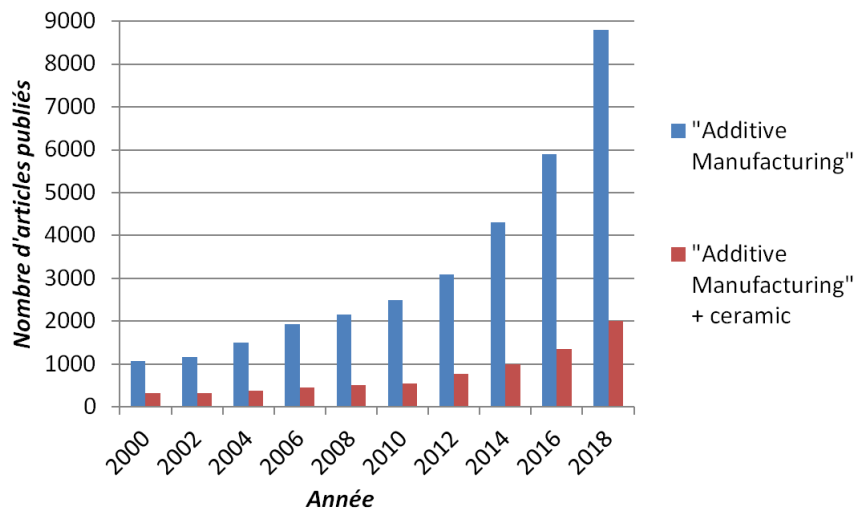


Figure 1.1 – Evolution du nombre de publications contenant les termes "Additive Manufacturing" et "Additive manufacturing + ceramic" lors d'une recherche sur *sciencedirect.com* en fonction de leur année de parution

Si les premiers travaux ont été reportés à la fin des années 1980 [10, 11], la fabrication additive de céramiques a réellement commencé à se développer à partir des années 2010-2015, lorsque des brevets protégeant plusieurs procédés sont tombés dans le domaine public, entraînant la commercialisation de nombreuses machines dédiées [12]. Compte tenu des enjeux que représente la fabrication additive de céramiques, le développement des technologies s'est ensuite répandu de manière rapide. Il existe de nombreux procédés de FA pour les céramiques, dont certains industrialisés et d'autres encore au point d'émergence.

i. Conception Assistée par Ordinateur, fichier numérique 3D représentant la géométrie d'un objet ou d'un assemblage de pièces

On se propose ici, non pas de faire un état de l'art exhaustif de ces nombreuses technologies, mais de regrouper les procédés en deux grandes familles : les procédés *indirects*, permettant de mettre en forme des pièces en plusieurs étapes et qui sont à ce jour les plus développés car basés sur des physiques proches de celles utilisées pour les matériaux polymères, et les procédés *directs*, qui permettent d'obtenir des pièces céramiques en une seule étape ou presque. Ces dernières, plutôt dérivées des procédés de FA appliqués aux matériaux métalliques, sont aujourd'hui moins avancées car elles font appel à des techniques moins développées que les précédentes, notamment la fusion des céramiques et l'interaction laser-matière sur ces matériaux.

1.1.1 Les procédés indirects

Les procédés de fabrication additive *indirects* se déroulent en deux étapes : la première consiste en la mise en forme d'un système {poudre céramique + matériau porteur}, suivie d'une deuxième étape de traitement thermique de déliantage et de frittage. Les poudres céramiques utilisées représentent la composition finale de la pièce, tandis que le matériau porteur a pour but de permettre la mise en forme. Il s'agit généralement d'un polymère, parfois de cire ou d'un système {eau + dispersant} pour les procédés de mise en forme par voie liquide.

Pour la plupart des procédés, le mélange {poudre céramique + matériau porteur} doit d'abord être effectué, tout en respectant les propriétés requises pour l'étape de mise en forme ultérieure. Ce système peut ainsi être solide, sous forme de fil ou de plaque, visqueux, sous forme de pâte, ou liquide pour les suspensions. La figure 1.2 représente l'enchaînement de ces étapes de mise en forme pour les procédés les plus communs.

La mise en forme peut être effectuée sur de nombreux principes en fonction du type de matériau considéré, puisqu'on relève notamment :

- la polymérisation de précurseurs chargés :
 - à l'aide d'un laser, le plus souvent UV (*Stéréolithographie*)
 - par la projection instantanée de lumière au travers d'un masque représentant la forme souhaitée (*Digital Light Processing*)
- l'extrusion :
 - d'un fil de polymère chargé de poudre céramique au travers d'une buse, qui permet la montée en température nécessaire à la fluidification du polymère, lequel se solidifie en refroidissant (*Fused Deposition Modelling*)
 - d'une suspension ou pâte, dont la solidification peut être obtenue soit par l'évaporation d'un solvant, soit grâce à ses propriétés rhéologiques : la rhéofluidication du composé permettant à la fois l'extrusion et la solidification lorsque le gradient de cisaillement n'est plus appliqué (*Robocasting ou Direct Ink writing*)
- la découpe laser puis thermocompression d'un empilement de couches, celles-ci pouvant être obtenues par coulage en bandes d'une suspension ou par laminage de bandes (*Laminated Object Manufacturing*)
- la projection d'un liant sur un lit de poudre obtenu :
 - par l'étalement de poudre sèche (*3DPrinting - powder based*)
 - par coulage d'une suspension, ultérieurement séchée (*3DPrinting - slurry based*)

On se propose dans les parties suivantes de détailler quelques-uns de ces procédés les plus courants : la stéréolithographie, les procédés *3D Printing* et le dépôt de filament fondu.

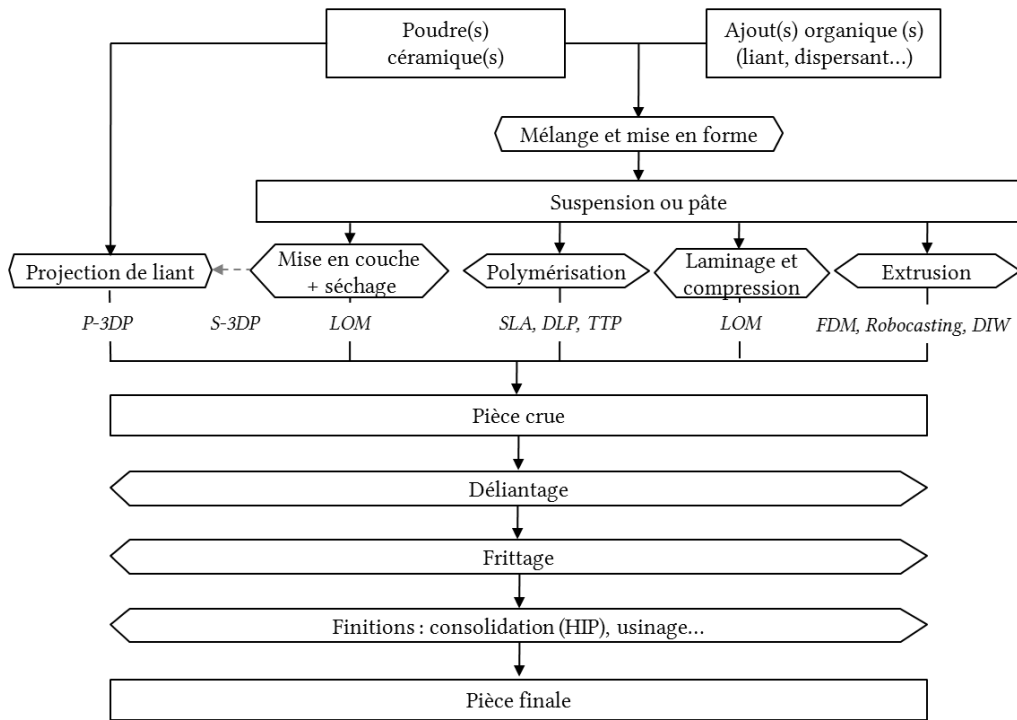


Figure 1.2 – Différentes étapes des procédés de FA indirecte, d’après [12] et [13]

1.1.1.1 Stéréolithographie

La stéréolithographie consiste, après étalement d’un composé photopolymérisable contenant des charges céramiques, à tracer la forme de la couche souhaitée avec un laser, polymérisant ainsi le composé photosensible, emprisonnant les charges céramiques, sur son passage (figure 1.3). Il existe des variantes à cette technique, comme le *Digital Light Processing*, le *Digital Micromirrors Device*, ou le *Large Area Maskless Photopolymerization*, qui consistent à laser instantanément la couche à fabriquer à l’aide d’un réseau de miroirs et/ou de masques (figure 1.4), ou encore la microstéréolithographie, utilisée pour réaliser des détails d’excellente résolution ($< 1 \mu\text{m}$) [14].

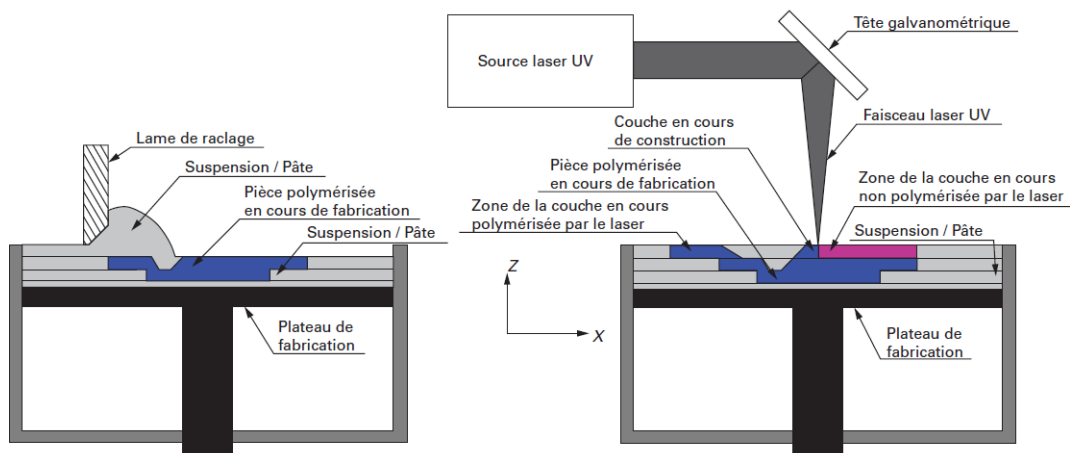


Figure 1.3 – Description du procédé de stéréolithographie [12]

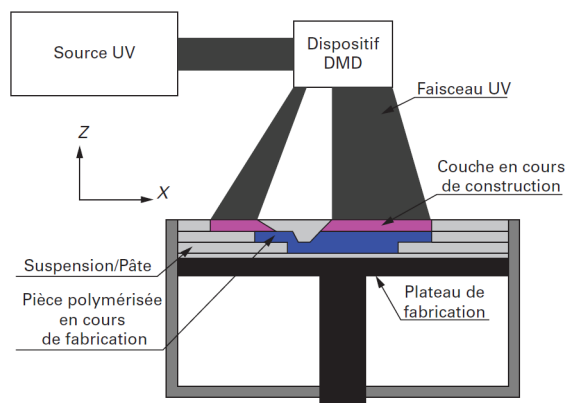


Figure 1.4 – Variante Digital Micromirror Device du procédé de stéréolithographie [12]

Ce procédé est très adapté pour réaliser de petites pièces ainsi que des détails très précis ($< 100 \mu\text{m}$) [12] en raison de sa très bonne résolution. Celle-ci permet également d'obtenir de très bons états de surface. Les temps de fabrication des pièces par stéréolithographie, complétée ou non par la microstéréolithographie ou un dispositif *DLP*, sont également très courts. La figure 1.5 présente des exemples de pièces réalisées par stéréolithographie.

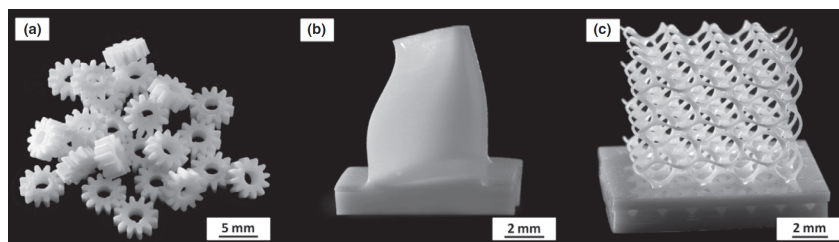


Figure 1.5 – Exemples de pièces d'alumine obtenues par stéréolithographie [15]

La stéréolithographie est parmi les premiers procédés de fabrication additive de céramiques à atteindre le stade industriel. Elle est actuellement portée par les entreprises 3DCeram (Limoges, France), Lithoz (Vienne, Autriche) et Admatec (Goirle, Pays-Bas), qui commercialisent leurs machines ainsi que les matériaux développés et pratiquent des prestations de développement dans des domaines divers tels que les industries aéronautique, énergétique, biomédicale ou du luxe. Les matériaux employés sont principalement des oxydes comme l'alumine, la zircone, généralement yttrée, des composés alumine-zircone et la silice. L'hydroxyapatite et les phosphates tricalciques sont également très répandus. Certains fabricants proposent aussi des nitrures de silicium.

Comme tous les procédés de FA indirects, la stéréolithographie est limitée par la nécessité de développer un système {céramique + organiques} adapté au procédé, c'est-à-dire qui peut aisément être mis en couche, photosensible et pouvant supporter des traitements de déliantage et de frittage. Ces derniers sont également un inconvénient limitant pour la densité des pièces et les temps de fabrication. Une autre limitation importante de la stéréolithographie repose sur la taille des pièces obtenues, qui est réduite à la surface maximale d'étalement dans la machine et à la hauteur de déplacement maximale du bac de fabrication ainsi que par le retrait du matériau lors du frittage. Les dernières performances industrielles prévoient un volume maximal de fabrication de $600 \times 600 \times 300 \text{ mm}^3$, tandis que les retraits des céramiques lors du frittage sont fréquemment de 10 à 20%. Enfin, ce procédé se limite aux matériaux que l'on peut obtenir par frittage : la plupart des pièces sont ainsi monolithiques

et microporeuses. La fabrication de multi-matériaux (*Functionally Graded Materials*) par stéréolithographie nécessite de nettoyer complètement le bac de stockage matériau à chaque changement de composition, ce qui augmente considérablement le temps de fabrication des pièces et limite ainsi les possibilités.

1.1.1.2 3D Printing

Les procédés *3D Printing* présentent plusieurs variantes, notamment directe (fabrication d'une pièce crue en une seule étape) et indirecte (fabrication d'une pièce crue en plusieurs étapes). Le *Binder Jetting*, également appelé *Powder-3D Printing (P-3DP)* ou *indirect 3D Printing*, est une technologie en lit de poudre, sur lequel est projeté un liant, organique ou minéral, à l'aide d'une tête d'impression (figure 1.6). La tête d'impression est constituée de plusieurs canaux, activés en fonction de la forme à réaliser et déposant des gouttelettes de liant. Lorsqu'il arrive en contact avec la poudre, le liant agglomère les particules, permettant ainsi la solidification de la pièce crue. Comme pour toutes les technologies en lit de poudre, la densité des pièces obtenues est directement liée à la densité du lit de poudre ; cependant celle-ci est souvent limitée par la capacité d'étalement de la poudre [16].

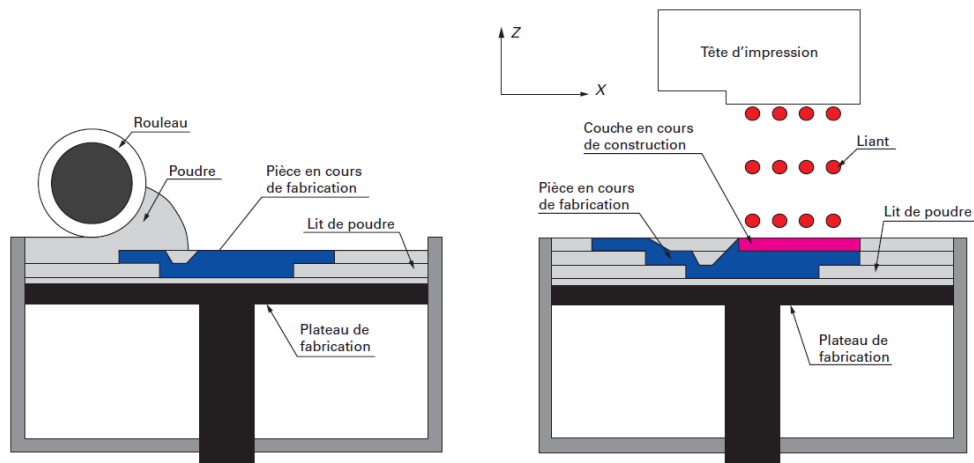


Figure 1.6 – Description du procédé *Binder Jetting* [12]

Pour pallier cette limitation, le procédé *Slurry-3D Printing*, ou *Layerwise Slurry Deposition* [17] propose une mise en place du lit de poudre en voie humide (i.e. suspension aqueuse) ; une étape de séchage est alors nécessaire pour obtenir une couche de poudre dense, prête à recevoir le dépôt de liant.

Les têtes d'impression sont généralement montées sur deux axes pour optimiser leur déplacement au-dessus du lit de poudre, tandis que le bac de fabrication descend au fur et à mesure de la réalisation des différentes couches. A la fin de la fabrication, la pièce crue doit être extraite du lit de poudre qui l'entoure et nettoyée avant de pouvoir subir les traitements de déliantage et de frittage.

Un des avantages du *Binder Jetting* est sa rapidité de mise en oeuvre. En effet, l'utilisation de buses d'impression multijets permet une réalisation rapide de chaque couche. De plus, sa mise en oeuvre est simple et de faible coût ; en outre les nettoyages de la pièce et de la machine sont simplifiés par l'utilisation de poudre sèche.

Enfin, le procédé *Direct 3D Printing* ou *Direct Ink Writing* consiste à utiliser des encres chargées en céramiques ou composées de précurseurs : ici, le composé {liant + charges} est directement déposé sur un substrat. Cette technique se rapproche alors des procédés *Fused Deposition Modelling* décrits en partie 1.1.1.3, bien que toujours basée sur des têtes d'impression multiples. En fonction de leur composition, les encres peuvent être déposées par fusion-solidification d'une phase organique ou par évaporation d'un solvant après le dépôt. La fabrication des pièces est alors plus longue à mettre en oeuvre en raison des temps de

séchage nécessaires. De plus, le coût de ces encres complexes est élevé. Ce procédé est relativement adapté à la réalisation de pièces en multi-matériaux : en effet, il suffit d'ajouter plusieurs têtes d'impression pour pouvoir déposer différentes compositions (figure 1.7) [18]. Les têtes d'impression sont composées d'environ 300 buses de 28 μm de diamètre, disposées en deux rangées et permettant d'atteindre une résolution de 600 dpi [18]. Ce procédé permet l'élaboration de pièces de plusieurs dizaines de millimètre cubes.

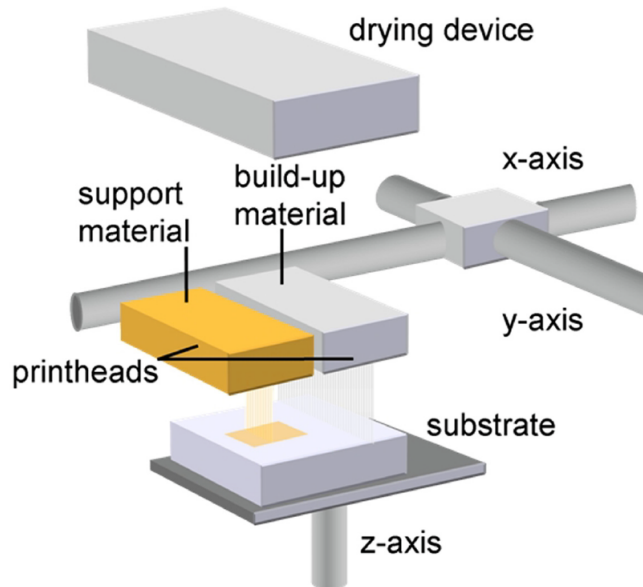


Figure 1.7 – Description du procédé *Direct 3D Printing* [18]

Comme pour tous les procédés de fabrication indirects, les pièces crues obtenues par les procédés *Binder Jetting* et *Direct 3D Printing* nécessitent des traitements de déliantage et de frittage ultérieurs. En conséquence, ces procédés permettent l'obtention de pièces microporeuses, dont les propriétés sont proches de celles des matériaux frittés.

1.1.1.3 Fused Deposition Modelling, Robocasting

Le *Robocasting*, ou *Fused Deposition Modelling* (FDM), est certainement une des techniques les plus employées pour la fabrication additive de céramiques. Elle consiste à imprimer une pâte polymère chargée en céramique directement via une buse se déplaçant dans les trois directions (figure 1.8). Comme pour les encres citées en partie 1.1.1.2, la mise en forme du matériau via la buse dépend de sa composition : fusion-solidification de polymères ou paraffines, évaporation de solvants ou encore de son comportement rhéologique. En effet, certains matériaux fortement rhéo-fluidifiants peuvent être déposés par la simple pression appliquée par la buse, et se solidifier rapidement après le dépôt. Dans tous les cas, les propriétés rhéologiques du système {polymère + poudres céramiques} sont de première importance, la rapidité de solidification du matériau régissant la régularité géométrique des pièces fabriquées. La résolution des pièces est directement liée à la taille des cordons de matière déposés, pouvant aller de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres [12]. Ce procédé est très utilisé pour des applications biomédicales, comme les implants utilisés en reconstruction osseuse, car il est particulièrement adapté à la réalisation de structures treillis (figure 1.9).

Comme pour tous les procédés de fabrication indirects, les pièces crues obtenues par *Robocasting* nécessitent des traitements de déliantage et de frittage ultérieurs. En conséquence, ces procédés permettent l'obtention de pièces microporeuses, dont les propriétés sont proches de celles des matériaux frittés.

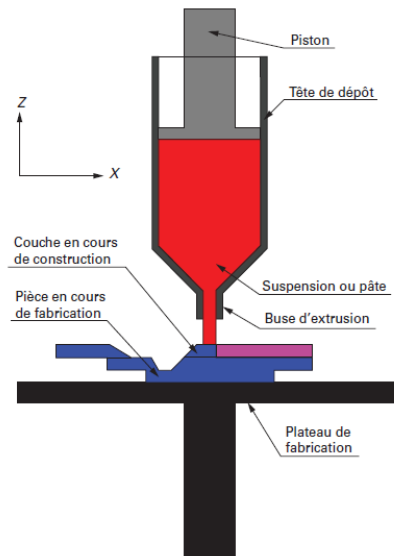


Figure 1.8 – Description du procédé Fused Deposition Modelling [12]

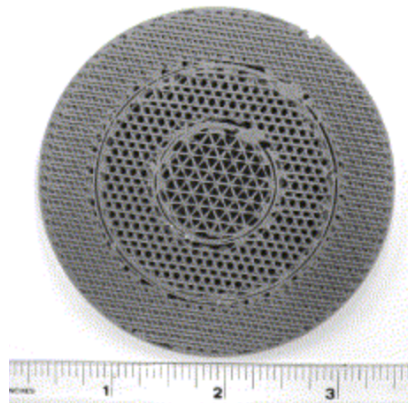


Figure 1.9 – Exemple d'implant biomédical réalisé par FDM [19]

1.1.1.4 Bilan sur les procédés de fabrication additive indirects

De par le principe d'utiliser un matériau simple à mettre en forme, tous ces procédés se rapprochent des techniques de fabrication additive utilisées sur les matériaux polymères. Ces procédés permettent de réaliser des pièces de très bonne résolution, et ainsi d'y intégrer de petits détails, permettant d'obtenir des formes complexes. Cependant, les post-traitements de déliantage pour retirer les éléments organiques, et de frittage nécessaire pour consolider ces pièces, sont des traitements de longue durée dont la criticité est importante. En effet, des problèmes de ségrégation des poudres peuvent apparaître lors de la fusion des éléments organiques si leur dégradation n'est pas totalement maîtrisée ; de plus, la densité, les propriétés mécaniques ainsi que la taille et la géométrie des pièces finales sont directement dépendantes des taux de densification et de retrait atteints lors de l'étape de frittage. Il est donc impératif d'avoir anticipé cette étape dès la conception du composé {poudre + porteur} à mettre en forme en choisissant judicieusement les éléments organiques (liant, dispersant) et les taux de charges céramiques intégrés au système, souvent les plus élevés possible. Pour la grande majorité des procédés, la maîtrise du comportement rhéologique de ce composé est également critique : une faible viscosité est souhaitée pour permettre la mise en forme de la pièce tandis qu'une haute viscosité est nécessaire pour permettre sa solidification.

En conséquence des traitements de déliantage/frittage, les pièces céramiques obtenues par fabrication

additive *indirecte* peuvent contenir une porosité résiduelle, ce qui diminue leur tenue mécanique. Des traitements postérieurs de consolidation, comme le pressage isostatique à chaud, (*Hot Isostatic Pressing*) sont souvent ajoutés, parfois précédés par un traitement complémentaire d'imprégnation. Celui-ci consiste à imprégner les microfissures et les réseaux de porosité ouverte à l'aide d'une suspension chargée en poudre de même composition que la pièce. Après séchage et traitement HIP, les propriétés mécaniques sont améliorées grâce à l'augmentation de la densité.

En conclusion, la fabrication additive de céramiques de grande taille ($>0,1 \text{ m}^3$) est actuellement limitée *via* les procédés de fabrication indirects. De plus, ces procédés sont peu adaptés à la mise en forme de certaines céramiques, comme les céramiques eutectiques, qui nécessitent la fusion des matériaux. C'est pourquoi les techniques de fabrication additive *directes* sont actuellement développées.

1.1.2 Les procédés directs

Les procédés de fabrication additive *directs* permettent, comme leur nom l'indique, l'obtention directe de pièces denses *near net shape*, c'est-à-dire proches des cotes de la pièce finale aux traitements de finition près (par exemple, usinage ou rectification des surfaces fonctionnelles). Ils ne nécessitent donc pas de traitements de déliantage et frittage. Dérivées des procédés utilisés sur les matériaux métalliques, ces techniques font appel au traitement haute température des céramiques ; en conséquence, il s'agit de technologies émergentes qui, si elles représentent de grands enjeux pour l'industrie des céramiques techniques, ne sont pas encore assez matures pour être intégrées dans un contexte industriel.

1.1.2.1 Frittage laser sélectif

Le frittage laser sélectif (*Selective Laser Sintering*) (SLS) repose sur le traitement laser d'un lit de poudre seule, sans additifs organiques. Lors de ce traitement la poudre est chauffée à sa température de frittage, généralement plusieurs centaines de degrés sous sa température de fusion. Le procédé SLS permet ainsi l'obtention directe de pièces poreuses, dont les caractéristiques sont proches de celles évoquées en partie 1.1.1. Néanmoins, ce procédé permet un développement bien plus rapide qu'avec les procédés *indirects*, car il ne nécessite ni le développement d'un système {céramique + organiques}, ni de post-traitement de déliantage/frittage. Cependant, il est impératif de maîtriser l'étalement de la poudre ainsi que son absorption laser. En effet, le lit de poudre sur lequel est appliqué le frittage laser doit être uniformément étalé et d'une épaisseur maîtrisée ; on rapporte généralement des épaisseurs de couches de 30 à 90 μm [20]. Les propriétés d'étalement des poudres dépendent bien sûr de leur granulométrie, mais également de leur morphologie, texture et densité. Cette problématique récente, car liée directement au développement des techniques de fabrication directe, est encore peu étudiée et les critères de poudre optimaux sont peu définis. La densité du lit de poudre (ou son taux de compaction) est également importante, car elle régit la densité de la pièce obtenue. En effet, si celui-ci est très peu dense, le frittage appliqué ne pourra que peu densifier la pièce ; les variations dimensionnelles des pièces peuvent également être importantes. Enfin, l'application directe d'un traitement laser aux matériaux céramiques pose la question de l'interaction laser-matière : les oxydes sont réputés pour absorber l'énergie à des longueurs d'ondes de 10 μm , quand les lasers communément utilisés en FA émettent plutôt autour de 1 μm . Ainsi, cette technique est plutôt réservée pour des applications aux pièces poreuses, sur des matériaux absorbant à des longueurs d'ondes de 1 μm ou qui ne peuvent pas être mis en forme par procédé de fusion, par exemple le carbure de silicium SiC, dont la décomposition se produit avant la fusion [21]. Le procédé de frittage laser sélectif est très lié à celui de fusion laser sélective ; en effet, la différence entre l'application d'un frittage en phase solide, en phase liquide ou la fusion du matériau est souvent compliquée à définir car les observations microstructurales ne sont possibles qu'après refroidissement des pièces fabriquées. En outre, les techniques d'observation *in situ*, dont le développement s'est accru depuis la révolution de la fabrication additive, ne sont pas encore adaptées aux températures élevées ($>1200 \text{ }^\circ\text{C}$) qui sont nécessaires à la mise en forme directe des céramiques. Le procédé de fusion sélective laser est décrit dans la partie suivante.

1.1.2.2 Fusion sélective laser

Le procédé de fusion laser sélective (*Selective Laser Melting*®) est désormais dénommé par l'acronyme LBM, *Laser Beam Melting*. Il repose sur la fusion directe d'un lit de poudre céramique grâce à un laser de puissance, de longueur d'onde le plus souvent autour de 1 μm même si certains travaux ont été rapportés avec des lasers CO_2 (longueur d'onde 10 μm).

Le procédé LBM comporte un laser fixe, sous lequel sont disposés deux bacs pour le stockage de la poudre et la fabrication de la pièce. Pour obtenir le lit de poudre, le bac dans lequel celle-ci est stockée monte de la hauteur correspondant à l'épaisseur de couche souhaitée. Un système de racleur ou de rouleau vient étaler la poudre depuis la zone de stockage jusqu'à celle de fabrication ; suivant les paramètres de la poudre et la configuration du racleur, une légère compaction du lit de poudre peut être obtenue. Une fois le lit de poudre mis en place, le laser trace la forme souhaitée sur celui-ci, permettant la fusion de la poudre suivant le schéma désiré. Après le lasage de la couche n , le bac de fabrication descend de l'épaisseur de la couche réalisée ; la poudre non fondue reste donc compacte autour de la forme fabriquée dans ce bac. Le bac de stockage de la poudre peut alors remonter d'une hauteur correspondant à la couche $n+1$, le racleur mettant en place la bonne épaisseur de poudre dans le bac de fabrication, affleurante à la surface de fabrication, avant le lasage de la couche $n+1$ et ainsi de suite pour chaque couche composant la pièce à fabriquer, comme le montre la figure 1.10.

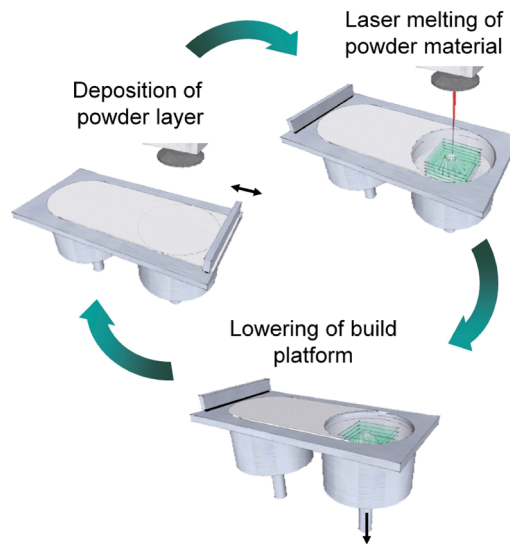


Figure 1.10 – Procédé *Laser Beam Melting* [4]

En procédé LBM, l'épaisseur d'une couche peut être très variable : des valeurs de 50, 70 et jusqu'à 125 μm ont été rapportées pour des matériaux céramiques [22, 23, 24] alors que les constructeurs de machines indiquent généralement des plages de 10 à 100 μm sur des matériaux métalliques [25, 26]. Après la phase de fabrication, le bac contenant la pièce, emprisonnée dans la poudre non traitée, est extrait de la machine. La poudre non fondue est alors récupérée puis retraitée en vue d'être recyclée lors d'une fabrication ultérieure.

Un des avantages de ce procédé repose sur la fusion du matériau : en effet, l'écoulement de la matière fondue permet l'obtention de pièces denses, dont les propriétés mécaniques sont meilleures que celles des pièces poreuses. De plus, il est ainsi possible de fabriquer des céramiques eutectiques, qui requièrent une étape de fusion. En raison du déplacement du laser, obtenu grâce aux mouvements d'un système de miroirs, les vitesses de balayage laser sont très élevées, jusqu'à 0,5 ou 1 m/s [27, 22]. Cela réduit drastiquement les temps de fabrication en comparaison des procédés plus classiques (traditionnels ou FA indirecte), et permet d'appliquer un chauffage extrêmement rapide au matériau : la fusion est obtenue en très peu de

temps [4, 27]. Ceci permet l'obtention de microstructures très fines, de l'ordre du nanomètre [22] alors que les tailles généralement obtenues par solidification dirigée sur ces matériaux sont de quelques dizaines de micromètres [28, 29].

La maîtrise du gradient thermique entre la température de fusion, autour de 2000 °C pour les céramiques oxydes, et la température ambiante est un paramètre important pour le développement de ce procédé car celui-ci induit une fissuration des pièces lors de leur refroidissement. Le procédé LBM est plutôt adapté à cette gestion thermique ; en effet, la configuration en lit de poudre peut être équipé d'un substrat chauffant, qui permet de chauffer les premières couches déposées lors de la fabrication et le lit de poudre qui l'entoure. Ce lit de poudre, lorsqu'il est préchauffé, facilite l'isolation thermique de la couche fondue et permet ainsi une descente en température progressive.

Ces plateaux de fabrication, ou substrats, sur lesquels la toute première couche fabriquée vient adhérer, peuvent être préchauffés à hauteur de 800°C [30, 14]. Des travaux sur les céramiques rapportent également la possibilité de préchauffer les substrats jusqu'à 1100°C grâce à un chauffage inductif [4]. De plus, des solutions de préchauffage du lit de poudre avant l'étape de fusion ont également été rapportées jusqu'à 1400°C par un lasage sélectif à faible puissance [4], jusqu'à 1600°C à l'aide d'un laser CO₂ [23] ou encore jusqu'à 2500°C avec un laser Nd :YAG [27]. Des travaux rapportent aussi l'obtention de pièces cohésives de zirconne yttrée sans solution supplémentaire de préchauffage [24] [31] en optimisant les paramètres de lasage. La configuration en lit de poudre permet effectivement le post-chauffage de la couche fondue grâce à un re-lasage de celle-ci avant d'étaler la couche suivante.

Les principales limites du procédé sont la gestion du gradient thermique après la fusion des pièces, qui, bien que facilitée par la configuration du procédé, est à optimiser. Un autre point clé se trouve dans le comportement de la poudre : en effet, celle-ci doit s'écouler correctement lors du passage du racleur. Les développements actuels n'ont pas encore permis de définir des critères précis pour qualifier l'étalement correct des poudres. De plus, des porosités résiduelles peuvent apparaître dans les pièces lorsque le lit de poudre n'est pas assez compact ; quelques travaux ont permis d'estimer la densité du lit de poudre, mais ceux-ci sont encore en cours d'étude [22]. Enfin, le dernier verrou technologique de la fabrication LBM céramique réside dans l'interaction laser-matière ; en effet, les céramiques oxydes n'absorbent pas l'énergie émise par les lasers aux longueurs d'onde de 1 µm classiquement utilisées pour les matériaux métalliques. Des travaux ont été réalisés à l'aide de lasers CO₂, émettant à 10,6 µm, à laquelle les oxydes céramiques sont réputés bien absorber [32] ; cependant, ce type de lasers présente des contraintes importantes en matière d'installation dans les laboratoires et leur résolution ne semble pas suffisante pour la fabrication additive, ce qui les rend peu étudiés dans ce cadre. La plupart des études portent donc sur des installations à laser Nd :YAG ($\lambda = 1070$ nm).

L'absorption des céramiques est souvent augmentée grâce à l'ajout d'éléments absorbants à base de carbone [20, 22, 24], même si certains travaux rapportent la possibilité d'obtenir la fusion des oxydes sans dopage [23, 33]. L'optimisation de cette interaction laser-matière est impérative pour gérer les énergies appliquées au matériau lors de la fabrication.

Des effets de *balling* peuvent apparaître lorsque l'énergie apportée est trop faible, malgré la fusion du matériau [22]. Ce phénomène consiste en une formation de boule par la matière fondue, qui ne possède pas assez d'énergie pour "mouiller" correctement la poudre sèche qui l'entoure et ainsi s'étaler de manière optimale (figure 1.11). Le frittage du lit de poudre est également un problème récurrent en LBM : lors de la fusion d'une zone dans le lit de poudre, des particules proches de la zone fondue sont attirées par celle-ci, entraînant à la fois un creusement dans le lit de poudre et un mauvais état de surface des pièces [22]. L'éjection de particules (phénomène de *spattering*), intervenant sous l'application d'une trop forte énergie, semble plus importante pour les matériaux céramiques que pour les métalliques et entraîne des défauts structuraux lorsque des particules infondues intègrent le bain de fusion [34]. Enfin, le lit de poudre possède une absorption propre à sa configuration : les particules réfléchissent partiellement l'énergie. Les

réflexions secondaires d'une particule à l'autre permettent ainsi une pénétration profonde de l'énergie dans le lit de poudre.

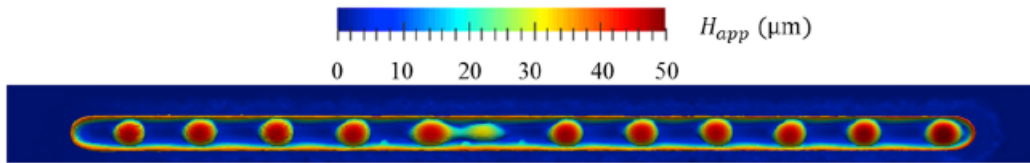


Figure 1.11 – Illustration du phénomène de balling sur un monocordon (vue de dessus) [34]

En raison de ces différents verrous technologiques, le procédé LBM, bien qu'à l'état industriel sur les matériaux métalliques, est encore une technologie émergente pour les matériaux céramiques [35]. Si des pièces cohésives ont été obtenues par plusieurs auteurs [20, 23, 24, 31, 5] (figure 1.12), la fabrication de pièces denses non fissurées est encore confidentielle.



Figure 1.12 – Exemple de pièces en alumine réalisées par *Laser Beam Melting*, [20]

1.1.2.3 Construction Laser Additive Directe

Le procédé de construction laser additive directe - CLAD est dérivé du *laser cladding*, technique utilisée depuis les années 1970 pour recharger des soudures métalliques. Également dénommée *Directed Energy Deposition - DED*, *Laser Metal Deposition - LMD* ou *Laser Engineering Net Shaping - LENS*, cette technologie consiste à déposer la matière fondue grâce au déplacement d'une buse laser, au sein de laquelle la matière première est acheminée sous forme de poudre.

Ce procédé repose sur l'utilisation d'une buse dédiée, qui permet à la fois de concentrer le faisceau laser, généralement en son centre, et d'acheminer le matériau sous forme de poudre jusqu'au faisceau, où la matière peut constituer un bain de fusion. Le déplacement de la buse et la superposition de plusieurs couches permettent ainsi la fabrication d'une pièce en trois dimensions. Il existe plusieurs variantes de buses : on pourra citer la buse CLAD utilisée dans les techniques du fabricant BeAM, dont l'arrivée de poudre est coaxiale au faisceau laser, et la buse LENS utilisée dans les procédés Optomec, dont l'arrivée de poudre se fait via plusieurs tubes. Enfin, certains travaux utilisent une buse latérale, où l'arrivée de poudre est déportée et se fait latéralement par rapport au faisceau laser. Ces différentes buses sont illustrées en figure 1.13. L'arrivée de poudre au travers de la buse est gérée par un système de distributeurs, souvent

complété par un gaz porteur permettant d'acheminer la poudre jusqu'à la zone de fabrication en débit constant. Comme pour le procédé LBM, les lasers utilisés en DED sont le plus souvent des lasers Nd :YAG émettant à 1070nm. En effet, ces lasers, en plus d'être actuellement parmi les plus puissants du marché, existent sous forme fibrée, permettant une certaine facilité d'installation sur des buses visant à être mobiles.

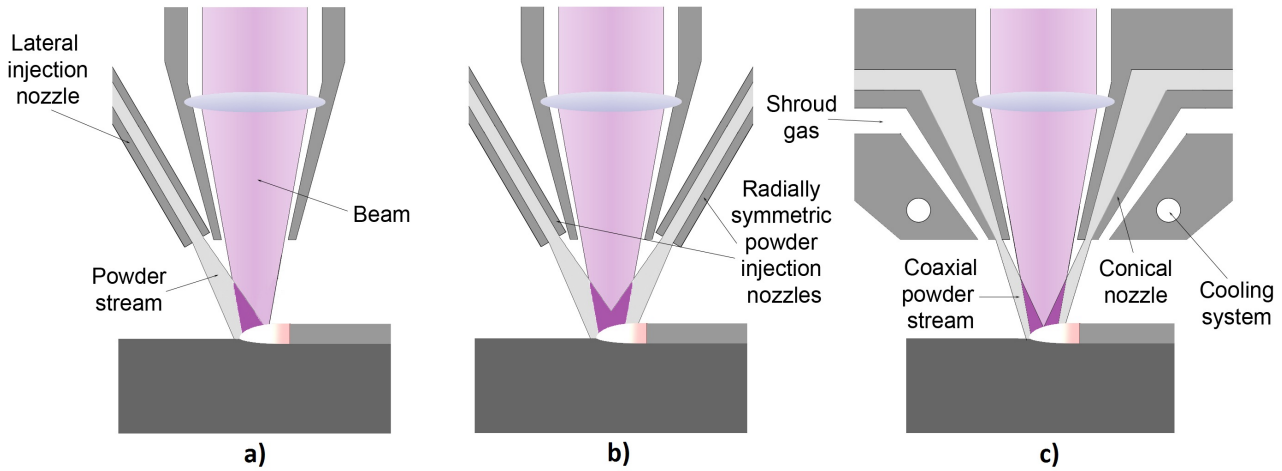


Figure 1.13 – Différents types de buses utilisées en *Directed Energy Deposition*, d'après [36] :
 a) buse latérale, b) buse Lens®, c) buse coaxiale CLAD®

Les principaux avantages du procédé DED sont, comme pour le procédé LBM, l'obtention de pièces *near net shape* de manière directe. La *fusion* du matériau, rend ainsi possible la réalisation de pièces denses et/ou de composition eutectiques. En revanche, ce procédé se distingue du LBM par la taille des pièces fabriquées, pouvant dépasser les 500x500x500mm³. Il permet également de n'utiliser que la juste matière nécessaire à la fabrication, sans passer par des étapes de dépoudrage ou de recyclage de poudre. Cette technologie est également adaptée à la fabrication de matériaux à gradient de composition (*Functionally Graded Materials*) de par sa configuration : il suffit en effet de synchroniser plusieurs distributeurs de poudre pour maîtriser la composition de la matière au niveau de la buse en chaque instant. La construction laser additive directe est enfin adaptée à la réparation de pièces grâce à la possibilité de la configurer en mode 5 voire 6 axes, permettant d'atteindre des zones complexes à réparer [37].

La gestion du gradient thermique lors de la fabrication est plus compliquée pour le procédé DED que pour le procédé LBM. En effet, la pièce en cours de fabrication est entourée d'air libre à température ambiante, parfois de gaz inerte pour les matériaux sensibles à l'oxydation (métalliques en particulier). Cette configuration de travail non confinée rend l'ajout d'un préchauffage plus complexe que dans le cas d'un lit de poudre dans le procédé LBM. L'approvisionnement en poudre est également un paramètre important. En effet, la position du point de convergence de la poudre doit être optimisée vis-à-vis du point focal du laser et du bain de fusion (figure 1.14)[6]. Les débits de poudre ainsi que de gaz porteur doivent évidemment être optimisés pour permettre des conditions de dépôt optimales, propres à chaque type de poudre considéré [38]. Enfin, l'interaction laser-matière doit être parfaitement maîtrisée : chaque granule de poudre doit absorber suffisamment d'énergie pour atteindre son point de fusion dans le bref intervalle de temps où il traverse le faisceau laser.

Si la fabrication additive par procédé DED est bien développée pour des matériaux métalliques adaptés aux procédés de soudage, elle est encore au stade de développement pour des métaux au comportement fragile ou réputés peu soudables [39, 40]. Quelques travaux ont également été rapportés sur des matériaux céramiques, en particulier l'alumine. L'université de l'état de Washington rapporte ainsi la fabrication de pièces saines de quelques centimètres cube grâce au procédé LENS [41] ; l'université de Dalian rapporte quant à elle la construction de murs microfissurés de quelques centimètres à l'aide d'un laser Nd :YAG [6, 7, 42, 43]. La figure 1.15 présente des exemples de pièces obtenues par procédé LENS. L'université de Xi'an

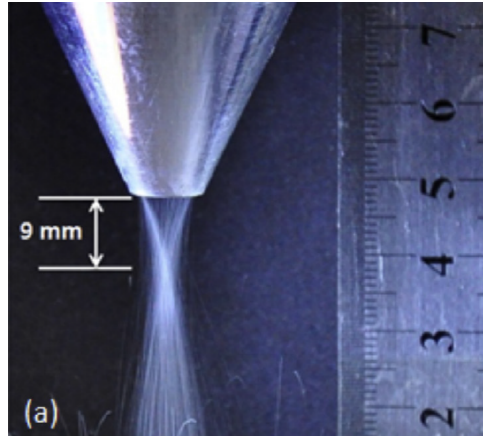


Figure 1.14 – Ajustement du point de convergence de la poudre dans une buse *DED* [6]

présente également la possibilité de réaliser des échantillons eutectiques de composition $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y})$ (58,5-41,5%*m*) à l'aide d'une buse latérale et d'un laser CO_2 , additionné d'un système de préchauffage résistif et sous atmosphère contrôlée. Néanmoins, la taille des échantillons et la problématique de la fissuration ne sont pas abordées.

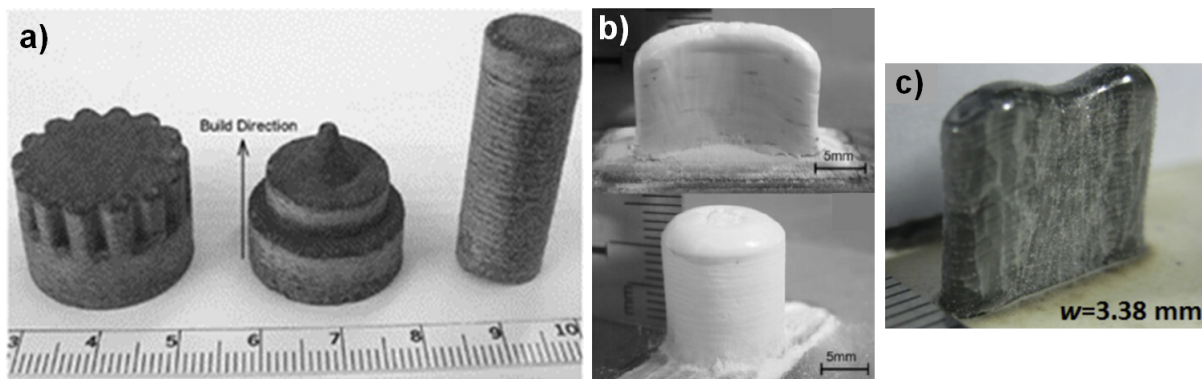


Figure 1.15 – Exemples de réalisations en alumine par procédé LENS® d'après [41] (a), [7] (b) et [6] (c)

Malgré ces quelques études, on peut noter que l'influence des caractéristiques des poudres lors des procédés DED est peu abordée, en particulier concernant la coulabilité et l'interaction laser-matière. Enfin, les conditions de fabrication dépendent de chaque configuration et la fissuration des pièces semble encore difficile à éviter.

La partie suivante présente en détails les différentes configurations abordées ici et visant à permettre la fabrication additive directe de matériaux céramiques et la diminution de leur fissuration.

1.1.3 Analyse ciblée : paramètres de fabrication et environnements thermiques permettant la FA directe de céramiques

En matière de fabrication additive directe de matériaux céramiques, le procédé LBM est actuellement plus étudié que le procédé DED. En conséquence, les travaux rapportés sur le procédé LBM, bien que présentant des différences de configuration avec le procédé DED, ont été analysés avec l'objectif de transférer les connaissances acquises au développement de notre procédé. L'analyse de l'état de l'art, tout comme le développement du procédé CLAD céramique, s'est ainsi déroulée selon deux axes : les paramètres de lasage et la réduction des gradients thermiques. En effet, les paramètres de fabrication, principalement la puissance et la vitesse du laser, ont une influence importante sur la stabilité de la fusion et la géométrie des bains obtenus. En conséquence, l'optimisation de ces paramètres est indispensable pour permettre la superposition de plusieurs couches de façon à former des pièces respectant la géométrie souhaitée. Cependant, la qualité de ces pièces peut être altérée par la présence de gradients thermiques importants au cours du refroidissement après la fabrication, qui entraîne leur fissuration. Il est donc impératif de maîtriser ces deux aspects afin de pouvoir réaliser des pièces non fissurées par fabrication additive.

1.1.3.1 Paramètres de fabrication propres à la FA directe de céramiques

La profondeur et la géométrie des bains de matière fondue ont été étudiés par Moniz sous l'influence de différents paramètres de lasage [22] et en fonction de l'utilisation de différents dopants visant à améliorer l'absorption optique [34]. L'énergie linéique dépend des paramètres de lasage et est définie par la relation (1.1).

$$E_{lin} = \frac{P_{laser}}{V_{laser}} \quad (1.1)$$

Avec :

E_{lin} : énergie linéique (J/m)

P_{laser} : puissance laser (W)

V_{laser} : vitesse de balayage du laser (m/s)

Il a notamment été montré que l'application d'une énergie linéique trop faible pouvait entraîner une fusion discontinue, tandis qu'une énergie trop importante pouvait générer un phénomène de keyhole, caractérisé par une pénétration très profonde du bain, et responsables d'instabilités géométriques en surface des bains (figure 1.16). Ainsi, l'application d'énergies linéiques intermédiaires mène à la formation de bains elliptiques ou triangulaires, dont la stabilité géométrique est satisfaisante. Le choix de l'énergie linéique appliquée doit ainsi s'effectuer en trouvant un compromis entre l'énergie nécessaire à la fusion du matériau et une énergie trop importante pour garantir une stabilité géométrique des cordons.

Moniz a également pu étudier l'influence de l'énergie linéique sur la réflectance des matériaux dans des conditions réelles d'essais, en couplant un spectromètre équipé d'une sphère intégrante avec l'installation utilisée pour la fabrication additive. Ainsi, la réflectance du matériau a pu être acquise tout au long de la fusion des cordons, à l'état solide du lit de poudre comme à l'état fondu. Il a ainsi été constaté que l'évolution de la réflectance en fonction de l'énergie linéique appliquée décrit une loi de puissance inverse, comme le montre la figure 1.17. Cet effet serait en réalité dû au fait lorsque les énergies linéiques sont trop faibles pour porter le matériau à la fusion, le spot laser est localisé sur le lit de poudre et renvoie ainsi les propriétés de réflexion de celui-ci, tandis que pour des énergies plus importantes, permettant d'atteindre la fusion de la matière, le spot laser est localisé sur le bain de fusion, donnant ainsi les propriétés de réflexion de la matière fondue.

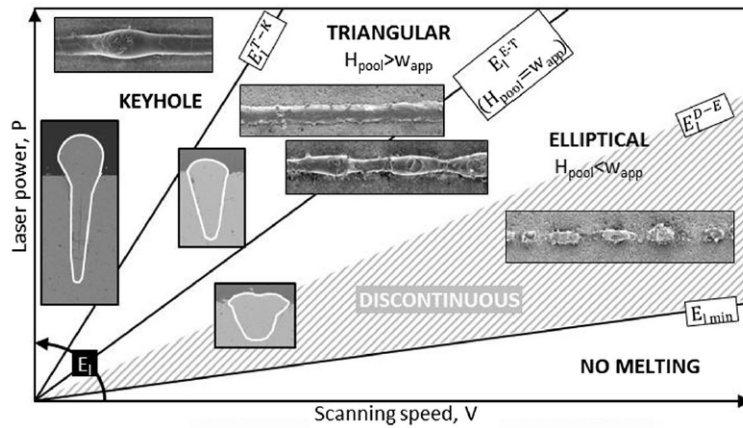


Figure 1.16 – Evolution de la morphologie des bords de fusion en fonction des paramètres de lasage et de l'énergie linéique qui en résulte (procédé LBM) [22]

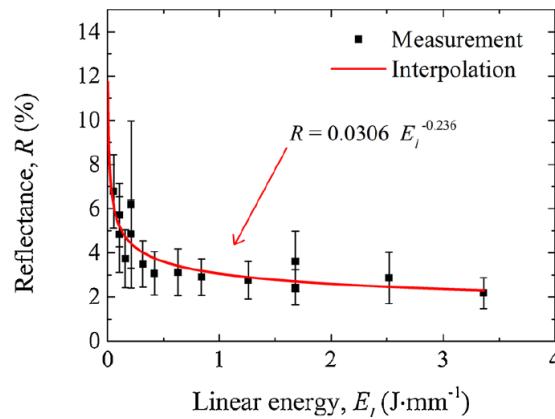


Figure 1.17 – Réflectance spectrale hémisphérique obtenue par mesures optiques *in-situ* en fonction de l'énergie linéique appliquée au cours du procédé LBM [34]

L'optimisation des paramètres de lasage en procédé LBM a également été investiguée par Ferrage sur une zircone yttrée additionnée de 0,75% de graphite. L'étude a mené à un jeu de paramètres optimisés permettant la réalisation de pièces denses, cohésives et de bonne résolution (figure 1.18).

Cependant, les conclusions de ces études sont propres au procédé LBM. En effet, celui-ci permet l'accès à des vitesses de lasage très importantes, de quelques dizaines à plus de 1500 mm/s; en conséquence, les énergies linéiques appliquées peuvent être très faibles. Au contraire, le procédé CLAD, dont la buse est mobile, implique des vitesses de déplacement du laser bien plus faibles, de l'ordre de 100 à 1500 mm/min; les énergies linéiques appliquées lors de ce procédé peuvent ainsi être 10 à 100 fois plus élevées qu'avec le procédé LBM. Ainsi, si des tendances physiques peuvent être communes à ces deux procédés, le transfert des paramètres du procédé LBM vers le procédé DED est impossible.

Concernant le procédé DED, Niu (Université de Dalian, Chine et Université du Connecticut, Etats-Unis) propose en 2014 un modèle de prédiction de la puissance de lasage optimale en fonction des propriétés du matériau considéré (chaleur spécifique, chaleur latente de fusion, température de fusion, absorption laser) et du débit massique de la poudre. Ce modèle intègre également la vitesse de lasage, la température de la couche précédente et la masse de matière refondue lors du dépôt de la couche suivante [6]. Ces derniers paramètres ne peuvent être connus qu'avec une fine maîtrise du procédé et une instrumentation spécifique.

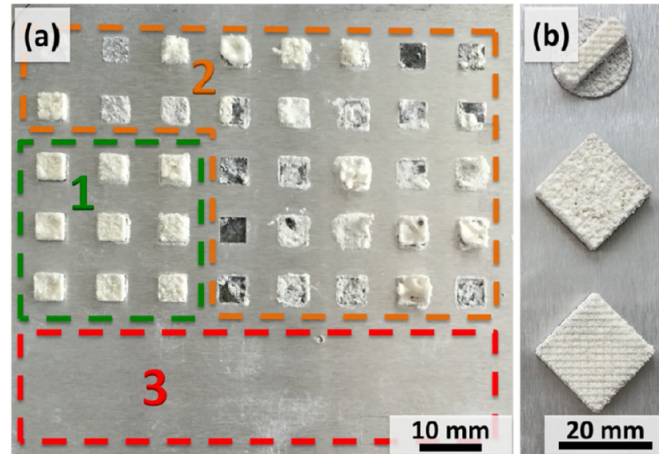


Figure 1.18 – Pièces fabriquées résultant de l'étude paramétrique du procédé LBM menée par Ferrage
 (a) Résultats des test pour différents paramètres de fabrication
 (b) Résultats obtenus avec les paramètres de fabrication optimisés : Puissance laser = 78-87 W, vitesse laser = 60-75 mm/s, distance entre deux lignes de lasage = 50 μm et rotation de 90° entre chaque couche lasée [24]

Les paramètres optimisés au cours de ces travaux consistent en un débit massique de poudre de 1,38g/min, une vitesse de lasage de 0,3 m/min et une puissance de 326 W sur une alumine dont l'absorption laser est rapportée égale à 60%. Ces conditions de mise en oeuvre seront discutées au cours du 6.

Niu a également rapporté en 2015 avoir fabriqué des céramiques eutectiques alumine-zircone sous forme de cylindres non fissurés de plus de 50 mm de hauteur en appliquant une puissance de lasage de 410 W, une vitesse de lasage de 400 mm/min et un débit global de poudre de 2 g/min [7]. Ceux-ci présentent une microstructure très fine (\approx nanométrique), qui semble donc favorable à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques.

Enfin, Niu a accompli en 2016 une optimisation complète du procédé dans l'objectif de diminuer la fissuration des murs d'alumine fabriqués. Cependant, si les murs présentant de nombreuses fissures (figure 1.19 a et b), les murs non fissurés obtenus s'avèrent présenter des variations dimensionnelles importantes, conduisant à des écarts par rapport aux dimensions nominales, contrairement aux murs fissurés (figure 1.19 h et i).

En conclusion, l'optimisation des paramètres de fabrication additive céramique, bien que proposant des phénomènes physiques pour expliquer le comportement des céramiques lors du procédé LBM ainsi qu'un modèle d'optimisation des paramètres du procédé DED, ne semble pas encore avoir permis la fabrication de pièces denses non fissurées et à la géométrie stable. Ainsi, les différentes techniques de réduction des gradients thermiques lors de la fabrication ont été explorées.

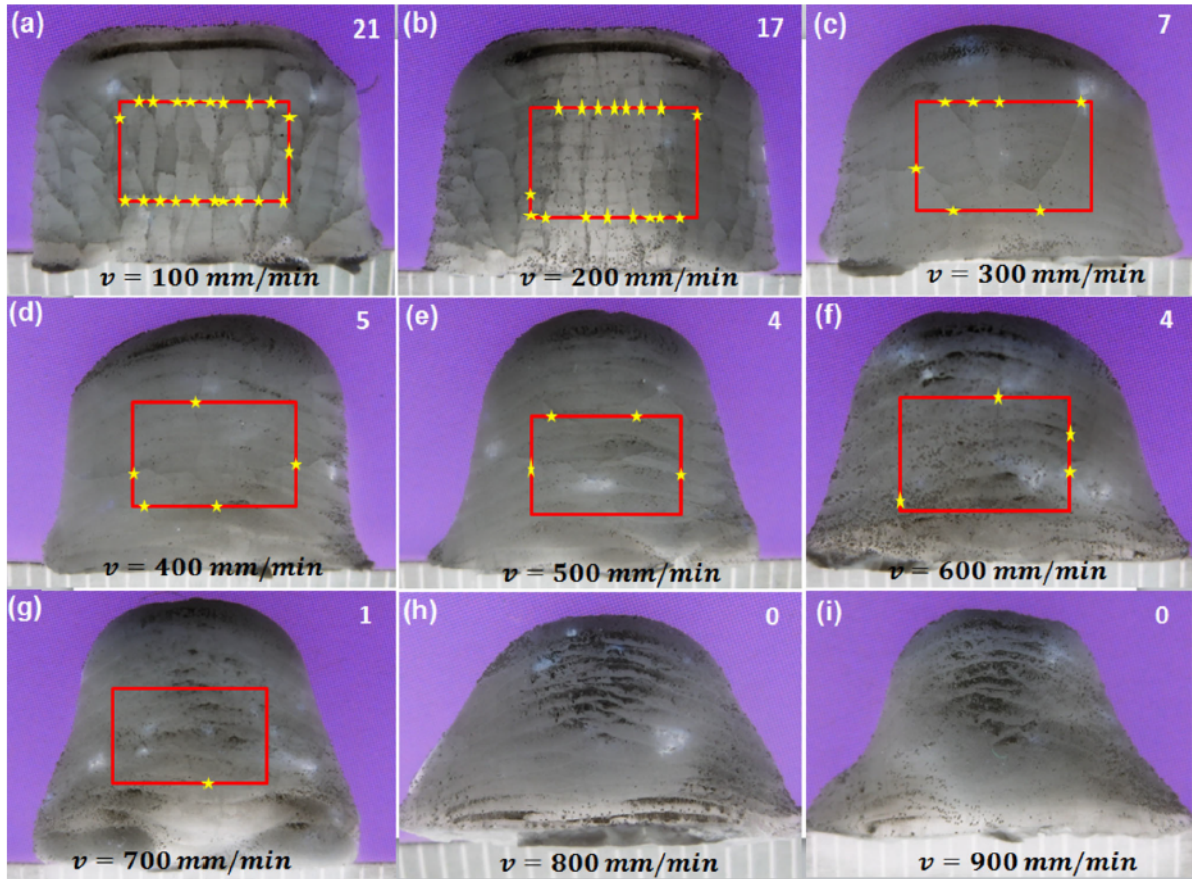


Figure 1.19 – Décompte des fissures présentes dans les murs d'alumine fabriqués selon différents jeux de paramètres optimisés d'après Niu [42]

1.1.3.2 Réduction du gradient thermique dans les procédés de FA directe de céramiques

La mise en place de différents moyens de chauffage additionnels, visant à réduire les gradients thermiques au cours de la fabrication, a été rapportée d'après plusieurs études : Liu (Université Technologique de Belfort-Montbéliard) a ainsi utilisé un laser CO₂ comme laser principal, et étudié l'effet de l'ajout d'un préchauffage du substrat à 250 °C ainsi que d'un deuxième laser de préchauffage du lit de poudre lors de la fabrication de chaque couche, permettant ainsi un préchauffage de 1500 à 2500 °C [5] (figure 1.20).

Hagedorn (Institut Fraunhofer, Aix-la-chapelle) a également étudié cette possibilité, ainsi que celle d'un chauffage par induction du substrat métallique dans le lit de poudre (bottom-up) (figure 1.21). Cette dernière solution a également été étudiée avec l'ajout d'un préchauffage sélectif laser (top-down) coaxial au laser de fabrication, comme illustré en figure 1.22. Cette double installation vise à stabiliser la température de recuit des premières couches déposées tout en préchauffant la dernière couche juste avant sa fusion laser.

Concernant le procédé DED, les études rapportées sont plus rares. Ainsi, Liu (Xi'an, Chine) rapporte avoir fabriqué des céramiques eutectiques alumine-zircone par procédé DED en préchauffant les substrats à l'aide d'un chauffage résistif et en utilisant un laser CO₂ pour atteindre la fusion des matériaux [32] (figure 1.23). Ce dernier permet ainsi de travailler à des longueurs d'ondes où les céramiques absorbent l'énergie.

Si la finesse de la microstructure obtenue est mise en évidence, les températures de préchauffage et de fabrication ne sont pas mentionnées. De plus, la problématique de la fissuration des pièces n'est pas abordée.

En conclusion, l'obtention de pièces denses par les procédés de fabrication additive directs est régi

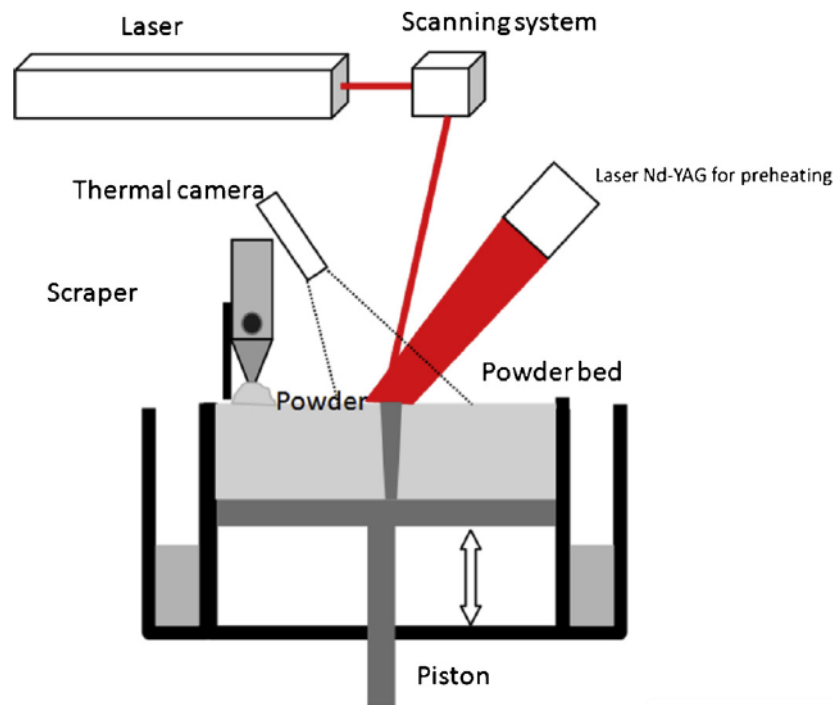


Figure 1.20 – Schéma de l'installation utilisée par Liu [27]

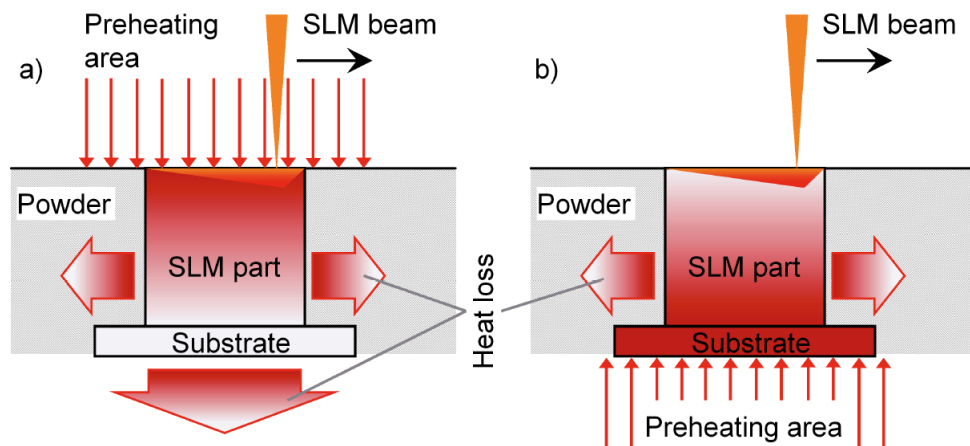


Figure 1.21 – Solutions de préchauffage utilisées par Hagedorn [4]

a) chauffage top-down du lit de poudre par un laser CO₂; b) chauffage bottom-up du substrat par induction

par la maîtrise du comportement des poudres ; si le procédé LBM requiert une capacité d'étalement et de compaction de celle-ci pour former le lit de poudre, le procédé DED nécessite une poudre fluide, pouvant être transportée jusqu'à la buse. De plus, l'élimination de la fissuration dans les pièces est encore limitée par la présence de gradients thermiques importants au cours de la fabrication et par la faible absorption des matériaux céramiques aux longueurs d'ondes de 1 μm utilisées en fabrication additive.

La suite de l'état de l'art vise à étudier, d'une part, l'élaboration de poudres fluides pouvant être utilisées lors du procédé CLAD, et d'autre part à permettre la mise en forme de matériaux céramiques par ce procédé en améliorant leur absorption à 1 μm .

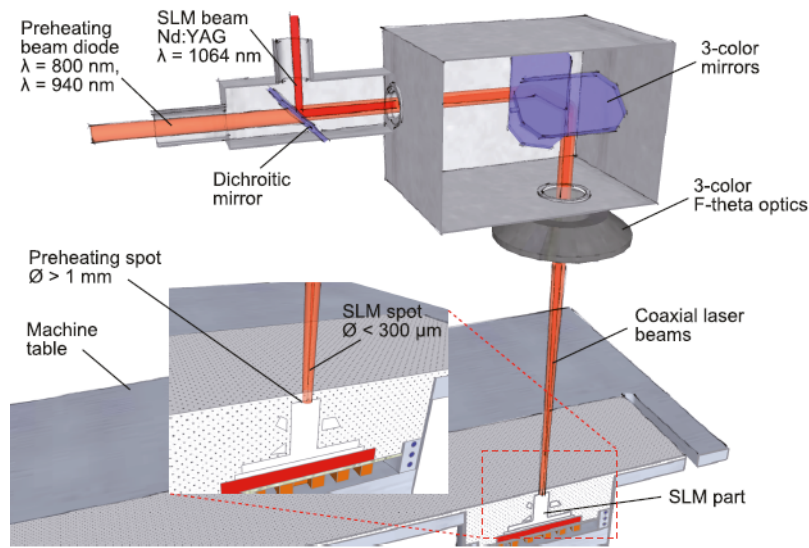


Figure 1.22 – Représentation schématique de l'installation permettant le préchauffage par laser sélectif utilisée par Hagedorn en plus du chauffage par induction du substrat [4]

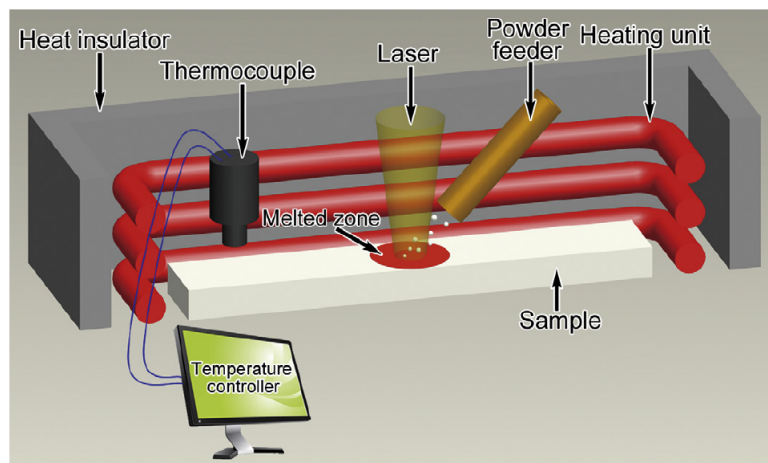


Figure 1.23 – Installation utilisée par Liu et composée d'un laser de fabrication CO₂ additionné d'un préchauffage résistif du substrat [32]

1.2 Elaboration de poudres céramiques par procédé de spray-drying

1.2.1 Procédé de spray-drying

Le procédé de spray-drying, en français "atomisation-séchage", permet l'obtention de granules solides séchés à partir d'un mélange liquide composé de l'espèce à sécher et d'un solvant liquide à éliminer. Ce procédé est très employé dans le domaine agroalimentaire, où il intervient notamment dans la fabrication du lait en poudre ou du jus de tomate [44]. Il est aussi utilisé pour l'obtention de poudres céramiques, l'atomisation de matière fondue traditionnellement utilisée pour l'obtention de poudres métalliques n'étant pas facilement transposable aux céramiques en raison de leurs températures de fusion très élevées. Dans ce cas, la suspension utilisée contient des particules céramiques solides, dispersées dans le liquide, généralement à base aqueuse, même si certaines espèces chimiques nécessitent l'utilisation de liquides non aqueux [45].

L'opération consiste à sécher des gouttes de suspension sous forme de spray, *i.e.* atomisée. Le procédé se déroule ainsi en plusieurs étapes :

- Acheminement de la suspension à l'aide d'une pompe jusqu'au système d'atomisation,
- Atomisation de la suspension sous forme d'un spray de fines gouttelettes,
- Séchage de ces gouttelettes dans la tour de séchage grâce à la distribution d'un flux d'air chaud,
- Éventuel filtrage des particules les plus fines par un système de cyclone,
- Récupération des granules de poudres agglomérés-séchés.

D'une manière générale, la stabilité du spray, la taille et la forme des gouttes sont régies par la viscosité et le débit d'entrée de suspension, ainsi que par le système employé pour former le spray [46, 47]. La cinétique de séchage des gouttes, elle, est contrôlée par le débit et la température de l'air entrant, ainsi que par le gradient thermique dans la tour de séchage (*i.e.* fonction de la température de l'air sortant) [46, 48].

Il existe différentes configurations de spray-dryers : l'arrivée de la suspension et de l'air de séchage peuvent être à co-courant, à contre-courant ou à courants mixtes (figure 1.24). Ces différentes conceptions influencent les caractéristiques des granules obtenus ; ainsi, la configuration à co-courant est plutôt utilisée pour obtenir des granules de petite taille ($<40\mu\text{m}$) en distribution resserrée, quand les configurations à contre courant ou en courant mixte sont adaptées à l'obtention de granules plus gros ($40\text{-}500\mu\text{m}$) avec une distribution plus large [45].

Le spray peut également être obtenu à l'aide d'une buse rotative, hydraulique, pneumatique ou ultrasonore, la géométrie des buses permettant d'obtenir différents types de spray. Le spray peut-être rectiligne, prendre la forme d'un jet plat ou encore d'un cône, plein ou creux (figure 1.25). Les buses rotatives sont très adaptées à la production industrielle de gros volumes de poudre (jusqu'à plusieurs m^3/h), tandis que les buses hydrauliques sont préférées pour la production de quantités moindres. Les buses pneumatiques sont quant à elles adaptées pour la production industrielle de petites quantités de granules fins et homogènes [44], tandis que les buses à ultrasons sont plutôt utilisées dans les laboratoires de recherches car elles permettent une plus grande modulation des types de poudres obtenus [46].

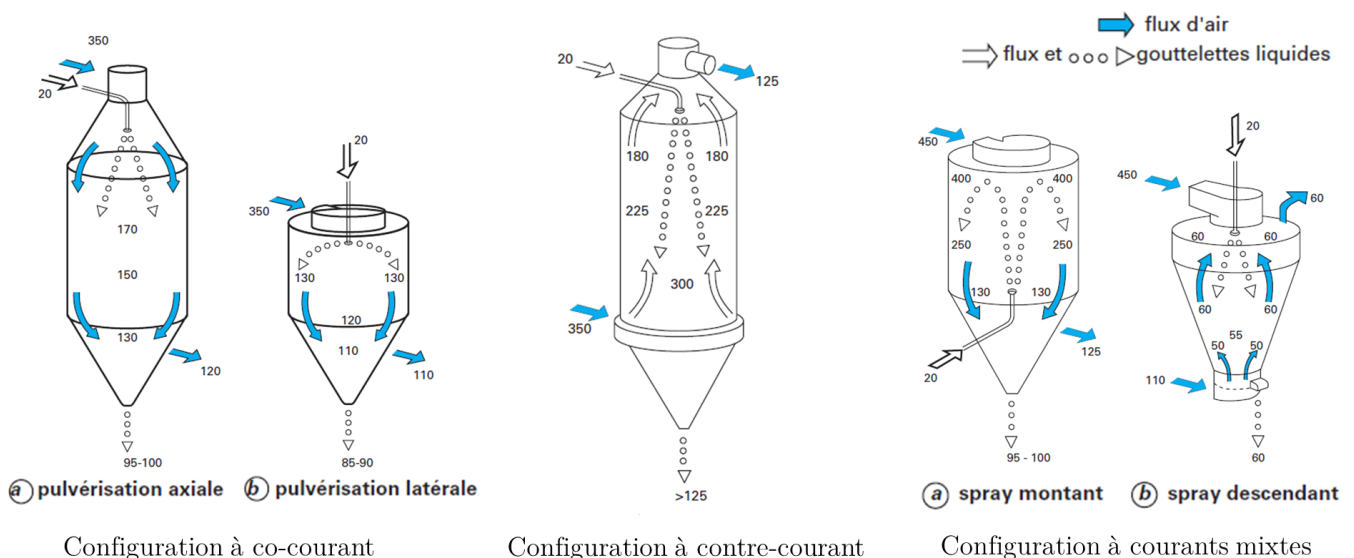


Figure 1.24 – Types de spray-dryers en configuration à co-courant, à contre-courant et à courants mixtes [44]

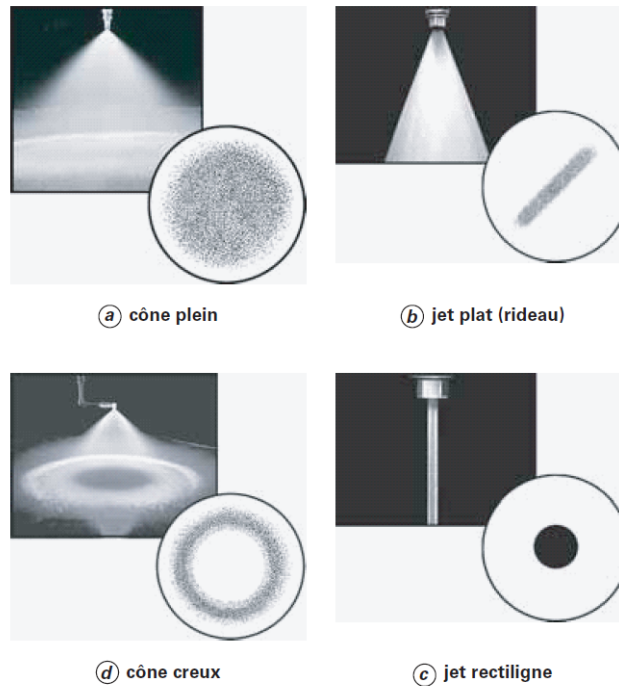


Figure 1.25 – Différents types de spray [45]

Les compositions chimiques des poudres élaborées par spray drying sont très variées : en effet, il suffit de formuler une suspension à partir des poudres souhaitées pour en obtenir des granules séchés. Ainsi, il est possible d'obtenir aisément des poudres composites tant que les espèces considérées sont correctement dispersées dans la suspension de départ. Si l'élaboration de poudres pures d'alumine, de zircon ou de zircone yttrée [49] [50] [51] est répandue, des travaux sur carbure de silicium SiC ou carbure de bore B₄C ont également été rapportés [52, 53]. Enfin, des poudres composites alumine-zircon ou alumine-oxydes métalliques ont également été réalisées [54, 50, 49]. Cependant, les suspensions sont souvent limitées à deux espèces : en effet, l'obtention d'une dispersion correcte des poudres dans la suspension est limitée par les caractéristiques isoélectriques des espèces considérées.

1.2.2 Formulation de suspensions adaptées au procédé de spray drying

Le potentiel zêta représente l'attraction des charges ioniques présentes à la surface des particules de poudre.

Il est fonction de l'espèce chimique considérée mais est aussi influencé par la forme et la taille des particules, en particulier leur surface spécifique. La figure 1.26 présente une courbe-type de potentiel zêta d'alumine pure [55]. Le point isoélectrique ($\zeta = 0$) est associé au pH du milieu environnant pour lequel il y a autant de charges positives que négatives, menant à la formation d'agglomérats : l'objectif est donc de se placer dans une gamme de pH permettant d'éviter cet effet pour obtenir une dispersion des particules. Il est communément admis que les particules sont correctement dispersées dans des milieux où la valeur absolue du potentiel zêta est supérieure à 20 mV [50]. Ce mode de dispersion est appelé ionique ou électrostatique

La dispersion des particules peut également s'obtenir par effet stérique : dans ce cas, des chaînes polymériques sont greffées à la surface des particules et se repoussent entre elles grâce à la longueur des chaînes. Le polymère utilisé dépend alors de l'espèce chimique à disperser ; les plus courants sont les dérivés de sels d'ammonium polyacrylates PAA [48, 56, 51, 55, 57, 58] et polyméthacrylates PMA [59, 49] ou d'acide carboxylique [60, 49].

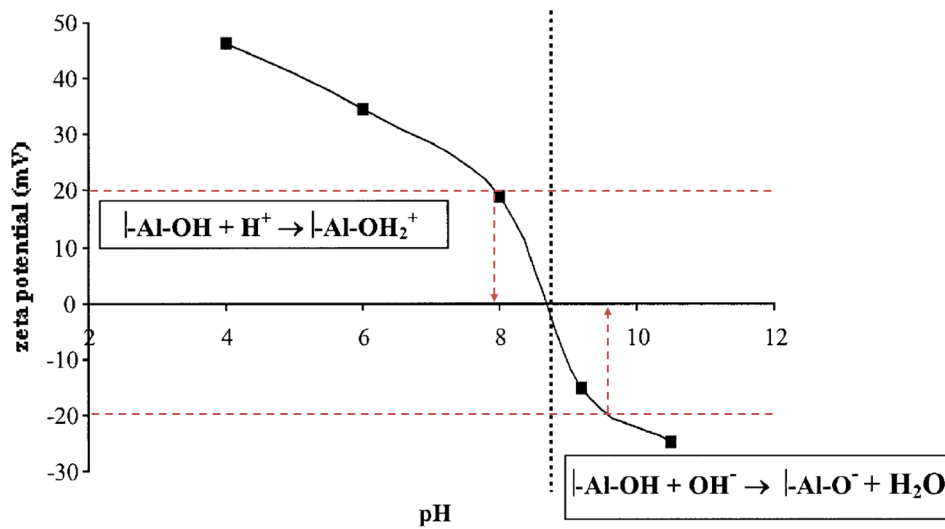


Figure 1.26 – Courbe-type de potentiel zêta obtenue sur une alumine dispersée dans l'eau sans additifs [55]

Dans la majorité des cas, les dispersants polymériques modifient également le pH de la solution, induisant ainsi une dispersion électro-stérique. La figure 1.27 représente schématiquement l'ensemble des différents modes de dispersion.

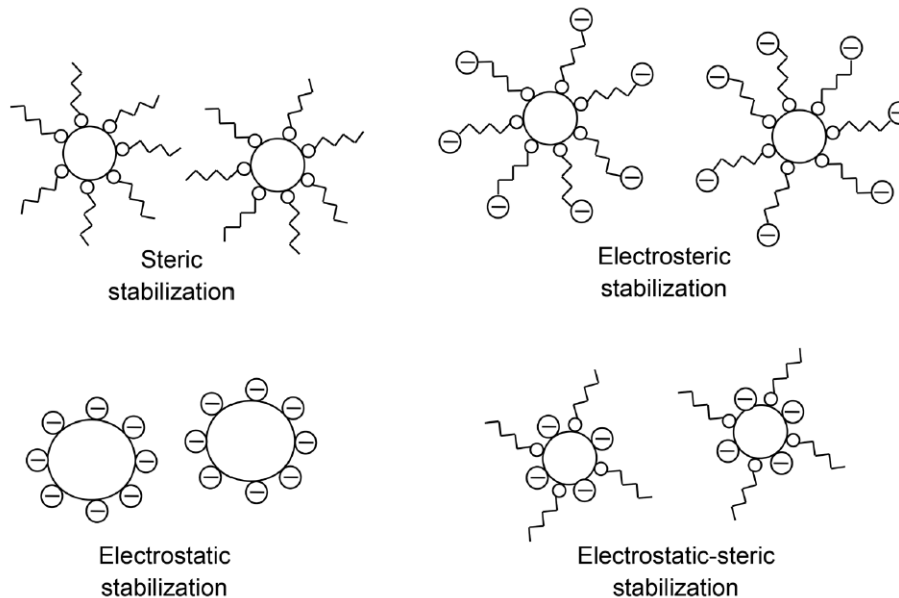


Figure 1.27 – Schéma explicatif des différents types de dispersion de particules [61]

La viscosité et la tension de surface de la suspension à atomiser ont une grande influence sur les caractéristiques des poudres obtenues par spray drying [47, 48, 49]. Il a notamment été montré que la densité des granules atomisés augmente avec le taux de charges des suspensions [51]. Cependant, plus la suspension est chargée et plus sa viscosité tend à augmenter (figure 1.28) [49]. Il est donc impératif de maîtriser finement l'état de dispersion des particules de manière à garder une viscosité suffisamment faible pour permettre l'acheminement de la suspension dans le spray-dryer et la formation du spray. Les gammes de viscosités

compatibles dépendent du type et de la conception de la buse utilisée pour réaliser le spray.

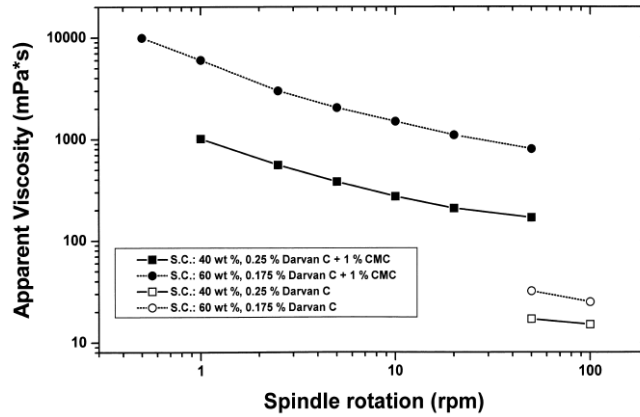


Figure 1.28 – Evolution de la viscosité avec le taux de charges dans la suspension [49]

1.2.3 Caractéristiques des poudres atomisées par spray drying

Les granules de poudre obtenus par spray-drying représentant des agglomérats de particules primaires très fines (de 100 nm à plusieurs microns), ils sont en grande partie poreux. De plus, le procédé d'atomisation-séchage peut engendrer des granules de différentes morphologies, notamment des tores ou des sphères possédant un macropore interne. L'obtention des différentes morphologies dépend des caractéristiques de la suspension, mais aussi de la cinétique de séchage du liquide [48]. La figure 1.29 présente les phénomènes conduisant aux différents types de granules obtenus par spray-drying.

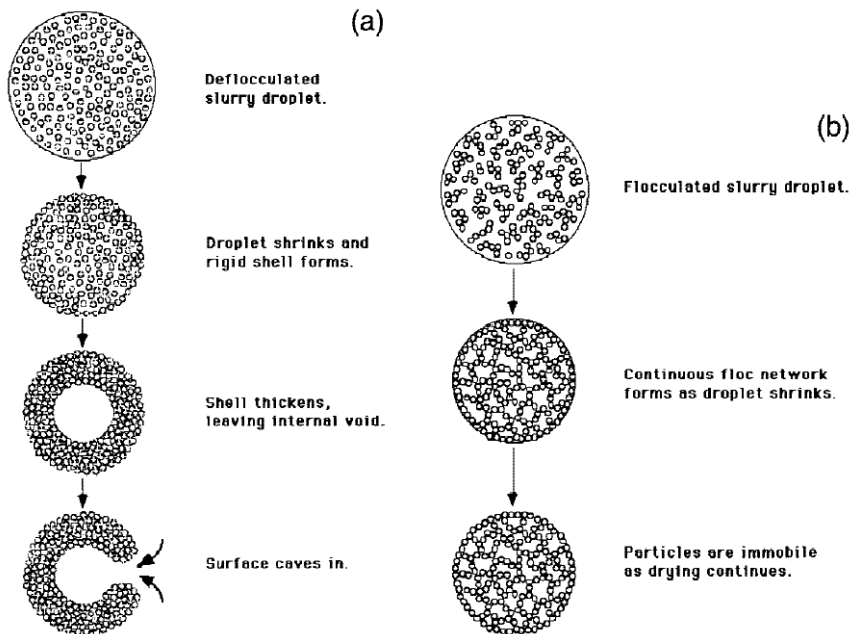


Figure 1.29 – Différents types de granules obtenus en spray drying [48]

Les poudres obtenues par spray-drying sont classiquement employées pour les procédés traditionnels de mise en forme des céramiques, notamment basés sur des étapes de moulage ou de coulage suivies d'une étape

de frittage. Pour ces applications, il est donc nécessaire d'introduire dès la formulation des suspensions les additifs nécessaires pour l'étape de mise en forme de la poudre, le plus souvent un liant et un plastifiant. Ces additifs, cires ou polymères, augmentent d'autant plus la viscosité des suspensions et leur teneur est un compromis à trouver entre le comportement des suspensions lors de l'atomisation et le comportement des poudres lors du moulage. Enfin, la maîtrise du déliantage des pièces après leur mise en forme est un paramètre important à prendre en compte lors du choix de ces additifs : la dégradation de chaque composant organique doit être maîtrisée pour éviter la formation de défauts dans les pièces finales. Les interactions des différentes espèces organiques entre elles et avec la poudre doivent également être étudiées. Lors du frittage, les porosités présentes dans les granules sont répercutées sur la pièce finale ; les propriétés de la poudre et les paramètres de mise en forme et de frittage doivent ainsi être adaptés en fonction des propriétés souhaitées de la pièce finale [62, 63].

Les poudres élaborées par spray-drying sont également utilisées en projection plasma : leur morphologie sphérique permet une coulabilité suffisante pour l'acheminement dans les buses de projection. Le caractère poreux des granules peut également être un avantage pour certaines applications, notamment les barrières thermiques qui peuvent contenir des porosités afin de supporter les nombreux cyclages thermiques au cours de leur durée de vie [51].

1.3 Méthodes de caractérisation de la coulabilité des poudres et modèles théoriques

La connaissance des propriétés d'écoulement des matériaux granulaires est une donnée importante pour de nombreuses problématiques industrielles, du stockage en silos d'aliments déshydratés, de céréales ou de sables au domaine pharmaceutique. Dans ce dernier, elle relève d'une importance capitale : il est en effet impératif que le convoyage de poudres médicamenteuses permette de distribuer une quantité constante de matière active dans chaque comprimé compacté [64]. Si les problématiques de convoyage sont variées, de l'écoulement en silo à l'utilisation de tapis vibrants, la caractérisation de l'aptitude à l'écoulement des matériaux granulaires reste encore peu standardisée. De plus, l'essor de la métallurgie des poudres soulève à nouveau cette problématique, de la prédiction de l'écoulement homogène d'une poudre au sein d'un moule pour les procédés traditionnels aux capacités d'étalement de celle-ci pour former un lit de poudre dense lors des procédés de fabrication additive (LBM, DIP... voir partie 1.1). Les procédés de mise en forme basés sur la projection ou le dépôt de poudre, tels que la projection plasma ou les procédés de fabrication additive LENS et CLAD nécessitent, eux, l'écoulement de la poudre *via* des tubes d'alimentation, celui-ci étant généralement assisté par un gaz porteur. Néanmoins, ces différentes configurations d'écoulement sont peu représentées dans la littérature, qui se limite à la détermination du caractère "cohésif" ou "fluide" des différentes poudres étudiées. S'il existe de nombreuses méthodes pour déterminer l'état de cohésion au sein des matériaux granulaires, celles-ci montrent parfois des difficultés à être corrélées avec les caractéristiques de la poudre telles la granulométrie ou la densité. La présente partie vise à présenter les différentes méthodes recensées pour caractériser l'aptitude à l'écoulement des poudres.

1.3.1 Caractérisations mécaniques

De nombreuses méthodes proposent d'évaluer l'aptitude à l'écoulement de milieux granulaires par évaluation de la contrainte à rupture dans un échantillon de poudre compactée. La plus célèbre d'entre elles est l'essai de compression uniaxiale. Cet essai consiste, dans un premier temps, à compacter un échantillonnage de poudre dans un moule cylindrique en y appliquant une force suivant la direction de l'axe du cylindre (figure 1.30). Cet essai est généralement utilisé pour des poudres relativement cohésives, et donc assez fines. La mesure de cette force permet de connaître la contrainte de compaction σ_1 , c'est-à-dire la contrainte appliquée lors du compactage de la poudre, la contrainte de compaction minimale étant celle à partir de laquelle la poudre reste sous forme compacte (*i.e.* cylindrique) lorsque le moule est retiré. Dans

un deuxième temps, une force est appliquée sur le compact de poudre libre (*i.e.* non confiné). La mesure de la force lors de la rupture de cohésion du compact est alors relevée et permet le calcul de la contrainte de compression à rupture non-confinée σ_c . Le ratio σ_1/σ_c , calculé pour chaque contrainte de compaction σ_1 appliquée, permet l'obtention de la fonction d'écoulement ff qui renseigne alors sur l'état cohésif ou fluide de la poudre considérée. La figure 1.30 schématise l'essai de compression uniaxiale ainsi que la classification des différents comportements en fonction de la fonction d'écoulement ff .

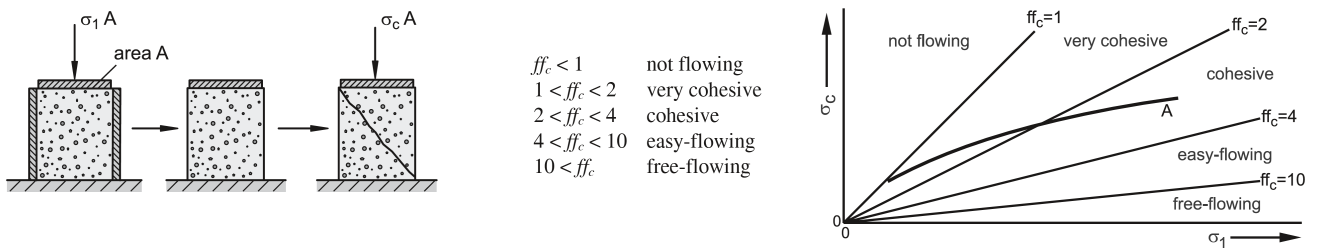


Figure 1.30 – Essai de compression uniaxiale [65]

L'essai de cisaillement développé par Jenike [66] dans les années 1960 représente une variante de l'essai de compression uniaxiale. A l'origine, cet essai visait à dimensionner les ouvertures des silos de stockage en fonction de l'habileté d'écoulement de la matière stockée à l'intérieur de celui-ci. Cette méthode fait l'objet d'un standard de normalisation [67]. Elle consiste à compacter la poudre dans une cellule composée d'une base fixe et d'un cylindre mobile, qui permet ensuite d'appliquer un cisaillement au compact créé comme décrit en figure 1.31. L'évolution des forces normale et tangentielle à rupture du compact de poudre, tracées selon une représentation de Mohr, renseignent alors sur le comportement de l'échantillon et plus particulièrement le lieu cinématique de rupture (*LCR*) ou *yield locus*. Celui-ci divise l'espace des contraintes en deux zones : l'une correspondant à un état de contrainte supérieure au *LCR* qui entraîne l'écoulement de la poudre tandis que la seconde zone correspond à un état de contrainte inférieure au *LCR*, insuffisant pour permettre l'écoulement (voir figure 1.32).

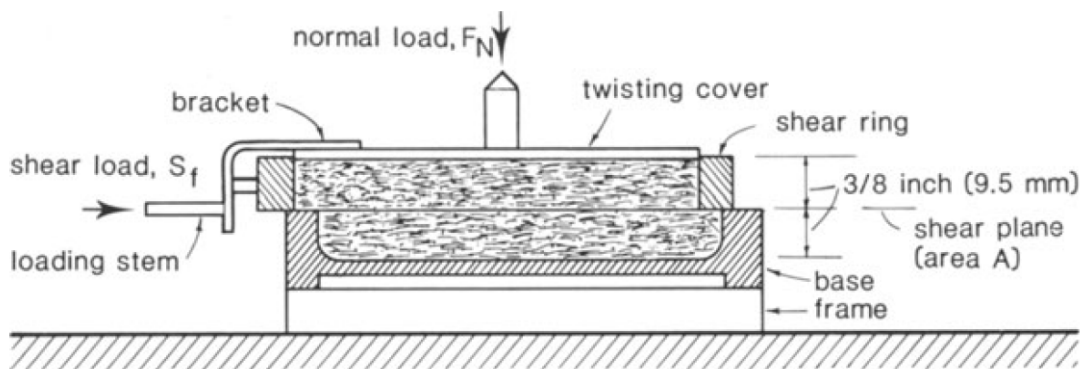


Figure 1.31 – Essai de cisaillement de Jenike [66]

Cette méthode a donné naissance à de nombreuses variantes, notamment concernant la géométrie du compact de poudre (configuration annulaire ou *ring test*) ou l'automatisation de la mesure afin d'éliminer la dépendance à l'opérateur pratiquant l'essai [65].

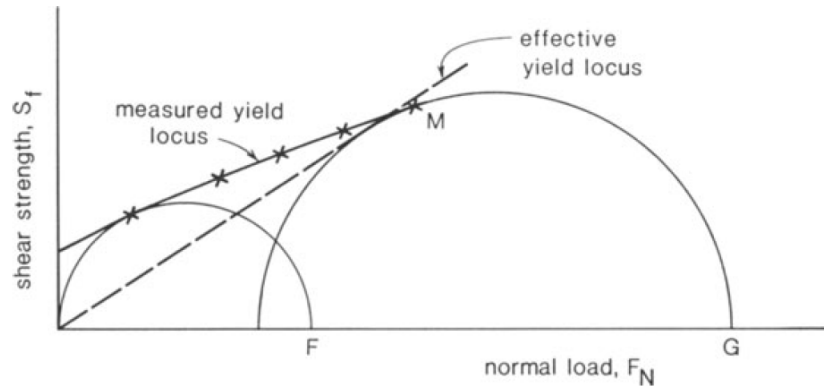


Figure 1.32 – Exploitation de l'essai de Jenike selon la représentation de Mohr [66]

1.3.2 Méthodes visuelles basées sur la mesure d'angles

Il existe deux méthodes empiriques d'évaluation de la fluidité des poudres basées sur la mesure d'angles. La première est une méthode statique, dite de l'angle de repos ou de talus ; elle consiste à mesurer l'angle formé par la poudre après s'être écoulee sous l'effet de la gravité de manière stable et répétable (*via* un entonnoir par exemple). Cette méthode nécessite de pouvoir observer de manière répétable l'angle de repos de la poudre, de manière à pouvoir mesurer celui-ci. Fondée sur le principe d'équilibre entre la gravité et les frottements entre grains, elle ne prend pas en compte les différences de tailles et de morphologie des grains composant la poudre considérée. De plus, la hauteur du talus formé ainsi que les caractéristiques de la surface sur laquelle il est déposé influencent les résultats. Cette méthode est donc généralement utilisée de manière comparative entre différents lots de poudre. La formule (1.2) propose une méthode de calcul de l'angle de talus α d'après la figure 1.33 [68]. La figure 1.34 présente un exemple de dispositif adapté pour mesurer l'angle de repos de manière la plus répétable possible.

$$\alpha = \arctan \frac{4h}{D_1 + D_2} \quad (1.2)$$

La seconde méthode, dite d'angle de repos dynamique ou d'avalanche, est une méthode dynamique qui consiste à faire tourner un tambour contenant un échantillonnage de la poudre à caractériser. La mesure de l'angle atteint par le tas de poudre juste avant son effondrement dans le tambour en rotation correspond à l'angle d'avalanche, tandis que celle de l'angle auquel l'éboulement s'arrête correspond à l'angle de repos dynamique. Le tableau 1.1 renseigne l'aptitude à l'écoulement des poudres en fonction de l'angle de repos dynamique mesuré d'après la pharmacopée européenne [70].

Aptitude à l'écoulement	Angle de repos (degrés)
Excellent	25-30
Bonne	31-35
Assez bonne (facilitation non nécessaire)	36-40
Passable (risque de blocage)	41-45
Médiocre (facilitation nécessaire par agitation ou vibration)	46-55
Très médiocre	56-65
Extrêmement médiocre	>66

Tableau 1.1 – Table d'évaluation de la coulabilité d'une poudre d'après la mesure de l'angle de repos dynamique [70]

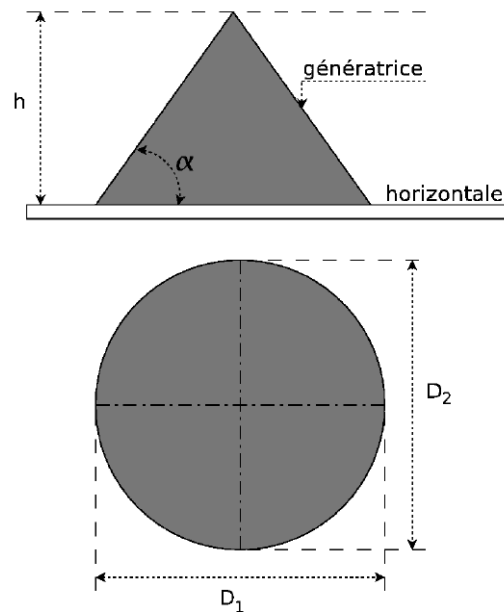


Figure 1.33 – Données à mesurer pour calculer l'angle de talus d'un tas de poudre [68]

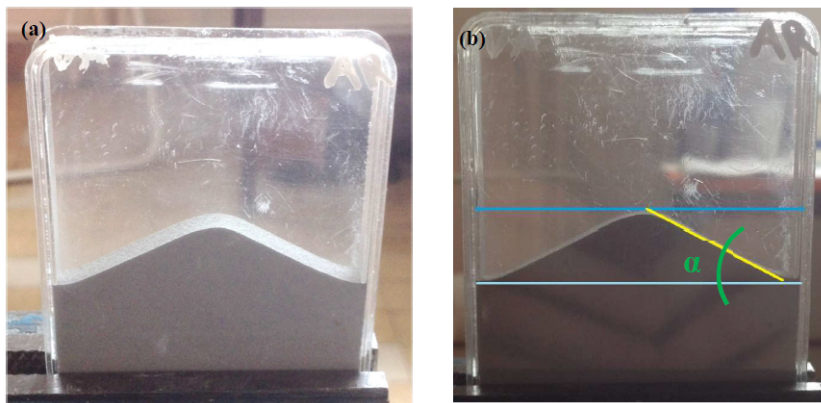


Figure 1.34 – Dispositif permettant l'observation de l'angle de talus [69]

1.3.3 Méthodes d'évaluation basées sur les mesures de densités des poudres

1.3.3.1 Indices de Hausner & Carr

Les indices de Carr et de Hausner sont très répandus pour évaluer la coulabilité des poudres. Ils sont tous deux basés sur un ratio entre la densité versée ρ_b et la densité tapée ρ_t , qui correspondent respectivement à la densité d'une poudre versée librement (*i.e.* sans compaction ultérieure) et celle d'une poudre tassée, obtenue en tapant mécaniquement la cellule qui la contient sur sa face inférieure. La détermination des densités versée et tapée est elle-même normalisée [71, 72, 73, 74]. La mesure de la densité versée s'effectue en pesant la quantité de poudre librement écoulee *via* l'entonnoir de Hall (décrit en section 1.3.4.1) contenue dans une cellule normalisée de $25 \pm 0,03 \text{ cm}^3$, et dont la face supérieure a été soigneusement arasée de façon à garantir le volume de poudre évalué. Pour les poudres cohésives qui auraient du mal à s'écouler dans l'entonnoir de Hall, l'entonnoir de Carney, dont l'ouverture circulaire est plus importante, peut être utilisé [72]. L'appareil permettant la mesure de la densité tapée est décrit en figure 1.35.

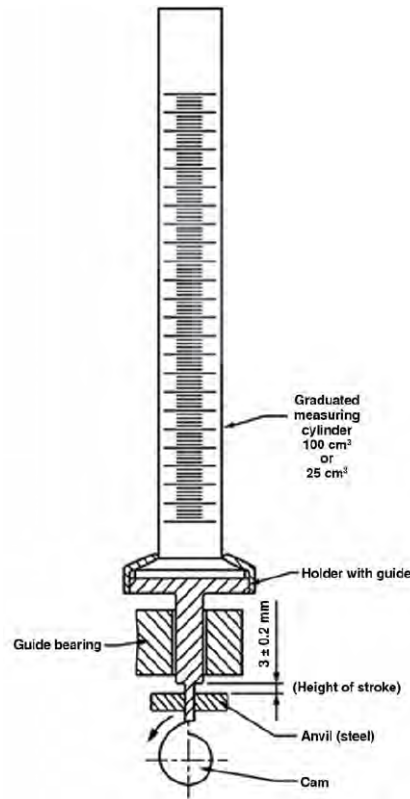


Figure 1.35 – Dispositif d'évaluation de la densité tapée [74]

Une fois les deux densités ρ_b et ρ_t déterminées, les indices de Carr C_i et de Hausner H_i peuvent être déterminés suivant les équations (2.4) et (2.5) :

$$C_i = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} * 100 \quad (1.3)$$

$$H_i = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (1.4)$$

Ces indices peuvent ainsi être comparés aux tables d'écoulement qualitatives définies respectivement par Carr et Hausner et présentées dans les tableaux 1.2 et 1.3.

Indice de Carr (%)	Écoulement
5-12	Excellent
12-16	Bon
16-21	Moyen
21-28	Passable
28-35	Faible
35-40	Très faible
> 40	Très très faible

Tableau 1.2 – Aptitude à l'écoulement d'une poudre selon l'indice de Carr [68]

Ces deux indices, basés sur les mêmes essais, représentent des caractérisations équivalentes. Cependant, l'échelle d'indices de Carr étant supérieure (C_i compris entre 5 et 40) à celle de Hausner (H_i compris entre 1,2 et 1,4), elle permet de discriminer la coulabilité de différentes poudres avec plus de précision.

Indice de Hausner	Ecoulement
< 1.2	Bonne coulabilité (poudre non cohésive)
1.2-1.4	Comportement intermédiaire
> 1.4	Médiocre (poudre cohésive)

Tableau 1.3 – Aptitude à l’écoulement d’une poudre selon l’indice de Hausner [68]

1.3.3.2 Diagramme de Geldart

Le diagramme de Geldart a été développé dans les années 1975 dans le but de prévoir l’aptitude à la fluidisation de poudres. Cette technique consistant à mettre les poudres en suspension dans un flux de gaz est couramment utilisée dans les domaines industriels [75]. Ce diagramme permet de classer les poudres en quatre domaines de fluidisation : *difficile*, *irrégulière*, *relativement facile* et *facile* en fonction du diamètre des particules et de la différence de masse volumique entre la poudre et le gaz utilisé pour la fluidisation. Le diagramme publié par Geldart à partir de ses propres études et de données issues de la bibliographie est présenté en figure 1.36.

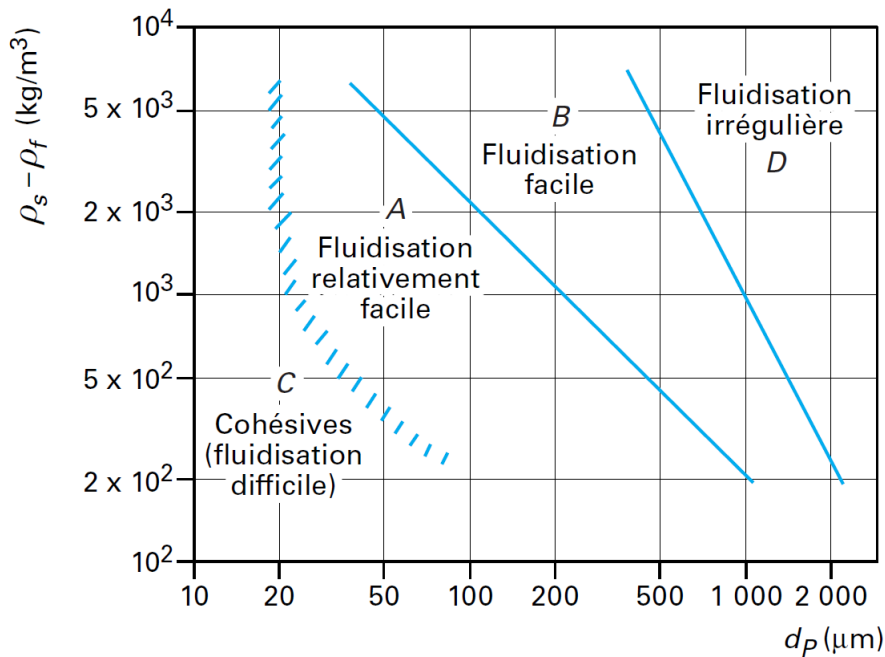


Figure 1.36 – Diagramme de Geldart [76]

1.3.4 Méthodes basées sur l’écoulement gravitationnel

1.3.4.1 Caractérisation de la coulabilité par entonnoir de Hall

L’essai d’écoulement par entonnoir de Hall est un essai normalisé [77]. Il consiste à mesurer le temps d’écoulement d’un échantillon de 50 g de poudre dans un entonnoir normalisé comme indiqué sur la figure 1.37. La connaissance du temps d’écoulement de la poudre peut être utilisée en l’état ou servir à calculer un débit massique d’écoulement. La masse de poudre doit être précise à $\pm 0,05$ g et le temps d’écoulement à $\pm 0,1$ s près.

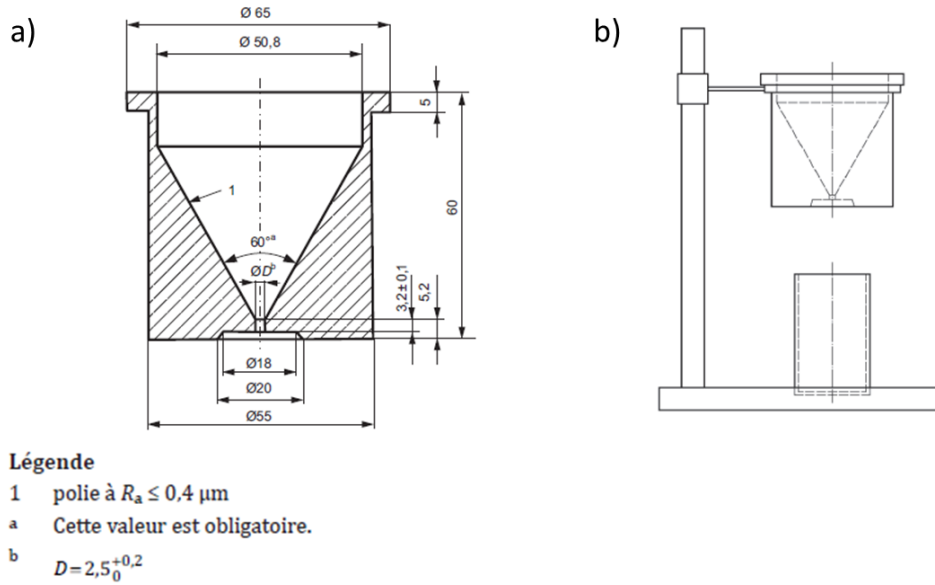


Figure 1.37 – Configuration normalisée de l'entonnoir a) et configuration de l'essai d'écoulement en entonnoir de Hall b) [77]

1.3.4.2 Modèle de Beverloo

Dès les années 1960, Beverloo propose un modèle permettant de prévoir les écoulements de matière granulaire en milieu ouvert et sous l'influence de la gravité visant notamment à dimensionner l'ouverture des silos de stockage industriels. L'équation (1.5) présente ce modèle, qui lie le débit massique du milieu granulaire avec sa densité versée, le diamètre de ses particules et le diamètre de l'ouverture du silo considéré.

$$\dot{m} = C \rho_b \sqrt{g} (d - kx)^{2,5} \quad (1.5)$$

Où \dot{m} : débit massique (g/s)

ρ_b : masse volumique versée (g/cm^3)

g : force gravitationnelle (cm/s^2)

d : diamètre de l'orifice (cm)

x : diamètre des particules (cm)

k : coefficient adapté au matériau considéré

C : coefficient de fit

Beverloo [78] explique avoir trouvé des coefficients k entre 1,3 et 2,9 pour les différents matériaux testés, avec une valeur moyenne de 1,3 et sans avoir pu établir de corrélation avec les mesures d'angle de repos réalisées sur les différents échantillons (sucre, sable et graines de plusieurs espèces). Le coefficient C , lui, est compris entre 33 et 39 en fonction de la taille de l'orifice d'écoulement. Ce modèle a été élaboré d'après des mesures réalisées sur des particules grossières. Il permet de prévoir avec une grande précision les résultats obtenus sur des particules d'environ 1mm (graines), tandis que les résultats obtenus sur des particules de sable de 0,3 mm sont de moindre précision.

Le modèle de Beverloo a été complété par Woodcock & Mason à la fin des années 1980. L'équation (1.6) montre que l'inclinaison du silo est désormais prise en compte. De plus, les coefficients k et C y sont plus précisément définis.

$$\dot{m} = 0,58\rho_b\sqrt{g}(d - kx)^{2,5}k_\theta \quad (1.6)$$

Woodcock affecte dans l'équation (1.6) le coefficient k à la forme des particules, avec $k=1,6$ pour les particules sphériques et $k=2,5$ pour les particules non sphériques. Il prend également en compte l'éventuelle inclinaison du silo considéré grâce au paramètre k_θ :

$$k_\theta = (\tan\theta)^{-0,35} \text{ pour des inclinaisons du silo } \theta < 45^\circ$$

$$k_\theta = 1 \text{ pour } \theta \geq 45^\circ$$

1.3.4.3 Modèle de Gregory et Fedler

Gregory et Fedler ont publié en 1987 un modèle d'écoulement granulaire au travers d'orifices cylindriques [79]. Ce modèle théorique, visant à prévoir les écoulements en silos pour de nombreux procédés industriels et qui découle d'un bilan de conservation de masse, est dérivé pour des cas de flux d'écoulement laminaire ou turbulent. Le mode d'écoulement laminaire intervient lorsqu'il n'existe pas de glissement aux parois du conteneur lors de l'écoulement (équations (1.7) et (1.8)). Lorsqu'un glissement non négligeable apparaît, le flux à proximité des parois n'est plus égal à celui au centre de la matière, l'écoulement devient alors turbulent (équations (1.9) et (1.10)).

$$\dot{q} = \frac{\pi}{16} \frac{g\rho_b}{k} d^3 \quad (1.7)$$

$$\dot{m} = \frac{\pi}{16} \frac{g\rho_b^2}{k} d^3 \quad (1.8)$$

Où \dot{q} : débit volumique (cm^3/s)

\dot{m} : débit massique (g/s)

g : force gravitationnelle (cm/s^2)

ρ_b : densité versée (g/cm^3)

d : diamètre de l'orifice (cm)

k : coefficient adapté au matériau considéré

$$\dot{q} = \left(g\frac{\rho_b}{k}\right)^{0,5} \left(\frac{A}{c}\right)^{0,5} A \quad (1.9)$$

$$\dot{m} = \frac{\pi}{8} \left(\frac{g}{k}\right)^{0,5} \rho_b^{1,5} d^{2,5} \quad (1.10)$$

Où A : section de l'orifice (cm^2)

c : circonférence de l'orifice (cm)

1.4 Amélioration de l'absorption optique des céramiques à 1 μm

Comme introduit dans la partie 1.1, la fabrication additive directe consiste à créer une pièce dense par fusion (laser) d'une poudre céramique. Cette poudre peut être disposée en lit de poudre (procédé LBM) ou déposée par une buse laser (procédé DED, CLAD ou LENS). Si ces technologies sont déjà matures sur les matériaux métalliques, elles sont en pleine expansion pour les céramiques.

Les lasers employés par les machines courantes en fabrication additive métallique émettent sur des plages de 970 à 1070 nm ; leurs caractéristiques en font d'excellents candidats pour la fabrication additive en raison des fortes puissances émises, des tailles de spot suffisamment faibles pour obtenir des états de surfaces acceptables sur les pièces fabriquées ainsi qu'une précision de détails intéressante pour la réalisation de pièces industrielles. De plus, ces lasers sont disponibles à l'état fibré, c'est-à-dire facilement intégrables au sein d'une machine ou un atelier de fabrication.

Un verrou important du développement de tels procédés sur les matériaux céramiques oxydes repose sur leur non-absorption de l'énergie aux longueurs d'ondes proches de 1 μm . En effet, les oxydes céramiques sont réputés transparents dans ce domaine du proche infra-rouge, tandis qu'ils absorbent l'énergie (*i.e.* opaques) dans le lointain infra-rouge, au delà de 6 μm . Par ailleurs, des lasers existants type CO_2 permettent d'émettre à ces longueurs d'ondes ; cependant, ils ne sont pas adaptés à la fabrication additive car ils ne permettent pas d'atteindre des tailles de spot suffisamment faibles pour réaliser des pièces de précision. De plus, ils n'existent pas à l'état fibré, ce qui est un frein à leur intégration dans une machine ou un atelier de fabrication.

Il est donc nécessaire, pour développer les technologies de fabrication additive directes sur les oxydes céramiques, d'améliorer leur absorption autour de 1 μm . En effet, il s'agit d'une condition *sine qua non* pour obtenir un bain de fusion stable et ainsi permettre la réalisation de pièces sans défauts dûs à leur fabrication. Cet aspect n'a pas eu à être pris en compte lors du développement de ces technologies sur les matériaux métalliques, car les métaux absorbent naturellement l'énergie à cette longueur d'onde [24] ; il s'agit donc ici d'une problématique nouvelle.

Les travaux sur la technologie DED-CLAD® appliqués aux céramiques sont également très récents. Ainsi, quelques travaux ont été rapportés sur la technologie LENS® [6, 7, 42, 43], mais ne font pas mention d'une adaptation des oxydes céramiques à la longueur d'onde des lasers utilisés. En ce qui concerne la fabrication de céramiques, le procédé LBM est plus étudié ; des travaux récents ont été rapportés par le Belgian Ceramic Research Centre [20], le CIRIMAT [24] et les Mines ParisTech [80, 22, 34] sur l'adaptation du procédé LBM aux céramiques oxydes. Ces travaux mentionnent l'ajout de poudre de graphite, de carbure de silicium ou de noir de carbone aux poudres céramiques (mélange de particules sèches) juste avant l'étape de fabrication additive pour améliorer leur absorption lors de la fusion laser. Cette solution possède deux avantages : le mélange à sec des poudres à base de carbone dans les oxydes céramiques est une étape simple qui peut être facilement mise en place. De plus, si l'étape de fabrication additive a lieu en milieu oxydant, comme c'est généralement le cas pour les oxydes céramiques, les dérivés du carbone se volatilisent sous l'effet de la température ; il ne reste donc pas de traces de cette espèce dans la pièce finie.

Cependant, si cette solution semble adaptée au procédé LBM, son application au procédé DED-CLAD est limitée. En effet, les poudres dérivées du carbone sont généralement sous forme broyée, peu sphériques, et de faible granulométrie ($< 10 \mu\text{m}$). Leur mélange, à sec, avec des poudres oxydes atomisées par spray drying, de forme sphérique et de grande taille ($> 50 \mu\text{m}$), pourrait favoriser la formation d'agglomérats de carbone et ainsi former un mélange hétérogène avec les granules atomisés, dont la coulabilité serait amoindrie. En outre, les contraintes imposées par le procédé CLAD sur la coulabilité des poudres au cours de leur acheminement *via* un réseau de tubes et au travers de la buse CLAD sont complexes (voir section 1.1.2.3).

1.5 Mise en forme des céramiques eutectiques

Les céramiques eutectiques, classiquement élaborées par solidification dirigée (procédés Bridgman, Edge-define Film fed Growth - EFG, micro-pulling down...), présentent des microstructures sous forme de phases interconnectées de formes complexes. Ces microstructures confèrent à ce matériau de très bonnes propriétés mécaniques, qui peuvent ainsi concurrencer celles des céramiques monocristallines et des composites à matrices céramiques (CMC). En revanche, si les liaisons iono-covalentes entre les atomes de ces structures céramiques leur permettent d'atteindre des modules d'Young et des températures de fusion élevées, elles entraînent également un comportement fragile jusqu'à des températures importantes. Les céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée ne présentent en principe pas de joints de grains, contrairement aux céramiques frittées. Cela leur confère des tenues au fluage proches de celles de céramiques monocristallines. De plus, la microstructure très spécifique de ces matériaux, formées par la dispersion de plusieurs phases, présente ainsi beaucoup d'interphases de bonne qualité (interphases lisses, qui ne montrent pas de délaminage) entre les phases eutectiques. La présence et la forme de ces interphases, qui découlent de la microstructure, favorisent de bonnes ténacités en permettant la déviation voire l'arrêt de la propagation des fissures.

Dans ce contexte, l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (65-19-16%mol), qui, après fusion, présente trois phases Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) et $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ et dénommé AYZ, a été largement étudié [81, 28, 82, 83, 2, 3, 84, 29]. Il présente en effet des propriétés à température ambiante bien supérieures à celle de l'eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ grâce à l'inclusion de précipités $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ à l'interphase entre les phases Al_2O_3 et YAG, tout en conservant des propriétés à haute température équivalentes à ce dernier [28, 82]. Il a également été montré que l'ajout de ces précipités $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ tend à réduire la taille des différentes phases présentes en comparaison avec l'eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$. D'autre part, les propriétés mécaniques de l'eutectique AYZ augmentent avec la finesse des microstructures obtenues, qui favorise la quantité d'interphases [83, 2].

Les caractéristiques de cette microstructure spécifique, connue sous le nom de *chinese script*, ont été étudiées dans la littérature en fonction des vitesses de solidification pour plusieurs procédés de solidification dirigée [28, 83, 84]. La figure 1.38 montre un exemple des microstructures obtenues avec des procédés Bridgman et EFG.

L'élaboration de céramiques eutectiques par fabrication additive a également été étudiée par le laboratoire d'état de Xi'an (Chine) sur un système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [32]. La figure 1.39 illustre la microstructure obtenue dans la section transverse de l'échantillon et révèle la présence d'un gradient de taille de phases, qui s'organisent en colonies. Des essais de micro-indentation Vickers ont été réalisés sur ce type d'échantillons (figure 1.40) et montrent une influence de l'orientation de la microstructure sur la dureté et la ténacité du matériau. La section transverse de l'échantillon indique une ténacité de l'ordre de 4,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ainsi qu'une dureté de l'ordre de 16,5 GPa. De plus, l'action de l'interphase entre les phases Al_2O_3 et ZrO_2 sur la déviation des fissures a pu être mise en évidence [32].

Cet effet a également été étudié par Perrière (Université Paris-Est / ONERA) [3] sur des eutectiques AYZ élaborés par solidification dirigée sur des éprouvettes de flexion biaxiale. La figure 1.41 met en évidence l'effet de l'interphase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sur la déviation des fissures, qui explique ainsi les ténacités élevées obtenues sur ces matériaux (3,5 à 9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivement [29] et [3]). En effet, les eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ présentent des valeurs de ténacité inférieures (3,6-5,2 $\text{MPa}^{-1/2}$), en partie dues à la propagation transgranulaire des fissures au sein de la structure YAG [3].

Deux modes de fissuration peuvent intervenir lors de la caractérisation de la ténacité par essais d'indentation sur les matériaux fragiles que représentent les céramiques (figure 1.42). Dans le cas de matériaux relativement tenaces, le mode de fissuration P (ou fissures de Palmqvist) est privilégié. Pour les matériaux plus fragiles, les fissures ont tendance à se rejoindre en formant un demi-cercle sous l'empreinte, ce qui

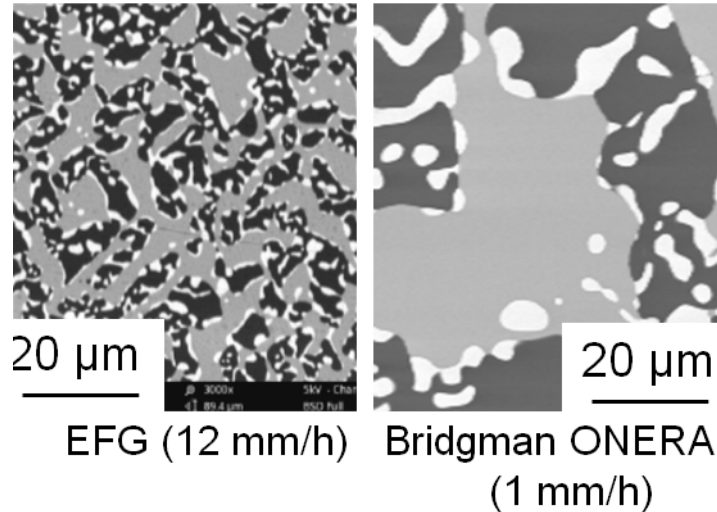


Figure 1.38 – Microstructures AYZ obtenues par solidification dirigée : procédé Bridgman, vitesse de solidification 1 mm/h (gauche) et procédé Edge-Defined Film Fed-growth - EFG, vitesse de solidification 12 mm/h (droite) [84]

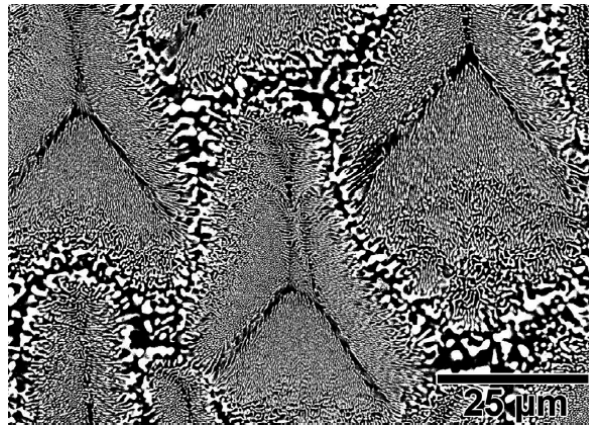


Figure 1.39 – Microstructure $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ obtenue par fabrication additive directe [32]

leur vaut le nom de fissures Half-penny, également appelées fissures médianes (type "M"). Des phénomènes d'écaillage peuvent également intervenir lorsque la charge appliquée lors de l'essai est trop importante (figure 1.42 (d) et (e)).

Le mode de fissuration qui intervient lors des essais d'indentation peut être déterminé par le rapport des longueurs de fissures sur la longueur des demi diagonales de l'empreinte c/a . Un rapport $c/a < 2,5$ est généralement associé au mode de fissuration P, tandis qu'un rapport $c/a > 2,5$ tend vers le mode de fissuration M [83]. Le mode de fissuration peut également être déterminé expérimentalement en effectuant un polissage transverse à la direction d'indentation pour étudier la forme des fissures sous l'empreinte. La détermination du mode de fissuration en jeu conditionne le choix du modèle de calcul de la ténacité. L'équation (2.13) présente le calcul de la ténacité en présence de fissures de type P [86, 87]) tandis que l'équation (2.14) présente le calcul de la ténacité pour les fissures de type M [88, 86, 89].

$$K_C = 0,012.E^{0,4}.P^{0,6}.a^{-0,7}.(c/a)^{-1/2} \quad \text{type P} \quad (1.11)$$

$$K_C = 0,0824P.c^{-3/2} \quad \text{type M} \quad (1.12)$$

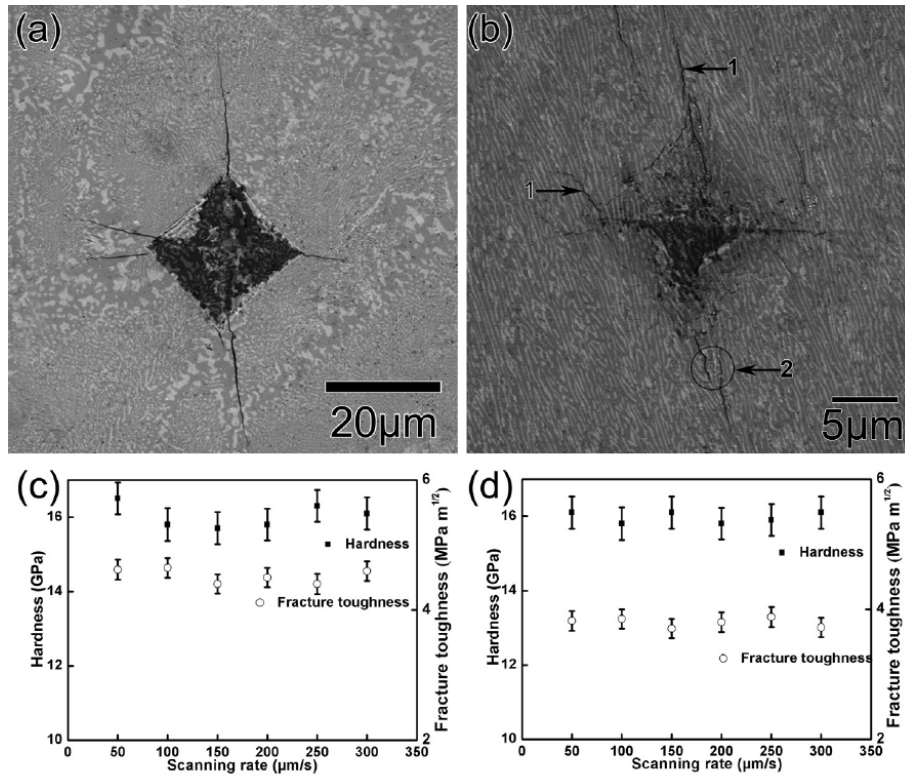


Figure 1.40 – Empreintes de microdureté effectuées dans une structure $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ obtenue par fabrication additive avec une charge de 9,8 N (a) et 2N (b) et relevés de dureté et de ténacité correspondants (c) et (d), respectivement pour 9,8 et 2N [32]

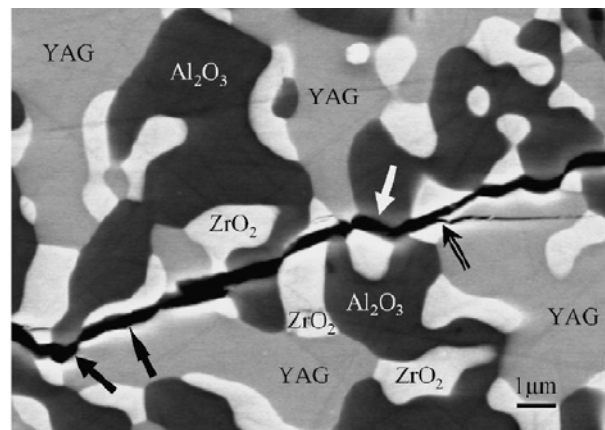


Figure 1.41 – Mode de propagation de fissure du matériau AYZ soumis à une flexion bi-axiale [3]

Avec :

K_C : Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)

E : Module d'Young (MPa)

P : Charge appliquée (N)

a : demi-diagonale de l'empreinte (μm)

c : longueur de fissure, mesurée à partir du centre de l'empreinte (μm)

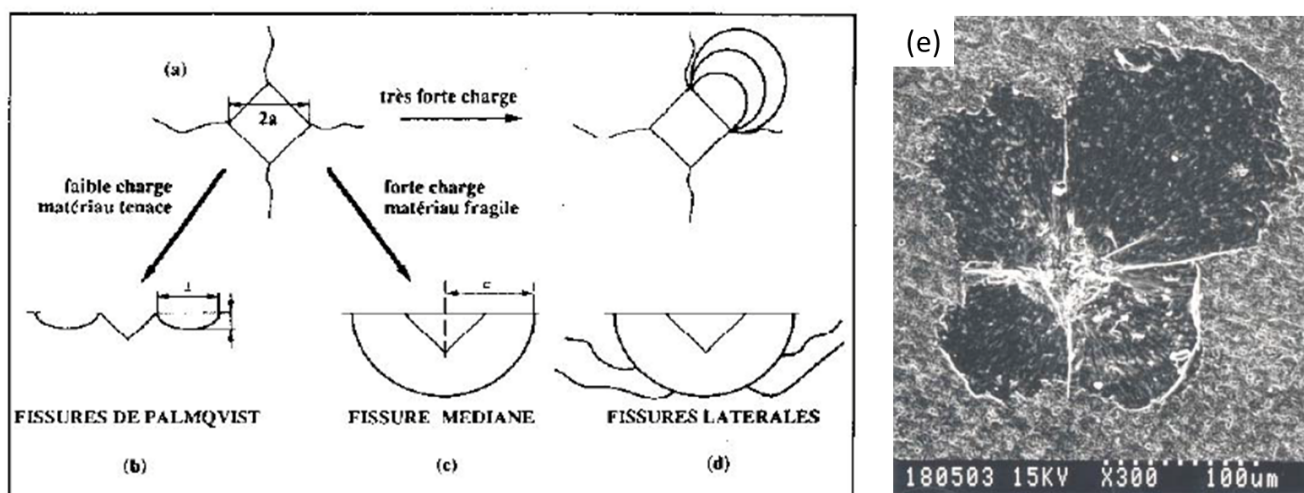


Figure 1.42 – Modes de fissuration pouvant intervenir lors des essais d'indentation des céramiques [85]

Chapitre 2

Matériels & méthodes

Sommaire

2.1	Elaboration des poudres par spray drying	60
2.1.1	Matières premières : poudres céramiques et dispersants organiques	60
2.1.2	Caractérisation des suspensions et atomisation	60
2.1.3	Caractérisation générale des poudres	63
2.2	Coulabilité des poudres	64
2.3	Dopage de céramiques pour augmenter leur absorption à 1 μm	66
2.3.1	Préparation des plaques frittées dopées pour caractérisation en réflexion diffuse et essais de fusion laser	66
2.3.2	Caractérisations en réflexion diffuse	66
2.3.3	Caractérisations par microscopie électronique	67
2.4	Développement de la fabrication additive par CLAD céramique	68
2.4.1	Eléments du banc de fabrication CLAD céramique	68
2.4.2	Matériaux employés	70
2.5	Caractérisation des matériaux imprimés par CLAD céramique	71
2.5.1	Caractérisations microstructurales	71
2.5.2	Evaluation du taux de porosité surfacique dans les microstructures observées	71
2.5.3	Caractérisations mécaniques par essais d'indentation	71

2.1 Elaboration des poudres par spray drying

2.1.1 Matières premières : poudres céramiques et dispersants organiques

Les différentes poudres élaborées au cours de cette thèse ont été obtenues à partir de poudres commerciales submicroniques d'alumine- α , d'yttrine et de zircon monoclinique. Le tableau 2.1 résume les caractéristiques des poudres commerciales employées.

Poudre	Nom commercial (fournisseur)	$d_{10} - d_{50} - d_{90}$ (μm)	surface spécifique (m^2/g)	pureté (%)
Alumine- α	SM8 (Baikowski)	<0,2 - 0,3 - 0,7 μm	10	99,99 %
Alumine- α	CR1 (Baikowski)	0,7 - 1,0 - 1,5 μm	3	99,9 %
Yttrine	grade C (HC Starck)	0,4 - 0,7 - 1,3 μm	15,4	99,99 %
Zircone monoclinique	CERAC Z-2002 (Neyco)	0,5 - 0,7 - 1,2 μm	-	99,95 % (Hf 1,62%)

Tableau 2.1 – Caractéristiques des poudres commerciales utilisées au cours de cette thèse. La pureté est exprimée en $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ ⁱ pour l'yttrine et hors présence d'hafnium pour la zircon.

La réalisation de suspensions pour le procédé de spray drying a nécessité l'utilisation d'acide nitrique dilué à partir d'acide à 69% (NormaPur). Deux dispersants organiques commerciaux ont également été étudiés : Darvan C-N (polymétacrylate d'ammonium, Vanderbilt Minerals) et Dolapix CE 64 (acide carboxylique, Zschimmer & Schwarz).

Pour la réalisation des suspensions eutectiques AYZ, les poudres ont d'abord été pesées en proportions stoechiométriques puis mélangées en voie sèche dans un mélangeur tridimensionnel de type Turbula. La quantité nécessaire de poudre (alumine pure ou mélange eutectique) a ensuite été ajoutée à la solution {eau + dispersant} préalablement réalisée, et dont le pH a été mesuré pour assurer une bonne répétabilité du protocole. Après ajout des charges céramiques au mélange, les suspensions, additionnées de billes d'alumine de 8 mm de diamètre, ont été agitées sur un mélangeur à rouleaux (tourne-jarre) afin d'être homogénéisées et de casser d'éventuels agglomérats. Le pH final des suspensions a ensuite été contrôlé.

2.1.2 Caractérisation des suspensions et atomisation

Les essais de rhéologie ont été réalisés avec un rhéomètre ThermoFisher RheoStress RS600 en configuration plan-plan (diamètre 35mm) et selon une rampe progressive « montée-descente » (log) de 0 à 1000 s^{-1} réglé à une température de 20 ° C. Les objectifs de ces essais étaient de vérifier l'état de stabilité des suspensions (pas d'oscillations visibles sur les courbes de viscosité et comportement équivalent en montée et en descente de taux de cisaillement) et de retenir les suspensions présentant des viscosités compatibles avec le procédé de spray-drying pour les essais d'atomisation (environ 30 mPa.s selon l'expérience de l'ONERA sur cet appareil, non publié).

La tension de surface des suspensions a été évaluée sur un tensiomètre Krüss K12.

L'atomisation par spray-drying a été réalisée sur un atomiseur axial co-courant à buse ultrasonore de fréquence 35 kHz (modèle ATSELAB, Synetude). Cet équipement est présenté en figure 2.1.

L'appareil de spray-drying a suivi plusieurs modifications au cours de cette thèse (V1, V1.2, V2). Dans un premier temps, un feutre isolant a été mis en place autour de la tour de séchage avec l'objectif de

i. Total Rare Earth Oxide

diminuer les pertes thermiques entre l'entrée d'air de séchage (sortie du diffuseur) et l'échappement vers le cyclone (configuration V1). Suite à une panne critique, la sonotrode et son générateur ont été renouvelés (configuration V1.2).

Le distributeur d'air a ensuite été changé au profit d'un nouveau modèle maximisant le temps de parcours des gouttes au sein de la tour de séchage (figure 2.2). Les parois du nouveau distributeur ont enfin été recouvertes de feutre isolant pour limiter les pertes thermiques entre l'élément chauffant et l'injection d'air dans la tour de séchage (configuration V2, figure 2.3).

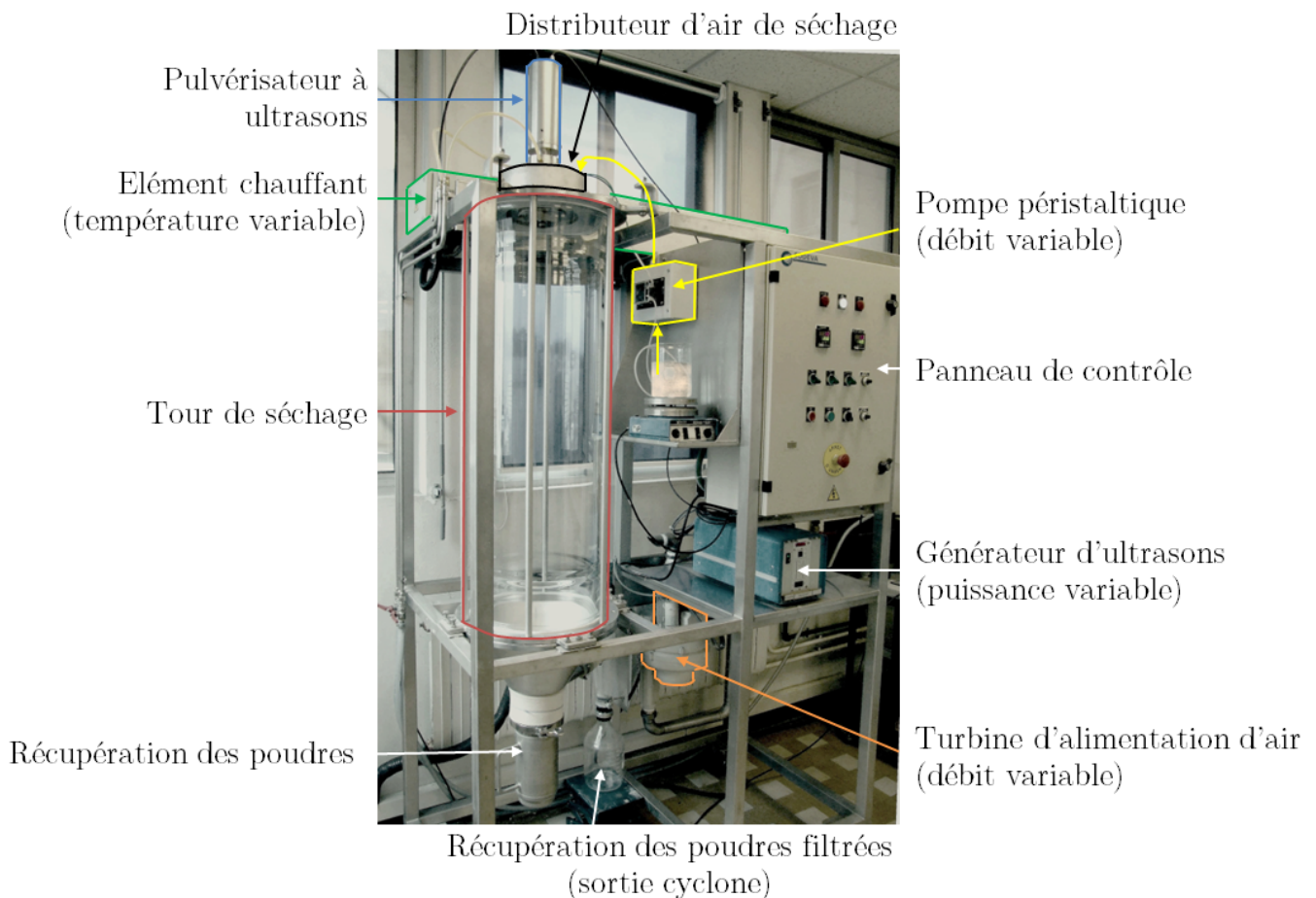


Figure 2.1 – Présentation générale de l'atomiseur ATSELAB en configuration initiale V1

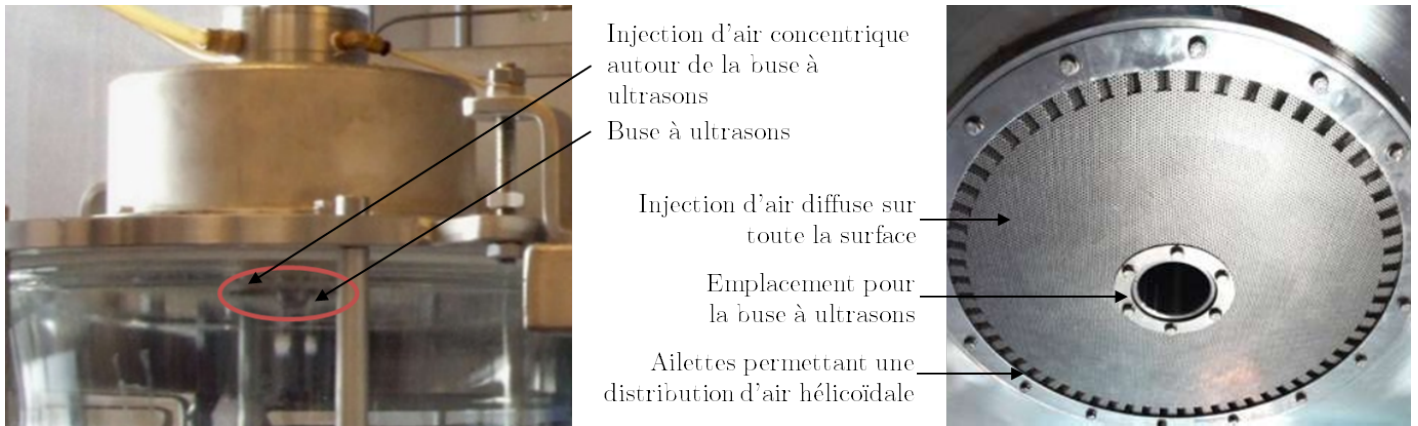


Figure 2.2 – Présentation des deux diffuseurs d'air intégrés à l'atomiseur au cours de cette thèse. A gauche : diffuseur d'air original intégré à la configuration d'atomiseur V1 ; à droite : diffuseur d'air à flux laminaire intégré à la configuration d'atomiseur V2



Figure 2.3 – Détail de la partie haute de l'atomiseur en configuration V2

Plusieurs diamètres de tuyaux d'acheminement de la suspension ont été employés afin de maîtriser le débit d'arrivée de celle-ci dans la buse d'atomisation. Les mesures de débit réalisées sont présentées sur la figure 2.4.

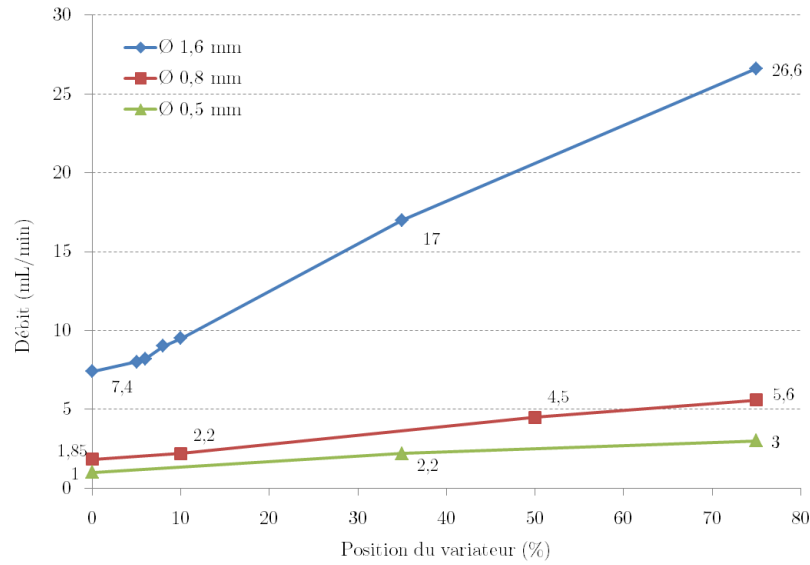


Figure 2.4 – Mesures de débit de suspension de la pompe péristaltique de l’atomiseur pour différents tuyaux d’acheminement utilisés en fonction de la position du variateur de la pompe péristaltique

2.1.3 Caractérisation générale des poudres

La distribution de taille des poudres élaborées par spray drying a été mesurée avec un granulomètre Laser Horiba LA-950V2 en voie sèche. En effet, compte tenu du caractère aggloméré des poudres élaborées par spray-drying, le mode d’analyse en voie liquide n’est pas adapté car les granules risqueraient de se désagréger au cours de l’analyse, renvoyant ainsi les tailles de particules céramiques initiales plutôt que la taille des granules agglomérés.

L’indice de réfraction utilisé est $n = 1,7675$ [90] et correspond à la longueur d’onde utilisée en voie sèche sur cet appareil (650nm). Toutes les distributions granulométriques sont présentées en volume. Les tailles de particules sont exprimées en diamètres équivalents : on considère donc la plus grande longueur mesurée lors de la diffraction laser comme le diamètre d’une particule sphérique. Les distributions des différentes poudres sont comparées d’après les valeurs de leur premier et neuvième déciles d_{10} et d_{90} ainsi que par leur diamètre médian d_{50} . La largeur des distributions granulométriques, le *span*, est évaluée d’après l’équation (2.1) :

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (2.1)$$

Les observations des poudres atomisées ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage Zeiss 962 DSM sur des granules bruts saupoudrés sur une platine pour les observations globales ou enrobés de résine puis polis pour les observations en coupe. Ce microscope est équipé de détecteurs d’électrons secondaires (SE), d’électrons rétrodiffusés (BSE) et d’une sonde EDS (analyse dispersive en énergie), permettant respectivement d’obtenir des images en relief, en contraste chimique et des spectres d’analyse des éléments chimiques en présence dans l’échantillon.

Les masses volumiques tapées et versées (libres) ont été mesurées selon les normes MPIF 46 et 04 [91], toutes deux sur des sections granulométriques de poudre de 50-100 μm (sauf mention contraire spécifiée au chapitre 6). L’opération consiste à peser la quantité de poudre présente dans une cellule normalisée de 25 cm^3 après écoulement libre depuis l’entonnoir de Hall pour la masse volumique versée. La masse volumique tapée, pour laquelle l’appareil recommandé par la norme n’était pas disponible, a consisté à faire écouler la poudre de l’entonnoir vers cette même cellule normalisée en ajoutant un tube pour réhausser celle-ci. Ainsi,

le surplus de poudre présent dans le tube au dessus de la cellule descend dans celle-ci lorsque la poudre se tasse. Le tassement de la poudre a été effectué en tapant le fond de la cellule sur une surface dure à la main. Afin de s'assurer d'avoir atteint la compression maximale de la poudre, la poudre a été tapée 200 fois pour chaque mesure.

La densité des granules a été déterminée grâce à l'équation (2.2), avec ρ_t la masse volumique tapée mesurée (g/cm^3), ρ_{th} la masse volumique théorique et C_{max} le taux maximal de compression de sphères monodisperses et incompressibles, égal à 0,74.

$$d_{granule} = \frac{\rho_t}{\rho_{th} * C_{max}} \quad (2.2)$$

La masse volumique théorique des poudres d'alumines a été établie, d'après la densité théorique maximale de l'alumine- α employée pour leur élaboration, à $3,95 g/cm^3$. La masse volumique théorique ρ_{th} du mélange eutectique ($4,46 g/cm^3$) a été déterminée selon une loi de mélanges (équation (2.3)) et d'après la fraction volumique de chaque constituant. Les fractions volumiques vf ont été calculées d'après les fractions molaires respectives de 65 - 16 -19 %mol respectivement pour Al_2O_3 , Y_2O_3 et ZrO_2 [92]. Les fractions massiques correspondantes sont de 53, 28 et 18 % et les masses volumiques théoriques ρ_{th} de 3,95, 5,01 et $5,68 g/cm^3$ respectivement pour Al_2O_3 , Y_2O_3 et ZrO_2 . L'effet d'un éventuel ajout de dopant est négligeable sur la densité du mélange.

$$\rho_{th_{Eutec}} = vf_{Al_2O_3} \cdot \rho_{th_{Al_2O_3}} + vf_{Y_2O_3} \cdot \rho_{th_{Y_2O_3}} + vf_{ZrO_2} \cdot \rho_{th_{ZrO_2}} = 4,46 g/cm^3 \quad (2.3)$$

2.2 Coulabilité des poudres

Après atomisation et analyse granulométrique, les poudres ont été tamisées pour éliminer les particules plus petites que $50 \mu m$ et plus grosses que $100 \mu m$, qui ne sont pas compatibles avec le procédé de fabrication additive CLAD. La coulabilité des poudres a été évaluée grâce à un entonnoir de Hall d'après la norme ISO 4490. L'opération consiste à mesurer le temps d'écoulement de 50 g de poudre dans l'entonnoir en laiton, dont le format est normalisé, et est présenté en figure 2.5.

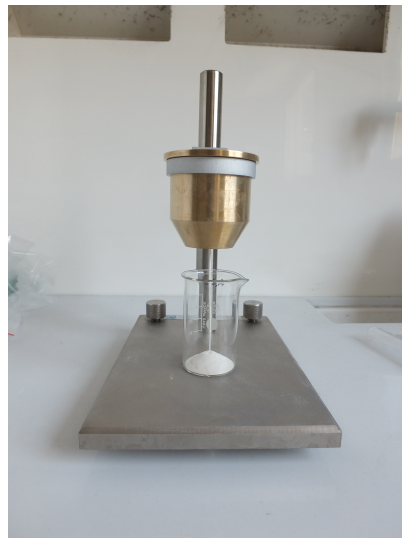


Figure 2.5 – Essai de caractérisation de la coulabilité des poudres par entonnoir de Hall

Les indices de Carr et de Hausner (respectivement C_i et H_i) ont été calculés selon la norme ASTM 6393 [93], [65] comme indiqué par les équations (2.4) et (2.5), avec ρ_t la masse volumique tapée et ρ_b la masse volumique versée, toutes deux en g/cm^3 .

$$C_i = \frac{\rho_t - \rho_b}{\rho_t} * 100 \quad (2.4)$$

$$H_i = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (2.5)$$

Pour les modèles d'évaluation de la coulabilité qui prennent en compte le diamètre médian des poudres (modèles de Beverloo, Woodcock ou Gregory et Fedler présentés aux chapitres 1 et 4, le diamètre médian après tamisage sur la section 50-100 μm a été évalué à partir des analyses granulométriques précédemment réalisées sur les poudres non tamisées. Cette évaluation a consisté à déterminer, sur la courbe de distribution granulométrique des poudres non tamisées, le diamètre correspondant à au moins la moitié des particules analysées dans la section 50-100 μm uniquement. La figure 2.6 illustre cette méthode ; la valeur de diamètre obtenue a été arrondie à la classe déterminée par le granulomètre laser près. Ce diamètre médian est appelé $d_{50\text{tamisé}}$.

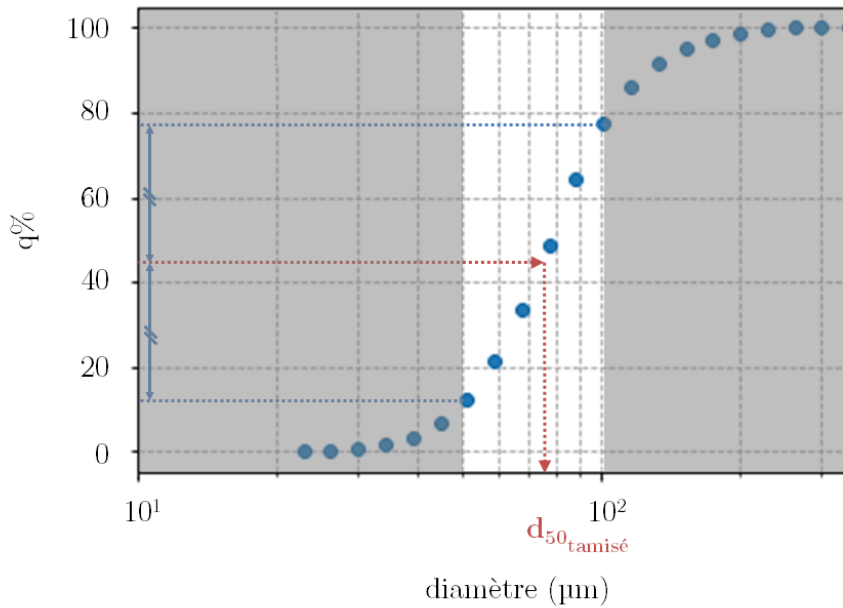


Figure 2.6 – Détermination numérique du diamètre médian d'un lot de poudre sur la section tamisée 50-100 μm $d_{50\text{tamisé}}$ d'après l'analyse de distribution granulométrique cumulée (q%) réalisée sur une poudre non tamisée.

2.3 Dopage de céramiques pour augmenter leur absorption à 1 μm

2.3.1 Préparation des plaques frittées dopées pour caractérisation en réflexion diffuse et essais de fusion laser

L'absorption du matériau a été investiguée sur des plaques frittées de matériaux purs (alumine et eutectique) et dopés. Les poudres nécessaires à la préparation de chaque type d'échantillons ayant été pesées dans les proportions stoechiométriques (y compris les dopants lorsque nécessaire), le mélange de poudres a été fritté sous charge dans un moule en graphite, protégé par des feuilles de graphite Papyex®, de manière à obtenir des plaques denses d'environ 3 mm d'épaisseur. Le cycle de frittage employé correspond à une montée en température de 5 °C par minute, puis un palier de 2h à une température de 1550 °C pour l'alumine et le mélange eutectique. Enfin, la descente en température s'effectue selon une rampe de 5 °C par minute jusqu'à environ 800 °C, température à laquelle la vitesse de refroidissement naturelle du four est appliquée jusqu'à la température ambiante. L'intégralité du pressage s'effectue sous atmosphère d'argon (1 bar); une pression de 30 MPa a été appliquée dès le début de la montée en température et jusqu'à la fin du palier.

Les plaques ont ensuite subi un traitement thermique à 900 °C sous air pour éliminer toute trace des feuilles en graphite.

La densité relative des plaques a été mesurée supérieure à 98% (méthode de la poussée d'Archimède).

La méthode de calcul des concentrations en dopants est détaillée par l'équation (2.6).

$$Cv_d = \frac{n \cdot f_{mol}}{M_c / \rho_c} \quad (2.6)$$

Avec :

Cv_d : concentration volumique d'ion dopant dans le mélange céramique (mol/cm^3)

n : quantité d'ion dopant dans une mole de composé dopant employé (mol)

f_{mol} : fraction molaire de composé dopant dans le composé céramique

M_c : masse molaire du composé céramique (Al_2O_3 ou AYZ) (g/mol)

ρ_c : masse volumique du composé céramique (Al_2O_3 ou AYZ) (g/cm^3)

La raison du choix de réaliser les analyses sur des plaques frittées plutôt que des poudres est double : tout d'abord, certains dopants nécessitent de réagir avec le matériau dopé pour améliorer efficacement l'absorption laser de manière homogène dans la matière. Ces réactions sont ainsi susceptibles d'intervenir au cours du frittage haute température des plaques tandis qu'il est plus compliqué de faire intervenir une telle réaction sur des poudres mises en forme.

Lors de la fabrication additive, le passage des poudres dans le faisceau laser se chargera de faire intervenir ces réactions de manière extrêmement rapide, juste avant, voire pendant, la fusion des poudres. Enfin, les niveaux d'absorption des poudres sont bien plus faibles du fait de la grande porosité qui existe entre les grains. Ainsi, l'incertitude de caractérisation sur ce type d'échantillon est plus importante et ne reflète pas l'état du matériau au cours du procédé de fabrication additive CLAD.

2.3.2 Caractérisations en réflexion diffuse

La détermination de l'absorption laser des plaques pures et dopées a été réalisée sur un spectrophotomètre Cary 6000i équipé d'une sphère intégrante. La figure 2.7 présente schématiquement cette technique. Elle consiste à focaliser un faisceau laser sur l'échantillon à caractériser ; le faisceau est alors réfléchi de façon

diffuse (dans toutes les directions) par la surface de l'échantillon. La sphère intégrante permet de canaliser ce faisceau en direction du détecteur, qui enregistre la quantité d'énergie réfléchie par l'échantillon.

Les différents spectres ont été acquis en taux de lumière réfléchi par la sphère intégrante par rapport à la quantité de lumière émise (mode R%). Ce mode d'acquisition est en effet le plus précis, car il ne fait appel à aucun calcul d'approximation. Les spectres acquis sont directement liés à l'acquisition du détecteur au cours de la mesure. La transmission des échantillons a été considérée comme nulle car ceux-ci présentent une épaisseur suffisante, supérieure à 2 mm, et leur caractère fritté favorise l'opacité [24]. Enfin, l'absorption réelle de l'échantillon à une longueur d'onde donnée a été évaluée d'après les équations (2.7) et (2.8) :

$$R + T + A = 1 \quad \text{et} \quad T = 0 \quad (2.7)$$

$$A = 1 - R \quad (2.8)$$

Avec :

R : réflexion

T : transmission

A : absorption

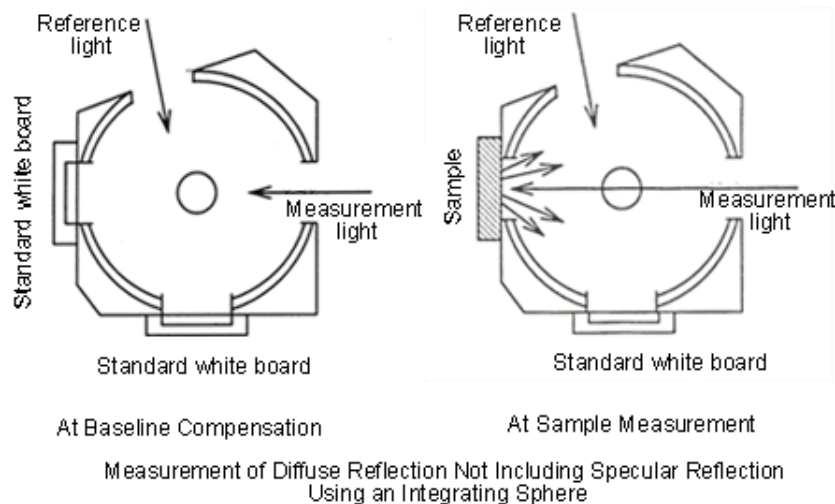


Figure 2.7 – Schéma de principe des techniques d'analyses en réflexion diffuse par sphère intégrante d'après [94]

2.3.3 Caractérisations par microscopie électronique

Les analyses réalisées sur les zones fondues laser des différentes compositions dopées présentées au chapitre 7 ont été réalisées sur un microscope Zeiss Gemini à canon FEG (*Field Electron Gun*), permettant d'acquérir des images à des grossissements importants, et équipé de détecteurs SE, BSE et EDS. Enfin, la quantification des différents éléments a été réalisée sur un microscope MERLIN par EDS et WDS avec témoins de manière à déterminer le plus précisément possible la composition des phases et la localisation du dopant dans la structure. Cette analyse a été effectuée sur la composition la plus intéressante. Cinq acquisitions spectrales ont été réalisées pour chacune des trois phases en présence dans la microstructure eutectique avant de déterminer la composition moyenne de chaque phase.

2.4 Développement de la fabrication additive par CLAD céramique

2.4.1 Eléments du banc de fabrication CLAD céramique

La campagne d'essais CLAD a été réalisée à IREPA LASER sur l'installation Varilas présentée en figure 2.8, a). Il s'agit d'une installation de laboratoire composée d'une table X/Y et d'un laser continu Yb :YAG de 6kW dont la longueur d'onde d'émission est de 1,06 μm ; la taille de spot est de 1,2 mm de diamètre (profil top-hat). La buse laser est fixée selon l'axe z de l'installation. L'arrivée de poudre au sein du faisceau laser se fait grâce à une buse latérale, dans laquelle circule un gaz porteur qui aide à l'acheminement de la poudre depuis le distributeur jusqu'à la zone de fabrication. Tous les essais ont été mis en oeuvre sur des substrats pré-frittés réalisés au cours de cette thèse. Les poudres élaborées au cours de ces travaux par spray drying ont été utilisées comme matière première.

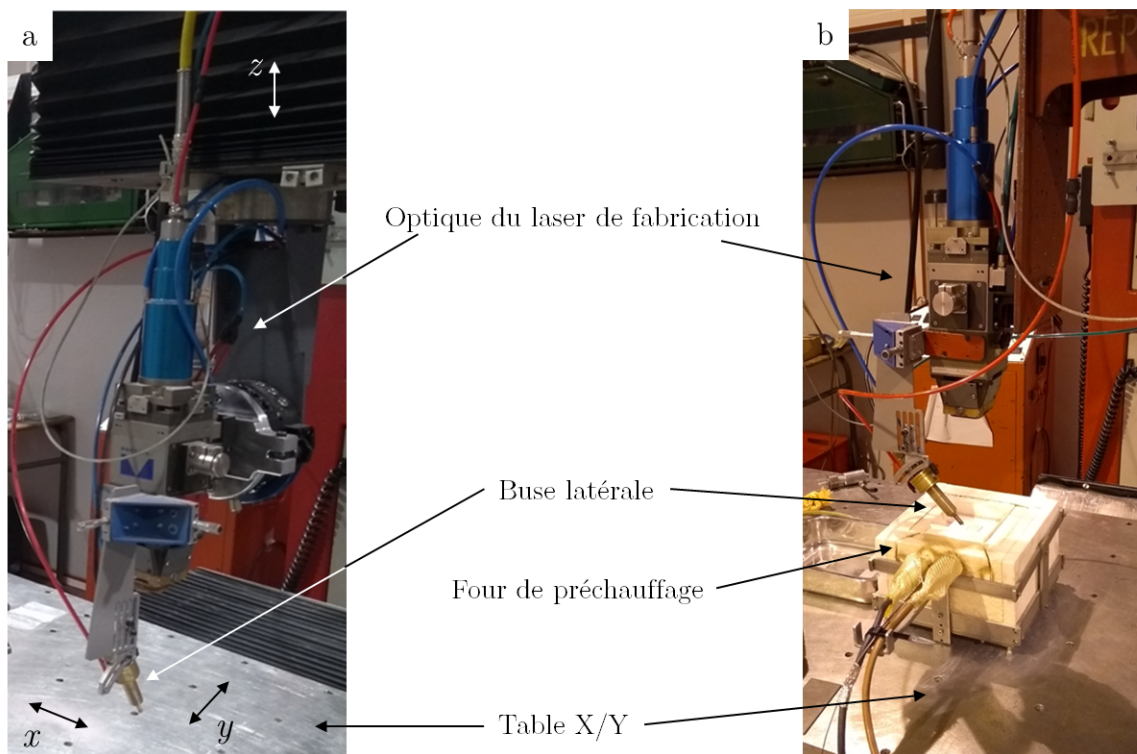


Figure 2.8 – Configuration de l'installation Varilas a) : configuration originale avec la buse latérale ; b) : installation Varilas additionnée du four de préchauffage des substrats au cours de la fabrication

L'installation a été modifiée au fur et à mesure de l'adaptation du procédé CLAD aux matériaux céramiques. Dans un premier temps, un four résistif permettant de préchauffer le substrat à une température maximale de 450 °C a été mis en place sous la tête laser, de manière à ce que la construction des pièces se fasse directement sur le four. La figure 2.8, b) présente la configuration du four sur la table Varilas.

Le four résistif utilisé a été fabriqué sur mesure au sein de l'ONERA. En effet, le panel de systèmes de chauffage existants chez les différents fournisseurs s'est avéré en général inadapté à notre problématique, qui nécessite un dispositif de chauffage ouvert, ne risquant pas d'endommager la buse CLAD et qui puisse supporter la présence de grandes quantités de poudres. L'élément chauffant se compose d'un fil résistif de Kanthal (alliage fer-chrome-aluminium), suffisamment souple pour être formé à la main, et capable de supporter des températures de fonctionnement jusqu'à 1400 °C sous atmosphère oxydante. Cet élément chauffant a été entouré de plaques isolantes en fibres de verre de manière à confiner la température vers la sole où sont placés les substrats à préchauffer. Enfin, la sole, posée juste au dessus de l'élément chauffant, est

composée d'une fine couche de matériau composite à matrice céramique alumine-alumine. Le détail du four est présenté en figure 2.9. En dépit de la température de fonctionnement élevée de l'élément chauffant, ce four n'a pas permis de préchauffer les substrats à plus de 450 ° C en raison d'importantes pertes thermiques par rayonnement.

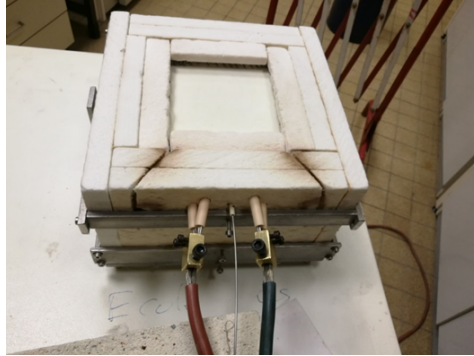


Figure 2.9 – Détail du four résistif réalisé à l'ONERA

Une deuxième étape de l'amélioration du procédé CLAD pour les matériaux céramiques a nécessité un préchauffage des substrats supérieur à la température maximale du four résistif. L'installation a donc été additionnée, en plus du four, d'un laser scanner continu fibré émettant à 1,07 μm (modèle Raylase Super-scan IIe). Le diamètre du spot est de 200 μm , la vitesse de lasage a été réglée à 600 mm/s. L'installation équipée du laser scanner est illustré en figure 2.10.

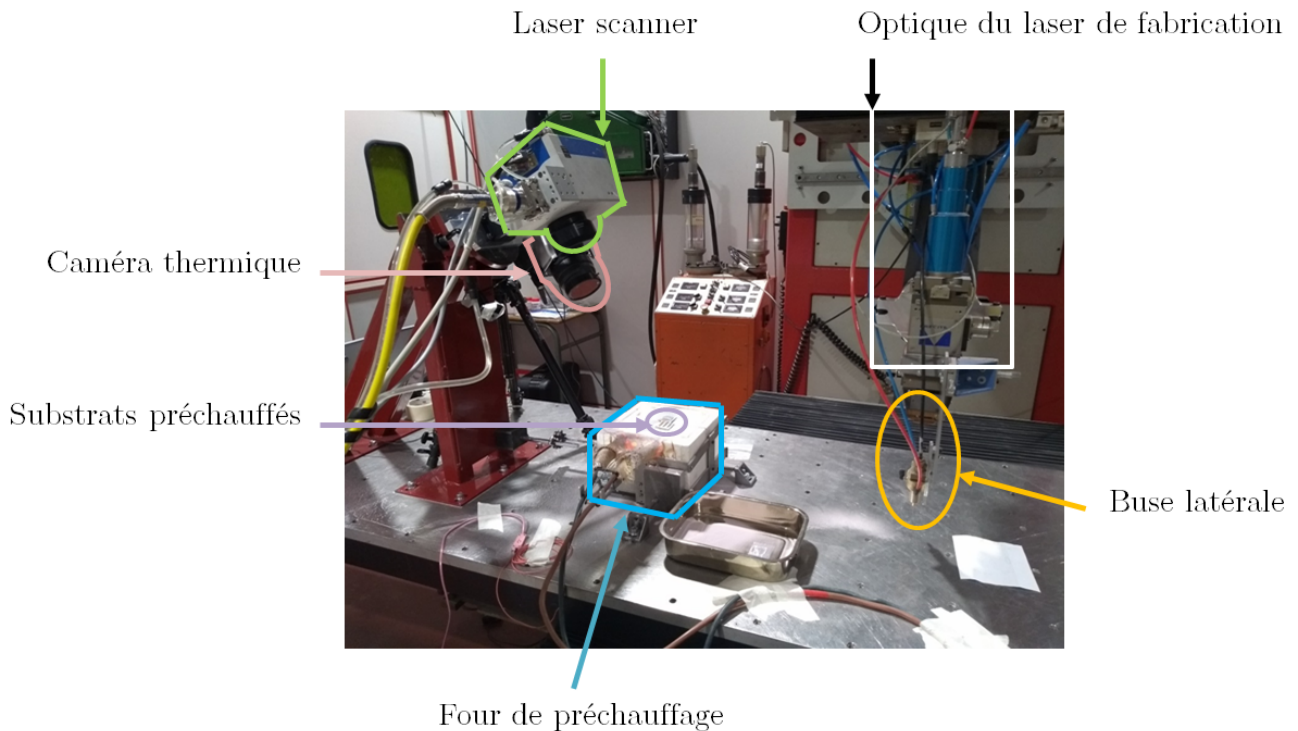


Figure 2.10 – Vue d'ensemble de l'installation Varilas implémentée d'un four de préchauffage et d'un laser secondaire pour le développement du CLAD céramique

La prospection des différents dispositifs de chauffage, leur mise en place sur l'installation ainsi que les phases de réglages ont été réalisées par Damien Choron à IREPA LASER.

Enfin, l'installation a été instrumentée d'une caméra thermique Thermo Tracer TH9100MR/WR (NIPPON AVIONICS CO.). Celle-ci, dont la plage de mesure se situe entre 8 et 14 μm , a été choisie car sa bande spectrale de mesure n'interfère pas avec les longueurs d'ondes des lasers employés (1,06 - 1,07 μm).

Malgré des mesures d'émissivité thermique du matériau eutectique dopé sous forme de plaque frittée (identique à celle des substrats utilisés lors de la fabrication additive), la caméra n'a pas pu être finement réglée pour obtenir une mesure de température quantitative. Néanmoins, la décision a été prise de continuer à acquérir des spectres thermiques au cours des essais CLAD céramiques. Deux objectifs étaient visés : dans un premier temps, la comparaison des conditions thermiques de fabrication de manière *qualitative* représente une indication supplémentaire non négligeable pour les premières étapes de développement de ce procédé. Dans un second temps, un post-traitement ultérieur pourra être réalisé à partir de ces spectres afin de recalibrer les données acquises au cours de la fabrication. Ce travail de post-traitement n'a pas pu être réalisé au cours de cette thèse mais reste néanmoins possible dans le cadre d'une poursuite future du projet.

2.4.2 Matériaux employés

2.4.2.1 Poudre céramique

La poudre céramique spray-dryée réalisée au chapitre 3 et choisie pour sa coulabilité adaptée au procédé au chapitre 4 a été utilisée en tant que matière première pour la fabrication additive CLAD céramique sur le banc Varilas. Cette poudre a été préalablement tamisée de façon à retirer les particules de taille inférieure à 50 μm ; en effet, celles-ci ont tendance à coller aux parois des buses de fabrication et risquent ainsi de colmater l'espace de convoyage de la poudre. Les particules supérieures à 100 μm ont également été retirées de façon à éviter le colmatage de la buse si plusieurs grosses particules passaient en même temps dans le cône, dont l'espace dédié au convoyage de la poudre est inférieur à 1 mm.

Avant d'être utilisées en tant que matière première, ces poudres, contenant encore du dispersant organique après le spray-dring, ont été déliantées au cours d'un traitement thermique sous air à 900 °C. Elles ont également bénéficié d'un étuvage de plusieurs heures à 130°C, de manière à éliminer un maximum d'humidité au sein des granules, avant d'être stockées dans des pots en minimisant la présence d'air à l'intérieur de ceux-ci.

2.4.2.2 Substrats de fabrication

Les substrats céramiques consistent en des plaques-supports qui sont le point de départ de la fabrication. Les substrats utilisés ont été réalisés par pressage à chaud au cours de cette thèse. La composition chimique des substrats est identique à celle des poudres employées : alumine pure ou mélange eutectique AYZ.

Les poudres commerciales, pesées en proportions adéquates, ont été mélangées à sec dans un mélangeur tridimensionnel en présence de billes d'alumine pour casser d'éventuels agglomérats. Après mélange, les poudres ont été tamisées grossièrement de manière à retirer les billes et à casser les plus gros agglomérats.

Pour permettre le frittage des plaques à haute température au sein de fours graphite, le pressage à chaud a été réalisé sous atmosphère neutre (argon). Un moule composé d'une embase, de deux pistons et de plusieurs segments en graphite a été protégé d'une épaisseur de papier carbone (Papyex) pliée en forme de réservoir, avant de recevoir la poudre.

Tout comme pour les plaques frittées élaborées pour les essais de réflexion diffuse (voir partie 2.3 et chapitre 5), l'intégralité du pressage s'effectue sous atmosphère argon ; afin d'assurer un frittage dense et rapide des plaques, une pression de 30 MPa a été appliquée dès le début de la montée en température et jusqu'à la fin du palier. Le cycle de frittage employé correspond à une montée en température de 5 °C par minute, puis d'un palier de 2h à une température de 1550 °C. Enfin, la descente en température

s'effectue selon une rampe de 5 ° C par minute jusqu'à environ 800 ° C, température à laquelle la vitesse de refroidissement naturelle du four est appliquée jusqu'à la température ambiante.

La densité relative des plaques a été mesurée supérieure à 98% (méthode de la poussée d'Archimède).

2.5 Caractérisation des matériaux imprimés par CLAD céramique

Les éprouvettes réalisées par procédé CLAD ont été caractérisées de manière à comprendre l'influence des paramètres de fabrication sur l'état du matériau obtenu. Ainsi, la régularité géométrique, la présence de pores, les microstructures et les caractéristiques mécaniques de ces matériaux ont été étudiées.

L'étude de la régularité géométrique des murs réalisés s'est reposée sur la mesure de la hauteur et de la largeur des murs sur toute leur longueur.

2.5.1 Caractérisations microstructurales

Les observations micrographiques ont été réalisées sur le même microscope Zeiss 962 (filament tungstène) que pour les observations des poudres.

Au début de l'étude, les substrats sur lesquels ont été réalisés les cordons de fusion ont dû être enrobés de résine époxy puis découpés dans le sens orthogonal à celui des cordons. En effet, les premiers cordons réalisés n'étaient pas suffisamment robustes pour supporter les contraintes lors de la découpe. Celle-ci s'est ainsi effectuée en conservant l'interface cordon / substrat, et de façon à passer au milieu de la longueur des cordons réalisés. La caractérisation du centre des cordons permet de s'affranchir des effets de bords en début et en fin de cordon, qui sont importants lorsque la vitesse de balayage du laser change ou que celui-ci réalise plusieurs fusions superposées. Ce mode d'analyse a été conservé pour les murs construits au fur et à mesure de l'étude; ainsi, toutes les microstructures ont été étudiées dans le plan orthogonal au plan de fabrication et longitudinal à la direction de lasage.

2.5.2 Evaluation du taux de porosité surfacique dans les microstructures observées

Certains murs élaborés par CLAD céramique ont bénéficié d'une analyse par traitement d'images visant à étudier leur taux de porosité.

Cette analyse, effectuée avec le logiciel ImageJ, a consisté à binariser les images obtenues et à appliquer l'outil "*particle analysis*", permettant de discerner les géométries correspondant aux pores présents dans les murs et d'en mesurer la surface. Cet outil numérote les pores mesurés du coin en haut à gauche de l'image au coin en bas à droite. Une attention particulière a été portée à la limite de numérotation des pores entre la zone fondue et le substrat. Un post-traitement des données obtenues a permis de ne conserver que la surface des pores présents dans la zone fondue.

La surface totale de la zone fondue a ensuite été tracée puis mesurée, toujours avec le logiciel ImageJ, dans l'objectif de comparer la surface de pores avec la surface totale de chaque cordon analysé.

2.5.3 Caractérisations mécaniques par essais d'indentation

2.5.3.1 Nano-indentation instrumentée à faible charge : dureté et module d'Young

Les essais ont été réalisés sur une machine de nano-indentation développée à l'ONERAⁱⁱ. L'instrumentation en capteurs capacitifs permet de mesurer le déplacement de l'indenteur au cours de l'essai. Un grand soin aura été pris lors de la préparation de l'échantillon : celui-ci a été placé dans une pince métallique spécifique, dont la surface est affleurante à celle de l'échantillon. Le polissage miroir (jusqu'à 1/4 de μm) a été effectué sur la pince contenant l'échantillon, de manière à s'assurer de l'affleurement de l'échantillon à

ii. machine développée par Bruno Passilly

la surface de la pince. En effet, le capteur capacitif effectue la mesure de la distance indenteur-échantillon sur la pince au cours de l'essai d'indentation.

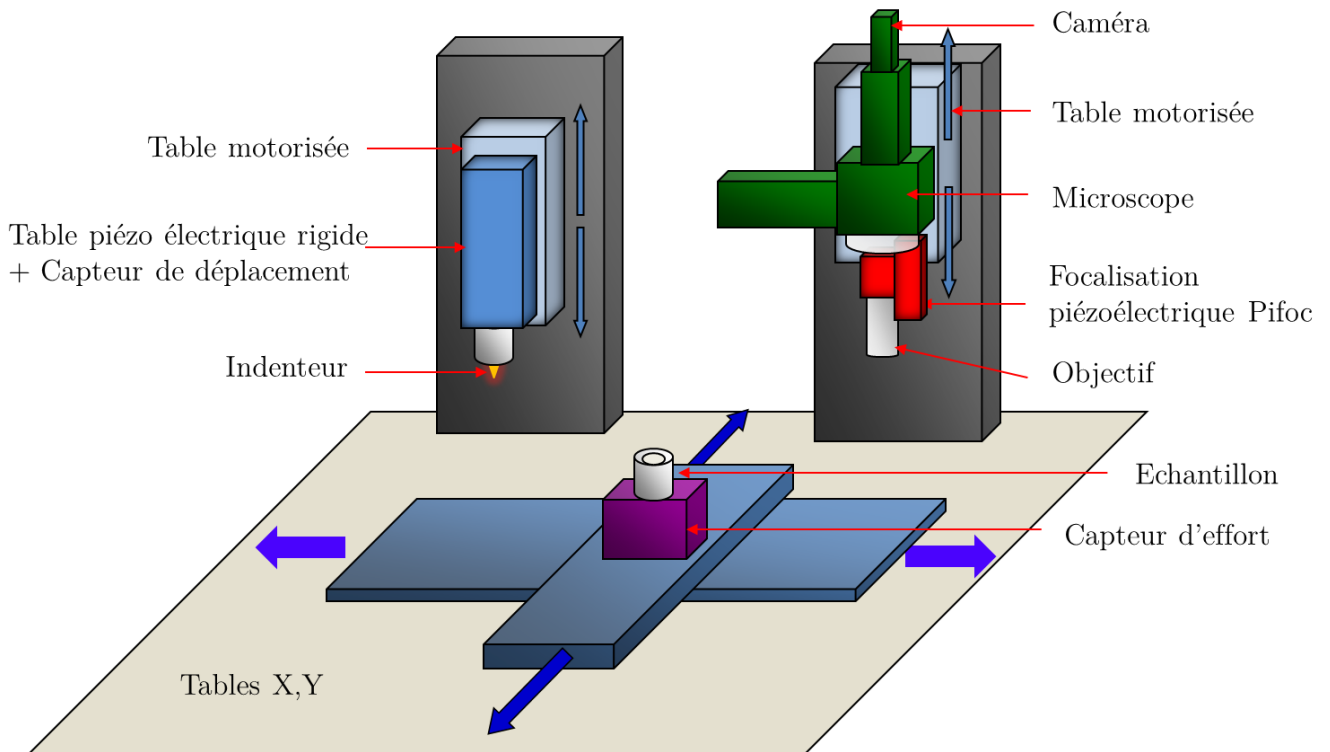


Figure 2.11 – Schéma de principe de la machine de nano-indentation instrumentée développée à l'ONERA [95]

Le relevé de déplacement de l'indenteur au cours de la mesure permet de calculer le module d'Young en prenant en compte l'effet de *sink-in* traditionnellement constaté lors de l'enfoncement de l'indenteur sur les matériaux durs et fragiles, au comportement purement élastique, par opposition au phénomène de *pile-up* classiquement observé sur les matériaux mous ou ductiles. Ces deux phénomènes sont illustrés en figure 2.12.

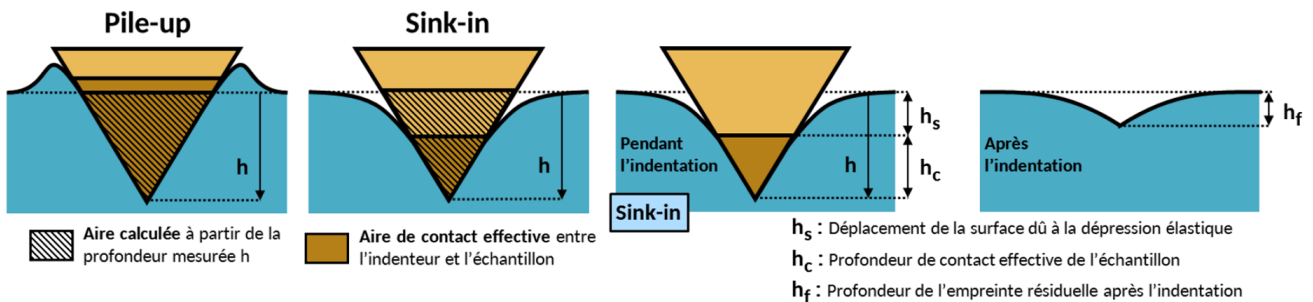


Figure 2.12 – Schéma descriptif des effets de *sink-in* et de *pile-up* qui peuvent intervenir lors des essais de nano-indentation et détail du calcul du déplacement de l'indenteur lors du *sink-in* selon le modèle d'Oliver and Pharr (d'après [96])

Le phénomène de *sink-in*, couramment constaté sur les matériaux durs, a été pris en compte pour le calcul du module d'Young d'après le modèle de Oliver and Pharr présenté dans les équations (2.9) à (2.12) [97].

$$A_{p_{max}} = 4 \tan^2 \theta \left(h_{max} - \epsilon \frac{F_{max}}{S_{IT}} \right)^2 \quad (2.9)$$

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_{p_{max}}} \quad (2.10)$$

$$E_r = \frac{S_{IT}}{\left(\frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \right) \sqrt{A_{p_{max}}}} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{IT}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.12)$$

Avec :

Grandeurs mesurées :

h_{max} : Déplacement maximal de l'indenteur mesuré au cours de l'essai (μm)

F_{max} : Force maximale appliquée par l'indenteur au cours de l'essai (mN)

Grandeurs calculées :

$A_{p_{max}}$: Aire de contact projetée de l'empreinte réalisée par l'indenteur à charge maximale (μm^2)

S_{IT} : Rigidité mesurée de l'échantillon (mN/ μm), qui correspond à la pente de la courbe charge-déplacement lors de la décharge de l'indenteur

H_{IT} : Dureté mesurée de l'échantillon (GPa)

E_r : Module d'Young réduit du matériau considéré (GPa)

E_{IT} : Module d'Young du matériau considéré (GPa)

Constantes liées à l'indenteur :

θ : Angle de la pyramide que représente l'indenteur, ici 68° pour une pointe Vickers

ϵ : Coefficient relatif à la géométrie de la pointe, ici 0,727 pour une pointe Vickers

β : Coefficient relatif à la géométrie de la pointe, ici 1,012 pour une pointe Vickers

ν_i : Coefficient de poisson de l'indenteur (= 0,2)

E_i : Module d'Young de l'indenteur (=1140 GPa)

Et :

ν : Coefficient de poisson du matériau considéré (= 0,27)

Les déplacements relevés au cours des mesures se sont avérés très faibles. Ainsi, la limite de précision du capteur capacitif, de l'ordre de 0,3 μm , a engendré des incertitudes de mesures importantes sur l'évaluation du module d'Young (voir partie 7.2.1).

2.5.3.2 Micro-indentation à forte charge : dureté et ténacité

Les essais ont été réalisés sur un microduromètre Buehler Omnimet. La charge appliquée au cours de l'essai peut aller de 1 à 30 N, et sont ainsi suffisantes pour obtenir la fissuration du matériau. Le microduromètre détermine automatiquement la dureté du matériau en fonction de la charge appliquée et de la résistance rencontrée.

La ténacité a été déterminée par mesure de la longueur des fissures obtenues après indentation et suivant les travaux d'Evans et Charles, pour les modes de fissuration de Palmqvist (équation (2.13)) et Half-penny (équation (2.14)).

$$K_C = 0,012.E^{0,4}.P^{0,6}.a^{-0,7}.(c/a)^{-1/2} \quad \text{type P} \quad (2.13)$$

$$K_C = 0,0824P.c^{-3/2} \quad \text{type M} \quad (2.14)$$

Avec :

K_C : Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$)

E : Module d'Young (MPa)

P : Charge appliquée (g_f)

a : demi-diagonale de l'empreinte (μm)

c : longueur de fissure, mesurée à partir du centre de l'empreinte (μm)

Chapitre 3

Elaboration de poudres céramiques compatibles avec le procédé CLAD

Sommaire

3.1	Développement de suspensions compatibles avec le procédé de spray-drying . . .	76
3.1.1	Formulation des suspensions	76
3.1.2	Caractérisation des suspensions	79
3.2	Etude paramétrique du procédé de spray drying	83
3.2.1	Alumine	83
3.2.2	Eutectique AYZ	85
3.3	Caractérisation des poudres atomisées	86
3.3.1	Morphologie et texture	86
3.3.2	Distribution granulométrique	90
3.3.3	Densité	92
3.4	Conclusion	93

La poudre céramique utilisée comme matière première lors du procédé CLAD doit remplir plusieurs critères pour être compatible avec celui-ci. Parmi ces critères, on peut citer la taille des poudres : en effet, la configuration des buses CLAD n'autorise que de faibles espaces (quelques millimètres) pour le convoyage de la poudre. Les particules les plus larges doivent ainsi être inférieures à 100 micromètres pour éviter tout risque de blocage dans les buses. De plus, il est généralement admis que les particules fines ont tendance à s'agglomérer en raison de forces d'interaction inter-particules plus importantes que l'effet de la gravité ([16]). Les poudres employées par IREPA LASER pour la fabrication additive métallique par procédé CLAD sont ainsi limitées à des distributions granulométriques de 50 à 100 μm . Ces critères ont donc été repris lors de cette thèse comme point de départ pour l'adaptation du procédé CLAD aux matériaux céramiques.

Devant le peu d'offres commerciales proposant des poudres céramiques adaptées à la fabrication additive, il a été décidé d'élaborer celles-ci par le procédé de spray-drying. Ce procédé permet en effet l'obtention de granules de poudres sphériques, dont la taille est également maîtrisable, dans une certaine mesure, grâce aux paramètres du procédé. L'objectif était ainsi de pouvoir moduler les caractéristiques des poudres élaborées au fur et à mesure de l'étude jusqu'à obtenir une matière première utilisable en fabrication additive par CLAD. Enfin, l'élaboration par spray-drying permet également d'adapter la composition chimique des poudres obtenues, notamment par l'ajout d'additifs visant à améliorer l'absorption laser (voir chapitre 1).

Dans un premier temps, il a été nécessaire de développer une suspension céramique compatible avec le procédé de spray-drying. Dans un second temps, une étude paramétrique de ce procédé a été réalisée de manière à maîtriser l'élaboration des poudres, qui ont ensuite été caractérisées en termes de distribution

granulométrique, de morphologie, de texture et de densité. L'élaboration a enfin été optimisée pour remplir les caractéristiques requises par le procédé CLAD.

Ces travaux ont été réalisés sur des compositions d'alumine pure, de composé ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AYZ) et de composé ternaire AYZ additionné d'un dopant visant à améliorer l'absorption laser lors de la fabrication par CLAD (voir chapitre 1).

3.1 Développement de suspensions compatibles avec le procédé de spray-drying

3.1.1 Formulation des suspensions

3.1.1.1 Alumine

Dans un premier temps, le travail a consisté à développer des suspensions d'alumine- α pure (SM8 Baikowski, $d_{50}=0,3 \mu\text{m}$), à fort taux de charges. En effet, un taux de charge élevé favorise la formation de granules denses par atomisation-séchage [47], l'hypothèse étant qu'une haute densité des granules permettrait d'atteindre une meilleure coulabilité de la poudre produite. Dans le même temps, les suspensions doivent être compatibles avec les exigences du procédé de spray-drying, c'est-à-dire avec une viscosité relativement faible (voir partie 3.1.2.2). Pour assurer à la fois un fort taux de charge et une faible viscosité des suspensions, l'état de dispersion des barbotines doit être finement maîtrisé ; une bibliographie ciblée a ainsi permis de retenir l'étude de deux systèmes dispersants, comme illustré en figure 3.1 :

- Des solutions acides ($\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$), qui favorisent l'obtention de sphérules pleines [57, 98]. La solution acide a d'abord été réalisée par double dilution d'acide nitrique dans de l'eau déionisée, puis, après contrôle du pH, la quantité adéquate de poudre d'alumine a été ajoutée progressivement. Le pH initial de la solution a été varié de 0,8 à 1 pour étudier son influence sur la dispersion finale.
- Un dispersant organique (Darvan C-N : polyméthacrylate d'ammonium)[49]. La quantité adéquate de dispersant, indiquée en pourcentage par rapport à la masse de poudre (%TMS : Taux de Matière Sèche), a été ajoutée dans le volume approprié d'eau déionisée. Après quelques minutes d'homogénéisation sur un mélangeur à rouleaux, la poudre d'alumine a été ajoutée progressivement.

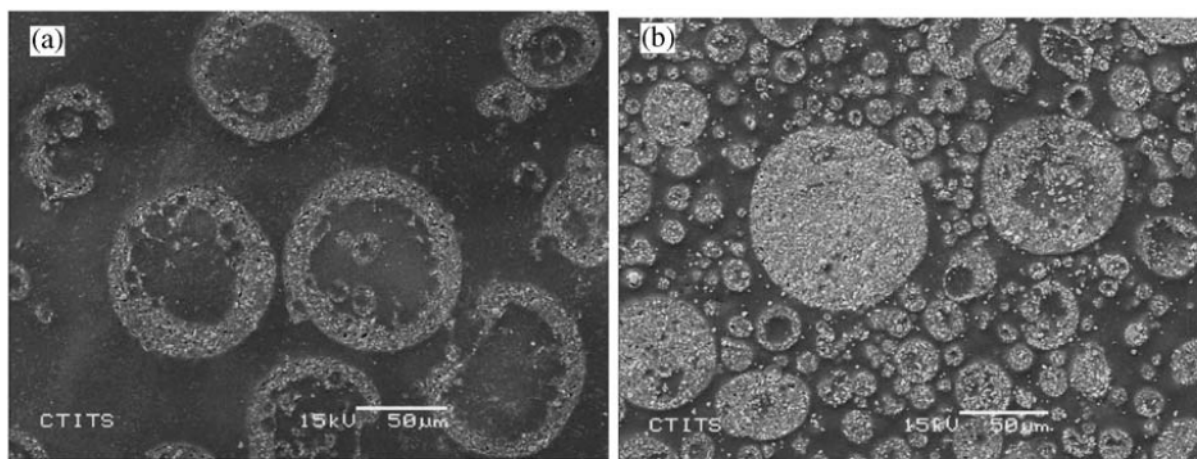


Figure 3.1 – Observation MEB de la section transverse de granules obtenus par spray drying à partir de suspensions réalisées avec : a) un dispersant organique (pH = 9) b) une solution acide (pH = 4) [57]

Pour les deux types de formulation, des billes d'alumine (diamètre 8 mm) ont été ajoutées aux suspensions pour casser les éventuels agglomérats. Après trente minutes d'homogénéisation de la suspension

contenant les billes d'alumine sur un mélangeur à rouleaux, le pH final du mélange a été évalué pour s'assurer de l'état correct de la dispersion (voir chapitre 1). Enfin, les suspensions ont été dégazées à l'aide d'une trompe à eau pour en retirer un maximum de bulles d'air. Les billes d'alumine ont été retirées juste avant la caractérisation ou l'atomisation des suspensions (voir parties 3.1.2 et 3.2).

L'ajout progressif de liant (Optapix PAF35, alcool polyvinylique) dans les différentes formules a également été étudié. Le liant améliore la tenue mécanique des crus (pièces ou granules) avant leur frittage et facilite leur manipulation. Cependant, il a été choisi de minimiser la présence de composants organiques dans les suspensions. En effet, la matière première fournie à IREPA LASER ne doit pas contenir de substances volatiles, susceptibles de générer des pores de gaz occlus dans les pièces fabriquées en se volatilisant lors de la fusion laser des poudres. Dans la mesure où la présence d'organiques est à réduire au maximum pour notre application en fabrication additive, le taux de liant a été étudié à partir de 0,5% TMSⁱ. De plus, l'ajout de cet additif tend à augmenter la viscosité des suspensions (voir chapitre 1), et pourrait donc limiter leur compatibilité avec le procédé de spray-drying, en particulier pour les formules ayant les taux de charges les plus élevés. L'ajout d'Optapix a donc été étudié jusqu'à 10% TMS de manière à connaître son influence sur la viscosité des suspensions (partie 3.1.2.2).

Le tableau 3.1 représente le détail des formules étudiées.

Référence	Poudre	Dispersant(% TMS)	Liant : Optapix PAF35 (%TMS)	pH de la suspension (sans liant)
1DC	SM8 40% vol	Darvan C 1%	0 à 10%	–
2DC	SM8 40% vol	Darvan C 2%	0 à 10%	9,5
3DC	SM8 40% vol	Darvan C 3%	–	–
1P	SM8 40% vol	HNO ₃ , pH= 1	0 à 10%	–
0,9P	SM8 40% vol	HNO ₃ , pH = 0,9	0 à 10%	1,5
0,9P	SM8 50% vol	HNO ₃ , pH = 0,9	–	3,5
0,9P-CR1	CR1 40% vol	HNO ₃ , pH = 0,9	–	1,3
0,8P	SM8 40% vol	HNO ₃ , pH=0,8	–	1,3

Tableau 3.1 – Différentes formulations d'alumine réalisées

3.1.1.2 Eutectique AYZ

Dans un deuxième temps, il a été décidé d'étudier une formulation de suspension permettant d'élaborer des poudres faisant office de précurseur pour la fabrication additive de céramiques eutectiques Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂. En effet, un des objectifs de ce travail est d'étudier la faisabilité de fabriquer des céramiques eutectiques par fabrication additive.

L'hypothèse a été faite que la température de fusion de cette composition (1715 ° C), inférieure à celle de l'alumine (2050 ° C), pourrait être avantageuse pour le développement du procédé CLAD céramique (chapitres 5 et 6).

Comme pour la formulation des barbotines d'alumine, l'objectif a été d'obtenir des granules suffisamment fluides. Le taux de matière sèche des barbotines a donc ici aussi été maximisé afin d'augmenter la taille et la densité des granules [47, 57], l'hypothèse étant toujours que des granules denses tendraient à maximiser la coulabilité de la poudre. En parallèle, la barbotine doit aussi être compatible avec les exigences du procédé de spray-drying, c'est-à-dire avec une viscosité relativement faible.

Une bibliographie ciblée a été réalisée pour définir un mode opératoire adapté à la réalisation de suspensions contenant des poudres de différentes compositions (voir partie 1.2). Dans un premier temps, la dispersion ionique a été envisagée; la figure 3.2 présente les potentiels zêta de l'alumine, l'yttrine et la zircone d'après la littérature. Une valeur absolue de potentiel zêta supérieure à 20mV permet généralement

i. pourcentage massique du taux de matière sèche (TMS)

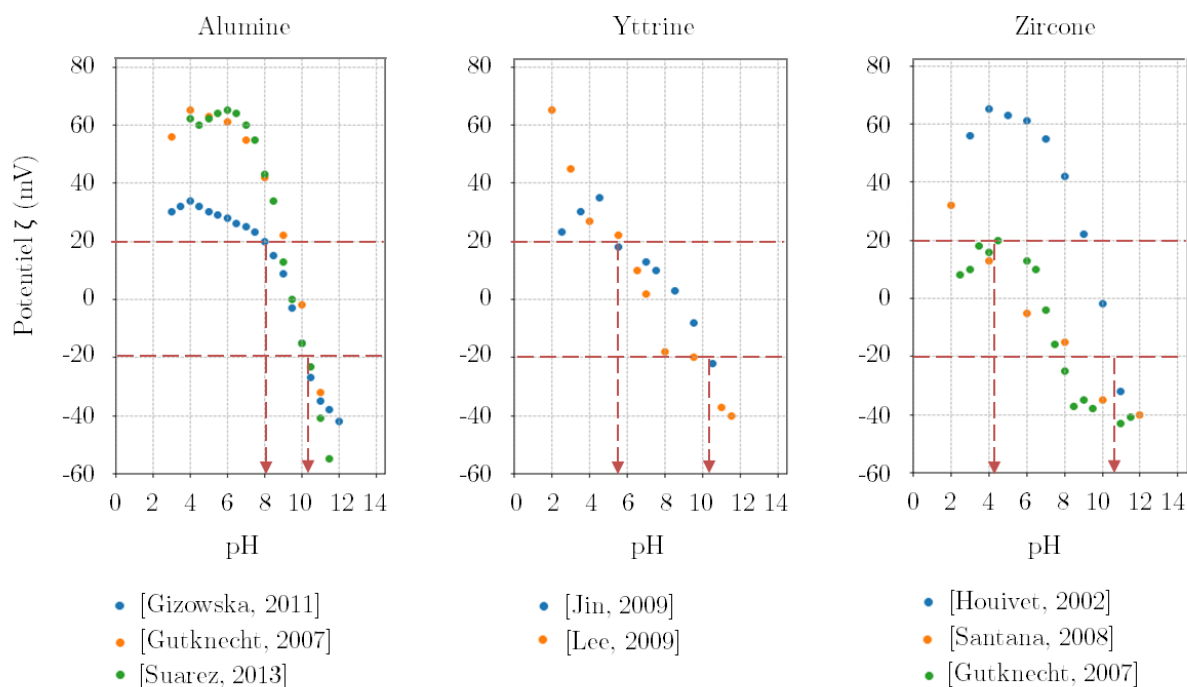


Figure 3.2 – Comparaison des potentiels zeta d' Al_2O_3 [99, 54, 100] d' Y_2O_3 [101, 102] et de ZrO_2 [50, 103, 54].

Les lignes rouges indiquent les valeurs de pH à partir desquelles une dispersion ionique peut être réalisée ($|\zeta| > 20$ mV)

d'obtenir un état de dispersion correct [50]. Ainsi, ces données suggèrent que la dispersion ionique de ces trois espèces chimiques peut être réalisée dans les domaines acide ($\text{pH} < 4$) ou basique ($\text{pH} > 10$).

L'addition progressive et successive des poudres d'alumine, puis de zircon et enfin d'yttrine, ainsi que l'addition progressive d'un mélange des poudres d'alumine, zircon et yttrine préalablement réalisé ont montré des complications lors de la formulation. Il en a résulté que la poudre d'oxyde d'yttrium réagit fortement avec le système et augmente systématiquement le pH jusqu'aux points isoélectriques de l'alumine et de la zircon ($\text{pH} > 4$), entraînant une formation systématique d'agglomérats forts. Par conséquent, le taux de matière sèche de ces barbotines a dû être limité à 10vol%, même en utilisant des quantités importantes d' HNO_3 .

Dans un deuxième temps, le mode de dispersion électrostatique a été étudié via plusieurs quantités d'agents dispersants (Darvan C-N, polyméthacrylate d'ammonium, et Dolapix CE-64, acide carboxylique). Ces quantités sont exprimées en fraction du taux de poudre (%TMS). Ces agents dispersants conduisent à des suspensions de $\text{pH} > 9$, ce qui semble compatible avec les potentiels zêta des différentes espèces chimiques (figure 3.2).

Pour les deux modes de dispersion étudiés, les poudres sèches, pesées dans les proportions de la composition eutectique, ont été pré-mélangées dans un mélangeur tridimensionnel (Turbula) pendant 2 heures avec des billes d'alumine de 8mm de diamètre.

La suspension dispersée en mode ionique a été préparée avec une solution d' HNO_3 dilué dans l'eau dont le pH initial a été contrôlé égal à 0,9. La poudre pré-mélangée a ensuite été ajoutée lentement dans la solution acide sous agitation et mesure de pH continues, ce qui a permis d'ajuster le pH par ajout d'acide concentré (69%) lorsque nécessaire.

La préparation des suspensions dispersées de manière électrostatique a nécessité une masse d'agent dispersant d'au moins 2% TMS). L'agent dispersant a ensuite été dissout dans le volume d'eau déionisée approprié. Après mélange et mesure du pH, la poudre pré-mélangée en proportions eutectiques a été ajoutée progressivement.

Enfin, les barbotines ont été homogénéisées sur un mélangeur à rouleaux pendant une heure avec des billes d'alumine pour éviter les agrégats résiduels de poudre. Le pH final des barbotines a été mesuré afin de s'assurer de leur état de dispersion correct. Les barbotines ont également été dégazées grâce à une trompe à eau avant d'être caractérisées ou atomisées. Le tableau 3.2 liste les différentes formules des suspensions réalisées et leur pH respectifs.

Suspension	10-P	20-2DC	10-2DPX	20-2DPX	30-2DPX	40-2DPX	30-2,5DPX	30-3DPX	35-3DPX	30-5DPX
Taux de charges (%vol)	10%	20%	10%	20%	30%	40%	30%		35%	30%
Dispersant utilisé	eau + HNO ₃	Darvan C-N	Dolapix CE 64							
Taux de dispersant (%TMS)	-	2%					2,5%	3%		5%
pH final de la suspension	1,5	9,9	10,1	9,6	9,8	10,1	9,8	9,8	9,8	9,6

Tableau 3.2 – Différentes formulations eutectiques réalisées

3.1.2 Caractérisation des suspensions

3.1.2.1 Tension de surface

La tension de surface des différentes suspensions a été étudiée dans l'objectif de comprendre les liens entre celle-ci et les caractéristiques de granules atomisés, notamment leur morphologie. Les formulations sélectionnées pour cette étude représentent un échantillonnage varié : deux poudres d'alumine- α de tailles différentes ($d_{50}=0,3 \mu\text{m}$ pour SM8 et $1 \mu\text{m}$ pour CR1) ont été utilisées pour les suspensions d'alumine. Différents taux de charges solides et différents dispersants composent à la fois les suspensions alumine et eutectique. La figure 3.3 représente les valeurs de tension de surface obtenues pour les différentes formules et les compare avec celles de l'eau dans différentes conditions.

Cette étude ne montre pas de variations importantes de la tension de surface entre les formulations étudiées. En effet, l'influence de la variation du taux de charges de 20% à 40% dans les suspensions d'alumine augmente la valeur de la tension de surface de moins de 3%. Il en va de même pour les suspensions de composition eutectique de 10 et 40% de taux de charges. La variation du type de poudre utilisé dans les suspensions d'alumine n'a pas plus d'influence que le taux de charge sur la tension de surface. Enfin, l'utilisation de solutions à pH= 0,8, 0,9 ou 1 pour disperser les suspensions d'alumine ne montre qu'un très léger effet sur la tension de surface ; il en va de même pour la dispersion eutectique à pH=0,9 ou à 2% de Dolapix.

En conclusion, la tension de surface ne semble pas être une propriété très influencée par la formulation des suspensions dans le spectre des compositions étudiées. L'hypothèse selon laquelle la tension de surface de nos suspensions varierait peu car elles ont toutes été réalisées en base aqueuse pourrait être envisagée ici.

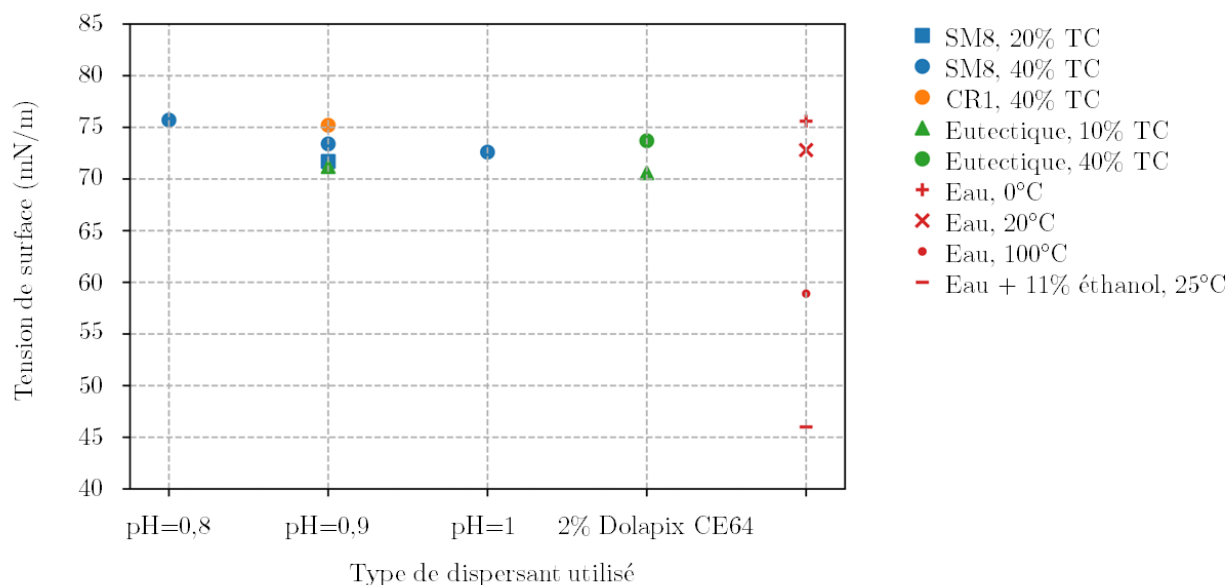


Figure 3.3 – Tension de surface des différentes suspensions étudiées ⁱⁱla dispersion de mesure est inférieure à la taille de points en fonction de la formulation des suspensions : liant employé, type et composition de la poudre et taux de charges (TC)

3.1.2.2 Viscosité des suspensions

Alumine

La viscosité des différentes suspensions a été contrôlée dans l'objectif d'assurer sa compatibilité avec le procédé de spray drying. Cette compatibilité a été évaluée sur deux points :

- La stabilité des suspensions : celles-ci ne doivent pas contenir d'agglomérats, susceptibles de créer des bouchons lors de leur acheminement jusqu'à la buse d'atomisation, ni sédimenter pendant cette étape ; elles doivent donc être correctement dispersées. Pour cela, les courbes de viscosité ne doivent pas présenter d'oscillations visibles et le comportement de la suspension doit être équivalent lors de la montée et de la descente du taux de cisaillement appliqué au cours des essais de rhéologie.
- La viscosité des suspensions doit être compatible avec le procédé de spray-drying pour permettre leur atomisation par la buse à ultrasons. L'expérience de l'ONERA a montré que des viscosités entre 20 et 50 mPa.s étaient les plus adaptées pour l'appareil de spray drying utilisé.

Les essais ont été réalisés à des gradients de cisaillement élevés pour s'approcher de l'ordre de grandeur de ceux générés par la sonotrode lors de l'atomisation (de l'ordre de 10^3 à 10^4s^{-1}) [104].

La figure 3.4 présente des courbes-type de viscosité obtenues sur les suspensions d'alumine dispersées avec une solution acide de pH=0,9 et 1 ou 2% de Darvan C. Les courbes de ces trois formulations ne montrent pas d'instabilités, celles-ci ne semblent pas présenter d'agglomérats solides ni de bulles d'air. La suspension dispersée avec 1% de Darvan C montre une légère différence de comportement à la montée et à la descente en taux de cisaillement ; celle-ci est légèrement moins stable que les suspensions dispersées avec 2% de Darvan C et un pH acide, qui ne présentent pas ce phénomène et semblent ainsi correctement dispersées.

ii. la dispersion de mesure est inférieure à la taille des points

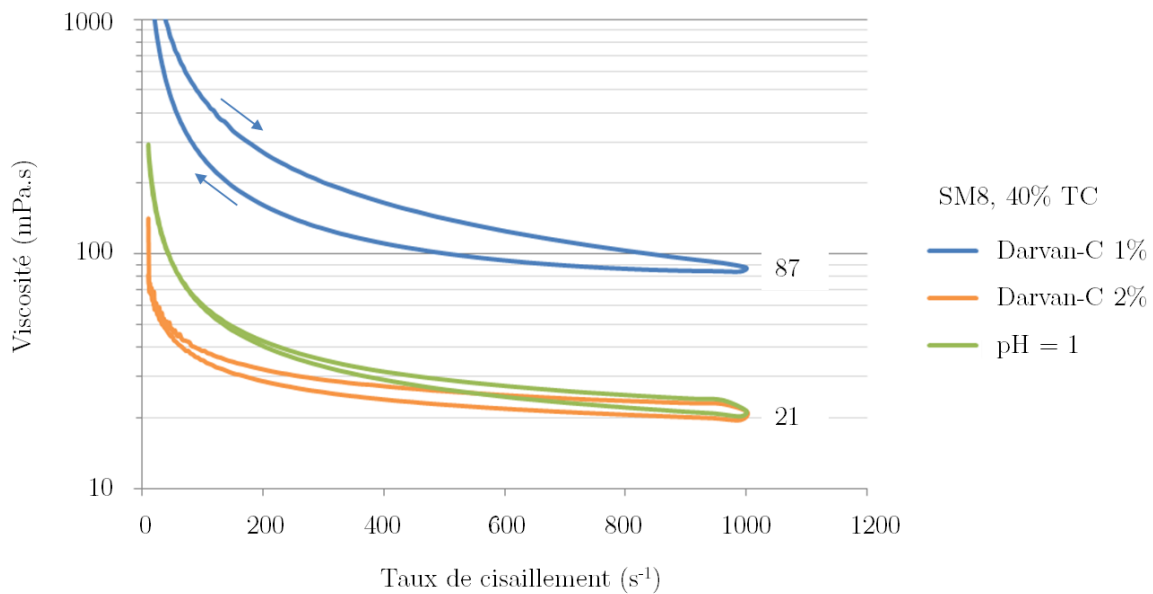


Figure 3.4 – Comportement rhéologique des différentes suspensions d'alumine SM8 formulées à 40% de taux de charges

La figure 3.5 présente les viscosités obtenues à 1000 s^{-1} pour les différentes formules d'alumine réalisées. Un taux minimal de 2% de Darvan C s'est révélé nécessaire pour garantir un état correct de dispersion à un taux de charges de 40%vol et ainsi atteindre une viscosité inférieure à 50 mPa.s. Concernant les solutions acides, les solutions de $\text{pH}=0,8$ à 2 permettent toutes d'obtenir une viscosité inférieure à 30 mPa.s avec un taux de charges de 40%vol.

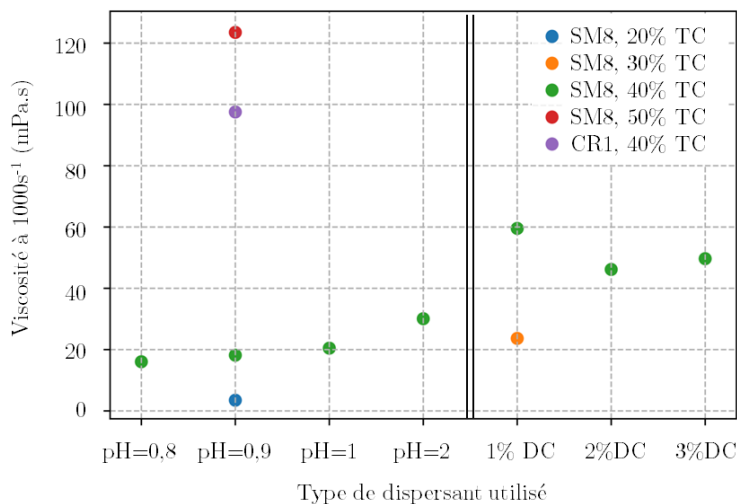


Figure 3.5 – Viscosité à fort gradient de cisaillement des différentes suspensions d'alumine en fonction du type de dispersant utilisé. Darvan C abrégé en "DC"

L'ajout de liant, d'une manière générale, tend à faire augmenter la viscosité des suspensions (figure 3.6). Cette figure révèle cependant deux comportements bien différents. La viscosité des suspensions dispersées

par une solution acide augmente de manière linéaire au fur et à mesure de l'ajout de liant, tandis que la suspension dispersée avec 2% de Darvan C présente un seuil autour de 1,5% de liant, à partir duquel la viscosité augmente drastiquement. La suspension dispersée avec une solution acide à $\text{pH} = 1$ a présenté une réaction en présence de liant (création de mousse) ; cela résulte en une incompatibilité avec le procédé de spray-drying pour lequel la présence d'air dans la suspension est à éviter.

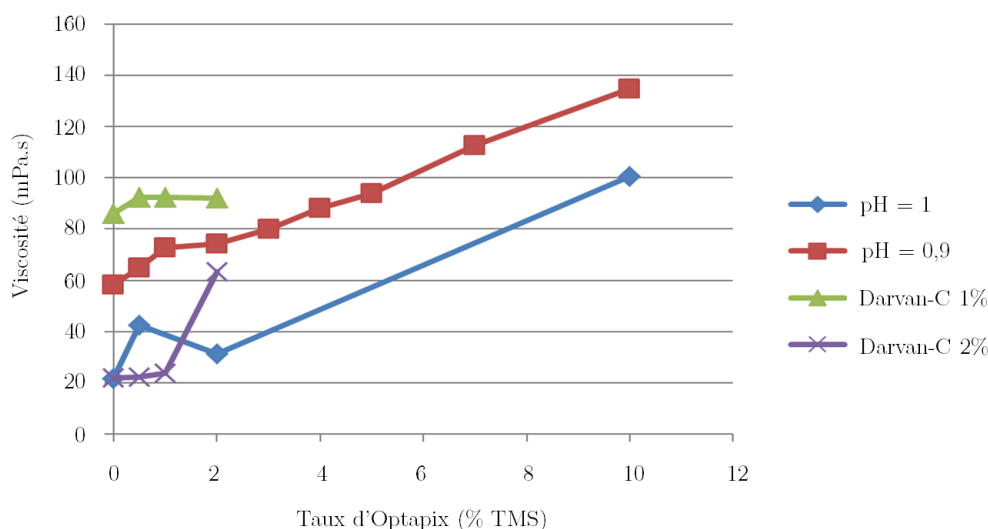


Figure 3.6 – Viscosité des différentes suspensions d'alumine en fonction du taux de liant ajouté

L'ajout de liant n'a finalement pas été retenu pour la suite des essais. En effet, la tenue mécanique des granules atomisés sans liant (voir partie 3.2 et chapitre 6) s'est révélée suffisante pour le procédé CLAD.

Les formules contenant 40%vol d'alumine SM8 et dispersées avec 2% de Darvan C ainsi que des solutions acides de $\text{pH}=0,8$ et $0,9$ ont finalement été retenues pour les essais d'atomisation.

Eutectique AYZ

En ce qui concerne les suspensions de composition eutectique, les critères de compatibilité avec le spray dryer sont les mêmes que pour les suspensions d'alumine. Les viscosités des suspensions dispersées avec une solution acide et différents taux de Darvan C et de Dolapix ont ainsi été étudiées (figure 3.7). L'agent dispersant Dolapix permet d'atteindre des taux de matière sèche plus élevés que le Darvan C-N et la solution acide, tout en respectant les limites de viscosité-cible à des taux de charges de 30 à 35%. De plus, les 30%vol de taux de charges atteints avec cet agent dispersant pourraient être suffisants pour obtenir des granules denses lors de l'atomisation.

Les formules contenant 2 à 3% de Dolapix ont donc été retenues pour des essais d'atomisation.

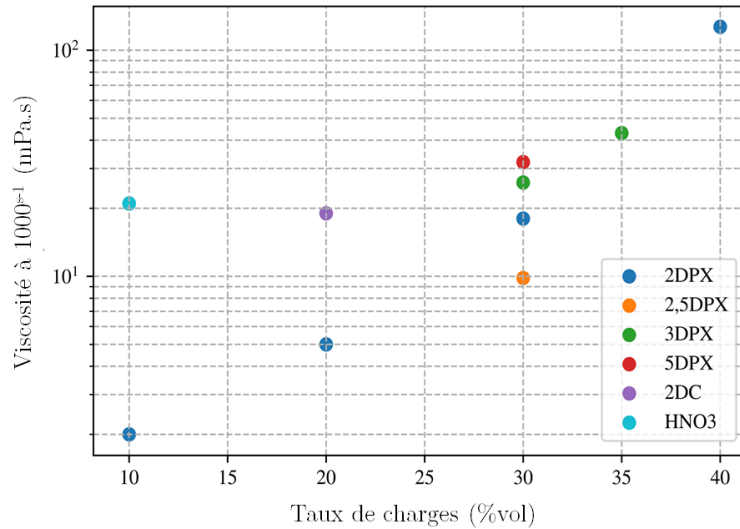


Figure 3.7 – Viscosité des différentes suspensions eutectiques à un gradient de cisaillement de 1000 s^{-1} pour les différents taux de charges et dispersants étudiés

3.2 Etude paramétrique du procédé de spray drying

3.2.1 Alumine

Dans un premier temps les essais de spray-drying ont été effectués sur les suspensions d'alumine, car cette composition est moins coûteuse que la composition eutectique, qui comprend des terres rares. Pour chaque suspension, l'étude a consisté à explorer les paramètres permettant d'atomiser celle-ci en un spray stable, c'est-à-dire sans gouttage ni solidification sur la sonotrode. Le débit de barbotine ainsi que la puissance de la sonotrode ont ainsi d'abord été investigués, tandis que le débit et la température de l'air de séchage étaient fixés.

De fortes pertes thermiques ont été constatées lors des premiers essais ; en effet, malgré une température d'air de 240°C et un débit d'arrivée de $24 \text{ Nm}^3/\text{h}$, la température de l'air en sortie de la tour de séchage était inférieure à 70°C . Devant le risque de voir la vapeur se re-condenser à cette température et ainsi altérer les poudres produites, une couche d'isolant a été ajoutée à l'extérieur de la tour (voir chapitre 2). Cet isolant a permis d'éviter la re-condensation et ainsi de mener à bien tous les essais.

L'expérience antérieure de l'Onera a permis de retenir un jeu de paramètres considéré comme "référence" pour le début de l'étude. Une étude bibliographique a ensuite permis d'orienter les paramètres d'atomisation de manière à obtenir des poudres de granulométrie importante ($d_{50} = 70 \mu\text{m}$) et de morphologie sphérique. En effet, le procédé CLAD ne permet pas de travailler avec des poudres en dehors de la gamme $50\text{-}100 \mu\text{m}$. L'hypothèse a également été faite qu'une taille importante et une morphologie sphérique des granules ainsi qu'une distribution resserrée permettraient d'atteindre une coulabilité suffisante pour permettre l'écoulement des poudres dans la buse CLAD.

Les suspensions 2DC, 0,8P, 0,9P (poudre SM8, 40% de charges) et 0,9P-CR1 (poudres CR1, 40% de charges), dont la composition est précisée en section 3.1.1 et qui ont été retenues après caractérisation de leur viscosité (section 3.1.2.2) ont été atomisées selon le jeu de paramètres de référence antérieurement utilisé sur ce spray-dryer à l'Onera (paramètre "A1", tableau 3.3).

Pour la suspension à pH = 0,8 (0,8P) ces paramètres n'ont pas permis d'éviter le gouttage de la suspension, considérée comme trop fluide ($\nu < 20 \text{ mPa.s}$ à 1000 s^{-1}) ; le débit minimal autorisé par la pompe équipant le spray-dryer (9 ml/min) était trop important pour permettre l'atomisation de la suspension, même en modifiant la puissance des ultrasons. L'utilisation d'un tuyau d'arrivée de barbotine de section plus faible ($d = 0,8 \text{ mm}$) a permis de diminuer ce débit jusqu'à 3 ml/min ; il a alors été nécessaire de diminuer la puissance des ultrasons pour conserver un spray stable au cours du temps. Le lot de poudre correspondant porte la référence 0,8P.

La puissance des ultrasons s'est également révélée insuffisante pour atomiser la suspension à base d'alumine CR1 (0,9P-CR1) dans la configuration initiale (diamètre de tuyau = 1,6 mm), même au débit minimal (*i.e.* gouttage de la suspension). Néanmoins, le tuyau de diamètre 0,8 mm visant à réduire le débit de barbotine s'est également bouché lors de l'essai. Aucune poudre issue de cette suspension n'a pu être obtenue.

Pour la suspension à 2% de Darvan C (2DC), les paramètres de référence ont permis d'obtenir un spray tout juste stable et un échantillonnage de poudre atomisée. Néanmoins, le tuyau de diamètre 0,8 mm s'étant bouché lors de l'essai au jeu de paramètre "A2" (tableau 3.3), la réduction du débit de suspension n'a pas été possible pour cette composition. Le lot de poudre correspondant porte la référence 2DC.

La suspension dispersée à l'aide d'une solution acide de pH = 0,9 (0,9P) a permis d'obtenir un spray stable et un échantillonnage de poudre dans les paramètres de référence. Ce premier lot de poudre porte la référence 0,9P-1. Comme suggéré par l'étude bibliographique [47], le débit de suspension a été maximisé pour augmenter la taille des granules ; ce paramètre ayant conduit à un spray stable, un échantillonnage de poudre a pu être obtenu dans ces conditions. Ce second lot de poudre porte la référence 0,9P-2.

Le tableau 3.3 résume les essais d'atomisation réalisés à partir des différentes suspensions ; le tableau 3.4 détaille les jeux de paramètres employés pour ces différents essais.

Suspension	Poudre	Dispersant	Configuration atomiseur	Paramètres d'atomisation	Etat du spray	Rendement total de poudre	Lot de poudre
2DC	SM8 40vol%	Darvan C 2%	V1	A1, A2	Stable, Pas de spray	84,5%, 0%	2DC
0,8P	SM8 40vol%	pH=0,8	V1	X	Instable	90,8%	0,8P
0,9P-CR1	CR1 40vol%	pH=0,9	V1	-	Pas de spray	0%	-
0,9P	SM8 40vol%	pH=0,9	V1	A1, A2	Peu stable, Stable	77,1%, 92,3%	0,9P-1
0,9P	SM8 40vol%	pH=0,9	V1*	A2*	Instable*	0%*	0,9P-2*
0,9P	SM8 40vol%	pH=0,9	V1,2	A2	Stable	74,5%	0,9P-3
0,9P	SM8 40vol%	pH=0,9	V2	A2	Stable	91,1%	0,9P-4

Tableau 3.3 – Essais d'atomisation des suspensions d'alumine.

* : panne de la sonotrode intervenue à la fin de cet essai.

Configurations d'atomiseur : V1 : sonotrode et diffuseurs originaux ; V1.2 : sonotrode neuve, diffuseur original ; V2 : sonotrode neuve, diffuseur amélioré

Code-type paramètres	Température d'air entrée (° C)	Débit d'air entrant (Nm ³ /h)	Débit de suspension (ml/min)	Puissance d'ultrasons (W)	Fréquence d'ultrasons (Hz)
A1	240	24	9	75	34 à 35
A2	240	24	25,5	75	34 à 35
X	240	24	2,3 à 3	50 à 60	34 à 35

Tableau 3.4 – Paramètres d'atomisation de l'alumine

3.2.2 Eutectique AYZ

Compte tenu de l'expérience obtenue lors des essais d'atomisation d'alumine, l'investigation des paramètres d'atomisation a été étendue au débit et à la température de l'air de séchage. Dans un premier temps, afin de maximiser la densité des granules, la température de l'air de séchage a été maintenue aussi faible que possible pour éviter la formation de croûtes sur la surface extérieure des granules [47, 48]. De plus, le nouveau diffuseur étant optimisé pour permettre d'augmenter le temps de vol des poudres dans la tour de séchage en leur imposant un trajet hélicoïdal dans celle-ci (voir chapitre 2), il s'est avéré nécessaire d'augmenter le débit d'air pour appliquer cet effet. Ces premiers essais sont résumés dans le tableau 3.5, et le détail des paramètres appliqués lors de l'atomisation dans le tableau 3.6.

Suspension	Poudre	Dispersant	Configuration atomiseur	Paramètres d'atomisation	Etat du spray	Rendement total de poudre	lot de poudre
2DPX	AYZ 30vol%	Dolapix 2%	V2	A3	Peu stable	47,4%	2DPX
3DPX	AYZ 30vol%	Dolapix 3%	V2	A2	Stable	83,5%	3DPX-0
3DPX	AYZ 30vol%	Dolapix 3%	V2	A4, A5	Stable	85,8%, 96,9%	3DPX-1 (A4 et A5)

Tableau 3.5 – Essais d'atomisation des suspensions eutectiques AYZ.
Configurations d'atomiseur : V2 : sonotrode neuve et diffuseur amélioré

Code-type paramètres	Température d'air entrée (° C)	Débit d'air entrant (Nm ³ /h)	Débit de suspension (ml/min)	Puissance d'ultrasons (W)	Fréquence d'ultrasons (Hz)
A2	240	24	25,5	75	34 à 35
A3	240	24	7,5	55	34 à 35
A4	240	38	25,5	55	34 à 35
A5	240	38	25,5	75	34 à 35

Tableau 3.6 – Détail des paramètres d'atomisation de suspensions eutectiques AYZ

Dans un second temps, un plan d'expériences factoriel a été élaboré afin de quantifier l'influence des paramètres d'atomisation sur les caractéristiques des poudres et de déceler d'éventuelles interactions entre les différents paramètres [105]. Etant donné son comportement adapté à l'atomisation lors des premiers essais, la suspension formulée avec 30%vol de poudre en composition eutectique AYZ et 3% TMS de Dolapix a été retenue pour cette étude.

Pour limiter le nombre d'expériences, la puissance des ultrasons a été fixée à 55W, soit la puissance minimale pour assurer une pulvérisation stable des suspensions. En effet, les expériences préliminaires réalisées sur des suspensions d'alumine (voir en section 3.3.1, figure 3.8) et de composition eutectique semblent suggérer qu'une puissance plus élevée (75W) entraîne beaucoup de granules cassés. De plus, il est conseillé de travailler à des puissances relativement faibles pour maximiser la durée de vie de la sonotrode. Les débits d'entrée d'air et de barbotine ont été variés entre les valeurs minimales et maximales possibles, comme détaillé dans le tableau 3.7.

Référence de l'essai	Température d'air entrée (°C)	Débit d'air D_a (Nm ³ /h)	Débit de barbotine D_b (ml/min)	Lot de poudre
A4_quater	200	38	9	A4_quater
A4_0	200	38	25,5	A4_0
A4_quintet	200	24	9	A4_quintet
A4_ter	200	24	25,5	A4_ter
A4_sextet	240	38	9	A4_sextet
A4_bis	240	38	25,5	A4_bis
A4_septet	240	24	9	A4_septet
A2	240	24	25,5	A2

Tableau 3.7 – Paramètres d'atomisation des huit lots de barbotine eutectique 3DPX (AYZ 30% de charges, 3% Dolapix) constituant le plan d'expérience factoriel et évoluant autour du paramètre d'atomisation A4

3.3 Caractérisation des poudres atomisées

3.3.1 Morphologie et texture

Les figures 3.8 et 3.9 présentent l'aspect des différents lots de poudre atomisés, respectivement pour l'alumine et la composition eutectique. Les poudres d'alumine élaborées sont comparées avec une poudre commerciale (WA6D2, Baikowski) et une poudre "référence" (MHR2009) élaborée par l'Onera préalablement à cette étude selon le jeu de paramètres A1. Les poudres 2DC et 0,9P-1, atomisées selon ce même jeu de paramètres, présentent une morphologie bien plus sphérique et régulière, ce qui met en évidence l'influence de la formulation de la suspension sur l'état des granules atomisés. De plus, les poudres atomisées à l'Onera révèlent toutes la présence d'un macropore interne aux granules, ce qui n'est pas le cas de la poudre commerciale. Celle-ci montre une texture bien moins lisse, certainement due à l'utilisation de poudres grossières dans la formulation de la suspension ; cela pourrait néanmoins être à l'origine de la densité élevée des granules, qui ne présentent pas de macropore. Malheureusement, la formulation de suspension à base d'alumine CR1 (3.2) n'ayant pas permis l'obtention de poudres atomisées dans nos conditions d'essais, il n'a pas été possible d'établir une comparaison sur ce point.

Les poudres 0,9P-3 et 4 sont révélatrices des deux évolutions mises en place sur l'appareil de spray drying : on relève la présence de nombreux granules cassés sur ces lots, tandis que leur présence n'avait été constatée sur aucun lot atomisé en conditions V1. Etant donné le changement de sonotrode qu'a subi l'installation entre les versions V1 et V1.2, il est probable que la sonotrode utilisée pour les premiers essais ait été endommagée avant de tomber en panne, justifiant ainsi la différence de l'état des poudres malgré la similitude des formules et paramètres employés.

Malgré cet effet, les granules atomisés des lots 0,9P-1 à 4 (hors cassés) sont tous de texture lisse et de morphologie sphérique comprenant un macropore, indépendamment de la configuration de l'atomiseur. La poudre 0,8P, atomisée avec un débit d'entrée de suspension moindre, semble présenter une taille de granule inférieure et une morphologie moins sphérique.

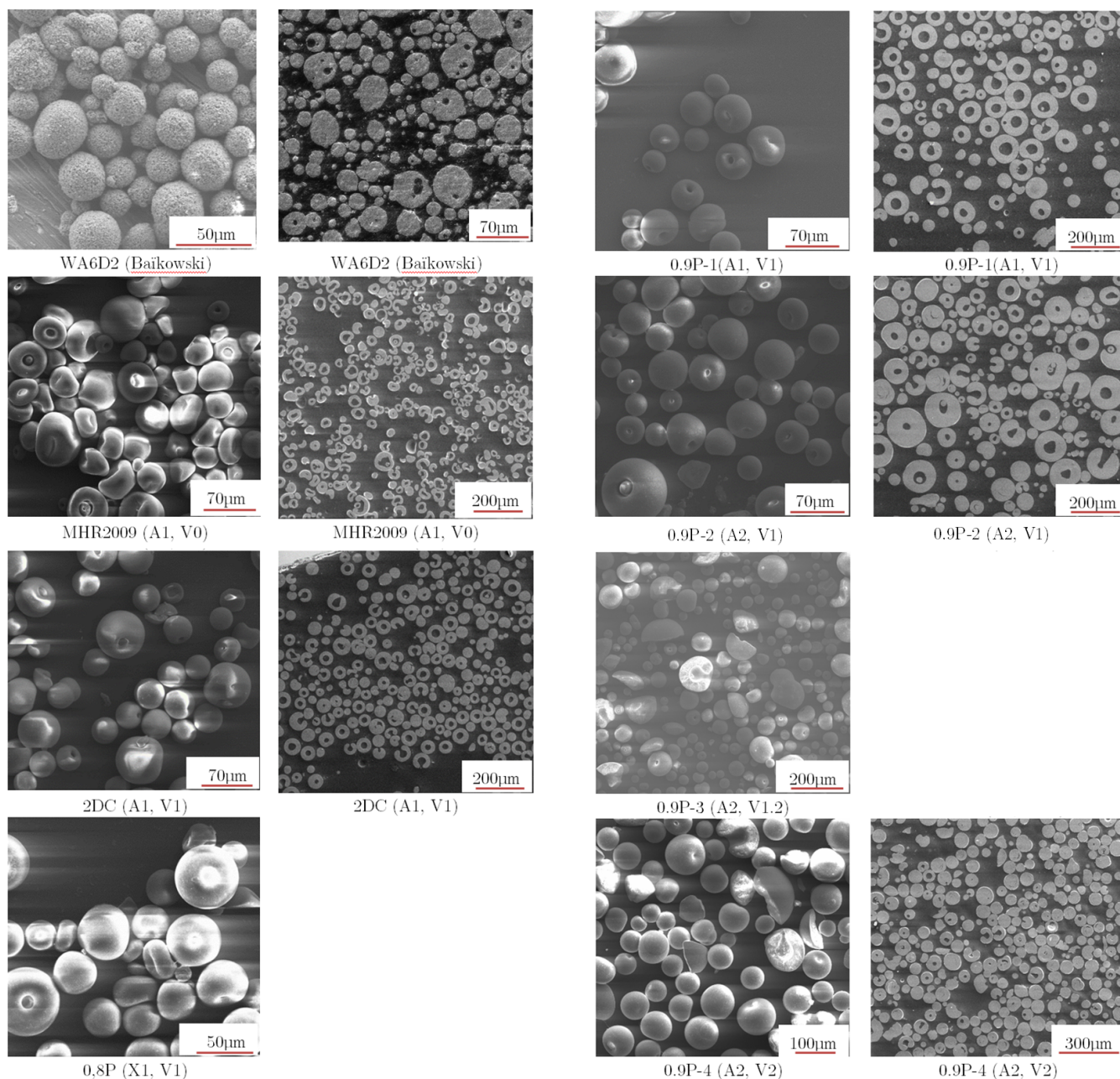


Figure 3.8 – Micrographies MEB des différents lots de poudre d’alumine obtenus (*SE*) ; à *gauche* : granules entiers, à *droite* : section transverse

Les paramètres d’atomisation des poudres eutectiques ont été déterminés à partir du jeu de paramètres A2 utilisé pour atomiser les suspensions d’alumine. Toutes les poudres eutectiques présentent des granules sphériques révélant la présence d’un macropore interne, indépendamment de leur formulation (2DPX ou 3DPX). Il semblerait ici que l’influence de la formulation soit moindre devant celle des paramètres d’atomisation. Cela est cohérent avec les résultats constatés sur l’alumine et dans la littérature [57] qui suggèrent que l’influence de la formulation sur l’état des granules serait importante entre les différents systèmes dispersants (solution acide ou dispersant) mais que celle-ci se révélerait moindre entre différents taux d’un même dispersant employé.

L'hypothèse a été faite qu'il serait possible d'obtenir des granules sans macropore en utilisant une solution acide pour disperser les suspensions eutectiques ; malheureusement, la réalisation de cette suspension s'est avérée extrêmement compliquée comme expliqué en partie 3.1.1. Cette suspension n'a donc pas pu être obtenue en quantité suffisante pour pouvoir être atomisée. L'ajout de feutre isolant sur la partie haute du nouveau distributeur (configuration V2) ne semble pas avoir d'influence sur l'état des granules produits.

Compte tenu de l'apparition de nombreux granules cassés après le changement de la sonotrode (configurations V1.2 et V2), à la fois sur les suspensions d'alumine et sur les premiers lots eutectiques (atomisés avec les jeux de paramètres A3 et A2), l'influence de la puissance des ultrasons imposés par la sonotrode lors de l'atomisation a été investiguée. La comparaison des lots de poudre 3DPX-1 atomisés selon les paramètres A4 (puissance 55W) et A5 (puissance 75W) révèle que lorsque la puissance baisse, les granules cassés disparaissent. Il a donc été conclu qu'une puissance trop importante tend à dégrader l'état de la poudre, et les lots ultérieurs ont ainsi été atomisés à une puissance de 55W.

Les lots de poudres atomisés selon le plan d'expérience factoriel (A_0 à A4_quater) ne présentent pas de différence majeure entre eux ; cependant, les lots atomisés selon les paramètres A4_ter et A4_quater semblent moins homogènes que selon les paramètres A4_0 et A4_bis et révèlent de petites quantités de granules ayant des satellites ou des formes moins sphériques.

La figure 3.10 montre de manière plus évidente la morphologie sphérique et la texture lisse des granules de composition alumine et eutectique. La poudre eutectique montre également une bonne homogénéité chimique au sein d'un granule : le contraste BSE ne semble pas suggérer de différence de répartition entre l'alumine (noir), l'yttrine (gris) et la zircone (blanche). Cette répartition chimique est également constatée entre les différents granules au sein d'un lot, comme montré en figure 3.11.

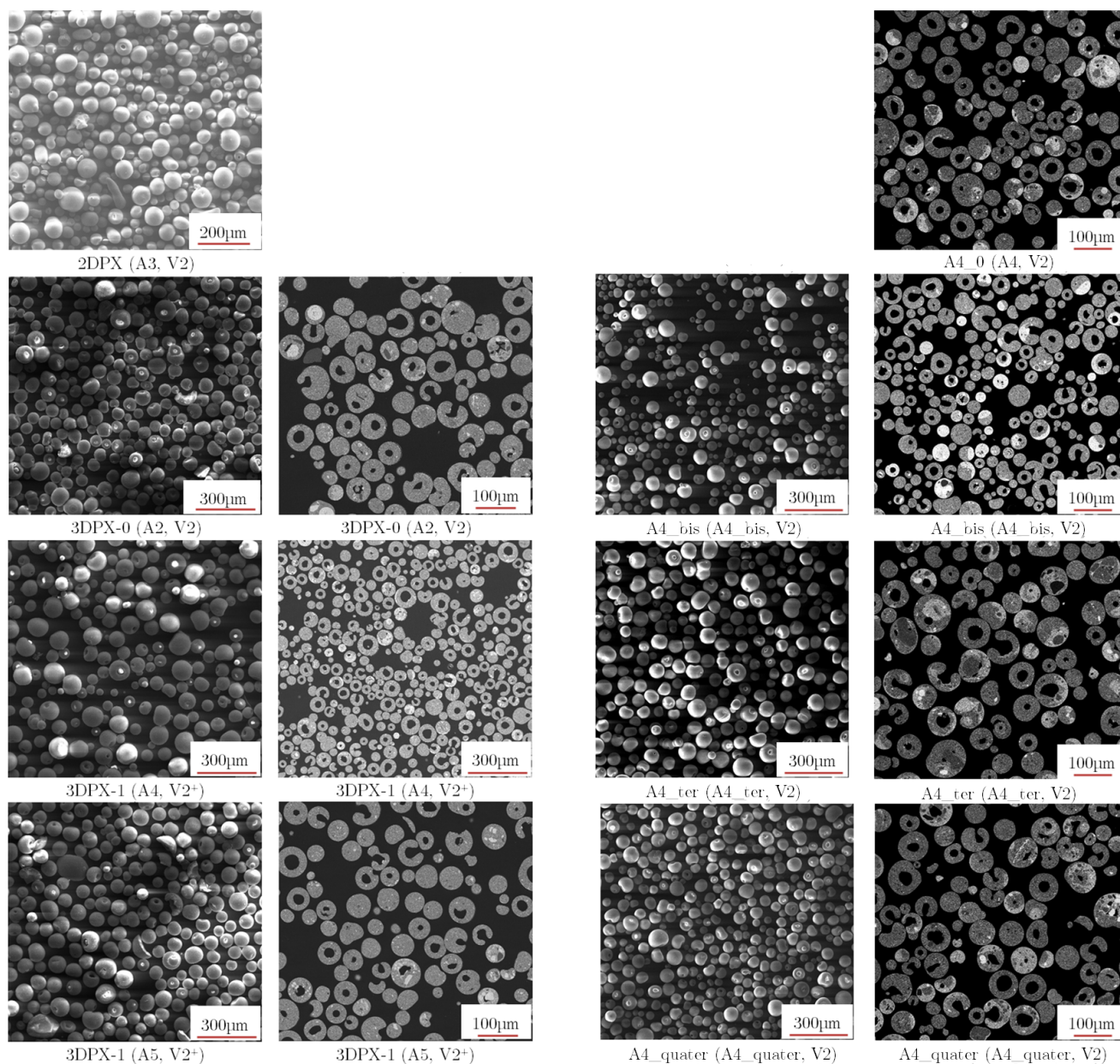


Figure 3.9 – Micrographies MEB des différents lots de poudre eutectique obtenus ; à gauche : granules entiers (*SE*), à droite : section transverse

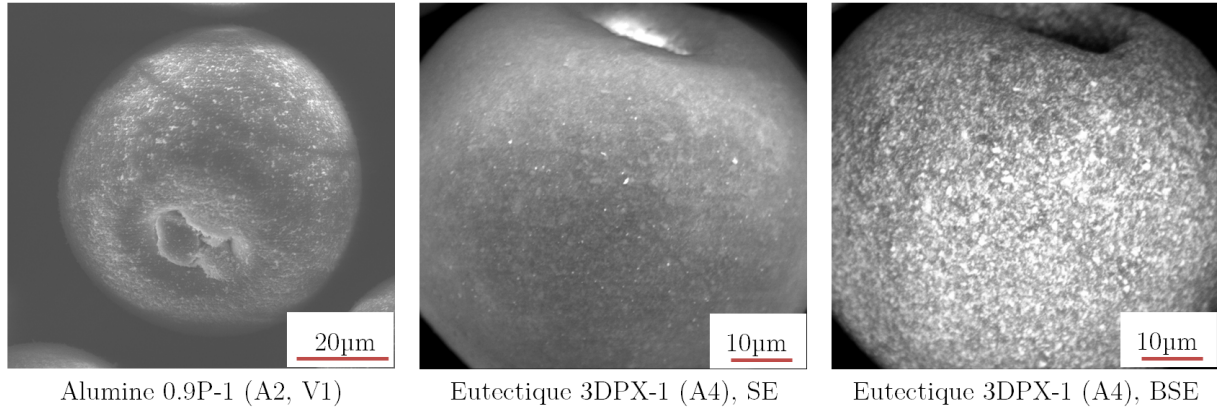


Figure 3.10 – Micrographies MEB : observation de la texture de granules d’alumine et de composition eutectique (*SE*) et de l’homogénéité chimique au sein d’un granule de composition eutectique (*BSE*)

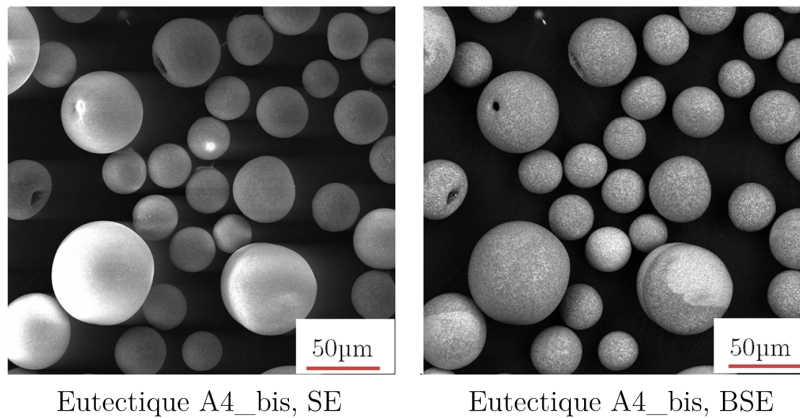


Figure 3.11 – Micrographies MEB : observation de la texture et de l’homogénéité chimique des granules de composition eutectique

3.3.2 Distribution granulométrique

Comme indiqué par la figure 3.12, les distributions sont monomodales et resserrées pour tous les lots élaborés dans cette étude. Les poudres d’alumine atomisées ont été comparées avec la référence MHR2009 et la poudre commerciale WA6D2. Si la poudre commerciale présente une distribution bimodale, plutôt adaptée aux procédés classiques de mise en forme des céramiques basés sur le frittage, la poudre MHR2009 présente quant à elle une distribution très resserrée ($\text{span}=0,89$), laissant présager un comportement apte à l’écoulement.

La poudre d’alumine 2DC, élaborée à partir d’une suspension contenant 2% de Darvan C, présente un grand nombre de petites particules et une large distribution, tandis que la poudre 0,9P-1(A1), atomisée dans les mêmes conditions (configuration de l’atomiseur et paramètres d’atomisation) présente un diamètre de granules bien plus important ainsi qu’une distribution plus resserrée. Ces différences de granulométrie sont ainsi expliquées par la différence de formulation des suspensions utilisées pour le spray-drying, et en accord avec la littérature qui met en avant l’importance de la formulation de la barbotine sur l’état des granules atomisés. Parallèlement, la poudre 0,9P-1(A2), pour laquelle le débit de barbotine a été maximisé lors de l’atomisation en vue d’augmenter la taille des granules, présente un d_{50} très légèrement supérieur à celui du lot 0,9P-1(A1), et une distribution légèrement resserrée par rapport à celui-ci.

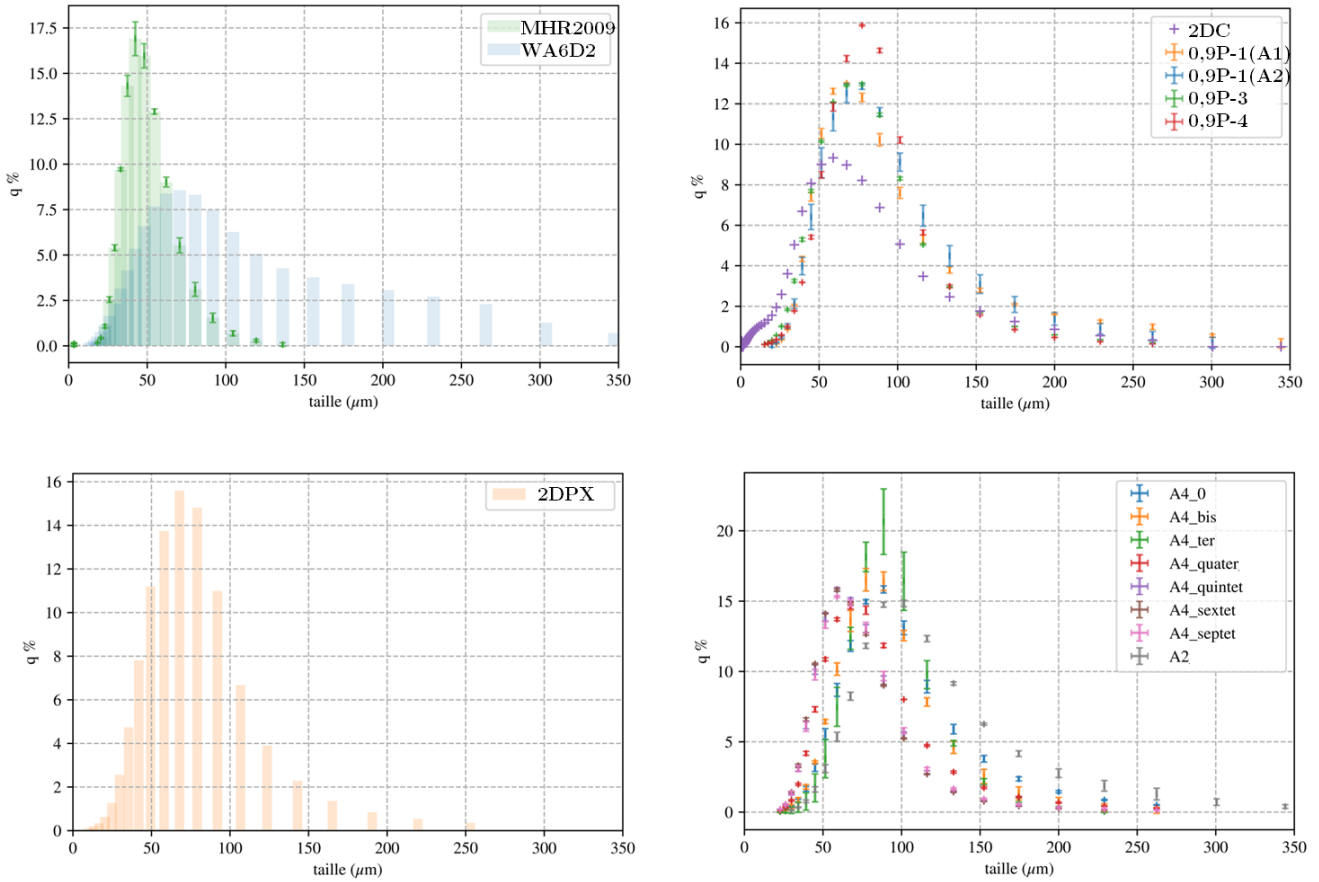


Figure 3.12 – Analyse granulométrique des différents lots de poudre alumine et eutectique atomisés

Enfin, après les changements successifs de la sonotrode et du diffuseur sur le spray-dryer, les poudres 0,9P-3 et 0,9P-4 (atomisés selon les paramètres A2) montrent l'effet des différents composants sur l'état de la poudre. En effet, après le changement de sonotrode, le d_{50} chute légèrement pour le lot numéro 3 mais la distribution est nettement resserrée. Enfin, le changement de distributeur a permis sur le lot numéro 4 de resserrer encore la distribution.

Composition	Lot de poudre	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	<i>span</i>
Al_2O_3	MHR2009	26 ± 0	39 ± 0	61 ± 2	0,89
Al_2O_3	WA6D2	30	67	178	2,23
Al_2O_3	0,9P-1(A1)	41 ± 0	67 ± 1	130 ± 2	1,35
Al_2O_3	0,9P-1(A2)	41 ± 1	70 ± 3	126 ± 8	1,22
Al_2O_3	0,9P-3	37 ± 0	64 ± 0	107 ± 0	1,10
Al_2O_3	0,9P-4	42 ± 0	69 ± 0	106 ± 1	0,93
Al_2O_3	2DC	14	51	104	1,78
AYZ	A3_2DPX	45	72	115	0,97

Tableau 3.8 – Distribution granulométrique des différents lots de poudre hors plan d'expérience factoriel

Concernant les lots de poudre eutectiques, il est à noter que le premier lot atomisé, 2DPX (paramètres A3), possède une distribution granulométrique très proche des derniers lots d'alumine, malgré une formulation très différente. Le tableau 3.8 détaille la répartition granulométrique des lots de poudre atomisés avant le plan d'expérience factoriel.

Le tableau 3.9 détaille la répartition granulométrique de chaque lot de poudre eutectique atomisé. Les poudres eutectiques atomisées selon le plan d'expérience factoriel présentent des variations en matière de granulométrie. Les distributions sont réparties selon deux modes de $d_{50} < 70 \mu\text{m}$ et de $d_{50} > 70 \mu\text{m}$. Les lots de poudres du premier mode ont toutes été atomisées avec un débit de suspension faible, ce qui est en accord avec la littérature et les conclusions tirées sur les poudres d'alumine.

On peut également trier les caractéristiques de ces poudres en deux groupes de distributions : les distributions resserrées, présentant un span inférieur à 1 (poudres A4_bis, -ter, -quintet, -sextet et -septet) et les distributions étalées présentant un span supérieur à 1 (poudres A4_0, A4_quater et A2). Ces différentes valeurs de span suggèrent l'interdépendance de certains des paramètres d'atomisation. En effet, les paramètres utilisés pour élaborer ces lots de poudres sont très variés et aucun lien évident ne semble apparent entre les différents lots qui présentent des valeurs de span supérieures ou inférieures à 1.

Lot de poudre	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	span
A4_0	49 ± 1	79 ± 1	$130,0 \pm 1$	1,02
A4_bis	48 ± 1	75 ± 2	116 ± 5	0,91
A4_ter	55 ± 4	80 ± 2	114 ± 1	0,74
A4_quater	41 ± 0	65 ± 0	107 ± 1	1,01
A4_quintet	38 ± 0	58 ± 1	92 ± 1	0,92
A4_sextet	38 ± 0	58 ± 0	91 ± 0	0,92
A4_septet	38 ± 0	59 ± 1	94 ± 1	0,95
A2	57 ± 1	92 ± 1	160 ± 8	1,11

Tableau 3.9 – Distribution granulométrique des différents lots eutectique du plan d'expérience factoriel

3.3.3 Densité

La masse volumique des granules a été déterminée grâce à l'équation (3.1), avec ρ_t la masse volumique tapée (g/cm^3), ρ_{th} la masse volumique du mélange de poudre en proportion eutectique (égale à $4,46 \text{ g}/\text{cm}^3$) calculée en utilisant une loi de mélange de densité et avec C_{max} taux maximal de compression égal à 0,74 (voir chapitre 2). Les masses volumiques des granules sont proches de 0,45, ce qui est proche de la densité classique des pièces crues ($\approx 0,5$).

$$d = \frac{\rho_t}{\rho_{th} * C_{max}} \quad (3.1)$$

Le tableau 3.10 détaille les densités versées, tapées et la densité de granule pour chaque lot de poudre d'alumine. La dispersion de mesure n'a pas été indiquée car elle est inférieure à $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ pour la plupart des lots.

Le tableau 3.11 détaille les masse volumique versées, tapées et la masse volumique de granule pour chaque lot de poudre eutectique.

Les poudres de référence WA6D2 (commerciale) et MHR2009 (atomisée à l'Onera préalablement à cette thèse) présentent toutes deux des densités versée, tapée et de granules inférieures à celle de la poudre 0,9P-3. Les différences de formulation de la suspension utilisée pour réaliser le spray-drying pourraient expliquer ces écarts comme cela est suggéré par la littérature [55, 48]. Pour les poudres eutectiques, élaborées à partir

Lot de poudre	ρ_b (g/cm ³)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_g (g/cm ³)
MHR2009	1,15	1,40	0,48
WA6D2	0,66	0,86	0,29
0,9P-3	1,25	1,58	0,54

Tableau 3.10 – Densités des poudres d'alumine, avec : ρ_b masse volumique versée, ρ_t masse volumique tapée, ρ_g masse volumique de granule

Lot de poudre	ρ_b (g/cm ³)	ρ_t (g/cm ³)	ρ_g (g/cm ³)
A4_0	1,29	1,44	0,44
A4_bis	1,36	1,48	0,45
A4_ter	1,35	1,49	0,45
A4_quater	1,27	1,42	0,43
A4_quintet	1,30	1,44	0,44
A4_sextet	1,27	1,41	0,43
A4_septet	1,28	1,46	0,44
A2	1,29	1,44	0,43

Tableau 3.11 – Densités des poudres eutectiques AYZ, avec : avec : ρ_b masse volumique versée, ρ_t masse volumique tapée, ρ_g masse volumique de granule

de suspensions de même formulation, les différences de densités sont plus faibles. Néanmoins, ces différences représentent jusqu'à 5% de la valeur de la densité des granules et de la densité tapée et jusqu'à 7% de la valeur de densité versée. La dispersion de mesure étant très faible, l'effet des paramètres d'atomisation, même s'il semble relativement faible au vu des valeurs obtenues, est tout de même à ne pas négliger. De plus, les poudres présentant la plus forte densité de granules ne présentent pas les densités versée ou tapée les plus importantes. Enfin, le ratio *densité versée / densité tapée* n'est pas constant entre les différents lots de poudre. En conclusion, aucun lien entre des paramètres d'atomisation et un état plus ou moins dense de la poudre ne semble évident ici.

3.4 Conclusion

L'objectif de cette étude était d'élaborer des poudres d'alumine et de composition eutectique AYZ compatibles avec le procédé CLAD. Pour cela, des suspensions compatibles avec l'appareil de spray drying ont été développées en maîtrisant leur viscosité et en maximisant leur taux de charges. Parmi les dix-huit suspensions qui ont pu être formulées, six se sont avérées compatibles avec les contraintes du procédé de spray drying et ont pu être atomisées.

Avec l'idée de maîtriser l'élaboration de ces poudres et d'en assurer la compatibilité avec le procédé CLAD, une étude paramétrique du procédé d'atomisation a été réalisée. Celle-ci a été complétée par la caractérisation de la morphologie, de la texture, de la distribution granulométrique et de la densité des poudres. En effet, ces paramètres avaient été identifiés comme potentiellement influents sur la coulabilité des poudres.

Les poudres obtenues présentent des morphologies sphériques et des textures lisses, laissant présager une bonne coulabilité. Néanmoins, toutes les poudres présentent un macropore au centre des granules ; celui-ci n'a pas pu être éliminé dans les poudres d'alumine ni eutectique AYZ. L'influence du débit de suspension au cours de l'atomisation sur la taille des poudres a pu être mise en évidence. Aucun lien évident entre les paramètres d'atomisation et la densité des poudres n'a pu être établi pour le moment.

Conclusion

L'élaboration des poudres ayant été étudiée, l'étude de leur coulabilité va désormais permettre d'assurer leur compatibilité avec le procédé CLAD. L'influence des caractéristiques des poudres et des paramètres d'atomisation sur leur coulabilité va également être étudiée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Caractérisation de la coulabilité des poudres atomisées

Sommaire

4.1	Evaluation de la coulabilité par étude de la densité des poudres	96
4.2	Essais en entonnoir de Hall et comparaison avec les modèles théoriques d'écoulement granulaire	99
4.3	Développement d'une méthode Hall adaptée aux poudres poreuses	102
4.4	Influence de l'état des poudres sur la coulabilité	103
4.4.1	Influence de la section granulométrique	103
4.4.2	Influence de la teneur en éléments organiques - traitements de déliantage	104
4.5	Conclusion	107

Les travaux présentés au chapitre précédent ont concerné l'élaboration et la caractérisation de poudres destinées à être utilisées dans le procédé CLAD. Celui-ci présente des contraintes d'acheminement non négligeables de la poudre jusqu'à la buse de fabrication. Ainsi, l'objectif de l'étude présentée ici était de vérifier si les poudres élaborées par spray-drying pouvaient s'écouler au cours du procédé CLAD. Pour cela, la coulabilité a été caractérisée selon plusieurs méthodes basées sur la densité des poudres et par la méthode de l'entonnoir de Hall. Cette dernière a également permis de comparer l'écoulement des poudres spray-dryées aux modèles existants qui décrivent l'écoulement granulaire sous l'effet de la gravité. Les caractéristiques des poudres spray-dryées nous ont amenés à adapter la méthode de l'entonnoir de Hall dans le but de caractériser la coulabilité de poudres poreuses telles que celles obtenues par spray-drying.

Enfin, l'influence de l'état des poudres sur leur coulabilité, en particulier leur distribution granulométrique et la présence ou non de liants organiques au sein de celles-ci a été étudiée.

4.1 Evaluation de la coulabilité par étude de la densité des poudres

Lors de la caractérisation des poudres atomisées (partie 3.3), les densités versées et tapées des différents lots élaborés ont été déterminées. Ces valeurs de densités ont été utilisées pour déterminer la coulabilité des différents lots de poudres grâce aux indices de Carr et de Hausner présentés en section 1.3.3.1. Le tableau 4.1 rappelle les valeurs de densités déterminées et présente les indices de Carr et Hausner pour les différentes poudres élaborées sur des sections granulométriques tamisées de 50 à 100 μm .

Il apparaît que la poudre WA6D2 possède la moins bonne coulabilité (indice de Carr > 23) avec une aptitude à l'écoulement *passable*. Vient ensuite la poudre MHR2009 dont l'écoulement est qualifié de *moyen* d'après Carr et *intermédiaire* d'après Hausner. Toutes les poudres de composition eutectique présentent des indices de coulabilité *excellents* d'après Carr, à l'exception du lot A4_septet, dont l'écoulement est qualifié *bon*. Les indices de Hausner de ces poudres indiquent une *bonne coulabilité* pour tous les lots. La poudre A4_bis présente les indices de Carr et Hausner les plus faibles et semble donc posséder la meilleure aptitude à l'écoulement.

Composition	Lot de poudre	Densité versée (g/cm^3) ⁱ	Densité tapée (g/cm^3)	Indice de Carr C_i	Indice de Hausner H_i	Coulabilité selon Carr / selon Hausner
Al_2O_3	MHR2009	1,15	1,40	17,5	1,21	Moy. / Interm.
Al_2O_3	WA6D2	0,66	0,86	23,08	1,30	Pass. / Interm.
Al_2O_3	0,9P-3	1,25	1,58	20,88	1,26	Moy. / Interm.
AYZ	A4_0	1,30	$1,45 \pm 0,01$	10,13	1,11	Exc. / Bonne
AYZ	A4_bis	1,38	1,48	6,91	1,07	Exc. / Bonne
AYZ	A4_ter	1,35	1,49	9,36	1,10	Exc. / Bonne
AYZ	A4_quater	1,27	1,42	10,91	1,12	Exc. / Bonne
AYZ	A4_quintet	1,30	$1,45 \pm 0,02$	10,75	1,12	Exc. / Bonne
AYZ	A4_sextet	$1,27 \pm 0,01$	$1,42 \pm 0,01$	10,58	1,12	Exc. / Bonne
AYZ	A4_septet	$1,28 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,01$	12,15	1,14	Bonne / Bonne
AYZ	A2	1,29	$1,43 \pm 0,01$	10,38	1,12	Exc. / Bonne

Tableau 4.1 – Indices de coulabilité des poudres d'après Carr et Hausner
 abréviations utilisées pour la coulabilité :

Moy. pour Moyenne, Pass. pour Passable, Exc. pour Excellente, I pour Intermédiaire

La mesure de la densité des poudres a également permis d'évaluer leur aptitude à la fluidisation grâce au diagramme de Geldart (présenté en partie 1.3.3). Pour cela, la densité de granule de chaque lot de poudre, déterminée en partie 3.3.3 a été considérée. Le diamètre typique de particule considéré a été extrapolé selon la méthode présentée en partie 2.1.3 pour être représentatif de la section granulométrique considérée. Le tableau 4.2 rappelle les valeurs de densité de granule et de diamètre médian pour les différents lots de poudres considérés.

La figure 4.1 représente la position des différents lots de poudre élaborés par spray drying sur le diagramme de Geldart [76, 106]. La poudre d'alumine commerciale WA6D2 a également été rapportée sur ce diagramme à titre de comparaison, ainsi que deux lots de poudre Inconel 625 (Eiga et Nanoval) et une poudre TA6V issues de la littérature [69].

i. seules les dispersions de mesures supérieures au centième sont indiquées

Lot de poudre	d_{50}^{ii} (μm)	densité de granule g/cm^3
MHR2009	58	1,67
WA6D2	67	1,03
0,9P-3	70	2,13
A4_0	77	1,96
A4_bis	75	2,00
A4_ter	77	2,01
A4_quater	70	1,92
A4_quintet	67	1,95
A4_sextet	67	1,91
A4_septet	67	1,97
A2	77	1,94

Tableau 4.2 – Densité et diamètre typique des poudres utilisés pour l'interprétation du diagramme de Geldart

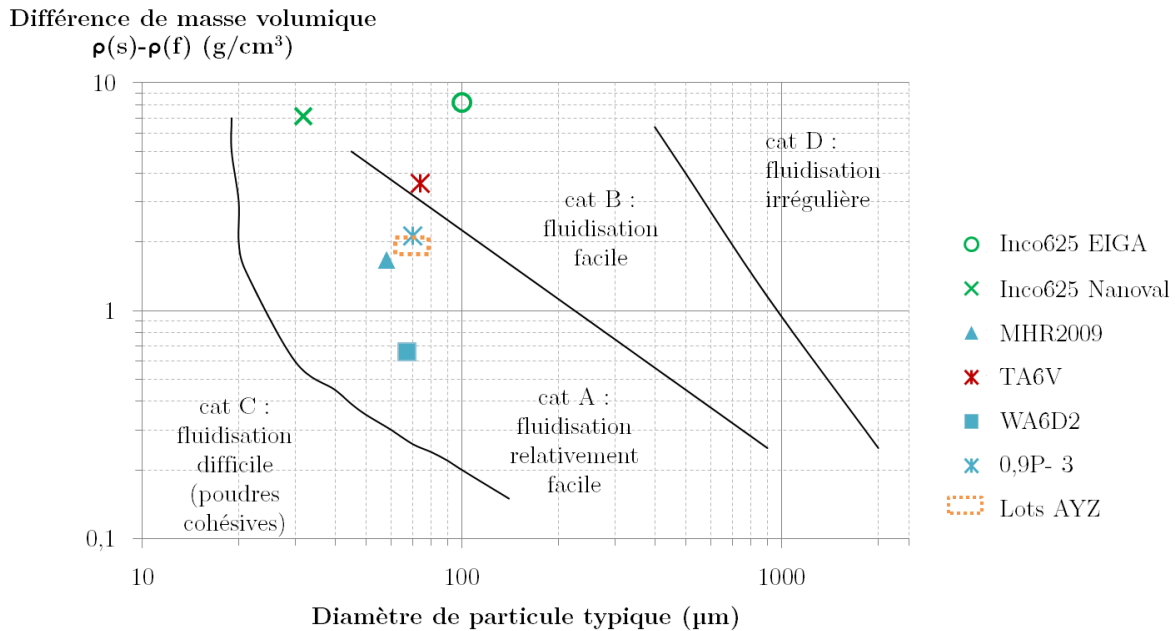


Figure 4.1 – Aptitude des différents lots de poudres élaborés à la fluidisation selon le diagramme de Geldartⁱⁱⁱ et comparaison avec des poudres métalliques [69], d'après [106] avec $\rho(s)$: masse volumique de la poudre et $\rho(f)$: masse volumique du fluide porteur

La figure 4.2 représente un détail de la figure 4.1 et permet ainsi d'apprécier les différences de comportement à la fluidisation entre les différentes poudres eutectiques réalisées. Si toutes ces poudres se classent dans la catégorie *A : fluidisation relativement facile*, on distingue un rapprochement des lots A2, A4_0 et A4_ter, qui semblent se rapprocher de la limite de la catégorie *B : fluidisation facile*, tandis que les lots A4_quintet, A4_sextet et A4_septet en semblent plus éloignés. Cela tendrait à justifier une meilleure aptitude à la fluidisation - meilleure coulabilité - pour le premier groupe que pour les autres lots. Les lots A4_bis et A4_quater présentent, eux, des comportements intermédiaires.

ii. d_{50} calculé pour une section granulométrique de 50-100 μm comme décrit en partie 2.1.3

iii. masse volumique de l'argon constante et égale à 1,69 kg/m^3 à 15°C

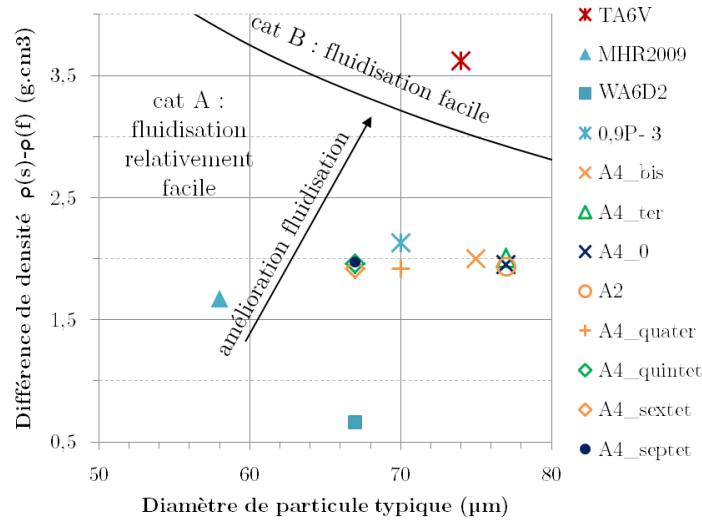


Figure 4.2 – Détail de la figure 4.1

Ces tendances semblent peu corrélées avec les indices d'écoulement de Carr et Hausner. Si l'échantillon A4_septet semble le moins apte à l'écoulement d'après les deux méthodes, cela n'est pas le cas du lot A4_bis qui semble moins apte à la fluidisation d'après la méthode de Geldart qu'avec les indices de Carr et Hausner.

Ces différences peuvent s'expliquer par la prise en compte de caractéristiques des poudres différentes : en effet, les indices de Carr et Hausner évaluent la capacité d'une poudre à ne pas se compacter, et ainsi à rester fluide malgré les "contraintes", tandis que le diagramme de Geldart exploite la densité du matériau et la taille des particules. De plus, si le caractère poreux des granules est pris en compte *via* la densité versée et la densité de granule, celui-ci ne paraît avoir d'influence sur la coulabilité des poudres d'après Carr et Hausner, les poudres métalliques denses présentant des indices proches de ceux des poudres céramiques élaborées par spray drying. En revanche, la classification de Geldart étant fondée sur la différence de densité entre les granules et le gaz porteur, la densité des granules γ est un paramètre fondamental et explique directement la meilleure coulabilité des poudres métalliques denses vis-à-vis des céramiques poreuses.

A ce stade de l'étude, la nécessité de disposer d'une méthode prenant en compte à la fois les capacités de compressibilité des poudres et la porosité des granules les composant s'est avérée cruciale pour décrire au mieux l'écoulement des poudres dans les buses CLAD et ainsi permettre de les utiliser en tant que matière première pour la fabrication additive.

La caractérisation de la coulabilité par l'essai de l'entonnoir de Hall, qui consiste à faire s'écouler de la poudre, a alors été considérée comme proche de notre application (écoulement de poudre en buse CLAD). L'objectif de cette nouvelle méthode de caractérisation était d'établir des liens entre les caractéristiques des poudres et leur coulabilité, tout en permettant d'évaluer la compatibilité de celle-ci avec les exigences requises pour l'écoulement dans la buse CLAD. Les données acquises lors de ces essais ont également été comparées aux modèles d'écoulement granulaires présentés en partie 1.3.4.

4.2 Essais en entonnoir de Hall et comparaison avec les modèles théoriques d'écoulement granulaire

La caractérisation de la coulabilité par entonnoir de Hall, normalisée depuis 1978, a été considérée comme la méthode qui s'approche le plus de l'application finale. En effet, la forme conique, l'inclinaison verticale et l'emploi de matériaux à base d'alliages de cuivre à la fois pour la buse CLAD et l'entonnoir de Hall ont, dans un premiers temps, incité la démarche à considérer cette méthode de caractérisation comme relativement proche de l'application finale. C'est pourquoi l'écoulement des poudres élaborées par spray drying (chapitre 3) a d'abord été étudié *via* ce moyen. Dans un second temps, ces résultats ont été comparés aux différents modèles d'écoulement granulaire appliqués à l'écoulement en silo, et plus particulièrement les modèles de Beverloo et de Gregory et Fedler (parties 1.3.4.2 et 1.3.4.3), dont les caractéristiques ont été considérées comme proches de celles de l'entonnoir de Hall.

Les contraintes d'encombrement du circuit annulaire de la buse CLAD limitent la granulométrie des poudres utilisées lors de ce procédé à la section 50-100 μm . L'écoulement de la plupart des lots de poudres obtenus par spray-drying a ainsi été (majoritairement) caractérisé sur cette classe granulométrique, dans un souci de continuité entre les essais de caractérisation et les essais sur buse CLAD. En première approche, le critère d'acceptation des poudres en matière de coulabilité pour le procédé CLAD a été fixé arbitrairement d'après l'expérience de IREPA LASER sur les poudres métalliques à 30 s / 50 g, soit un débit massique de 1,67 g/s.

Le tableau 4.3 présente les temps d'écoulement Hall des différents lots de poudre testés, ainsi que leurs principales caractéristiques (déterminées au chapitre 3). La figure 4.3 représente les valeurs mesurées de temps de coulabilité Hall, d_{50} et masse volumique pour chacun des lots de poudres considérés.

Lot de poudre ^{iv}	masse volumique versée (g/cm ³)	masse volumique de granule (g/cm ³)	d_{50} ^v (μm)	temps d'écoulement Hall (s)	adhérence à l'entonnoir
MHR2009	1,15	1,89	58	113,1 \pm 0,8	Importante
WA6D2	0,66	1,16	67	-	-
0,9P-3	1,25*	2,13	70	106,0 \pm 1,4	Faible
A4_0	1,30	1,96*	77	80,1 \pm 1,0	Quasi-nulle
A4_bis	1,38	2,00	75	83,8 \pm 0,3	Faible
A4_ter	1,35	2,01	77	81,2 \pm 0,7	Faible
A4_quater	1,27	1,92*	70	78,9 \pm 7,5	Faible
A4_quintet	1,30	1,96**	67	84,6 \pm 13,7	Importante
A4_sextet	1,27*	1,92*	67	84,1 \pm 10,2	Importante
A4_septet	1,28*	1,98	67	82,2 \pm 9,0	Importante
A2	1,29	1,94*	77	78,9 \pm 0,2	Moyenne

Tableau 4.3 – Temps d'écoulement en entonnoir de Hall des différents lots de poudre élaborés

Lors des premiers essais d'écoulement, il a été constaté que les particules de poudre MHR2009 avaient une forte tendance à coller aux parois de l'entonnoir à la fin de l'essai. Il s'agit là d'une limitation importante pour l'utilisation lors du procédé CLAD : l'espace dédié au convoyage de la poudre étant très réduit au sein de la buse (< 1 mm), l'adhérence des poudres aux parois au cours de la fabrication d'une pièce pourrait

* dispersion de mesure égale à $\pm 0,01$. Les dispersions inférieures ne sont pas indiquées

** dispersion de mesure égale à $\pm 0,02$.

iv. voir section 3.2 pour les détails d'élaboration de chaque lot

v. valeur calculée sur la tranche granulométrique 50-100 μm , voir section 2.2

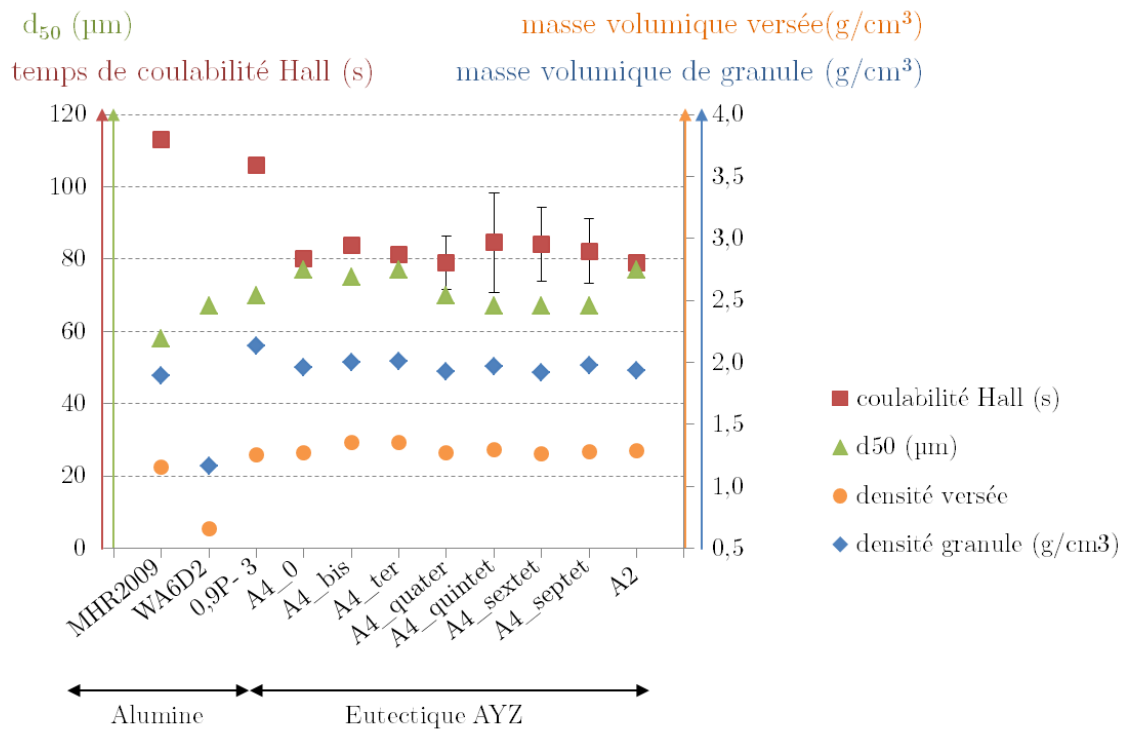


Figure 4.3 – Valeurs de masse volumique versée, diamètre médian et temps de coulabilité Hall mesuré pour chaque lot considéré

entraîner un colmatage de la buse et ainsi perturber ou interrompre la fabrication. Une grande attention a ainsi été portée aux résidus de poudre présents sur les parois de l'entonnoir en fin d'essai. La figure 4.4 présente l'aspect de l'entonnoir avec et sans adhérence de la poudre aux parois après essais. Lorsqu'une fine couche tapisse l'entonnoir, l'adhérence est considérée comme importante; si cette couche est discontinue, l'adhérence est considérée comme moyenne et si la couche est peu présente sur la surface, l'adhérence est considérée comme faible.

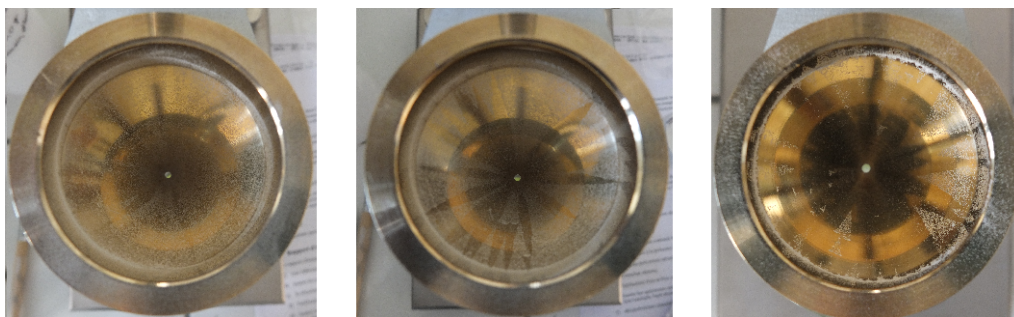


Figure 4.4 – Exemple d'adhérence importante (gauche), moyenne (centre) et quasi-nulle (droite) de la poudre aux parois de l'entonnoir de Hall après essai

Dans un premier temps, les résultats de coulabilité Hall obtenus sur les différents lots de poudre ont été comparés au modèle de Beverloo. Pour cela, une hypothèse du modèle selon Woodcock [66] a été utilisée : le paramètre k a été fixé à 1,6 pour les poudres de composition eutectique et la poudre d'alumine 0,9P-3, dont la morphologie sphérique a été confirmée par imagerie électronique (chapitre 3). Le paramètre C a, quant à lui, été adapté de manière à décrire au mieux le comportement des différentes poudres ; sa valeur

a ainsi été fixée à 0,5184 pour tous les essais. Enfin, pour les poudres dont la morphologie s’est avérée non sphérique par imagerie, le paramètre k a été fixé à 2,5, toujours d’après la théorie de Woodcock. La densité versée de chaque lot de poudre a été intégrée telle que mesurée préalablement au chapitre 3 et telle que rappelée dans le tableau 4.3.

Le diamètre caractéristique retenu a été calculé d’après les relevés granulométriques de chaque lot de poudre et en prenant en compte la tranche granulométrique considérée lors des essais de coulabilité (voir section 2.2). Il est rappelé au tableau 4.3. Le diamètre de l’ouverture d’écoulement de l’entonnoir est de 2,5 mm et la valeur d’accélération gravitationnelle a été fixée à 9,81 m/s².

La figure 4.5 compare les temps de coulabilité de 50g de poudre de chaque lot mesuré sur l’entonnoir de Hall avec ceux calculés par les modèles de Beverloo (équation (1.5)) et Gregory et Fedler, en mode d’écoulement laminaire (équation (1.8)) et turbulent (équation (1.10)) [78, 79].

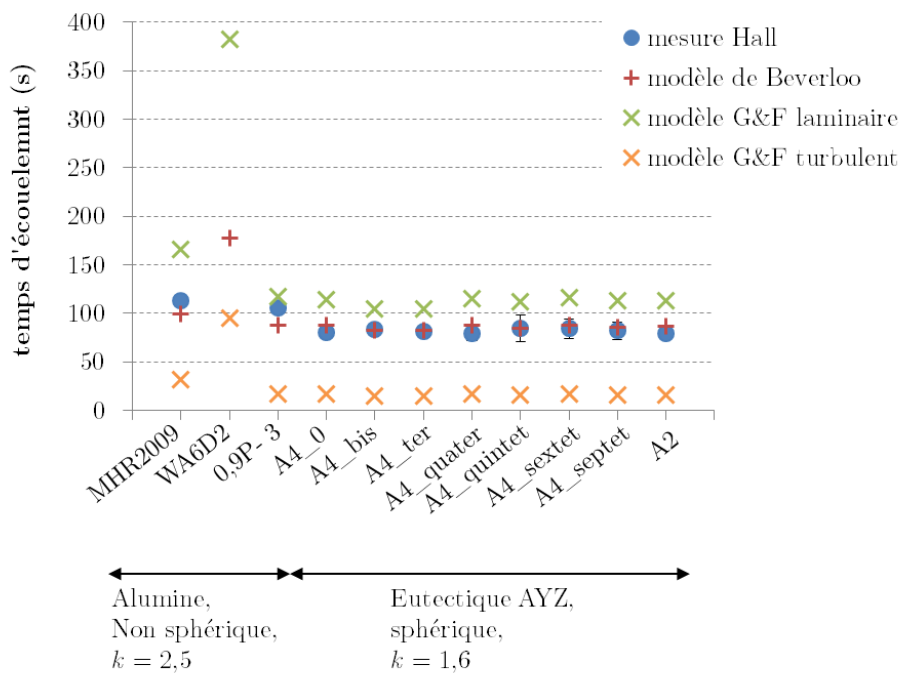


Figure 4.5 – Comparaison des temps d’écoulement (s) calculés par les modèles de Gregory et Fedler (G&F) laminaire et turbulent, le modèle de Beverloo avec les temps d’écoulement mesurés sur l’entonnoir de Hall pour les poudres d’alumine et de composition eutectique AYZ

MHR2009 : poudre de référence, élaborée à l’ONERA par spray drying préalablement à ces travaux ; WA6D2 : poudre spray-dryée commerciale. Les autres poudres ont été élaborées au cours de ces travaux

Le modèle de Beverloo, grâce à l’adaptation du coefficient C , permet de prévoir correctement l’aptitude à l’écoulement de toutes les poudres considérées, à l’exception de la poudre commerciale WA6D2, dont l’écoulement s’est révélé impossible lors des essais Hall. Le modèle de Gregory et Fedler en mode d’écoulement laminaire s’avère surestimer légèrement les temps d’écoulement de tous les lots de poudre considérés. Enfin, le mode d’écoulement turbulent proposé par le modèle de Gregory et Fedler sous-estime grandement les temps d’écoulement mesurés, confirmant ainsi que l’écoulement des poudres céramiques est plutôt laminaire.

Néanmoins, le critère de compatibilité des poudres avec la buse CLAD ayant été fixé à 30s/50g (soit 1,67g/s), les résultats actuels, présentant environ trois fois plus de temps que ce critère, ne semblent pas satisfaisants. La densité versée à cibler pour obtenir un débit de 1,67g/s a alors été calculée à partir du

modèle de Beverloo, qui décrit le mieux les résultats expérimentaux. Il s'avère qu'il faudrait des masses volumiques versées de poudre entre 3,8 et 4 g/cm³ pour atteindre ce critère entre les différents lots de poudre. Cela est très proche des masses volumiques maximales des matériaux considérés (3,95 g/cm³ pour l'alumine et 4,46 g/cm³ pour l'eutectique, calculée en section 2.1.3), et semble donc impossible à atteindre en tant que densité versée de poudres, plus particulièrement en considérant des poudres agglomérées comme celles obtenues par spray drying (voir chapitre 3).

La faible densité des poudres obtenues par spray-drying semble donc être un frein à l'écoulement de celles-ci. Néanmoins, le modèle de Beverloo suggère qu'il est impossible d'atteindre le critère d'écoulement fixé d'après l'expérience d'IREPA LASER sur les poudres métalliques avec nos poudres céramiques et en utilisant le spray drying. En conséquence, il s'avère nécessaire de revoir ce critère, de manière à pouvoir trouver une équivalence entre les poudres métalliques *denses* et les poudres céramiques poreuses. C'est pourquoi il a été décidé de s'écarter de la méthode normalisée en débit massique de l'entonnoir de Hall et de considérer la coulabilité d'un point de vue géométrique, en volume : ainsi, la différence de densité entre les poudres céramiques et métalliques n'apparaît plus dans l'évaluation du débit massique. C'est ce qui est présenté dans la partie suivante.

4.3 Développement d'une méthode Hall adaptée aux poudres poreuses

Le critère de coulabilité massique établi par IREPA LASER étant basé sur une poudre métallique *dense*, il est impossible à atteindre pour une poudre céramique agglomérée très poreuse comme celles élaborées par spray-drying au cours de cette thèse (voir section précédente 4.2). L'écoulement des poudres a ainsi été considéré d'un point de vue géométrique, c'est-à-dire qui prend en compte l'écoulement des *sphères* représentées par les granules de poudre, sans considérer la densité de celles-ci.

Le choix a ainsi été fait de s'écarter de la norme concernant l'essai Hall et de considérer l'écoulement d'après un débit volumique. La densité versée de chaque lot de poudre a été utilisée pour déterminer le volume de poudre équivalent à 50 g (équation (4.1)); le débit volumique a ensuite été déterminé grâce à la mesure du temps d'écoulement Hall mesuré préalablement (équation (4.2)). La figure 4.6 trace ainsi la comparaison de différents lots de poudres selon leur débit massique mesuré (essai Hall normalisé), leur densité versée mesurée et leur débit volumique calculé selon la méthode présentée ici avec les limites minimales d'écoulement massique et volumique établies par IREPA LASER pour les poudres métalliques.

$$Volume\ libre_{50g} = \frac{m}{\rho_b} \quad (4.1)$$

$$Débit\ volumique = \frac{Volume\ libre_{50g}}{t_{Hall}} \quad (4.2)$$

Avec :

*Volume libre*_{50g} : Volume équivalent à 50 g de poudre libre (cm³)

m : masse (g)

ρ_b : masse volumique versée (libre) (g/cm³)

Débit volumique : débit volumique de poudre (cm³/s)

t_{hall} : temps d'écoulement de 50 g de poudre dans l'entonnoir de Hall (s)

L'évolution des débits massiques des différentes poudres est directement liée à celui des densités versées. Les débits volumiques des poudres céramiques sont plus proches de celui de la poudre d'Inconel625 : géométriquement parlant, les écoulements de ces deux types de poudres semblent équivalents. Comme avec

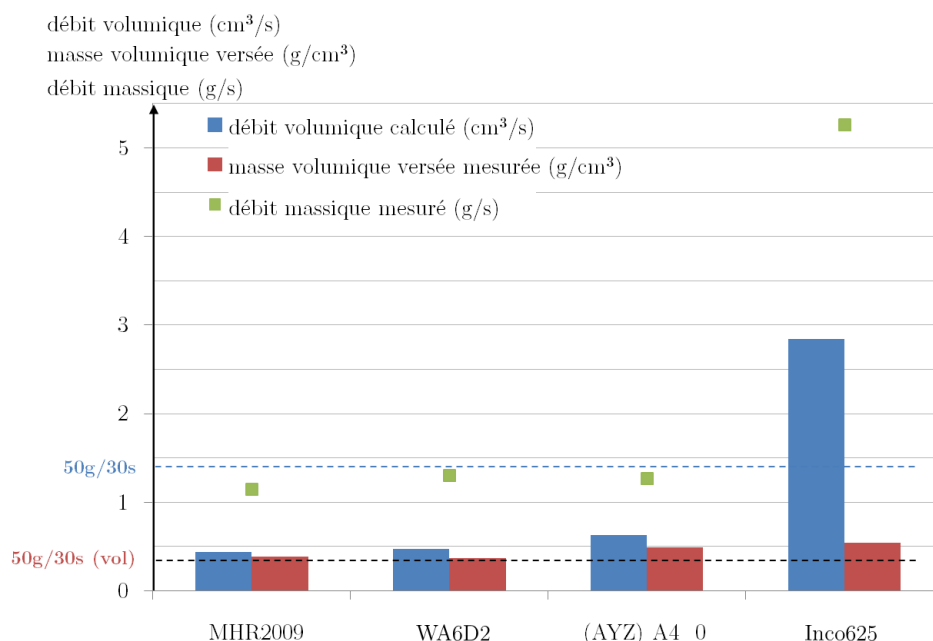


Figure 4.6 – Comparaison des débits d’écoulement volumique des poudres céramiques agglomérées avec celui d’une poudre métallique dense (Inco625, [69]) et par rapport au critère d’écoulement fixé par IREPA LASER sur les poudres métalliques. La limite de coulabilité de 30 s d’écoulement pour 50 g de poudre (=1,67 g/s) est représentée en bleu ; cette limite, convertie en débit volumique pour le superalliage utilisé pour la comparaison, est tracée en rouge

la méthode normalisée en débit massique, l’écoulement de la poudre A4_0 est légèrement meilleur que celui des poudres MHR2009 et 0,9P-3. La poudre A4_0 présente un débit volumique d’écoulement équivalent à celui de la poudre Inconel625 et remplit ainsi le critère de compatibilité avec la buse CLAD. Si la quantité de matière déposée lors du procédé de fabrication additive sera évidemment beaucoup plus faible que pour les poudres métalliques en raison de sa faible densité, la poudre A4_0 semble néanmoins apte à s’écouler correctement au sein de la buse CLAD.

4.4 Influence de l’état des poudres sur la coulabilité

4.4.1 Influence de la section granulométrique

Le graphe 4.7 présente l’évolution de la coulabilité des différentes poudres en fonction de la tranche granulométrique testée.

Pour tous les lots considérés, les poudres tamisées selon la classe 50-75 μm présentent les débits volumiques d’écoulement les plus importants. Cela semble contraire aux hypothèses présentes dans la littérature, selon laquelle les granules de faible taille sont réputés plus réactifs ; à densité égale, un granule de petite taille possède une masse moins importante, l’effet de la force d’attraction gravitationnelle devient alors moins important tandis que les forces d’interaction inter-granules deviennent non négligeables. La densité des granules de la classe 50-75 μm pourrait alors être plus importante que celle des granules de la classe 75-100 μm . La présence de forces d’interaction inter-granulaires facilitant l’écoulement pourrait également être en cause. Les débits volumiques d’écoulement des classes granulométriques 50-100 μm s’avèrent proches de ceux des classes granulométriques 75-100 μm ; cela laisse présager que l’écoulement du mélange d’une poudre fluide et d’une poudre cohésive tendra à s’approcher du caractère cohésif. Au contraire, si

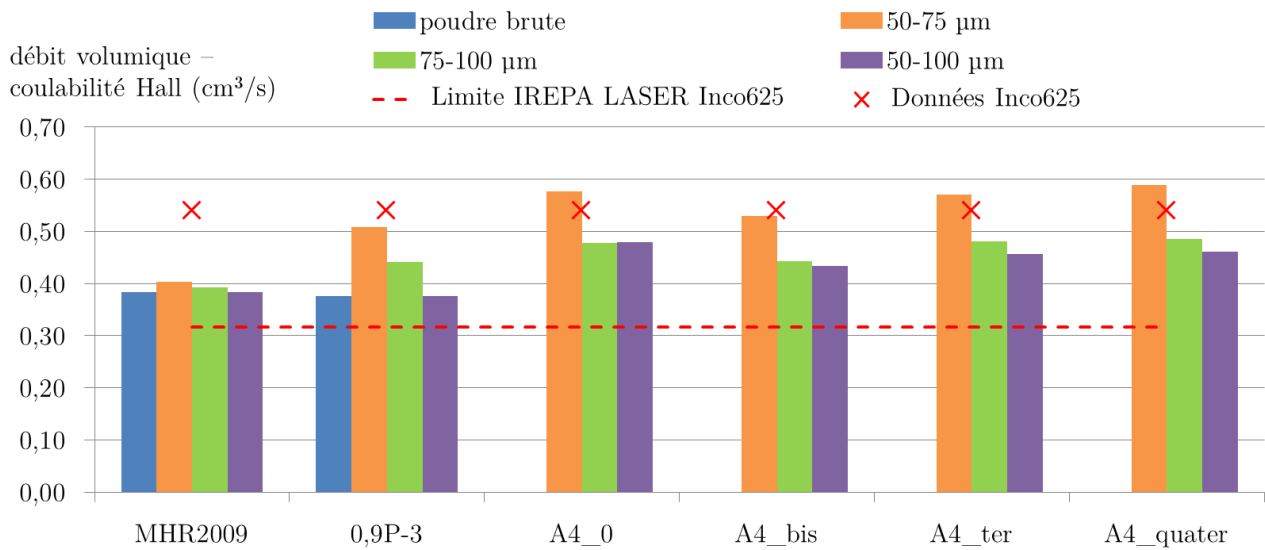


Figure 4.7 – Coulabilité exprimée en débit volumique en fonction de la classe granulométrique considérée pour les différentes poudres élaborées, et comparée à celle d'un superalliage Inco625 d'excellente coulabilité [69] ainsi qu'au débit minimal fixé par IREPA LASER calculé en débit volumique pour ce superalliage

les poudres 50-75 μm ont tendance à grandement adhérer aux parois de l'entonnoir tandis que la classe 75-100 μm n'adhère pas du tout, les poudres 50-100 μm n'ont pas montré d'adhérence à l'entonnoir, se rapprochant ainsi du comportement des granules de taille importante.

4.4.2 Influence de la teneur en éléments organiques - traitements de déliantage

Comme mentionné au chapitre 3, il a été décidé de minimiser la présence d'organiques dans les poudres fournies à IREPA LASER afin d'éviter des dégagements gazeux dus à la volatilisation de ces espèces lors de la fusion de la poudre à très haute température (> 1500°C).

Les poudres d'alumine (0,9P), ne comportant pas d'élément organique, n'ont ainsi pas nécessité de traitement spécifique. En revanche, les poudres de composition eutectique ont été élaborées à partir de suspensions dispersées à l'aide de Dolapix. Ces poudres ont ainsi subi un traitement thermique de déliantage ayant pour objectif d'éliminer les traces de Dolapix présentes dans les poudres après le spray-drying. Dans un premier temps, la cinétique et les températures de dégradation du Dolapix pur ont été déterminées par analyse thermogravimétrique sous air (figure 4.8).

Dans un second temps, cette analyse a été comparée à la dégradation du Dolapix au sein de la poudre A4 Quintet selon deux conditions thermiques différentes (figure 4.9).

La perte de masse totale des deux échantillons de poudre testées est inférieure à 3% (teneur théorique en Dolapix lors de la préparation des suspensions (voir partie 3.1.1)). Cela peut s'expliquer par l'évaporation d'une partie de ses composants lors de l'étape de spray-drying, notamment l'eau qui est présente dans ce dispersant. Cependant, la perte de masse totale de la poudre selon les deux cycles thermiques appliqués semble équivalente (2,5%). Le cycle de déliantage comprenant un palier à 600°C a été retenu afin d'éviter tout endommagement des granules lors du déliantage. La température maximale a été variée de 800 à 1000°C avec l'objectif d'étudier l'impact de celle-ci sur la coulabilité des poudres.

Le temps de coulabilité Hall de ces poudres traitées thermiquement a ensuite été mesuré (figure 4.10).

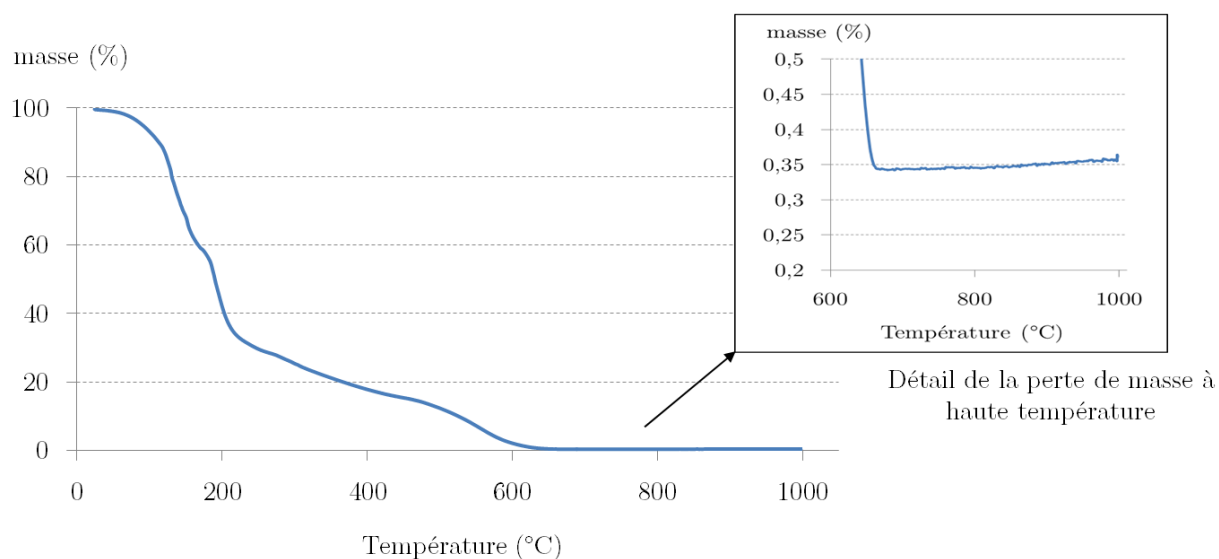


Figure 4.8 – Analyse thermogravimétrique d’un échantillon de Dolapix CE 64 (80,6 mg) réalisée sous air ; rampe de 5 °C/min et palier d’une heure à 1000 °C

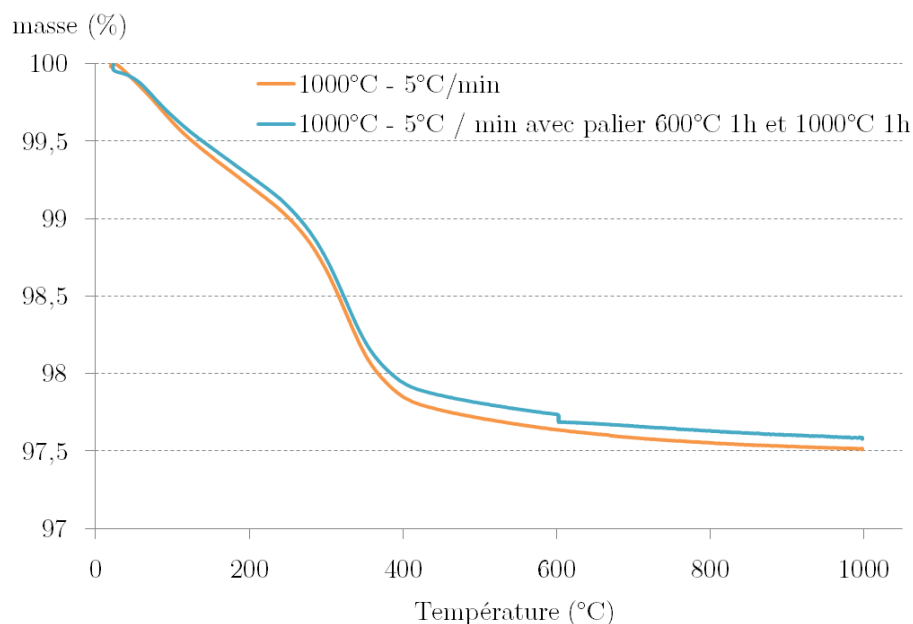


Figure 4.9 – Analyses thermogravimétriques de deux échantillons de poudre A4_{quintet} réalisées sous air ; en orange, rampe de montée et descente de 5 °C/min et palier d’une heure à 1000 °C, échantillon de 101 mg ; en bleu, cycle identique avec ajout d’un palier d’une heure à 600 °C, échantillon de 103,8 mg

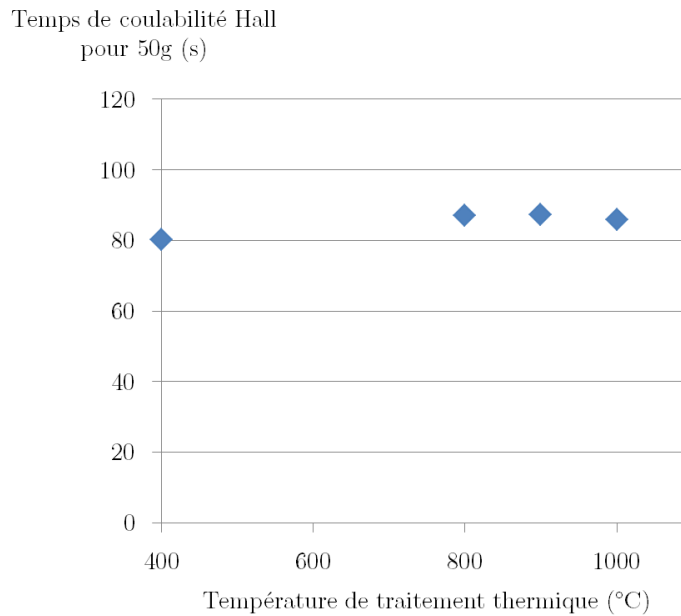


Figure 4.10 – Temps d'écoulement Hall mesurés sur la poudre A4-0 en fonction des températures de traitement thermique de déliantage appliquées ^{vi}

Le temps de coulabilité Hall est légèrement augmenté par le déliantage des poudres. Cela pourrait provenir d'une modification de la texture des granules due à un début de frittage sous l'effet des traitements thermiques appliqués. Un autre explication pourrait néanmoins être envisageable : la présence d'éléments organiques dans les granules pourrait avoir un effet positif sur leur coulabilité en entonnoir de Hall. Les éléments organiques étant éliminés lors du déliantage, la coulabilité des poudres traitées thermiquement serait ainsi réduite. Cependant, cette modification étant légère, la poudre remplit toujours le critère de coulabilité nécessaire pour la compatibilité avec le procédé CLAD. Des observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées pour étudier une éventuelle modification de texture des granules suite à ces traitements thermiques (figure 4.11). Ces observations n'ont pas permis de déceler de tels changements.

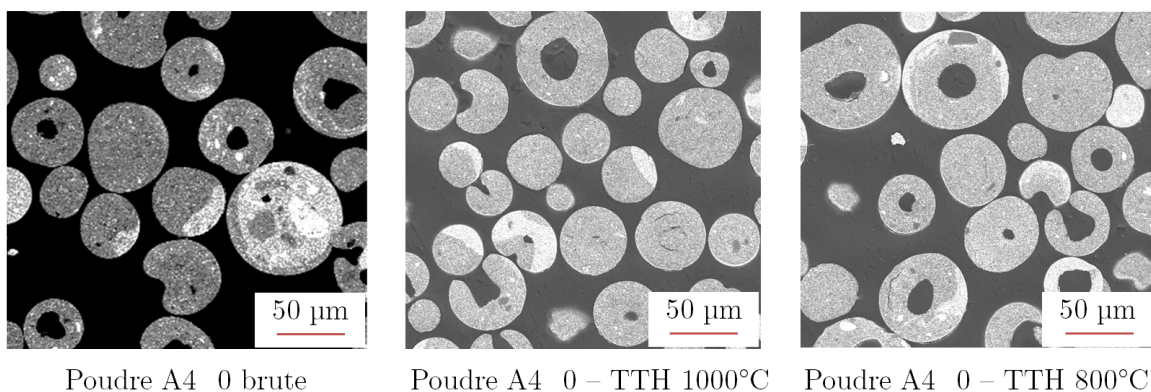


Figure 4.11 – Micrographies MEB de poudres A4-0 brute d'atomisation ^{vii}(à gauche) et traitées thermiquement à 1000 °C (au centre) et 800°C (à droite)

vi. les débits volumiques n'ont pas pu être calculés car les quantités de poudres traitées thermiquement ne sont pas suffisantes pour en mesurer la densité
vii. poudre tamisée 50-100 µm

L'autre hypothèse, selon laquelle la présence d'éléments organiques dans les poudres influencerait les résultats de coulabilité, a été envisagée. En effet, la présence d'éléments organiques pourrait influencer l'interaction des granules avec l'entonnoir de Hall en modifiant la présence de charges électrostatiques, qui pourraient améliorer l'écoulement des poudres.

4.5 Conclusion

L'objectif de cette étude était d'assurer la compatibilité des poudres élaborées au chapitre III avec les contraintes liées au transport des poudres jusqu'à la buse. Plusieurs méthodes ont été employées pour étudier la coulabilité de ces poudres. Les indices de Carr et Hausner ont pu être déterminés pour les différentes poudres ; cependant, ces méthodes, basées sur les mesures de densité versée et tapée, reflètent l'aptitude à la compression des poudres et sont assez éloignées de l'application CLAD, pour laquelle la notion de transport de la poudre est fondamentale. Le diagramme de Geldart, qui indique l'aptitude à la fluidisation des poudres en fonction de leur densité, s'est avéré plus proche de notre application et a permis de comprendre le rôle de la densité des poudres sur la coulabilité. Cependant ce diagramme n'est pas assez précis pour discriminer nos différentes poudres entre elles. La méthode de l'entonnoir de Hall, qui fait intervenir l'écoulement des poudres, a ainsi été appliquée. Il s'est avéré que cette méthode, développée pour des poudres métalliques denses, est peu adaptée à la caractérisation de l'écoulement des poudres poreuses élaborées par spray drying. Pour cela, une méthode basée sur l'essai en entonnoir de Hall et adaptée à la caractérisation de poudres poreuses a été proposée. Celle-ci nous a permis de discriminer les différentes poudres élaborées par spray-drying, et d'en retenir une en particulier comme matière première pour la fabrication additive par CLAD céramique. La section granulométrique 50-100 μm s'est révélée favoriser la coulabilité des poudres tout en minimisant leur adhérence lors des essais en entonnoir de Hall. Les traitements thermiques de déliantage diminuent légèrement la coulabilité des poudres. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la présence d'éléments organiques dans les granules favorise l'interaction entre ceux-ci et l'entonnoir de Hall par modification des charges électrostatiques. Des études supplémentaires seront nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

L'obtention d'une poudre dont la coulabilité permet l'écoulement jusqu'à la buse au cours du procédé CLAD représente la levée du premier verrou technologique pour l'adaptation de ce procédé aux matériaux céramiques. L'interaction laser-matière de cette poudre au cours du procédé CLAD, qui représente le deuxième verrou technologique, constitue la prochaine étape d'optimisation.

Chapitre 5

Optimisation de l'interaction laser-matière par dopage des matériaux céramiques étudiés

Sommaire

5.1	Mise en place de l'étude	110
5.2	Caractérisation de l'absorption laser des échantillons dopés d'alumine et d'eutectique AYZ	110
5.2.1	Spectroscopie en réflexion diffuse	110
5.2.2	Essais de fusion laser	112
5.3	Etude des microstructures obtenues par fusion laser	116
5.3.1	Alumines dopées	116
5.3.2	Eutectiques AYZ dopés	118
5.4	Conclusion	124

Dans l'objectif d'améliorer l'absorption laser des céramiques autour de 1 μm afin de permettre la fabrication additive par procédé CLAD, une autre approche a été envisagée. Celle-ci est basée sur le dopage des céramiques oxydes considérées. En effet, le dopage est une méthode couramment utilisée pour adapter le comportement de matériaux céramiques. Les plus courantes sont le dopage de zircon (ZrO₂) à l'yttrium en vue de stabiliser ses phases cristallographiques cubiques ou tétraogonales pour des applications structurales, ou le dopage d'alumine pour maîtriser ses propriétés physiques. Le dopage d'alumine peut également modifier son comportement lors de procédés de mise en forme basés sur le frittage pour inhiber le grossissement des grains (ajout d'oxyde de magnésium ou de calcium). Un autre exemple courant réside dans la réalisation des cristaux lasers YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*, phase grenat Y₃Al₅O₁₂) qui doivent leurs propriétés de photoluminescence au dopage à base d'ions terres rares ou métaux de transition, dont on peut citer le néodyme (Nd :YAG), l'ytterbium (Yb :YAG), le vanadium (V :YAG) qui émettent vers 1 μm , ou encore l'erbium (Er :YAG) dont l'émission se situe autour de 3 μm . Si les exemples de dopage cités ci-dessus sont très courants et leurs mécanismes associés bien connus, une étude bibliographique approfondie n'a pas permis de trouver de travaux antérieurs faisant référence au dopage de céramiques en vue d'améliorer leur absorption, en particulier dans le proche infra-rouge, ou pour des applications en fabrication additive.

Ce chapitre a ainsi consisté à l'étude de dopants pouvant améliorer l'absorption de l'alumine et de l'euteutique AYZ à des longueurs d'ondes de 1 μm et ainsi permettre leur fabrication par procédé CLAD.

Plusieurs espèces chimiques ont été considérées, de façon à investiguer la diffusion de plusieurs types d'ions au sein des structures céramiques alumine et eutectique. Pour des raisons de confidentialité, ces espèces n'ont pas pu être révélées ici ; elles sont donc dénommées A, B, C, D, E et F. Afin de faciliter sa

mise en oeuvre, l'étude a porté sur des plaques frittées à partir d'un mélange de poudres céramiques et des différents dopants étudiés.

L'absorption des matériaux alumine et AYZ dopés a été caractérisée grâce à des essais de spectroscopie en réflexion diffuseⁱ. Ces résultats ont été comparés à l'observation du comportement du matériau lors d'essais de fusion laser sur l'installation Varilas mise en place à IREPA LASER (présentée en section 2.4.1). Enfin, les microstructures résultantes de la fusion laser des différents dopages étudiés ont été observées en microscopie électronique à balayage en vue d'évaluer l'impact des différents dopants sur les microstructures de l'alumine et de l'eutectique AYZ.

5.1 Mise en place de l'étude

Des essais de spectroscopie en réflexion diffuse et de fusion laser ont été menés sur des plaques frittées à partir de pré-mélange de poudre du matériau de base (alumine ou eutectique) et d'une quantité adéquate de dopant (détail de la réalisation des plaques et du dosage des dopants en section 2.3.1). Le dosage de chaque dopant a été établi, pour l'alumine comme pour l'eutectique, à X mol d'ion dopant par centimètre cube de matière dense (après frittage) pour tous les échantillons. Un deuxième taux a été défini pour le dopant E à 2.X mol d'ions/cm³ (le double). Il est à noter que l'élaboration des plaques frittées se fait sous argon et dans des moules en graphite (massif protégé par des feuilles de graphites Papyex®). Toutes les plaques étudiées ici ont donc subi un post-traitement d'oxydation à 900 °C de façon à éliminer les résidus de carbone et ainsi éviter toute influence de celui-ci sur les résultats (voir partie 2.3.1).

5.2 Caractérisation de l'absorption laser des échantillons dopés d'alumine et d'eutectique AYZ

5.2.1 Spectroscopie en réflexion diffuse

La spectroscopie en réflexion diffuse consiste à mesurer la quantité de lumière réfléchiée par l'échantillon dans toutes les directions lors de son irradiation à une longueur d'onde donnée. Elle repose sur l'utilisation d'une sphère intégrante. La variation de longueur d'onde du spectromètre permet alors d'obtenir la quantité totale de lumière réfléchiée pour chaque longueur d'onde testée (voir description de l'équipement employé en partie 2.3.2). L'épaisseur des plaques frittées a été établie à au moins deux millimètres de façon à s'assurer qu'aucune transmission n'était possible lors de la mesure. Les plaques frittées ont ensuite été polies afin d'éliminer l'influence de l'état de surface des échantillons sur les résultats. Les résultats sont présentés en fraction de lumière réfléchiée par rapport à la quantité émise pour chaque longueur d'onde (R%). La détermination de la fraction absorbée A% est ainsi indirecte et égale à 1 - R%. Le saut observable sur les spectres à 800 nm est dû au changement de détecteur (IR-visible) du spectromètre.

La figure 5.1 montre que la quantité absorbée par tous les échantillons d'alumine dopée est améliorée par rapport à l'alumine pure. On note que les échantillons dopés A et E présentent plusieurs bandes d'absorption assez fines, en opposition au comportement des dopants B, C, D, F qui présentent un plateau relativement constant sur tout le spectre. Pour ce qui concerne les applications autour de 1 µm, les dopants B, C, D et F s'avèrent présenter un comportement équivalent avec une absorption de l'ordre de 88%. On note également que la quantité de dopant semble avoir une influence minime sur l'absorption : en effet, on constate qu'en doublant le taux de dopant E, l'absorption est à peine augmentée.

i. essais réalisés au LCMCP, Chimie ParisTech, avec Bruno Viana

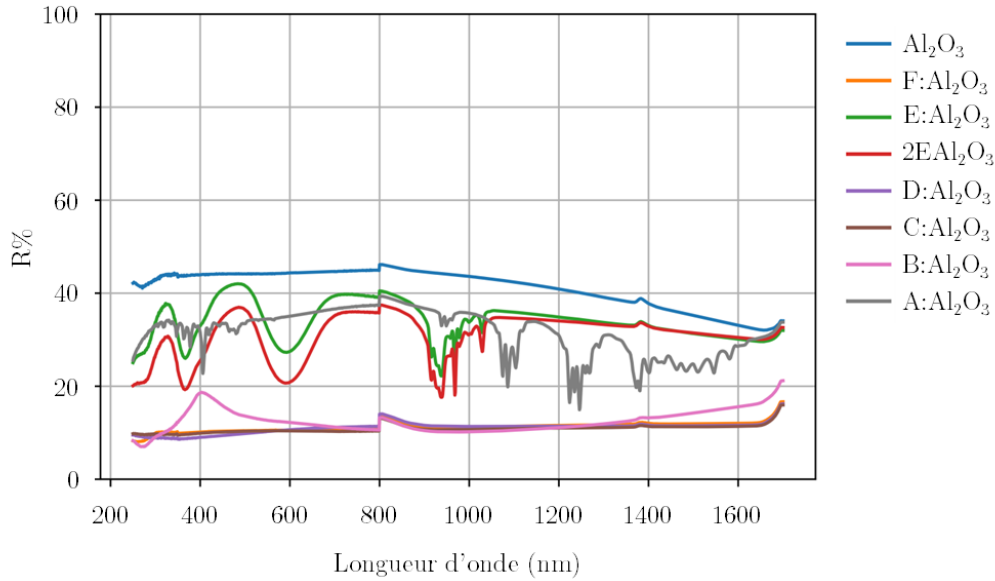


Figure 5.1 – Réflexion diffuse des plaques frittées d'alumine dopée

Le graphe présenté en figure 5.2 montre que la quantité absorbée par tous les échantillons eutectiques dopés est améliorée par rapport à la composition eutectique pure. Pour ce qui concerne les applications autour de 1 μm , le dopage à l'aide du dopant D semble maximiser l'absorption (78%) par rapport à l'ajout de C (75%) et F (68%).

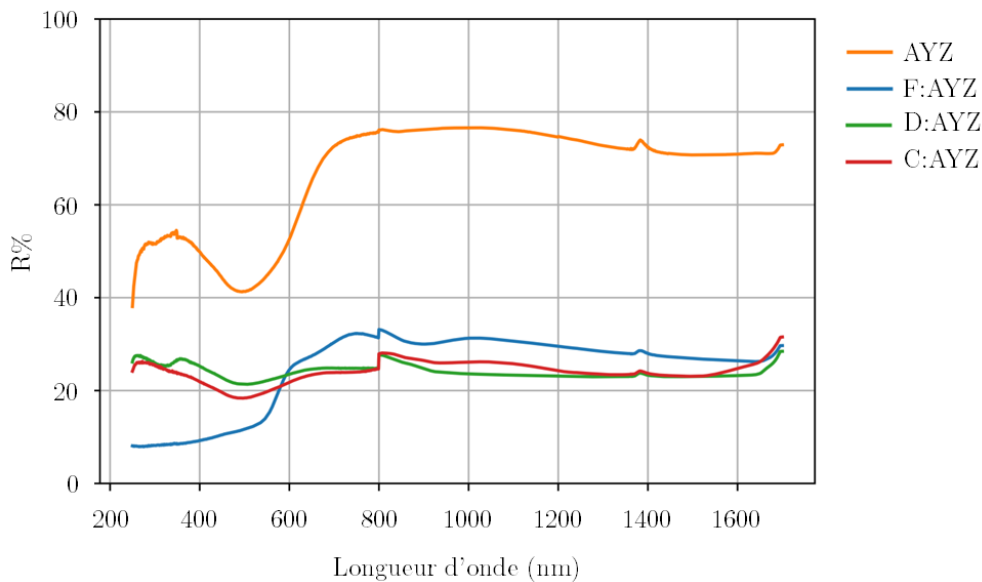


Figure 5.2 – Réflexion diffuse des plaques frittées d'AYZ dopé

Les échantillons ont ensuite subi une fusion laser pour étudier la corrélation des résultats de spectroscopie en réflexion diffuse avec l'interaction laser-matière.

5.2.2 Essais de fusion laser

Les plaques frittées utilisées pour la caractérisation en réflexion diffuse ont été fondues grâce au laser scanner mis en place sur l'installation Varilas à IREPA LASER. Les plaques ont également bénéficié d'un préchauffage à 450 ° C au cours du traitement laser (description du four de préchauffage en partie 2.4.1). A l'inverse des essais de spectroscopie, ce traitement a été effectué sur des surfaces brutes de frittage, non polies, pour éviter tout risque de réflexion spéculaire qui pourrait endommager les optiques du laser. L'étude a consisté à noter la puissance de lasage minimale pour permettre la fusion de l'échantillon. De plus, le comportement des plaques sous l'effet du laser a été finement observé, et plus particulièrement l'émission lumineuse au cours du lasage, dont l'aspect continu ou discontinu renseigne sur la stabilité de la fusion. Enfin, la surface fondue a été mesurée de façon à comparer les différents échantillons. La présence de macro-fissures au sein de la zone fondue et du substrat a également été observée.

La figure 5.3 présente l'aspect des zones fondues des différents échantillons d'alumine dopée. Le tableau 5.1 résume les observations faites au cours et à la suite des essais.

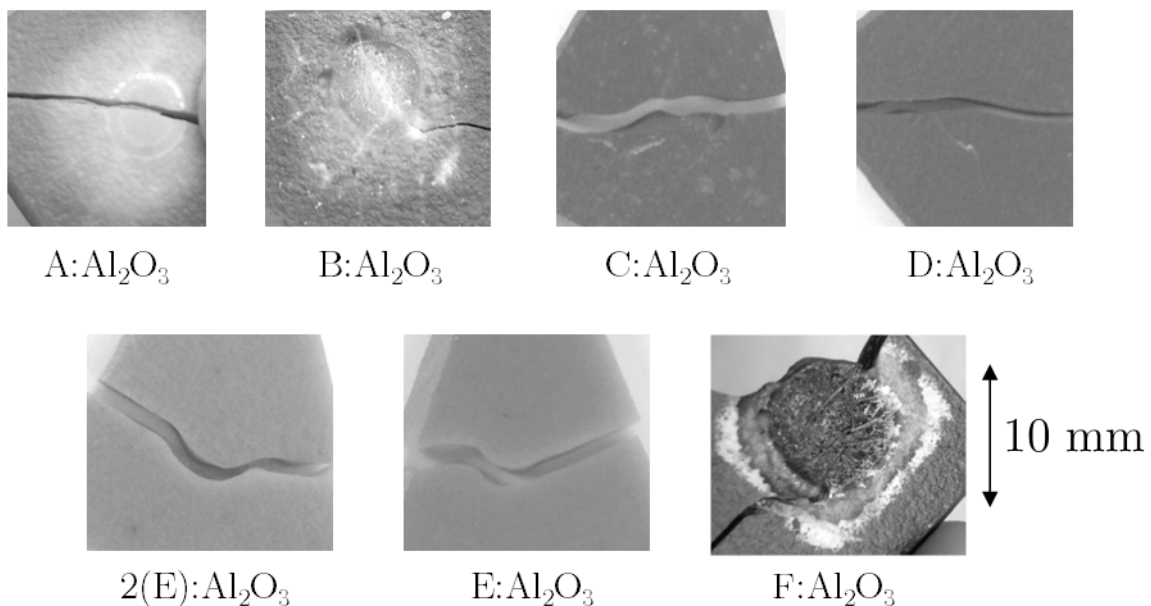


Figure 5.3 – Aperçu des zones de fusion obtenues après traitement laser des différents échantillons d'alumine étudiés

La fusion du matériau non dopé s'est révélée impossible dans les conditions expérimentales accessibles et a résulté en une rupture violente du matériau, probablement liée au choc thermique induit par le laser lors de l'essai. Le même phénomène a été observé avec les dopants C, D et les deux taux de dopant E étudiés. La fusion a été facilitée par dopants A, B et F, mais ceux-ci n'ont pas permis d'obtenir une zone fondue sans fissuration. Le dopant A a subi des conditions de lasage spécifiques : il a été nécessaire de diminuer la taille de la zone balayée par le laser scanner à 2,5 x 2,5 mm (au lieu de 12,5 x 12,5 mm pour tous les autres dopants). En effet, l'énergie appliquée par la puissance maximale du laser (1kW) sur une zone de 12,5 x 12,5 mm n'a pas été suffisante pour permettre la fusion de cet échantillon ; la diminution de la zone balayée a ainsi permis d'augmenter l'énergie appliquée à cet échantillon. La casse des échantillons

dopés avec les espèces C et D, parmi les plus absorbants d'après les résultats de réflexion diffuse, semble indiquer que l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour assurer la qualité de la fusion. La faible tenue au choc thermique de l'alumine pourrait expliquer la rupture de ces échantillons sous l'effet des contraintes appliquées au cours du balayage laser.

Echantillon	Puissance laser minimale requise (W)	Rapport surface fondue / surface balayée R_S	Observations
A :Al ₂ O ₃ *	800*	325*	fusion irrégulière, fissuration du substrat
B :Al ₂ O ₃	800	25	fusion très légère, fissuration du substrat
C :Al ₂ O ₃	< 400	0	pas de fusion - rupture brutale de l'échantillon
D :Al ₂ O ₃	< 400	0	pas de fusion - rupture brutale de l'échantillon
2(E) :Al ₂ O ₃	< 400	0	pas de fusion - rupture brutale de l'échantillon
E :Al ₂ O ₃	< 400	0	pas de fusion - rupture brutale de l'échantillon
F :Al ₂ O ₃	800	40	fusion légère, fissuration du substrat
Al ₂ O ₃ pur	< 700	0	pas de fusion - rupture brutale de l'échantillon

Tableau 5.1 – Conditions de lasage minimales appliquées aux échantillons d'alumine dopée pour en obtenir la fusion.

La zone balayée par le laser mesure 12,5 x 12,5 mm pour tous les échantillons, à l'exception de *.

* : balayage laser sur une zone de 2,5 x 2,5 mm

En ce qui concerne l'eutectique AYZ, l'aspect des zones fondues des différents échantillons et les observations réalisées au cours et à la suite des essais sont respectivement présentés en figure 5.4 et dans le tableau 5.2. La fusion du matériau non dopé s'est encore avérée très compliquée : la fusion a été irrégulière et a résulté en une casse du matériau. Les dopants A, B, D et 2(E) semblent améliorer la fusion, mais les meilleurs résultats sont obtenus avec l'emploi des dopants C et F. L'échantillon dopé avec l'espèce D, qui présentait l'absorption la plus élevée, ne s'est pas avéré le plus propice à la fusion laser.

Echantillon	Puissance laser minimale requise (W)	Rapport surface fondue / surface balayée R_s	Observations
A :AYZ	800	60	fusion stable atteinte mais fissuration du substrat
B :AYZ	800	65	fusion stable atteinte
C :AYZ	400	85	fusion stable atteinte
D :AYZ	800	80	fusion légère, traitement laser réalisé deux fois successivement
2(E) :AYZ	800	35	fusion stable atteinte
F :AYZ	350	60	fusion stable atteinte
AYZ pur	600	0	fusion irrégulière, rupture de l'échantillon

Tableau 5.2 – Conditions de lasage minimales appliquées aux échantillons eutectiques AYZ dopés pour en obtenir la fusion.

La zone balayée par le laser mesure 12,5 x 12,5 mm pour tous les échantillons.

Ces résultats confirment l'hypothèse établie d'après les résultats présentés pour l'alumine : l'absorption en réflexion diffuse de tous les échantillons eutectiques dopés est inférieure à celle des échantillons d'alumine mais ceux-ci fondent plus facilement sous l'action du laser de fabrication additive. L'absorption n'est donc pas le seul phénomène à prendre en compte dans l'interaction laser-matière appliquée à la fabrication additive. Une explication pourrait venir de la tenue au choc thermique : le choc thermique induit par la balayage laser, trop élevé pour l'alumine, entraînerait la rupture de celle-ci avant la fusion, tandis que l'eutectique AYZ, qui aurait une meilleure tenue au choc thermique, ne se romprait pas et pourrait ainsi fondre plus facilement. Ainsi, les dopants A, B et F, qui ont permis la fusion de l'alumine, pourraient améliorer sa tenue au choc thermique.

Dans l'objectif de discriminer les différents échantillons d'alumine et d'eutectique AYZ considérés, un critère de notation C a été établi d'après l'équation (5.1), définie arbitrairement. En effet, ce critère consiste en une première approche ; les différents coefficients appliqués n'ont volontairement pas été pondérés dans la mesure où l'influence des effets de fusion et de fissuration en jeu n'a pas été quantifiée. Le tableau 5.3 résume les critères déterminés pour chaque échantillon étudié, et la figure 5.5 compare ces critères à l'absorption à 1 μm déterminée en partie 5.2.1.

$$C = \frac{R_s + c_f + c_{f_{ZF}} + c_{f_S}}{4} \quad (5.1)$$

Avec :

C : critère de notation

R_s : Ratio de la surface fondue sur la surface balayée par le laser

c_{fi} : critère appliqué à la fusion :

1 = fusion régulière, 0,75 = fusion légère, 0,5 = fusion très légère, 0 = fusion irrégulière

$c_{f_{ZF}}$: critère appliqué à la fissuration de la zone fondue :

1 = zone fondue non fissurée, 0 = zone fondue fissurée

c_{f_S} : critère appliqué à la fissuration du substrat :

1 = substrat non fissuré, 0 = substrat fissuré

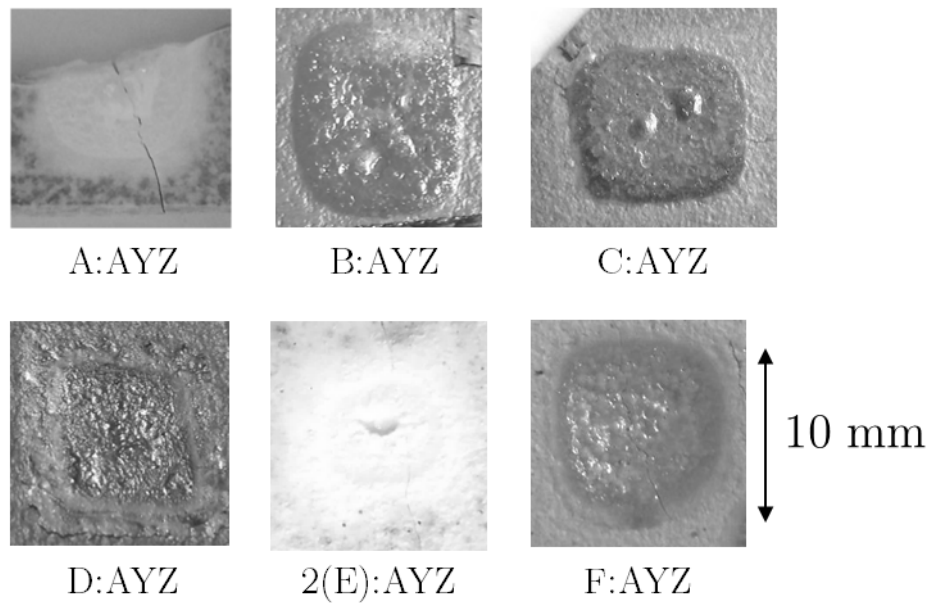


Figure 5.4 – Aperçu des zones de fusion obtenues après traitement laser par les différents échantillons d'eutectique AYZ étudiés

Echantillon	Critère C	Echantillon	Critère C
A :Al ₂ O ₃	0,8	A :AYZ	0,4
B :Al ₂ O ₃	0,4	B :AYZ	0,9
C :Al ₂ O ₃	0	C :AYZ	1
D :Al ₂ O ₃	0	D :AYZ	0,9
2(E) :Al ₂ O ₃	0	2(E) :AYZ	0,8
E :Al ₂ O ₃	0		
F :Al ₂ O ₃	0,5	F :AYZ	0,9
Al ₂ O ₃ pur	0	AYZ pur	0

Tableau 5.3 – Critères calculés pour classer les différents échantillons

Pour les différentes compositions eutectiques dopées, le critère C augmente avec l'absorption à 1 μm : cela montre bien l'influence positive du dopage sur la fusion laser de ce matériau (figure 5.5). En revanche, pour l'alumine, cette tendance n'est pas visible : plusieurs échantillons ayant montré une quantité absorbée importante en réflexion diffuse n'ont pas permis d'atteindre la fusion et présente un critère C égal à zéro (C, D, 2(E) et E). De plus, l'ajout du dopant A dans l'alumine a permis d'obtenir un critère C égal à 0,8 malgré une quantité d'énergie absorbée de 65%, tandis que l'ajout des dopants B et F permettent d'atteindre des critères respectifs de 0,4 et 0,5 avec des quantités d'énergie absorbées d'environ 88%. Pour le dopant A, dont la taille de la zone balayée par le laser était réduite (2,5 x 2,5 mm, en opposition à des zones de 12,5 x 12,5 mm pour tous les autres échantillons), un effet des conditions de lasage pourrait être en cause. Néanmoins, les dopants B et F ayant subi les mêmes conditions de lasage et présentant des quantités d'énergie absorbée équivalentes, l'effet positif du dopant F sur la fusion laser est ici mis en évidence : l'ajout de ce dopant a mené à obtenir un critère C égal à 0,5 en raison d'une fusion stable et malgré une fissuration du substrat, tandis que l'ajout du dopant B a mené à un critère C égal à 0,4 en raison d'une fusion légère, également accompagnée d'une fissuration du substrat.

En résumé, ces essais ont permis à la fois d'évaluer les dopants favorisant l'interaction laser-matière à

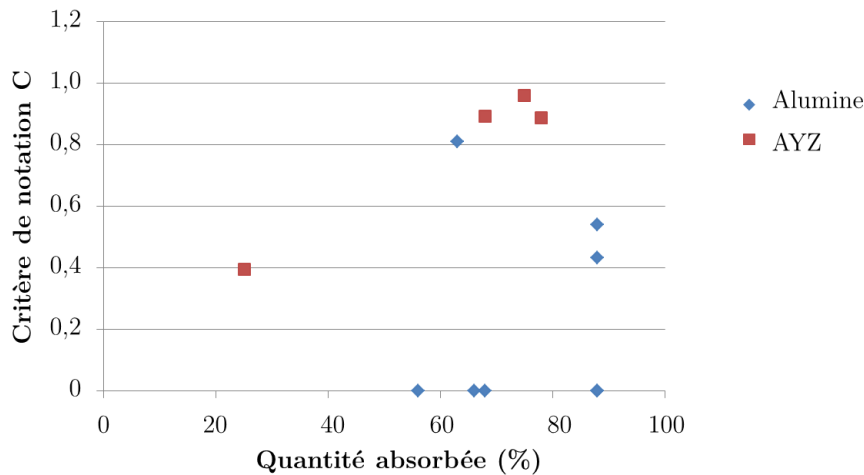


Figure 5.5 – Relation entre le critère de notation des échantillons C en fusion laser *in situ* et l’absorption laser mesurée en réflexion diffuse

1 μm pour l’alumine et l’eutectique AYZ, mais également de mettre en évidence l’importance de la tenue au choc thermique des matériaux destinés à être mis en forme par procédé CLAD.

Lors d’essais complémentaires, le dopant F s’est avéré suffisamment adapté pour être utilisé en fabrication additive.

5.3 Etude des microstructures obtenues par fusion laser

5.3.1 Alumines dopées

Des observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur la zone fondue obtenue sur chaque échantillon lors des essais de fusion laser. L’objectif était d’observer les microstructures résultantes, et de détecter d’éventuelles modifications de celles-ci par les différents types de dopants employés. A cette fin, des spectres EDS ont été acquis sur différentes zones des microstructures afin de déterminer le nombre de phases en présence ainsi que leur composition. Le choix des zones d’analyse a été établi avec soin pour obtenir les spectres les plus représentatifs possibles et ainsi diminuer leurs incertitudes. Néanmoins, compte tenu de la finesse des microstructures obtenues, ces résultats sont qualitatifs. D’une manière générale pour tous ces échantillons, le volume d’analyse est d’environ $1 \mu\text{m}^3$. Pour des raisons de confidentialité, ces spectres n’ont pas pu être révélés ici ; la présence des différents dopants dans les phases analysées est néanmoins discutée. Les zones analysées par EDS sont fléchées et numérotées sur les micrographies correspondantes.

5.3.1.1 Alumine dopée A

La zone fondue est dense et les grains semblent avoir des directions de grossissement privilégiées (figure 5.6 b). La majorité de la structure d’alumine ne semble pas contenir de dopant A (3) ; néanmoins, la présence d’une quantité importante de dopant A est révélée aux joints de grains (1), (2) (figure 5.6 c). La présence de précipités riches en dopant A est également relevée au sein de la structure alumine (4).

En conclusion, le dopant A ne semble pas miscible dans la structure au taux considéré.

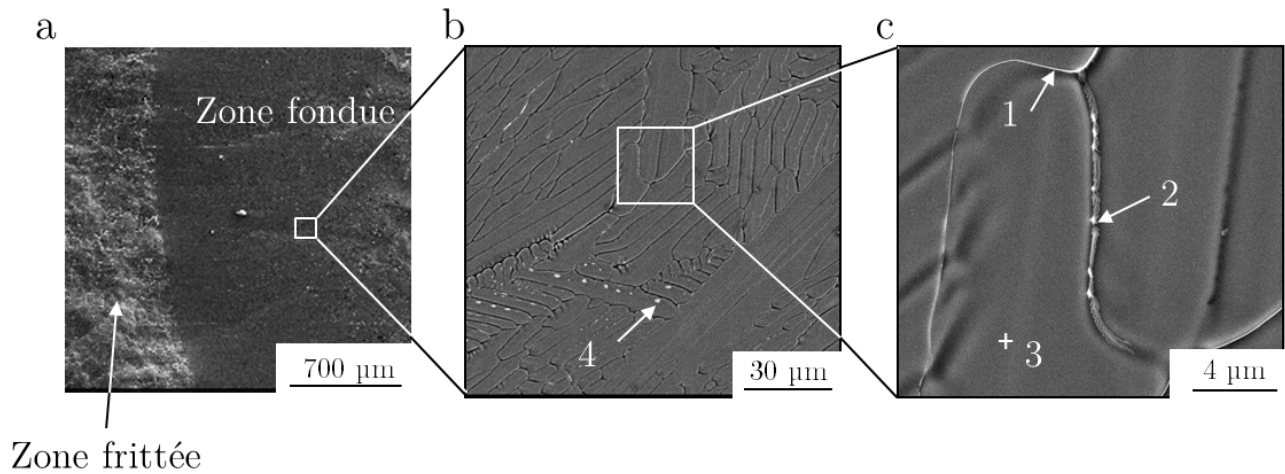


Figure 5.6 – Microstructure de l'échantillon A :Al₂O₃

5.3.1.2 Alumine dopée B

La zone fondue présente des grains de forme irrégulière (figure 5.7 b, c). La structure se révèle majoritairement composée d'alumine légèrement enrichie en dopant B (6, 8). On relève des hétérogénéités de structure riches en dopant B sous forme de précipités (7), (10), ou aux joints de grains (9) (figure 5.7 c, d).

En conclusion, cette structure n'est pas homogène. Une étude du taux de solubilité de B dans Al₂O₃ pourrait aider à mieux interpréter ces résultats.

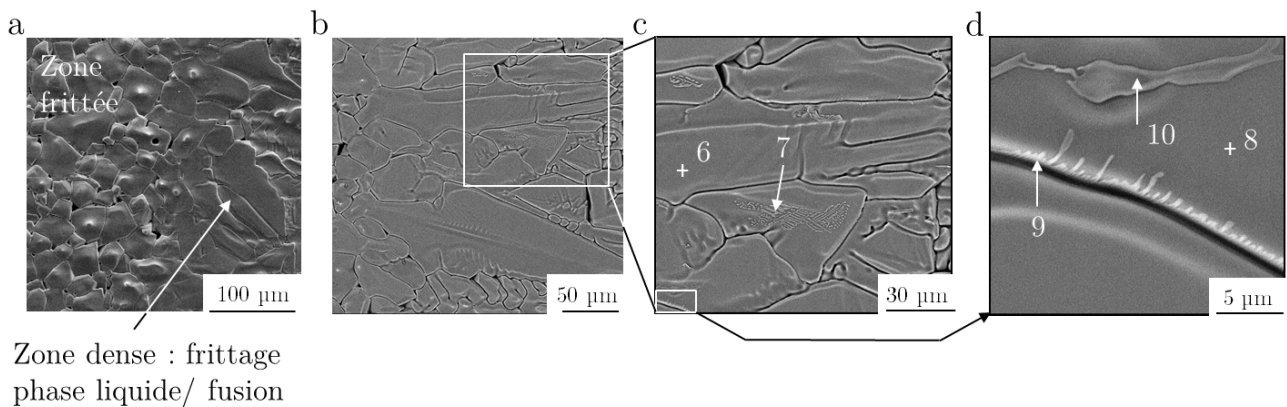


Figure 5.7 – Microstructure de l'échantillon B :Al₂O₃

La structure se révèle majoritairement composée d'alumine légèrement enrichie en dopant B (6, 8) (figure 5.7 - droite). On relève des hétérogénéités de structure riches en dopant B sous forme de précipités (7), (10), ou aux joints de grains (9).

En conclusion, cette structure n'est pas homogène. Une étude du taux de solubilité de B dans Al₂O₃ pourrait aider à mieux interpréter ces résultats.

5.3.1.3 Alumine dopée F

La zone fondue présente des grains d'alumine de forme régulière, ne contenant *a priori* pas de dopant F (11) (figure 5.8 a et b). Cet élément est localisé aux joints de grains, ce qui laisse penser qu'il a ségrégué

lors de la fusion (12, 15) (figure 5.8 c et d). Des précipités sont également présents à divers emplacements de la structure (13,14,16,17) et contiennent des phases plus ou moins riches en dopant F (16, 17, figure 5.8 e).

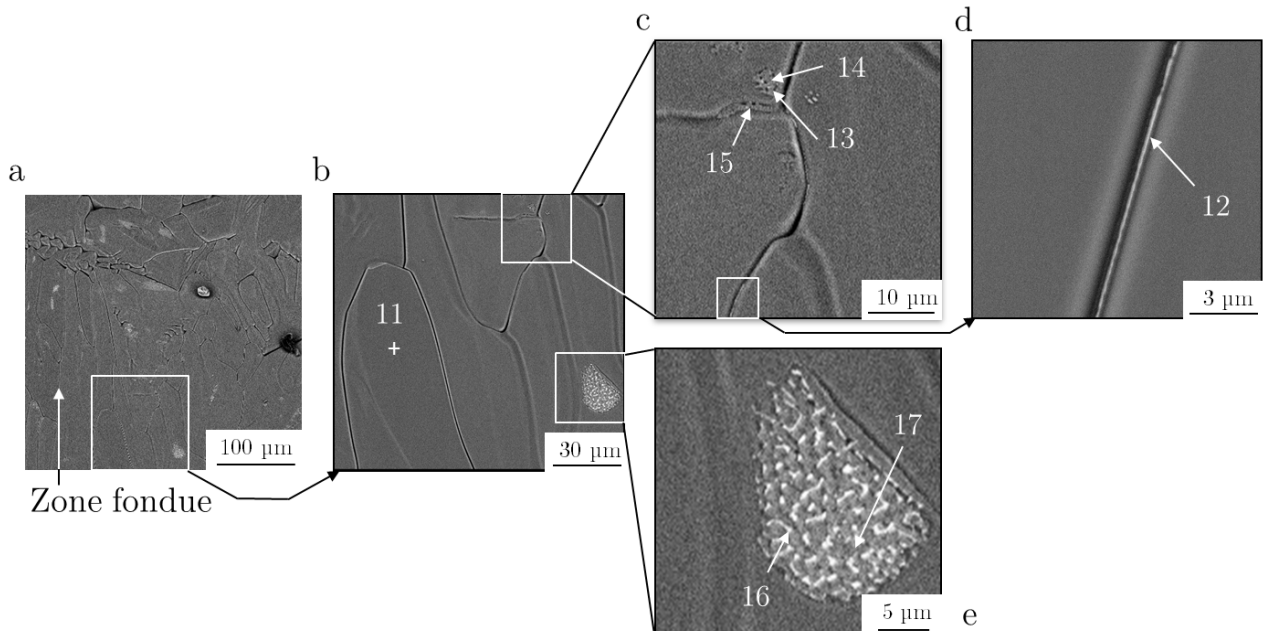


Figure 5.8 – Microstructure de l'échantillon F :Al₂O₃

En conclusion, ce dopant, au taux considéré, ne semble pas complètement miscible avec la structure d'alumine.

5.3.2 Eutectiques AYZ dopés

L'eutectique AYZ étudié, dans sa configuration nominale, présente une structure triphasée : une phase d'alumine pure (en noir sur les micrographies), une phase YAG (Y₃Al₅O₁₂, en gris) et une phase de zircone yttriée (blanche) (voir partie 1.5). Les observations ci-dessous visent à investiguer d'éventuelles modifications de cette structure dues à l'ajout des différents dopants ainsi qu'une répartition préférentielle de ceux-ci dans les différentes phases de la structure.

5.3.2.1 Eutectique AYZ dopé A

La zone fondue semble composée de trois phases ; celles-ci sont très fines et sont ainsi compliquées à analyser (figure 5.9). Néanmoins, une zone de microstructure plus grossière a permis une analyse EDS ; les pointés réalisés dans les différentes phases révèlent que leur composition apparaît relativement éloignée de la composition nominale attendue pour cet eutectique.

On relève la présence d'une phase grise qui pourrait correspondre à une phase YAG (1). En revanche, la phase blanche se révèle être composée de zircone contenant également une part non négligeable d'yttrium (2, 4). Enfin, la phase noire est composée majoritairement d'alumine (3, 5). Le dopant A est réparti dans toutes ces phases mais semble être plus concentré dans les phases assimilées au YAG et à la zircone.

En conclusion, si la microstructure eutectique imbriquée submicronique propre à la composition AYZ semble pouvoir cohabiter avec la présence de A, la composition chimique des phases en présence semble

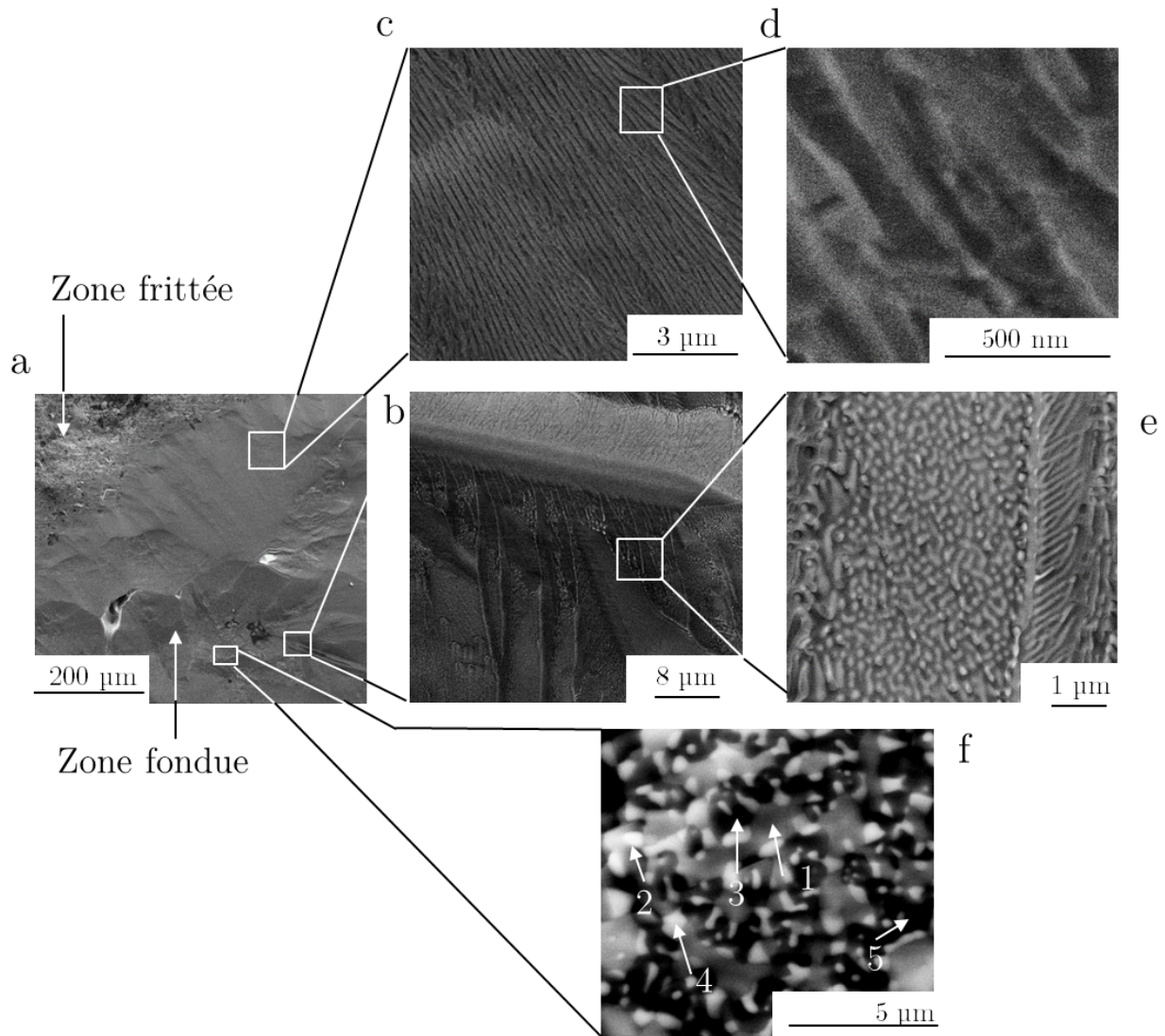


Figure 5.9 – Vue générale de la microstructure de l'échantillon A :AYZ

modifiée par cet élément. Une analyse plus précise de ces phases serait nécessaire pour évaluer l'impact de ce dopant sur la composition de chacune des différentes phases.

5.3.2.2 Eutectique AYZ dopé B

La zone fondue de l'échantillon présente une microstructure perturbée où les phases eutectiques imbriquées submicroniques ne semblent pas exister (figure 5.10 - b, c, d, e).

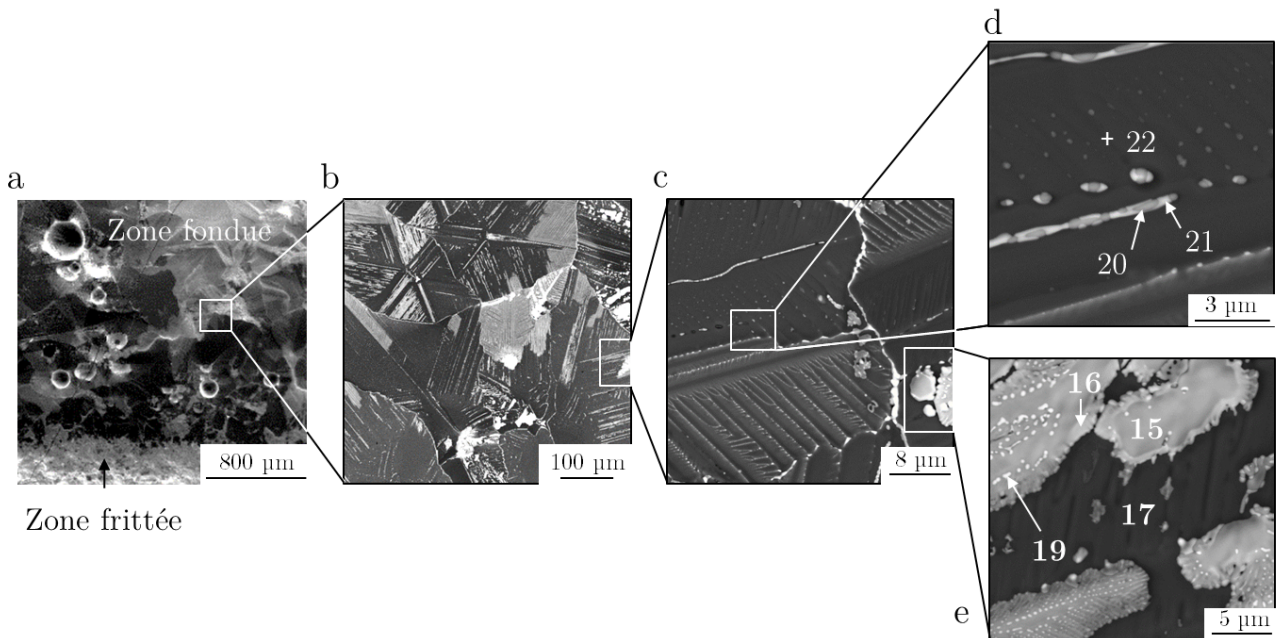


Figure 5.10 – Microstructure de l'échantillon B :AYZ

Les spectres EDS confirment l'irrégularité de composition chimique des différentes phases observées ci-dessus en révélant plusieurs variantes de composition proche du YAG (15,16) incluant ou non le dopant B (figure 5.10 e). Une phase d'alumine pure a également été détectée (17, 22).

Des irrégularités de petite taille sont également visibles (19, 20, 21) (figure 5.10 d et e) ; les spectres EDS correspondants ne permettent pas de discriminer une composition différente de la composition sous-jacente en raison de leur taille.

En conclusion, le dopant B ne semble pas adapté pour s'intégrer dans une structure eutectique AYZ.

5.3.2.3 Eutectique AYZ dopé C

La zone fondue présente une microstructure eutectique submicronique similaire à celle habituellement constatée sur ce type d'échantillons (figure 5.11 c, d, e, f).

On y distingue des variations de composition par rapport aux phases attendues : une phase apparentée au YAG (20) et un autre composé d'alumine et d'yttrine, qui pourrait révéler une phase YAP (*Yttrium Aluminium Perovskite*). Une phase alumine comprenant des traces de zirconium a également été détectée (21). Une phase zircone pourrait avoir été détectée (23). Cette analyse montre également la présence d'aluminium ; cependant, la zone d'analyse étant de petite taille, la teneur en aluminium pourrait être due à la détection des phases environnantes.

La présence de dopant C semble liée à la présence d'yttrium et de zirconium car il est absent de la phase d'alumine (21).

En conclusion, ce dopant semble compatible avec la microstructure AYZ. Néanmoins, une étude approfondie serait nécessaire pour évaluer l'impact de celui-ci sur la composition chimique des phases et ainsi sur les propriétés du matériau.

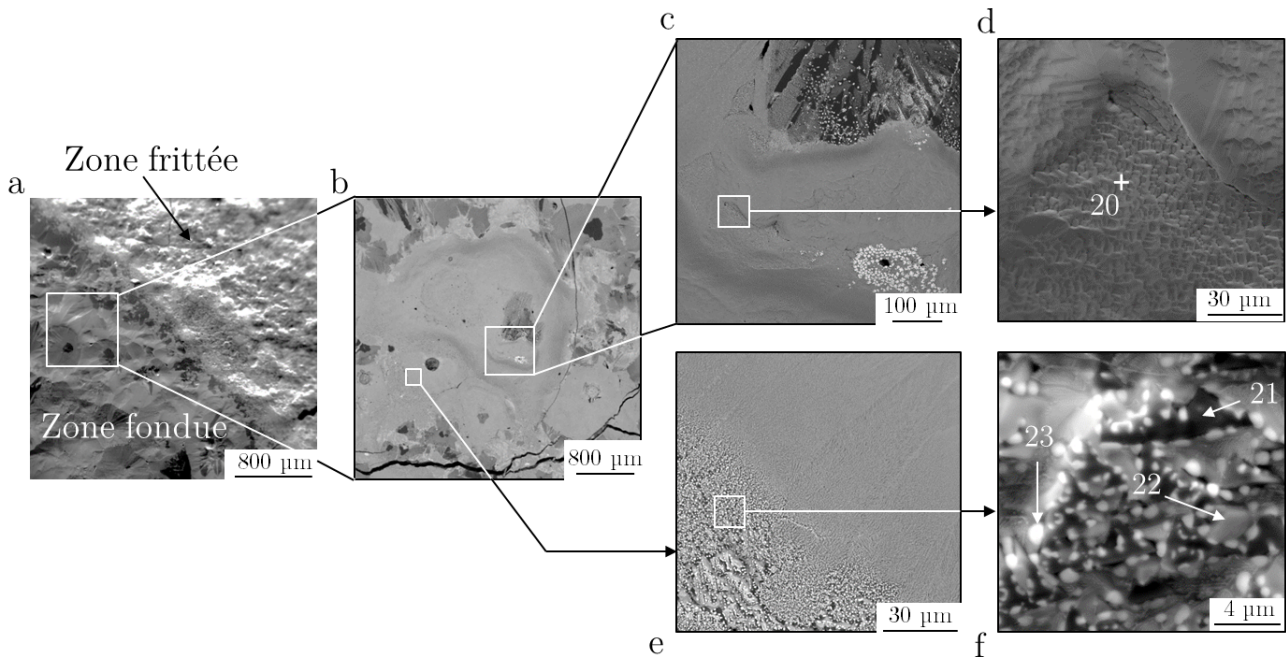


Figure 5.11 – Microstructure de l'échantillon C :AYZ

5.3.2.4 Eutectique AYZ dopé D

La zone fondue de l'échantillon D :AYZ révèle que les zones de structure eutectique imbriquée sont rares et de petite taille (figure 5.12 b, c). La majorité de la structure est perturbée, certaines phases ayant ségrégué (figure 5.12 d, e, f). Compte tenu de la finesse des phases eutectiques imbriquées, le choix a été fait de chercher des zones semblables où la taille des phases serait plus importante dans l'objectif de déterminer un éventuel placement préférentiel du dopant D dans ces microstructures (figure 5.12 e).

Une phase d'alumine pure est détectée (1) (5.12 e) ainsi qu'une phase de zircon (12) (5.12 f). Un composé d'aluminium et d'yttrium (5,7) est également révélé, ainsi qu'une phase zircon contenant peu d'yttrium (9, 14). Enfin, une phase d'aluminium et d'yttrium pouvant s'apparenter au YAG est également présente (10, 11), et semble contenir un peu de zirconium. La présence de dopant D est difficile à déceler parmi les différentes analyses opérées. Néanmoins, celle-ci semble favorisée par une quantité importante d'yttrium ou de zirconium (10, 11).

En conclusion, ce dopant semble annihiler la présence de la structure eutectique imbriquée; il pourrait également modifier la composition chimique des phases en présence. Il ne semble ainsi pas compatible avec le matériau AYZ au taux étudié.

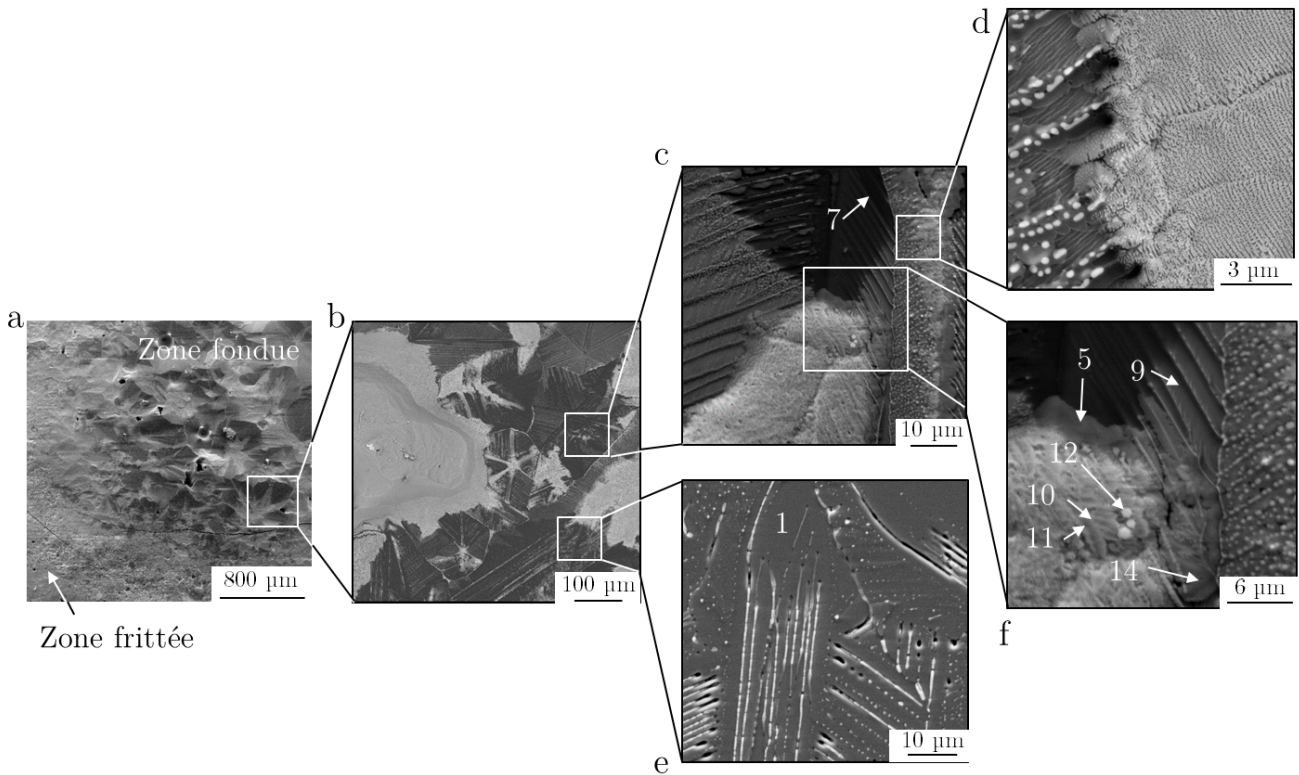


Figure 5.12 – Microstructure de l'échantillon D :AYZ

5.3.2.5 Eutectique AYZ dopé 2(E)

La microstructure de la zone fondue de l'échantillon 2(E) : AYZ semble très perturbée : la structure eutectique est rare et peu étendue (figure 5.13 b, c,d).

Les analyses EDS révèlent la présence d'un composé d'aluminium et d'yttrium (20), ainsi que celle d'une phase pouvant s'apparenter au YAG (23, 25). Une phase d'aluminium et de zirconium apparaît avoir ségrégué aux joints de grains (19). Néanmoins, la zone analysée étant de petite taille, la présence d'aluminium pourrait être due à la détection de la phase d'aluminium environnante. Les pointés (21, 22, 24) ne permettent pas d'évaluer avec certitude la composition des phases en raison de la petite taille des zones étudiées.

Le dopant E semble réparti dans toutes les phases, ce qui diminue sa teneur dans chaque phase et rend sa détection très incertaine. Une analyse plus approfondie serait nécessaire pour s'assurer de sa répartition dans les différentes phases.

En conclusion, la structure eutectique est très perturbée par le dopant E, qui ne semble ainsi pas compatible avec le matériau AYZ.

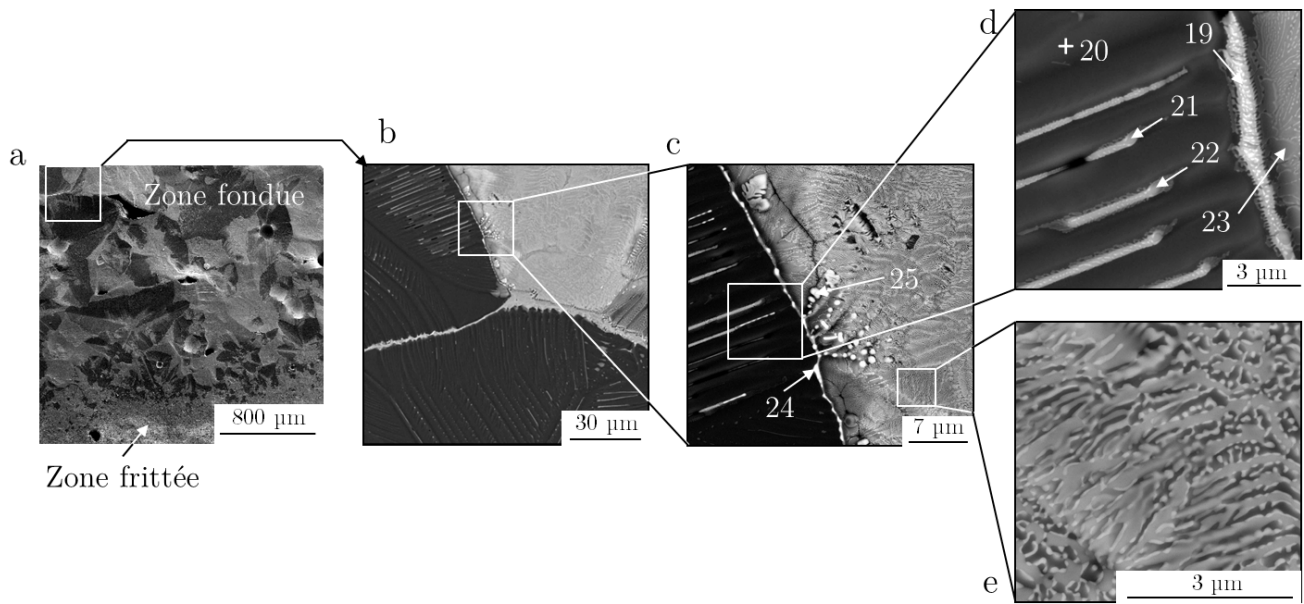


Figure 5.13 – Microstructure de l'échantillon 2(E) :AYZ

5.3.2.6 Eutectique AYZ dopé F

Les premières analyses réalisées sur l'échantillon F :AYZ révèlent la présence d'une structure eutectique triphasée imbriquée contenant peu d'hétérogénéités et étendue sur de grandes zones (figure 5.14). Cet échantillon, dont les résultats de fusion laser étaient satisfaisants et dont l'aspect de la microstructure semble le plus proche de la microstructure nominale AYZ, a pu bénéficier d'analyses permettant d'étudier plus précisément la composition chimique des différentes phases. La composition des différentes phases a été étudiée précisément lors d'analyses quantitatives avec témoins purs d'yttrium, de zirconium et de dopant F et avec un témoin de composé Al_2O_3 . La technique EDS a été employée pour l'élément aluminium et la technique WDS a été employée pour le dosage d'oxygène, d'yttrium, de zirconium et de dopant F (compliqués à quantifier en EDS). Les analyses ont été réalisées sur une zone de la microstructure où les tailles de phases étaient suffisantes pour s'assurer d'acquérir des résultats précis.

Les spectres acquis révèlent la présence d'une phase d'alumine pure, d'une phase YAG et d'une phase zircone yttriée, ce qui équivaut à la composition nominale des phases de l'eutectique AYZ (voir section 1.5). La présence du dopant dans les différentes phases est détaillée dans le tableau 5.4, dont chaque ligne représente la moyenne obtenue sur 5 zones d'analyses différentes de façon à constituer un échantillonnage représentatif de l'échantillon.

Ces analyses démontrent que le dopant est présent uniquement dans la phase YAG et que la composition des phases est nominale (au dopant près dans le YAG) et homogène au sein de l'échantillon. En conclusion, ce dopant ne perturbe pas la microstructure eutectique nominale AYZ.

Ce dopant a ainsi pu faire l'objet d'essais en fabrication additive (voir chapitre 6).

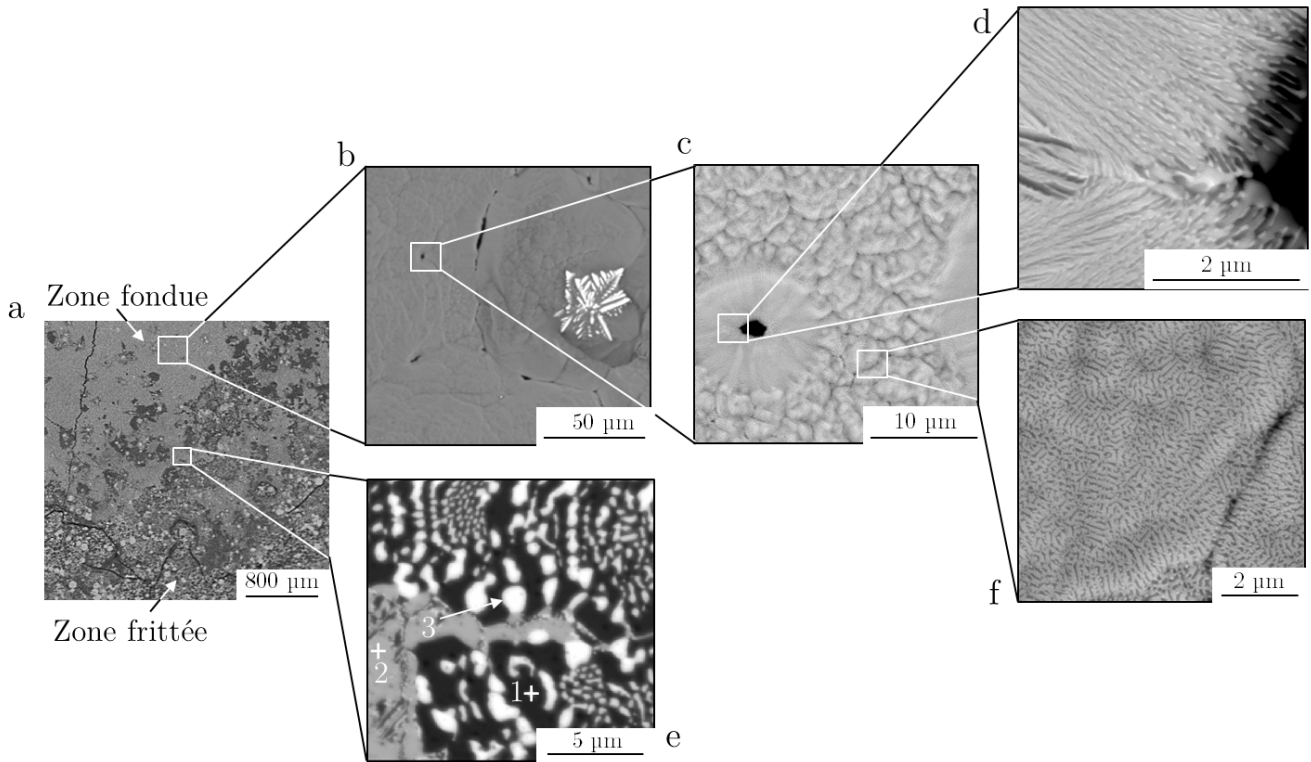


Figure 5.14 – Microstructure de l'échantillon F :AYZ

Phases	Concentrations atomiques (%)				
	O	Al	Y	Zr	F
Grise (moy)	58,5 ± 0,4	24,7 ± 0,4	15,5 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,2 ± 0,1
Sombre (moy)	59,2 ± 0,1	40,7 ± 0,1	0	0	0
Blanche (moy)	62,4 ± 0,3	0,9 ± 0,5	14,2 ± 0,5	22,4 ± 0,4	0

Tableau 5.4 – Analyse quantitative de la présence du dopant dans l'échantillon F :AYZ. Les résultats présentés sont chacun la moyenne des résultats obtenus sur 5 analyses avec témoins réalisées par le laboratoire de microscopie de l'ONERA ⁱⁱ

5.4 Conclusion

Ce chapitre a montré que l'interaction laser-matière des céramiques n'est pas régie uniquement par leur absorption. En effet, l'eutectique dopé au F montre un très bon comportement en fusion laser tandis que l'alumine a tendance à casser / fissurer, et ce malgré le fait que l'emploi de dopants augmente l'absorption de l'alumine par rapport à tous les eutectiques dopés. Des analyses complémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre ces mécanismes.

L'usage du dopant F a également montré qu'il ne perturbe pas la microstructure eutectique imbriquée AYZ. Il a ainsi été choisi comme dopant pour les essais de fabrication additive CLAD céramique présentés au chapitre 6.

Pour cela, le taux de dopant étudié dans ce chapitre a été conservé. Les substrats pour la fabrication additive ont été réalisés selon le même protocole que les plaques frittées caractérisées en réflexion diffuse au cours de ce chapitre. Le dopant F a également été intégré aux suspensions développées lors du chapitre 3 dans les mêmes proportions, de façon à être réparti de manière homogène dans les granules atomisés.

L'intégration de cette nouvelle espèce, en très petite quantité, dans les suspensions n'a nécessité aucune adaptation du protocole pour la réalisation des suspensions ou le procédé d'atomisation. Des granules céramiques sphériques, chimiquement homogènes, suffisamment coulables et de composition F :AYZ ont ainsi été obtenus.

Chapitre 6

Etude des paramètres de fabrication du procédé DED sur les matériaux céramiques

Sommaire

6.1	Mise en évidence de l'intérêt du dopage et étude des paramètres de fusion laser	128
6.1.1	Etude préliminaire sur machine commerciale Bioclad : mise en évidence <i>in-situ</i> de l'intérêt du dopant lors de la fusion laser	128
6.1.2	Etude des paramètres de fusion laser de l'eutectique AYZ dopé sur le banc Varilas	131
6.2	Développement de la technologie CLAD céramique	133
6.2.1	Détermination de paramètres préférentiels de construction	133
6.2.2	Mise en évidence de l'intérêt du préchauffage du substrat	136
6.2.3	Mise en évidence de l'intérêt des substrats denses	138
6.2.4	Etude de l'influence de l'ajout d'un second moyen de chauffage des substrats sur la qualité des dépôts réalisés	144
6.2.5	Conclusion générale du développement du procédé	153

Les travaux présentés au cours des chapitres précédents ont permis tout d'abord l'obtention de poudres céramiques par spray drying (chapitre 3), dont les propriétés physiques d'écoulement ont été étudiées puis améliorées en vue d'assurer leur acheminement dans les buses CLAD (chapitre 4). Enfin, l'interaction laser-matière entre les poudres céramiques élaborées et les lasers employés au cours du procédé CLAD a été améliorée par dopage chimique afin d'assurer une fusion stable de la matière lors du procédé CLAD (chapitre 5). Le présent chapitre vise ainsi à utiliser ces poudres, dont la coulabilité et l'interaction laser-matière ont été optimisées, comme matière première pour permettre le développement de la technologie CLAD de ces matériaux. Dans un premier temps, des lignes de fusion sans dépôt de poudre ont été réalisées sur des substrats céramiques frittés, avec l'objectif d'assurer une fusion stable de la matière et d'étudier la cohésion entre la matière fondue et le substrat. Dans un deuxième temps, des essais avec dépôt de poudre ont été menés ; les conditions thermiques au cours de la fabrication ont été adaptées afin d'améliorer la qualité des échantillons réalisés. Par la suite, ceux-ci ont été finement caractérisés pour étudier l'influence du procédé de mise en forme sur la qualité du matériau élaboré (chapitre 7).

6.1 Mise en évidence de l'intérêt du dopage et étude des paramètres de fusion laser

Tous les essais de fabrication additive ont été menés à IREPA LASER, partenaire de l'ONERA dans le cadre du projet inter-carnot CLADIATOR au sein duquel s'inscrit cette thèseⁱ. Des lignes de fusion ont tout d'abord été réalisées sans dépôt de poudre sur des substrats frittés. Ceux-ci ont volontairement été réalisés de façon à contenir environ 30% de porosités (*i.e.* densité relative de 70 %), l'idée étant de permettre un frittage supplémentaire du substrat sous l'action du laser lors de la fabrication dans le but de limiter la fissuration. La réalisation des substrats est détaillée en partie 2.4.2. Une étude préliminaire a été menée sur une machine commerciale (Bioclad) sur des substrats d'alumine pure, d'alumine dopée F, d'eutectique AYZ pur, dopé E et dopé F avec l'objectif de vérifier la qualité de l'interaction laser-matière conçue au chapitre 5 en conditions réelles. De plus, plusieurs jeux de paramètres ont été explorés afin d'extraire les premières tendances de fabrication.

Cette machine est équipée d'un laser Nd :YAG continu de profil gaussien de 600W. Il émet à une longueur d'onde de 1070 nm et le diamètre de spot est de 0,5 mm. La machine Bioclad est équipée d'une buse coaxiale développée par IREPA LASER pour le procédé CLAD sur les matériaux métalliques.

Dans un second temps, les essais ont pris place sur l'installation Varilas, existante au sein d'IREPA LASER et présentée en partie 2.4.1, moins contraignante en matière d'encombrement et permettant ainsi des modifications plus importantes du procédé. Après une adaptation des paramètres en raison de la différence de laser entre ces deux installations (répartitions surfaciques d'énergies différentes entre les fibres laser utilisées sur machines Bioclad et Varilas), ces essais ont permis une étude plus approfondie des paramètres de fabrication adaptés au procédé CLAD céramique.

6.1.1 Etude préliminaire sur machine commerciale Bioclad : mise en évidence *in-situ* de l'intérêt du dopant lors de la fusion laser

Le premier objectif de cette étude préliminaire a été de confirmer ou infirmer les résultats établis au chapitre 5 sur l'interaction laser matière. Ces essais ont également visé à explorer plusieurs jeux de paramètres de fabrication avec l'objectif de sélectionner les paramètres préférentiels adaptés au CLAD céramique.

Des essais de lignes de fusion sans dépôt de poudre ont ainsi été réalisés sur des substrats d'alumine, d'alumine dopée F, d'eutectique AYZ pur, dopé E et dopé F denses à 70%. Ce frittage partiel a été réalisé de façon à ce que le substrat puisse supporter les différences de densité et de température du matériau en fusion en se densifiant sous cet effet. Quatre jeux de paramètres { puissance - vitesse } de lasage ont été appliqués arbitrairement de façon à explorer la réponse des matériaux étudiés. Les paramètres appliqués lors de ces essais sont présentés dans le tableau 6.1. La figure 6.1 présente la configuration de lasage appliquée, en "aller/retour", et la position de la buse correspondante.

Essai	1	2	3	4 (alumine uniquement)
Puissance laser (W)	80	110	150	220
Vitesse de balayage laser (m/min)	1,5	1,5	1,5	1
Schéma de lasage	1 x AR			
Energie linéique (J/mm)	3,2	4,4	6	8,8

Tableau 6.1 – Paramètres des essais menés selon sur la machine Bioclad

i. avec l'aide de Damien Choron pour la mise en place et la réalisation des essais

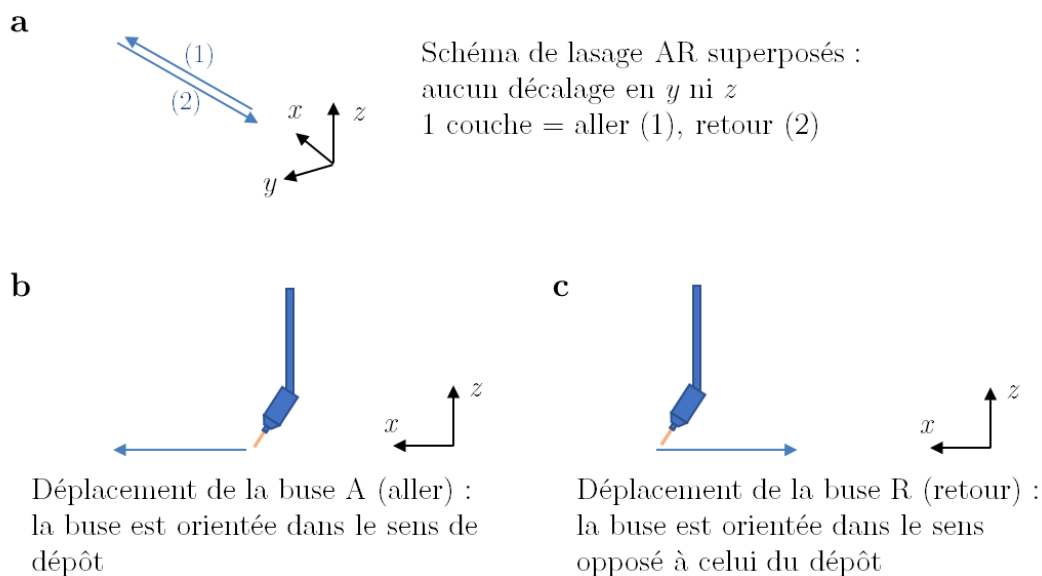


Figure 6.1 – Schéma explicatif de la configuration de lasage en "aller-retour" (AR) (a) et position de la buse correspondante (b et c)

L'aspect des échantillons après ces essais est présenté en figure 6.2. Les substrats d'alumine pure, non représentés sur cette figure, se sont révélés extrêmement fragiles et n'ont pas permis d'atteindre la fusion du matériau. De plus, malgré le fait qu'aucune ligne de fusion n'ait pu être obtenue, toutes les plaques se sont cassées lors des essais, parfois violemment. Ce matériau a ainsi été écarté de la suite de l'étude.

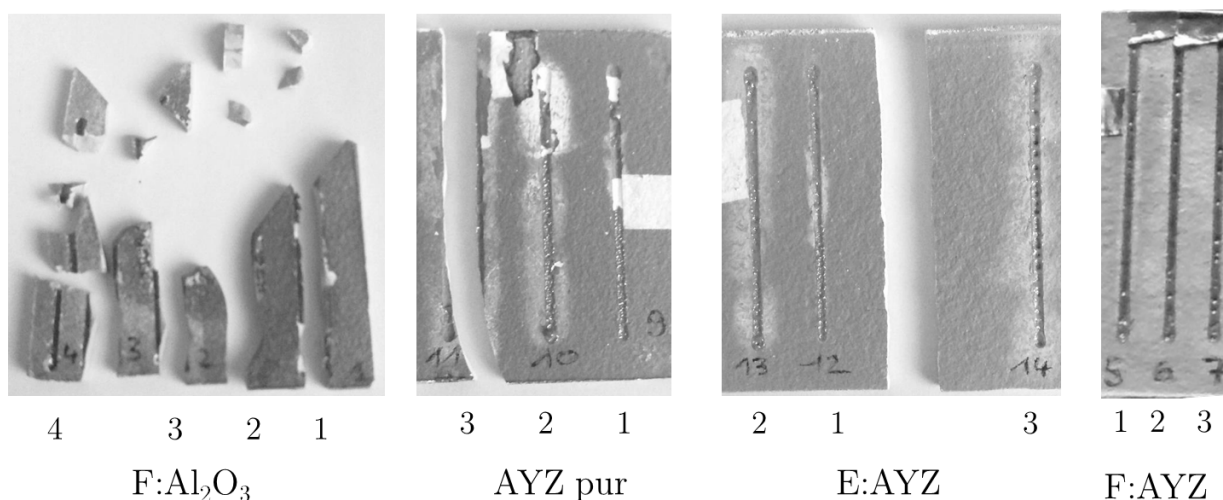


Figure 6.2 – Macrographie des substrats d'alumine dopée, eutectique dopé F, eutectique pur et eutectique dopé E après essais de lignes de fusion laser sur machine Bioclad – substrats denses à 70%

Il est à noter que l'optimisation des paramètres de fabrication proposée par Niu [6], qui consiste en une puissance de 326W pour une vitesse de lasage de 0,3 m/min et dans des conditions de dépôt avec un débit de 1,38 g/min, ne semble pas adaptée à notre configuration. En effet, la vitesse de lasage proposée par Niu est très faible; cela résulte en une augmentation importante de l'énergie linéique appliquée, de 65 J/mm. Cette énergie est très importante en comparaison de celle appliquée lors des essais n° 1 à 4, de moins de 8,8 J/mm (tableau 6.1), et qui s'est révélée suffisamment élevée pour mener à une rupture importante des plaques d'alumine. Ainsi, une différence de configuration ou de comportement matériau doit exister entre les conditions expérimentales de Niu et celles de notre étude. Une de ces différence pourrait résider dans la tenue au choc thermique de l'alumine considérée.

La composition d'alumine dopée F a, elle, permis d'obtenir la fusion sur quatre jeux de paramètres différents, présentés dans le tableau 6.1. Cependant, malgré le couplage laser obtenu, une casse des substrats s'est également produite, résultant en une rupture des lignes de fusion obtenues (figure 6.2). Les plaques eutectique pure, eutectique dopée F et eutectique dopée E ont permis d'obtenir la fusion avec tous les paramètres testés (essais 1 à 3). L'essai n° 4 n'a pas été reproduit sur ces échantillons car la fusion atteinte a semblé suffisante avec une puissance de 150W. Néanmoins, les substrats en céramique AYZ pure et dopée E présentent des ruptures entre les lignes de fusion (figure 6.2), contrairement à l'eutectique dopé F.

Les lignes de fusion obtenues ont été observées par microscopie électronique (vues de dessus). La figure 6.3 compare l'aspect des lignes de fusion réalisées avec une énergie de 4,4 J/mm (jeu de paramètres n° 2).

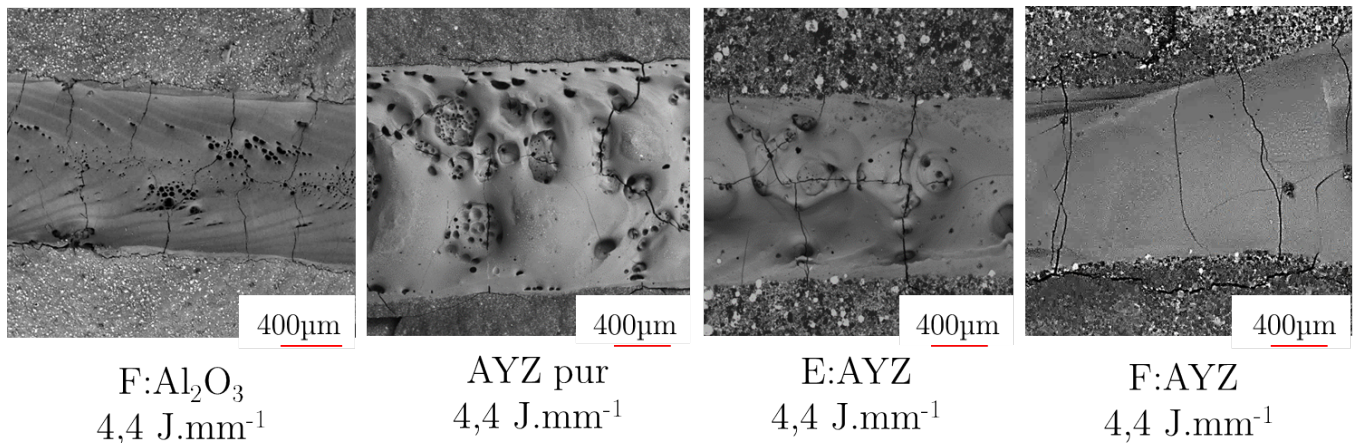


Figure 6.3 – Vues de dessus des lignes de fusions obtenues sur substrats alumine dopée F, eutectique AYZ pur, eutectique AYZ dopé E et eutectique AYZ dopé F et avec une énergie linéique de 4,4 J/mm observées par microscopie électronique à balayage

L'observation de ces micrographies révèle que toutes les lignes sont micro-fissurées. La ligne réalisée sur le substrat AYZ pur est moins fissurée mais très poreuse.

La forme des bains, très visibles sur l'alumine, pourrait expliquer les modes de fissuration de ces matériaux (figure 6.4) :

- Une fissure se formerait perpendiculairement au front de solidification, sous l'effet du gradient thermique lors du refroidissement (a) ;
- L'interface bain de fusion / substrat se fissurerait sous l'effet du gradient thermique (b) ;
- Des porosités se formeraient au centre du bain, qui est la dernière partie à se solidifier, en raison du retrait pris par la matière fondue (c) ;

- Le centre du bain se fissurerait en son centre sous l'effet du gradient thermique (b) et des contraintes dues à l'apparition des premières fissures et des porosités (d).

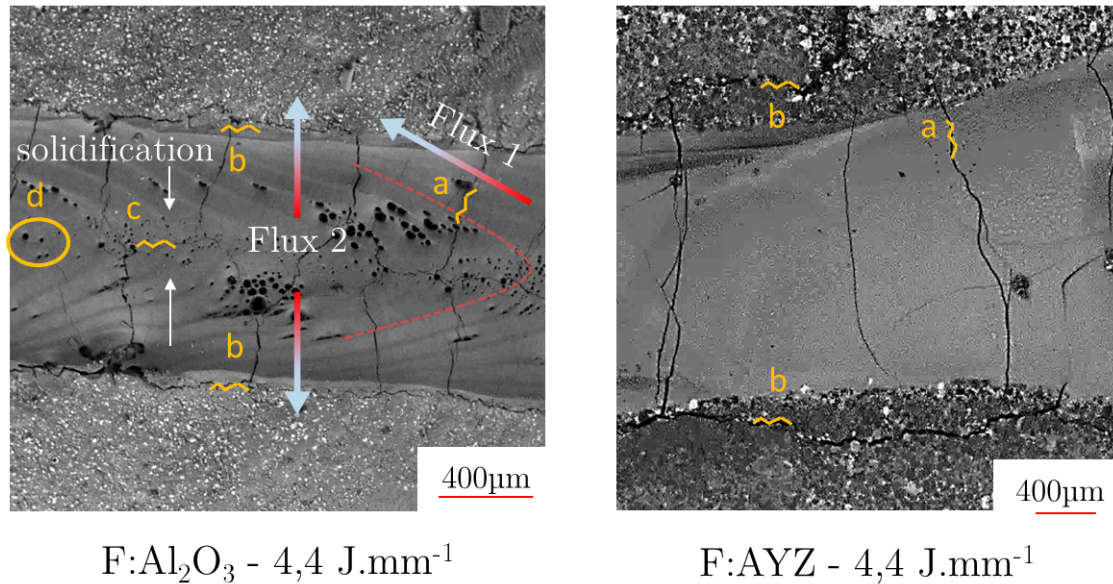


Figure 6.4 – Hypothèse des modes de fissuration dans les bains de fusion F :Al₂O₃ et F :AYZ.

L'échantillon AYZ pur est moins fissuré mais très poreux ; on y voit des premières micro-fissures apparues au front de solidification et une séparation à l'interface bain / substrat.

L'échantillon F :AYZ semble réagir différemment : aucune porosité ni trace de fissuration n'est visible au centre du bain. La présence des fissures transverses à la direction de lasage, au sein du bain, tend à suggérer que celles-ci font suite à la décohésion à l'interface bain / substrat. Selon notre hypothèse illustrée en figure 6.4, cet échantillon pourrait donc n'être sujet qu'aux modes de fissuration relatifs aux gradients thermiques (a) et (b), et ainsi mieux supporter la solidification de la matière fondue, sans présenter les défauts (c) et (d). Pour cette raison, en plus de la non fissuration du substrat entre les lignes de fusion, le matériau F :AYZ a été retenu pour l'intégralité des essais qui composent la suite de l'étude.

6.1.2 Etude des paramètres de fusion laser de l'eutectique AYZ dopé sur le banc Varilas

La partie précédente (partie 6.1.1) a permis de mettre en évidence le comportement adapté du matériau eutectique dopé F :AYZ à la mise en forme par procédé CLAD. Celui-ci a ainsi été retenu pour la suite de l'étude.

Compte tenu des mécanismes de fissuration constatés lors de ces premiers essais (partie 6.1.1), il a été décidé de poursuivre le développement de la technologie CLAD céramique sur l'installation Varilas (section 2.4.1). En effet, celle-ci, composée d'une table X/Y, permet de s'affranchir des contraintes d'encombrement qui entourent la zone de fabrication dans la machine commerciale Bioclad. Ainsi, cette étude a pu être menée sur un banc dédié à la recherche, qui confère plus de souplesse pour la mise en place des essais. L'installation Varilas est équipée d'une buse latérale.

La mise en place des essais sur l'installation Varilas a induit un changement du laser de fabrication. Dans un premier temps, les conditions de lasages appliquées lors des essais sur la machine Bioclad en partie 2.4.1 ont été appliquées (paramètres 3_1 et 3_2, tableau 6.2). Cependant, leurs puissances respectives de 110 et 150W n'ont pas permis la fusion du matériau AYZ dopé, révélant une différence de configuration entre les lasers utilisés sur la machine Bioclad et l'installation Varilas. D'autres puissances laser, plus élevées, ont ainsi été testées afin d'atteindre des conditions de fusion adéquates du matériau F :AYZ sur l'installation Varilas. Les conditions appliquées sont décrites en tableau 6.2.

Essai	2	3_1	3_2	3_3	4
Puissance (W)	250	110	150	200	225
Vitesse (m/min)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Schéma de lasage	1 x A				
Energie linéique (J/mm)	10	4,4	6	8	9

Tableau 6.2 – Paramètres de lasage des lignes de fusion réalisées sur substrat eutectique poreux à température ambiante sur le banc Varilas

Le jeu de paramètres 2 a engendré une ligne de fusion très large devant la taille du spot laser, signe d'une fusion trop importante (figure 6.5). La puissance a ainsi été diminuée pour obtenir un bain de fusion plus stable. Les paramètres 3_1, 3_2 et 3_3 ont été appliqués successivement sur l'emplacement de la ligne 3, ces deux premiers paramètres n'ayant pas permis d'atteindre la fusion du substrat. La puissance de 200W appliquée lors de l'essai 3_3 s'est également révélée insuffisante pour maintenir un bain de fusion stable au long de la ligne, résultant en une ligne discontinue et de largeur très faible devant celle du spot laser. Enfin, le jeu de paramètres 4 (225W - 1,5 m/min) a permis de maintenir une fusion continue le long du substrat ainsi qu'une largeur de bain constante et proche du diamètre de spot laser.

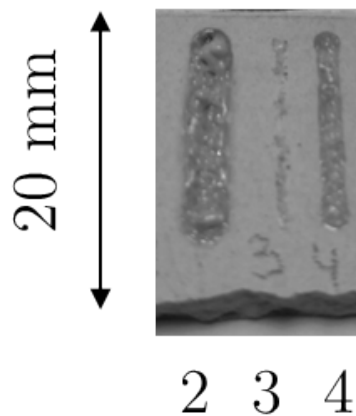


Figure 6.5 – Aspect macrographique de lignes de fusion obtenues sur un substrat eutectique AYZ dopé F poreux et à température ambiante

Le jeu de paramètres 4 semble ainsi constituer des paramètres de fabrication préférentiels. Cependant, la ligne de fusion correspondante présente une décohésion importante de la zone fondue par rapport au substrat ainsi que de nombreux pores et fissures dans la zone fondue. De plus, ces résultats ont été obtenus sur un seul passage du laser sur le substrat et sans dépôt de poudre.

Il a ainsi été décidé d'étudier le comportement du matériau en intégrant le dépôt de poudre au cours de la fabrication. La première étape a consisté à étudier ce comportement au cours d'un seul passage laser, ceci afin d'assurer une fusion correcte au cours du dépôt de matière, mais également d'évaluer si un ajout de matière pouvait diminuer la porosité au sein des lignes de fusion.

6.2 Développement de la technologie CLAD céramique

Suite à la mise en évidence de paramètres de lasage permettant une fusion stable au cours d'essais de fusion sur substrats sans dépôt de matière (section 6.1) et à l'obtention de poudres céramiques adaptées au procédé de dépôt en matière de coulabilité (chapitres 3 et 4) et d'interaction laser-matière (chapitre 5), le développement de la technologie CLAD céramique a pu débuter. Ainsi, tous les essais décrits dans cette partie ont été réalisés sur l'installation Varilas, équipée d'une buse latérale. La poudre de composition F :AYZ, élaborée au cours de cette thèse, a été utilisée comme matière première et tous les dépôts ont été effectués sur des substrats de même composition, également élaborés au cours de cette thèse.

Le développement de la technologie CLAD céramique a ainsi consisté en l'étude des paramètres de lasage afin de permettre la fabrication de murs céramiques denses et sains. Dans un premier temps, les paramètres déterminés lors des études préliminaires ont été adaptés à la mise en place du dépôt de poudre afin d'assurer la fusion de la matière au cours d'un simple passage laser ; la réponse du matériau en conditions de cyclage thermique a ensuite été étudiée sur des empilements d'une dizaine de couches. Dans un second temps, l'influence des gradients thermiques au cours du procédé de mise en forme sur l'état des pièces fabriquées a été étudiée. La présence de défauts engendrés au cours de la fabrication a été inventoriée à toutes les étapes du développement.

6.2.1 Détermination de paramètres préférentiels de construction

L'étude préliminaire présentée en partie 6.1 a permis de mettre en évidence des paramètres de dépôt de poudre permettant d'atteindre des conditions d'écoulement stable au cours du temps. Dans un premier temps, ceux-ci ont ainsi été fixés, avec un débit de poudre de 6 g/min et un débit de gaz porteur de 2 L/min, de façon à permettre l'étude des paramètres de lasage (puissance et vitesse laser).

Une première campagne d'essai, détaillée en tableau 6.3 et illustrée par la figure 6.6, a permis d'adapter le jeu de paramètres n°4, retenu lors des essais de fusion sur substrats en partie précédente, au dépôt de poudre. En effet, l'essai n°5, qui consistait à utiliser les mêmes paramètres (225W - 1,5m/min), n'a pas permis d'obtenir une ligne de fusion sur cet échantillon, en raison de l'augmentation de la quantité de matière engendrée par le dépôt de poudre. Pour réussir à fondre la poudre déposée de manière stable sur le substrat, la puissance a dû être augmentée à 300W.

Essai	5	7	8
Puissance (W)	225	300	400
Vitesse (m/min)	1,5	1,5	1,5
Schéma de lasage	1 x A		
Nombre de couches	1	1	1
Densité d'énergie (J/mm)	9	12	16

Tableau 6.3 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication monocouche de composition eutectique sur le banc Varilas. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais.

L'essai n°8 a été réalisé sur l'emplacement de l'essai n°5, qui n'avait pas permis la fusion du substrat. Celui-ci révèle qu'une puissance laser de 400W, tout comme celle de 300W, semble adaptée au dépôt céramique, la largeur des cordons n°s 7 et 8 étant proche du diamètre du spot laser.

Ces essais, réalisés sur un seul passage laser, sont toujours très poreux en surface ; la quantité de poudre déposée sur une seule couche est très faible et ne semble pas permettre de compenser le retrait pris par la matière lors de la fusion laser.

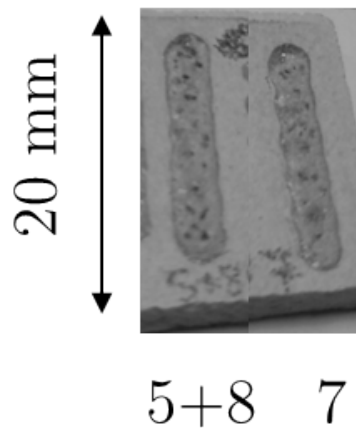


Figure 6.6 – Aspect macrographique des cordons monocouches déposés sur l'eutectique dopé F à température ambiante

Une seconde campagne d'essais a ainsi été réalisée dans les mêmes conditions, cette fois sur des empilements d'une dizaine de couches. Les essais correspondants sont détaillés en tableau 6.4. Les schémas de lasage employés pour ces essais sont détaillés en figure 6.7. Les cordons obtenus sont illustrés en figure 6.8.

Ces essais ont permis d'affiner l'adaptation de la paramétrie du CLAD céramique : en effet, une puissance de 400W couplée à une vitesse de lasage de 1,5 m/min, entraîne un étalement du bain de fusion, qui résulte en un élargissement excessif du cordon n° 1. Cela montre l'influence du cyclage thermique : en effet, si ces paramètres semblaient adaptés lors des essais sur un seul lasage, la puissance se révèle finalement trop importante lors de l'empilement de dix couches, résultant en un étalement excessif du bain de fusion.

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Puissance (W)	400	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Vitesse (m/min)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1	1
Schéma de lasage	5 x AR		2 x AR	5 x A + tempo 2s	5 x A			5 x AR + tempo 1s		5 x RA + tempo 1s	RA + tempo 1s
Nombre de couches	10		2	5				10			2
Densité d'énergie (J/mm)	16	12						18			

Tableau 6.4 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches de composition eutectique sur le banc Varilas. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais ; sauf essai 6 à 1 L/min et essai 7 à 3 L/min.

Une puissance de 300W a ainsi été retenue pour les essais suivants, car l'étalement du cordon 2 est moindre. De plus, le débit de gaz porteur fixé à 2 L/min lors de la campagne d'essais précédente est ici confirmé comme pertinent : des variations de celui-ci à 1 L/min (cordon 6) et 3 L/min (cordon 7) n'ont pas montré de modification de la morphologie des cordons par rapport à ceux réalisés avec un débit d'argon

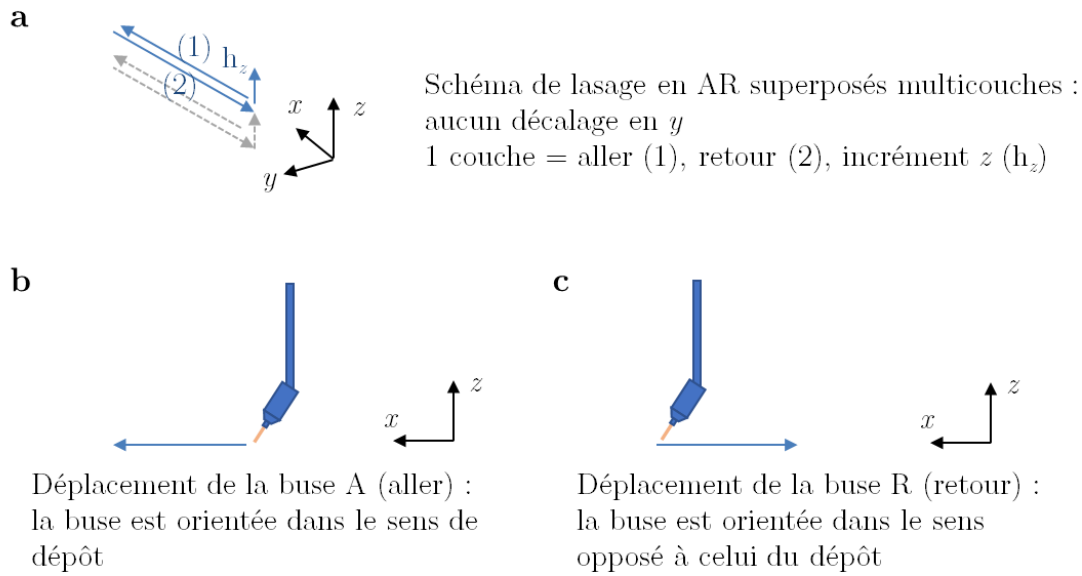


Figure 6.7 – Schéma explicatif de la configuration de lasage employée pour la construction des cordons multicouches (a) et position de la buse correspondante (b et c). En bleu, couche n , en gris, couche $n - 1$. Pour tous les essais, l'incrément vertical h_z a été fixé à $180 \mu\text{m}$.

de 2 L/min.

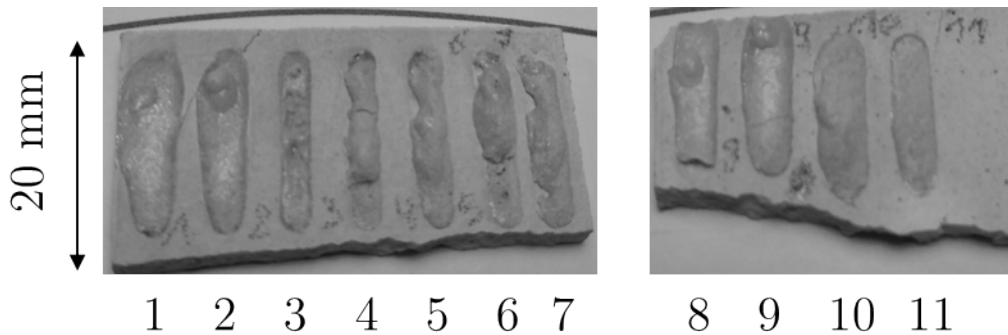


Figure 6.8 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F à température ambiante

La figure 6.8 met en évidence l'influence de la stratégie de fabrication employée sur la morphologie des murs réalisés. En effet, si le cordon 4, réalisé avec une temporisation de 2s entre chaque passe, révèle la formation d'un amas important de matière fondue, celui-ci est moins important sur le cordon 5, pour lequel la temporisation a été supprimée. La stabilité géométrique des cordons est ainsi liée directement aux conditions thermiques appliquées au cours de la fabrication. Les cordons 1 et 2 présentent également un amas de matière, cette fois-ci situé à l'emplacement où la buse change d'orientation pour faire demi-tour (schémas de lasage en allers-retours superposés). Il en va de même pour les cordons 8 et 9 qui présentent des morphologies similaires, malgré l'ajout d'une temporisation de 1s et d'une vitesse de lasage inférieure pour le cordon 9. Enfin, les cordons 10 et 11, réalisés en schéma de lasage inversé (retours puis allers superposés), présentent une morphologie différente, qui semble plus lisse et paraît ainsi améliorée. Ce schéma de lasage pourrait ainsi améliorer les conditions thermiques de dépôt.

Afin de pouvoir étudier ces effets plus en détails, les cordons 8, 9 et 10, dont la variation dimensionnelle est la plus réduite par rapport aux dimensions nominales, ont été observés en coupe transverse par microscopie électronique (figure 6.9).

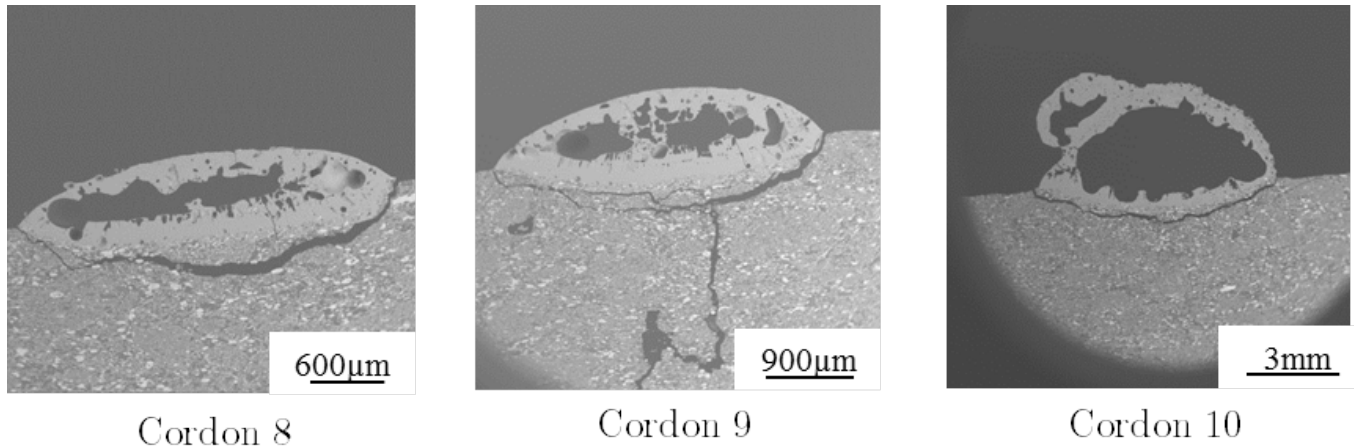


Figure 6.9 – Section transverse des cordons 8, 9 et 10 observés au MEB (BSE)

L'observation des coupes de ces trois cordons révèle une interprétation tout autre que celle induite par les premières observations macroscopiques : le cordon 10, à l'apparence plus lisse, se compose en réalité d'une coque vide remplie de gaz. Les cordons 8 et 9 révèlent également la présence de nombreux macropores au sein de la zone fondue. Enfin, ces trois cordons sont fissurés dans la zone affectée thermiquement (ZAT), située sous la zone fondue. Le cordon 9 présente également une importante fissuration du substrat sous le dépôt.

En conclusion, si cette étude a permis d'affiner l'adaptation des paramètres de lasage au cours du procédé CLAD pour les matériaux céramiques, les dépôts obtenus s'avèrent très poreux et présentent une décohésion importante du substrat. Néanmoins, des paramètres de dépôt de poudre et des stratégies de lasage commencent à se détacher en tant que paramètres préférentiels.

L'étude de ces paramètres du second ordre a donc été poursuivie dans des conditions plus favorables. En effet, la fissuration de la zone affectée thermiquement, responsable de la décohésion dépôt / substrat, a été attribuée au gradient thermique entre la matière fondue au cours de son refroidissement et le substrat dont la température est bien inférieure (proche de l'ambiante). La décision a été prise d'ajouter un moyen de chauffage annexe, permettant de préchauffer les substrats au cours de la fabrication, et ainsi de réduire ce gradient thermique de façon à limiter la fissuration dans la ZAT et par conséquent d'éviter la décohésion dépôt / substrat.

6.2.2 Mise en évidence de l'intérêt du préchauffage du substrat

L'installation Varilas a ainsi été équipée d'un four résistif, conçu à l'ONERA et présentée en partie 2.4.1, pour préchauffer les substrats afin de limiter les gradients thermiques lors de la solidification des bains de fusion. Les paramètres préférentiels établis en partie 6.2.1 ont ainsi été appliqués au dépôt de poudre sur substrats préchauffés. Le four a permis de porter la face supérieure des substrats, sur laquelle s'effectue la fabrication, à 450 ° C. Les paramètres appliqués sont présentés en tableau 6.5.

Essai	1	2_1	2_2	3	4	5	6
Puissance (W)	300	100	200	200	200	200	200
Vitesse (m/min)	1	1	1	1,5	1	1,5	1
Schéma de lasage	1 x RA		5 x RA + tempo 1s		5 x AR + tempo 1s		5 x R
Nombre de couches	2		10				5
Densité d'énergie (J/mm)	18	6	12	8	12	8	12

Tableau 6.5 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches de composition eutectique sur le banc Varilas avec préchauffage du substrat par four résistif à 450 ° C. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais.

Le cordon n° 1, obtenu avec les paramètres affinés au cours de la partie précédente (300W - 1m/min), s'avère très large devant la taille de spot et très enfoncé dans le substrat (figure 6.10), signe d'une dilutionⁱⁱ trop importante. La puissance a ainsi été réduite lors des essais suivants; en revanche, si une puissance de 100W n'a pas été suffisante pour atteindre la fusion du matériau (essai 2_1), une puissance de 200W s'est avérée plus adaptée (essai 2_2). Le préchauffage du substrat semble ainsi favoriser l'interaction laser-matière, et ainsi faciliter une fusion stable du matériau. Une fois la puissance adéquate déterminée, une variation de la vitesse de déplacement de la buse a été effectuée de 1 à 1,5 m/min avec l'objectif d'étudier son influence sur le comportement matériau. Différents schémas de construction ont également été étudiés. Ceux-ci révèlent des différences d'aspect des cordons en fonction de la direction empruntée par la buse latérale et du temps de refroidissement entre le dépôt des différentes couches (cordons 2 à 6). La largeur supérieure des cordons 2 et 4 devant celle des cordons 3 et 5 est due à l'application d'une densité d'énergie supérieure (diminution des vitesses de lasage à 1 m/min). Cependant, le cordon 6, fabriqué avec les mêmes paramètres de puissance et de vitesse, montre une largeur de bain plus faible, équivalente à celle des cordons 3 et 5. Celle-ci est probablement une conséquence du temps de refroidissement important entre deux couches déposées (schéma "retour" uniquement).

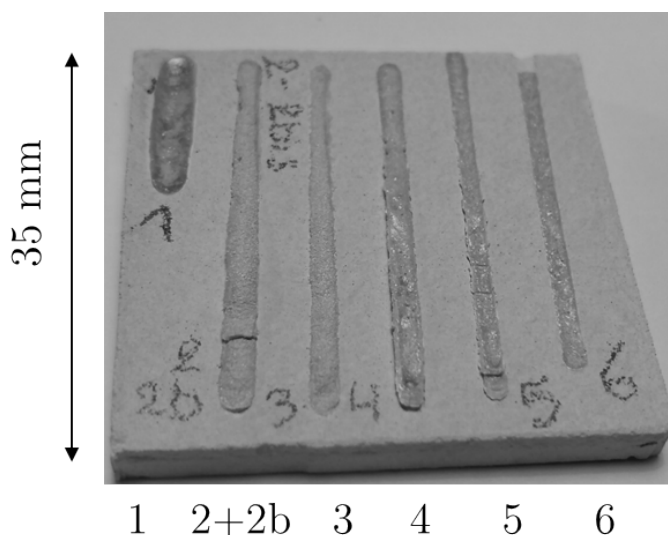


Figure 6.10 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F préchauffé à 450 ° C

Pour compléter ces observations, la coupe transverse des cordons 3, 4 et 5 a été observée par microscopie électronique (figure 6.11).

ii. la dilution correspond au rapport du volume du substrat ou du dépôt re-fondu sur le volume total de matière fondue lors du dépôt d'une couche

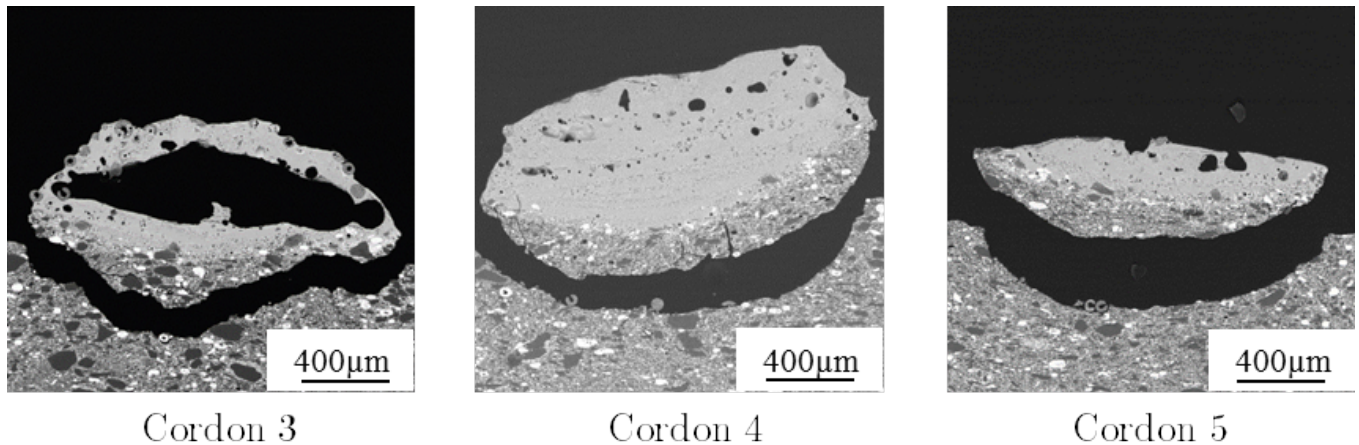


Figure 6.11 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur l'eutectique dopé F préchauffé à 450 ° C

Le cordon 3, dont l'observation macrostructurale semblait indiquer une bonne stabilité du cordon ainsi qu'une bonne cohésion à l'interface bain de fusion / substrat, a révélé lors de l'analyse microstructurale une section très poreuse au sein du bain de fusion, ce qui rappelle les observations réalisées en partie 6.2.1. De plus, la ZAT se révèle séparée du substrat, témoignant d'un retrait important de celui-ci. La stratégie de lasage en schéma "retours-aller" s'avère ainsi inadaptée pour la fabrication de céramique par procédé CLAD.

L'observation microstructurale des cordons 4 et 5 montre que le schéma de lasage "allers-retours", combiné au préchauffage du substrat, permet d'éradiquer la présence de macroporosités dans la ZF. La solution de préchauffage du substrat a ainsi été retenue pour la suite de l'étude. Néanmoins, ces cordons révèlent également une rupture au sein la ZAT, tandis que l'interface zone fondue (ZF) / zone affectée thermiquement (ZAT) est saine. Le préchauffage appliqué ne semble donc pas avoir d'influence positive sur la décohésion dépôt / substrat.

L'hypothèse a ainsi été faite que la fissuration au sein de la zone affectée thermiquement pouvait être due au retrait du substrat, poreux à 30%, lors de son frittage sous la sollicitation thermique induite par le laser de fabrication.

Pour éviter ce retrait important du substrat lors du frittage, des substrats denses ont été fabriqués. La campagne d'essais suivante s'est ainsi déroulée sur ces nouveaux substrats.

6.2.3 Mise en évidence de l'intérêt des substrats denses

L'étude précédente a montré l'influence positive du préchauffage des substrats sur l'interaction laser-matière et la qualité des bains de fusion, au sein desquels la présence de macro-pore a été éradiquée. Cependant, la fissuration importante de la zone affectée thermiquement, responsable de la décohésion dépôt / substrat, n'a pas été améliorée par le préchauffage des substrats. Celle-ci a été attribuée à un frittage des substrats poreux sous l'effet thermique appliqué par le passage du laser ; pour éliminer cette fissuration, il a été décidé de travailler sur des substrats denses.

De nouveaux essais ont ainsi été mis en place sur des substrats denses et préchauffés. Les paramètres de fabrication préférentiels déterminés précédemment ont été complétés par de nouvelles combinaisons {puissance - vitesse}. En effet, certains travaux issus de la littérature [43] suggérant qu'à énergie linéique équivalente, une puissance élevée (et donc une vitesse élevée également) diminuaient la fissuration dans les

dépôts en comparaison d'une puissance et d'une vitesse moindres, cette voie a été explorée. Cependant, les travaux en question ne faisant pas mention d'adaptation laser-matière, il est apparu logique que les puissances employées sur nos matériaux seraient moindres, en raison de la bonne qualité de l'interaction du matériau F :AYZ en environnement préchauffé avec les lasers de fabrication. Ainsi, si la qualité de fusion obtenue avec les paramètres préférentiels déterminés au préalable a conduit au maintien de ces conditions dans la nouvelle matrice d'essais, des jeux de paramètres à puissance et vitesse réduites y ont été ajoutés. Les conditions appliquées au cours de cette campagne sont détaillées dans le tableau 6.6. Dans un premier temps, ces conditions ont été étudiées sur un seul passage laser. La figure 7.2.2 présente le schéma de lasage employé pour la construction des murs. L'aspect de ces cordons est illustré en figure 6.13.

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Puissance (W)	150		200		150		300		200		300	
Vitesse (m/min)	1				0,5		1		0,5			
Schéma de lasage	1 x A											
Nombre de couches	1											
Densité d'énergie (J/mm)	9		12		18		18		24		36	
Débit de poudre (g/min)	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3	6	3
Débit de gaz porteur (L/min)	1,9											

Tableau 6.6 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication monocouche sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C

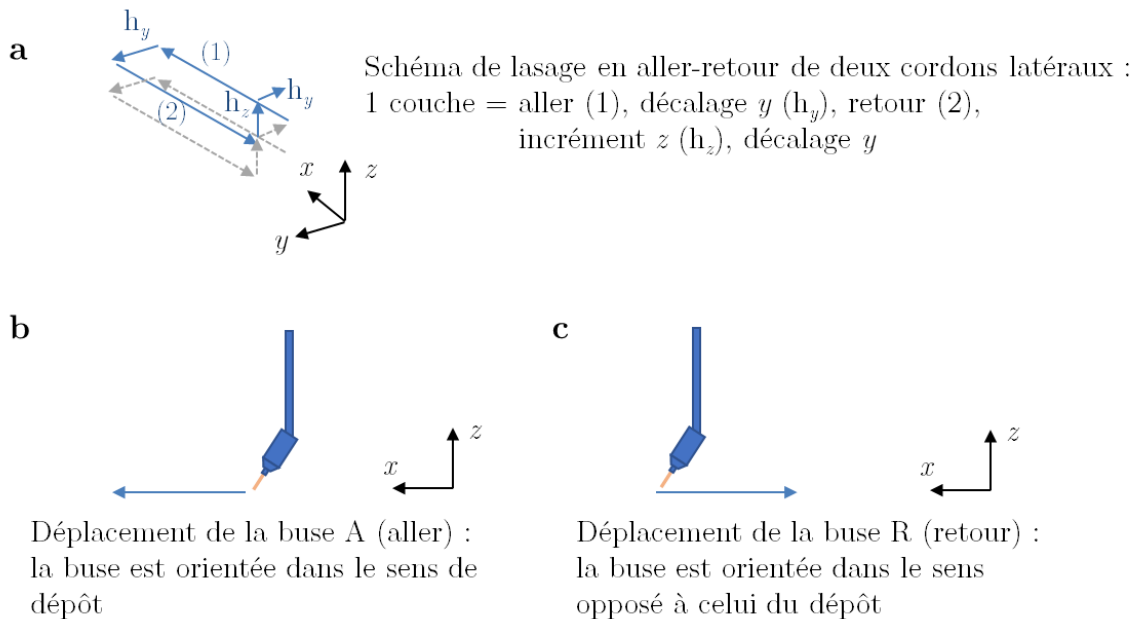


Figure 6.12 – Schéma explicatif de la configuration de lasage employée pour la construction des murs (a) et position de la buse correspondante (b et c). En bleu, couche n , en gris, couche $n - 1$. Pour tous les essais, l'incrément vertical h_z a été fixé à 180 μm et l'incrément horizontal h_y à 1,3 mm.

La mise en place de ces essais sur substrats denses n'a pas engendré de rupture des substrats. Aucune décohésion dépôt - substrat n'est visible à l'oeil nu. De plus, les différents cordons réalisés présentent une largeur adéquate devant la taille de spot laser et stable le long des lignes. Si certains d'entre eux présentent des pores en surface (cordons 5 et 7), ceux-ci semblent ponctuels et peu nombreux. Compte

tenue de l'apparente similitude de géométrie de tous les dépôts entre eux, des observations micrographiques ont été réalisées sur la coupe transverse de chacun d'entre eux (figure 6.13).

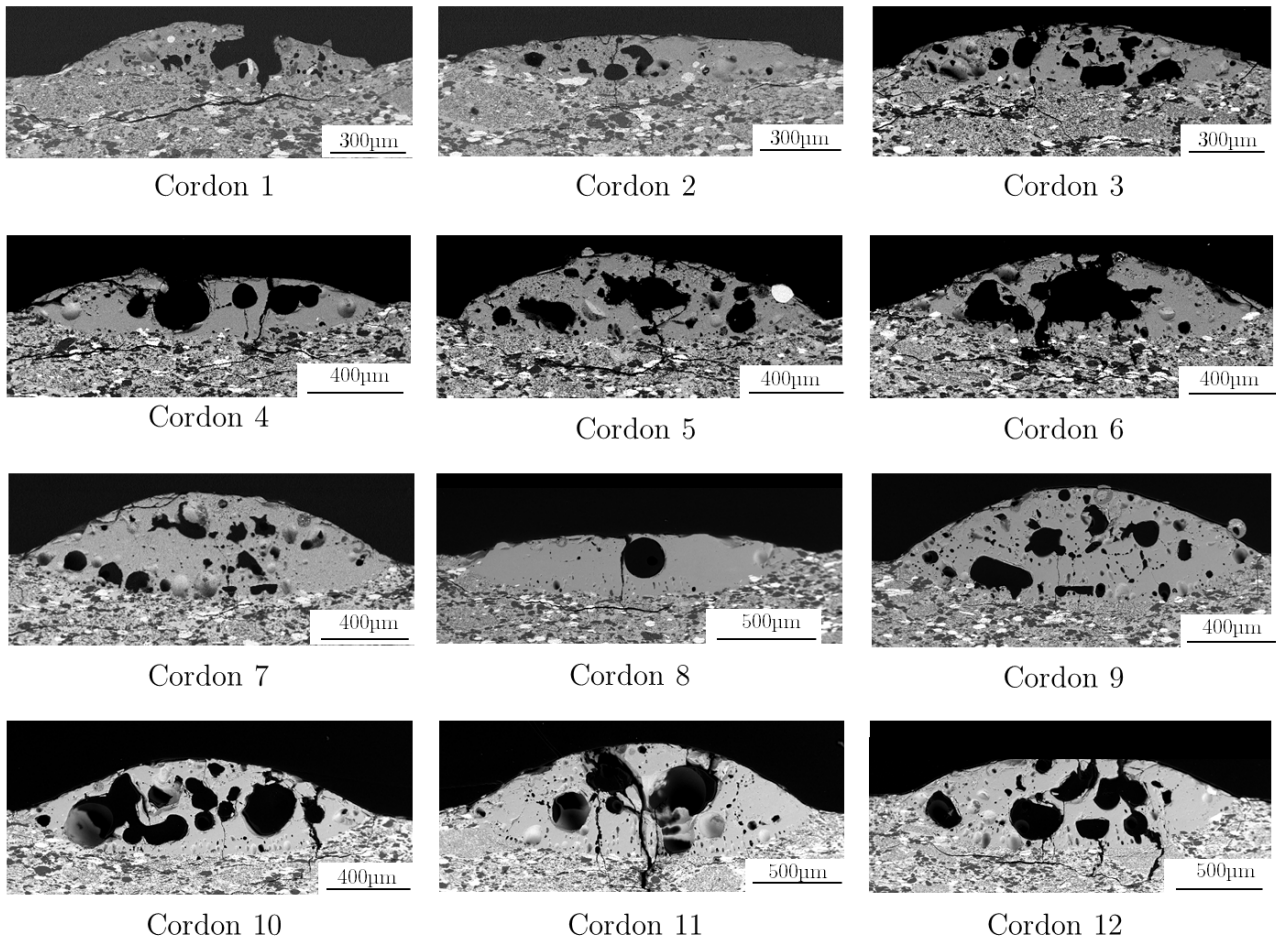


Figure 6.13 – Aspect micrographique des cordons monocouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

L'observation micrographique confirme l'absence de décohésion dépôt - substrat. L'utilisation de substrats denses a effectivement permis d'éliminer la majorité de la fissuration présente dans la zone affectée thermiquement, responsable de cette décohésion. Si des micro-fissures sont toujours présentes dans cette zone, leur criticité sur la tenue des dépôts est bien moindre car les dépôts ne se séparent pas du substrat même après manipulation. Néanmoins, si la fissuration a pu être réduite, la présence de porosité s'avère importante dans tous les dépôts observés. De manière à déterminer des paramètres de lasage permettant de réduire la présence de ces porosités, un traitement d'image a été appliqué sur ces micrographies de façon à quantifier le ratio surfacique de porosité au sein de la zone fondue pour chaque cordon réalisé. La méthode employée pour le traitement d'images est détaillée en partie 2.5.2 et le ratio surfacique de porosité dans la zone fondue de chaque cordon est détaillé au tableau 6.7.

Cette analyse permet de classer les différents cordons réalisés en plusieurs catégories. En premier lieu, les cordons 6 et 10 présentent des taux surfaciques de porosité très importants (>35%); l'application d'un débit massique de poudre faible (3 g/min pour ces deux cordons) semble donc défavorable lorsque celle-ci est associée à une vitesse de lasage faible. En effet, les cordons 2 et 8, également déposés avec un débit de poudre de 3 g/min, présentent très peu de surface poreuse dans leur zone fondue (respectivement 11 et 9 %), laissant penser qu'une vitesse de lasage plus élevée semble adaptée à de faibles débits de poudre.

Cordon	Taux surfacique de porosités dans ZF
1	23%
2	11%
3	25%
4	29%
5	25%
6	38%
7	13%
8	9%
9	19%
10	36%
11	29%
12	29%

Tableau 6.7 – Fraction massique de porosités dans la zone fondue déterminée par analyse d’images au sein des cordons monocouche sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C

Cependant, la combinaison d’un faible débit de poudre et d’une vitesse importante tend à amoindrir la quantité de matière déposée sur ces cordons ; la hauteur des bains de fusion est ainsi diminuée (figure 6.13). Les cordons 1, 3, 4, 5, 11 et 12 présentent des taux de porosité très proches (25 à 30%) malgré des conditions de lasage variées en termes de puissance (150-300W), de vitesse (0,5 - 1 m/min), d’énergie linéique résultante (9-36 J/mm) et de débit de poudre (3-6 g/min). Cela tend à appuyer l’hypothèse selon laquelle tous ces paramètres sont interdépendants et influencent la stabilité des bains de fusion, et par conséquent la présence de porosités au sein de ceux-ci. Ces paramètres de lasage correspondraient ainsi à un régime de fabrication intermédiaire entre le régime défavorable des cordons 6 et 10 et un régime de fabrication optimisé.

Enfin, les cordons 7 et 9 présentent des taux de porosité surfaciques restreint (13-19%) ainsi que des bains de fusion relativement hauts, résultant en une forme elliptique des bains. Cette forme elliptique, considérée comme une morphologie stable [22], suggère alors que les paramètres de fabrication employés pour la réalisation de ces deux cordons correspondent à un régime de fabrication plus optimal, combinant des débits de poudre élevés (6 g/min) avec des énergies linéiques moyennes (18-24 J/mm).

Il semble également important de considérer les puissances et vitesses de lasage en plus de l’énergie linéique appliquée ; en effet, les cordons 5 et 7 ainsi que les cordons 6 et 8 ont subi les mêmes énergies linéiques lors des dépôts alors qu’ils montrent des géométries ainsi que des taux de porosité très différents.

Les jeux de paramètres 7 et 9 ont ainsi été retenus comme préférentiels. Néanmoins, ces dépôts, bien que moins poreux que les autres, contiennent des taux de porosité de l’ordre de 15% ; il est donc impératif de réduire ce taux pour permettre l’obtention de pièces saines par le biais du procédé CLAD céramique.

En premier lieu, le choix a porté sur l’étude de l’influence de l’empilement de plusieurs couches sur la qualité des dépôts, notamment pour déterminer si les fusions successives pourraient permettre une réduction des porosités, mais également pour savoir si le cyclage thermique pouvait augmenter la fissuration. Deux murs composés de deux cordons joints dans leur largeur et de 10 couches de hauteur ont ainsi été construits selon ces jeux de paramètres 7 et 9 (tableau 6.8) et sont illustrés en figure 6.14.

Mur	3	7
Puissance (W)	300	200
Vitesse (m/min)	1	0,5
Nombre de couches superposées	10	
Densité d'énergie (J/mm)	18	24
Débit de poudre (g/min)	6	
Débit de gaz porteur (L/min)	1,9 (2)	

Tableau 6.8 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C. Le débit d'arrivée de poudre a été fixé à 6 g/min et le débit de gaz porteur à 2 L/min pour tous les essais. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12

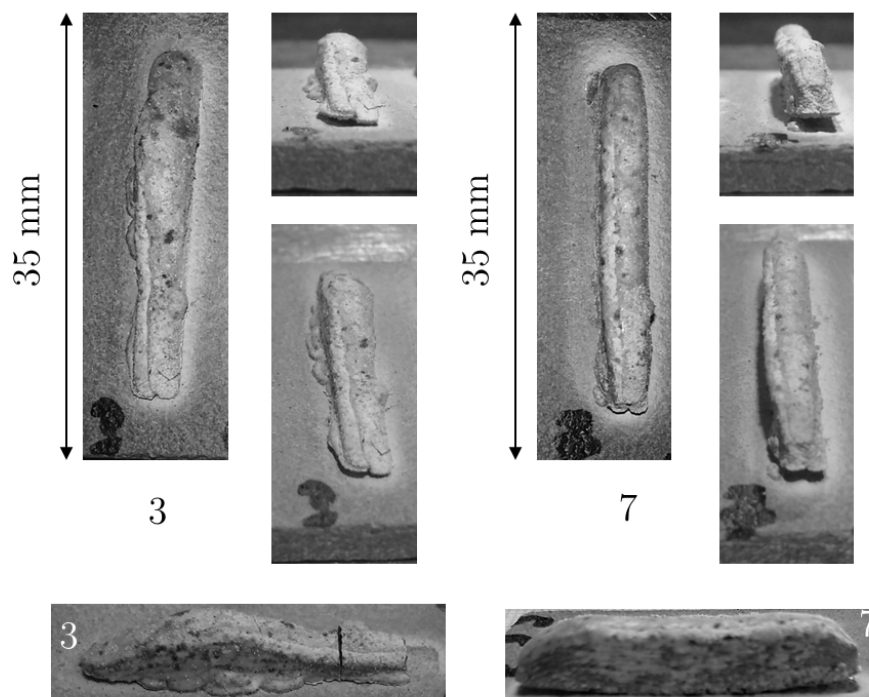


Figure 6.14 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

Le mur n°3 présente une géométrie peu stable selon l'axe x . En effet, sa hauteur est très faible sur la partie qui constitue le début et la fin du dépôt. En revanche, celle-ci semble se stabiliser dans la zone où la buse effectue son demi-tour, ce qui est probablement dû à une stabilisation thermique. En effet, le passage de la buse dans cette zone s'effectue dans un laps de temps plus court entre les cordons droit et gauche, comme schématisé en figure 6.15. Lorsque la buse atteint le point x_1, y_0 à t_2 , le point de départ du lasage x_0, y_0 a commencé à refroidir en raison du temps de parcours de la buse. En revanche, la distance h_y étant très faible, le temps relatif à son parcours est infime ; ainsi, lorsque la buse arrive au point x_1, y_1 , le point x_1, y_0 est encore à température élevée. Enfin, lorsque la buse atteint son point d'arrivée x_0, y_1 , la température du point de départ x_0, y_0 est considérablement diminuée.

De plus, le cordon n°3 présente une décohésion du substrat de ce côté du mur, alors qu'il est plus cohésif à l'extrémité où la buse effectue son demi-tour. Une différence de température importante entre le dépôt de deux cordons semble ainsi être directement liée à la cohésion dépôt-substrat.

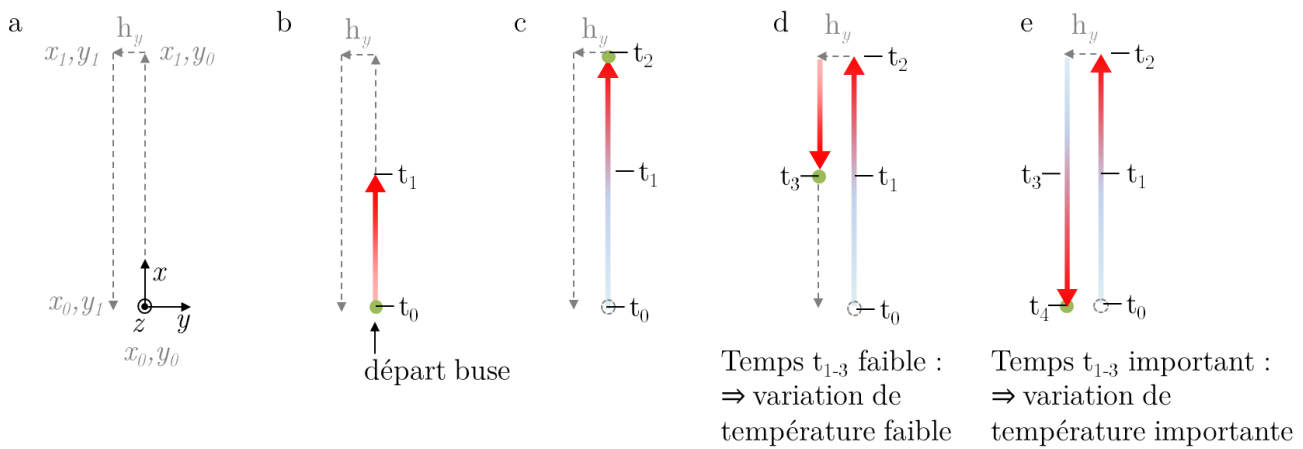


Figure 6.15 – Représentation schématique de l'évolution de température induite par le déplacement de la buse au cours de la construction d'une couche des murs n° 3 et 7

a : schéma du déplacement de la buse lors de la construction d'une couche

b à f : évolution thermique au cours de la construction d'une couche

Cette configuration thermique semble moins néfaste pour le cordon n° 7, dont la géométrie est stable tout au long du mur. Cela tend à suggérer que l'application d'une vitesse de lasage plus faible pourrait améliorer l'homogénéisation thermique; le laps de temps Δt_{1-3} , augmenté par la faible vitesse de déplacement de la buse, serait ainsi suffisamment important pour que le premier cordon déposé (à droite) ait le temps de refroidir avant le dépôt du second cordon (à gauche). Ce phénomène représente la résultante de deux effets simultanés : le flux thermique orthogonal à la direction de fabrication serait favorisé pour des vitesses de lasage faibles, tandis que le flux thermique longitudinal à la direction de fabrication serait plus élevé pour des vitesses de lasage plus rapides.

La re-fusion successive des différentes couches permettrait ainsi d'améliorer la cohésion entre les deux cordons, et un gradient thermique important mais homogène serait plus favorable qu'un faible gradient hétérogène pour la géométrie du mur. En revanche, l'importance de ce gradient thermique au cours de la fabrication pourrait être directement responsable de la décohésion dépôt-substrat, nette et constante tout au long du mur n° 7. Il est également à noter que la quantité de matière déposée lors de la construction du mur n° 7 est plus importante que pour le mur n° 3 en raison d'un débit de poudre équivalent, mais assorti d'une vitesse de lasage plus lente. Ainsi, la hauteur plus importante de ce mur n'est pas nécessairement représentative d'un meilleur rendement matière au cours du procédé.

Les murs n° 3 et 7 ont été observés en coupe transverse par microscopie électronique avec l'objectif d'investiguer la présence de porosités et de microfissures au sein des dépôts, mais également d'étudier les microstructures résultant des deux paramétries de fabrication appliquées. Elles sont présentées en figure 6.16.

L'étude micrographique de ces deux échantillons suggère que ceux-ci comprennent de nombreuses macroporosités, tout comme les dépôts à une couche réalisés précédemment. Celles-ci semblent réparties aléatoirement dans la surface étudiée. La microstructure eutectique imbriquée semble stable lors de l'empilement de plusieurs couches; celle-ci sera étudiée plus en détails ultérieurement (chapitre 7). Le mur n° 3, malgré une bonne cohésion avec le substrat, présente tout de même d'importantes fissures dans la zone affectée thermiquement sous-jacente au dépôt.

Néanmoins, l'obtention de murs cohésifs, qui peuvent être manipulés et découpés sans précautions particulières, représente une avancée importante dans ces travaux. Cela encourage le choix des paramètres

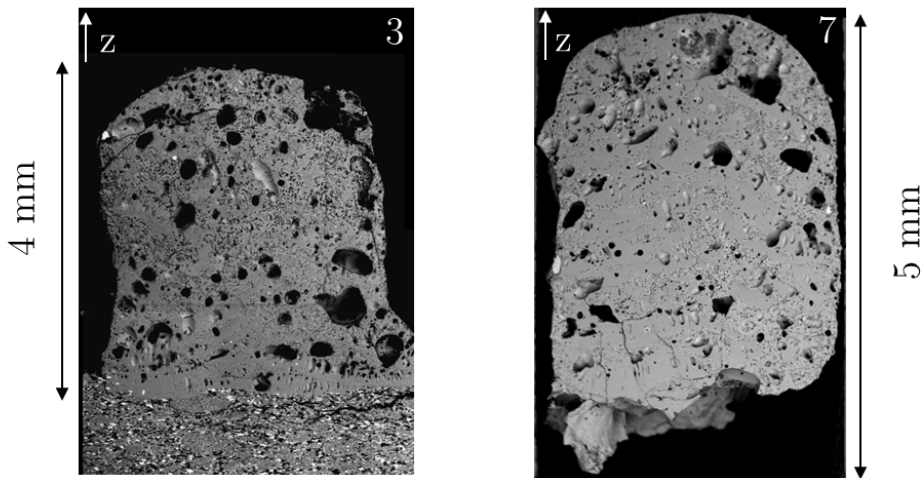


Figure 6.16 – Observation micrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

7 et 9 en tant que paramètres préférentiels pour le procédé CLAD céramique. De même, la démarche d'étude sur des cordons mono-couche représente une bonne approche pour déterminer des premiers jeu de paramètres adaptés à la construction de murs. Le choix des substrats denses, couplé à la mise en place du four de préchauffage, sans lesquels ces murs n'auraient pu être construits, sont ainsi retenus comme des solutions pertinentes pour le développement de ce procédé. Cependant, les taux de porosités élevés présents dans ces dépôts restent un défaut majeur. De plus, l'influence du cyclage thermique lors du dépôt de plusieurs couches superposées s'avère néfaste pour l'accroche au substrat. Dans l'objectif de répondre à cette dernière problématique, l'ajout d'une seconde solution de chauffage, visant à préchauffer les substrats à des températures supérieures à 400 ° C, a été étudié.

6.2.4 Etude de l'influence de l'ajout d'un second moyen de chauffage des substrats sur la qualité des dépôts réalisés

Un laser scanner (présenté en partie 2.4.1) a ainsi été intégré à l'installation Varilas, en plus du four de préchauffage des substrats. L'objectif était de permettre, grâce au scanner, un préchauffage des substrats à des températures plus proches de la température de fusion de l'eutectique AYZ dopé, et ainsi de conserver une bonne cohésion dépôts / substrats malgré les cycles de contraintes thermiques induites par la réalisation de murs de plusieurs couches en réduisant le gradient thermique entre la matière fondue et le substrat. De plus, ce laser permet également d'appliquer un post-chauffage aux murs après leur construction, et ainsi de diminuer la vitesse de refroidissement de la matière après solidification. En effet, contrairement à la fabrication par procédé LBM, où un préchauffage du substrat permet de chauffer le lit de poudre et ainsi de favoriser l'isolation thermique de la pièce en cours de fabrication [4, 5], les murs construits par procédé DED sont entourés d'air à température ambiante, ce qui accentue les gradients thermiques au cours du refroidissement des dépôts et tend ainsi à favoriser la fissuration. Enfin, l'hypothèse selon laquelle le chauffage à haute température des dépôts au cours de leur solidification pourrait aider les gaz emprisonnés dans les dernières couches à remonter vers la surface des bains, et ainsi réduire la porosité dans les murs, a été émise.

6.2.4.1 Mise en évidence de l'intérêt du chauffage pré- et post-dépôt CLAD

Une campagne d'essais a ainsi été mise en place pour étudier les effets du préchauffage et du post-chauffage sur la géométrie des dépôts. Les paramètres P7 et P9, déterminés comme pertinents en partie précédente, ont été appliqués lors de la fabrication; dans un premier temps, les effets de ce chauffage additionnel ont été étudiés avec une puissance de scanner de 20% et des temps de pré- et post-chauffage de 5 minutes. La vitesse de lasage du laser scanner a été fixée à 600 mm/s et le scanner installé de façon orthogonale au plan xz de construction des murs. Les conditions de fabrication des murs sont rappelées en tableau 6.9. La géométrie et l'aspect des murs construits selon ces paramètres sont illustrés en figure 6.17.

Essai	1 = 2	3 = 4
Puissance (W)	300	200
Vitesse (m/min)	1	0,5
Emplacement scanner /mur	latéral	
Puissance scanner	20%	
Nombre de couches superposées	20	
Pré-chauffage	5 min	
Post chauffage	5 min	
Densité d'énergie (J/mm)	18	24
Débit de poudre (g/min)	6	
Débit de gaz porteur (L/min)	1	

Tableau 6.9 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C et laser scanner avec balayage pré- et post-fabrication. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12

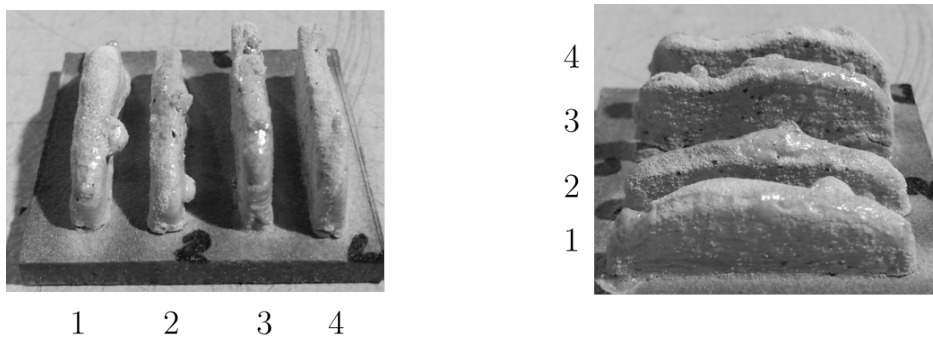


Figure 6.17 – Aspect macrographique des murs multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

La figure 6.17 révèle que la variation géométrique entrevue sur les murs de 10 couches sans préchauffage scanner (partie 6.2.3, mur n° 3, paramètre P7) s'avère améliorée sur les cordons de 20 couches (1 et 2), probablement grâce au préchauffage qui réduit les gradients thermiques entre le début et la fin de construction de chaque couche. Néanmoins, ces cordons présentent chacun une irrégularité latérale (sorte de bulle).

L'observation des cordons 3 et 4 révèle une variation géométrique importante en milieu de ligne, malgré le fait que le cordon (partie précédente, mur n° 7), élaboré selon le même jeu de paramètres P9 sur 10 couches et sans préchauffage, montrait une bonne stabilité géométrique. Cela pourrait révéler que l'équilibre thermique se déstabilise après la construction de la dixième couche.

Avec l'objectif d'étudier plus finement l'influence du préchauffage sur la géométrie et les irrégularités

des dépôts, un essai supplémentaire a été réalisé avec une puissance de laser-scanner plus importante. Les paramètres de cet essai sont résumés en tableau 6.11 et l'aspect des murs illustré en figure 6.18.

Essai	5 = 6
Puissance (W)	300
Vitesse (m/min)	1
Emplacement scanner /mur	latéral
Puissance scanner	40%
Nombre de couches superposées	20
Pré-chauffage	2 min
Post chauffage	2 min
Densité d'énergie (J/mm)	18
Débit de poudre (g/min)	6
Débit de gaz porteur (L/min)	1

Tableau 6.10 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C et laser scanner avec balayage pré- et post-fabrication

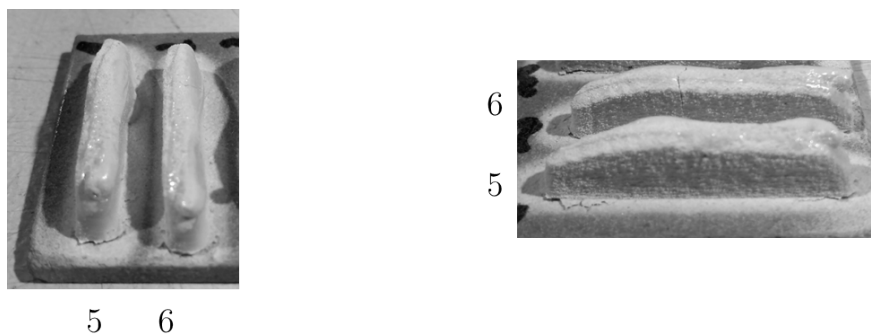


Figure 6.18 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

L'augmentation de puissance du préchauffage du laser scanner à 40% a en effet permis d'éliminer les irrégularités géométriques (bulles). Cependant, une décohésion dépôts / substrats est présente aux extrémités des murs, et une fissure transverse au dépôt est apparue sur le mur n° 6. Apparues seulement à puissance de pré et post-chauffage laser élevée, celles-ci pourraient ainsi être dues à des températures de pré et post-chauffage trop élevées, entraînant un gradient thermique important au cours du refroidissement. Enfin, la géométrie présente une irrégularité de hauteur du mur du côté où la buse commence et termine les dépôts.

Malgré quelques irrégularités, la tenue des dépôts aux substrats s'est avérée grandement améliorée par l'ajout du préchauffage laser : aucune irrégularité de contact n'a pu être relevée à l'oeil nu sur cette zone pour les murs pré et post-chauffés à 20% de puissance scanner. De plus, si des traces de décohésion ont été relevées aux extrémités des dépôts pré et post-chauffés à 40% de puissance scanner, aucun de ces deux dépôts n'a pu être séparé du substrat à la main, preuve d'une certaine cohésion entre les murs et le substrat.

Pour ces raisons, le jeu de paramètres P7, qui montre une bonne stabilité géométrique sur 20 couches

en présence du préchauffage, a été retenu comme plus adapté à la fabrication de pièces céramiques que le jeu de paramètre n° 9 ; si la puissance de lasage de préchauffage de 20% s'est révélée un peu trop faible, celle de 40% est considérée comme trop importante.

A ce stade, si des paramètres de lasage principaux ont été déterminés et si une fourchette d'étude de puissance de lasage secondaire entre 20 et 30% a été supposée favorable pour la stabilité géométrique des dépôts, ainsi que la cohésion dépôts / substrats et l'élimination de la fissuration, le cas des macro-porosités irrégulières et de grande taille constatées en partie 6.2.3 n'a en revanche pas encore été examiné. Compte tenu des travaux de pré et post-chauffage rapportés par la littérature sur le procédé LBM [4, 107], l'idée d'ajouter un chauffage intermédiaire entre les dépôts de chaque couche a été considérée comme propice pour supprimer la porosité. En effet, il a été supposé que le fait de re-chauffer une couche déposée lors de son refroidissement pourrait aider à garder cette couche suffisamment fluide et suffisamment longtemps pour que les gaz occlus dans les bains puissent remonter vers la surface et ainsi s'extraire de la couche déposée. Puisque, lors des premiers essais, l'influence du pré-chauffage et du post-chauffage s'est avérée positive sur la stabilité géométrique, la tenue au substrat et la fissuration, et bien que ces étapes soient encore en cours d'optimisation, nous avons pensé que l'effet d'un chauffage intermédiaire entre le dépôt de chaque couche serait positif sur la diminution des gradients thermiques au cours de la fabrication.

Enfin, l'influence de l'orientation de la buse de dépôt et du laser scanner sur l'état des cordons fabriqués sera étudiée.

6.2.4.2 Influence du chauffage intermédiaire lors du dépôt d'une couche sur trois et influence de l'orientation de la buse sur la santé-matière

Les paramètres P7 et P9, déterminés comme pertinents en partie 6.2.4.1, ont été appliqués lors de la fabrication en faisant varier la puissance du laser scanner ainsi que les temps de pré- et post-chauffage. Une variation de la puissance de lasage secondaire de 30 à 35% a été réalisée dans le but de déterminer un régime permettant de maximiser la tenue au substrat et la stabilité géométrique tout en diminuant la fissuration transverse des dépôts. Un lasage secondaire, intermédiaire entre les dépôts de couches, a également été ajouté pour étudier son influence sur la présence de pores dans les dépôts. Dans un premier temps, ce lasage intermédiaire a été effectué après le dépôt d'une couche sur trois (3 couches déposées, un lasage intermédiaire, etc). Pour cette raison, le nombre de couches constituant les murs est passé de 20 à 21.

L'orientation de la buse de fabrication a également été étudiée longitudinalement et latéralement aux dépôts (figure 6.19). En effet, la présence de porosité dans les dépôts pourrait provenir du gaz porteur de poudre, soufflé par la buse dans les bains de fusion tout au long du procédé de dépôt. Le détail des conditions étudiées est résumé en tableau 6.11 et l'aspect des différents dépôts est illustré par la figure 6.20.

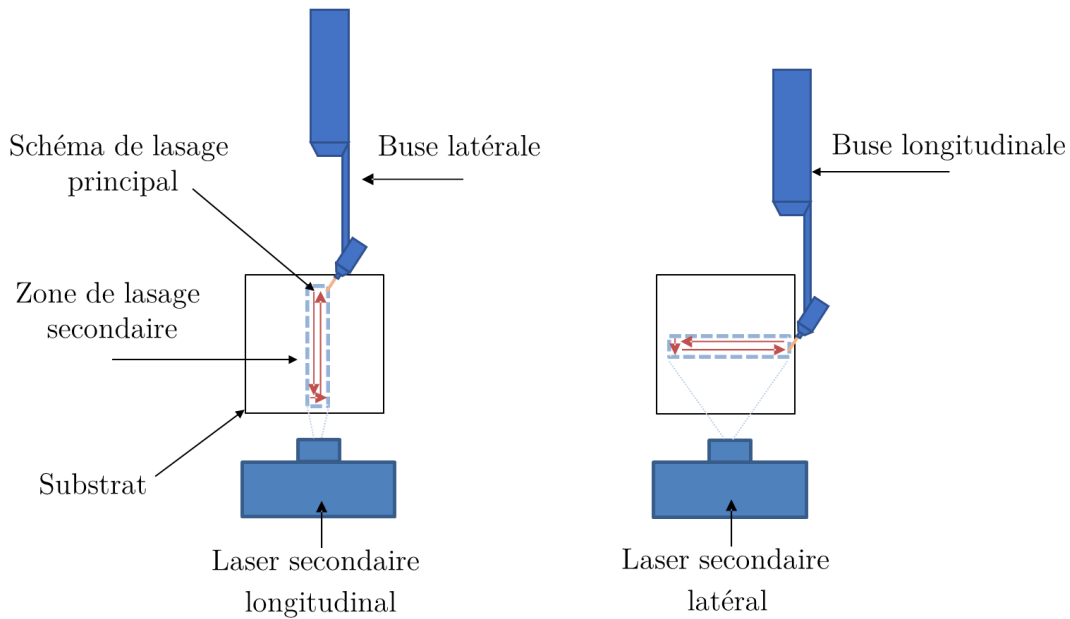


Figure 6.19 – Schéma des deux configurations étudiées : lasage principal (buse de fabrication) et lasage secondaire (laser-scanner) en configuration longitudinale et latérale par rapport aux dépôts. En rouge : chemin décrit par la buse de fabrication ; en bleu, zone de lasage définie pour le laser scanner

Essai	2	3	4	5	6	7
Puissance (W)	300					
Vitesse (m/min)	1					
Emplacement scanner /mur	longitudinal			latéral		
Puissance scanner	30%	35%		30	35%	
Nombre de couches superposées	21					
Post chauffage	5s	1min	5s	1 min		
Densité d'énergie (J/mm)	18					
Débit de poudre (g/min)	6					
Débit de gaz porteur (L/min)	1					

Tableau 6.11 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C et laser scanner avec balayage pré-fabrication de 1min et balayage intermédiaire de 5s toutes les 3 couches. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12.

La configuration de fabrication en buse latérale semble la plus adaptée pour maîtriser la géométrie des murs : la hauteur des murs n^{os} 2, 3 et 4 semble constante, tandis qu'un aplatissement des murs n^{os} 5, 6 et 7 est constaté du côté où la buse commence et termine les dépôts (à gauche des murs sur la figure 6.20). En revanche, ces derniers semblent moins sujets à la fissuration. Les fissures transverses aux dépôts ont ainsi été observées et quantifiées ; le tableau 6.12 résume le nombre de fissures observées sur chaque échantillon.

L'analyse de la présence de fissures révèle que les dépôts ayant subi un post-chauffage d'une minute (dépôts 4 et 7) ne présentent pas de macrofissuration ; la durée de cinq secondes de post-chauffage appliquée aux autres dépôts ne semble ainsi pas suffisante pour avoir un effet positif sur la réduction des fissures transverses.

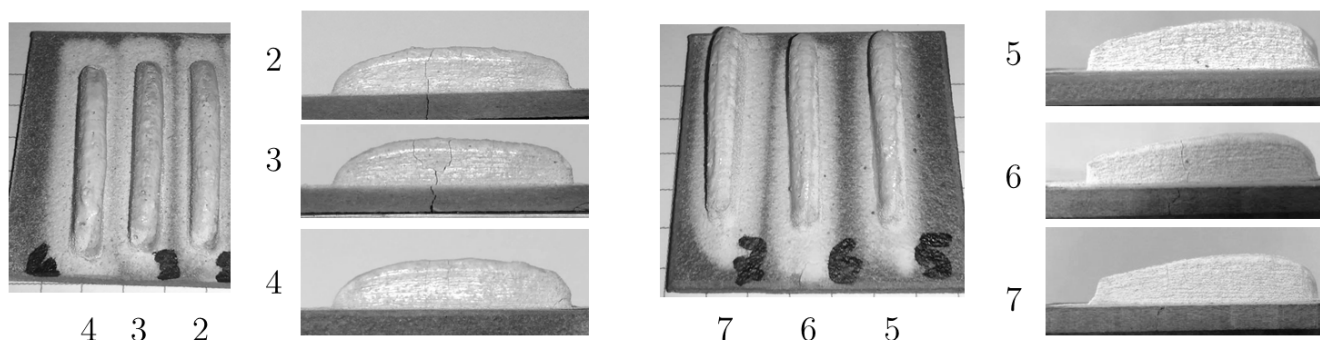


Figure 6.20 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

Essai	Nombre de macro fissures transverses (micro-fissures visibles)	Rupture de l'échantillon à la main
2	1 (1)	Oui
3	1 → 2 (1)	Oui
4	(3)	Non
5	(2)	Oui
6	1 (1)	Oui
7	(1)	Oui

Tableau 6.12 – Bilan d'analyse des murs déposés avec chauffage intermédiaire

Les dépôts ont également été observés en microscopie électronique pour évaluer l'influence du lasage intermédiaire d'une couche sur trois sur la présence de porosités. La figure 6.21 représente les vues obtenues sur ces dépôts.

Ces observations micrographiques révèlent que, comparé aux échantillons présentés en partie 6.2.3 qui n'avaient bénéficié que du préchauffage du substrat à 450 ° C, la présence de pores est nettement réduite grâce à l'ajout du laser secondaire. Cependant, les pores semblent localisés du côté où se situe la buse. Cela peut inciter à penser que ceux-ci sont dus au gaz porteur, soufflé par la buse au cours de la fabrication. Une observation plus fine des dépôts a montré que le laser scanner, bien qu'en configuration longitudinale aux dépôts 2, 3 et 4, n'a pas eu un effet totalement symétrique. Le côté opposé à la buse de dépôt semble ainsi avoir subi un post-chauffage de la part du laser secondaire ; il est donc possible que ce lasage ait permis aux pores présents de ce côté du dépôt d'en sortir.

En conclusion de cette étude, le lasage intermédiaire toutes les trois couches a montré une capacité à réduire la fissuration transversale. La stratégie de lasage buse latérale / laser longitudinal semble améliorer la stabilité géométrique des cordons. Néanmoins, la fabrication additive de pièces complexes nécessite de pouvoir fabriquer dans toutes les directions ; la configuration buse longitudinale / laser latéral a donc été étudiée plus finement pour voir si une adaptation des paramètres de lasage pouvait améliorer la stabilité géométrique des dépôts. De plus, si la présence de porosités au sein des dépôts a été considérablement réduite grâce à l'ajout d'un chauffage secondaire, celles-ci sont encore très présentes. Enfin, si la présence de fissuration transversale a été réduite à quelques microfissures, elle n'a pas encore été complètement éliminée. Ainsi, l'amélioration des conditions de dépôt a été poursuivie sur une configuration buse longitudinale / laser scanner latéral et avec des lasages intermédiaires entre chaque dépôt de couche. La mise en place de post-chauffages progressifs a également été mise en place avec l'objectif d'éliminer totalement la fissuration des dépôts.

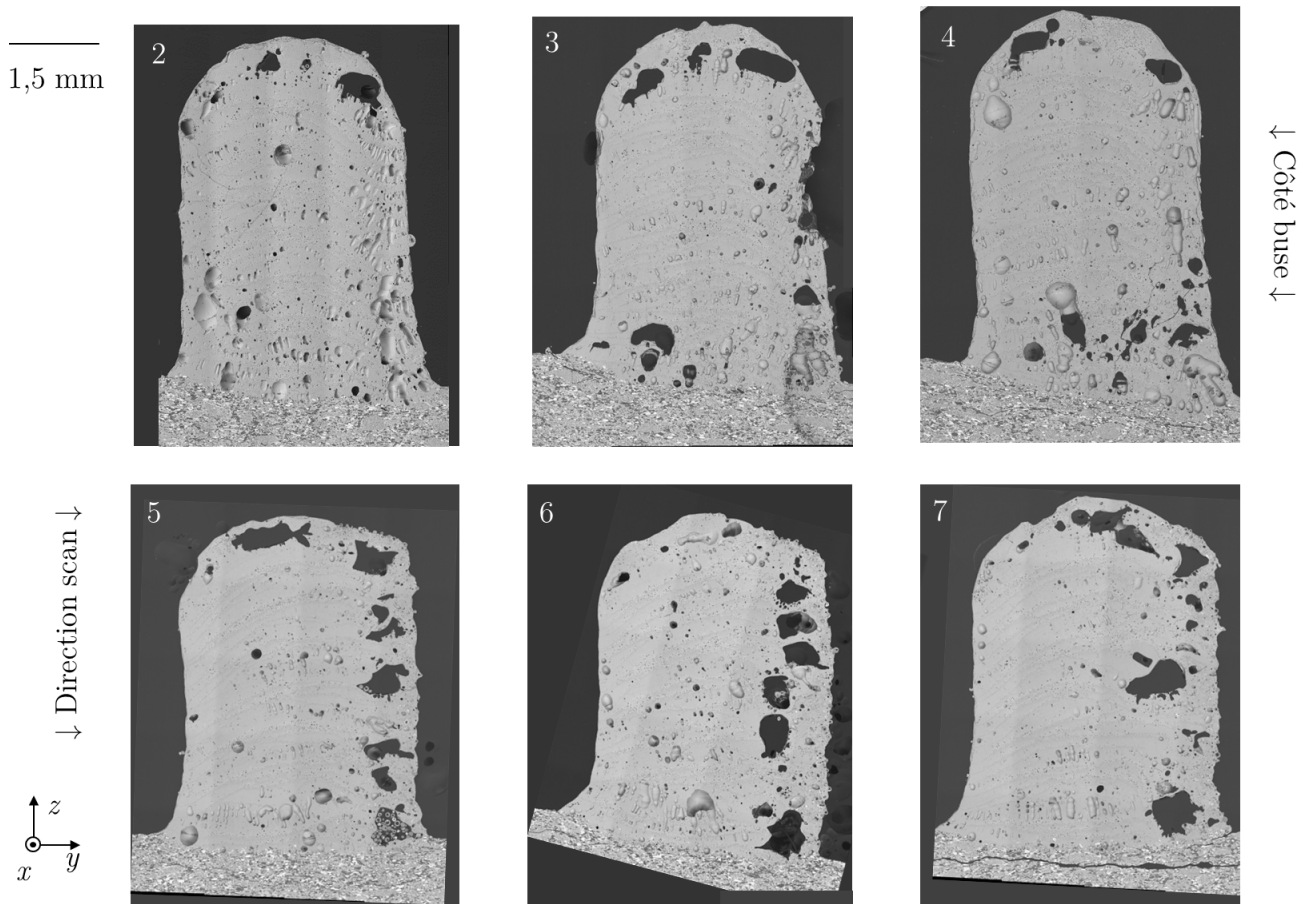


Figure 6.21 – Vue micrographique (MEB BSE) du cordon n° 2

6.2.4.3 Influence du chauffage intermédiaire à chaque couche déposée et influence des rampes progressives de post-chauffage

La partie précédente (partie 6.2.4.2) a montré que la configuration orthogonale de la buse favorise la stabilité géométrique et la cohésion dépôt-substrat. Or, pour permettre la fabrication de pièces complexes, il est impératif de pouvoir fabriquer dans toutes les directions. Il a ainsi été décidé de poursuivre l'optimisation des paramètres de dépôts sur la configuration buse longitudinale / scanner latéral (condition "défavorable"). Un lasage intermédiaire a également été effectué entre chaque couche déposée, avec l'objectif d'améliorer l'homogénéité thermique au cours des dépôts, et ainsi la stabilité géométrique et l'adhésion dépôt / substrat. Des post-chauffages progressifs ont également été mis en place afin de ralentir au maximum les vitesses de refroidissement des murs après fabrication, et ainsi d'éliminer la présence de microfissures. Le tableau 6.13 présente les paramètres appliqués lors de ces essais. La figure 6.22 présente les murs obtenus au cours de ces essais.

Au cours de ces essais, une caméra thermique a pu être installée sur la table Varilas. Celle-ci a permis d'acquérir les variations thermiques subies par les murs au cours de la construction des différentes couches. Les variations de température étant importantes dans l'environnement de fabrication (sole du four de pré-chauffage $\approx 800^\circ\text{C}$, surface de fabrication du substrat $\approx 450^\circ\text{C}$, bains fondus 1715°C) et l'émissivité thermique de l'eutectique AYZ évoluant en fonction de sa température et lors de sa fusion, il a été décidé de ne pas essayer de quantifier précisément cette température.

L'émissivité a ainsi été réglée à 1 sur la caméra, et seule la température du point le plus chaud de la zone de fabrication a été déterminée en fonction du temps. Compte tenu de l'évolution très rapide de ces températures au cours de la fabrication et du refroidissement des murs, ces acquisitions thermiques sont présentées à titre indicatif en figure 6.23.

Essai	4	5	6
Puissance (W)	300		
Vitesse (m/min)	1		
Emplacement scanner / mur	latéral		
Nombre de couches superposées	20		
Post chauffage	rampe 6x1min	rampe 6x 30s	palier 1 min
Densité d'énergie (J/mm)	18		
Débit de poudre (g/min)	6		
Débit de gaz porteur (L/min)	1		

Tableau 6.13 – Paramètres de lasage étudiés pour la fabrication multicouches sur substrat eutectique dopé F dense préchauffé par four résistif à 450 ° C et laser scanner avec balayage inter-couches. Essais réalisés selon le schéma de lasage décrit en figure 6.12

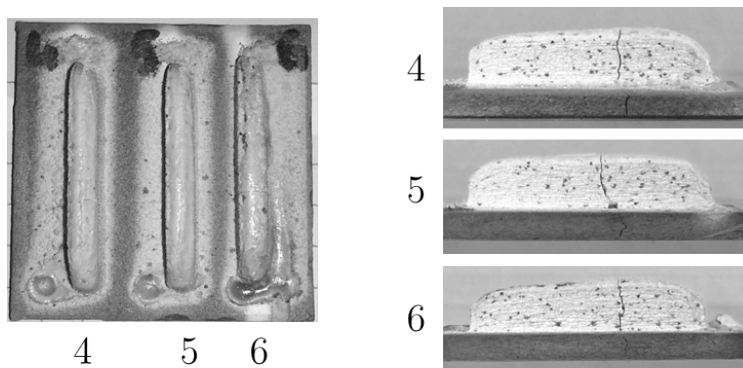


Figure 6.22 – Aspect macrographique des cordons multicouches déposés sur un substrat eutectique dopé F dense préchauffé à 450 ° C

L'ajout d'un lasage intermédiaire entre chaque couche déposée a permis d'améliorer la stabilité géométrique par rapport aux essais précédemment effectués en buse longitudinale, qui avaient bénéficié d'un lasage intermédiaire sur trois. Cependant, les trois murs élaborés présentent des macro-fissures transverses. Le tableau 6.14 renseigne le nombre de fissures pour chacun de ces échantillons ainsi que leur résistance à la manipulation.

Essai	Nombre de macro fissures transverses (micro-fissures visibles)	Rupture de l'échantillon à la main
4	2	Non (casse lors de la coupe de l'échantillon)
5	1 (1)	Oui (effort à fournir plus important que pour 1, 2 et 3)
6	1 (1)	Oui (effort à fournir plus important que pour 1, 2 et 3)

Tableau 6.14 – Bilan d'analyse des murs déposés avec chauffage intermédiaire

Les conditions thermiques de lasage intermédiaire à chaque dépôt de couche ne semblent ainsi pas optimales pour réduire la fissuration, ce qui est contraire à notre hypothèse. La présence de ces fissurations pourrait également être due aux post-chauffages progressifs appliqués lors du refroidissement. Les relevés thermographiques effectués par la caméra thermique, présentés en figure 6.23, ont ainsi été observés afin de comprendre l'effet de ces chauffages progressifs.

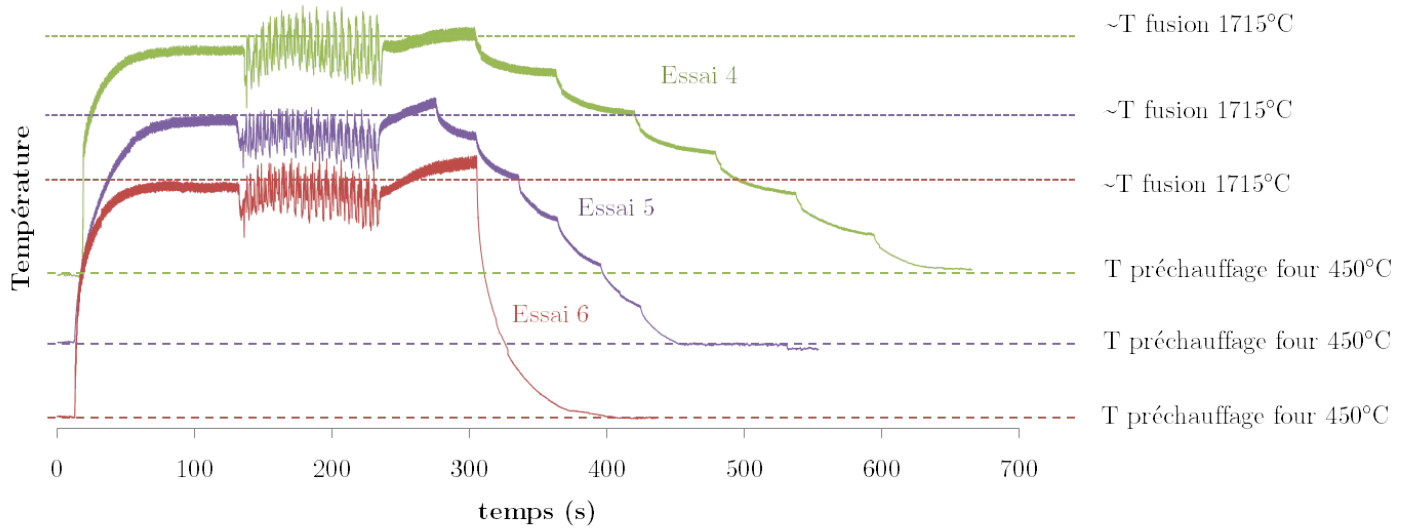


Figure 6.23 – Thermogrammes relevés par la caméra thermique lors de la fabrication (logique floue). Essai 4 : post-chauffage 6 x 1 min, $P_{scan}=35-30-25-20-15-10\%$; Essai 5 : post-chauffage 6 x 30 s, $P_{scan}=35-30-25-20-15-10\%$; Essai 6 : post-chauffage 1 x 1 min à $P_{scan}=35\%$

La descente en température des dépôts dans les trois conditions de post-chauffage testées a été approximée en rampe linéaire, avec l'objectif de quantifier approximativement les vitesses de refroidissement infligées par le procédé CLAD nouvellement développé. Les thermogrammes relevés, bien que montrant des températures approximatives, mettent néanmoins en évidence la température de préchauffage des substrats à l'aide du four résistif de 450°C ; de plus, la connaissance acquise au cours du développement du procédé CLAD céramique permet d'estimer l'emplacement de la température de fusion du matériau eutectique AYZ (1715 °C) sur ces graphes, entre les cyclages thermiques des dépôts laser et le post-chauffage.

Ainsi, l'évaluation approximative de ces deux températures permet la mesure du temps de refroidissement entre la fusion à 1715 °C du matériau et la température de palier de 450 °C du substrat. Cette analyse a permis de calculer une approximation linéaire de refroidissement de 235 °C par minute (4 °C / s) pour l'échantillon 4, qui a subi la rampe la plus douce avec six fois une minute de palier de refroidissement. La vitesse de refroidissement approximative de l'échantillon 5, ayant bénéficié de six fois trente secondes de palier de post-chauffage, est de 350 °C par minute (6 °C / s) tandis qu'elle est de 490 °C par minute (8 °C /s) pour l'échantillon n° 6, qui n'a subi qu'un seul palier d'une minute de post-chauffage. La modulation des paliers de post-chauffage du laser scanner a ainsi permis de diviser par deux les vitesses de refroidissement des murs après leur fabrication.

Cette réduction importante des vitesses de refroidissement tend à diminuer la fissuration lors du refroidissement des dépôts. Néanmoins, ceux-ci ont tous présenté une macro-fissure transverse ; celle-ci pourrait provenir du cyclage thermique imposé par le lasage intermédiaire entre chaque dépôt de couche, et ainsi se

former avant le début du refroidissement assisté par palier de post-chauffage. Les fissures présentes ont été relevées pour les trois échantillons réalisés et sont présentés en tableau 6.14, ainsi qu'un critère de résistance à la rupture lors des manipulations.

Enfin, la présence de porosité dans les dépôts a été investiguée par observations micrographiques, comme le montre la figure 6.24. Celles-ci révèlent que les pores sont toujours très présentes ; comme pour les observations en partie précédente 6.2.4.2, le côté des murs situé vers le scanner contient très peu de pores, ce qui laisse à penser que les lasages secondaires aident à évacuer la porosité. Cependant, du côté où se situe la buse de dépôt, la présence de ces pores est toujours très importante.

1,5 mm

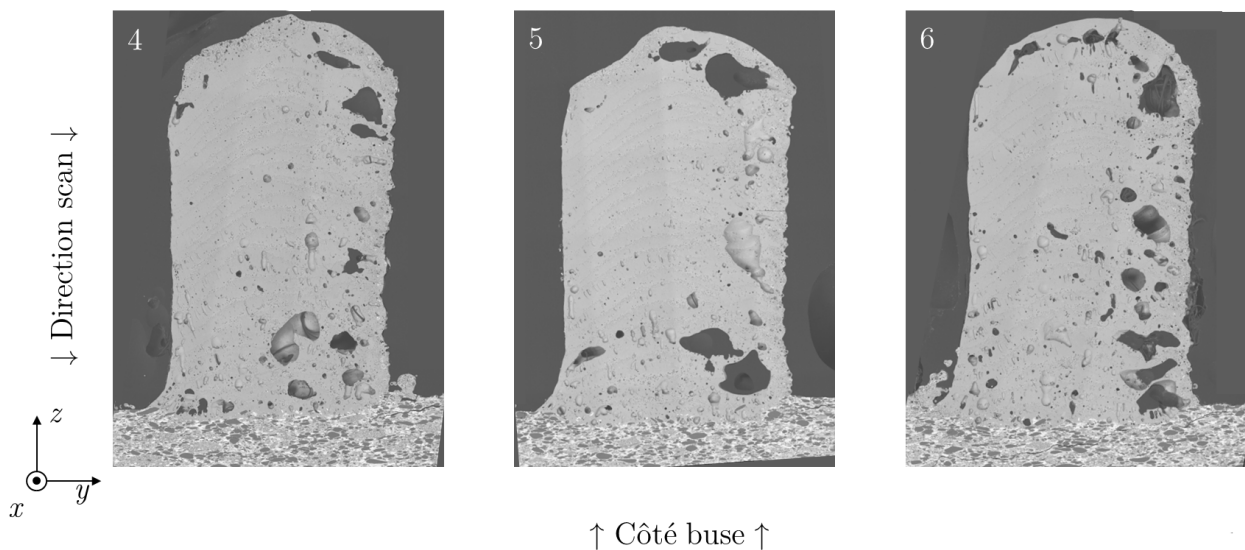


Figure 6.24 – Aspect micrographique des murs en coupe transverse

6.2.5 Conclusion générale du développement du procédé

L'objectif de cette étude était de mettre en place l'adaptation du procédé CLAD pour les matériaux céramiques, de façon à réussir à fabriquer des pièces denses et non fissurées.

Dans un premier temps, l'interaction laser-matière du matériau F :AYZ , mise en évidence au 2 a pu être confirmée lors de la fabrication additive par procédé CLAD. Ce dopage a permis la fusion du matériau, tout en diminuant la fissuration des bains de fusions. La mise en place d'un préchauffage des substrats à 450°C s'est révélée favorable à l'interaction laser-matière, et a également permis de diminuer la fissuration dans la zone affectée thermiquement. Le dépôt céramique sur des substrats denses a également permis d'assurer une bonne accroche des dépôts aux substrats. Cette accroche est indispensable pour permettre la réparation de pièces existantes par ce procédé. Des paramètres de lasage de 200W à 0,5 m/min et de 300W à 1 m/min, couplées à un débit de poudre de 6g / min, se sont avérées adaptées à la mise en forme de céramiques dans ces conditions.

Des murs de 10 puis 20 couches ont ainsi pu être réalisés. Cependant, la fissuration transverse des murs et la présence de macro-pores irréguliers au sein de ceux ont persisté. L'ajout d'un laser scanner à l'installation a permis de moduler plusieurs configurations de chauffages secon-

daires. Dans un premier temps, le préchauffage des substrats à des températures proches de la température de fusion a permis d'améliorer l'accroche dépôt / substrat et de favoriser la stabilité dimensionnelle tout au long des dépôts en améliorant les conditions thermiques au cours de la fabrication. Le jeu de paramètres de lasage de 300W - 1 m/min a permis de diminuer les variations dimensionnelles au long des murs déposés. Dans un second temps, l'ajout d'un post-chauffage par ce laser secondaire a permis de diminuer la fissuration des dépôts en divisant par deux la vitesse de refroidissement après leur fabrication et d'atteindre ainsi un refroidissement de 235 ° C par minute.

Dans un troisième temps, l'ajout de lasages intermédiaires entre les dépôts d'une couche sur trois a permis de diminuer la présence de macro-pores irréguliers. Cependant, les contraintes d'encombrement dans l'installation n'ont pas permis d'éliminer ces macro-pores dans tout le volume des murs déposés en raison de l'accès limité du laser scanner à certaines zones des dépôts. L'ajout de lasages intermédiaires entre le dépôt de chaque couche a favorisé la fissuration dans les dépôts. Une instrumentation thermique approfondie pourra permettre de mieux comprendre les phénomènes thermiques liés à ce dernier point, et ainsi d'améliorer ces conditions en vue de permettre la fabrication de pièces saines par procédé CLAD.

La mise en place de ces adaptations a ainsi permis la fabrication de murs par CLAD céramique. L'influence de ce procédé sur la qualité du matériau AYZ mis en forme a ainsi pu être évaluée en termes de microstructure, module d'Young, dureté et ténacité au cours du chapitre 7.

Chapitre 7

Caractérisation des matériaux imprimés

Sommaire

7.1	Etude détaillée de la microstructure obtenue	156
7.2	Caractérisations mécaniques par indentation	158
7.2.1	Nano indentation : évaluation de la dureté et du module d'Young du matériau AYZ fabriqué par CLAD céramique	158
7.2.2	Micro indentation : ténacité	164
7.3	Conclusion sur la caractérisation de l'eutectique AYZ élaboré par CLAD céramique	167

Afin d'évaluer les possibilités qu'offre le procédé CLAD céramique en matière de qualité des matériaux obtenus, un des échantillons élaborés en partie 6 a été étudié par plusieurs moyens de caractérisation. Sa microstructure a été observée par microscopie électronique à balayage et des essais de nano-indentation instrumentée ont été réalisés avec l'objectif d'évaluer la dureté et le module d'Young à température ambiante de l'eutectique obtenu par CLAD céramique. Enfin, des essais de micro-indentation, permettant d'atteindre des charges plus importantes qu'en nano-indentation, ont été réalisés de façon à engendrer la fissuration du matériau et ainsi d'en évaluer la ténacité. Ces essais, bien qu'à des échelles microscopiques, permettent donc d'évaluer les caractéristiques mécaniques des céramiques élaborées par fabrication additive directe et de les comparer à celles des matériaux équivalents élaborés par solidification dirigée. Cette comparaison a permis d'estimer l'effet du procédé CLAD céramique sur les propriétés des matériaux obtenus, et ainsi de positionner ceux-ci pour d'éventuelles applications aéronautiques structurales.

7.1 Etude détaillée de la microstructure obtenue

Dans l'objectif d'étudier l'impact du procédé CLAD céramique sur la qualité des matériaux eutectiques AYZ élaborés, la microstructure des échantillons réalisés en partie 6 a été observée. Celle-ci montre un gradient de la taille des phases (figure 7.1, a et b) au sein de l'échantillon. Ce gradient, présent à intervalles réguliers dans la géométrie de l'échantillon et présentant une forme arrondie, a été attribué à l'effet thermique cyclique qui intervient lors de la fabrication successive de plusieurs couches au sein du procédé CLAD. Néanmoins, l'échelle de cet effet n'a pas été examinée, et le gradient constaté pourrait se former dans une couche n sous l'effet du dépôt de la couche $n + 1$ ou lors du dépôt d'une couche ultérieure $n + i$.

La présence de gradients de microstructure ne semble pas entraîner la formation de défauts. Si certains macro-pores au sein de l'échantillon tendent à suivre la forme arrondie dessinée par ces gradients (figure 7.1 a), ceux-ci n'interviennent pas systématiquement pour chaque gradient constaté. De plus, aucun délaminage entre les phases en présence dans cette zone n'a pu être mis en évidence (figure 7.1 b). Enfin, ce gradient de microstructure n'est pas lié à une solidification sous forme de colonies ou à une croissance colonnaire comme cela a pu être rapporté dans la littérature [7, 32] (voir section 1.5).

Outre cet effet de taille, l'échantillon étudié met en évidence la présence de larges zones de microstructure très fine. Celle-ci, de taille nanométrique, présente les caractéristiques d'une microstructure *chinesescript* propre aux céramiques eutectiques, et en particulier à l'eutectique AYZ, notamment par la présence des phases ZrO_2 à l'interface entre les phases Al_2O_3 et YAG (figure 7.1 c).

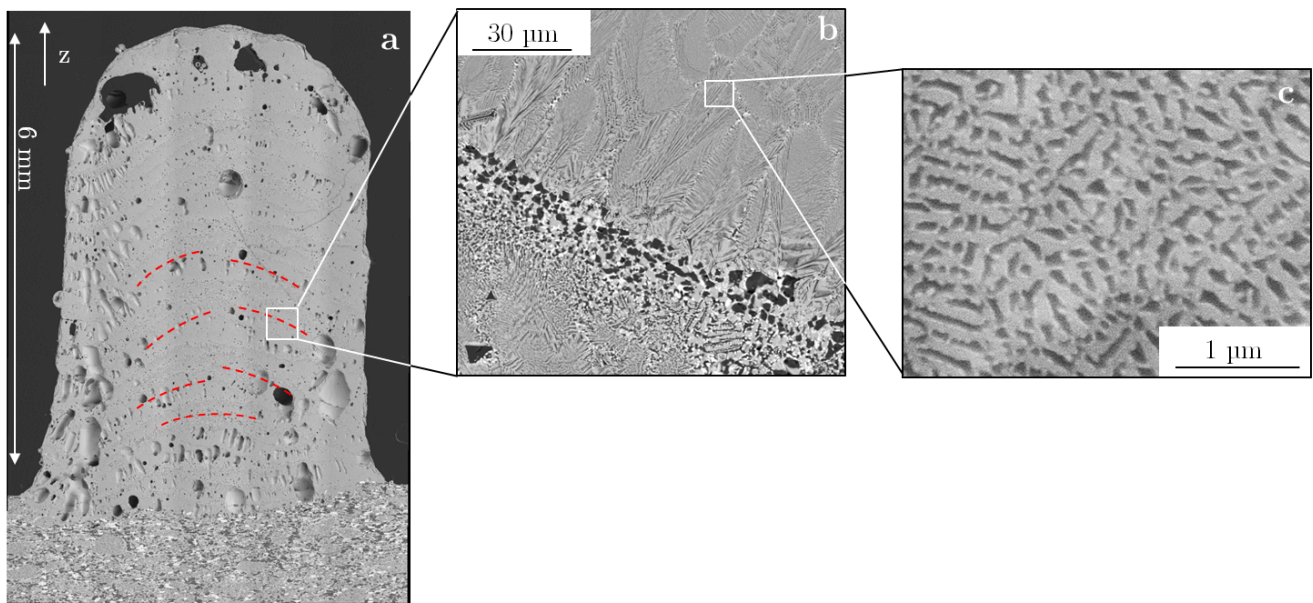


Figure 7.1 – Observations micrographiques (MEB BSE) de la microstructure des échantillons eutectiques mis en oeuvre par CLAD céramique

a : en rouge, traces du gradient de taille de microstructure dans l'échantillon observé à faible grossissement

b : observation de la zone du gradient de taille de la microstructure à fort grossissement

c : observation de la zone de microstructure fine à fort grossissement

en noir, phase Al_2O_3 , en gris, phase YAG et en blanc, phase $ZrO_2(Y)$

La figure 7.2 vise à comparer les microstructures AYZ obtenues par CLAD céramique avec celles du même matériau élaboré par solidification dirigée [83], ainsi qu'avec des microstructures Al_2O_3 - ZrO_2 et Al_2O_3 -YAG obtenues par fabrication additive [32, 7, 42].

La comparaison des tailles de microstructure de l'eutectique AYZ élaboré par CLAD céramiques avec les

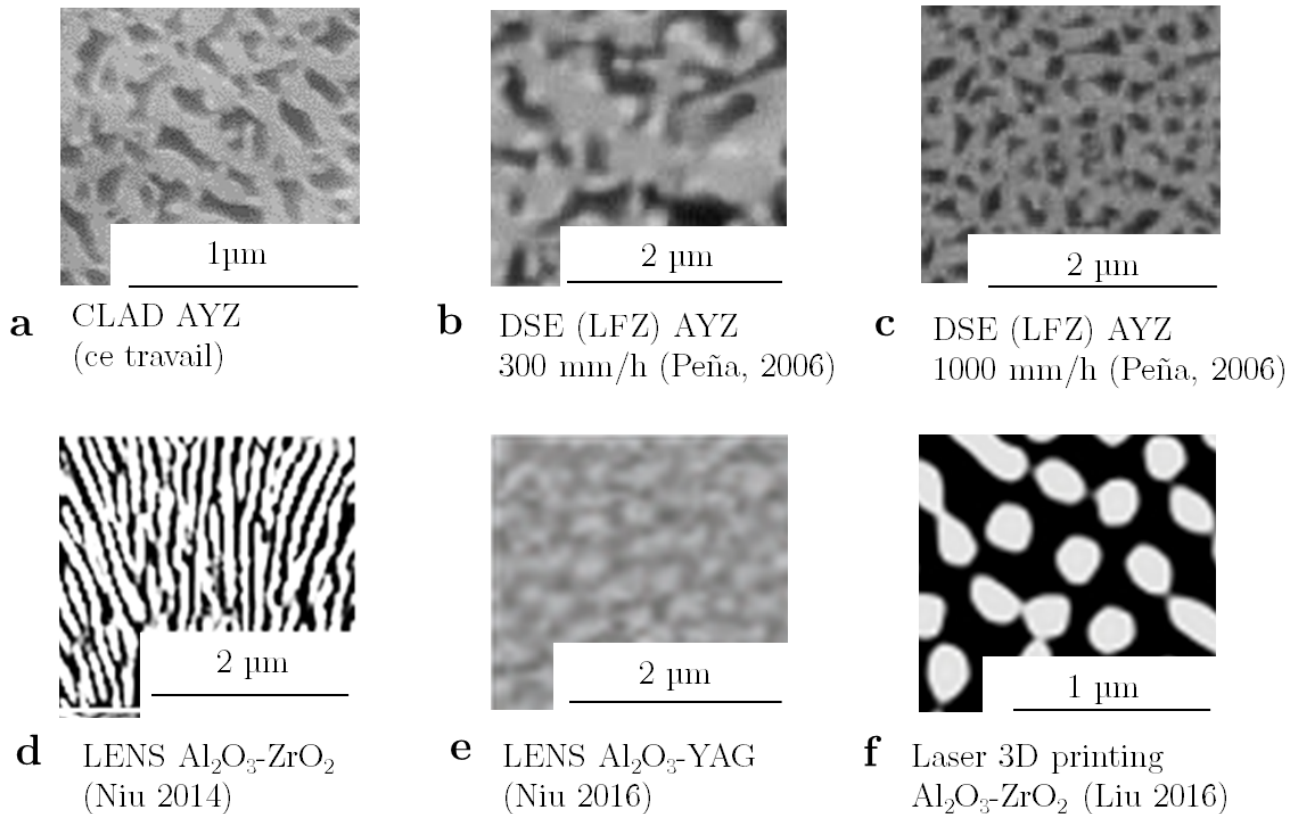


Figure 7.2 – Comparaison des tailles et formes de microstructures eutectiques :

a : AYZ élaboré par CLAD céramique

b : AYZ élaboré par solidification dirigée (Laser Floating Zone) [83] - vitesse de solidification 300mm/h

c : AYZ élaboré par solidification dirigée (Laser Floating Zone) [83] - vitesse de solidification 1000mm/h

d : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaboré par LENS [7]

e : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ élaboré par LENS [42]

f : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaboré par laser 3D printing [32]

en noir, phases Al_2O_3 , en gris, phases YAG et en blanc, phases ZrO_2

eutectiques AYZ, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaborés selon deux vitesses de solidification par procédé Laser Floating Zone (LFZ) ou par fabrication additive (LENS et Laser 3D Printing) met en évidence l'impact du procédé CLAD sur la finesse de la microstructure. En effet, la microstructure obtenue par CLAD céramique, qui a subi des vitesses de solidification très importantes en raison des gradients thermiques présents lors de la fabrication par ce procédé, s'avère de taille comparable à celle de l'eutectique AYZ ayant subi une vitesses de solidification de 1000 mm/h (figure 7.2 c) lors du procédé de solidification dirigée.

La microstructure AYZ CLAD céramique est également plus fine que celle de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ élaboré par procédé LENS. Cela peut s'expliquer par le fait que l'ajout de ZrO_2 dans l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ (figure 7.2, e) est connu pour diminuer la taille des phases en présence [28, 2]. Enfin, les microstructures $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ élaborées par procédé LENS et par Laser 3D printing, dont les configurations sont très proches de celle du procédé CLAD, sont toutes deux de taille comparable à celle de l'eutectique AYZ obtenu par CLAD céramique (figure 7.2, d et f).

Néanmoins, si la seconde présente une microstructure de forme arrondie, la première montre une configuration lamellaire, signe d'un effet de la direction ou de la vitesse de solidification lors de l'élaboration du matériau. Il est en effet nécessaire de finement maîtriser cet aspect car, si l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ est connue

pour avoir une action positive sur la déviation des fissures lors de leur propagation, cet effet n'intervient que dans le cas où la fissure se propage perpendiculairement à l'interface entre les phases. En comparaison, des microstructures non-orientées comme celles obtenues par CLAD céramique et par Laser 3D printing sont généralement préférées car elles permettent de bloquer la propagation de fissures dans toutes les directions. Enfin, la présence d'interfaces entre les précipités est maximisée dans l'eutectique AYZ en raison de l'inclusion de trois types de précipités par rapport à l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, ce qui est en accord avec la littérature (partie 1.5).

Le procédé CLAD céramique semble ainsi avoir une influence positive sur la microstructure de l'eutectique AYZ élaboré en comparaison des procédés traditionnels, qui, d'après les critères donnés par la littérature, pourrait présenter des caractéristiques mécaniques d'intérêt pour des applications aéronautiques structurales. Dans l'objectif de vérifier cet effet du procédé d'élaboration et de la microstructure qui en résulte sur les propriétés mécaniques du matériau fabriqué, des essais d'indentation ont été réalisés afin d'évaluer la dureté, le module d'Young et la ténacité du matériau AYZ élaboré par CLAD céramique.

7.2 Caractérisations mécaniques par indentation

7.2.1 Nano indentation : évaluation de la dureté et du module d'Young du matériau AYZ fabriqué par CLAD céramique

Les essais de nano-indentation ont été réalisés à température ambiante sur une machine instrumentée développée à l'Onera. Celle-ci, équipée d'un indenteur Vickers, est instrumentée de façon à connaître le déplacement et la charge de l'indenteur au cours de l'essai. Le modèle d'Oliver et Pharr, adapté aux matériaux de comportement élastique [97], a été utilisé pour évaluer le module d'Young du matériau d'après les courbes charges-déplacement obtenues au cours des essais. La machine de nano-indentation instrumentée et le modèle d'Oliver et Pharr sont détaillées en partie 2.5.3.

Les essais ont été réalisés avec deux niveaux de charges différents (100 et 300 mN) et dans des zones de microstructures de tailles différentes afin d'évaluer une éventuelle différence de comportement en fonction de la charge appliquée ou de la taille de la microstructure. La figure 7.3 présente une vue d'ensemble de la microstructure de l'échantillon dans la zone étudiée. Les figures 7.4, 7.5 et 7.6 présentent des vues détaillées des empreintes obtenues dans différentes tailles de microstructures.

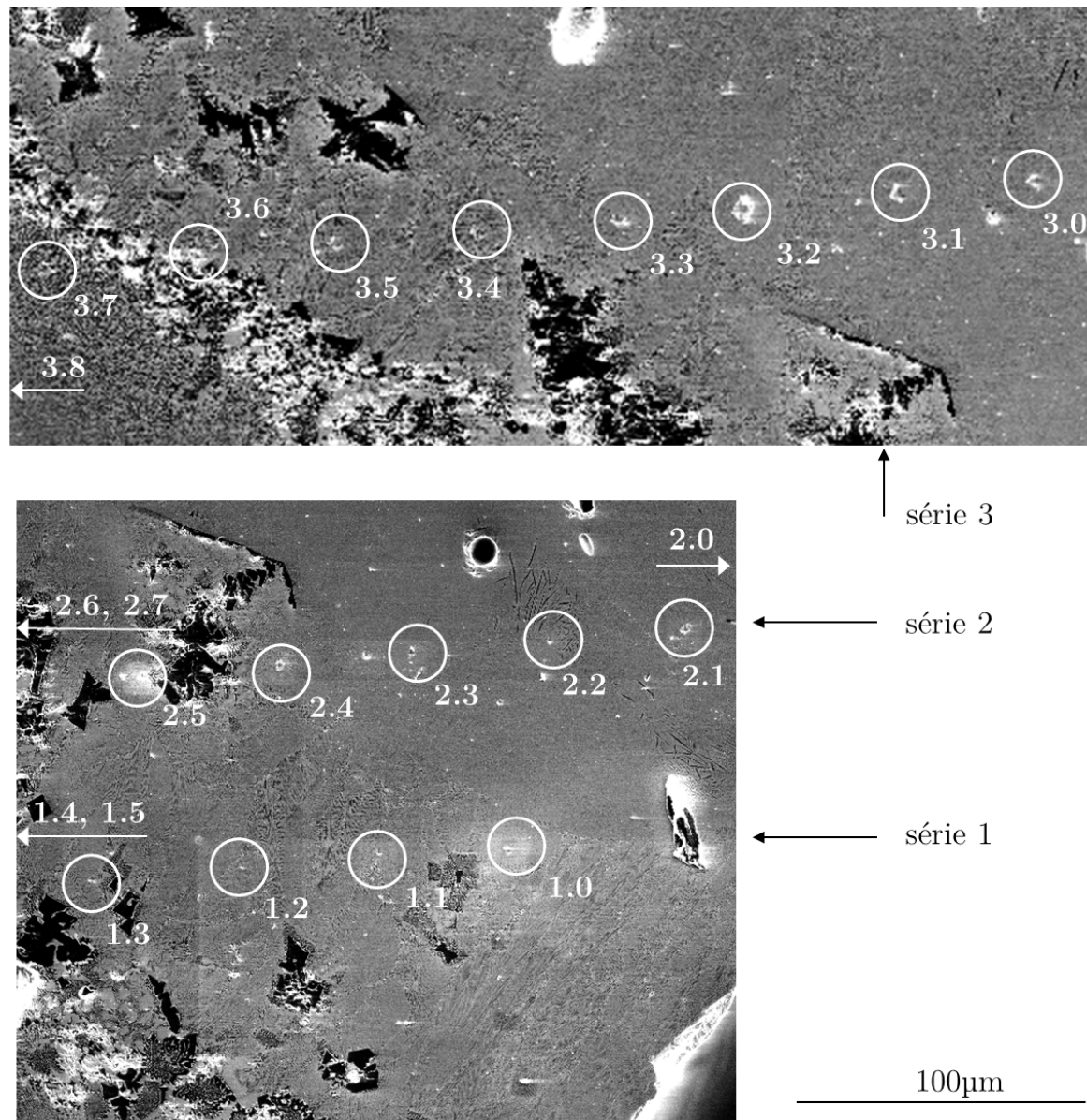


Figure 7.3 – Vue d'ensemble de la microstructure de l'échantillon étudiée par essais de nano-indentation

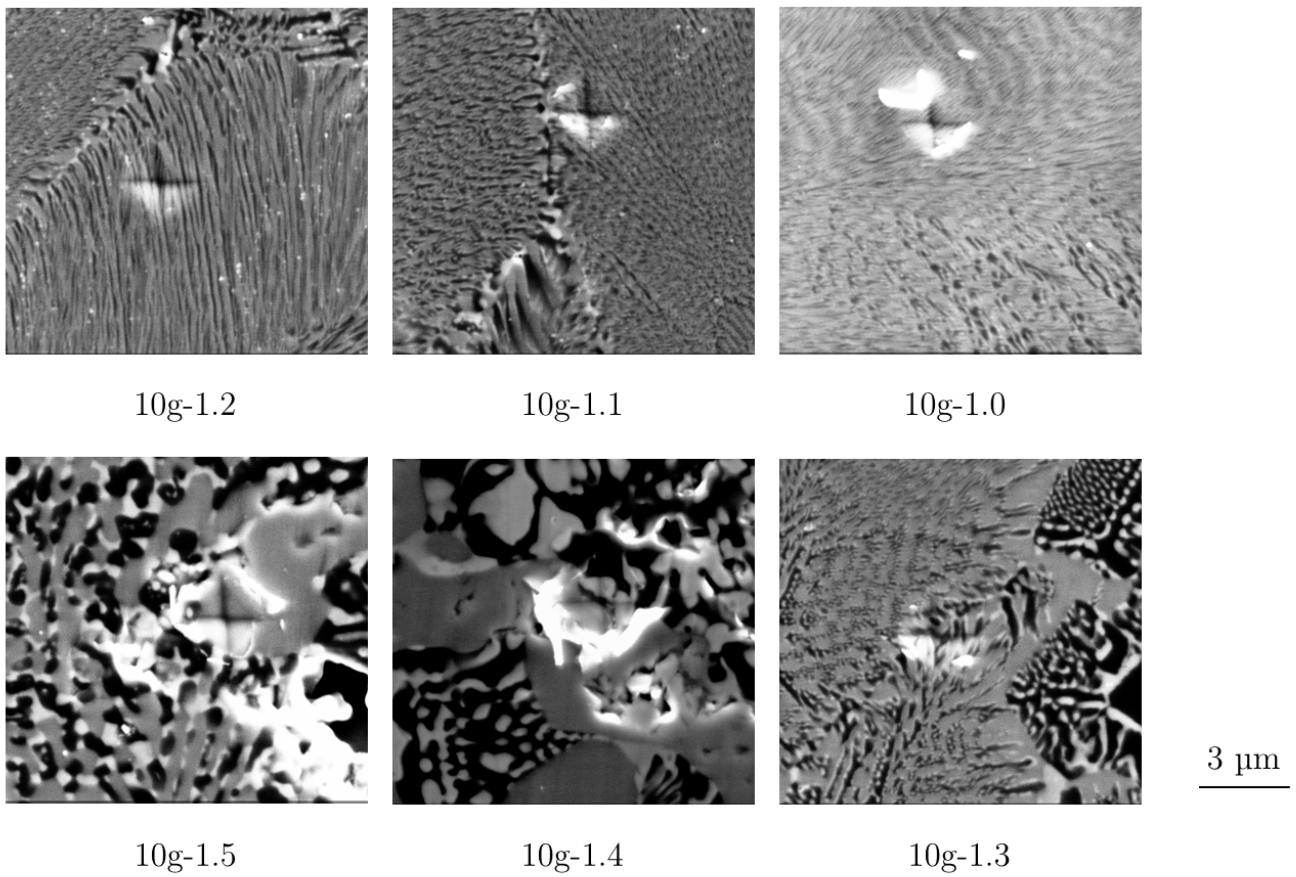


Figure 7.4 – Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 1 (100 mN) de nano-indentation

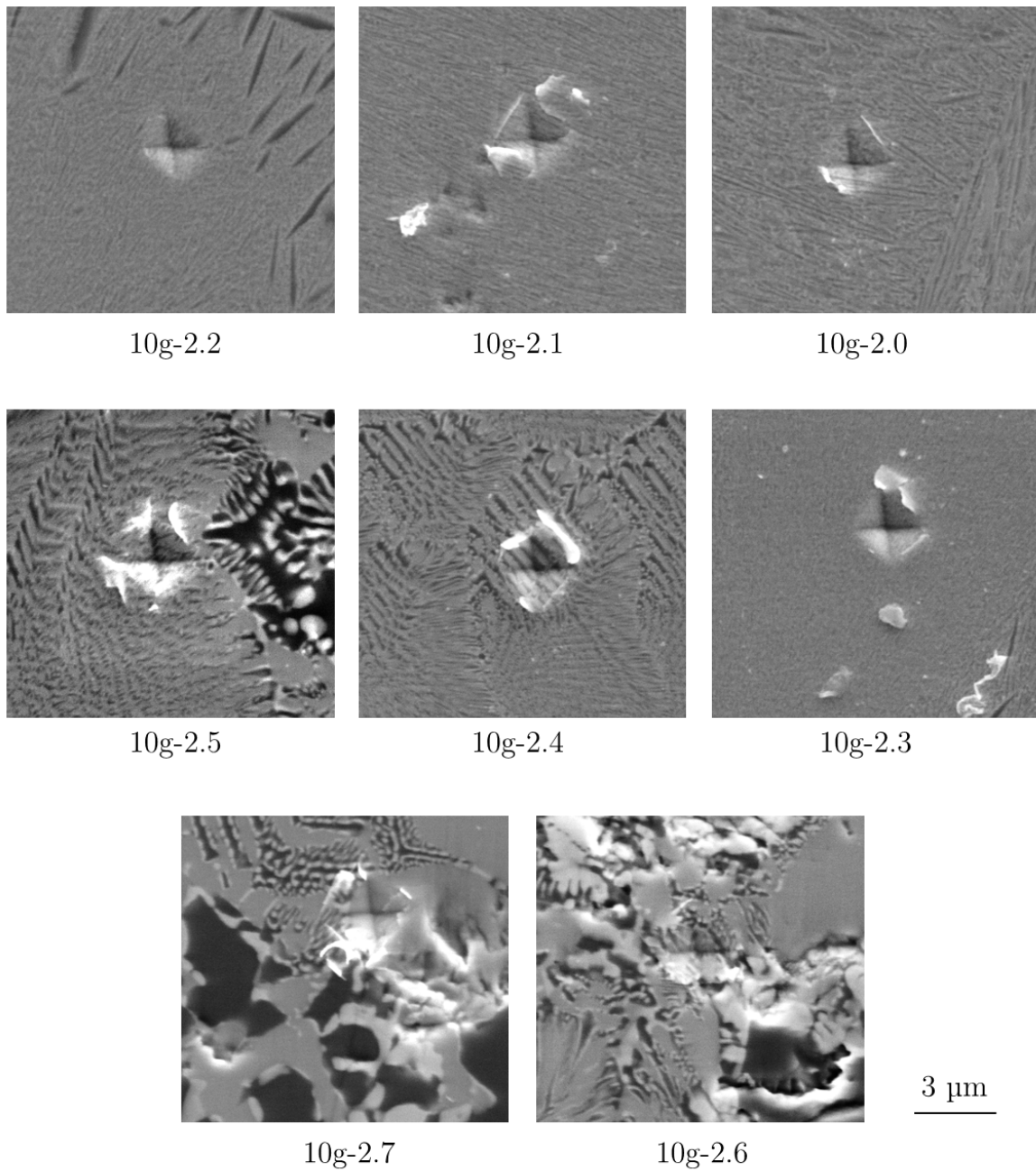


Figure 7.5 – Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 2 (100 mN) de nano-indentation

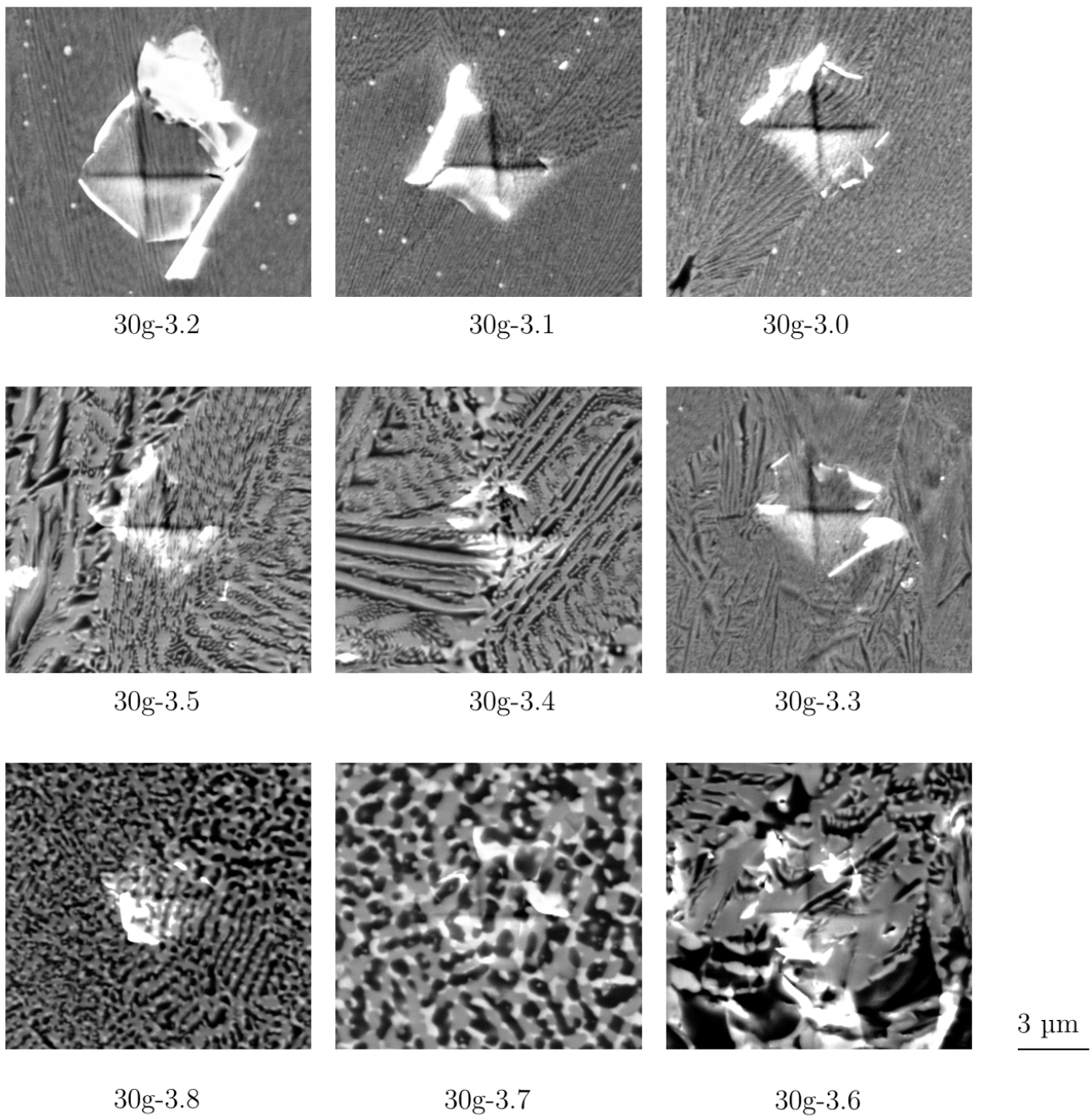


Figure 7.6 – Vues détaillées des empreintes obtenues lors des essais de la série 3 (300 mN) de nano-indentation

Le modèle d'Oliver et Pharr a ensuite été appliqué aux courbes charge-déplacement obtenues pour chaque essai réalisé afin d'évaluer le module d'Young du matériau considéré.

La résolution du capteur de déplacement capacitif est d'environ $0,3 \mu\text{m}$ (300 nm). Cela correspond à l'ordre de grandeur de la différence de déplacement de l'indenteur entre les essais effectués à 100 mN ($\approx 0,4 \mu\text{m}$) et ceux effectués à 300 mN ($\approx 0,8 \mu\text{m}$). En conséquence, aucune interprétation n'a pu être mise en évidence avec précision entre les deux chargements appliqués (voir tableau 7.1).

Néanmoins, les courbes charge-déplacement de chaque essai ont été étudiées afin de déceler un éventuel impact de "Indentation Size Effect" (ISE), qui tend à surestimer la dureté lors d'essais d'indentation à faibles charges ([108]). La figure 7.7 présente une comparaison de ces courbes pour les deux chargements imposés ; les courbes représentées correspondent à l'essai 1.0 (série 1, 100 mN) et à l'essai 3.3 (série 3, 300 mN). Ces deux essais ont été choisis car ils correspondent aux valeurs de dureté les plus élevées parmi les empreintes relevées dans des zones de microstructure très fine et sans perturbations telles qu'un changement d'orientation de la microstructure ou la présence de joints de grains ou de précipités à proximité de la zone indentée (voir figures 7.4 et 7.6).

Les courbes de chargement à 100 et 300 mN se superposent bien sur le premier segment, qui correspond à l'application progressive de la charge au cours de l'essai. En revanche, les pentes à la décharge (troisième segment) relevées pour ces deux essais ne semblent pas parallèles. Cela pourrait indiquer un effet d'échelle entre les deux niveaux de chargement appliqués. Ceci pourrait expliquer le fait que les valeurs de dureté et de module d'Young évaluées lors des essais à 100 mN sont supérieures aux valeurs évaluées lors des essais à 300 mN . Cependant, compte tenu des incertitudes de mesures dues à la précision du capteur de déplacement capacitif, aucune conclusion n'a pu être mise en évidence. Néanmoins, des post-traitements approfondis pourraient être appliqués pour vérifier ces effets d'échelle [109, 110].

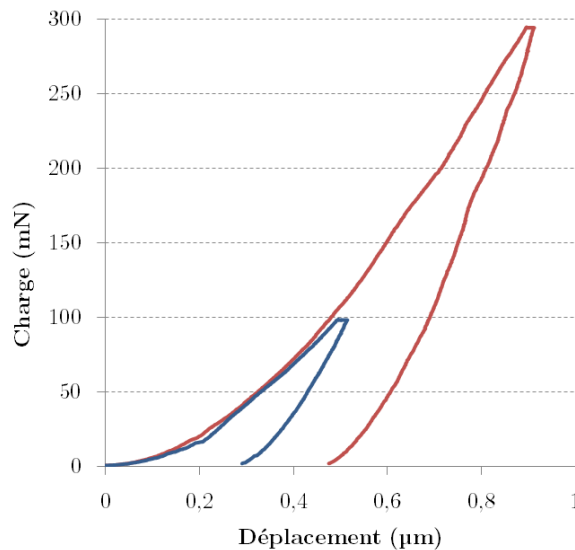


Figure 7.7 – Comparaison des courbes charge-déplacement des essais effectués à 100 et 300 mN

La dureté du matériau AYZ est évaluée à $21\text{-}27 \text{ GPa}$ (tableau 7.1), ce qui est relativement élevé en comparaison des duretés de l'ordre de 17 GPa rapportées par la littérature pour ce matériau lorsqu'il est élaboré par solidification dirigée [3, 29]. Aucun effet d'échelle n'ayant pu être mis en évidence lors des mesures de nano-indentation, le procédé CLAD apparaît logiquement responsable de l'augmentation de dureté relevée dans l'échantillon AYZ élaboré par ce procédé. Cette dureté élevée pourrait ainsi être due à la finesse de la microstructure (effet Hall-Petch) ou aux fortes contraintes internes engendrées par le procédé de fabrication additive.

Charge appliquée F_{max} (mN)	Taille de microstructure	Dureté H_{IT} (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Empreintes concernées (voir figures 7.4, 7.5, 7.6)
100	fine	25 ±2	290 ±26	1.0, 1.2, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3
100	intermédiaire	27 ±1	277 ±8	1.1, 2.4, 2.5
100	grossière	21 ±3	319 ±56	1.4, 1.5, 2.6, 2.7
300	fine	24 ±3	274 ±9	3.0, 3.1, 3.2, 3.3
300	intermédiaire	22 ±2	281 ±6	3.4, 3.5
300	grossière	23 ±3	280 ±12	3.6, 3.7, 3.8
100	toutes tailles	24 ±3	297 ±33	1.0 à 2.7
300	toutes tailles	23 ±2	278 ±9	3.0 à 3.8
100-300	toutes tailles	24 ±3	290 ±30	1.0 à 3.8

Tableau 7.1 – Dureté et module d'Young calculés pour les différentes charges et tailles de microstructures considérées lors des essais de nano-indentation

Les valeurs de module d'Young calculées sont de l'ordre de 260 à 320 GPa (tableau 7.1). Ceci est relativement faible en comparaison des valeurs théoriques calculées dans la littérature, de l'ordre de 318 à 350 GPa [3, 29].

Néanmoins, ces premières caractéristiques mécaniques, bien que comportant des dispersions de mesure importantes, sont encourageantes. Des essais de micro-indentation ont ainsi été réalisés avec l'objectif d'étudier l'influence du procédé CLAD et de la microstructure résultante sur la ténacité de l'eutectique AYZ réalisé.

7.2.2 Micro indentation : ténacité

La charge maximale applicable dans nos conditions expérimentales de nano-indentation est de 300 mN ; celle-ci est trop faible pour engendrer la fissuration du matériau (voir partie 7.2.1), nécessaire à l'estimation de la ténacité par mesure des longueurs de fissures aux coins de l'empreinte d'indentation (partie 1.5, [86]). En conséquence, des essais de micro-indentation, permettant d'atteindre des niveaux de chargement plus élevés, ont été réalisés afin d'estimer la ténacité du matériau AYZ obtenu par CLAD céramique. Ces essais ont été réalisés sur une machine commerciale (non instrumentée, voir description section 2.5.3) ; ils ne permettent donc pas l'accès aux courbes charge-déplacement permettant l'estimation du module d'Young du matériau. En revanche, la dureté du matériau est mesurée lors des essais. Celle-ci a ainsi pu être comparée à la dureté obtenue lors des essais de nano-indentation pour déterminer un éventuel effet d'échelle entre ces deux moyens de caractérisation.

Afin d'obtenir des valeurs de dureté suffisamment précises, une charge de 3 à 5 N a été appliquée. En effet, l'expérience de l'Onera sur ce type d'essais a mené à considérer une taille d'empreinte de l'ordre de 20 µm comme la taille minimale permettant d'évaluer la dureté et la ténacité avec précision. Les empreintes réalisées sont présentées en figure 7.8.

Les duretés mesurées lors des essais ont également été relevées et sont présentées dans le tableau 7.2. Elles sont de l'ordre de 17 à 18 GPa, et sont inférieures aux valeurs de dureté relevées lors des essais de nano-indentation (≈ 24 GPa) (partie 7.2.1). La surestimation de la dureté lors des essais de nano-indentation - en comparaison des essais de micro-indentation - pourrait être due à un effet d'échelle en raison de la finesse de l'indenteur et aux faibles déplacements de celui-ci. Les duretés relevées lors des essais de micro-indentation sont en accord avec les données présentes dans la littérature sur l'eutectique AYZ élaboré par solidification dirigée [3, 29].

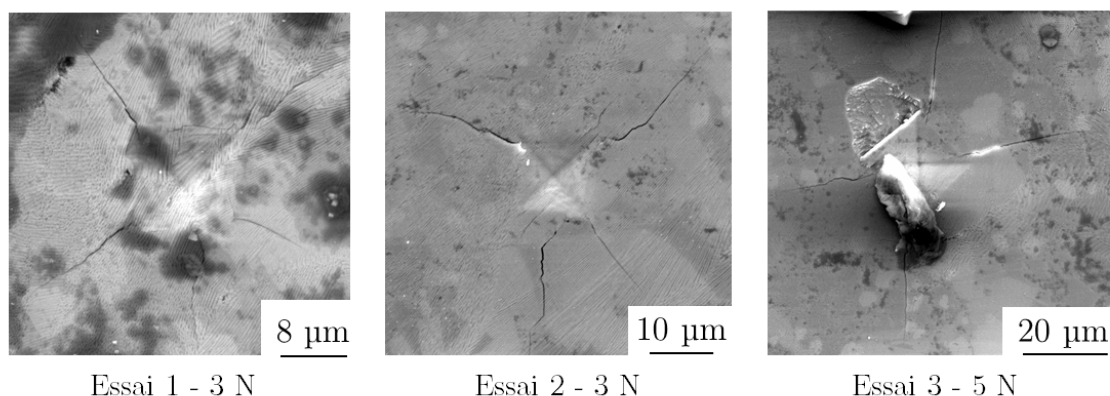


Figure 7.8 – Vue détaillée des empreintes de micro-indentation effectuées

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Dureté (GPa)	18	18	17
diagonale d'empreinte $2a^i$ (μm)	17 ± 1	15 ± 1	25 ± 2
longueur de fissures c^{ii} (μm)	20 ± 2	19 ± 3	36 ± 4
rapport c/a	$2,3 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$
ténacité K_C ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	$2,7 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,9$

Tableau 7.2 – Valeurs de dureté et longueur des diagonales et des fissures mesurées sur chaque empreinte de micro-indentation

Les longueurs des diagonales de chaque empreinte et des fissures présentes aux coins de celles-ci ont été mesurées afin de pouvoir calculer la ténacité des matériaux. Pour diminuer l'influence de la précision de mesure, chaque longueur a été mesurée trois fois et la moyenne des valeurs obtenues a été considérée pour les calculs de ténacité. Les grandeurs moyennes mesurées sont présentées au tableau 7.2.

La longueur moyenne des fissures et la charge appliquée ont été utilisées pour déterminer la ténacité du matériau, dans un premier temps, d'après la formule d'Evans et Charles (7.1) pour le mode de fissuration M, qui est adapté à l'évaluation de la ténacité pour les matériaux fragiles [85]. Le rapport c/a , présenté au tableau 7.2, doit être supérieur à 2.5 pour que ce modèle soit applicable [83, 86]. Les dispersions de mesure sur les valeurs de c/a calculées ici sont plutôt faibles mais permettent néanmoins d'approcher ce critère.

$$K_C = \frac{0,0824P}{c^{3/2}} \quad (7.1)$$

Avec :

K_C : Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$)

P : Charge appliquée (N)

c : longueur moyenne des fissures, mesurée à partir du centre de l'empreinte (μm)

Dans un second temps, la ténacité du matériau AYZ élaboré par CLAD céramique a été calculée selon l'hypothèse du mode de fissuration P. En effet, le rapport c/a , présenté en tableau 7.2, se trouve à la

- i. moyenne obtenues sur six valeurs correspondant à trois mesures de chaque diagonale
- ii. moyenne obtenue sur l'ensemble des valeurs représentant deux mesures par fissure en présence. La longueur des fissures est mesurée depuis le centre de l'empreinte

limite du critère qui sépare les deux modes de fissuration ($c/a \approx 2,5$). De plus, la ténacité de ce matériau élaboré par solidification dirigée, présente dans la littérature, est également fondée sur l'hypothèse des fissures de Palmqvist [3, 29]. L'utilisation de ce modèle permet ainsi la comparaison des valeurs de ténacité de l'eutectique AYZ élaboré par CLAD céramique et par solidification dirigée. La ténacité selon le mode de fissuration P, qui fait appel à la valeur du module d'Young, a également été calculée avec le module d'Young préalablement déterminé par nano-indentation (290 GPa) ainsi qu'en utilisant le module d'Young théorique (modèle de Voigt) (318 GPa), toujours avec l'objectif de pouvoir comparer l'effet des deux procédés d'élaboration sur la ténacité du matériau.

Les valeurs de ténacité ainsi calculées sont présentées dans le tableau 7.3 ainsi que les valeurs rapportées par la littérature pour le cas du matériau élaboré par solidification dirigée.

$$K_C = 0,012.E^{0,4}.P^{0,6}.a^{-0,7}.(c/a)^{-1/2} \quad (7.2)$$

Avec :

K_C : Ténacité (MPa.m^{1/2})

E : Module d'Young (MPa)

P : Charge appliquée (N)

a : demi-diagonale de l'empreinte (µm)

c : longueur de fissure, mesurée à partir du centre de l'empreinte (µm)

Essai	Ténacité K_C (MPa.m ^{1/2})			Ténacité K_C (MPa.m ^{1/2}) [29]
modèle de fissuration	Type M (modèle (7.1)) [85]	Type P (modèle (7.2)) [29] avec $E = 290$ GPa (mesuré par nano-indentation)	Type P (modèle (7.2)) [29] avec $E_{TH} = 318$ GPa (calculé - modèle de Voigt)	Type P - solidification dirigée [29]
Essai 1	2,7 ±0,6	5,2	8,5	3,5
Essai 2	2,9 ±0,9	5,4	8,9	3,5
Essai 3	3 ±0,5	3,6	5,9	3,5

Tableau 7.3 – Comparaison des différentes valeurs de ténacité calculées sur l'eutectique AYZ élaboré par procédé CLAD avec les données de la littérature calculées sur le même matériau élaboré par solidification dirigée [29]

Les valeurs de ténacité obtenues selon l'hypothèse de fissuration de type P sont bien plus élevées que celles obtenues selon l'hypothèse de fissuration M. Des investigations plus poussées pourraient être envisagées pour déterminer le mode de fissuration en jeu, dont l'influence sur la ténacité du matériau est importante. Compte tenu de la faible taille des empreintes réalisées sur le matériau AYZ élaboré par CLAD céramique, aucun polissage transverse des empreintes n'a pu être mis en place pour observer le mécanisme de fissuration sous-jacent.

Ces résultats soulèvent néanmoins la possibilité que les caractéristiques mécaniques du matériau AYZ fabriqué par CLAD céramique soient supérieures à celles du matériau équivalent obtenu par solidification dirigée. Cette hypothèse est en adéquation avec la littérature, qui met en avant le fait que la ténacité tend à augmenter lorsque la taille de microstructure diminue, et plus particulièrement celle des précipités de ZrO₂ au sein de celle-ci, ce qui est le cas dans notre matériau élaboré par fabrication additive (voir partie 7.1).

Si des études plus approfondies sont nécessaires pour évaluer avec précision la ténacité de notre matériau, les valeurs minimales obtenues, de l'ordre de $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, sont néanmoins encourageantes pour un matériau céramique. De plus, il est important de noter que les matériaux considérés au cours de cette étude n'ont pas bénéficié de traitement thermique visant à relaxer les contraintes résiduelles après leur élaboration par procédé CLAD ; l'influence de ce type de traitements pourrait être étudiée en vue de comprendre l'évolution de la ténacité lors de la relaxation des contraintes résiduelles.

7.3 Conclusion sur la caractérisation de l'eutectique AYZ élaboré par CLAD céramique

L'eutectique AYZ élaboré par procédé CLAD a montré la présence d'une microstructure très fine comprenant des précipités ZrO_2 de petite taille à l'interface des phases Al_2O_3 et YAG. Cette microstructure, de type *chinesescript*, bien que de taille inférieure, est équivalente à celle obtenue par solidification dirigée sur les matériaux AYZ. Si de légers effets d'orientation ont pu être constatés ponctuellement à proximité de défauts (pores...), aucun phénomène de croissance colonnaire ou de formation en colonies n'a été observé sur ces échantillons.

La dureté Vickers déterminée par nano-indentation, autour de 24 GPa, s'est avérée légèrement surestimée en comparaison de celle évaluée par micro-indentation à environ 17 GPa, ce qui suggère la présence d'un effet d'échelle entre ces deux moyens de caractérisation. Néanmoins, cette dureté s'avère élevée et en accord avec les données de la littérature sur le matériau AYZ élaboré par solidification dirigée.

Au contraire, le module d'Young, dont la précision de mesure s'avère limitée, a montré des valeurs de l'ordre de 260-320 GPa, qui se révèlent plutôt faibles en comparaison des modules d'Young théoriques calculés selon les modèles de Voigt et Reuss rapportés par la littérature (respectivement 318 et 350 GPa). Des investigations complémentaires devront être réalisées pour mieux établir le lien entre la taille de la microstructure et le module d'Young.

La mesure de la ténacité du matériau AYZ élaboré par CLAD s'est également révélée assez peu précise. La détermination du mode de fissuration en jeu (Palmqvist ou Half-penny) sera une étape cruciale pour son évaluation. Néanmoins, les valeurs de ténacité sont élevées : 2 à $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; cela est en accord avec les données de la littérature obtenues sur l'AYZ élaboré par solidification dirigée, qui rapportent des ténacités de 3,5 à $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

Conclusions et perspectives

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une recherche de nouveaux procédés d'élaboration pour des matériaux céramiques destinés à des applications aéronautiques structurales et soumises à de hautes températures.

Elle avait pour objectif de permettre la réalisation de pièces céramiques denses et non fissurées grâce à l'adaptation du procédé de Construction Laser Additive Directe aux matériaux céramiques. L'alumine pure et un eutectique ternaire AYZ ont été choisis comme matériaux d'intérêt pour les applications visées.

Trois verrous technologiques avaient été identifiés pour l'adaptation du procédé CLAD à ces matériaux :

- la faible coulabilité des poudres céramiques, néanmoins nécessaire à son transport jusqu'à la zone de fabrication ;
- la mauvaise absorption des céramiques aux longueurs d'ondes des lasers employés en fabrication additive (1 μm), cependant indispensable à la maîtrise des bains de fusion au cours de la fabrication ;
- l'importance des gradients thermiques au cours du refroidissement des pièces après leur mise en forme, responsable de leur fissuration.

La levée du premier verrou technologique, qui résidait dans la mauvaise coulabilité des poudres céramiques commerciales, a été réalisée grâce à l'élaboration de poudres céramiques par spray-drying et à la caractérisation de leur coulabilité (chapitres n^{os} 3 et 4).

L'élaboration de granules agglomérés d'alumine pure et de composé eutectique alumine-yttrine-zircone en proportion eutectique a été effectuée avec succès par spray-drying. La formulation d'une suspension d'alumine à 40% volumiques de charges a été réalisée en maîtrisant la dispersion ionique des charges par l'ajout d'acide nitrique. Une suspension contenant 30% volumiques de charges d'un mélange en proportions eutectiques d'alumine, d'yttrine et de zircone a également été réalisée, en maîtrisant la dispersion des charges grâce à l'ajout de 3% massiques de Dolapix CE 64. Ces suspensions ont atteint des viscosités de 20 et 30 mPa.s à 1000 s⁻¹, et se sont ainsi révélées compatibles avec le spray dryer employé pour l'atomisation.

La tension de surface des suspensions ne s'est pas révélée dépendante de la formulation des suspensions dans nos conditions expérimentales. Son influence sur le procédé d'atomisation n'a donc pas pu être évaluée.

Les nombreux paramètres du procédé d'atomisation et l'hypothèse d'une interdépendance entre ces paramètres nous ont amenés à concevoir un plan d'expérience factoriel. L'objectif était de mettre en évidence l'effet des différents paramètres d'atomisation sur les caractéristiques des granules atomisés.

L'évaluation de la coulabilité des poudres atomisées au moyen de la mesure des indices de Carr et Hausner et selon le diagramme de Geldart s'est révélée pertinente, mais peu précise dans nos conditions de mesure. L'évaluation de la coulabilité par la méthode de l'entonnoir de Hall s'est avérée inadaptée à l'évaluation de la coulabilité de poudres poreuses. Une méthode d'évaluation de celle-ci a été développée et a permis d'adapter la méthode Hall aux poudres poreuses.

L'élimination du liant dans les poudres a été identifiée comme nécessaire pour éviter tout dégagement gazeux lors de la fabrication par procédé CLAD. Les traitements thermiques de déliantage appliqués ont légèrement diminué la coulabilité des poudres. La compréhension des phénomènes régissant la coulabilité des poudres devra être approfondie pour maîtriser l'impact de ces traitements thermiques sur la coulabilité.

La levée du second verrou technologique, *i.e.* la faible absorption des céramiques à des longueurs d'onde autour de 1 μm , a été atteinte grâce à l'ajout d'un dopant permettant d'augmenter l'absorption laser de 25 à 70% sur le matériau AYZ.

L'absorption, dans nos conditions d'évaluation, n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour assurer l'interaction laser-matière des céramiques dans le cadre de la fabrication additive.

La tenue du matériau considéré au choc thermique est nécessaire pour assurer la cohésion des pièces lors de la fabrication par procédé CLAD. L'insertion du dopant dans la microstructure est également indispensable pour assurer les propriétés mécaniques des matériaux élaborés, destinés aux applications aéronautiques structurales à haute température.

Les alumines dopées étudiées ici n'ont pas permis de remplir ces deux derniers critères. En revanche, l'eutectique AYZ a montré une tenue au choc thermique suffisante lors d'essais de fusion laser et l'ajout du dopant F s'est révélé compatible avec la microstructure eutectique interconnectée. La suite de ce projet s'est ainsi poursuivie sur cette composition.

Grâce à l'élaboration d'une poudre dont la coulabilité a été adaptée et à la conception d'une interaction laser-matière permettant d'augmenter l'absorption des céramiques à 1 μm , le développement du procédé CLAD céramique a pu être envisagé.

La levée du troisième verrou technologique, soit la diminution des gradients thermiques au cours du refroidissement des pièces après leur mise en forme, a été intégrée à l'adaptation de cette technique aux matériaux céramiques.

Le préchauffage des substrats à 450 ° C a permis de favoriser l'interaction laser-matière du matériau AYZ dopé. Des bains de fusion sains et denses ont ainsi pu être obtenus. L'accroche dépôt / substrat n'a pas pu être atteinte avec des substrats poreux à 30%. En revanche, l'utilisation de substrats denses a favorisé cette accroche. Cependant, celle-ci, bien que cohésive, présentait encore des microfissures.

L'ajout d'un préchauffage complémentaire par le moyen d'un laser scanner a permis d'améliorer la cohésion dépôt / substrat en éliminant la microfissuration au sein de celle-ci. Il s'agit là d'une condition importante pour permettre la réparation de pièces existantes par le procédé CLAD céramique.

Un jeu de paramètres, qui consiste en une puissance du laser de fabrication de 300 W couplée à une vitesse de balayage de 1 m/min et à un débit de poudre de 6 g/min, a été identifié comme préférentiel dans nos conditions expérimentales. Il a permis l'élaboration de murs céramiques ne présentant pas de variations dimensionnelles.

La mise en place de lasages intermédiaires entre le dépôt des différentes couches a permis de réduire la présence de macro-pores irréguliers dans les dépôts céramiques. Les zones de matière ne présentant pas ce défaut se sont révélées denses. Ainsi, des travaux complémentaires pour étudier l'élimination de ces macro-pores permettront la fabrication de pièces denses par procédé CLAD céramique.

Enfin, l'ajout d'un lasage de post-chauffage après la fabrication a permis de réduire la macro-fissuration transverse dans les dépôts céramiques par une réduction de la vitesse de refroidissement. Une première optimisation de ce post-chauffage a permis de diviser par deux cette vitesse et d'atteindre un refroidissement de 235 ° C par minute. Des optimisations ultérieures pourront diminuer encore cette vitesse de solidification pour éliminer totalement la macro-fissuration transverse des céramiques élaborées par procédé CLAD, et ainsi permettre la fabrication de pièces saines.

La qualité des matériaux élaborés par CLAD céramique a ensuite pu être évaluée. L'eutectique AYZ élaboré grâce au procédé CLAD céramique, nouvellement développé, présente une microstructure dont la morphologie *chinesescript* et la composition des phases Al_2O_3 , YAG et $\text{Y}:\text{ZrO}_2$ sont équivalentes à celles obtenues par solidification dirigée. Cependant, la solidification très rapide en raison des gradients thermiques importants engendrés au cours du procédé CLAD permet d'atteindre des microstructures sub-microniques.

Cette microstructure présente une dureté supérieure à 17 GPa (1700 HV) et un module d'Young de 260 - 320 GPa. Sa ténacité a été évaluée de 2 à 9 MPa.m^{1/2}. Ces propriétés sont en accord avec celles obtenues par solidification dirigée et rapportées par la littérature, et prouvent ainsi l'intérêt du matériau AYZ élaboré par CLAD céramique pour les applications aéronautiques thermostructurales. L'obtention de pièces céramiques saines et denses par l'amélioration du procédé CLAD céramique permettra de vérifier ces premières propriétés mécaniques par la réalisation d'essais mécaniques à l'échelle macroscopique (compression, flexion, fluage).

L'évolution de ces propriétés avec l'application de traitements thermiques de relaxation de contraintes aux pièces réalisées pourra également être étudiée.

En résumé, cette étude a permis l'adaptation du procédé CLAD aux matériaux céramiques, des poudres utilisées comme matière première jusqu'aux dépôts mis en oeuvre, en levant trois verrous technologiques. Les dépôts eutectiques AYZ élaborés par ce procédé nouvellement développé présentent des caractéristiques encourageantes pour des applications thermostructurales dans le domaine aéronautique. Des travaux ultérieurs seraient néanmoins complémentaires pour réaliser des pièces denses et saines de grande taille et étudier le développement de ce procédé à d'autres matériaux céramiques, comme l'alumine.

La poursuite de l'adaptation de ce procédé pourra s'appuyer sur l'ajout d'instrumentations, et en particulier la mesure de la température, pour permettre un suivi précis des évolutions de températures au cours de la réalisation des dépôts. Cela permettra de cibler les étapes du procédé au cours desquelles les gradients thermiques doivent être réduits, ainsi que de quantifier ceux-ci, notamment en fonction des schémas de lasage appliqués.

Les adaptations mises en place au cours de ces travaux pourront alors être améliorées afin d'éliminer totalement la présence de fissuration dans les pièces réalisées. En particulier, les possibilités d'augmentation de la température de préchauffage des substrats pourront être étudiées. Pour cela, les pertes thermiques par rayonnement au cours du chauffage devront être réduites. Néanmoins, les contraintes d'encombrement lors des déplacements de la buse CLAD sont importantes. Un compromis devra ainsi être trouvé pour confiner le système de chauffage tout en gardant l'espace nécessaire aux mouvements de la buse CLAD.

La présence de macro-pores irréguliers dans les dépôts céramiques devra également être étudiée pour permettre l'élimination de ceux-ci. L'accès du laser scanner aux différentes zones de fabrication est en effet limité.

L'encombrement autour de la zone de fabrication pourra également être optimisé pour permettre la réalisation de pièces de grande taille et aux formes complexes.

Ces trois axes d'amélioration devraient permettre la réalisation d'éprouvettes saines. Celles-ci pourront faire l'objet d'essais mécaniques à l'échelle macroscopique, et ainsi la caractérisation plus précise du comportement des matériaux élaborés par CLAD céramique. Le comportement en flexion à haute température permettra notamment l'étude de la tenue au fluage de ceux-ci. La ténacité pourra également être caractérisée par essais de flexion sur des éprouvettes entaillées (Single Edge Notch Bend). L'influence de traitements thermiques visant à relaxer les contraintes dues à la fabrication de ces matériaux sur leurs propriétés pourra également être investiguée.

Les mécanismes permettant la fusion laser des céramiques à des longueurs d'onde proches de 1 µm sans endommagement pourront permettre d'étendre le procédé CLAD céramique à d'autres matériaux. En particulier, l'amélioration de la résistance aux chocs thermiques induits par les lasers de fabrication et la détermination d'un dopant miscible avec la structure de l'alumine constitueront une première étape. Celle-ci pourra être suivie par l'adaptation du procédé CLAD à d'autres matériaux tels que la zircone ou le

YAG, pour des applications thermosturales ou optiques.

Enfin, l'étude des interactions inter-particules au cours de l'écoulement des poudres pourra permettre de mieux comprendre les phénomènes régissant la coulabilité, et ainsi d'améliorer celle-ci. La connaissance des interactions poudre-milieu pourra également permettre d'optimiser l'acheminement des poudres céramiques au cours du procédé CLAD. En particulier, le rôle des charges électrostatiques au cours de l'écoulement des poudres pourra être étudié.

Une fois ces aspects maîtrisés, le procédé CLAD pourra être étendu à la réalisation de *Functionally Graded Materials*, ou multi-matériaux, et ainsi permettre la fabrication directe de pièces de composition variable, céramiques-céramiques ou céramiques-métalliques.

Bibliographie

- [1] Y. WAKU et al. « High-Temperature Strength and Thermal Stability of a Unidirectionally Solidified Al₂O₃/YAG Eutectic Composite ». en. In : *Journal of Materials Science* 33.5 (mar. 1998), p. 1217-1225. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1023/A:1004377626345](https://doi.org/10.1023/A:1004377626345) (cf. p. 15).
- [2] N. PIQUET. *Microstructures Interconnectées Dans Des Eutectiques à Base d'oxydes Réfractaires Elaborés Par Solidification Dirigée*. <http://www.onera.fr/fr/publications-scientifiques>. 2006 (cf. p. 15, 54, 157).
- [3] L. PERRIÈRE et al. « Crack Propagation in Directionally Solidified Eutectic Ceramics ». In : *Journal of the European Ceramic Society*. Papers Presented at the Second International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics 28.12 (août 2008), p. 2337-2343. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.005) (cf. p. 15, 54, 56, 163, 164, 166).
- [4] Yves-Christian HAGEDORN et Reinhart POPRAWE. « Additive Manufacturing of High Performance Oxide Ceramics via Selective Laser Melting ». English. Thèse de doct. Berlin : Logos-Verl, 2013 (cf. p. 17, 30, 31, 39, 40, 144, 147).
- [5] Qi LIU. « Etude Sur Fusion Laser Sélective de Matériau Céramique Zirconne Yttrée ». Thesis. Belfort-Montbéliard, nov. 2013 (cf. p. 17, 32, 38, 144).
- [6] Fangyong NIU et al. « Power Prediction for Laser Engineered Net Shaping of Al₂O₃ Ceramic Parts ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 34.15 (déc. 2014), p. 3811-3817. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.023](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.023) (cf. p. 17, 33, 34, 36, 53, 130).
- [7] Fangyong NIU et al. « Nanosized Microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) Eutectics Fabricated by Laser Engineered Net Shaping ». In : *Scripta Materialia* 95 (jan. 2015), p. 39-41. ISSN : 1359-6462. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2014.09.026](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.026) (cf. p. 17, 33, 34, 37, 53, 156, 157).
- [8] Wohlers ASSOCIATES. *Wohlers Report 2018 : Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry : Annual Worldwide Progress Report*. 2018 (cf. p. 22).
- [9] ASTM 52900-15. « Terminology for Additive Manufacturing - General Principles - Terminology ». en. In : *Terminology for Additive Manufacturing - General Principles - Terminology*. ASTM International. DOI : [10.1520/ISOASTM52900-15](https://doi.org/10.1520/ISOASTM52900-15) (cf. p. 22).
- [10] J. -P. KRUTH et al. « Consolidation Phenomena in Laser and Powder-Bed Based Layered Manufacturing ». In : *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 56.2 (2007), p. 730-759. ISSN : 0007-8506. DOI : [10.1016/j.cirp.2007.10.004](https://doi.org/10.1016/j.cirp.2007.10.004) (cf. p. 22).
- [11] David H. MATTHIESEN et William PETUSKEY. « Solidification microstructures of laser-melted alumina powder compacts ». English (US). In : *Advanced Ceramic Materials* 68.5 (mai 1985). ISSN : 0002-7820 (cf. p. 22).
- [12] Thierry CHARTIER, Vincent PATELOUP et Christophe CHAPUT. *Élaboration de pièces céramiques par fabrication additive*. fr. Text. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42633210-fabrication-additive-impression-3d/download/n4807/elaboration-de-pieces-ceramiques-par-fabrication-additive.html>. Fév. 2018 (cf. p. 22, 24-28).

- [13] Wai Yee YEONG. « State-of-the-Art Review on Selective Laser Melting of Ceramics ». en. In : *High Value Manufacturing : Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping : Proceedings of the 6th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal, 1-5 October, 2013*. CRC Press, sept. 2013. ISBN : 978-1-138-00137-4 (cf. p. 24).
- [14] J. DECKERS, J. VLEUGELS et J.-P. KRUTHL. « Additive Manufacturing of Ceramics : A Review ». eng. In : *Journal of Ceramic Science and Technology* 5.4 (20141201), p. 245-260. ISSN : 2190-9385. DOI : [10.4416/JCST2014-00032](https://doi.org/10.4416/JCST2014-00032) (cf. p. 24, 31).
- [15] Martin SCHWENTENWEIN et Johannes HOMA. « Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics ». en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12.1 (jan. 2015), p. 1-7. ISSN : 1744-7402. DOI : [10.1111/ijac.12319](https://doi.org/10.1111/ijac.12319) (cf. p. 25).
- [16] Andrea ZOCCA et al. « LAS Glass–ceramic Scaffolds by Three-Dimensional Printing ». In : *Journal of the European Ceramic Society*. Cellular Ceramics 33.9 (août 2013), p. 1525-1533. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.012) (cf. p. 26, 75).
- [17] Andrea ZOCCA, P LIMA et J GÜNSTER. « LSD-Based 3D Printing of Alumina Ceramics ». en. In : *Journal of Ceramic Science and Technology* (2017), p. 141-148. DOI : [DOI:10.4416/JCST2016-00103](https://doi.org/10.4416/JCST2016-00103) (cf. p. 26).
- [18] J. EBERT et Emre ÖZKOL. « Direct Inkjet Printing : A Versatile Method of Complex Shape Manufacturing ». en. In : *10th International Conference of the European Ceramic Society*. 2008 (cf. p. 27).
- [19] Samar Jyoti KALITA et al. « Development of Controlled Porosity Polymer–Ceramic Composite Scaffolds via Fused Deposition Modeling ». In : *Materials Science and Engineering : C* 23.5 (oct. 2003), p. 611-620. ISSN : 0928-4931. DOI : [10.1016/S0928-4931\(03\)00052-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00052-3) (cf. p. 28).
- [20] Enrique JUSTE et al. « Shaping of Ceramic Parts by Selective Laser Melting of Powder Bed ». en. In : *Journal of Materials Research* 29.17 (sept. 2014), p. 2086-2094. ISSN : 0884-2914, 2044-5326. DOI : [10.1557/jmr.2014.127](https://doi.org/10.1557/jmr.2014.127) (cf. p. 29, 31, 32, 53).
- [21] Sebastian MEYERS et al. « Direct Laser Sintering of Reaction Bonded Silicon Carbide with Low Residual Silicon Content ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 38.11 (sept. 2018), p. 3709-3717. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.055](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.055) (cf. p. 29).
- [22] Liliana MONIZ et al. « Laser Beam Melting of Alumina : Effect of Absorber Additions ». en. In : *JOM* 70.3 (mar. 2018), p. 328-335. ISSN : 1543-1851. DOI : [10.1007/s11837-017-2716-9](https://doi.org/10.1007/s11837-017-2716-9) (cf. p. 30, 31, 35, 36, 53, 141).
- [23] Yves-Christian HAGEDORN et al. « Additive Manufacturing of ZrO₂-Al₂O₃ Ceramic Components by Selective Laser Melting ». In : *Rapid Prototyping Journal* 19.1 (jan. 2013), p. 51-57. ISSN : 1355-2546. DOI : [10.1108/13552541311292736](https://doi.org/10.1108/13552541311292736) (cf. p. 30-32).
- [24] Loïc FERRAGE, Ghislaine BERTRAND et Pascal LENORMAND. « Dense Yttria-Stabilized Zirconia Obtained by Direct Selective Laser Sintering ». In : *Additive Manufacturing* 21 (mai 2018), p. 472-478. ISSN : 2214-8604. DOI : [10.1016/j.addma.2018.02.005](https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.005) (cf. p. 30-32, 37, 53, 67).
- [25] SLM Solutions Group AG. *SLM@800 Technical Specification*. <https://www.slm-solutions.com/en/products/m> (cf. p. 30).
- [26] 3D SYSTEMS. *Prox Dmp 200 3D Printer Technical Specifications*. fr-FR. <https://fr.3dsystems.com/3d-printers/prox-dmp-200/specifications> (cf. p. 30).
- [27] Qi LIU et al. « Effect of High-Temperature Preheating on the Selective Laser Melting of Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic ». In : *Journal of Materials Processing Technology* 222 (août 2015), p. 61-74. ISSN : 0924-0136. DOI : [10.1016/j.jmatprotec.2015.02.036](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.036) (cf. p. 30, 31, 39).

- [28] Javier LLORCA et Victor M. ORERA. « Directionally Solidified Eutectic Ceramic Oxides ». In : *Progress in Materials Science* 51.6 (août 2006), p. 711-809. ISSN : 0079-6425. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2005.10.002](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.10.002) (cf. p. 31, 54, 157).
- [29] Laura LONDAITZBEHERE. *Céramiques Eutectiques Oxydes à Microstructure Interconnectée Préparées Par Solidification Dirigée : Élaboration, Microstructure, Mécanismes de Déformation Par Fluage et Réactivité En Présence de Vapeur d'eau*. 2017 (cf. p. 31, 54, 163, 164, 166).
- [30] ACONITY3D. *AconityONE Technical Specifications*. en-US. <https://aconity3d.com/products/aconeyone/> (cf. p. 31).
- [31] I. SHISHKOVSKY et al. « Alumina–zirconium Ceramics Synthesis by Selective Laser Sintering/Melting ». In : *Applied Surface Science*. Laser Synthesis and Processing of Advanced materialsE-MRS-P Symposium 254.4 (déc. 2007), p. 966-970. ISSN : 0169-4332. DOI : [10.1016/j.apsusc.2007.09.001](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.001) (cf. p. 31, 32).
- [32] Zhi LIU et al. « Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃/ZrO₂ Directionally Solidified Eutectic Ceramic Prepared by Laser 3D Printing ». In : *Journal of Materials Science & Technology* 32.4 (avr. 2016), p. 320-325. ISSN : 1005-0302. DOI : [10.1016/j.jmst.2015.11.017](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.11.017) (cf. p. 31, 38, 40, 54-56, 156, 157).
- [33] Ph. BERTRAND et al. « Ceramic Components Manufacturing by Selective Laser Sintering ». In : *Applied Surface Science*. Laser Synthesis and Processing of Advanced materialsE-MRS-P Symposium 254.4 (déc. 2007), p. 989-992. ISSN : 0169-4332. DOI : [10.1016/j.apsusc.2007.08.085](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.085) (cf. p. 31).
- [34] Liliana MONIZ et al. « Additive Manufacturing of an Oxide Ceramic by Laser Beam Melting—Comparison between Finite Element Simulation and Experimental Results ». In : *Journal of Materials Processing Technology* 270 (août 2019), p. 106-117. ISSN : 0924-0136. DOI : [10.1016/j.jmatprotec.2019.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.02.004) (cf. p. 31, 32, 35, 36, 53).
- [35] Zhangwei CHEN et al. « 3D Printing of Ceramics : A Review ». In : *Journal of the European Ceramic Society* (nov. 2018). ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013) (cf. p. 32).
- [36] MATERIALGEEZA. *Laser_Cladding_nozzle_configurations* (cf. p. 33).
- [37] Didier BOISSELIER, Simon SANKARÉ et Thierry ENGEL. « Improvement of the Laser Direct Metal Deposition Process in 5-Axis Configuration ». In : *Physics Procedia*. 8th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering LANE 2014 56 (jan. 2014), p. 239-249. ISSN : 1875-3892. DOI : [10.1016/j.phpro.2014.08.168](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.08.168) (cf. p. 33).
- [38] Didier BOISSELIER et Simon SANKARÉ. « Influence of Powder Characteristics in Laser Direct Metal Deposition of SS316L for Metallic Parts Manufacturing ». In : *Physics Procedia*. Laser Assisted Net Shape Engineering 7 (LANE 2012) 39 (jan. 2012), p. 455-463. ISSN : 1875-3892. DOI : [10.1016/j.phpro.2012.10.061](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.061) (cf. p. 33).
- [39] Amélie THIRIET et al. « Multiscale Study of Different Types of Interface of a Buffer Material in Powder-Based Directed Energy Deposition : Example of Ti6Al4V/Ti6Al4V - Mo/Mo - Inconel 718 ». In : *Additive Manufacturing* 27 (mai 2019), p. 118-130. ISSN : 2214-8604. DOI : [10.1016/j.addma.2019.02.007](https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.007) (cf. p. 33).
- [40] Catherine SCHNEIDER-MAUNOURY et al. « Functionally Graded Ti6Al4V-Mo Alloy Manufactured with DED-CLAD® Process ». In : *Additive Manufacturing* 17 (oct. 2017), p. 55-66. ISSN : 2214-8604. DOI : [10.1016/j.addma.2017.07.008](https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.07.008) (cf. p. 33).
- [41] Vamsi Krishna BALLA, Susmita BOSE et Amit BANDYOPADHYAY. « Processing of Bulk Alumina Ceramics Using Laser Engineered Net Shaping ». en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5.3 (2008), p. 234-242. ISSN : 1744-7402. DOI : [10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x](https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02202.x) (cf. p. 33, 34).

- [42] Fangyong NIU et al. « Rapid Fabrication of Eutectic Ceramic Structures by Laser Engineered Net Shaping ». In : *Procedia CIRP*. 18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM XVIII) 42 (jan. 2016), p. 91-95. ISSN : 2212-8271. DOI : [10.1016/j.procir.2016.02.196](https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.196) (cf. p. 33, 38, 53, 156, 157).
- [43] F. Y. NIU et al. « Process Optimization for Suppressing Cracks in Laser Engineered Net Shaping of Al₂O₃ Ceramics ». en. In : *JOM* 69.3 (mar. 2017), p. 557-562. ISSN : 1543-1851. DOI : [10.1007/s11837-016-2191-8](https://doi.org/10.1007/s11837-016-2191-8) (cf. p. 33, 53, 138).
- [44] François GOMEZ et Khashayar SALEH. « Mise en œuvre des poudres - Séchage par atomisation. Procédé ». fr. In : *Ref : TIP598WEB - "Médicaments et produits pharmaceutiques"* (déc. 2012) (cf. p. 40, 41).
- [45] François GOMEZ et Khashayar SALEH. « Mise en forme des poudres - Séchage par atomisation. Principes ». fr. In : *Ref : TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique"* (juin 2012) (cf. p. 40-42).
- [46] Keith MASTERS. *Spray Drying Handbook*. en. Halsted Press, 1985. ISBN : 978-0-470-20151-0 (cf. p. 41).
- [47] Stanley J. LUKASIEWICZ. « Spray-Drying Ceramic Powders ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 72.4 (avr. 1989), p. 617-624. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1989.tb06184.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06184.x) (cf. p. 41, 43, 76, 77, 84, 85).
- [48] William J. Jr WALKER, James S. REED et Surendra K. VERMA. « Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 82.7 (), p. 1711-1719. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1999.tb01990.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01990.x) (cf. p. 41-44, 85, 92).
- [49] Athena TSETSEKOU et al. « Optimization of the Rheological Properties of Alumina Slurries for Ceramic Processing Applications Part II : Spray-Drying ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 21.4 (avr. 2001), p. 493-506. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/S0955-2219\(00\)00232-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00232-6) (cf. p. 42-44, 76).
- [50] D. HOUVET, J. FALLAH et J-M. HAUSSONNE. « Dispersion and Grinding of Oxide Powders into an Aqueous Slurry ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 85.2 (2002), p. 321-328. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.2002.tb00091.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00091.x) (cf. p. 42, 78).
- [51] H. MAHDJOUR et al. « The Effect of the Slurry Formulation upon the Morphology of Spray-Dried Yttria Stabilised Zirconia Particles ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 23.10 (sept. 2003), p. 1637-1648. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/S0955-2219\(02\)00412-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00412-0) (cf. p. 42, 43, 45).
- [52] Jingxian ZHANG, Mikio IWASA et Dongliang JIANG. « Dispersion of SiC in Aqueous Media with Al₂O₃ and Y₂O₃ as Sintering Additives ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 88.4 (2005), p. 1013-1016. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1551-2916.2005.00193.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00193.x) (cf. p. 42).
- [53] Mehri MASHADI et al. *Preparation of Stable ZrB₂-SiC-B₄C Aqueous Suspension for Composite Based Coating : Effect of Solid Content and Dispersant on Stability*. en. <https://www.hindawi.com/journals/jcera> Research Article. 2014. DOI : [10.1155/2014/370851](https://doi.org/10.1155/2014/370851) (cf. p. 42).
- [54] D. GUTKNECHT et J. CHEVALIER. « Key Role of Processing to Avoid Low Temperature Ageing in Alumina Zirconia Composites for Orthopaedic Application ». In : *Journal of the European Ceramic Society* (2007) (cf. p. 42, 78).
- [55] G. BERTRAND et al. « Influence of Slurry Characteristics on the Morphology of Spray-Dried Alumina Powders ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 23.2 (fév. 2003), p. 263-271. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/S0955-2219\(02\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00171-1) (cf. p. 42, 43, 92).

- [56] N. BERGER-KELLER et al. « Microstructure of Plasma-Sprayed Titania Coatings Deposited from Spray-Dried Powder ». In : *Surface and Coatings Technology* 168.2 (mai 2003), p. 281-290. ISSN : 0257-8972. DOI : [10.1016/S0257-8972\(03\)00223-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00223-8) (cf. p. 42).
- [57] G. BERTRAND et al. « Spray-Dried Ceramic Powders : A Quantitative Correlation between Slurry Characteristics and Shapes of the Granules ». In : *Chemical Engineering Science* 60.1 (jan. 2005), p. 95-102. ISSN : 0009-2509. DOI : [10.1016/j.ces.2004.04.042](https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.042) (cf. p. 42, 76, 77, 87).
- [58] Sandrine COTTRINO. « Spray-Drying of Highly Concentrated Nano Alumina Dispersions ». In : *Powder Tech.* (2013) (cf. p. 42).
- [59] Brian J BRISCOE, Asad U KHAN et Paul F LUCKHAM. « Optimising the Dispersion on an Alumina Suspension Using Commercial Polyvalent Electrolyte Dispersants ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 18.14 (déc. 1998), p. 2141-2147. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/S0955-2219\(98\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00147-2) (cf. p. 42).
- [60] S. Prakash RAO, Sushree S. TRIPATHY et Ashok M. RAICHUR. « Dispersion Studies of Sub-Micron Zirconia Using Dolapix CE 64 ». In : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 302.1 (juil. 2007), p. 553-558. ISSN : 0927-7757. DOI : [10.1016/j.colsurfa.2007.03.034](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.034) (cf. p. 42).
- [61] Tai Boon TAN et al. « Physicochemical, Morphological and Cellular Uptake Properties of Lutein Nanodispersions Prepared by Using Surfactants with Different Stabilizing Mechanisms ». en. In : *Food Funct.* 7.4 (avr. 2016), p. 2043-2051. ISSN : 2042-650X. DOI : [10.1039/C5F001621E](https://doi.org/10.1039/C5F001621E) (cf. p. 43).
- [62] Sandrine COTTRINO. « Origine et Évolutions Des Défauts Initiés Par Les Granules d'atomisation Dans Les Compacts Céramiques : Incidence de La Formulation Des Dispersions ». Thèse de doct. (cf. p. 45).
- [63] Mirella AZAR. « Mise En Forme et Frittage Des Poudres de Céramique Nanostructurées : Cas d'une Alumine de Transistion ». Thesis. Lyon, INSA, jan. 2009 (cf. p. 45).
- [64] R. B. SHAH. « Comparative Evaluation of Flow for Pharmaceutical Powders and Granules ». In : American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech 9.1 (2008) (cf. p. 45).
- [65] Dietmar SCHULZE. *Powders and Bulk Solids : Behavior, Characterization, Storage and Flow*. en. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. ISBN : 978-3-540-73767-4 (cf. p. 46, 65).
- [66] C. R. WOODCOCK et J. S. MASON. *Bulk Solids Handling*. en. Dordrecht : Springer Netherlands, 1988. ISBN : 978-94-010-7689-0 978-94-009-2635-6. DOI : [10.1007/978-94-009-2635-6](https://doi.org/10.1007/978-94-009-2635-6) (cf. p. 46, 47, 100).
- [67] ASTM D6128-16. « Standard Test Method for Shear Testing of Bulk Solids Using the Jenike Shear Tester ». In : ASTM International, 2016 (cf. p. 46).
- [68] Cédric DEGOUET. « Caractérisation de Matériaux Granulaires et de Leurs Écoulements Dans Les Silos Verticaux : Mise En Oeuvre d'une Méthode d'investigation Expérimentale et Numérique ». Thèse de doct. 2005 (cf. p. 47-50).
- [69] Thibaut DE TERRIS et Marc THOMAS. *Etude de l'influence Des Paramètres Métallurgiques En Fabrication Additive : Stage de Fin d'étude*. ONERA, 2016 (cf. p. 48, 96, 97, 103, 104).
- [70] Julien TEA. « Evaluation de la coulabilité des poudres – comparaison de méthodes de mesure ». fr. Thèse de doct. Nov. 2015 (cf. p. 47).
- [71] Metal Powder Industries FEDERATION. « MPIF Standard 04 : Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus ». In : 2015 (cf. p. 48).
- [72] Metal Powder Industries FEDERATION. « MPIF Standard 28 : Determination of Apparent Density of Non-Free-Flowing Metal Powders Using the Carney Apparatus ». In : 2015 (cf. p. 48).

- [73] Metal Powder Industries FEDERATION. « MPIF Standard 53 : Measuring the Volume of the Apparent Density Cup Used with the Hall and Carney Apparatus ». In : 2014 (cf. p. 48).
- [74] Metal Powder Industries FEDERATION. « MPIF Standard 46 : Determination of Tap Density of Metal Powders ». In : 2004 (cf. p. 48, 49).
- [75] Khashayar SALEH et Pierre GUIGON. « Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés comportementales des solides divisés ». fr. In : *Ref : TIP453WEB - "Formulation"* (mar. 2009) (cf. p. 50).
- [76] D. GELDART. « Types of Gas Fluidization ». In : *Powder Technology* 7.5 (mai 1973), p. 285-292. ISSN : 0032-5910. DOI : [10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3) (cf. p. 50, 96).
- [77] ISO4490 :2018. « Poudres métalliques – Détermination du temps d'écoulement au moyen d'un entonnoir calibré (appareil de Hall) ». fr. In : (cf. p. 50, 51).
- [78] W. A. BEVERLOO, H. A. LENIGER et J. VAN DE VELDE. « The Flow of Granular Solids through Orifices ». In : *Chemical Engineering Science* 15.3 (sept. 1961), p. 260-269. ISSN : 0009-2509. DOI : [10.1016/0009-2509\(61\)85030-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(61)85030-6) (cf. p. 51, 101).
- [79] J. M. GREGORY et C. B. FEDLER. « Equation Describing Granular Flow through Circular Orifices ». In : *Transactions of ASAE* (1987). DOI : [10.13031/2013.31982](https://doi.org/10.13031/2013.31982) (cf. p. 52, 101).
- [80] Liliana MONIZ et al. « Fusion Laser Sélective de Pièces Céramiques Oxydes à Hautes Performances ». In : *Matériaux Pour Le Domaine Aérospatial : De l'innovation Dans l'air*. Albi, oct. 2016 (cf. p. 53).
- [81] Y. WAKU et al. « Temperature Dependence of Flexural Strength and Microstructure of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂/ZrO₂ Ternary Melt Growth Composites ». en. In : *Journal of Materials Science* 37.14 (juil. 2002), p. 2975-2982. ISSN : 1573-4803. DOI : [10.1023/A:1016073115264](https://doi.org/10.1023/A:1016073115264) (cf. p. 54).
- [82] J. Y. PASTOR et al. « Fracture Toughness and Strength of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ and Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂ Directionally Solidified Eutectic Oxides up to 1900K ». In : *Journal of the European Ceramic Society*. Papers Presented at the Second International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics 28.12 (août 2008), p. 2345-2351. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.006](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.006) (cf. p. 54).
- [83] J. I. PEÑA et al. « Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Directionally-Solidified Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂ Ternary Eutectics ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 26.15 (jan. 2006), p. 3113-3121. ISSN : 0955-2219. DOI : [10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.005](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.005) (cf. p. 54, 55, 156, 157, 165).
- [84] Maya CHERIF. « Croissance de La Céramique Eutectique Al₂O₃-YAG-ZrO₂ :Y et Étude de La Microstructure Chinese Script ». Thesis. Grenoble Alpes, sept. 2016 (cf. p. 54, 55).
- [85] Aliasghar BEHNAMGHADER, Denis NAJJAR et Alain IOST. « Mesure de La Ténacité de l'hydroxyapatite Par Indentation ». In : *Matériaux 2006*. Dijon, France : societe française de métallurgie et de matériaux, nov. 2006, p. 1-6 (cf. p. 57, 165, 166).
- [86] Alain IOST. « Détermination de La Ténacité de Matériaux Fragiles Ou Ductiles à Partir de l'essai d'indentation ». In : *Revue de Métallurgie* 110 (2013), p. 215-233. DOI : [10.1051/metal/2013065](https://doi.org/10.1051/metal/2013065) (cf. p. 55, 164, 165).
- [87] M. T. LAUGIER. « New Formula for Indentation Toughness in Ceramics ». en. In : *J Mater Sci Lett* 6.3 (mar. 1987), p. 355-356. ISSN : 1573-4811. DOI : [10.1007/BF01729352](https://doi.org/10.1007/BF01729352) (cf. p. 55).
- [88] A. G. EVANS et E. A. CHARLES. « Fracture Toughness Determinations by Indentation ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 59.7-8 (1976), p. 371-372. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x) (cf. p. 55).
- [89] G. R. ANSTIS et al. « A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness : I, Direct Crack Measurements ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 64.9 (1981), p. 533-538. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x) (cf. p. 55).

- [90] I. H. MALITSON et M. J. DODGE. « Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire ». In : *J. Opt. Soc. Am.* 62.62 (1972) (cf. p. 63).
- [91] Metal Powder Industries FEDERATION. « Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, 2016 Edition ». In : (cf. p. 63).
- [92] Sergij M. LAKIZA et Lidia M. LOPATO. « Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina–Zirconia–Yttria ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 80.4 (1997), p. 893-902. ISSN : 1551-2916. DOI : [10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x) (cf. p. 64).
- [93] ASTM D6393. « Test Method for Bulk Solids Characterization by Carr Indices ». en. In : t. 04.09. ASTM International. DOI : [10.1520/D6393-14](https://doi.org/10.1520/D6393-14) (cf. p. 65).
- [94] *Diffuse Reflectance Measurement : SHIMADZU (Shimadzu Corporation)*. en. <https://www.shimadzu.com/an/> (cf. p. 67).
- [95] Bruno PASSILLY et Romain DELANNOY. « Characterization of the Ageing of an Epoxy Resin Using High Temperature Nanoindentation ». In : *Matériaux & Techniques* 107.2 (avr. 2019), p. 206. DOI : [10.1051/mattech/2019004](https://doi.org/10.1051/mattech/2019004) (cf. p. 72).
- [96] R DELANNOY et B PASSILLY. *Caractérisation Du Vieillissement de Matrices Thermodurcissables Époxy Par Nano-Indentation à Chaud*. Master Thesis. ONERA, 2018 (cf. p. 72).
- [97] W. C. OLIVER et G. M. PHARR. « An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments ». en. In : *Journal of Materials Research* 7.6 (juin 1992), p. 1564-1583. ISSN : 2044-5326, 0884-2914. DOI : [10.1557/JMR.1992.1564](https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564) (cf. p. 73, 158).
- [98] Franck REYGROBELLET. *Optimisation de Matériaux Poreux Pour l'aéronautique*. Stage de Fin d'études. ONERA, 2015 (cf. p. 76).
- [99] M. GIZOWSKA, K. KONOPKA et M. SZAFRAN. « Properties of Water-Based Slurries for Fabrication of Ceramic-Metal Composites by Slip Casting Method ». en. In : *Archives of Metallurgy and Materials* 56.4 (déc. 2011), p. 1105-1110. DOI : [10.2478/v10172-011-0123-8](https://doi.org/10.2478/v10172-011-0123-8) (cf. p. 78).
- [100] M. SUAREZ et ET AL. « Effect of Freeze-Drying Treatment on the Optical Properties of SPS-Sintered Alumina - Dimensions ». In : *Ceramics International* (2013) (cf. p. 78).
- [101] L. JIN et al. « Optimization of the Rheological Properties of Yttria Suspensions ». In : *Ceramics International* 35.2 (mar. 2009), p. 925-927. ISSN : 0272-8842. DOI : [10.1016/j.ceramint.2008.03.009](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.03.009) (cf. p. 78).
- [102] H-M. LEE, C-C. CHENG et C-Y. HUANG. « The Synthesis and Optical Property of Solid-State-Prepared YAG :Ce Phosphor by a Spray-Drying Method ». In : *Materials Research Bulletin* 44.5 (mai 2009), p. 1081-1085. ISSN : 0025-5408. DOI : [10.1016/j.materresbull.2008.10.006](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.10.006) (cf. p. 78).
- [103] L. P. SANTANA et al. « Spray-Dried YSZ Ceramic Powders : Influence of Slurry Stability on Physical Characteristics of Agglomerates ». en. In : *Materials Science Forum*. 2008. DOI : [10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.465](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.465) (cf. p. 78).
- [104] « Taux de cisaillement ». fr. In : *Wikipédia* (jan. 2019). Page Version ID : 155639475 (cf. p. 80).
- [105] Jacques GOUPY. *Introduction aux plans d'expériences*. fr. Dunod, 2001. ISBN : 978-2-10-005606-4 (cf. p. 85).
- [106] Khalil SHAKOURZADEH. « Techniques de fluidisation ». fr. In : *Ref : TIP452WEB - "Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique"* (mar. 2002) (cf. p. 96, 97).

- [107] Hagedorn YVES-CHRISTIAN et al. « Net Shaped High Performance Oxide Ceramic Parts by Selective Laser Melting ». In : *Physics Procedia*. Laser Assisted Net Shape Engineering 6, Proceedings of the LANE 2010, Part 2 5 (jan. 2010), p. 587-594. ISSN : 1875-3892. DOI : [10.1016/j.phpro.2010.08.086](https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.08.086) (cf. p. 147).
- [108] F. PÖHL, S. HUTH et W. THEISEN. « Detection of the Indentation-Size-Effect (ISE) and Surface Hardening by Analysis of the Loading Curvature C ». In : *International Journal of Solids and Structures* 84 (mai 2016), p. 160-166. ISSN : 0020-7683. DOI : [10.1016/j.ijsolstr.2016.01.024](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.01.024) (cf. p. 163).
- [109] P. GRAU et al. « Recording Hardness Testing. Problems of Measurement at Small Indentation Depths ». en. In : *physica status solidi (a)* 146.1 (1994), p. 537-548. ISSN : 1521-396X. DOI : [10.1002/pssa.2211460144](https://doi.org/10.1002/pssa.2211460144) (cf. p. 163).
- [110] M. BIGERELLE, P. E. MAZERAN et M. RACHIK. « The First Indenter-Sample Contact and the Indentation Size Effect in Nano-Hardness Measurement ». In : *Materials Science and Engineering : C*. EMRS 2006 Symposium A : Current Trends in Nanoscience - from Materials to Applications 27.5 (sept. 2007), p. 1448-1451. ISSN : 0928-4931. DOI : [10.1016/j.msec.2006.09.031](https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.031) (cf. p. 163).

Titre : Matériaux céramiques, de la poudre à la fabrication additive directe

Mots clés : Fabrication additive, céramiques eutectiques, CLAD, élaboration, poudre, caractérisation

Résumé : L'évolution des superalliages employés sur des applications aéronautiques thermostructurales montre actuellement ses limites, et leurs températures de fonctionnement sont de plus en plus difficiles à repousser. Les céramiques eutectiques, et en particulier la composition $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AYZ), plus réfractaires que les superalliages, sont ainsi d'intérêt pour remplacer les superalliages sur ces pièces soumises aux hautes températures. Cependant, l'application de ces céramiques dans ce domaine est limitée par la mise en forme de ces matériaux. Dans ce contexte, la fabrication additive (FA) représente un enjeu important pour l'emploi des céramiques dans l'aéronautique. Parmi les nombreux procédés de fabrication additive existants pour les matériaux métalliques, le procédé DED-CLAD permet la réalisation de pièces de grande taille ainsi que la réparation de pièces existantes. Cette thèse a pour objectif l'adaptation du procédé de fabrication additive directe DED-CLAD pour la mise en forme de pièces céramiques denses et non fissurées. La démarche mise en place au cours de ces travaux s'est articulée autour de trois verrous technologiques identifiés pour l'adaptation du procédé DED-CLAD aux matériaux

céramiques.

La démarche a consisté dans un premier temps à élaborer des poudres céramiques par spray-drying et à caractériser leur coulabilité afin d'obtenir des poudres compatibles avec le procédé CLAD. Ensuite, l'interaction laser-matière des matériaux a été optimisée afin d'en assurer la fusion lors du procédé CLAD. Une étude de dopage des matériaux céramiques a été mise en place et a permis de sélectionner une espèce dopante particulièrement adaptée au procédé CLAD. Enfin, les paramètres de fabrication du procédé CLAD ont été étudiés. L'étude de défauts au sein des échantillons réalisés a permis d'adapter les conditions de fabrication en réduisant les gradients thermiques au cours du procédé par l'ajout d'un premier, puis d'un second moyen de chauffage annexe. La qualité du matériau eutectique AYZ obtenue par le procédé CLAD céramique a été vérifiée par l'étude de sa microstructure et par la caractérisation de son module d'Young, de sa dureté et de sa ténacité. Ces caractéristiques ont pu être comparées avec celles des matériaux obtenus par des procédés de solidification dirigée afin de vérifier leur intérêt pour des applications aéronautiques structurales.

Title : Development of DED-CLAD direct additive manufacturing process : from powder to dense ceramic direct shaping

Keywords : Additive manufacturing, eutectic ceramics, CLAD, spray drying, powder, characterization

Abstract : In the next decades, service temperature of aeroengines structural parts tends to increase. Hence, advanced ceramics, such as eutectic ceramics, are lightweight materials with a growing interest for aerospace applications. However, such materials are subjected to manufacturing issues. Consequently, additive manufacturing of ceramic materials is a central issue. In particular, DED-CLAD process, which is already developed for metallic materials, allows manufacturing of great size parts and repairing of existing parts. Therefore, this work aims at developing DED-CLAD process (Directed Energy Deposition), for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ternary eutectic composition. Powder granules flowability, laser absorption and thermal stress management are key points to adapt this process to ceramic materials, and then at achie-

ving sound ceramic parts. Flowable powders granules were designed by spray drying, and optical absorption of aforementioned composition has been increased by the addition of doping species. Afterwards, manufacturing conditions have been studied; the presence of manufacturing defects led us to decrease thermal gradients by the addition of a first and a second peripheral heating device. Finally, the quality of the printed material has been assessed by microstructure examination and hardness, Young's modulus and fracture toughness evaluation. Those characteristics have been compared with the ones of directionally solidified eutectic ceramics in order to ensure their interest for aerospace structural applications at high temperatures.

