



HAL
open science

Alliage de cuivre à durcissement structural mis en œuvre par fusion laser sur lit de poudre : lien entre microstructure et propriétés mécaniques, thermiques et électriques

Claudia Salvan

► To cite this version:

Claudia Salvan. Alliage de cuivre à durcissement structural mis en œuvre par fusion laser sur lit de poudre : lien entre microstructure et propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI013 . tel-03230308

HAL Id: tel-03230308

<https://theses.hal.science/tel-03230308>

Submitted on 19 May 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Claudia SALVAN

Thèse dirigée par **Laurent BRIOTTET**, CEA LITEN, Université Grenoble Alpes et codirigée par **Thierry BAFFIE**, **Laure GUETAZ** et **Éric DE VITO**, CEA LITEN, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire CEA Grenoble / LITEN** dans **l'École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

Alliage de Cuivre à durcissement structural mis en œuvre par Fusion Laser sur Lit de Poudre : Lien entre microstructure et propriétés mécaniques, thermiques et électriques

Thèse soutenue publiquement le **5 mars 2021**, devant le jury composé de :

Monsieur Christophe DESRAYAUD

PROFESSEUR, École des Mines de Saint-Étienne, Rapporteur

Monsieur Frédéric BERNARD

PROFESSEUR, Université de Bourgogne, Rapporteur

Madame Muriel VERON

PROFESSEUR, Grenoble INP, Présidente du jury de thèse

Madame Isabelle AUBERT

MAITRE DE CONFERENCE, HDR, Université de Bordeaux, Examinatrice

Monsieur Pierre BERNARD

DOCTEUR EN SCIENCES, Arianegroup, Examineur

Monsieur Laurent BRIOTTET

INGENIEUR DOCTEUR HDR, CEA LITEN, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Monsieur Thierry BAFFIE

INGENIEUR DOCTEUR, CEA LITEN, Encadrant, Invité

Madame Laure GUETAZ

INGENIEUR DOCTEUR, CEA LITEN, Encadrante, Invité

Monsieur Éric DE VITO

INGENIEUR DOCTEUR, CEA LITEN, Encadrant, Invité



Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Laurent Briottet ainsi que mes encadrants, Thierry Baffie, Laure Guetaz et Éric de Vito. J'ai eu une chance incroyable de vous avoir à mes côtés pour m'accompagner dans ces travaux de recherche. Vous m'avez permis d'avancer, de grandir en tant que personne et en tant que chercheuse. Merci Laurent, de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet et avoir toujours su me rediriger dans la bonne direction. Merci Thierry, pour ta présence, ton accompagnement et tout l'investissement que tu m'as apporté. Merci Laure, pour ces soirées enrichissantes passées à tes côtés sur les microscopes. Merci Éric, pour ta persévérance à mettre en place les expérimentations sur l'XPS dont j'ai eu la chance de profiter.

Je tiens maintenant à adresser mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Je remercie tout particulièrement Christophe Desrayaud et Frédéric Bernard pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Merci beaucoup à Muriel Veron, d'avoir présidé mon jury et à Isabelle Aubert et Pierre Bernard pour l'examen de mon travail.

Ces travaux ont été réalisés au sein du CEA LITEN, plus particulièrement dans le laboratoire L3M. Je tenais à remercier l'ensemble de ces membres pour les discussions et les agréables moments que l'on a passés ensemble autour d'un repas ou d'un café (et d'avoir supporté ma passion pour le tricot et la couture tout ce temps). Merci à Pascal Faucherand, Sébastien Cayre, Michel Pellat et Céline Ribière pour l'aide qu'ils m'ont toujours apporté sur les machines de fabrication additive, sur la préparation et la caractérisation des poudres et des échantillons.

Le travail mené lors cette thèse n'aurait pu être réalisé sans l'appui des laboratoires LCAE, LCA et LFM du CEA LITEN. Mes remerciements s'adressent en particulier à Camille Flament pour son expertise en métallurgie sans laquelle je n'aurais su mener à bien les expérimentations au MEB, Nathalie Pelissier pour son aide à la préparation des échantillons sur la plateforme PFNC, Pierre-Éric Frayssines pour son expertise sur le CuCrZr lors d'échanges enrichissants, Thierry Germain et Bruno Riccetti pour le travail mené sur les traitements thermiques et essais mécaniques, puis à Maryline Roumanie, Xavier Jacolin et Mathieu Soulier pour toute l'aide apportée sur l'étude de la poudre de CuCrZr.

Si ces trois années passées au CEA LITEN furent aussi enrichissantes, c'est aussi grâce à l'équipe de doctorants et post-doctorants du laboratoire. Charlotte, Akash, Mathieu, Florian, Pierre, Romain, Nicolas merci d'avoir été là et à très vite pour de nouvelles soirées jeux !

Je remercie également ma famille, mes frères, ma sœur, plus particulièrement mes parents, Marie-Claude et Joël, qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont énormément aidée pour la relecture du manuscrit.

Mes amis, Léa, Lauriane, Sandy, Daniel, Gaspard, merci de tout cœur d'avoir été là dans les moments difficiles, de m'avoir redonné le sourire grâce à tous les bons moments que l'on a pu passer ensemble.

Pour avoir été présent à mes côtés pendant ces trois années, pour m'avoir soutenue, encouragée dans les moments de doutes, épaulée au quotidien et sans faille comme personne, je te remercie Julien.

Merci pour tout et à tous !

Table des matières

Table des abréviations.....	ix
Introduction	1
Chapitre 1 : L'alliage à durcissement structural CuCrZr	5
1.1. Introduction	7
1.2. L'alliage de CuCrZr.....	8
1.2.1. Le cuivre et ses alliages.....	8
1.2.2. Le CuCrZr.....	8
1.2.3. Procédés d'élaboration	9
1.2.3.1. Forgeage.....	9
1.2.3.2. CIC.....	9
1.2.3.3. La fabrication additive et la fusion laser sur lit de poudre.....	9
1.3. Le durcissement structural	11
1.3.1. Mécanismes de durcissement par précipitation	11
1.3.1.1. Les obstacles « faibles » ou le mécanisme de Fleischer-Friedel	13
1.3.1.2. Les obstacles « forts » ou le mécanisme d'Orowan	15
1.3.1.3. Bilan.....	16
1.3.2. Effets du traitement thermique.....	17
1.3.2.1. Mise en solution.....	17
1.3.2.2. Vitesse de trempe.....	19
1.3.2.3. Revenu.....	19
1.3.2.4. Influence de la composition chimique.....	21
1.3.3. Précipitation du Cr et du Zr	22
1.3.3.1. Précipitation du chrome	22
1.3.3.2. Précipitation du zirconium.....	23
1.3.4. Propriétés mécaniques, thermiques, électriques du CuCrZr forgé et CIC	26
1.3.4.1. Propriétés mécaniques	26

1.3.4.2.	Conductivité électrique	28
1.3.4.3.	Conductivité thermique	28
1.4.	CuCrZr par FLLP	30
1.4.1.	Caractéristiques de la FLLP.....	30
1.4.1.1.	Microstructures	30
1.4.1.2.	Influence des paramètres.....	31
1.4.2.	Lien entre réflectivité optique, composition chimique de la surface des particules de poudres et densité finale des pièces en FLLP.....	36
1.4.2.1.	Réduction de la réflectivité optique des poudres de base Cu à la longueur d'onde du laser (1070nm).....	37
1.4.2.2.	Oxydation et réduction de la poudre de CuCrZr.....	38
1.4.2.3.	La coulabilité	40
1.4.3.	Etat de l'art de la fabrication de CuCrZr en FLLP	40
1.4.3.1.	Compatibilité entre le matériau et le procédé.....	40
1.4.3.2.	Microstructure du CuCrZr FLLP.....	41
1.4.3.3.	Propriétés mécaniques, conductivité électrique et thermique du CuCrZr obtenu par FLLP.....	45
1.5.	Synthèse	49
	Références bibliographiques.....	51
 Chapitre 2 : Matériaux et méthodes.....		59
2.1.	Introduction	61
2.2.	Matériaux de l'étude.....	62
2.2.1.	La poudre de CuCrZr.....	62
2.2.2.	CuCrZr forgé	62
2.3.	Procédés de mise en œuvre des matériaux	64
2.3.1.	CuCrZr par compression isostatique à chaud (CIC).....	64
2.3.1.1.	Compaction de la poudre	64
2.3.1.2.	Réalisation des ébauches des éprouvettes	65
2.3.2.	Fabrication par Fusion Laser sur Lit de Poudre (FLLP).....	66
2.3.2.1.	Les équipements utilisés	66
2.3.2.2.	Définition des fenêtres des procédés FLLP	69
2.3.2.3.	Plateaux des ébauches des éprouvettes	73

2.3.3. Traitements thermiques des pièces	73
2.4. Equipements et méthodes.....	75
2.4.1. Caractérisation de la poudre de CuCrZr.....	75
2.4.1.1. Analyse chimique globale de la poudre par IGA et ICP.....	75
2.4.1.2. Mesure de la masse volumique de la poudre par pycnométrie hélium	76
2.4.1.3. Analyses morphologiques de la poudre.....	77
2.4.1.4. Effet du traitement thermique sur la poudre de CuCrZr	80
2.4.2. Caractérisation microstructurale des échantillons	85
2.4.2.1. Microscopie optique.....	85
2.4.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	86
2.4.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	87
2.4.3. Caractérisation physique des échantillons	88
2.4.3.1. Analyses chimiques.....	88
2.4.3.2. Analyse de la masse volumique.....	88
2.4.3.3. Comportement mécanique.....	90
2.4.3.4. Analyses thermiques.....	91
2.4.3.5. Analyses électriques.....	94
2.5. Synthèse	95
Références bibliographiques	97

Chapitre 3 : Propriétés de la poudre de CuCrZr et définition de la fenêtre du procédé FLLP de l'alliage 101

3.1. Introduction	102
3.2. Propriétés de la poudre de CuCrZr.....	103
3.2.1. Chimie et microstructure	103
3.2.1.1. Composition chimique et influence des conditions de stockage.....	103
3.2.1.2. Microstructure.....	104
3.2.1.3. Densité de la poudre	104
3.2.2. Granulométrie et morphologie de la poudre	105
3.2.2.1. Granulométrie de la poudre.....	105
3.2.2.2. Morphologie de la poudre.....	105
3.2.3. Effet d'un traitement thermique sur les propriétés de la poudre de CuCrZr	106

3.2.3.1.	Analyse de l'extrême surface des poudres de CuCrZr par XPS	106
3.2.3.2.	Réfectivité optique de la poudre.....	116
3.2.3.3.	Ecoulement de la poudre.....	118
3.2.4.	Bilan de l'analyse de la poudre de CuCrZr.....	120
3.3.	Définition de la fenêtre paramétrique du procédé FLLP pour CuCrZr	123
3.3.1.	Plateaux	123
3.3.2.	Sélection des paramètres laser pour les supports	123
3.3.2.1.	Définition de la paramétrie (i) et de la hauteur des supports (ii)	123
3.3.2.2.	Géométrie des supports : soutenir la construction de pièces (iii) et les détacher facilement (iv).	126
3.3.2.3.	Paramètres choisis	126
3.3.3.	Murs	127
3.3.4.	Cubes	129
3.3.5.	Bilan de la définition de la fenêtre du procédé pour le CuCrZr par FLLP. 133	
3.4.	Synthèse	134
	Références bibliographiques	135

Chapitre 4 : Microstructure du CuCrZr FLLP comparée aux CuCrZr CIC et CuCrZr forgé

		139
4.1.	Introduction	140
4.2.	Composition chimique	141
4.3.	Microstructure du CuCrZr brut de FLLP	142
4.3.1.	Bains de fusion	142
4.3.2.	Morphologie des grains.....	143
4.3.3.	Cellules de solidification.....	145
4.3.4.	Densité de dislocations	147
4.3.5.	Texture cristalline.....	148
4.4.	Microstructure des CuCrZr FLLP, CIC et forgé après traitements thermiques. 150	
4.4.1.	Morphologie des grains.....	150
4.4.2.	Recristallisation partielle.....	154
4.4.3.	Cellules de solidification.....	155
4.4.4.	Densité de dislocations	156
4.4.5.	Texture cristalline.....	157

4.5.	Précipités micrométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé.....	159
4.5.1.	Précipitation du Cr.....	159
4.5.2.	Aiguilles de CuCrZr.....	162
4.5.3.	Oxydes de zirconium.....	162
4.6.	Précipités nanométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé	164
4.6.1.	CuCrZr brut de FLLP.....	164
4.6.2.	Nano-précipités de Zr.....	165
4.6.3.	Nano-précipités de Cr.....	167
4.7.	Synthèse	170
	Références bibliographiques	173

Chapitre 5 : Comportement mécanique, électrique et thermique du CuCrZr FLLP, comparé à celui du CuCrZr CIC et forgé..... 177

5.1.	Introduction	178
5.2.	Comportement mécanique	179
5.1.1.	Dureté Vickers.....	179
5.1.2.	Comportement en traction	180
	A 20°C	180
	A 250°C	184
5.3.	Différentes contributions à la limite d'élasticité.....	186
5.1.3.	Solution solide	186
5.1.4.	Taille de grain	187
5.1.5.	Dislocations	188
5.1.6.	Durcissement par précipitation.....	189
5.1.7.	Bilan des contributions au durcissement du CuCrZr	191
5.4.	Propriétés électriques.....	193
5.5.	Propriétés thermiques.....	196
5.1.8.	Masse volumique.....	196
5.1.9.	Capacité thermique	196
5.1.10.	Diffusivité thermique	197
5.1.11.	Conductivité thermique.....	198
5.6.	Synthèse	201
	Références bibliographiques.....	203

Conclusions et perspectives	207
Annexes	211
Annexe 1 Références bibliographiques pour l'étude du comportement mécanique, électrique et thermique	212
Annexe 2 Certificat matière de la poudre de CuCrZr fournie par TLS.....	216
Annexe 3 Certificat matière du CuCrZr forgé.....	219
Annexe 4 Modes opératoires	220
Annexe 5 Jeux de paramètres FS271	222
Annexe 6 Références bibliographiques concernant la position des pics XPS	226
Annexe 7 Microstructures	230
Annexe 8 Courbes de traction	236

Table des abréviations

- APT : *atom probe tomography* (sonde atomique tomographique)
- CC : cubique centré
- CFC : cubique face centré
- CIC : compression isostatique à chaud
- DF : direction de fabrication
- DSC : *differential scanning calorimetry*
- EBSD : diffraction d'électrons rétrodiffusés ou *electron backscatter diffraction*
- EDX : *energy dispersive X-ray analysis*
- EELS : *electron energy loss spectroscopy*
- FLLP : fusion laser sur lit de poudre
- IACS : *international annealed copper standard*
- ICP-OES : spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif ou *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*
- IGA : analyse instrumentale des gaz, ou *Instrumental gas analysis*
- ITER : *international thermonuclear experimental reactor*
- JdG : joint de grain
- KAM : cartographies d'angle de désorientation de Kernel (ou KAM en anglais, *Kernal angle misorientation*)
- MEB : microscope électronique à balayage
- MET : microscope électronique à transmission
- MO : microscope optique
- PIPS : *precision ion beam polishing*
- TT : traitement thermique
- XPS : spectrométrie photoélectronique par rayons X, ou *X-Ray photoelectron spectroscopy*

Introduction

La fabrication additive (FA) est définie comme un procédé permettant de construire des pièces en ajoutant de la matière, couche par couche. Ce procédé permet de réaliser des objets particulièrement complexes d'une seule pièce, rapidement et à un prix raisonnable, permettant d'améliorer leur fiabilité en limitant le nombre de soudures lors de leur fabrication. L'intégration de la FA dans les domaines industriels tels que le médical, l'aéronautique ou le spatial, est en plein essor. Le procédé le plus répandu est la fusion laser sur lit de poudre (FLLP). Ce procédé de fabrication consiste à venir faire fondre localement de fines couches de poudres métalliques, au moyen d'un laser.

L'alliage de Cuivre-Chrome-Zirconium (CuCrZr) est utilisé pour des applications industrielles où de fortes conductivités thermiques et électriques doivent être couplées à de bonnes propriétés mécaniques (électrodes de soudage, barres de collecteurs de courant ou équipements de sidérurgie, par exemple). Ce compromis est possible car cet alliage est un alliage à durcissement structural. L'ajout de chrome et de zirconium à la matrice de cuivre permet de créer, après un traitement thermique spécifique, des nano-précipités qui perturbent le mouvement des dislocations. Ils confèrent ainsi à l'alliage une limite d'élasticité élevée, la matrice de Cuivre assurant la fonction de conduction.

Combiner le CuCrZr à ce procédé de fabrication permettrait de construire, entre autres, des échangeurs de chaleur plus compacts et plus efficaces (Figure I.1 (c)). Deux exemples de démonstrateurs réalisés en CuCrZr sont présentés sur la Figure I.1 (a et b).

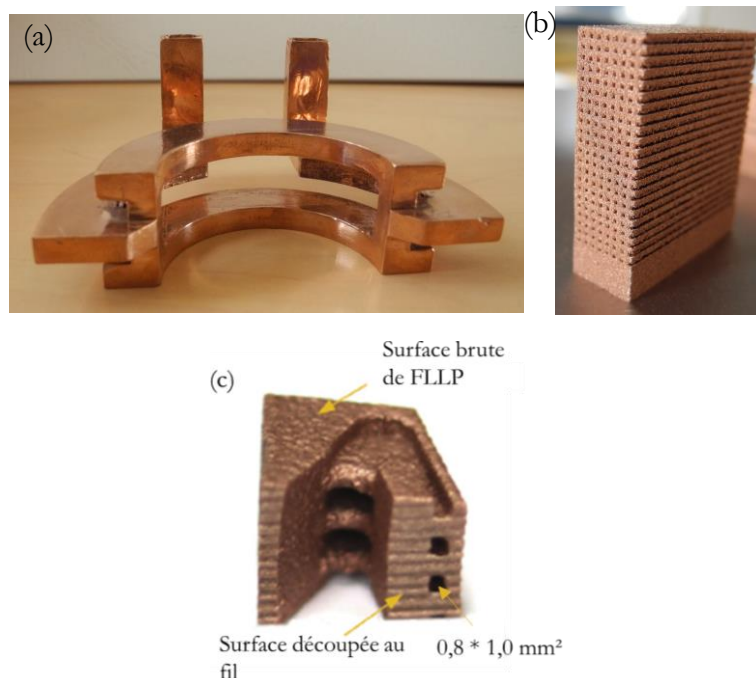


Figure I.1 : Démonstrateurs (a) d'inducteur comportant des canaux internes de refroidissement et (b) de support de catalyse pour un échangeur de méthanation réalisés au CEA de Grenoble ; (c) exemple de coupe de canaux internes de petites dimensions réalisée par [Ma 2020].

Un réel besoin industriel existe : intégrer le CuCrZr en FLLP. Dans le domaine aérospatial, des études sont réalisées pour développer des chambres de combustion de fusée plus efficaces en combinant géométries complexes offertes par le procédé (Figure I.2) et hautes performances physico-mécaniques du CuCrZr [Beau 2018] [Gradl 2019].



Figure I.2 : Chambre de combustion créée par FLLP par la société Launcher en CuCrZr [Beau 2018].

Bien que l'alliage CuCrZr produit par FLLP soit commercialement disponible, il a, jusqu'à présent, été peu étudié dans la littérature. La fabrication de CuCrZr par FLLP se heurte à un verrou technologique : **la forte réflectivité optique du matériau à la longueur d'onde du laser utilisé couramment lors de procédé (1070 nm)**. De ce fait, le laser doit apporter une énergie très importante pour qu'une quantité suffisante de cette énergie soit absorbée par le matériau et permette sa fusion. Pour répondre à ce problème, plusieurs voies sont étudiées. La première consiste à travailler sur l'amélioration des machines de FLLP : utilisation de lasers plus puissants ou de lasers de longueur d'onde différente. La seconde consiste à réduire la réflectivité optique de la poudre utilisée, en enrobant les particules de couches plus absorbantes ou en oxydant leur surface.

Le premier objectif de cette thèse adresse cette seconde voie d'amélioration du procédé de FLLP et, plus particulièrement, l'étude de l'effet de l'oxydation des particules de CuCrZr sur les propriétés de la poudre. On veut répondre aux questions suivantes :

- la poudre atomisée au gaz est-elle stable vis-à-vis de l'oxydation ?
- un traitement thermique de la poudre sous atmosphère contrôlée permet-il de modifier son absorption optique, son écoulement et la densité du lit de poudre ?
- quelles sont les espèces formées en surface des particules par le traitement thermique ?

Le CuCrZr fabriqué par FLLP a une microstructure particulière induite par l'histoire thermique complexe de ce procédé et, en partie, liée aux vitesses très élevées de solidification. Cette microstructure peut être modifiée par l'application de post-traitements thermiques, le changement de microstructure permettant d'optimiser les propriétés mécaniques, électriques et thermiques de l'alliage. Pour comprendre les spécificités de ce procédé, des CuCrZr denses obtenus avec deux jeux de paramètres différents sont comparés à des CuCrZr forgé et CuCrZr CIC (Compression Isostatique à Chaud).

Le deuxième objectif de cette thèse est de comparer les microstructures des CuCrZr FLLP avant/après traitement thermique avec celles des CuCrZr forgé et CIC. On veut répondre aux questions suivantes :

- quel est l'effet des paramètres FLLP pour deux échantillons denses ?
- quels sont les effets des traitements thermiques sur la taille de grains, la texture cristalline et la densité de dislocations ?

- existe-t-il un traitement thermique permettant de maximiser la formation de nano-précipités ?

Le troisième objectif de cette thèse est d'expliquer l'origine des propriétés mécaniques des différents alliages FLLP en s'appuyant sur les analyses microstructurales. On veut répondre aux questions suivantes :

- la FLLP avant/après traitement thermique permet-elle d'obtenir des propriétés du CuCrZr supérieures à celles obtenues par forgeage ou par CIC ?

- le CuCrZr FLLP permet-il d'atteindre un aussi bon, voire meilleur, compromis entre propriétés mécaniques et électriques que les CuCrZr forgé ou CIC ?

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre dresse l'état de l'art de l'alliage de CuCrZr mis en œuvre par forgeage, par CIC et par FLLP. Les mécanismes de durcissement structural, l'effet des traitements thermiques et de la précipitation spécifique du Cr et du Zr sur les propriétés de l'alliage sont décrits. Une revue des propriétés mécaniques, thermiques et électriques des CuCrZr forgé et CIC complète cette étude. Finalement, les spécificités de la FLLP, en particulier les caractéristiques de la poudre, et l'état de l'art du CuCrZr FLLP sont développés.

Dans un second chapitre, les matériaux et les procédés mis en œuvre dans cette étude sont présentés, à savoir, la poudre de CuCrZr pour la CIC et la FLLP, et le CuCrZr forgé. Les traitements thermiques appliqués sont également décrits. Les équipements et méthodes expérimentales utilisés pour la caractérisation de la poudre, l'étude des microstructures des échantillons et la mesure des propriétés physiques des pièces sont détaillées.

Dans le troisième chapitre, nous étudions le procédé de FLLP et son amélioration. Les propriétés de la poudre de CuCrZr utilisée pour la thèse y sont détaillées. Ensuite, l'effet de différents traitements thermiques sur la poudre visant à modifier sa surface, qui joue un rôle primordial sur la réflectivité optique de la poudre et ses propriétés d'écoulement est discuté. Puis, les résultats expérimentaux permettant de définir des jeux de paramètres FLLP pour obtenir des pièces denses sur deux machines du laboratoire sont présentés.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude détaillée des microstructures obtenues par FLLP avec deux jeux de paramètres ; elles sont comparées à celles obtenues par CIC et par forgeage. La morphologie des grains, les tailles des cellules de solidification, la densité de dislocations et la texture cristalline des pièces sont particulièrement analysées. La microstructure des pièces après les deux traitements thermiques est ensuite étudiée. Finalement, les micro-précipités et nano-précipités, leur nature, leur taille et leur fraction volumique, présents dans les différentes nuances de CuCrZr sont finement analysés.

Le dernier chapitre décrit les propriétés mécaniques, thermiques et électriques mesurées sur le CuCrZr FLLP avant et après traitements thermiques puis sont comparées à celles du CuCrZr forgé et CIC. Le lien entre les microstructures observées et les propriétés mécaniques, thermiques et électriques obtenues est finalement discuté.

Références bibliographiques

BEAU, Jackson, 2018. LAUNCHER SUCCESSFULLY TEST-FIRES EOS 3D PRINTED COPPER ROCKET ENGINE.

GRADL, Paul R., PROTZ, Christopher S., COOPER, Kenneth, ELLIS, David, EVANS, Laura J. et GARCIA, Chance, 2019. GRCop-42 Development and Hot-fire Testing Using Additive Manufacturing Powder Bed Fusion for Channel-cooled Combustion Chambers. In : *AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum*. Indianapolis, IN : American Institute of Aeronautics and Astronautics. 2019. ISBN 978-1-62410-590-6.

MA, Zhibo, ZHANG, Kaifei, REN, Zhihao, ZHANG, David Z., TAO, Guibao et XU, Haisheng, 2020. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828, n° 154350. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154350.

Chapitre 1 : L'alliage à durcissement structural CuCrZr

Chapitre 1 : L'alliage à durcissement structural CuCrZr.....	5
1.1. Introduction	7
1.2. L'alliage de CuCrZr.....	8
1.2.1. Le cuivre et ses alliages.....	8
1.2.2. Le CuCrZr.....	8
1.2.3. Procédés d'élaboration	9
1.2.3.1. Forgeage.....	9
1.2.3.2. CIC.....	9
1.2.3.3. La fabrication additive et la fusion laser sur lit de poudre.....	9
1.3. Le durcissement structural	11
1.3.1. Mécanismes de durcissement par précipitation	11
1.3.1.1. Les obstacles « faibles » ou le mécanisme de Fleischer-Friedel	13
1.3.1.2. Les obstacles « forts » ou le mécanisme d'Orowan	15
1.3.1.3. Bilan.....	16
1.3.2. Effets du traitement thermique.....	17
1.3.2.1. Mise en solution.....	17
1.3.2.2. Vitesse de trempe.....	19
1.3.2.3. Revenu.....	19
1.3.2.4. Influence de la composition chimique	21
1.3.3. Précipitation du Cr et du Zr	22
1.3.3.1. Précipitation du chrome	22
1.3.3.2. Précipitation du zirconium.....	23
1.3.4. Propriétés mécaniques, thermiques, électriques du CuCrZr forgé et CIC	26
1.3.4.1. Propriétés mécaniques	26
1.3.4.2. Conductivité électrique	28
1.3.4.3. Conductivité thermique	28
1.4. CuCrZr par FLLP	30

1.4.1.	Caractéristiques de la FLLP.....	30
1.4.1.1.	Microstructures	30
1.4.1.2.	Influence des paramètres.....	31
1.4.2.	Lien entre réflectivité optique, composition chimique de la surface des particules de poudres et densité finale des pièces en FLLP.....	36
1.4.2.1.	Réduction de la réflectivité optique des poudres de base Cu à la longueur d'onde du laser (1070nm).....	37
1.4.2.2.	Oxydation et réduction de la poudre de CuCrZr.....	38
1.4.2.3.	La coulabilité	40
1.4.3.	Etat de l'art de la fabrication de CuCrZr en FLLP	40
1.4.3.1.	Compatibilité entre le matériau et le procédé.....	40
1.4.3.2.	Microstructure du CuCrZr FLLP.....	41
1.4.3.3.	Propriétés mécaniques, conductivité électrique et thermique du CuCrZr obtenu par FLLP	45
1.5.	Synthèse	49
	Références bibliographiques	51

1.1. Introduction

Dans la partie 1.2 de ce chapitre, le CuCrZr en tant qu'alliage de cuivre à durcissement structural est présenté, nous verrons notamment les différents procédés de fabrication qui permettent d'en obtenir des pièces.

Dans la partie 1.3, le durcissement structural en tant que mécanisme de durcissement du CuCrZr est détaillé. Après avoir exposé la théorie du durcissement structural et le rôle des différentes étapes du traitement thermique, nous détaillerons la nano-précipitation des éléments d'addition. Puis, nous présenterons les propriétés thermiques, électriques et mécaniques du matériau.

Nous finirons par décrire les spécificités de l'utilisation de CuCrZr en FLLP dans la partie 0 de ce chapitre. Plus précisément, nous verrons en quoi le procédé influence les microstructures des alliages, comment améliorer le procédé pour le CuCrZr qui réfléchit une grande partie de l'énergie apportée par le laser. Finalement un état de l'art de l'utilisation du CuCrZr en FLLP sera réalisé.

1.2. L'alliage de CuCrZr

1.2.1. Le cuivre et ses alliages

Pour ses propriétés remarquables, le cuivre est le métal non ferreux le plus utilisé en volume dans le monde, après l'aluminium [Bastian 2015]. Il se caractérise par une couleur unique, une très bonne résistance à la corrosion, une usinabilité facile, une bonne conductivité thermique et surtout par une grande conductivité électrique à température ambiante, la meilleure après celle de l'argent. Quelques propriétés du cuivre pur sont présentées dans la Figure 1.1. La grande ductilité et la faible limite d'élasticité du cuivre ne le rendent utilisable que dans de rares domaines d'applications. Le cuivre est en général allié à d'autres éléments pour des applications industrielles. Les éléments d'alliage vont dépendre des caractéristiques souhaitées pour une application visée. Cependant, chaque élément d'ajout va dégrader les conductivités thermique et électrique du cuivre. Il existe plusieurs familles d'alliages de cuivre : les laitons, les bronzes, les cupro-aluminiums ou les cuivres faiblement alliés. Cette dernière famille fait référence à des alliages de cuivre contenant moins de 2 m% d'éléments d'addition. On y retrouve une sous-catégorie d'alliage : les alliages de cuivre à durcissement structural [Rusell 2005].

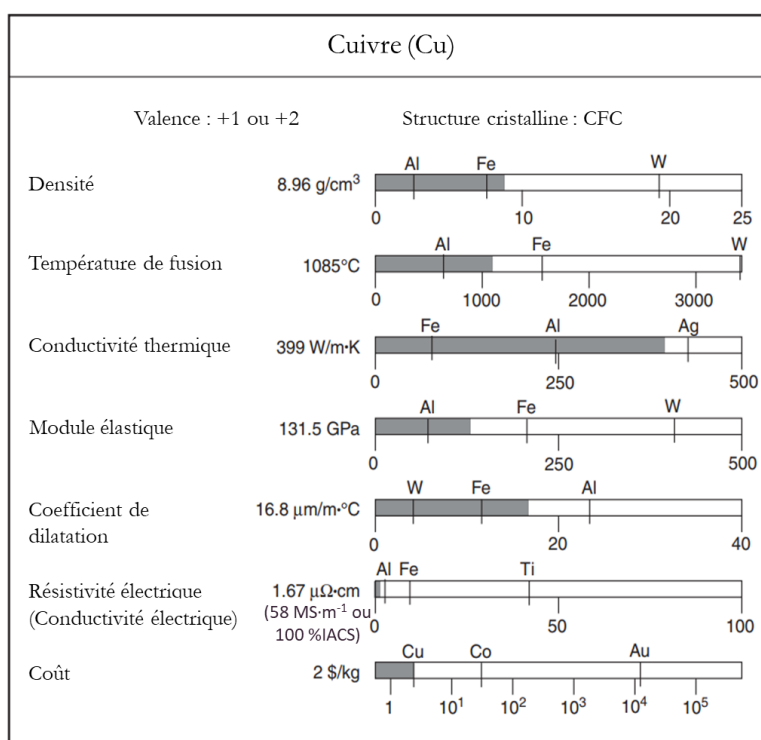


Figure 1.1 : Quelques propriétés du cuivre pur à température ambiante [Rusell 2005] (IACS : *International Annealed Copper Standard*, voir partie 1.3.4.2).

1.2.2. Le CuCrZr

Les alliages de Cuivre-Chrome (CuCr), et plus particulièrement le Cuivre-Chrome-Zirconium (CuCrZr), font partie de la famille des alliages de cuivre à durcissement structural. La

composition de l'alliage de CuCrZr obtenu par forgeage est régie par la norme EN12420:2014 (Tableau 1.1).

	Cr	Zr	Fe	Si	Cu
Teneurs [m%]	0,5 – 1,2	0,03 – 0,3	0,008 maximum	0,1 maximum	<i>Bal.</i>

Tableau 1.1 : Composition de l'alliage CuCrZr selon la norme EN12420:2014 [AFNOR 2014].

Ces éléments d'addition permettent au CuCrZr de présenter un très bon compromis entre des conductivités thermique et électrique élevées et de bonnes propriétés mécaniques [Zinkle 2016]. Cet alliage est particulièrement utilisé pour la fabrication d'électrodes de soudage, de barres de collecteurs de courant, ou d'équipements de sidérurgie [Copper Alliance 1992]. Le Cu-Cr-Zr a été également étudié ces dernières années pour la confection des panneaux de première paroi du réacteur de fusion thermonucléaire ITER [Frayssines 2014] [Liu 2015].

1.2.3. Procédés d'élaboration

Dans cette étude, la microstructure et les propriétés du CuCrZr obtenues par fabrication additive seront comparées aux matériaux obtenus par des procédés plus conventionnels : le forgeage et la métallurgie des poudres.

1.2.3.1. Forgeage

Le forgeage consiste à venir frapper une billette de métal afin de lui donner la forme voulue, à chaud ou à froid. La billette de CuCrZr est une longue barre de métal coulée, de la composition chimique désirée [Zollern 2020]. Les traitements thermiques nécessaires à l'obtention des propriétés souhaitées du CuCrZr sont alors réalisés.

1.2.3.2. CIC

La compression isostatique à chaud, ou CIC, consiste à soumettre un matériau à de très hautes pressions (1000 à 2000 bar) à haute température, toujours inférieure à la température de fusion de l'alliage. Ce procédé est utilisé pour différentes applications : la densification des pièces de fonderie, l'assemblage de pièces par soudage-diffusion ou la production de pièces denses à partir de poudres métalliques (Métallurgie des poudres) [Rigal 2017]. C'est ce dernier usage qui nous intéresse ici.

La poudre métallique est placée dans un conteneur dans lequel le vide est fait par l'intermédiaire d'un queusot. Après le dégazage, le queusot est fermé. Ainsi, la pression du gaz de l'enceinte de CIC peut être transmise par les parois du conteneur à la poudre afin de la compacter. Les pièces ainsi réalisées peuvent être denses à 100%. Ce procédé permet également d'obtenir des pièces de géométrie complexe aux propriétés isotropes [Rigal 2017].

1.2.3.3. La fabrication additive et la fusion laser sur lit de poudre

La fabrication additive est définie selon la norme ISO/ASTM 52900:2015 [ISO 2015] comme

« un procédé consistant à assembler des matériaux pour fabriquer des pièces à partir de données de modèle 3D, en général couche après couche, à l'inverse des méthodes de fabrication soustractive et de fabrication par mise en forme ». Plus précisément, la norme distingue deux grandes catégories de procédés de fabrication additive : ceux à étape unique et ceux multi-étapes (l'étape de construction est souvent suivie d'une étape de déliantage et de frittage). On retrouve, dans chacune de ces catégories, un grand nombre de procédés de fabrication métallique.

Pour les métaux, les procédés à étape unique sont classés en fonction de l'état du métal (état solide, état fondu ou les deux), du type de matière première (fil, poudre ou feuille), de la distribution du matériau (buse, lit de poudre, ou encore pile de feuille), de la source d'apport d'énergie (laser, faisceau d'électrons ou ultrasons), etc (Figure 1.2).

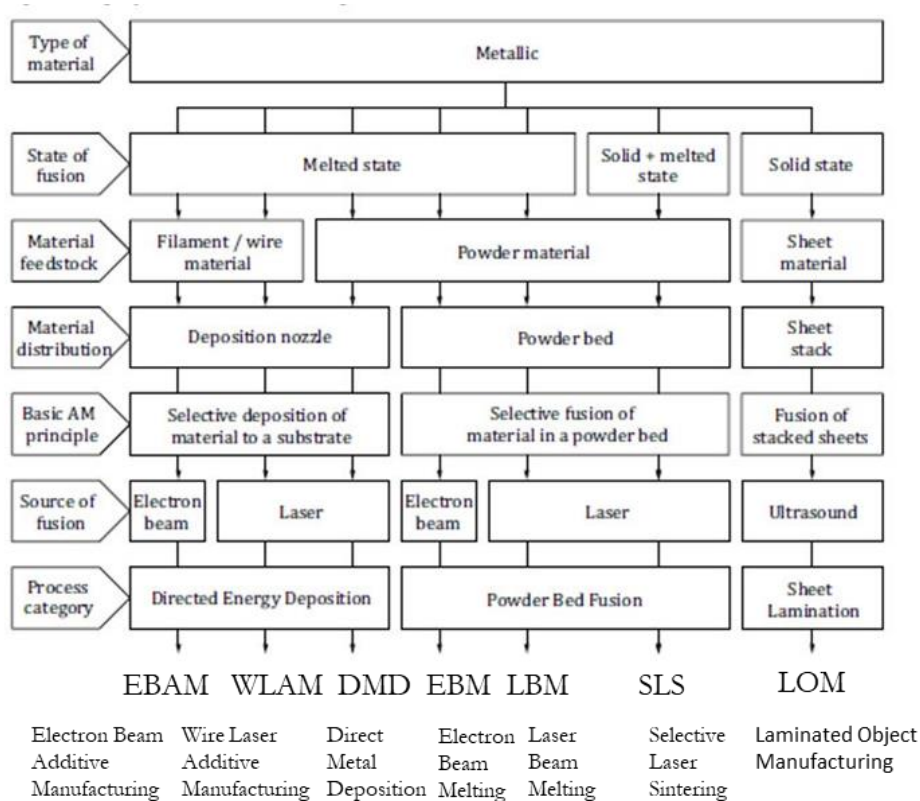


Figure 1.2 : Schéma décrivant les procédés de fabrication additive métallique à étape unique [ISO 2015].

Parmi les procédés à étape unique, le procédé qui nous intéresse est celui de Fusion Laser sur Lit de Poudre (FLLP). Ce procédé porte plusieurs noms en anglais : Selective Laser Melting (SLM), Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) ou *Laser Beam Melting* (LBM). Son principe de fonctionnement est décrit dans la Figure 1.3. Ce procédé consiste à déposer une fine couche de poudre métallique au moyen d'un rouleau ou d'une racle sur un plateau de construction. La couche de poudre est fondue, au moyen d'un laser, sur des zones spécifiques définies par un fichier 3D. Le tout est réalisé sous un flux de gaz protecteur. Finalement, ces étapes sont répétées un grand nombre de fois pour obtenir une pièce en trois dimensions.

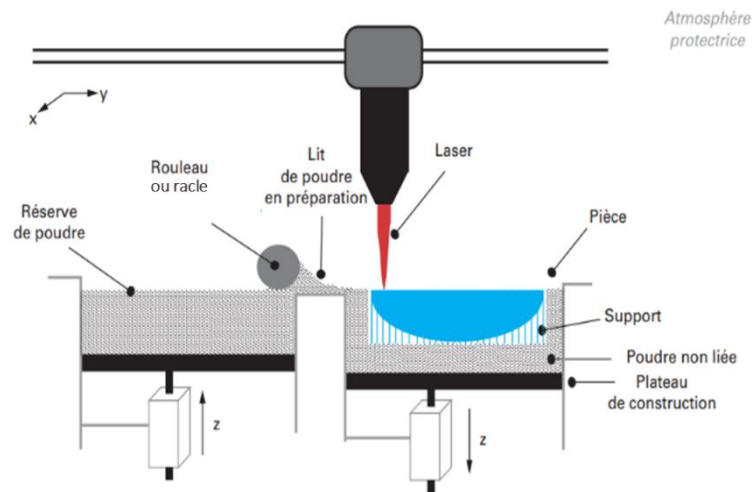


Figure 1.3 : Principe de fonctionnement du procédé FLLP [Laverne 2016].

1.3. Le durcissement structural

L'ajout de chrome et de zirconium à une matrice de cuivre, permet d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau grâce à la présence de nano-précipités. Dans une première partie, nous décrivons ce mécanisme. Ce durcissement est obtenu suite à un traitement thermique spécifique qui est discuté dans la seconde partie. Nous présenterons dans la troisième partie le rôle que jouent le chrome et le zirconium après traitement thermique sur le durcissement de l'alliage. Les propriétés mécaniques, thermiques et électriques caractéristiques du CuCrZr forgé et du CuCrZr CIC sont finalement rappelées.

1.3.1. Mécanismes de durcissement par précipitation

Le comportement plastique des matériaux métalliques est associé aux mouvements de défauts cristallins linéaires, les dislocations. Les mécanismes de durcissement du matériau ont pour objet de ralentir le mouvement des dislocations. Dans le cadre des matériaux durcis par la présence de précipités, tels que le CuCrZr, les dislocations sont épinglées par ces derniers. Leur vitesse de déplacement est alors pilotée par la cinétique de décrochage de ces obstacles.

Soit une dislocation se déplaçant dans un plan contenant une population de précipités de taille nulle (des points) et répartis de manière isotrope dans la matière. La dislocation, ancrée sur ces défauts, peut se détacher grâce à la contrainte de cisaillement définie par l'équation (1.1) [Reppich 1993].

$$\tau = \frac{F_m}{bl} \quad (1.1)$$

Avec :

- F_m la force critique appliquée par l'obstacle sur la dislocation [N],
- b le vecteur de burgers de la dislocation [m],

- l la distance effective entre les deux précipités bloquant la dislocation selon la direction de déplacement [m] (Figure 1.4 (b)).

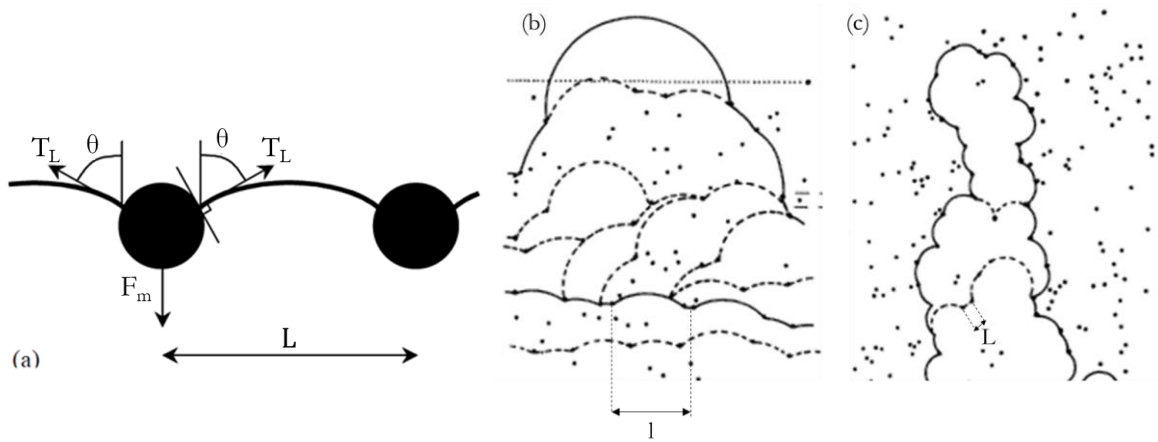


Figure 1.4 : (a) Forces opposées au déplacement des dislocations par des obstacles localisés, (b) distance effective (l) entre les deux précipités qui ancrent la dislocation et (c) la distance entre deux obstacles (L) [Reppich 1993].

L'équilibre des forces au niveau d'un précipité permet de lier cette force F_m et la tension de ligne T_L de la dislocation (relation (1.2), Figure 1.4 (a)) :

$$\frac{F_m}{2T_L} = \cos(\theta) \quad (1.2)$$

Avec :

- T_L la tension de ligne de la dislocation [N].

Une expression simplifiée de cette tension largement utilisée pour décrire les phénomènes en jeu ici est donnée par l'équation (1.3) [Russell 1972] [Reppich 1993].

$$T_L \approx \frac{Gb^2}{2} \quad (1.3)$$

Avec :

- G le module de cisaillement de la matrice [Pa].

Finalement, les équations (1.1), (1.2) et (1.3) donnent :

$$\tau = \frac{F_m}{bl} = \frac{(2T_L)}{bl} * \frac{F_m}{(2T_L)} = \frac{Gb}{l} \cos(\theta) \quad (1.4)$$

En faisant l'hypothèse d'un réseau cubique de précipités, il est possible de définir, pour une densité d'obstacles par unité de surface dans le plan de glissement donnée (n_s), la distance minimale L entre deux obstacles dans un plan de glissement par l'équation [Ardell 1985] :

$$L = \frac{1}{\sqrt{n_s}} \quad (1.5)$$

On distingue alors deux cas : les obstacles « faibles » et « forts » qui sont alors associés à deux mécanismes de franchissement différents : le cisaillement du précipité ou le contournement.

1.3.1.1. Les obstacles « faibles » ou le mécanisme de Fleischer-Friedel

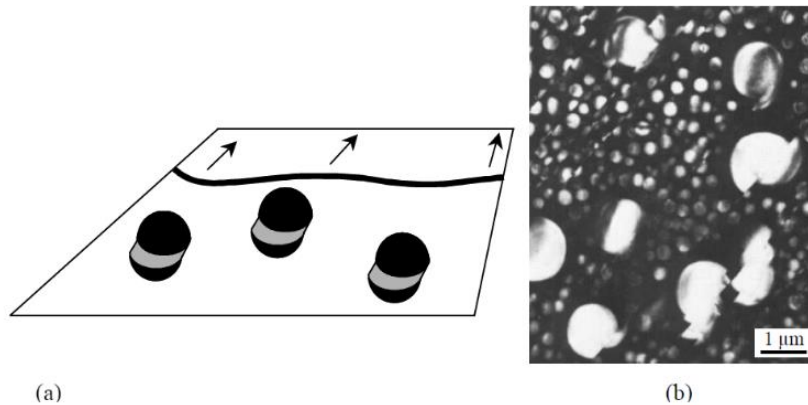


Figure 1.5 : (a) Mécanisme de cisaillement des précipités par les dislocations et (b) observation au microscope électronique à transmission [Clavel 1982].

Les obstacles dits « faibles », peuvent être cisailés par les dislocations (Figure 1.5). Cela correspond à une configuration avec $\theta > 0$. Ce mécanisme nécessite que les obstacles ou les précipités soient cohérents (c'est-à-dire que les plans de glissement de la dislocation sont compatibles) avec la matrice [Kovács 1980].

La distance effective entre les deux précipités qui ancrent la dislocation (l) est supérieure à la distance minimale entre deux obstacles (L) et peut être définie par [Reppich 1993] :

$$l = \frac{L}{\sqrt{F_m/(2T_L)}} = \frac{L}{\sqrt{\cos\theta}} \quad (1.6)$$

Les équations (1.4) et (1.6) donnent alors la contrainte de Fleischer-Friedel :

$$\tau_{FF} = \frac{Gb}{l} \cos(\theta) = \frac{Gb}{L} \left(\frac{F_m}{2T_L} \right)^{3/2} \quad (1.7)$$

Cependant, cette équation suppose un arrangement ordonné des obstacles et non une distribution aléatoire, plus proche de la réalité. Cette hypothèse aura tendance à surestimer la contribution des précipités à la limite d'élasticité. Il est alors nécessaire d'appliquer des facteurs correctifs [Reppich 1993] :

$$\tau_{FF} = 0,9 \left(\frac{Gb}{L} \right) \left(\frac{F_m}{2T_L} \right)^{3/2} \quad (1.8)$$

De plus, nous avons supposé que les précipités ont une taille nulle, ce qui n'est évidemment pas le cas. Si on suppose que les précipités sont parfaitement sphériques de rayon moyen r , alors le rayon moyen d'une coupe dans n'importe quel plan de ce précipité est donné par l'équation (1.9) [Ardell 1985]:

$$r_s = \frac{\pi}{4} r \quad (1.9)$$

Une première conséquence de la prise en compte de la taille des précipités se trouve dans l'estimation de F_m . Dans le cas d'un précipité « faible », cette force va dépendre de l'origine de l'interaction (chimique, cohérence, défaut d'empilement [Reppich 1993]). Quelle que soit son origine, cette force va dépendre de la longueur du segment de la dislocation qui touche le précipité [Reppich 1993]. Il est alors raisonnable d'estimer que F_m est proportionnelle à la taille des particules :

$$F_m = A * h * 2r_s \quad (1.10)$$

Avec :

- A un coefficient,
- h un paramètre dépendant du type de mécanisme à l'origine de l'interaction entre le précipité et la dislocation [Reppich 1993].

La prise en compte de la taille des précipités modifie de plus le calcul de L. En effet, la distance L, entre le centre de deux précipités dans un plan de glissement, doit être modifiée dans les équations par la distance L_p bord à bord entre deux précipités dans un plan de glissement. Connaissant la fraction volumique de précipités f , définie par l'équation (1.11) [Reppich 1993], on obtient :

$$f = n_s \pi \frac{2}{3} r^2 \quad (1.11)$$

Les équations (1.5) et (1.11) donnent :

$$L = r \sqrt{\frac{2\pi}{3f}} \quad (1.12)$$

On peut alors définir la distance moyenne bord à bord de deux précipités (L_p) dans un plan de glissement :

$$L_p = L - 2r_s = r \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.13)$$

Finalement, la contrainte de cisaillement de Fleischer-Friedel peut s'écrire :

$$\tau_{FF} = 0,9 \left(\frac{Gb}{r \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - \frac{\pi}{2} \right)} \right) \left(\frac{A * h * r}{Gb^2} \right)^{3/2} \propto \sqrt{f} * \sqrt{r} \quad (1.14)$$

1.3.1.2. Les obstacles « forts » ou le mécanisme d'Orowan

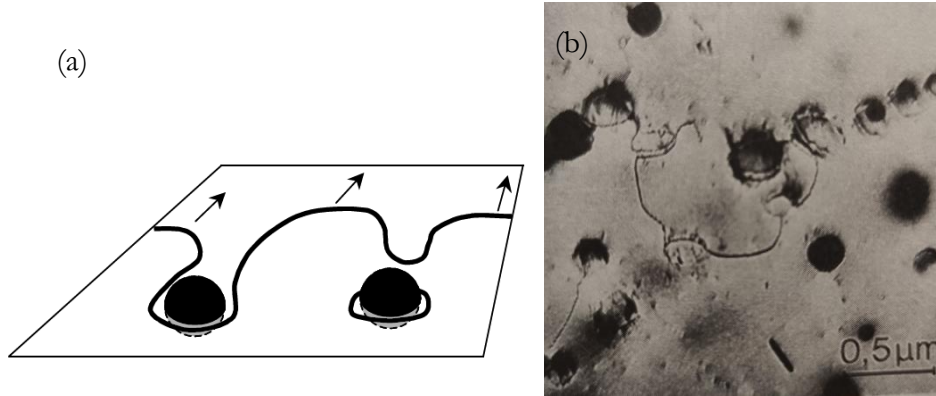


Figure 1.6 : (a) Contournement des précipités par les dislocations et (b) observation au microscope électronique en transmission de boucles de dislocation autour des précipités [François 1991].

Lorsque les précipités sont considérés « forts », i.e. ils ne permettent pas le franchissement par cisaillement ; le franchissement de l'obstacle a lieu par contournement. Dans ce cas, on a $\theta = 0^\circ$, ou $F_m \simeq 2T_L$ ou encore $l = L$; c'est ce qu'on appelle le mécanisme d'Orowan (Figure 1.6). Ces précipités sont en général non cohérents avec la matrice de cuivre [Reppich 1993]. On obtient, grâce aux équations (1.4) et (1.6), la contrainte :

$$\tau_{Orowan} = \frac{Gb}{l} \cos(\theta) = \frac{Gb}{L} \quad (1.15)$$

Comme pour les précipités « faibles », si l'on prend en compte la distribution aléatoire des précipités, on surestime la contribution des précipités à la limite d'élasticité. Il faut donc ici aussi appliquer un facteur correctif. Des mesures empiriques ont permis de déterminer que [Reppich 1993] :

$$\tau_{Orowan} = 0,8 \frac{Gb}{L} \quad (1.16)$$

Ce coefficient de correction de 0,8 peut varier en fonction des études et des modélisations. [Torma 1989] et [Kovács 1980] le prennent égal à 0,85 par exemple.

En prenant finalement en compte la taille des précipités ($L = L_p$), on obtient la contrainte d'Orowan :

$$\tau_{Orowan} = 0,8 \frac{Gb}{r \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - \frac{\pi}{2} \right)} \propto \sqrt{f} * \frac{1}{r} \quad (1.17)$$

La prise en compte de la taille des précipités a également un autre impact sur le mécanisme d'Orowan. La dislocation va rompre à un angle supérieur à zéro, contrairement à l'hypothèse initiale faite sur des précipités ponctuels. Ce phénomène modifie l'équation obtenue [Aikin 1991] propose l'équation suivante :

$$\tau_{Orowan} = 0,8 \frac{Gb}{L_p} * \frac{\ln \left(\frac{\pi r}{2r_0} \right)}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \quad (1.18)$$

Avec :

- r_0 le rayon de coupure (*cut-off radius*, ie. la sphère de rayon r_0 autour de chaque particules pour laquelle les interactions avec les autres particules sont prise en compte) [m] ; il est possible de faire l'approximation qu'il est égal au vecteur de burgers b [Aikin 1991],
- ν le coefficient de Poisson de la matrice.

1.3.1.3. Bilan

En fonction du mécanisme de franchissement des précipités par les dislocations, deux contraintes critiques sont considérées. Elles sont proportionnelles à la racine carrée de la fraction volumique de précipités présents dans la matrice. En revanche, à fraction volumique donnée, τ/\sqrt{f} est proportionnelle à la racine carrée du rayon des précipités si ceux-ci sont cisailés, et à l'inverse du rayon des précipités, si ceux-ci sont contournés. On obtient alors Figure 1.7 l'évolution de la contrainte de durcissement par précipités dans un alliage en fonction de la taille des précipités. Il est possible d'obtenir un pic de durcissement de l'alliage pour une valeur précise de la taille des précipités.

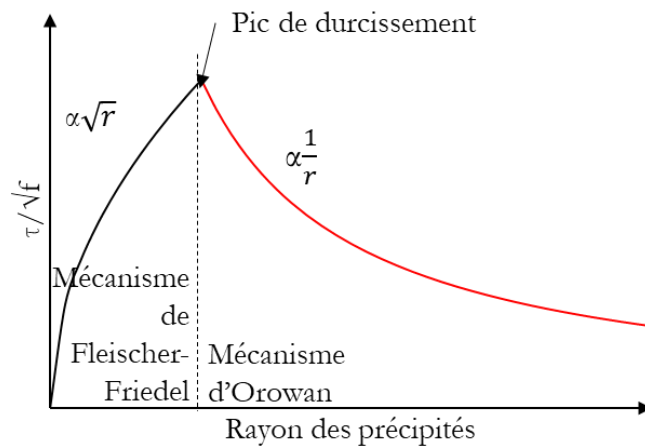


Figure 1.7 : Courbe de l'évolution de τ/\sqrt{f} en fonction du rayon des précipités.

1.3.2. Effets du traitement thermique

Nous venons de voir que le mécanisme de durcissement principal de l'alliage de CuCrZr est associé à la distance moyenne entre les précipités. A fraction volumique donnée, cette distance est d'autant plus faible que la taille des précipités est petite. L'obtention d'une population de précipités de taille nanométrique est l'objectif des traitements thermiques qui seront appliqués sur le matériau brut de fabrication.

Ainsi, le CuCrZr brut de forgeage ou de CIC est composé de micro-précipités de Cr et de Zr d'une taille trop importante pour avoir un effet durcissant. La germination des nano-précipités nécessaires au durcissement est alors réalisée grâce à un traitement thermique consistant en une remise en solution à haute température des éléments d'addition, suivie d'une trempe pour maintenir la solution solide à température ambiante. Un revenu permettra de contrôler la croissance des précipités sous forme nanométrique dans la matrice par diffusion des éléments d'addition. Ces deux étapes sont essentielles. Si elles sont correctement maîtrisées, elles permettent d'obtenir un traitement thermique dit « au pic » maximisant les propriétés mécaniques de l'alliage (Figure 1.7).

Dans le cas du CuCrZr, c'est la nano-précipitation du chrome qui gouverne principalement le durcissement de l'alliage [Chen 2018]. Nous allons donc décrire, dans les quatre sous-parties ci-dessous, les trois étapes d'un traitement thermique complet Figure 1.8.

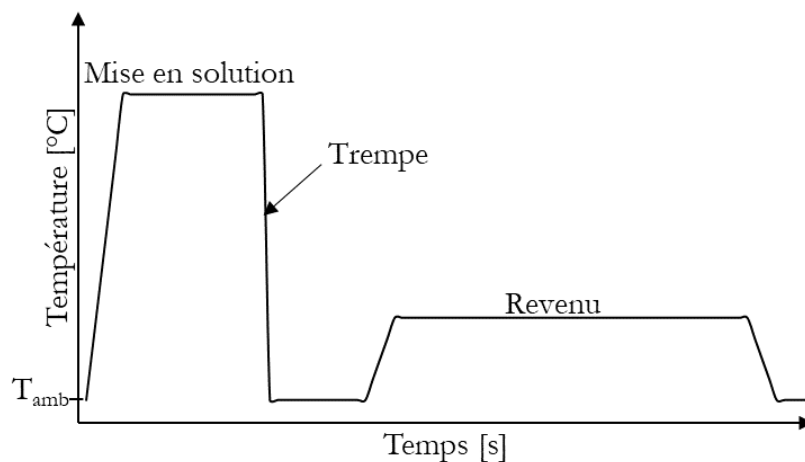


Figure 1.8 : Trois étapes d'un traitement thermique complet : remise en solution, trempe et revenu.

1.3.2.1. Mise en solution

La température de mise en solution détermine la concentration du chrome, initialement présent sous forme de micro-précipités, qui est remis en solution solide. Sa solubilité est maximale (0,72 m%) pour un traitement proche de la température eutectique (1077°C), comme le montre le diagramme de phases binaires Cu-Cr (Figure 1.9). Réaliser l'étape de remise en solution à une température la plus proche possible de la température eutectique permet d'augmenter la quantité de Cr en solution. A 950°C, environ 0,3 m% de Cr peut être remis en solution contre 0,65 m% à 1045°C, les micro-précipités de Cr étant plus

facilement dissous à cette température [Nishi 2011]. La plus grande quantité de chrome en solution se traduit par une distance entre nano-précipités réduite après l'étape de recuit et donc par un durcissement plus important de l'alliage.

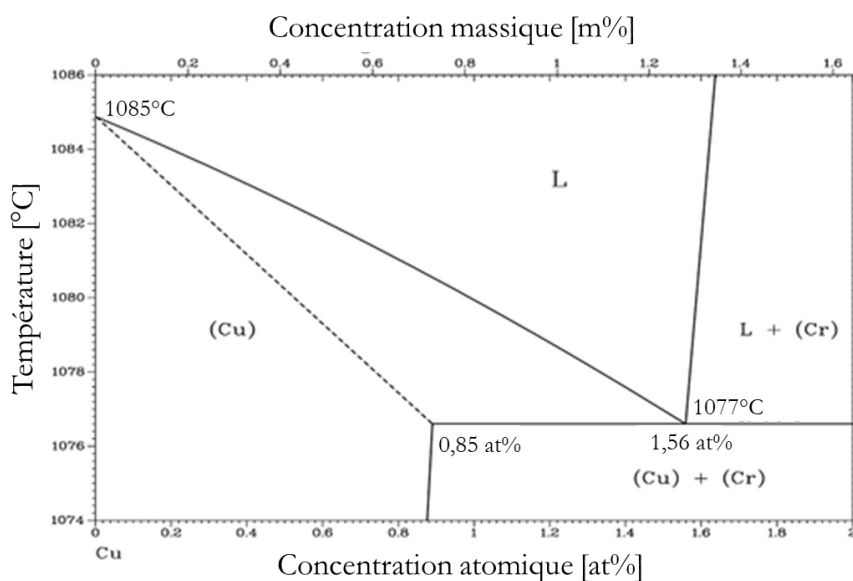


Figure 1.9 : Côté riche en Cuivre du diagramme binaire Cu-Cr [Que 2013].

La température de mise en solution a également un impact sur la taille des grains. De plus, certains auteurs ont montré qu'au-delà d'une certaine température (1040°C) une croissance anormale des grains, avec des grains pouvant aller jusqu'à plusieurs millimètres, est observée. Ceci entraînant de plus une distribution en taille hétérogène [Gillia 2009], [Frayssines 2014]. Une telle microstructure peut avoir un impact négatif sur les propriétés en fatigue du matériau [Nishi 2011], bien qu'en traction l'effet des nano-précipités sur le durcissement de l'alliage soit prédominant. Réaliser un palier à plus basse température, 980°C par exemple, permet de conserver une distribution de taille de grains homogènes. Une recristallisation peut cependant avoir lieu à cette température dans certaines conditions ; par exemple, des échantillons de CuCrZr laminés à froid, présentant un allongement des grains dans la direction d'écouissage, ont une microstructure isotrope après un palier à 980°C ([Liu 2015] ; Figure 1.10).

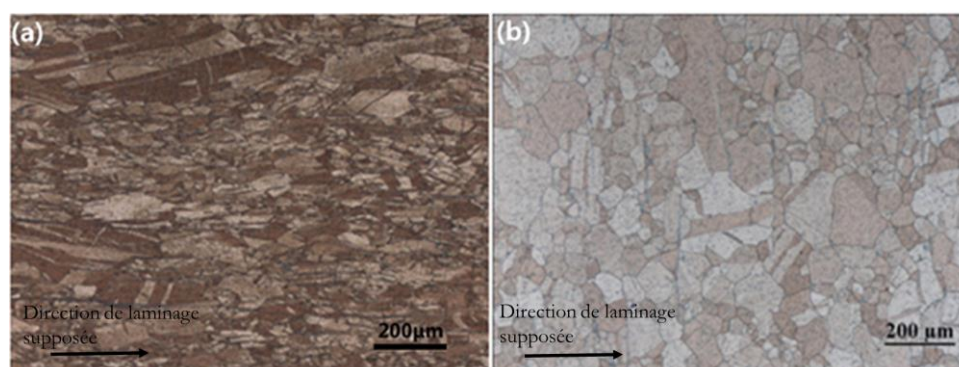


Figure 1.10 : Microstructure d'un échantillon Cu-0,7Cr-0,09Zr (m%) laminé à froid, (a) avant le traitement thermique, (b) après traitement thermique à 980°C/2h, trempe au gaz [Liu 2015].

La phase de remise en solution s'effectue donc classiquement autour de 900-1000°C sur cet alliage, pour maîtriser la taille de grains. A ces températures, il est possible de mettre entre 0,2 et 0,4 m% de Cr en solution solide. Le chrome restant se trouve sous forme de micro-précipités.

1.3.2.2. Vitesse de trempe

La vitesse de refroidissement du CuCrZr après la mise en solution est essentielle pour maintenir les éléments d'addition en solution solide. Une vitesse de refroidissement trop lente permet le début de la germination et de la coalescence des précipités, ce qui empêche, in fine, le contrôle des précipités sous forme nanométrique. Plus la vitesse de refroidissement est grande, plus le maintien des éléments d'addition en solution solide est efficace. Une trempe à l'eau permet d'obtenir les vitesses de refroidissement suffisantes pour l'effet recherché (voir Figure 1.11), avec une moyenne de 90°C/s entre 950°C et 500°C [Ivanov 2002].

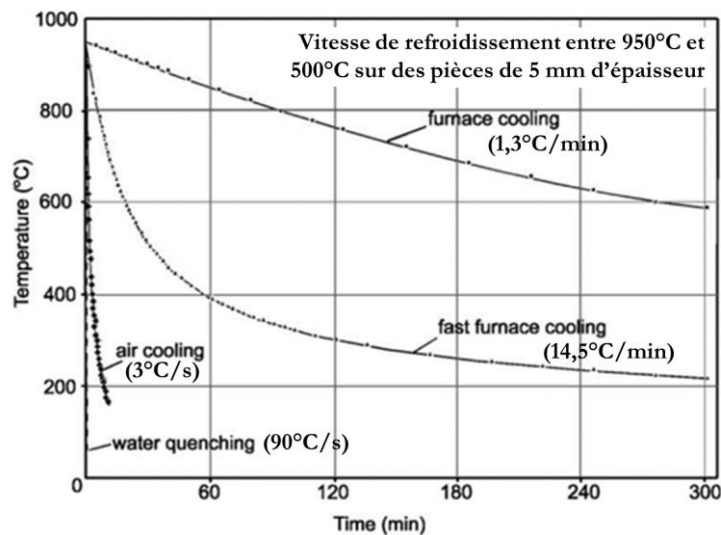


Figure 1.11 : Vitesses de refroidissement comparées pour quatre types de refroidissement après la remise en solution à 950°C pendant 30 min d'un alliage de CuCrZr [Ivanov 2002].

1.3.2.3. Revenu

Le revenu est la dernière étape du traitement thermique. La température et la durée de ce dernier gouvernent la formation des nano-précipités, leur taille, leur densité, voire leur structure cristalline. Le revenu peut être classé en trois catégories : sous-revenu, revenu « au pic » et sur-revenu [Sun 2008].

Dans l'état de sous-revenu, la précipitation du Cr peut être incomplète et la diffusion des éléments d'addition dans la matrice entraîne la formation de précipités de très petites tailles, proches les uns des autres, souvent cohérents avec la matrice, les rendant facilement cisillables par les dislocations. Nous avons vu qu'un tel scénario ne permet pas de maximiser le durcissement de l'alliage (cf. §1.3.1.3). Dans l'état de sur-revenu, les précipités grossissent et coalescent ; la distance moyenne entre les précipités, qui est proportionnelle à leur taille,

augmente donc également. Le durcissement par précipitation diminue avec l'augmentation de la taille des précipités et donc de l'augmentation de la distance entre les précipités (Figure 1.7) [Holzwarth 2000] [Copper Alliance 1992]. Il existe une situation intermédiaire, appelée revenu « au pic », où les nano-précipités ont une taille (ou une distance entre précipités) permettant de maximiser les propriétés mécaniques (Figure 1.7). Ils ne peuvent alors être ni facilement cisailés, ni facilement contournés. La mobilité des dislocations dans le matériau est ainsi limitée permettant d'augmenter la limite d'élasticité du matériau. Une étude complète permet de déterminer à quelle température et pour quelle durée de revenu se situe le pic de [Ivanov 2002]. D'après cette étude (Figure 1.12), pour une remise en solution à 950°C suivie d'une trempe à l'eau, un recuit à environ 500°C est optimal pour obtenir rapidement (entre 10 min et 2h) une limite élastique et une contrainte à rupture très élevée. Les valeurs de limite d'élasticité et de contrainte à rupture sont maximales pour un revenu à 450°C de 3h. Au-delà de 550°C, les propriétés mécaniques obtenues se dégradent avec la température. Cette étude ne caractérise pas au MET les tailles des nano-précipités obtenues, ni leur cohérence avec la matrice CFC du cuivre.

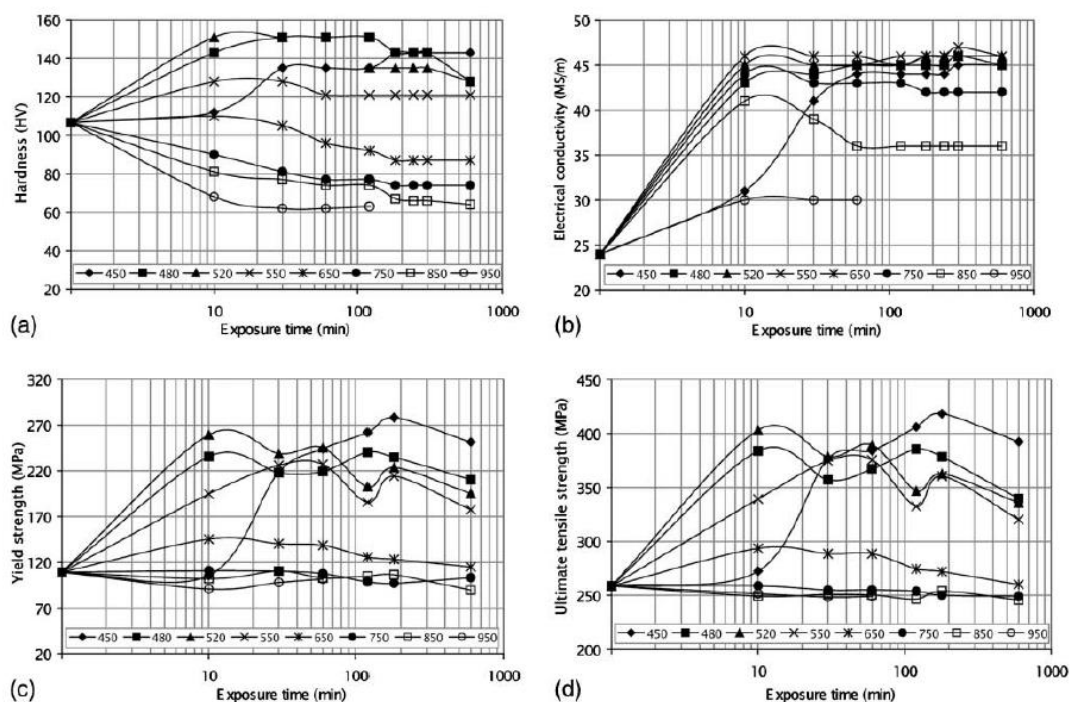


Figure 1.12 : Influence de la température et de la durée du revenu sur la dureté (a), la conductivité électrique (b), la limite d'élasticité (c) et la résistance maximale à la traction (d) d'un alliage de Cu-0,96Cr-0,07Zr (m%) forgé remis en solution à 950°C pendant 30 min et trempé à l'eau [Ivanov 2002].

Le revenu modifie également la conductivité électrique du matériau, qui est directement liée à la quantité d'éléments en solution solide. En revanche, la contribution des précipités à la chute de conductivité est faible. A l'état trempé, l'alliage est très peu conducteur du fait de la grande quantité de Cr (entre 0,5 m% et 0,72 m%) et de Zr (entre 0,03 m% et 0,2 m% [Poupeau 1987]) en solution solide dans la matrice de Cu (Figure 1.13). Lors du revenu, les

éléments en solution diffusent pour former des précipités, faisant disparaître cette contribution de l'élément à la conductivité de l'alliage. Ainsi, cette dernière augmente rapidement lors des premières minutes du revenu et se stabilise lorsque tout le Cr a précipité comme le montre la Figure 1.12 (b). Elle diminue pour les températures de revenu supérieures à 750°C, du fait d'une remise en solution partielle des éléments d'addition.

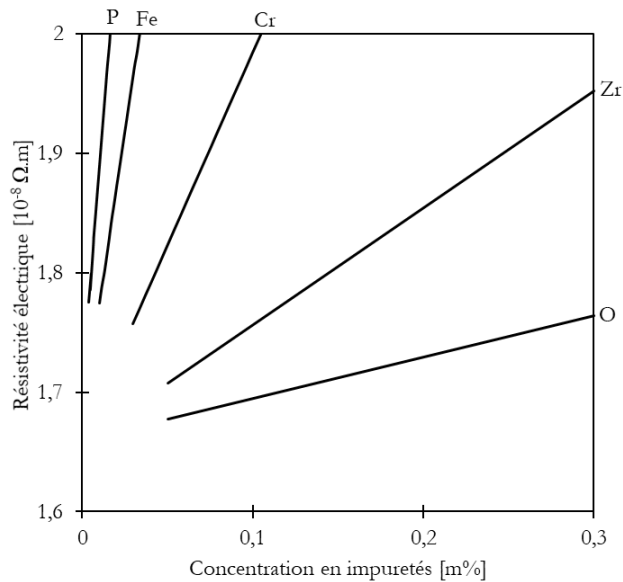


Figure 1.13 : Effet de différents éléments d'addition en solution solide sur la résistivité du cuivre [Copper Alliance 1992].

1.3.2.4. Influence de la composition chimique

La composition chimique du CuCrZr influence également le « pic » du revenu, comme le montre l'étude de [Jinshui 2018] dans la Figure 1.14. Les résultats indiquent qu'à iso-concentration de Cr, l'augmentation de la quantité de Zr dans l'alliage augmente la durée du revenu pour atteindre le pic.

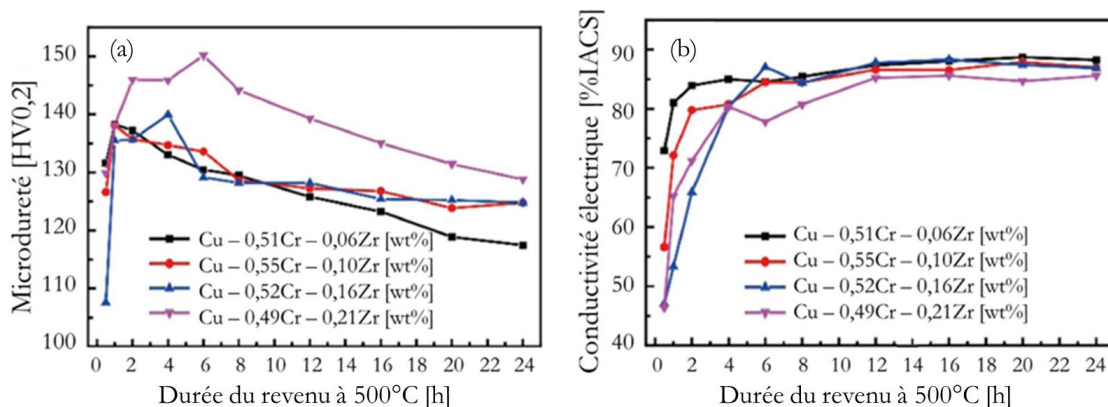


Figure 1.14 : Etude de l'effet de la durée d'un revenu à 500°C sur (a) la micro-dureté et (b) la conductivité électrique en fonction de la concentration de Zr d'un alliage de CuCrZr préalablement remis en solution à 950°C pendant 1h et trempé à l'eau [Jinshui 2018] (voir §1.3.4.2 pour la définition d'IACS).

Il est donc difficile de comparer les propriétés mécaniques, thermiques ou électriques de deux échantillons de CuCrZr de compositions différentes même s'ils ont subi le même traitement thermique. Une possibilité est de comparer les résultats après le traitement thermique « au pic » spécifique à chacun des alliages.

1.3.3. Précipitation du Cr et du Zr

1.3.3.1. Précipitation du chrome

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.3.1, c'est la précipitation du Cr sous forme nanométrique qui gouverne les propriétés mécaniques de l'alliage.

La formation de ces nano-précipités a été étudiée par tomographie par sonde atomique (APT) et par microscopie électronique à transmission sur du CuCrZr recuit à basse température (à 440°C pendant 5h et 10h par [Chbihi 2012] ; à 460°C pendant 3h par [Hatakeyama 2008] et à 450°C pendant 2h à 24h par [Chen 2018]). Les auteurs observent trois types de nano-précipités de chrome (Figure 1.15) :

- Nano-précipités de Cr de très petite taille (volume $< 20 \text{ nm}^3$ soit un rayon $< 1,7 \text{ nm}$), de forme sphérique et d'une teneur en chrome comprise entre 45 et 50 at.%, le reste étant du Cu ([Chbihi 2012], [Chen 2018a]). Des analyses MET permettent de montrer que la structure cristalline de ces précipités est de type cubique face centré (CFC) ; ils sont cohérents avec la matrice ([Chbihi 2012], [Chen 2018]).
- Précipités de forme ellipsoïdale ([Chen 2018]) de plus grande taille (volume $< 50 \text{ nm}^3$), plus fortement chargés en chrome, environ 80 at.%, le reste étant du Cu. Leur structure cristalline est cubique centré (CC) (observée au MET par [Chbihi 2012]).
- Précipités de volume inférieur à 70 nm^3 sous forme de disque dont la teneur en chrome est supérieure à 90 at.%, et [Chbihi 2012], [Hatakeyama 2008].

La majorité des études s'accorde sur le fait qu'une pluralité de précipités de chrome existe dans la matrice de cuivre à l'issue d'un revenu et que ces précipités apparaissent dans un certain ordre. En revanche, les études ne s'accordent pas sur la structure cristalline, la cohérence, la composition chimique, la forme ou l'orientation des précipités ([Jinshui 2018] [Chen 2019] [Chen 2018] [Chbihi 2012] [Hatakeyama 2008] [Watanabe 2008]). Cette pluralité montre l'importance de la composition de l'alliage, impuretés incluses, ainsi que du traitement thermique.

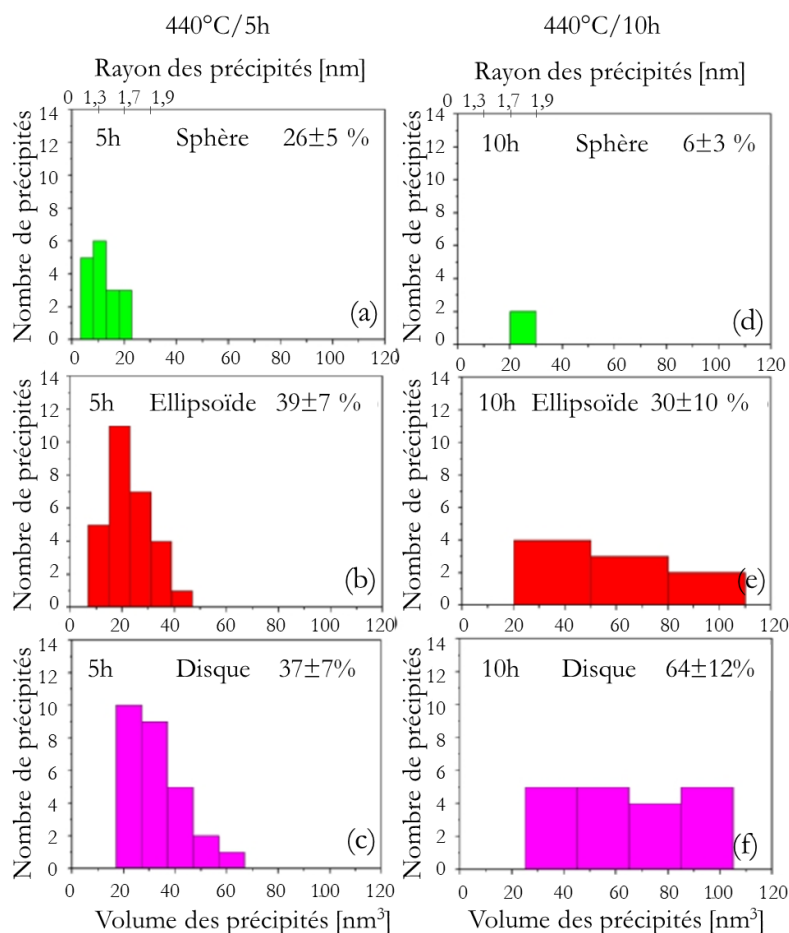


Figure 1.15 : Répartition en nombre des précipités de Cr dans un alliage de Cu-1Cr-0,1Zr (m%) forgé, après analyse APT, selon leur volume et en fonction de leur forme ((a) et (d) sphère, (b) et (e) ellipsoïde, (c) et (f) disque) et de la durée du revenu à 440°C (5h (a), (b) et (c) et 10h, (d), (e) et (f)) appliqué après une remise en solution à 1050°C pendant 1h et une trempe à l'eau [Chbihi 2012].

1.3.3.2. Précipitation du zirconium

Le zirconium précipite également sous forme nanométrique aux joints de grains, sur les dislocations ou dans la matrice de cuivre. La nature des nano-précipités de zirconium est en revanche assez complexe à définir. Le Tableau 1.2 fait état des différents précipités de Zr observés dans la littérature ainsi que leur structure cristalline.

Phase	Structure cristalline	Paramètres	Référence
Cu-Cr solution solide	CFC	0 at.% Cr : $a = 0,36152 \text{ nm}$ 0,97at.% Cr : $a = 0,36177 \text{ nm}$ 1,63at.% Cr : $a = 0,36196 \text{ nm}$	Baenziger, 1952 Eckelin et Kandler, 1971
Cu ₅ Zr	CFC	$a = 0,36177 \text{ nm}$	Kneller, 1986
Cu ₄ Zr	Orthorhombique	$a = 0,504 \text{ nm}$ $b = 0,492 \text{ nm}$ $c = 0,664 \text{ nm}$	Tang, 1985
Cu ₃ Zr		Remplacé par Cu ₅₁ Zr ₁₄	Gabathuler, 1975
Cu ₅₁ Zr ₁₄	HC	$a = 1,125 \text{ nm}$ $c = 0,8275 \text{ nm}$	
CuZr ₂ , T ≥ 1200K	Tétraogonale centré Si2Mo-type	$a = 0,32204 \text{ nm}$ $c = 1,11832 \text{ nm}$ Sous-cellule : $a' = \sqrt{2}a$, $c' = 1/3c$	Nevitt et Downey, 1962 Pearson 1954
CuZr ₂ , T ≤ 1200K	Tétraogonale primitive	$a = 1,592 \text{ nm}$ $c = 1,132 \text{ nm}$	Kneller 1986
CuZr ₃	Tétraogonale	Même sous-cellule que CuZr ₂	Pearson 1954
α-Cr ₂ Zr	Cubique Cu2Mg-type	$a = 0,7208 \text{ nm}$ Zr-Zr: 0,3121 nm; Cr-Cr: 0,2548 nm; Zr-Cr: 0,2988 nm	Alosova 1964
β-Cr ₂ Zr	HC MgZn2-type	$a = 0,5102 \text{ nm}$ $c = 0,8532 \text{ nm}$ Zr-Zr: 0,3089 nm; Cr-Cr: 0,2551 nm; Zr-Cr: 0,2991 nm	Alosova 1964

Tableau 1.2 : Précipités de Zr observés dans l'alliage de CuCrZr [Sun 2008] [Holzwarth 2000].

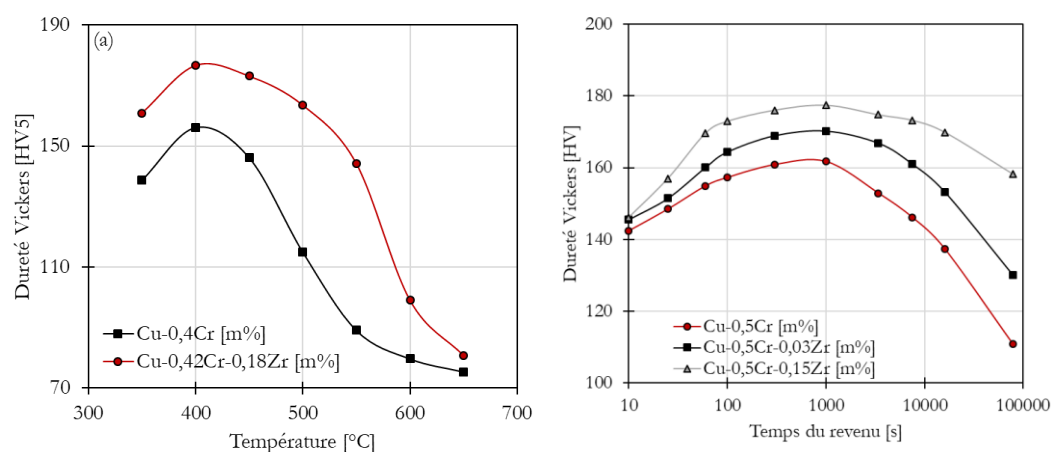


Figure 1.16 : Dureté d'alliages de Cu-Cr et Cu-Cr-Zr avec (a) revenu pendant 1h en fonction de la température (après une remise en solution à 960°C pendant 1h) [Pang 2014] et (b) revenu à 500°C en fonction du temps (après une remise en solution à 1000°C pendant 2h) [Watanabe 2008].

L'ajout de faibles quantités de zirconium à un alliage de Cu-Cr permet d'augmenter significativement les propriétés mécaniques de l'alliage (Figure 1.16).

Plusieurs études ont montré que l'ajout de zirconium à l'alliage Cu-Cr joue un rôle sur la précipitation du Cr et donc sur les propriétés mécaniques de l'alliage ([Jinshui 2018] [Chen 2019] [Li 2007]) :

- Le Cr précipite plus rapidement dans un alliage de CuCrZr que dans un alliage de CuCr [Li 2007]
- La distance moyenne entre les précipités est plus faible sur un alliage de CuCrZr que sur alliage de CuCr à iso-quantité de chrome et aux mêmes conditions de revenu ([Watanabe 2008] montre que la distance moyenne entre deux précipités passe de 42 nm pour un alliage de Cu-0.5Cr (m%) à 37 nm pour un alliage de Cu-0.5Cr-0.03Zr, la taille des précipités diminue donc également et passe de 2,6 nm à 2,2 nm avec l'ajout de Zr) [Pang 2014]), ce qui entraîne le durcissement de l'alliage observé en Figure 1.16. Cette réduction de la distance moyenne entre les précipités est expliquée par une modification de la séquence de précipitation causée par la présence de zirconium [Batawi 1990]. L'ajout de Zr permet, dans les premiers stades de la précipitation, de former la phase de chrome de structure CFC. Cette phase se décompose en phase Cr de type CC par la suite [Batra 2002].
- Plusieurs études montrent une sphéroïdisation des précipités et une homogénéisation de la précipitation de Cr dans les alliages de CuCrZr ([Pang 2014] [Batawi 1990]), comparé à un alliage de CuCr à iso-concentration de Cr.

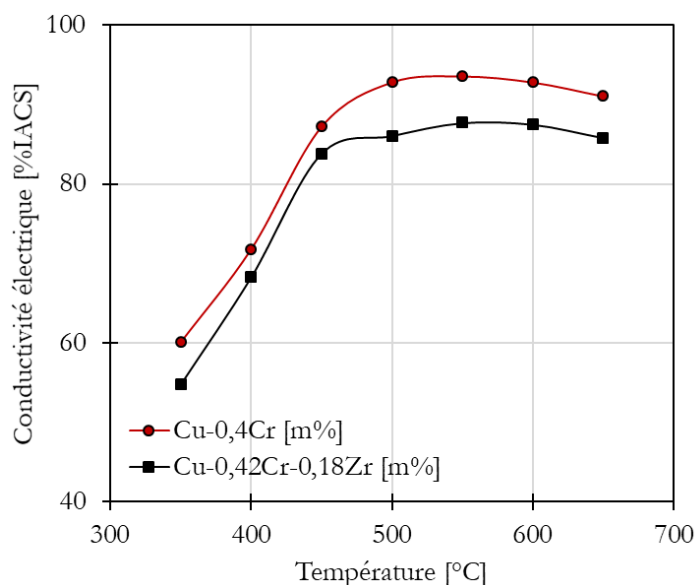


Figure 1.17 : Conductivité électrique d'alliages de Cu-Cr et Cu-Cr-Zr après un revenu de 1h en fonction de la température (après une remise en solution à 960°C pendant 1h) [Pang 2014].

Cependant, la taille et la distance moyenne entre les précipités de Cr, qui contrôle le durcissement de l'alliage reste constante indépendamment de l'augmentation de la quantité de zirconium (les précipités ont un rayon de 2,2 nm et une distance entre les précipités de 37

nm pour un Cu-0.5Cr-0.03 Zr (m%) ou un Cu-0.5Cr-0.15Zr (m%) [Watanabe 2008]). Un autre phénomène est donc en jeu. L'équipe de [Watanabe 2008] avance l'hypothèse que la précipitation préférentielle du Zr sur les dislocations pourrait diminuer le nombre de dislocations mobiles, ayant un effet sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

D'autre part, l'ajout de Zr diminue la conductivité électrique de l'alliage comme le montre la Figure 1.17.

1.3.4. Propriétés mécaniques, thermiques, électriques du CuCrZr forgé et CIC

Cette partie dresse, dans une première partie, un comparatif des propriétés mécaniques, électriques et thermiques issues de la littérature.

1.3.4.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'alliage de CuCrZr dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que la composition chimique de l'alliage, le traitement thermique ou encore du procédé de fabrication (forgé, issu de CIC).

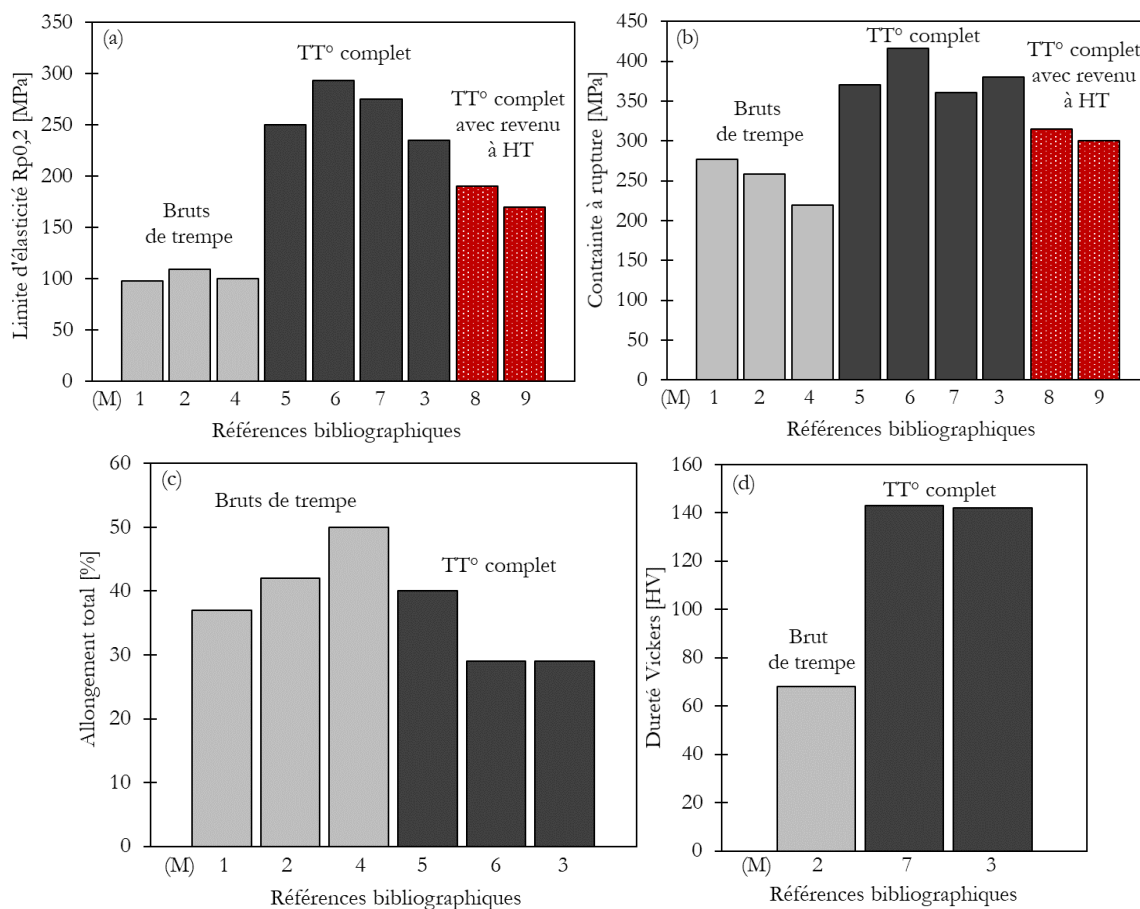


Figure 1.18 : Comparaison à 20°C des (a) limite d'élasticité, (b) contrainte à rupture, (c) allongement total et (d) dureté Vickers du CuCrZr en fonction des traitements thermiques appliqués à partir des références bibliographiques du tableau A1.1.

1.3 Le durcissement structural

La Figure 1.18 compare les propriétés de traction uniaxiale et de dureté d'alliages de CuCrZr réalisées à 20°C en fonction du type de traitement thermique réalisé (Annexe 1). Les échantillons testés dans un état brut de trempe (M1, M2, M4) ont des limites d'élasticité, de contrainte à rupture et de dureté largement inférieures aux échantillons revenus et un allongement total plus important. Le gain sur la limite d'élasticité lié au traitement thermique est estimé à 130-190 %. Les échantillons ayant subi un revenu à haute température (M8 et M9) présentent des limites d'élasticité et des contraintes à rupture inférieures à ceux revenus entre 450°C et 500°C. En effet, à 580°C, les cinétiques de précipitations et de coalescences des précipités sont bien plus rapides. Les précipités de Cr sont alors de plus grande taille et donc plus espacés les uns des autres.

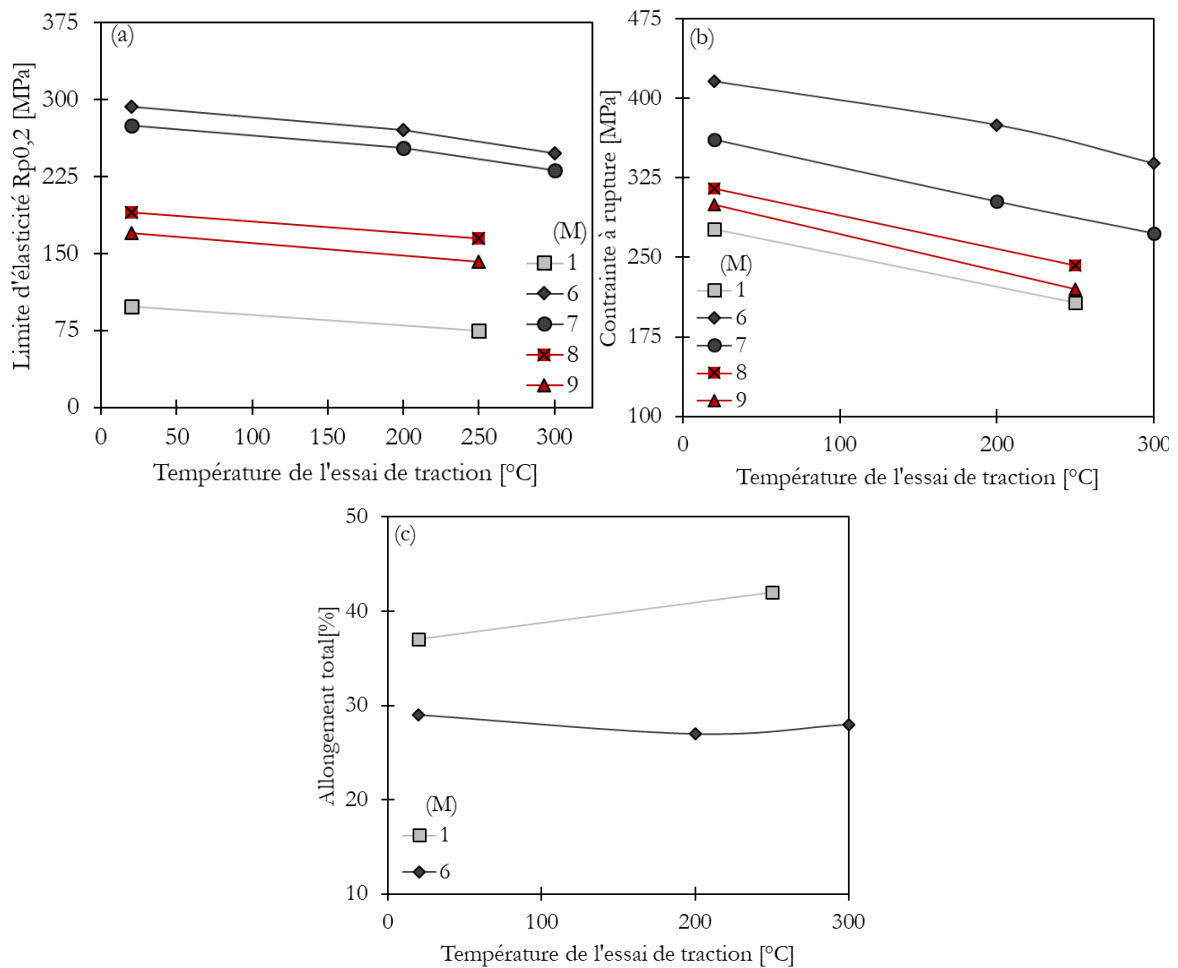


Figure 1.19 : Comparaison de la (a) limite d'élasticité, (b) contrainte à rupture, (c) allongement total du CuCrZr en fonction de la température de l'essai de traction à partir des références bibliographiques du Tableau A1.1.

La Figure 1.19 présente les évolutions de la limite d'élasticité, de la contrainte à rupture et de l'allongement total de différents échantillons en fonction de la température de l'essai de traction. Logiquement, une diminution de la limite d'élasticité et de la contrainte à rupture est observée avec l'augmentation de la température d'essai. Cette diminution des propriétés

est observée quel que soit l'état métallurgique de l'alliage (brut de trempe, revenu à 450-500°C ou revenu à 580°C). Comme à 20°C, les limites d'élasticités et de contraintes à rupture les plus élevées à 250-300°C sont observées pour les échantillons revenus à 450-500°C.

1.3.4.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique ρ_e peut être exprimée soit en MS.m^{-1} , soit par rapport à la conductivité électrique du cuivre pur à 20°C à l'état recuit, appelé %IACS et défini selon l'équation [Caron 2016] :

$$\%IACS = \frac{\rho_e}{58,0} * 100 \quad (1.19)$$

Les valeurs de conductivité électrique du CuCrZr sont présentées en Figure 1.20 en fonction des références bibliographiques listées dans le Tableau A1.2.

La conductivité électrique du CuCrZr brut de trempe est la plus basse, et vaut 24 MS.m^{-1} soit 41 %IACS. Appliquer un revenu vers 450-500°C aux échantillons permet d'augmenter leur conductivité électrique, comme annoncé dans la partie 1.3.2.3. La conductivité électrique des échantillons ainsi traités thermiquement se situe entre 45 et 51 MS.m^{-1} , soit entre 77,6 et 88 %IACS.

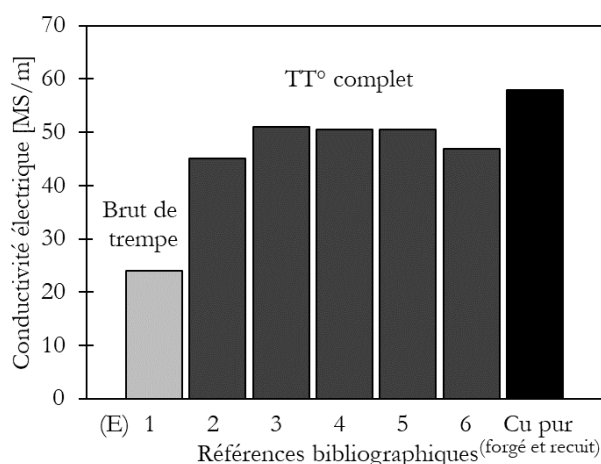


Figure 1.20 : Comparaison de la conductivité électrique à 20°C du CuCrZr en fonction des traitements thermiques (à partir de 6 références bibliographiques, voir Tableau A1.2) par rapport à celle du cuivre pur recuit.

1.3.4.3. Conductivité thermique

Les évolutions de la conductivité thermique en fonction de la température de différents matériaux (sources dans Tableau A1.3) sont présentées en Figure 1.21. L'étude de [Pintsuk 2010] (T2) reporte l'évolution de la conductivité thermique d'un même alliage de CuCrZr dans le même état métallurgique mesurée par cinq laboratoires différents. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type obtenu sur l'ensemble des résultats ; elles mettent en évidence la forte sensibilité de la conductivité thermique aux équipements de mesure (par exemple,

entre 350 à 384 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 100°C). L'étude de [Merola 2002] (T1) obtient des valeurs légèrement inférieures (336 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante).

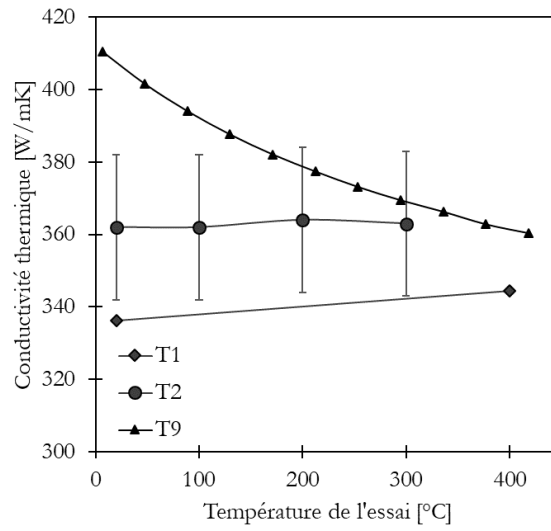


Figure 1.21 : Evolution de la conductivité thermique du CuCrZr et du Cu (T9) avec la température (références bibliographiques disponibles dans tableau A1.3)

1.4. CuCrZr par FLLP

1.4.1. Caractéristiques de la FLLP

La fusion laser sur lit de poudre est un procédé qui fait intervenir la fusion de poudre métallique au moyen d'un laser selon une trajectoire définie [Ngo 2018]. Ce procédé fait intervenir de nombreux phénomènes physiques : thermohydraulique (interaction laser/matière, formation et dynamique du bain fondu), thermométallurgique (fusion et solidification rapides) et thermomécanique (contraintes résiduelles).

1.4.1.1. Microstructures

Lors du passage du laser, la poudre va fondre et former un bain ou une piscine de fusion (Figure 1.22) [Yap 2015]. Lorsque le procédé FLLP est optimal, un capillaire de soudage peu profond est formé sous le laser [Yadroitsev 2009]. Ce dernier chauffe la partie avant du capillaire lors de son déplacement. Quelques fumées sont éjectées dans la direction normale à la surface. Le bain de fusion est animé d'un flux turbulent sous l'effet des forts gradients thermiques et de la tension de surface ; ce flux induit quelques projections de matière. Le voile des fumées peut entraîner de la poudre dans le faisceau puis l'éjecter à l'extérieur. Une partie de cette poudre peut être fondue et le reste est chassé par le flux de gaz.

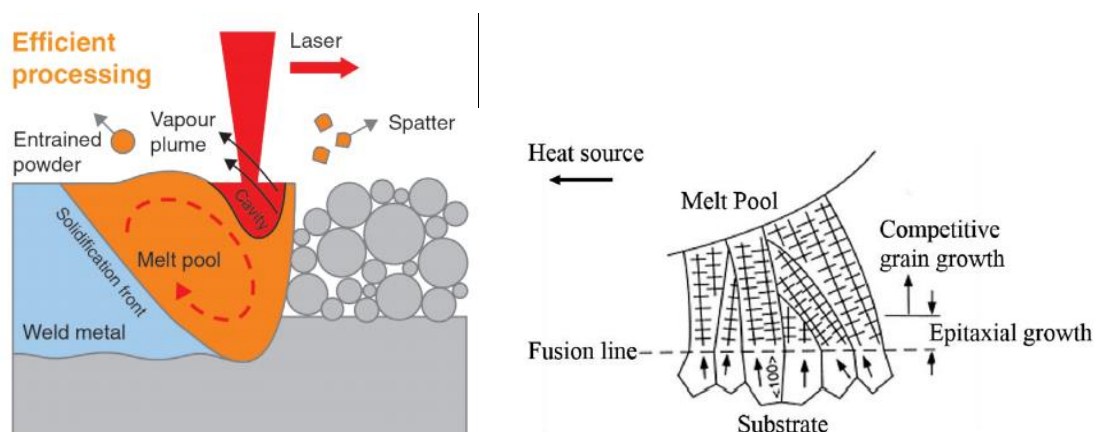


Figure 1.22 : (a) Schéma des phénomènes en jeu lors du passage du laser sur la poudre [Saunders 2019] et (b) schéma de la croissance des grains en FLLP, initialement épitaxiale puis compétitive [Zhang 2019].

Le laser, forme un bain de fusion, qui se solidifie via une croissance épitaxiale [Zhang 2019] (Figure 1.22 (b)). La croissance des structures de solidification peut avoir lieu selon un mode plan, cellulaire, dendritique colonnaire ou dendritique équiaxe avec la diminution du rapport G/R [Oliveira 2020] avec G le gradient de température, et R la vitesse de croissance du front de solidification. La vitesse de croissance du front de solidification peut être, au premier ordre, considérée équivalente à la vitesse de déplacement du laser [Liu 2017]. Le produit $G \cdot R$, exprimé en K/s , correspond à la vitesse de refroidissement et détermine la finesse de la microstructure. Plus ce produit est important, plus la taille des structures de solidification

sera petite [Thijs 2013]. Ces structures de solidification peuvent être étudiées au MET, comme le montre la Figure 1.23. Elles peuvent prendre la forme de cellules de solidification, de tailles inférieures au micromètre et dont les murs sont constitués d'une forte densité de dislocations [Wang 2016], [Gorsse 2017], [Yan 2017].

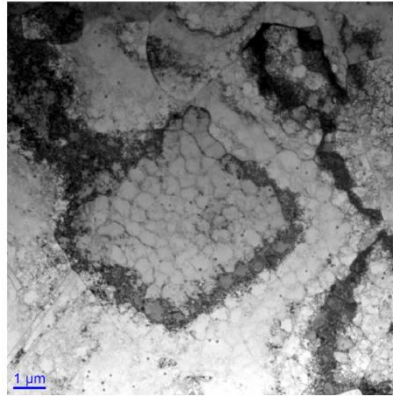


Figure 1.23 : Image MET de structures de solidification obtenues en FLLP sur du 316L par [Gorsse 2017].

La croissance compétitive des grains, de par la croissance préférentielle de certaines orientations cristallographiques dans la direction du gradient thermique, a pour effet de créer une microstructure typique des matériaux FLLP : des grains colonnaires unidirectionnels [Zhang 2019] [Andreau 2019] (voir Figure 1.24). Il est cependant possible, en jouant par exemple sur les jeux de paramètres lors de la fabrication, d'obtenir des structures isotropes en FLLP [Zhang 2019].

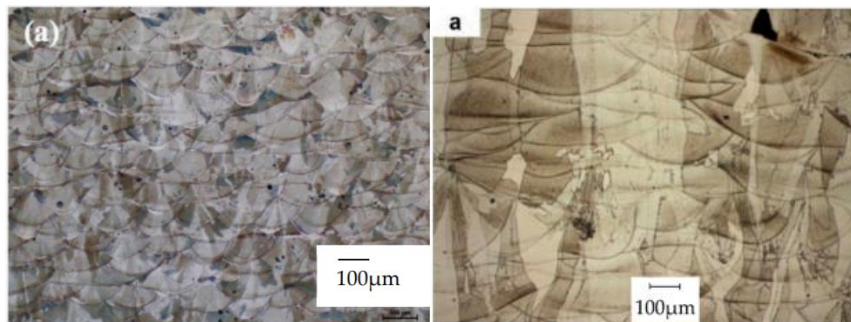


Figure 1.24 : Image optique dans la direction de fabrication de (a) 316L et (b) 17-4PH réalisés par FLLP [Zitelli 2019].

Une des difficultés du procédé FLLP est le nombre très important de paramètres (matériau, machine, procédé) pouvant influencer le bain de fusion.

1.4.1.2. Influence des paramètres

La puissance et la vitesse de déplacement du laser, le hatch, l'épaisseur de couche, la stratégie de lasage sont des paramètres facilement contrôlables qui influencent la morphologie et la dynamique du bain de fusion lors du procédé. De cela, va dépendre la densité des pièces

finales [Gorsse 2017], la morphologie des grains ou leur orientation cristalline. Il est possible de lier les paramètres du procédé à la forme des cordons de matière créés par le laser pour déterminer la plage de paramètres définissant la fenêtre du procédé (Figure 1.25).

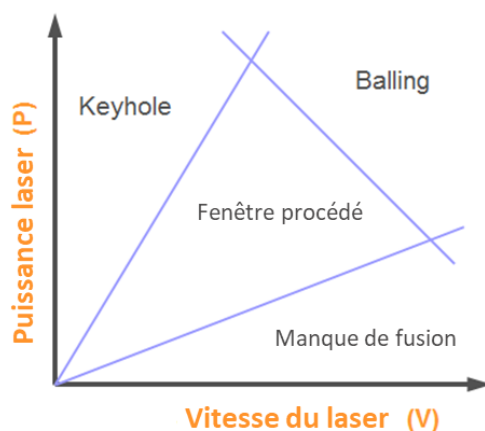


Figure 1.25 : Fenêtre du procédé en fonction de la puissance et la vitesse du laser utilisé [Saunders 2019].

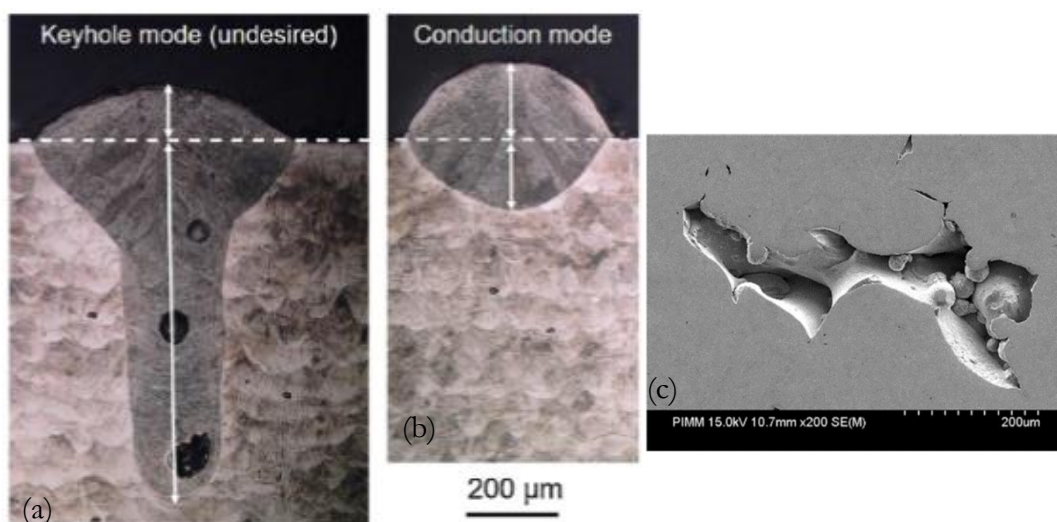


Figure 1.26 : Images optiques en coupe de mono-cordons après solidification d'un (a) bain de fusion de type « keyhole » comparé à un (b) bain de fusion souhaité en FLLP [Metelkova 2018] et (c) exemple de pore dû à un manque de fusion (acier 316L) [De Terris 2019].

Il est possible de définir quatre zones sur ce graphe Puissance-Vitesse :

- Zone de formation de « trous de serrure » dite Keyhole. Si la puissance laser est trop élevée, la forte pénétration d'énergie conduit à des capillaires de soudage profonds ; des pores peuvent se trouver piégés dans le fond de ce capillaire. On obtient un cordon de géométrie similaire à celui présenté sur la vue en coupe de la Figure 1.26 (a).
- Zone de manque de fusion. Si la vitesse de déplacement du laser est trop rapide et la puissance trop faible, certaines particules ne sont fondues que partiellement, créant des pores dans les pièces (Figure 1.26 (c)).

- Zone de stabilité du procédé ou « fenêtre du procédé ». L'énergie du laser est suffisante pour fondre toute la poudre et une partie de la couche inférieure sans pénétrer trop profondément. La densité des pièces obtenues avec ces paramètres est maximale. Un exemple de cordon formé dans une telle zone est donné en Figure 1.26 (b).
- Zone de billage (*balling* en anglais). Au-delà d'une certaine puissance et d'une certaine vitesse du laser, le bain fondu devient instable et forme des billes de matières, d'où le terme billage. Cette morphologie de cordon crée des manques de matières entre les couches et ne permet pas d'obtenir des pièces denses.

La puissance et la vitesse du laser

Aujourd'hui, les machines de FLLP sont équipées de laser Nd-YAG (*Néodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet*) de puissances variables, afin de pouvoir s'adapter au mieux à chaque alliage. La gamme de puissance disponible peut s'étendre de 100 à 1000 W pour les machines les plus puissantes. Les vitesses de lasage sont également variables et peuvent aller jusqu'à 15 m.s^{-1} [Bhavar 2014].

Il a été montré [Metelkova 2018] qu'augmenter la puissance du laser à iso-vitesse augmente de façon linéaire la profondeur du bain de fusion (Figure 1.27 (a)). Augmenter la vitesse à iso-puissance fait diminuer de manière non linéaire la profondeur du bain de fusion (Figure 1.27 (b)).

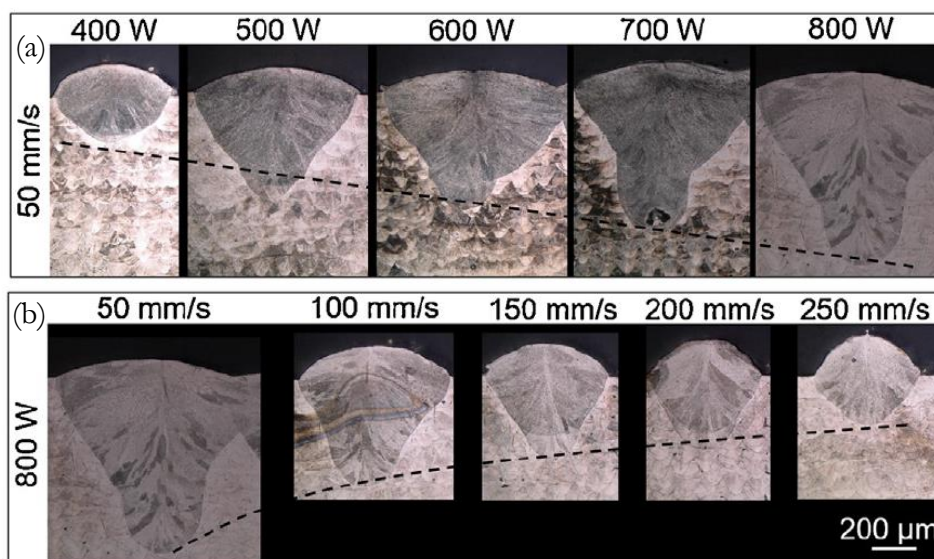


Figure 1.27 : Influence de la vitesse et de la puissance du laser sur la morphologie du bain de fusion : (a) dépendance linéaire entre la profondeur du bain de fusion et l'augmentation de la puissance laser à iso-vitesse et (b) diminution non linéaire de la profondeur du bain de fusion avec l'augmentation de la vitesse du laser à iso-puissance [Metelkova 2018].

L'écart vecteur (ou hatch) et l'épaisseur de couche

L'écart vecteur (h), également appelé *hatch*, est la distance (centre à centre) entre deux passages de laser adjacents (Figure 1.28). L'épaisseur de couche est la hauteur de poudre déposée sur le plateau de fabrication. Elle doit être choisie en fonction de l'épaisseur du

cordon de soudure que peut réaliser le laser en fonction des autres paramètres et du matériau utilisé. Cette épaisseur ne doit pas être trop importante pour que le bain de fusion traverse également une partie de la couche précédente ; ni trop petite, afin de pouvoir utiliser des poudres dont la granulométrie ne réduit pas les propriétés d'écoulement de la poudre. Elle est généralement de quelques dizaines de micromètres.

La puissance et la vitesse de déplacement du laser et les propriétés thermiques du lit, déterminent la largeur du cordon ou largeur du bain liquide (L_v). On peut alors définir un taux de recouvrement T_R [Dong 2018] :

$$h = L_v \left(1 - \frac{T_R}{100}\right) \quad (1.20)$$

$$T_R = 100 \left(1 - \frac{h}{L_v}\right) \quad (1.21)$$

Avec :

- h le hatch [mm],
- L_v la largeur du cordon [mm].

Un taux de recouvrement d'environ 50% était nécessaire pour obtenir des pièces denses en FLLP [Dong 2018].

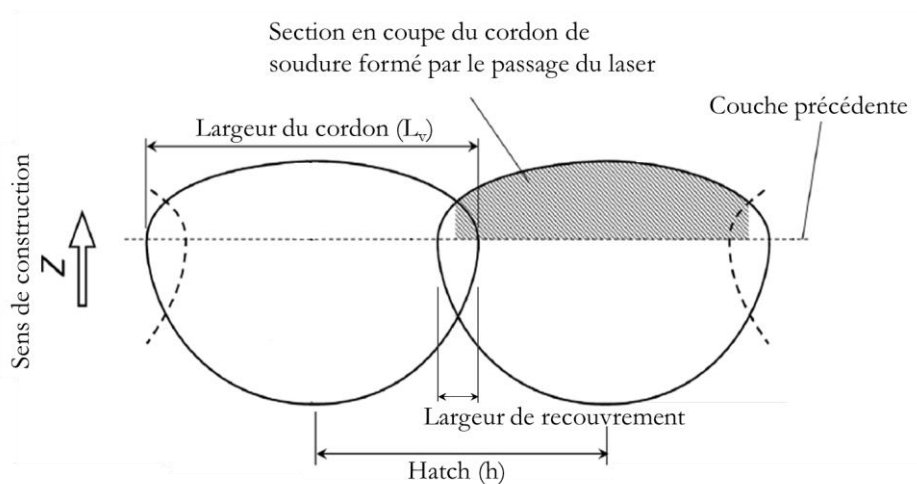


Figure 1.28 : Schéma en coupe de deux bains de fusion adjacents [Adaptée de Tang 2017].

Densité d'énergie volumique

Il est possible d'estimer la densité d'énergie volumique E_V ($J \cdot mm^{-3}$) lors du lasage à partir des différents paramètres présentés. Elle est généralement exprimée de la façon suivante [Metelkova 2018] [Gorsse 2017] :

$$E_V = \frac{P}{v * h * e_c} \quad (1.22)$$

Avec :

- P la puissance du laser [W],
- v la vitesse de déplacement du laser [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$],
- h le hatch [mm],
- e_c l'épaisseur de couche [mm].

Cette équation présente l'intérêt de ne prendre en compte que les paramètres liés au procédé. On peut alors définir la densité des pièces finales en fonction de la densité d'énergie volumique appliquée en FLLP [Koutiri 2018].

La stratégie de lasage

La stratégie de lasage est le motif que va suivre le laser pour la construction des couches successives. Les principales stratégies de lasage que l'on retrouve dans la littérature sont présentées Figure 1.29. Entre chaque couche, il peut également y avoir une rotation du motif de 90° (le motif se répète toutes les deux couches) ou de 67° (le motif se répète toutes les trois couches). Appliquer une rotation des orientations entre les couches permet de limiter l'anisotropie des propriétés mécaniques et de limiter les contraintes résiduelles des pièces finales.

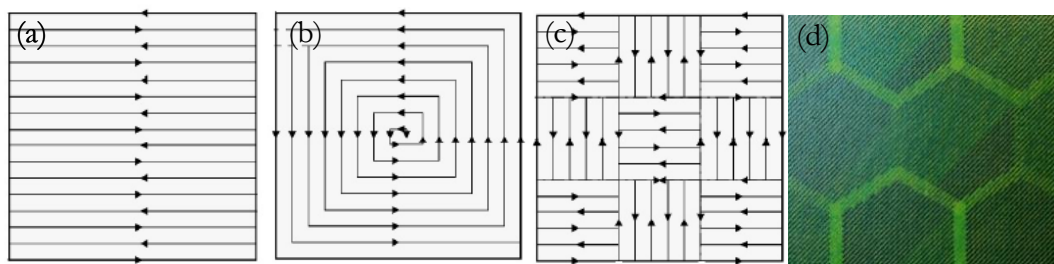


Figure 1.29 : Différentes stratégies de lasage : (a) zigzag, (b) spirale, (c) "îlot" et (d) hexagonale [Kempen 2015].

La stratégie de lasage peut avoir un impact fort sur la morphologie des grains des pièces obtenues comme l'a montré, par exemple [Zhang 2019] (Figure 1.30).

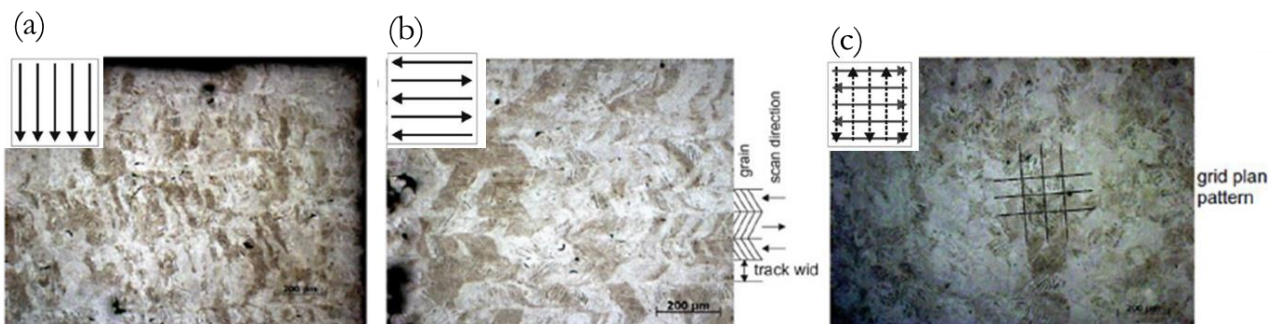


Figure 1.30 : Effet de la stratégie de lasage sur la croissance des grains en FLLP sur du Ti64 dans un plan perpendiculaire à la direction de fabrication (a) avec une stratégie unidirectionnelle, (b) en zigzag, (c) en cross section [Zhang 2019].

1.4.2. Lien entre réflectivité optique, composition chimique de la surface des particules de poudres et densité finale des pièces en FLLP

L'absorption optique peut être définie, pour un matériaux opaque tel que les métaux par [Yadroitsev 2009] :

$$A = \frac{4n}{(n + 1)^2 + m^2} \quad (1.23)$$

Avec :

- m le coefficient d'extinction,
- n l'index de réfractivité.

Les valeurs de m et n dépendent de la longueur d'onde de la radiation incidente. La réflectivité optique de la surface peut être définie par [Yadroitsev 2009] :

$$R = 1 - A \quad (1.24)$$

L'apport d'énergie au lit de poudre par le laser est conditionné, en grande partie, au fait que le faisceau soit peu réfléchi par le matériau. Les longueurs d'ondes des lasers les plus couramment utilisés aujourd'hui en FLLP sont proches de 1070 nm. La réflectivité optique du matériau à cette longueur d'onde dépend principalement de la nature de l'alliage. Les matériaux qui réfléchissent le moins le faisceau laser à cette longueur d'onde sont, par exemple, les aciers inox, du tungstène ou des alliages d'aluminium (Figure 1.31).

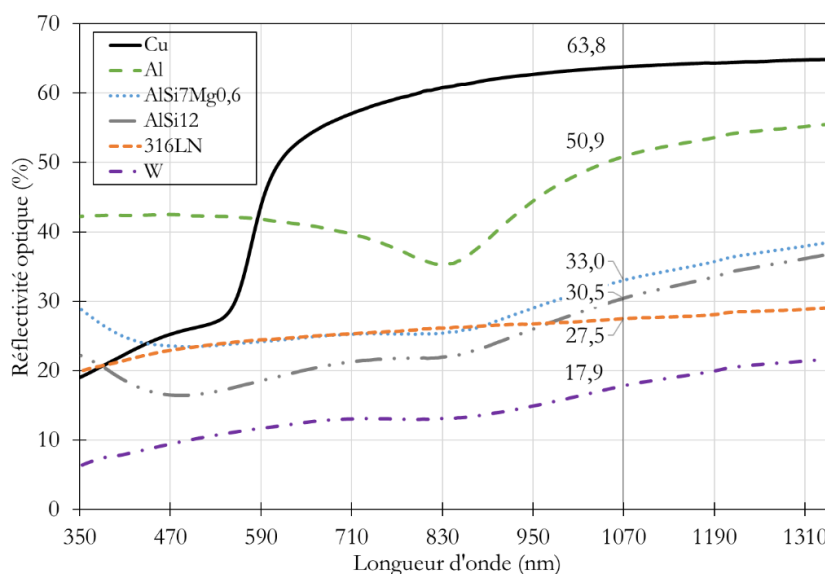


Figure 1.31 : Réflectivité optique de différents métaux sous forme de poudres en fonction de la longueur d'onde [Tissot 2019].

En revanche, le cuivre réfléchit une grande partie du faisceau laser à 1070 nm (environ 64%, Figure 1.31). Il est dès lors, difficile d'obtenir des pièces denses en cuivre ou en alliage de

cuivre faiblement allié tel que le CuCr ou le CuCrZr. Pour améliorer le procédé FLLP pour l'utilisation de tels alliages, plusieurs voies sont envisagées.

Il est possible de jouer sur les paramètres machines pour permettre au matériau de recevoir l'énergie suffisante à sa fusion. Il est, par exemple, possible d'augmenter la puissance laser de travail. Des machines permettent aujourd'hui de travailler à des puissances laser de 1 kW. Seulement, combiner de forte puissance laser de travail à une forte réflectivité optique peut conduire à un endommagement irréversible du système optique de la machine [Jadhav 2020]. Il est également possible de réduire la vitesse de déplacement du laser mais la productivité du procédé s'en voit réduite.

Une autre option est l'utilisation d'un laser de longueur d'onde plus faible, autour de 500 nm (laser vert). A cette longueur d'onde, le cuivre réfléchit beaucoup moins le laser (environ 28%, Figure 1.31). Depuis peu, Trumpf propose commercialement un laser fonctionnant à 532 nm [Wagenblast 2020].

Une dernière voie d'amélioration du procédé est la modification de la réflectivité optique du matériau à la longueur d'onde des lasers actuels (1070 nm). En effet, plusieurs études ont montré un lien entre la réduction de la réflectivité optique de cuivre ou d'alliage de cuivre via différents procédés ainsi que la diminution de la densité d'énergie volumique nécessaire à l'obtention d'une pièce dense en FLLP [Jadhav 2020; 2019; 2020; Lindström 2020]. C'est dans cette optique que les travaux de cette thèse sont menés.

1.4.2.1. Réduction de la réflectivité optique des poudres de base Cu à la longueur d'onde du laser (1070nm)

Les différentes voies permettant de réduire la réflectivité optique des poudres base Cu dans la littérature cherchent toutes à créer une couche en extrême surface des particules d'une composition différente que leurs cœurs. Cela peut être atteint par :

- Un traitement thermique à haute température sous azote ($>700^{\circ}\text{C}$), pour une poudre de CuCr. En effet, un tel traitement thermique favorise la migration du Cr à la surface des particules de poudres et permet la formation d'une couche de nitrure protectrice et peut réfléchissante. Les nitrures disparaissent pendant la FLLP et permettent d'obtenir des pièces de composition chimique identique à la poudre initiale [Jadhav 2020].
- La création d'un enrobage autour de la poudre, comme l'ont montré [Jadhav 2020] et [Lindström 2020] sur de la poudre de Cu enrobée de Sn pour former un alliage de CuSn in situ.
- L'oxydation de poudre de cuivre [Jadhav 2019]. La création d'une couche épaisse d'oxyde (100 nm) à la surface des particules de cuivre permet là encore de réduire la densité d'énergie nécessaire à l'obtention de pièces denses. Cependant, la quantité d'oxygène apportée par la couche d'oxyde augmente significativement la quantité d'oxygène mesurée sur les pièces après FLLP (plus de 2000 ppm).

Dans le cas de cette étude, nous étudions l'impact de l'oxydation des poudres sur la réflectivité optique de ces dernières. En effet, cette voie facile à mettre en place, permet d'étudier l'impact de différentes couches d'oxydes et de différentes compositions sur la réflectivité optique et sur les propriétés d'écoulement des poudres.

1.4.2.2. Oxydation et réduction de la poudre de CuCrZr

Le but de cette étude bibliographique est de déterminer dans quelles conditions la poudre de CuCrZr s'oxyde ou peut être réduite en fonction des différentes atmosphères des traitements thermiques possibles.

A température ambiante (20°C) et à l'air libre (21% d'O₂), le CuCrZr s'oxyde naturellement. Le diagramme d'Ellingham (Figure 1.32) permet de déterminer que, dans ces conditions, le cuivre s'oxyde dans un premier temps sous forme de Cu₂O, puis sous sa phase stable, en CuO. Le Cr et le Zr s'oxydent également dans ces conditions et forment du ZrO₂ et du Cr₂O₃. Les oxydes de Cr et de Zr sont bien plus stables que les oxydes de cuivre.

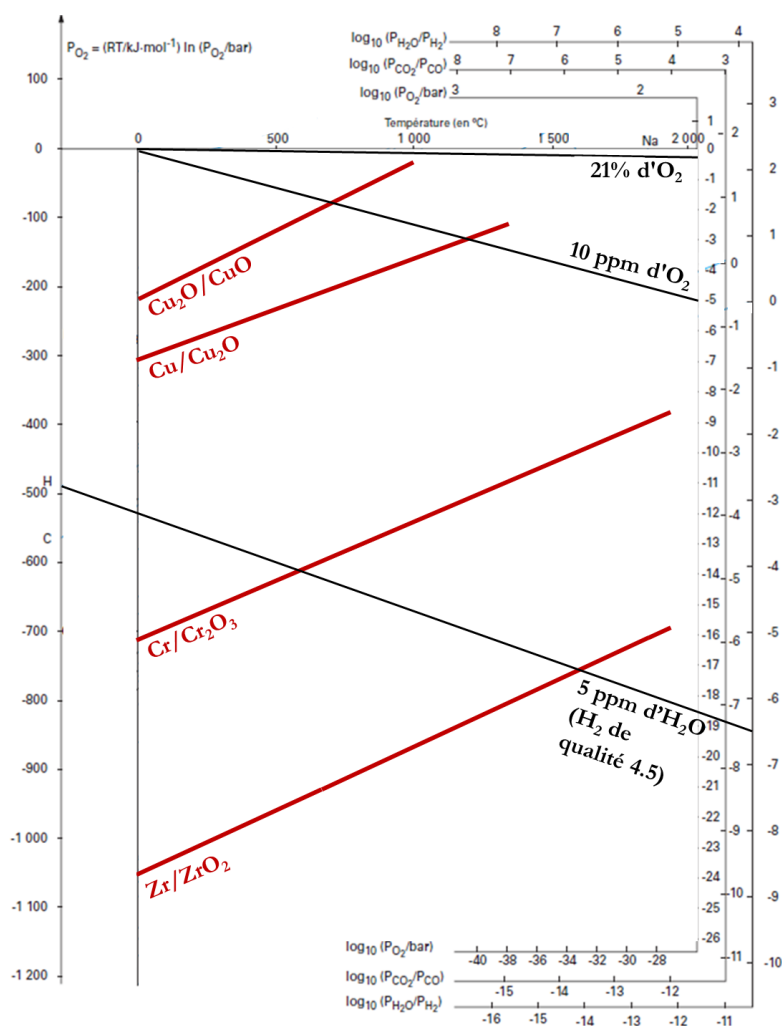


Figure 1.32 : Diagramme d'Ellingham [Adaptation de Perrot 2011].

La présence d'H₂O et de CO₂ dans l'air peut également amener à la formation d'hydroxyde de cuivre (II) (CuOH₂) [Cudennec 2003] ou de carbonate de cuivre (II) (CuCO₃) [Baklanov 2001]. Ces composés se transforment facilement, en phase solide, en CuO [Baklanov 2001] (dès 50°C pour le CuOH₂ [Cudennec 2003]).

Un traitement thermique sur la poudre de CuCrZr doit se faire à une température inférieure à 500°C pour éviter de fritter la poudre [Zhang 2009]. Il peut être réalisé sous vide primaire ou sous H₂.

Un traitement thermique sous gaz neutre (argon) permet, comme nous avons pu le mesurer en boîte à gants, d'obtenir une concentration d'oxygène de 10 ppm maximum dans l'atmosphère. Sous une telle atmosphère et pour des températures inférieures à 700°C, la phase stable du cuivre reste le CuO (Figure 1.32). Un traitement thermique sous hydrogène (de qualité 4.5, soit contenant au maximum 5 ppm d'O₂) et quel que soit la température, permet au cuivre métallique de devenir la phase stable (Figure 1.32). Sous une atmosphère d'H₂ contenant au maximum 5 ppm d'O₂, il faudrait dépasser 600°C et 1600°C pour, respectivement, désoxyder Cr₂O₃ et ZrO₂.

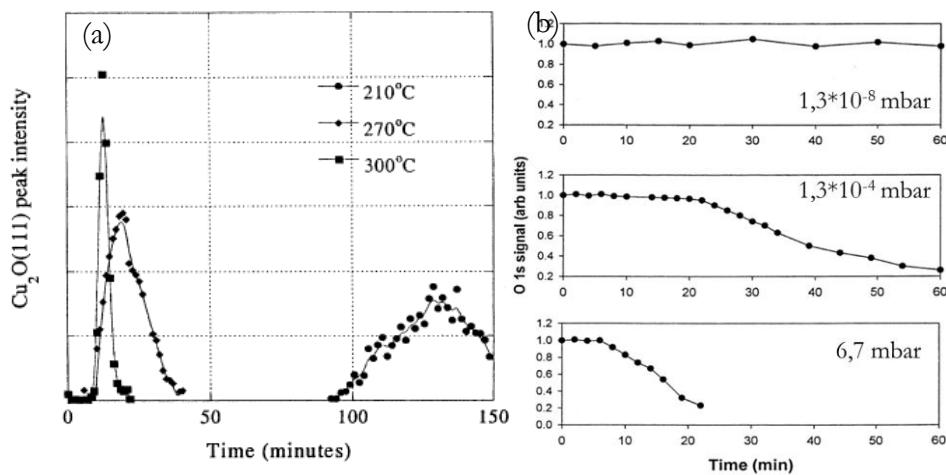


Figure 1.33 : Analyses de la cinétique de réduction de films de CuO en fonction des paramètres du traitement thermique. (a) Intensité du pic de diffraction (111) du Cu₂O en fonction de la durée et de la température du traitement thermique sous hydrogène (5% H₂/95%He à un débit de 1 cm³.min⁻¹).

L'apparition du pic indique le début de la réduction du CuO en Cu₂O puis la diminution et la disparition du pic montre la réduction du Cu₂O en Cu. (b) Variation du signal O 1s mesuré par XPS en fonction de la durée et des pressions d'H₂ utilisées lors d'un traitement thermique à 200°C [Rodriguez 2003].

Le diagramme d'Ellingham permet de montrer que, d'un point de vue théorique, la réaction de réduction du cuivre peut avoir lieu sous hydrogène. La cinétique de cette réaction va dépendre de la température et de la pression d'hydrogène appliquées lors du traitement thermique. L'étude de [Rodriguez 2003] sur des films de CuO (Figure 1.33 (a)), dont on suppose que les résultats sont extrapolables sur des particules de poudre, montre qu'une température au moins égale à 270°C permet de réduire le CuO en Cu dans un temps raisonnable (< 60 min). La Figure 1.33 (b) montre qu'à une température de 200°C, une

pression d' H_2 au moins égale à 10^{-4} mbar permet de réduire le CuO en 60 min. Une pression de l'ordre du mbar permet d'avoir une complète réduction du CuO en Cu en 20 min [Rodriguez 2003].

L'étude de [Ledford 2019] réalisée sur des poudres de Cu pur montre que le cuivre est métallique après un traitement thermique de 4h à $400^\circ C$ sous un flux d' H_2 pur.

1.4.2.3. La coulabilité

La coulabilité d'une poudre peut être définie comme son aptitude à « s'écouler librement de manière régulière et constante sous forme de particules individuelles » [Saleh 2009]. A l'inverse, une poudre ne s'écoulant pas ou difficilement est décrite comme « cohésive ». L'écoulement d'une poudre dépend à la fois des propriétés physiques de la poudre (distribution granulométrique, morphologie des particules), des propriétés physico-chimiques du matériau (composition chimique de la surface des particules, forces inter-particulaires), des conditions ambiantes d'utilisation (présence d'humidité) [Saleh 2009].

L'étude de [Jadhav 2020] a également montré qu'un enrobage de Sn sur une poudre de Cu ne modifie pas les propriétés physiques des poudres et les mesures de coulabilités ont été réalisées dans des conditions ambiantes d'utilisation identiques. Cependant, ils ont montré un lien entre la modification de la nature chimique de la couche d'extrême surface des particules de poudres (enrobage de Sn), et une amélioration des propriétés d'écoulement de cette dernière.

1.4.3. Etat de l'art de la fabrication de CuCrZr en FLLP

1.4.3.1. Compatibilité entre le matériau et le procédé

La grande réflectivité du CuCrZr et sa conductivité thermique très élevée sont des difficultés à l'utilisation de cet alliage en FLLP. La réflectivité optique de l'alliage, très importante à 1070 nm, rend le procédé peu efficace. La majorité de la puissance apportée par le faisceau laser est réfléchi et n'est donc pas disponible pour fondre le matériau. De plus, la conductivité thermique importante entraîne une dissipation très rapide de l'énergie apportée par le faisceau laser dans les parties déjà densifiées des pièces, rendant d'autant plus complexe la création d'un bain de fusion stable [Jahns 2020] [Popovich 2016].

Pour autant, plusieurs études ont montré la possibilité de produire des pièces en CuCrZr denses par fusion laser sur lit de poudre (Tableau 1.3). L'utilisation d'une puissance laser importante, d'au moins 300 W (pour une longueur d'onde du laser de 1070 nm), semble être une condition primordiale. Le Tableau 1.3 montre également que ces études utilisent des poudres et paramètres FLLP proches. Ainsi, la distribution granulométrique de la poudre utilisée est d'environ 10-45 μm ; l'épaisseur de couche utilisée varie entre 20 et 30 μm et la vitesse de déplacement du laser entre 100 et 800 $mm.s^{-1}$.

		[Uhlmann 2018]	[Buchmayr 2017]	[Wallis 2019]	[Jahns 2020]	[Ma 2020]
Paramètres de la poudre	Gaz d'atomisation	NC	NC	NC	Ar	NC
	Composition chimique [m%]	Cu-0,8Cr-0,08Zr	NC	NC	Cu-0,67Cr-0,13Zr	Cu-0,66Cr-0,43Zr
	Distribution granulométrique [μm]	20 - 50	NC	5 - 45	NC	25 - 53
	d_{50} [μm]	NC	21	21	42	27
Paramètres FLLP	Machine	SLM 250HL	EOSINT M280	EOSINT M280	EOS M290	EOSM290
	Epaisseur de couche [μm]	30	20	20	20	30
	Hatch [μm]	90	110	80	100	130
	Vitesse de déplacement du laser [mm.s^{-1}]	100 à 900	100 à 500	200 à 500	400-800	450-800
	Puissance du laser [W]	350	350 à 370	300 à 370	370	360
	Stratégie	NC	NC - une seule passe du laser	NC - Une seule passe laser	Aller-simple avec rotation de 67° entre les couches	Allers-retours avec rotation de 67° entre les couches
Densité [%]		> 99,5	>99,5	>99,9	>99,5	>99,5

Tableau 1.3 : Caractéristiques des poudres, paramètres FLLP et densités relatives maximales des pièces en CuCrZr issues de 5 références bibliographiques (NC= non communiqué).

1.4.3.2. Microstructure du CuCrZr FLLP

Microstructure à l'état brut de fabrication

Les grains sont plutôt colonnaires selon la direction de fabrication. L'équipe de [Ma 2020] montre que les grains font entre 100 et 250 μm de long pour 10 à 30 μm de large. L'étude de [Wallis 2019] montre des grains traversant plusieurs bords de fusion (Figure 1.34).

L'équipe de [Ma 2020] a montré que les échantillons de CuCrZr, obtenus ($P = 370 \text{ W}$, $v = 500 \text{ mm.s}^{-1}$, $h = 80 \mu\text{m}$ et une stratégie de lasage d'aller-retour avec rotation de 67° entre les couches), ont des grains dont l'axe $\langle 110 \rangle$ s'aligne avec la direction de fabrication (voir Figure 1.35). L'équipe de [Jahns 2020], qui utilise la même stratégie de lasage que l'équipe de Ma *et al.*, observe une croissance décalée à 40° par rapport à l'axe $\langle 100 \rangle$. Ces différentes orientations de grains montrent la sensibilité de la texturation du CuCrZr FLLP aux différences des paramètres utilisés lors de la fabrication. La modification de ces paramètres peut entraîner une histoire thermique et une dynamique du bain de fusion différentes, malgré une même stratégie de lasage utilisée à l'origine de textures cristallines différentes.

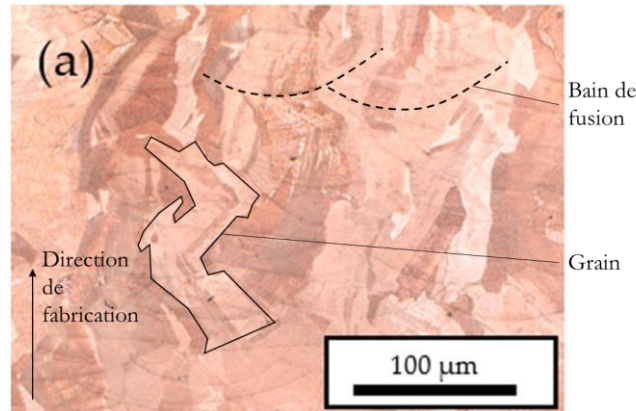


Figure 1.34 : Image optique en coupe de la microstructure du CuCrZr par FLLP brut de fabrication [Wallis 2019].

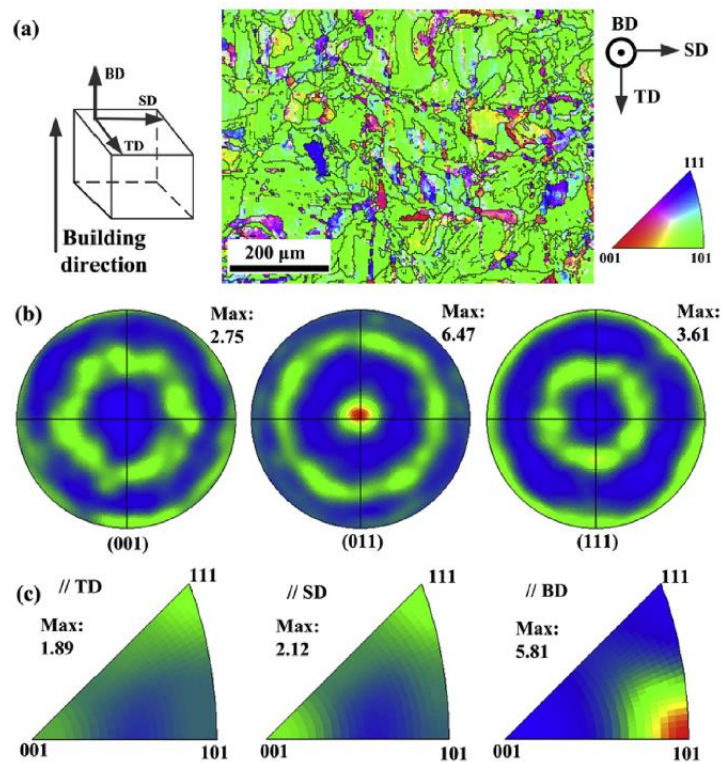


Figure 1.35 : Analyse EBSD de la surface d'un échantillon de CuCrZr brut de fabrication (fabriqué avec les paramètres suivant : $P = 370 \text{ W}$, $v = 500 \text{ mm.s}^{-1}$, $h = 80 \text{ μm}$ et une stratégie de lasage d'aller-retour avec rotation de 67° entre les couches) : (a) carte des orientations, (b) figures de pôles et (c) figures de pôles inverses [Ma 2020].

A une échelle plus fine, au sein des grains, il est possible d'observer une microstructure composée de cellules de solidification de largeur inférieure à 1 μm (Figure 1.36). Ces cellules sont certainement celles observées par [Gorsse 2017] et constituées d'un réseau de dislocations ; leur forme s'explique par une croissance épitaxiale à partir d'un même germe.

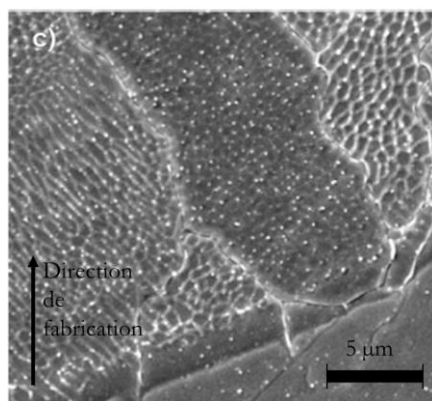


Figure 1.36 : Observation MEB de la microstructure cellulaire [Uhlmann 2016].

Les études de [Ma 2020], [Jahns 2020], [Wallis 2019] et [Buchmayr 2017], concluent à l'absence de micro-précipités de Cr ou de Zr visibles au microscope optique et au MEB, dans le CuCrZr brut de fabrication. Ces auteurs font alors l'hypothèse que le Cr est totalement en solution solide dans la matrice de cuivre à l'état brut de fabrication. L'absence d'analyses MET ne permet pas de rejeter une hypothétique présence de nano-précipités de chrome.

Ainsi, l'état initial du CuCrZr issu de FLLP est très différent de celui obtenu par forgeage ou par CIC. Les faibles vitesses de refroidissement en jeu pendant les procédés conventionnels font que le Cr est sous forme de micro-précipités (non durcissants) après fabrication. Il faut donc appliquer un traitement thermique de mise en solution, trempe et revenu pour permettre au Cr de précipiter, in fine, sous forme nanométrique. L'état initial du CuCrZr FLLP, dû aux très fortes vitesses de refroidissement (10^4 - 10^6 K.s⁻¹) en jeu pendant le procédé, semble être proche de l'état brut de trempe du CuCrZr forgé, où le Cr est en grande partie en solution solide. Il est donc possible d'envisager, l'application d'un traitement thermique complet ou l'application d'un traitement thermique constitué d'un simple revenu afin de contrôler la nano-précipitation du Cr sur le CuCrZr FLLP.

Après traitement thermique complet

L'équipe de [Wallis 2019] a appliqué un traitement thermique constitué d'une remise en solution à 950°C pendant 15 min, d'une trempe à l'eau, et d'un revenu à 450°C pendant 2 h sur du CuCrZr issu de FLLP. Les microstructures obtenues sont présentées en Figure 1.37. Aucune recristallisation des grains n'a été observée à l'issue du traitement thermique.

De nombreux micro-précipités de Cr sont visibles à l'issue du traitement thermique ; la Figure 1.37 (a, c, d et e) indique que la micro-précipitation a eu lieu pendant l'étape de remise en solution pour le CuCrZr FLLP. Dans le cas du CuCrZr forgé le matériau est composé de micro-précipités de Cr à cause du refroidissement lent des pièces pendant le procédé. En montant à 980°C le Cr et Zr sont remis en solution jusqu'à la valeur d'équilibre de cette température (environ 0,4 m% à 980°C). En FLLP, tout le Cr est en solution solide à l'état brut de fabrication, du fait du refroidissement très rapide. Le fait de monter à 980°C va entraîner une précipitation du Cr en sursaturation pour atteindre aussi la valeur d'équilibre.

Ce n'est évidemment pas ce qui est recherché pour augmenter le durcissement.

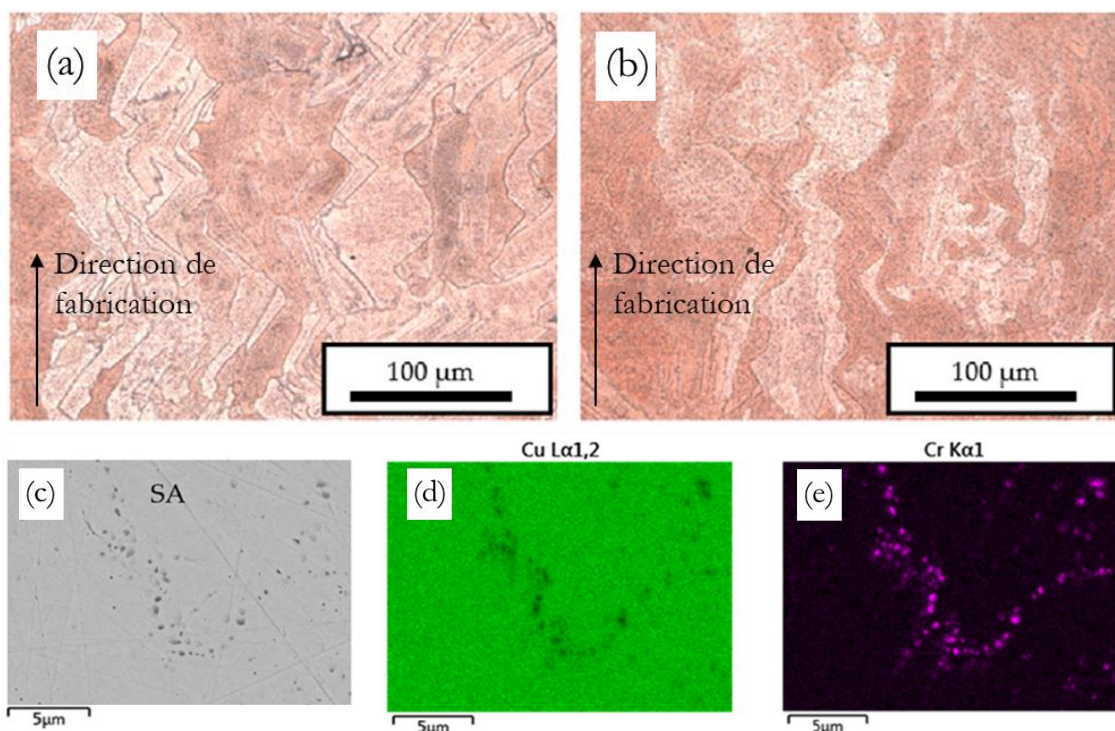


Figure 1.37 : Images optiques de la microstructure du CuCrZr par FLLP (a) après remise en solution et trempe, (b) après remise en solution, trempe et revenu, ; (c) image MEB et (d et e) cartographie EDX du CuCrZr après remise en solution et trempe (SA = Solution Annealed) [Wallis 2019].

Microstructure après traitement de simple revenu

La microstructure des échantillons de CuCrZr FLLP après traitement thermique de simple revenu est très similaire à celle brute de fabrication (Figure 1.38). Aucune recrystallisation des grains n'est observée, ni aucun micro-précipités de Cr [Wallis 2019].

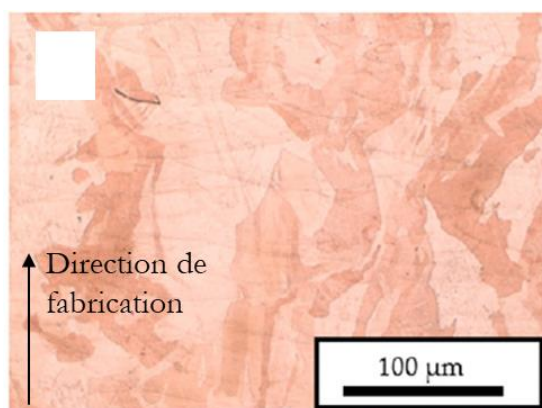


Figure 1.38 : Image optique de la microstructure du CuCrZr par FLLP après traitement thermique de simple revenu (450°C/2h) [Wallis 2019].

Ce traitement thermique permet d'obtenir de très bonnes propriétés mécaniques [Wallis 2019] (Figure 1.39). En deçà de 450°C, le traitement thermique n'atteint pas un état de pic malgré un traitement thermique de 5h. Au-delà de 500°C, un sur-revenu est observé, conduisant à une dureté dégradée, bien que la conductivité thermique soit toujours en amélioration. En revanche, pour un traitement thermique au pic, il est possible d'obtenir des valeurs de dureté Vickers proches de 200 HV, alors que les études sur du CuCrZr forgé et CIC n'obtenaient pas plus de 140 HV (voir §1.3.4.1). Cette amélioration de la dureté, tout en conservant une conductivité thermique équivalente à celle obtenue par procédés conventionnels, est très prometteuse et sera présentée plus en détail dans la partie suivante.

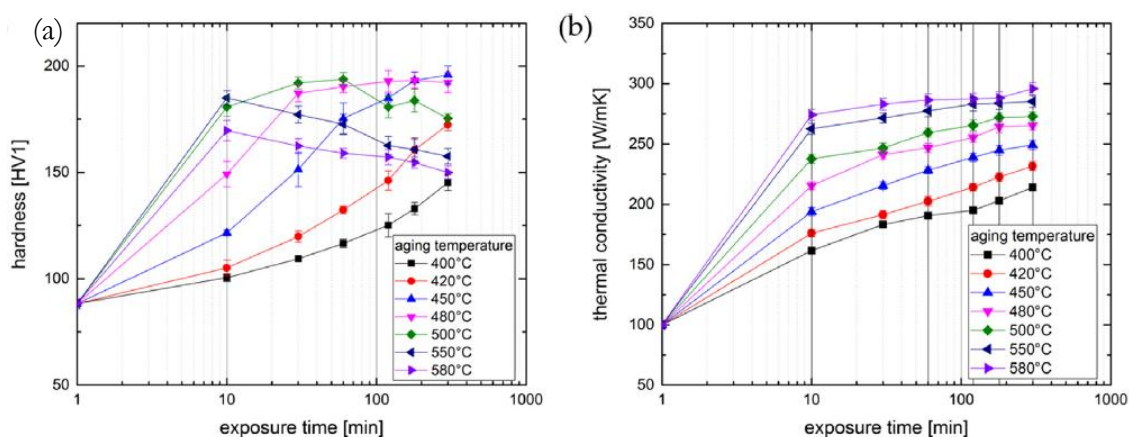


Figure 1.39 : Effet d'un simple revenu (paliers de 10 min à 300 min entre 400°C et 580°C) sur (a) la dureté et (b) la conductivité thermique d'échantillons de CuCrZr (composition exacte non connue) issus de FLLP [Wallis 2019].

1.4.3.3. Propriétés mécaniques, conductivité électrique et thermique du CuCrZr obtenu par FLLP

Les propriétés mécaniques

Obtenir un échantillon parfaitement dense en FLLP demande une très grande maîtrise du procédé et n'est pas toujours évident à atteindre. Dans les échantillons très poreux ou comportant de nombreux défauts, les pores sont des sites précurseurs à l'endommagement du matériau. En revanche, une faible quantité de pores (< 2,5 vol.%) aura peu d'influence sur la dureté et les propriétés en traction du matériau, principalement du fait de la grande ductilité du matériau [Guan 2019].

Les références bibliographiques utilisées pour comparer les propriétés mécaniques des CuCrZr forgé, CIC et FLLP sont présentées dans le Tableau A1.1.

Dureté Vickers. Différents états de CuCrZr FLLP ont été testés : bruts de fabrication ; après traitement thermique complet, c'est-à-dire comparables aux échantillons forgés, ou traités par un simple revenu. Bien que chaque équipe utilise des traitements thermiques propres et travaille avec des nuances de CuCrZr différentes, certaines tendances se dessinent (Figure 1.40). Le CuCrZr brut de FLLP a, par exemple, une dureté plus importante que le CuCrZr

brut de trempe, ce qui est probablement lié à une très grande densité de dislocations. Un simple revenu du CuCrZr FLLP permet d'obtenir des duretés extrêmement importantes, en comparaison des valeurs mesurées sur du CuCrZr forgé.

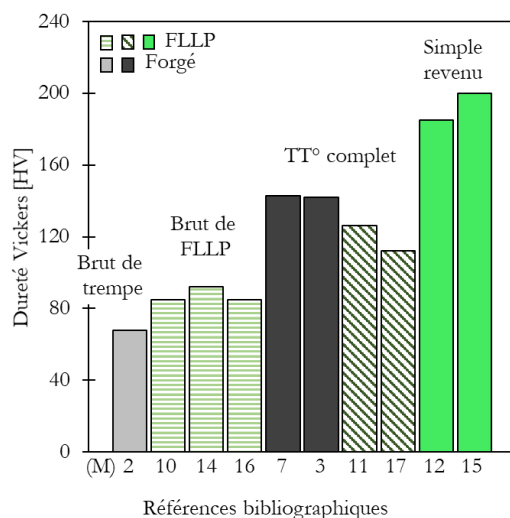


Figure 1.40 : Dureté Vickers de CuCrZr forgé et issu de FLLP en fonction des traitements thermiques comparé au CuCrZr forgé et selon différentes sources bibliographiques (Tableau A1.1).

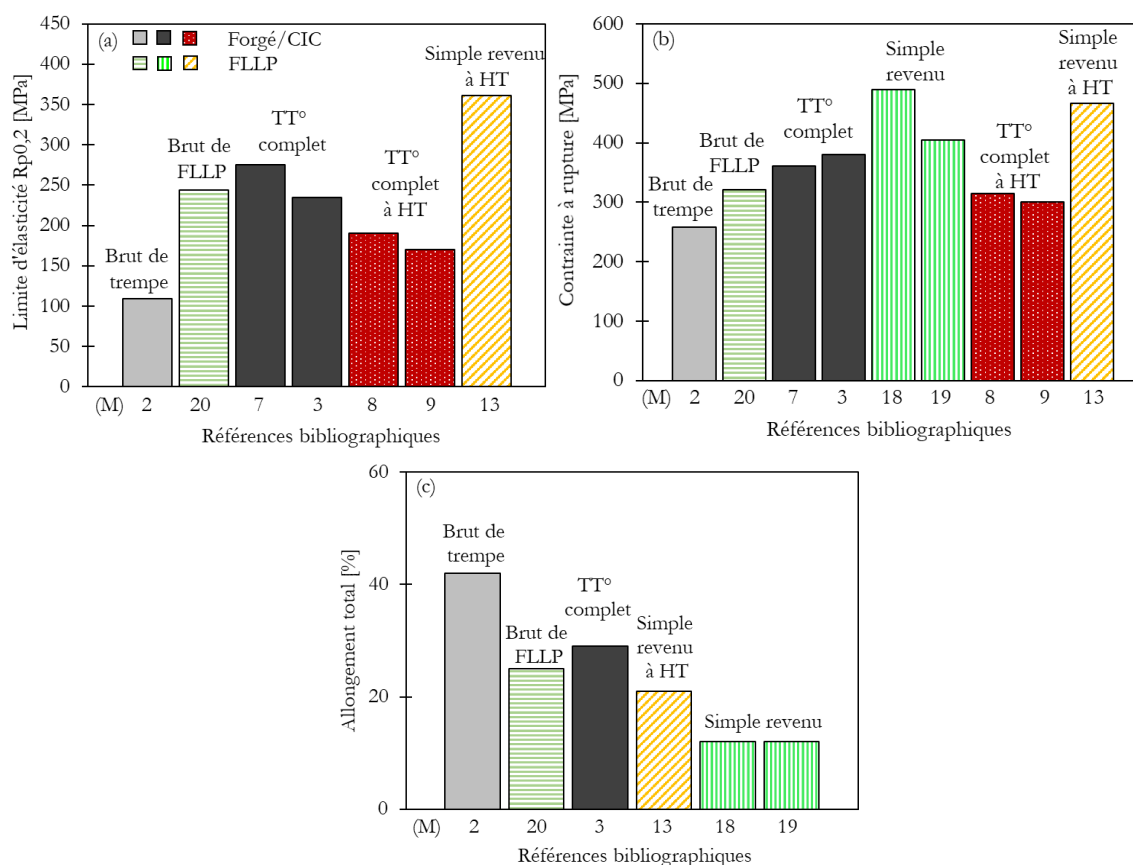


Figure 1.41 : Comparaison de la (a) limite d'élasticité, (b) contrainte à rupture, (c) allongement total de CuCrZr fabriqués par FLLP, forgeage et CIC en fonction de différents types de traitements thermiques et selon les références bibliographiques du Tableau A1.1 (essais réalisés à 20°C).

Traction. La même tendance est observée sur les propriétés de traction. Les échantillons bruts de FLLP possèdent de meilleures propriétés mécaniques que les échantillons forgés bruts de trempe (Figure 1.41). De même, le CuCrZr après simple revenu, a des propriétés mécaniques très élevées. L'équipe de [Wallis 2019] a également étudié l'effet d'un simple revenu à haute température (580°C/5h, M13), visant l'augmentation de la conductivité thermique, au détriment des propriétés mécaniques. Malgré cette température élevée, la limite d'élasticité et la contrainte à rupture restent supérieures à ce qu'il est possible d'obtenir par forgeage avec un traitement thermique complet. Pour tous les CuCrZr FLLP, l'augmentation de la limite d'élasticité observée s'accompagne d'une perte de ductilité comparé aux CuCrZr forgés (Figure 1.41 (c)). La ductilité obtenue avec le simple traitement reste néanmoins non négligeable, de l'ordre de 10%.

Conductivité électrique

Les conductivités électriques obtenues en fonction des traitements thermiques appliqués (voir Tableau A1.2) sont comparées aux valeurs obtenues sur des pièces forgées en Figure 1.42. Bien qu'il soit difficile de comparer des CuCrZr de compositions différentes et ayant subis des traitements thermiques différents, la très faible conductivité électrique obtenue par [Jahns 2020] (E1), pour du CuCrZr brut de FLLP est à noter. Cette conductivité électrique est le signe d'une grande quantité de Cr en solution solide à l'issue de la fabrication par FLLP. L'application d'un simple revenu aux pièces issues de FLLP semble offrir une conductivité électrique sensiblement plus faible qu'avec un traitement thermique complet sur des pièces forgées. Il serait intéressant de comparer ces résultats à la conductivité électrique d'une pièce issue de FLLP ayant subi un traitement thermique complet, afin de déterminer si ce résultat s'explique par le traitement thermique ou le procédé de fabrication.

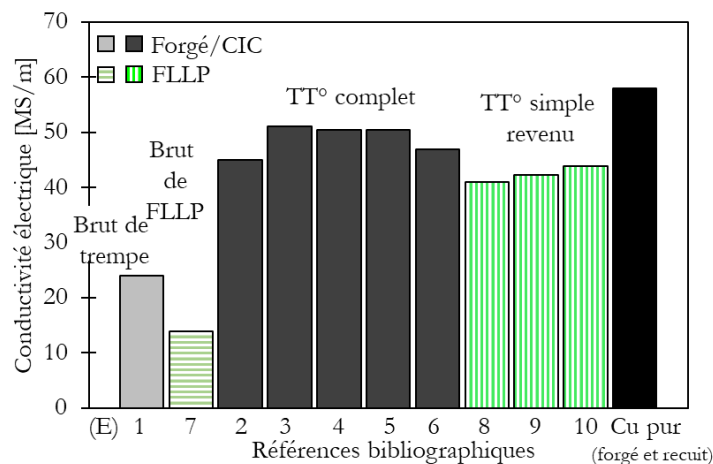


Figure 1.42 : Comparaison de la conductivité électrique de CuCrZr FLLP et forgés avec celle du Cu pur en fonction des traitements thermiques et selon les références bibliographiques du Tableau A1.2 (mesures à 20°C).

Conductivité thermique

Comme nous l'avons vu dans le §1.3.4.3., les valeurs des conductivités thermiques peuvent

présenter une incertitude importante. Les conductivités thermiques des matériaux bruts de FLLP sont très inférieures aux valeurs mesurées après traitement thermique (Figure 1.43), quel que soit celui effectué. Un simple revenu aboutit à des échantillons de plus faible conductivité thermique qu'avec un traitement thermique complet ([Buchmayr 2017] - T4, [Wallis 2019] - T6).

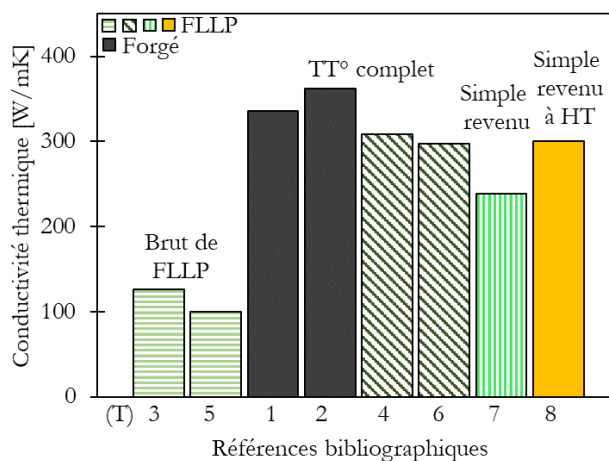


Figure 1.43 : Comparaison de la conductivité thermique de CuCrZr FLLP et forgé en fonction des traitements thermiques et selon les références bibliographiques du Tableau A1.3 (valeurs à 20°C).

Ceci suggère que le traitement thermique de simple revenu à 450°C est en partie à l'origine de la chute de la conductivité thermique, mais également électrique, observée sur le même CuCrZr FLLP ayant été traité par un traitement thermique complet et de simple revenu. En revanche, un traitement de simple revenu à haute température (580°C/5h, T8) permet d'obtenir une conductivité thermique équivalente à celle du forgé.

1.5. Synthèse

Le CuCrZr est un alliage de cuivre à durcissement structural. Ses propriétés mécaniques dépendent principalement de l'application d'un traitement thermique afin de contrôler la nano-précipitation du chrome. En effet, le Cr forme des précipités de quelques nanomètres très rapprochés les uns des autres, ce qui augmente les propriétés mécaniques et notamment la limite d'élasticité de l'alliage en permettant de bloquer le mouvement des dislocations. Dans le cas d'un alliage CuCrZr forgé, le traitement thermique qui permet de contrôler la nano-précipitation du chrome est composé d'une remise en solution à des températures allant de 950 à 1000°C pendant au maximum 2h, d'une trempe à l'eau et d'un revenu réalisé entre 450 et 500°C pendant une à plusieurs heures. Il est possible de déterminer une durée et une température permettant de maximiser les propriétés mécaniques de l'alliage. C'est ce que l'on a appelé un traitement thermique au « pic », il correspond aux conditions permettant d'obtenir des nano-précipités de tailles (ou séparés d'une distance) permettant de bloquer au mieux les dislocations. Les propriétés mécaniques qui découlent d'un tel traitement thermique dépendent de la composition chimique de l'alliage et notamment de la quantité de zirconium mais permettent d'atteindre, pour du CuCrZr forgé, des duretés de l'ordre de 140 HV, des limites d'élasticité de l'ordre de 230 - 300 MPa, des contraintes à rupture d'environ 360 - 410 MPa et des allongements à rupture de 30 à 40%. La conductivité électrique des alliages de CuCrZr revenus est comprise entre 45 et 51 MS.m⁻¹ (77 à 88 %IACS) et leur conductivité électrique varie entre 335 et 360 W.m⁻¹.K⁻¹.

Pour pouvoir fabriquer le CuCrZr par FLLP, il faut que le laser apporte suffisamment d'énergie à la matière pour quelle puisse fondre. Or, le cuivre et le CuCrZr sont très réfléchissants à la longueur d'onde du laser utilisé sur la plupart des machines (1070 nm). Des études ont montré un lien entre réduction de la réflectivité optique de la surface des particules de poudre et diminution de la densité d'énergie volumique nécessaire à l'obtention de pièces denses en cuivre ou en alliage de cuivre en FLLP. Pour permettre d'améliorer le procédé, la modification de la couche d'extrême surface par différents traitements thermiques visant à oxyder ou réduire la poudre peut être réalisé. Il est possible que de tels traitements thermiques aient également un impact sur la coulabilité de la poudre.

Plusieurs études ont cependant montré qu'il était possible de créer des pièces en CuCrZr par FLLP, du moment que la puissance du laser était suffisamment forte. Après un traitement thermique complet, les pièces ont des propriétés mécaniques, thermiques et électriques équivalentes à celles obtenus par CIC ou forgeage. Plusieurs équipes supposent que le CuCrZr brut de fabrication est dans un état équivalent à un état brut de trempe. Il est alors possible d'envisager de réaliser un traitement thermique uniquement constitué d'un simple revenu sur ces pièces. Il en découle des propriétés mécaniques, et notamment de dureté ou de contrainte à rupture largement supérieures à ce qu'il est possible d'obtenir par CIC ou forgeage, (dureté allant jusqu'à 200 HV1, limite d'élasticité de 361 MPa, contrainte à rupture de 490 MPa pour des allongement de 12%) pour des propriétés de conductivités électriques et thermiques légèrement plus faibles (41-44 MS.m⁻¹ ou 71 à 76 %IACS et 239 W.m⁻¹.K⁻¹). Il reste aujourd'hui à déterminer si le CuCrZr brut de fabrication est bien dans un état de

solution solide sursaturée et à comprendre les raisons de cette augmentation des propriétés mécaniques. La nano-précipitation de l'alliage à l'issue d'un traitement thermique de simple revenu n'est que très peu étudié dans la littérature.

Références bibliographiques

AFNOR, 2014. *Norme EN12420:2014 - Cuivre et alliages de cuivre - Pièces forgées.*

AIKIN, R.M et CHRISTODOULOU, L, 1991. The role of equiaxed particles on the yield stress of composites. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991. Vol. 25, n° 1, pp. 9-14. DOI 10.1016/0956-716X(91)90345-2.

ANDREAU, Olivier, KOUTIRI, Imade, PEYRE, Patrice, PENOT, Jean-Daniel, SAINTIER, Nicolas, PESSARD, Etienne, DE TERRIS, Thibaut, DUPUY, Corinne et BAUDIN, Thierry, 2019. Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 264, pp. 21-31. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049.

ARDELL, A J, 1985. Precipitation hardening. *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*. 1985. pp. 35.

BAKLANOV, M. R., SHAMIRYAN, D. G., TÖKEI, Zs., BEYER, G. P., CONARD, T., VANHAELEMEERSCH, S. et MAEX, K., 2001. Characterization of Cu surface cleaning by hydrogen plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2001. Vol. 19, n° 4, pp. 1201. DOI 10.1116/1.1387084.

BASTIAN, Laurent, FOUGEROLLE, Martin, BOUDIN, Stéphane et MARTINON, Jean, 2015. *Mutations économiques du secteur de l'industrie des métaux non ferreux - Rapport final*. Paris : Direction générale des entreprises. ISBN 978-2-11-138576-4.

BATAWI, E, MORRIS, D G et MORRIS, M A, 1990. Effect of small alloying additions on behaviour of rapidly solidified Cu–Cr alloys. . 1990. pp. 8.

BATRA, I S, DEY, G K, KULKARNI, U D et BANERJEE, S, 2002. Precipitation in a Cu/Cr/Zr alloy. *Materials Science and Engineering A*. 2002. pp. 5.

BHAVAR, Valmik, KATTIRE, Prakash, PATIL, Vinaykumar, KHOT, Shreyans, GUJAR, Kiran et SINGH, Rajkumar, 2014. A review on powder bed fusion technology of metal additive manufacturing. In : *Proceedings of the 4th International Conference and Exhibition on Additive Manufacturing Technologies-AM-2014, Bangalore, India*. 2014. pp. 1-2.

BUCHMAYR, Bruno, PANZL, Gerhard, WALZL, Alexander et WALLIS, Christopher, 2017. Laser Powder Bed Fusion – Materials Issues and Optimized Processing Parameters for Tool steels, AlSiMg- and CuCrZr-Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19, n° 4, pp. n/a-n/a. DOI 10.1002/adem.201600667. container-title: Advanced Engineering Materials

CARON, R.N., 2016. Copper: Alloying. In : *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. pp. B9780128035818025000. ISBN 978-0-12-803581-8.

CHBIHI, A., SAUVAGE, X. et BLAVETTE, D., 2012. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper. *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60, n° 11, pp. 4575-4585. DOI 10.1016/j.actamat.2012.01.038. container-title: Acta Materialia

CHEN, Jinshui, WANG, Junfeng, XIAO, Xiangpeng, WANG, Hang, CHEN, Huiming et YANG, Bin, 2019. Contribution of Zr to strength and grain refinement in Cu Cr Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 756, pp. 464-473. DOI 10.1016/j.msea.2019.04.053. container-title: Materials Science and Engineering: A

CHEN, Xiaobo, JIANG, Feng, LIU, Lele, HUANG, Hongfeng et SHI, Zhangzhi, 2018b. Structure and orientation relationship of new precipitates in a Cu–Cr–Zr alloy. *Materials Science and Technology*. 2018. Vol. 34, n° 3, pp. 282-288. DOI 10.1080/02670836.2017.1376428.

CLAVEL, M. et PINEAU, A., 1982. Fatigue behaviour of two nickel-base alloys I: Experimental results on low cycle fatigue, fatigue crack propagation and substructures. *Materials Science and Engineering*. 1982. Vol. 55, n° 2, pp. 157-171. DOI 10.1016/0025-5416(82)90129-X.

COPPER ALLIANCE, 1992. *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*. Variance conseil 1992. Centre d'Information du Cuivre Laitons et Alliages. ISBN B000X6AFKQ.

CUDENNEC, Yannick et LECERF, André, 2003. The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited. *Solid State Sciences*. 2003. Vol. 5, n° 11-12, pp. 1471-1474. DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009.

DE TERRIS, Thibaut, ANDREAU, Olivier, PEYRE, Patrice, ADAMSKI, Frédéric, KOUTIRI, Imade, GORNY, Cyril et DUPUY, Corinne, 2019. Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts. *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 28, pp. 802-813. DOI 10.1016/j.addma.2019.05.035.

DONG, Zhichao, LIU, Yabo, WEN, Weibin, GE, Jingran et LIANG, Jun, 2018. Effect of Hatch Spacing on Melt Pool and As-built Quality During Selective Laser Melting of Stainless Steel: Modeling and Experimental Approaches. *Materials*. 2018. Vol. 12, n° 1, pp. 50. DOI 10.3390/ma12010050.

FRANÇOIS, Dominique, PINEAU, André et ZAOUI, André, 1991. *Comportement mécanique des matériaux. vol. 1 vol. 1*. Paris : Hermès. ISBN 978-2-86601-277-9.

FRAYSSINES, P-E, GENTZBITTEL, J-M, GUILLOUD, A, BUCCI, P, SOREAU, T, FRANCOIS, N, PRIMAUX, F, HEIKKINEN, S, ZACCHIA, F, EATON, R, BARABASH, V et MITTEAU, R, 2014. CuCrZr alloy microstructure and mechanical properties after hot isostatic pressing bonding cycles. *Physica Scripta*. 2014. Vol. T159, pp. 014018. DOI 10.1088/0031-8949/2014/T159/014018.

GILLIA, Olivier, BRIOTTET, Laurent, CHU, Isabelle, LEMOINE, Patrick, RIGAL, Emmanuel et PEACOCK, Alan, 2009. Characterization of CuCrZr and CuCrZr/SS joint strength for different blanket components manufacturing conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 386-388, pp. 830-833. DOI 10.1016/j.jnucmat.2008.12.244.

GORSSE, Stéphane, HUTCHINSON, Christopher, GOUNÉ, Mohamed et BANERJEE, Rajarshi, 2017. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017. Vol. 18, n° 1, pp. 584-610. DOI 10.1080/14686996.2017.1361305.

GUAN, Pengfei, CHEN, Xiaohong, LIU, Ping, SUN, Fujia, ZHU, Chengbao, ZHOU, Honglei, FU, Shaoli, WU, Zhengpeng et ZHU, Yanbo, 2019. Effect of selective laser melting process parameters and aging heat treatment on properties of CuCrZr alloy. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, n° 11, pp. 1165c1. DOI 10.1088/2053-1591/ab4e2f. container-title: Materials Research Express

HATAKEYAMA, Masahiko, TOYAMA, Takeshi, NAGAI, Yasuyoshi, HASEGAWA, Masayuki, ELDRUP, Morten et SINGH, Bachu N., 2008. Nanostructural Evolution of Cr-rich Precipitates in a Cu-Cr-Zr Alloy During Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2008. Vol. 49, n° 3, pp. 518-521. DOI 10.2320/matertrans.MBW200736. container-title: MATERIALS TRANSACTIONS

HOLZWARTH, Uwe et STAMM, Hermann, 2000. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu-Cr-Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 279, n° 1, pp. 31-45. DOI 10.1016/S0022-3115(99)00285-8. container-title: Journal of Nuclear Materials

ISO, 2015. *Norme ISO/ASTM 52900:2015 Fabrication additive — Principes généraux — Terminologie*.

IVANOV, A.D., NIKOLAEV, A.K., KALININ, G.M. et RODIN, M.E., 2002. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 673-676. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01110-8.

JADHAV, Suraj Dinkar, DHEKNE, Pushkar Prakash, DADBAKSHI, Sasan, KRUTH, Jean-Pierre, VAN HUMBEECK, Jan et VANMEENSEL, Kim, 2020. Surface Modified Copper Alloy Powder for Reliable Laser-based Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 35, pp. 101418. DOI 10.1016/j.addma.2020.101418.

JADHAV, Suraj Dinkar, FU, Dongmei, DEPREZ, Maxim, RAMHARTER, Kristof, WILLEMS, Denise, VAN HOOREWEDER, Brecht et VANMEENSEL, Kim, 2020. Highly conductive and strong CuSn0.3 alloy processed via laser powder bed fusion starting from a tin-coated copper powder. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 36, pp. 101607.

DOI 10.1016/j.addma.2020.101607.

JADHAV, Suraj Dinkar, VLEUGELS, Jozef, KRUTH, Jean-Pierre, VAN HUMBEECK, Jan et VANMEENSEL, Kim, 2019. Mechanical and electrical properties of selective laser-melted parts produced from surface-oxidized copper powder. *Material Design & Processing Communications*. 2019. Vol. 2, n° 2. DOI 10.1002/mdp2.94.

JAHNS, Katrin, BAPPERT, Robin, BÖHLKE, Peter et KRUPP, Ulrich, 2020. Additive manufacturing of CuCr1Zr by development of a gas atomization and laser powder bed fusion routine. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107, n° 5-6, pp. 2151-2161. DOI 10.1007/s00170-020-04941-7.

JINSHUI, Chen, BIN, Yang, JUNFENG, Wang, XIANGPENG, Xiao, HUIMING, Chen et HANG, Wang, 2018. Effect of different Zr contents on properties and microstructure of Cu-Cr-Zr alloys. *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5, n° 2, pp. 026515. DOI 10.1088/2053-1591/aaabc5.

KEMPEN, Karolien, 2015. Thèse : Expanding the materials palette for Selective Laser Melting of metals. Ku Leuven – Faculty of Engineering Science.

KOUTIRI, Imade, PESSARD, Etienne, PEYRE, Patrice, AMLOU, Ouafae et DE TERRIS, Thibaut, 2018. Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts. *Journal of Materials Processing Technology*. 2018. Vol. 255, pp. 536-546. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2017.12.043.

KOVÁCS, I, LENDVAI, J, UNGAR, T, GROMA, G et LAKNER, J, 1980. Mechanical properties of AlZnMg alloys. *Acta Metallurgica*. 1980. Vol. 28, n° 12, pp. 1621-1631. DOI 10.1016/0001-6160(80)90015-2.

LAVERNE, Floriane, SEGONDS, Frédéric et DUBOIS, Patrice, 2016. Fabrication additive - Principes généraux. *Techniques de l'ingénieur*. 2016. Vol. BM7017 V2, n° 1.

LEDFORD, Christopher, ROCK, Christopher, CARRIERE, Paul, FRIGOLA, Pedro, GAMZINA, Diana et HORN, Timothy, 2019. Characteristics and Processing of Hydrogen-Treated Copper Powders for EB-PBF Additive Manufacturing. *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9, n° 19, pp. 3993. DOI 10.3390/app9193993.

LI, H, XIE, S, WU, P et MI, X, 2007. Study on improvement of conductivity of Cu-Cr-Zr alloys. *Rare Metals*. 2007. Vol. 26, n° 2, pp. 124-130. DOI 10.1016/S1001-0521(07)60171-5.

LINDSTRÖM, Viktor, LIASHENKO, Oleksii, ZWEIACKER, Kai, DEREVIANKO, Serhii, MOROZOVYCH, Vladyslav, LYASHENKO, Yuriy et LEINENBACH, Christian, 2020. Laser Powder Bed Fusion of Metal Coated Copper Powders. *Materials*. 2020. Vol. 13, n° 16, pp. 3493. DOI 10.3390/ma13163493.

- LIU, Danhua, WANG, Pinghuai, SONG, Yi, LI, Qian et CHEN, Jiming, 2015. Effect of the ITER FW Manufacturing Process on the Microstructure and Properties of a CuCrZr Alloy. *Plasma Science and Technology*. 2015. Vol. 17, n° 10, pp. 887-892. DOI 10.1088/1009-0630/17/10/13.
- LIU, Jian et TO, Albert C., 2017. Quantitative texture prediction of epitaxial columnar grains in additive manufacturing using selective laser melting. *Additive Manufacturing*. 2017. Vol. 16, pp. 58-64. DOI 10.1016/j.addma.2017.05.005.
- MA, Zhibo, ZHANG, Kaifei, REN, Zhihao, ZHANG, David Z., TAO, Guibao et XU, Haisheng, 2020. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828, n° 154350. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154350.
- MEROLA, M., ORSINI, A., VISCA, E., LIBERA, S., MORESCHI, L.F., STORAI, S., PANELLA, B., CAMPAGNOLI, E., RUSCICA, G. et BOSCO, C., 2002. Influence of the manufacturing heat cycles on the CuCrZr properties. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 677-680. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01186-8.
- METELKOVA, Jitka, 2018. On the influence of laser defocusing in Selective Laser Melting of 316L. *Additive Manufacturing*. 2018. pp. 9.
- NGO, Tuan D., KASHANI, Alireza, IMBALZANO, Gabriele, NGUYEN, Kate T.Q. et HUI, David, 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*. 2018. Vol. 143, pp. 172-196. DOI 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- NISHI, Hiroshi et ENOEDA, Mikio, 2011. Effect of HIP temperature on microstructure and low cycle fatigue strength of CuCrZr alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 417, n° 1-3, pp. 920-923. DOI 10.1016/j.jnucmat.2010.12.159.
- OLIVEIRA, J.P., LALONDE, A.D. et MA, J., 2020. Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing. *Materials & Design*. 2020. Vol. 193, pp. 108762. DOI 10.1016/j.matdes.2020.108762.
- PANG, Yong, XIA, Chengdong, WANG, Mingpu, LI, Zhou, XIAO, Zhu, WEI, Haigen, SHENG, Xiaofei, JIA, Yanlin et CHEN, Chang, 2014. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu–Cr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 582, pp. 786-792. DOI 10.1016/j.jallcom.2013.08.146.
- PERROT, Pierre, 2011. Équilibres thermodynamiques en sidérurgie - Métal – non métal. *Techniques de l'ingénieur*. 2011. pp. 14.
- PINTSUK, G., BLUMM, J., HOHENAUER, W., HULA, R. C., KOPPITZ, T., LINDIG, S., PITZER, D., ROHDE, M., SCHODERBÖCK, P., SCHUBERT, T., TIETZ, F. et

WOUTERS, O., 2010. Interlaboratory Test on Thermophysical Properties of the ITER Grade Heat Sink Material Copper–Chromium–Zirconium. *International Journal of Thermophysics*. 2010. Vol. 31, n° 11-12, pp. 2147-2158. DOI 10.1007/s10765-010-0857-y.

POPOVICH, A., SUFIAROV, V., POLOZOV, I., BORISOV, E., MASAYLO, D. et ORLOV, A., 2016. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy. *Materials Letters*. 2016. Vol. 179, n° Supplement C, pp. 38-41. DOI 10.1016/j.matlet.2016.05.064. container-title: Materials Letters

POUPEAU, Philippe, 1987. Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires. *M70 V1*. 1987. pp. 114.

QUE, ZhongPing, LEE, JeHyun, CHENG, WeiLi, HAN, SeungZeon, JUNG, HyungMin et EUH, KwangJun, 2013. Microstructure Evolution of the Cu-Cr Hypereutectic Alloys During Directional Solidification. In : *Future Information Communication Technology and Applications: ICFICE 2013*. Dordrecht : Springer Netherlands. pp. 939-947. Lecture Notes in Electrical Engineering. ISBN 978-94-007-6516-0.

REPPICH, Bernd, 1993. *Plastic deformation and fracture of materials*. Weinheim : Wiley-VCH. Materials science and technology, a comprehensive treatment / ed. by R. W. Cahn ...; Vol. 6. ISBN 978-3-527-26819-1.

RIGAL, Emmanuel, 2017. Compression isostatique à chaud. *Techniques de l'ingénieur*. 2017. N° M3310 V1.

RODRIGUEZ, José A., KIM, Jae Y., HANSON, Jonathan C., PÉREZ, Manuel et FRENKEL, Anatoly I., 2003. Reduction of CuO in H₂ : in situ time-resolved XRD studies. *Catalysis Letters*. 2003. Vol. 85, n° 3/4, pp. 247-254. DOI 10.1023/A:1022110200942.

RUSELL, Alan M. et LEE, Kok Loong, 2005. *Structure-property relations in nonferrous metals*. Hoboken, NJ : John Wiley. ISBN 978-0-471-64952-6. TA479.3 .R84 2005

RUSSELL, Kathryn C et BROWN, L.M, 1972. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system. *Acta Metallurgica*. 1972. Vol. 20, n° 7, pp. 969-974. DOI 10.1016/0001-6160(72)90091-0.

SALEH, Khashayar et GUIGON, Pierre, 2009. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés comportementales des solides divisés. *Techniques de l'ingénieur*. 2009. N° J2252 V1.

SAUNDERS, Marc, 2019. X marks the spot - find the ideal process parameters for your metal AM parts. *Renishaw*. 2019. pp. 11.

SUN, Zhidan, 2008. *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques des alliages de cuivre à durcissement structural Cu-Ni-Si et Cu-Cr-Zr: influence de la microstructure et des conditions d'utilisation*. Matériaux de Lyon.

THIJS, Lore, KEMPEN, Karolien, KRUTH, Jean-Pierre et VAN HUMBEECK, Jan, 2013. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, n° 5, pp. 1809-1819. DOI 10.1016/j.actamat.2012.11.052.

TISSOT, Nicolas, 2019. Thèse : *Amélioration du procédé LBM par nanostructuration de poudres d'aluminium*. ENI St Etienne.

TORMA, T., KOVACS-CSETENYI, E., TURMEZEY, T., UNGAR, T. et KOVACS, I., 1989. Hardening mechanisms in Al-Sc alloys. *Journal of Materials Science*. 1989. Vol. 24, n° 11, pp. 3924-3927. DOI 10.1007/BF01168955.

UHLMANN, E., TEKKAYA, A. E., KASHEVKO, V., GIES, S., REIMANN, R. et JOHN, P., 2016. Qualification of CuCr1Zr for the SLM Process. In : *Proceedings of the 7th International Conference on High Speed Forming (ICHSF 2016)*, S. 2016. pp. 173-182. container-title: Proceedings of the 7th International Conference on High Speed Forming (ICHSF 2016), S

UHLMANN, Eckart et VASY, Kashevko, 2018. Extended Qualification of CuCr1Zr for the LBM Process. In : *World PM*. 2018.

WAGENBLAST, Philipp, MYRELL, Anne, THIELMANN, Michael, SCHERBAUM, Tobias et COUPEK, Daniel, 2020. Additive manufacturing with green disk lasers. In : *Laser 3D Manufacturing VII*. San Francisco, United States : SPIE. 2020. pp. 18. ISBN 978-1-5106-3305-6.

WALLIS, Christopher et BUCHMAYR, Bruno, 2019. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744, pp. 215-223. DOI 10.1016/j.msea.2018.12.017. container-title: Materials Science and Engineering: A

WANG, L., 2016. Effect of the thermodynamic behavior of selective laser melting on the formation of in situ oxide dispersion-strengthened aluminum-based composites. . 2016.

WATANABE, Chihiro, MONZEN, Ryoichi et TAZAKI, Kazue, 2008. Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag. *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43, n° 3, pp. 813-819. DOI 10.1007/s10853-007-2159-8.

YADROITSEV, Igor, 2009. *Selective laser melting: direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders*. Saarbrücken : Lambert Acad. Publ. ISBN 978-3-8383-1794-6.

YAN, Fuyao, XIONG, Wei et FAIERSON, Eric, 2017. Grain Structure Control of Additively Manufactured Metallic Materials. *Materials*. 2017. Vol. 10, n° 11, pp. 1260. DOI 10.3390/ma10111260.

YAP, C. Y., CHUA, C. K., DONG, Z. L., LIU, Z. H., ZHANG, D. Q., LOH, L. E. et SING,

S. L., 2015. Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied Physics Reviews*. 2015. Vol. 2, n° 4, pp. 041101. DOI 10.1063/1.4935926.

ZHANG, Xing, YOCOM, Christopher J., MAO, Bo et LIAO, Yiliang, 2019. Microstructure evolution during selective laser melting of metallic materials: A review. *Journal of Laser Applications*. 2019. Vol. 31, n° 3, pp. 031201. DOI 10.2351/1.5085206.

ZHANG, Z.H., WANG, F.C., LEE, S.K., LIU, Y., CHENG, J.W. et LIANG, Y., 2009. Microstructure characteristic, mechanical properties and sintering mechanism of nanocrystalline copper obtained by SPS process. *Materials Science and Engineering: A*. 2009. Vol. 523, n° 1-2, pp. 134-138. DOI 10.1016/j.msea.2009.07.016.

ZINKLE, Steven J., 2016. Applicability of copper alloys for DEMO high heat flux components. *Physica Scripta*. 2016. Vol. 2016, n° T167, pp. 014004. DOI 10.1088/0031-8949/2015/T167/014004.

ZITELLI, FOLGARAIT, et DI SCHINO, 2019. Laser Powder Bed Fusion of Stainless Steel Grades: A Review. *Metals*. 2019. Vol. 9, n° 7, pp. 731. DOI 10.3390/met9070731.

ZOLLERN, 2020. *Sand Casting and Forging Cu Alloys*.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

2.1. Introduction	61
2.2. Matériaux de l'étude	62
2.2.1. La poudre de CuCrZr	62
2.2.2. CuCrZr forgé	62
2.3. Procédés de mise en œuvre des matériaux	64
2.3.1. CuCrZr par compression isostatique à chaud (CIC).....	64
2.3.1.1. Compaction de la poudre	64
2.3.1.2. Réalisation des ébauches des éprouvettes	65
2.3.2. Fabrication par Fusion Laser sur Lit de Poudre (FLLP).....	66
2.3.2.1. Les équipements utilisés	66
2.3.2.2. Définition des fenêtres des procédés FLLP	69
2.3.2.3. Plateaux des ébauches des éprouvettes	73
2.3.3. Traitements thermiques des pièces	73
2.4. Equipements et méthodes.....	75
2.4.1. Caractérisation de la poudre de CuCrZr.....	75
2.4.1.1. Analyse chimique globale de la poudre par IGA et ICP.....	75
2.4.1.2. Mesure de la masse volumique de la poudre par pycnométrie hélium	76
2.4.1.3. Analyses morphologiques de la poudre.....	77
2.4.1.4. Effet du traitement thermique sur la poudre de CuCrZr	80
2.4.2. Caractérisation microstructurale des échantillons	85
2.4.2.1. Microscopie optique.....	85
2.4.2.2. Microscopie électronique à balayage.....	86
2.4.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	87
2.4.3. Caractérisation physique des échantillons	88
2.4.3.1. Analyses chimiques.....	88
2.4.3.2. Analyse de la masse volumique.....	88
2.4.3.3. Comportement mécanique.....	90
2.4.3.4. Analyses thermiques.....	91

2.4.3.5. Analyses électriques	94
2.5. Synthèse	95
Références bibliographiques	97

2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes déclinaisons de l'alliage de Cuivre-Chrome-Zirconium CuCrZr utilisées dans cette étude ainsi que les différents moyens de mise en forme et de caractérisation.

Les matériaux sont présentés dans la partie 2.2. La poudre métallique de CuCrZr est utilisée comme matière première pour la réalisation des pièces par fusion laser sur lit de poudre (FLLP) et par compression isostatique à chaud (CIC). Les pièces issues de CIC et du forgeage servent de références à cette étude. En partie 2.3 sont présentées les conditions expérimentales dans lesquelles les pièces de CIC et de FLLP ont été réalisées. Ces pièces sont ensuite traitées thermiquement.

Les méthodes décrites en 2.4.1 visent à caractériser la poudre de CuCrZr, sa composition chimique, sa masse volumique, sa morphologie ou encore sa granulométrie. Le comportement de cette poudre, notamment sa réflectivité optique et ses propriétés d'écoulement, sont étudiés en fonction de la composition chimique de l'extrême surface des particules de poudres obtenues en leur appliquant différents traitements thermiques. Nous détaillons en 2.4.2 les moyens de caractérisation (microscopie optique et électronique) utilisés pour étudier la microstructure des pièces réalisées en CuCrZr avec les différents procédés de fabrication. Finalement, les méthodes de caractérisation du comportement mécanique, via des essais de traction et de dureté Vickers, du comportement thermique, via des mesures de diffusivité et de capacité thermique ainsi que du comportement électrique, via des essais de courant de Foucault, sont présentées en partie 2.4.3.

2.2. Matériaux de l'étude

Le CuCrZr étudié dans cette étude provient de plusieurs procédés de fabrication. Les échantillons issus du procédé de fusion laser sur lit de poudre seront comparés à des échantillons de référence afin de déterminer les spécificités de ce procédé. Les procédés de références choisis sont la compression isostatique à chaud (CIC) à partir de poudres métalliques et le forgeage.

2.2.1. La poudre de CuCrZr

Le lot de poudre de CuCrZr utilisé dans le cadre de cette étude a été fourni par la société TLS Technik GmbH & Co, appelée TLS dans la suite du document. Il s'agit du lot de poudre n°0194-03, le certificat matière fourni par TLS est consultable en Annexe 2. Elle est atomisée par voie gazeuse (sous azote) selon le procédé EIGA (*Electrode Induction Melting Gas Atomisation*, voir Figure 2.1) et répond aux spécifications de taille 10-45 μm . Sa composition doit être conforme à la norme EN12420:2014 [AFNOR 2014] (Tableau 2.1). La composition de la poudre fournie par TLS est reportée dans le Tableau 2.1. Les quantités de Fe et Si n'ont pas été mesurées par TLS.

La poudre a été livrée en mars 2018 dans des bidons en polyéthylène de 5 kg, non hermétiques et contenant chacun un sachet dessicant. Au CEA, les bidons ont été stockés dans une armoire sous un balayage d'azote ($0,75 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Cette poudre est utilisée pour la fabrication d'échantillons par fusion laser sur lit de poudre et par compression isostatique à chaud.

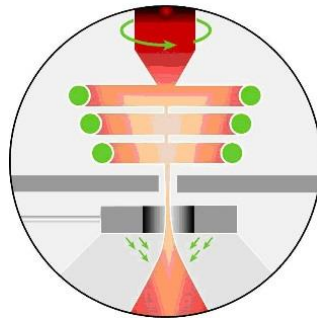


Figure 2.1 : Schéma du procédé d'atomisation EIGA. Un barreau pré-allié de CuCrZr en forme d'électrode est fondu par chauffage sans contact grâce à une bobine d'induction. Par gravité, le métal liquide s'écoule vers le bas de l'électrode où il sera atomisé par voie gazeuse. Ce procédé est idéal pour l'atomisation de poudre contenant des éléments réactifs comme le Zr dans le cas du CuCrZr [LPW Carptter Additive 2019].

2.2.2. CuCrZr forgé

Le CuCrZr obtenu par forgeage proviennent d'une plaque laminée à chaud, fournie par la société Societa Metallurgica Minotti (SMM). Le PV matière est disponible en Annexe 3. La plaque a été traitée thermiquement par une mise en solution suivie d'un revenu dont les

données sont confidentielles fournisseurs et nous sont donc inconnues. La composition chimique indiquée par le fournisseur à réception est donnée dans le Tableau 2.1 Pour plus d'informations, le certificat matière du fournisseur est disponible en Annexe 3. Des analyses chimiques complémentaires sur les quantités de fer et de silicium présents dans le CuCrZr permettront de vérifier que le matériau est conforme à la norme EN12420:2014 [AFNOR 2014].

Composition chimique [%pd]	Cu	Cr	Zr	O	Fe	Si	Autre
Poudre de CuCrZr	Bal.	0,742	0,097	0,0139	-	-	-
Plaque de CuCrZr forgée	Bal.	0,8	0,06	-	-	-	-
Norme EN12420:2014	Bal.	0,5-1,2	0,03-0,3	-	0,008	0,1	0,2 max

Tableau 2.1 : Compositions chimiques de la poudre de CuCrZr et de la plaque forgée fournies, respectivement, par TLS et SMM.

2.3. Procédés de mise en œuvre des matériaux

2.3.1. CuCrZr par compression isostatique à chaud (CIC)

2.3.1.1. Compaction de la poudre

La réalisation d'échantillons par compression isostatique à chaud (CIC) permet d'avoir un matériau de référence pour l'étude du CuCrZr par fusion laser sur lit de poudre. Pour rappel, la CIC consiste à soumettre un échantillon à de hautes pressions et températures tout en restant en phase solide sous argon. Ce procédé est utilisé pour éliminer les pores internes de pièces de fonderie, réaliser des assemblages par soudage diffusion ou compacter des poudres. Nous réaliserons un lopin de CuCrZr par CIC à partir de la poudre fournie par TLS.

La fabrication du matériau par CIC se passe comme suit. La poudre de CuCrZr est transférée dans une boîte à gants pour y être transvasée dans un conteneur en 304L de diamètre 62 mm et de hauteur 72 mm, préalablement dégraissé et étuvé. La boîte à gants permet de contrôler les teneurs en eau et en oxygène, qui restent inférieures à 100 ppm dans les deux cas. Le conteneur en rotation est tapé de manière répétée et régulière à l'aide d'une tige métallique, afin d'augmenter la densité apparente de la poudre. Une fois le conteneur rempli, le couvercle du conteneur muni d'un queusot est soudé par TIG (*Tungsten Inert Gas*). Son étanchéité est vérifiée à l'aide d'un spectromètre de masse He (modèle Phoenix 4 de Leybold) après avoir été mis sous vide par l'intermédiaire du queusot. Après vérification de l'étanchéité du conteneur, il est dégazé pendant plusieurs jours via un groupe de pompage comprenant une pompe primaire sèche et une pompe turbo-moléculaire de marque Leybold. Le niveau de vide, mesuré à l'entrée du groupe de pompage, est de l'ordre de 5.10^{-4} mbar après les 18 premières heures de pompage à l'ambiante. Le queusot est enfin fermé par pincement et soudure.

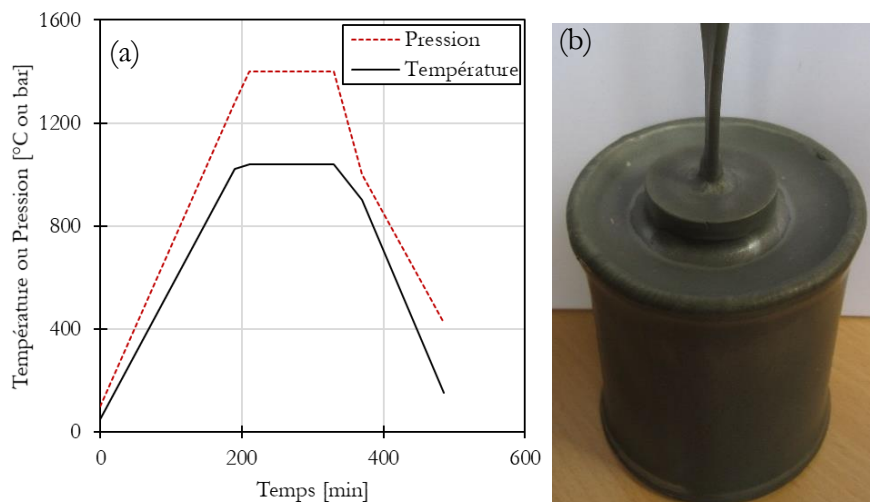


Figure 2.2 : Cycle de CIC appliqué sur la poudre de CuCrZr (a) et image du conteneur en 304L après le cycle de CIC (b).

Le conteneur est ensuite soumis à un cycle de CIC dans l'enceinte du CEA Grenoble

(Laboratoire des Composants et Assemblage). Ce cycle de CIC comprend une montée en température ($5,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et en pression ($6,2 \text{ bar}/\text{min}$) puis un palier de 2h à 1040°C et 1400 bar d'argon avant d'entamer une redescente en température ($6,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) et en pression ($10 \text{ bar}/\text{min}$ jusqu'à 1000 bar puis $5 \text{ bar}/\text{min}$ ensuite, Figure 2.2(a)). Le conteneur obtenu après densification est montré Figure 2.2(b).

2.3.1.2. Réalisation des ébauches des éprouvettes

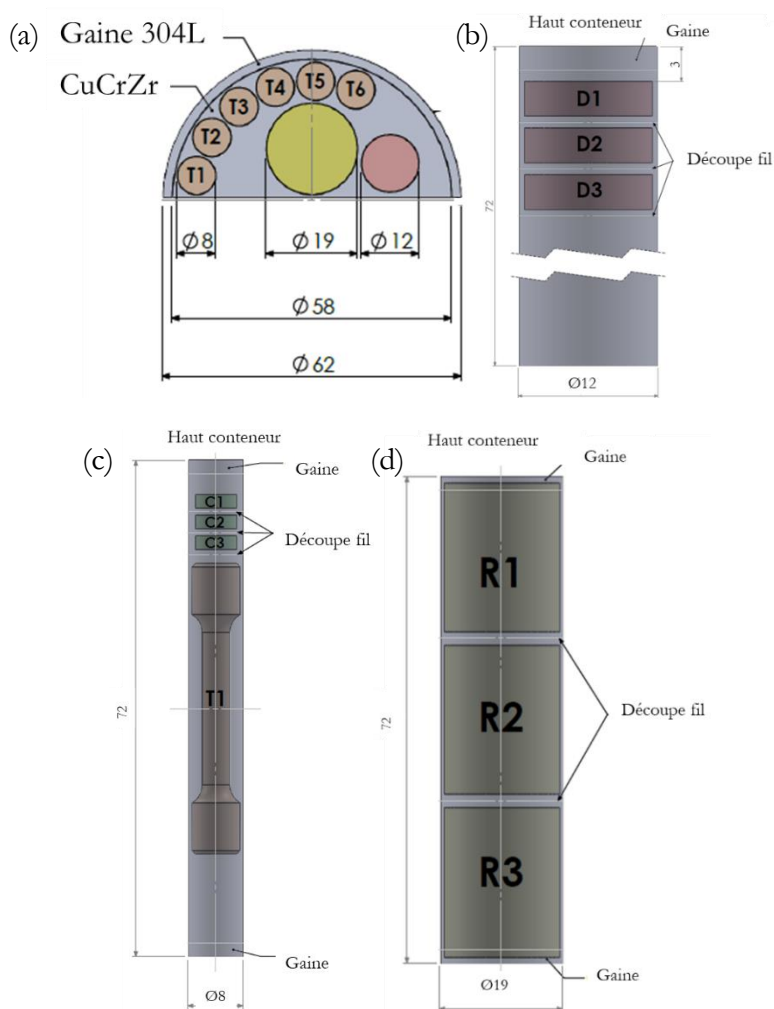


Figure 2.3 : (a) Vue du dessus des emplacements des différentes ébauches dans le demi-conteneur, (b) plan des ébauches des éprouvettes de diffusivité thermique, (c) plan des ébauches des éprouvettes de traction et des éprouvettes pour la mesure du C_p , (d) plan des ébauches des éprouvettes de conductivité électrique.

Le conteneur est traité thermiquement (voir §2.3.3) puis découpé en deux par électroérosion et repris par fraisage pour enlever 0,5 mm sur la face découpée au fil. Plusieurs ébauches sont ensuite prélevées par électroérosion (Figure 2.3 (a)) :

- 1 ébauche de diamètre 12mm et de hauteur 72 mm, dans laquelle sont prélevées les éprouvettes pour la mesure de la diffusivité thermique (Figure 2.3 (b)) ;

- 6 ébauches de diamètre 8 mm et de hauteur 72 mm, dans lesquelles sont prélevées les éprouvettes mécaniques et les éprouvettes pour la mesure du C_p (Figure 2.3 (c)) ;
- 1 ébauche de diamètre 19 mm et de hauteur 72 mm, dans laquelle sont prélevées les éprouvettes électriques (Figure 2.3 (d)).

2.3.2. Fabrication par Fusion Laser sur Lit de Poudre (FLLP)

2.3.2.1. Les équipements utilisés

La fabrication de pièces par fusion laser sur lit de poudre (FLLP) nécessite une succession de différentes étapes : création d'un fichier CAO, préparation des machines de fabrication, impression, nettoyage des machines et des plateaux puis détachement des pièces du plateau. La machine utilisée pour la fabrication de pièces par FLLP conditionne le déroulement de ces étapes. Les deux machines utilisées dans cette étude sont présentées sur la Figure 2.4. Il s'agit d'une machine ProX200 de 3D Systems, appelée simplement ProX200 (Figure 2.4 (a)) et d'une machine FS271 de Prodways-Farsoon, appelée FS271 dans la suite (Figure 2.4 (b)). La machine ProX200 était la seule machine disponible au début de cette étude. Sa puissance laser est faible (270W, Tableau 2.2). Lorsqu'il y a eu la possibilité d'utiliser la machine FS271 de puissance laser plus importante (480W), nous avons fait le choix de réaliser également des pièces sur cette deuxième machine.

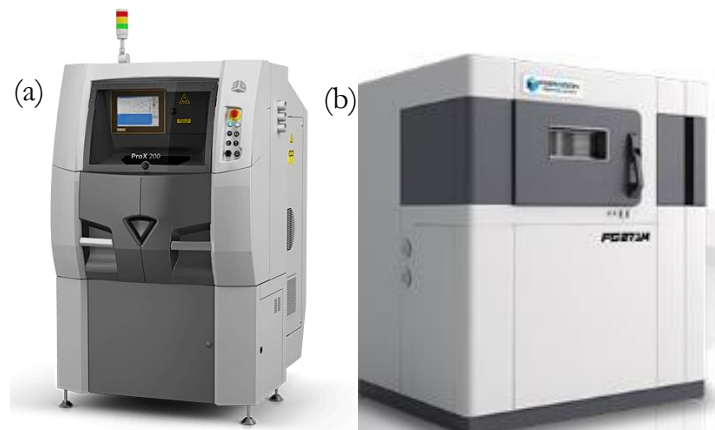


Figure 2.4 : Machines de fusion laser sur lit de poudre utilisées dans cette étude : ProX200 de 3D Systems (a), FS271 de Prodways-Farsoon (b).

Création du fichier CAO

Dans le cas de la Prox200, les pièces fabriquées sont suffisamment simples (des cubes) pour que la création du fichier CAO se fasse intégralement sur le logiciel Manufacturing de 3D Systems. Concernant la création des fichiers CAO pour la FS271, les pièces sont dessinées sur le logiciel Magics 23.0 puis retravaillées sur le logiciel BuildStar.

Fabrication des pièces

Dans un premier temps, la poudre est transférée de la boîte à gants aux machines. Dans le

cas de la ProX200, le transfert se fait via un sac Lactalène. Ce sac permet de maintenir l'atmosphère protectrice de la boîte à gants (<100 ppm) pendant le transfert. La poudre est ensuite transvasée manuellement dans le bac d'alimentation de poudre de la machine (Figure 2.5 (a)). Pour la FS271, la poudre est sortie de la boîte à gants dans son contenant en Polyéthylène non hermétique puis introduite immédiatement dans la machine. Un balayage d'azote est appliqué afin de faire redescendre le niveau d'O₂ à 200ppm. Une fois ce taux atteint, les bidons sont ouverts et la poudre est placée dans le bac d'alimentation de poudre grâce à un système de gants, identique à ceux des boîtes à gants, pour travailler sous atmosphère protectrice (Figure 2.5 (b)). La ProX200 permet donc de mieux contrôler le niveau d'O₂ que la FS271 pendant le procédé et permet ainsi de mieux limiter l'oxydation du CuCrZr.

Après le transfert de la poudre et du fichier CAO dans la machine, la fabrication peut alors commencer.

Sur la ProX200, un bac d'alimentation de poudre, soutenu par un piston, monte d'une hauteur trois fois supérieure à la hauteur du lit de poudre voulue. Le plateau de fabrication, lui aussi soutenu par un piston, descend de 2,3 fois la hauteur du lit de poudre. Le rouleau peut alors venir étaler la poudre du bac d'alimentation sur le plateau de fabrication. Cet excédent est collecté dans le bac de récupération. Le plateau est relevé à la hauteur du lit de poudre souhaitée, le rouleau revient ensuite en position initiale permettant de tasser la poudre, augmentant ainsi la densité du lit de poudre (voir Figure 2.5(a)).

La FS271 est constituée d'éléments légèrement différents. Le bac d'alimentation de poudre monte de 1,7 fois la hauteur du lit de poudre souhaitée, le plateau descend de la hauteur du lit de poudre. Une racle en silicone vient ensuite prélever la poudre du bac de poudre et l'étale sur le plateau de fabrication. L'excédent de poudre est collecté dans un bac de récupération se situant sous la position initiale de la racle (voir Figure 2.5(b)). La poudre est moins tassée que sur la ProX200.

Pendant toute la durée de la fabrication, un balayage d'argon ou d'azote proche de la poudre permet de maintenir le taux d'O₂ le plus bas possible. Un capteur en hauteur permet de contrôler ce niveau et de le maintenir en deçà de 200.

Les caractéristiques importantes de ces deux machines sont listées dans le Tableau 2.2.

	ProX200	FS271
Longueur d'onde des lasers [nm]	1064	1064
Dimensions x*y du plateau de fabrication [mm*mm]	120*120	270*270
Atmosphère	Argon	Azote
Puissance max du laser [W]	271	480
Vitesse max [m/s]	2,5	15
Diamètre du spot laser [µm]	70	130
Système d'étalement de la poudre	Rouleau à revêtement dur	Racle silicone

Tableau 2.2 : Caractéristiques techniques de la ProX200 et de la FS271.

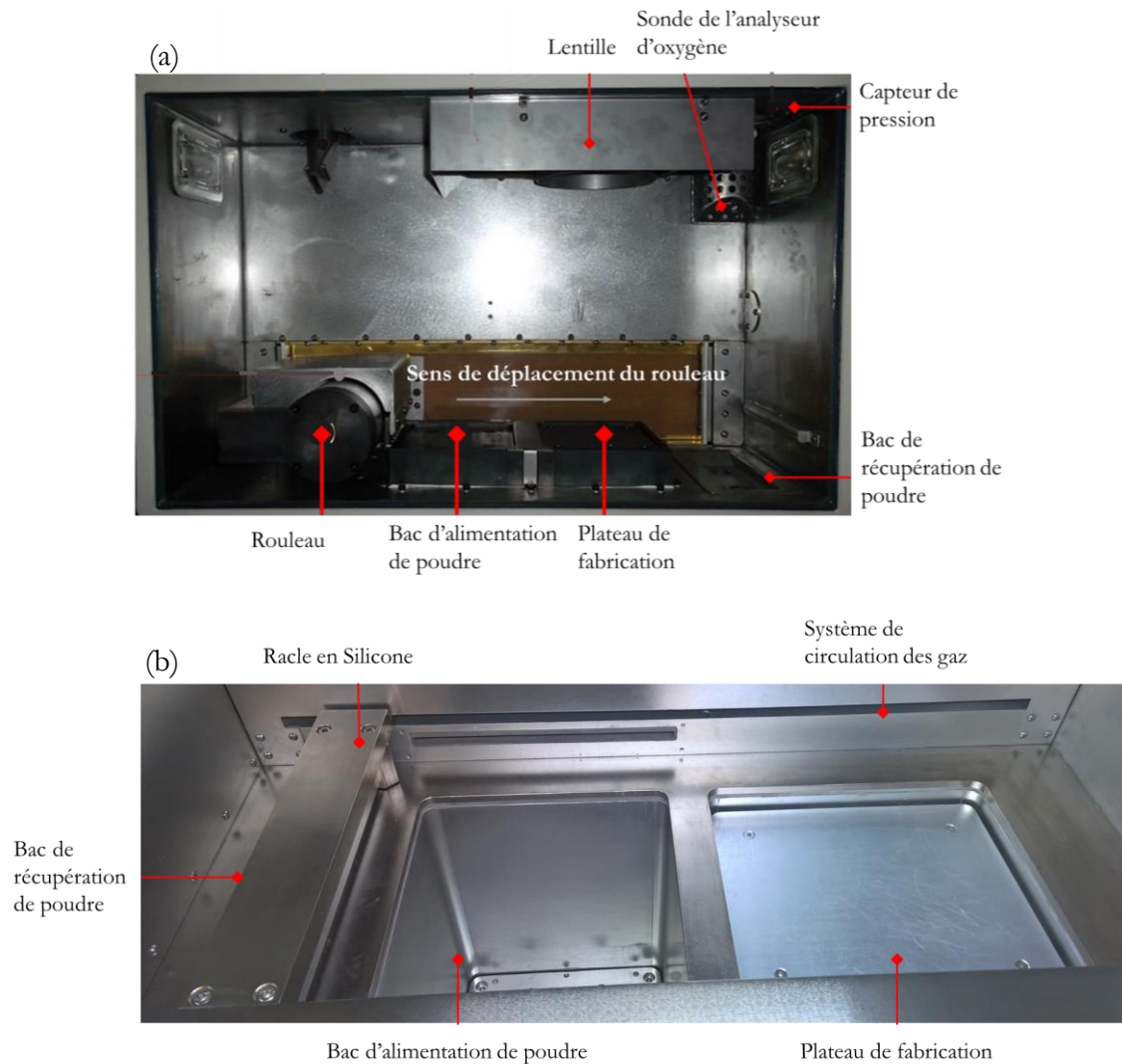


Figure 2.5 : Photo de l'intérieur de la ProX200 (a) et de la FS 271 (b) avec le détail des différents organes qui les composent.

Récupération de la poudre

Une fois la fabrication terminée, la poudre non utilisée, présente dans le bac d'alimentation est stockée d'un côté ; la poudre déversée dans le bac de récupération ou présente sur le plateau de fabrication est collectée indépendamment. Seule la poudre non utilisée est récupérée pour une nouvelle fabrication. La qualité de la poudre, sa granulométrie ou sa composition, en particulier sa teneur en oxygène, peuvent évoluer après plusieurs cycles d'utilisation [Cordova 2019], du fait des interactions avec le laser et des transferts hors machine. Dans un souci de répétabilité des expériences, nous avons fait le choix de ne pas réutiliser cette poudre-là. Nous utilisons systématiquement de la poudre neuve pour toutes nos fabrications.

Décrochage des pièces

Le plateau de fabrication est retiré de la machine avec la ou les pièces soudées dessus.

Pour la machine ProX200, les pièces peuvent être facilement détachées du plateau de fabrication grâce à la construction préalable des supports, dont la géométrie a été spécialement conçue pour cela. Plus précisément, le plateau est maintenu dans un étau. Les pièces (des cubes), étant maintenus dans une pince multiprise, un mouvement de rotation de la pince permet de détacher les pièces.

Les échantillons réalisés sur la FS271 sont quant à eux, soit prélevés comme indiqué précédemment, pour le plateau de l'étude paramétrique (voir §2.3.2.2), soit découpés à la scie pour les éprouvettes mécaniques, thermiques et électriques. La découpe s'effectue dans les supports.

2.3.2.2. Définition des fenêtres des procédés FLLP

Le procédé FLLP fait intervenir un grand nombre de paramètres. Afin d'obtenir des pièces denses et exemptes de défauts, il est nécessaire de déterminer la fenêtre du procédé (Chapitre 1.4.1.2.) pour chaque couple poudre-machine. Cette fenêtre correspond à un domaine de variation des paramètres permettant de maximiser la densité relative des pièces. Parmi l'ensemble des paramètres influant sur le procédé certains sont fixés car ils n'ont que peu d'impact sur la densité finale des pièces (stratégie de lasage, matériau du plateau de construction) et d'autres sont étudiés pour déterminer la fenêtre du procédé sur chacune des machines.

Paramètres fixés

La stratégie de lasage joue principalement sur la microstructure finale des pièces (Chapitre 1.4.1.2.) et non sur leur densité. Nous avons donc choisi de fixer ce paramètre. La stratégie choisie est une stratégie de lasage bi-directionnelle aussi appelée zig-zag. Le laser fait des allers-retours sur l'intégralité de la surface de la pièce. Après chaque couche, une rotation du motif de 90° est réalisée, comme le montre la Figure 2.6. Les allers-retours du laser permettent d'avoir une histoire thermique plus homogène dans les pièces que des allers-simples du laser et la rotation entre les couches permet entre autre de limiter les contraintes résiduelles dans les pièces finales. Les déplacements du laser sont parallèles aux bords des cubes sur la ProX200 et orientés à 45° par rapport à ces bords sur la FS271 (il n'a pas été possible d'orienter de manière identique le déplacement du laser sur les deux machines).

Les matériaux utilisés pour les plateaux ont également été fixés. A défaut d'avoir pu construire sur des plateaux cuivre (voir Chapitre 3.3.1.), nous avons choisi de construire les pièces sur des plateaux disponibles sur les machines du laboratoire, soit en 316L sur la ProX200 et en Acier C45 sur la FS271.

La hauteur du lit de poudre a été fixée afin de simplifier l'étude paramétrique. La valeur choisie est de $30\ \mu\text{m}$. Cette valeur correspond à l'épaisseur permettant d'avoir une particule de poudre en moyenne sur l'épaisseur du lit de poudre. Elle est utilisée dans la majorité des études sur le CuCrZr réalisées par FLLP connues à ce jour (voir tableau 1.3).

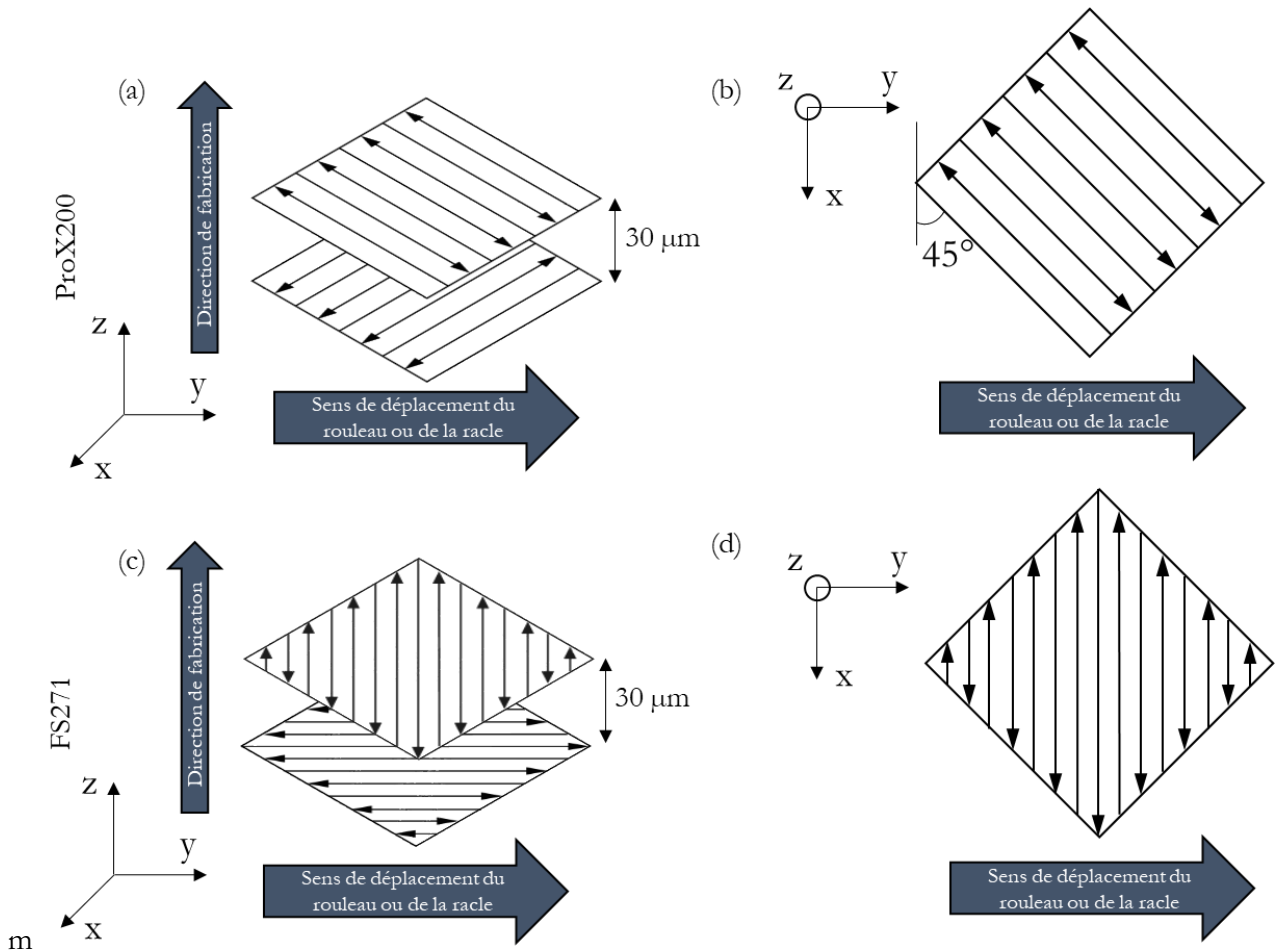


Figure 2.6 : Schémas de la stratégie de lasage utilisée sur la ProX200 : (a et b) le zig-zag avec rotation de 90° entre les couches ; la direction du laser sur la première couche est orientée à 45° par rapport à l'axe X et sur la FS271 : (c et d) le zig-zag avec rotation de 90° entre les couches ; la direction du laser sur la première couche est orientée selon l'axe X.

Paramètres étudiés

Les paramètres dont l'influence est étudiée sont : vitesse de déplacement et puissance du laser, distance entre cordons adjacents (écart-vecteur). La plage des variations de ces paramètres est donnée dans le Tableau 2.3.

	ProX200	FS271
Vitesse de déplacement du laser [mm/s]	160 à 400	200 à 700
Puissance du laser [W]	150 à 270	360 à 480
Ecart-vecteur [μm]	60 à 100	100 à 120
Plage de densité d'énergie volumique étudiée [$\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$] calculé avec l'équation (1.22)	200 - 703	143 - 667

Tableau 2.3 : Plage des paramètres étudiés sur les machines ProX200 et FS271.

Etude paramétrique

L'étude paramétrique est menée afin de définir la plage de variation des paramètres

permettant la construction de cubes de taille $10*10*10 \text{ mm}^3$, de densité relative élevée. Pour ce faire, deux jeux de paramètres différents doivent être déterminés :

- Construction des supports. Les plateaux n'étant pas en cuivre, une zone d'interdiffusion des différents éléments ne permet pas de construire les pièces directement sur le plateau et demande l'utilisation d'un jeu de paramètres spécifiques.
- Construction de cubes.

Dans le cadre de cette étude, nous fixons comme objectif une densité supérieure à 99%. La mesure de cette densité est détaillée dans la partie 2.4.3.2.

Construire un grand nombre de cubes pour balayer l'intégralité des combinaisons (P, V, h) possibles est coûteux en temps et en matière première. Cette méthode n'est pas toujours adaptée en FLLP. Des défauts dus à une mauvaise combinaison sur un cube peuvent impacter indirectement la construction et donc la densité des cubes voisins. La méthode choisie pour déterminer la fenêtre de procédé consiste en deux étapes : la construction de murs puis de cubes.

Cette étude a été menée sur la machine ProX200, seule disponible au début de l'étude. L'arrivée de la FS271 et la possibilité d'expérimenter la construction d'échantillons avec des puissances plus importantes nous a conduit à réaliser également une étude sur cette machine. Cependant, seule l'étape de la construction des cubes a été réalisée, les paramètres (P,V,h) étudiés provenant d'une extrapolation des résultats obtenus sur la ProX200.

La construction de murs est la première étape. Les murs correspondent à un empilement de mono-cordons sur une hauteur de 5 millimètres, soit 167 couches de $30 \mu\text{m}$. Ils font entre 5 et 10 mm de long et sont espacés d'un millimètre minimum, comme le montre la Figure 2.7.

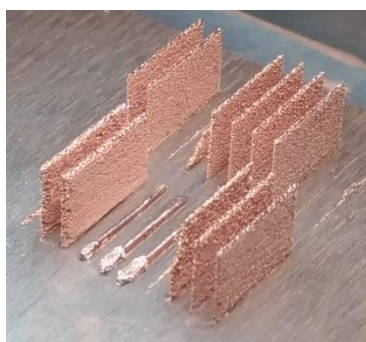


Figure 2.7 : Exemple d'une série de murs en CuCrZr sur plateau 316L réalisés pour différentes puissances et vitesses du laser (ProX200).

Les murs sont étudiés dans deux zones spécifiques :

1. Paramètres supports

Le premier millimètre permet de déterminer le jeu de paramètres des supports. Les critères déterminants sont la distance de diffusion du 316L dans le CuCrZr, la présence d'un

bourrelet de matière à la base du mur et la morphologie de l'interface inox/CuCrZr. Pour les mesurer, une analyse en coupe de l'interface inox/CuCrZr est réalisée par microscopie électronique à balayage.

Des pavés de matière sont construits sur des supports de différents motifs pour déterminer lesquels permettent de construire des cubes dessus et de les détacher facilement.

2. Paramètres cubes

A une distance suffisante du plateau pour s'affranchir de son effet, l'analyse du mur permet de déterminer le jeu de paramètres pour les cubes. Les critères déterminés par analyse optique sont :

- La construction ou non des murs et leurs morphologies en vue de dessus.
- Leurs largeurs mesurées sur des vues en coupes verticales. Dans la perspective de la construction des cubes, cette mesure est utile pour estimer les écart-vecteurs qui permettraient d'obtenir un taux de recouvrement inter-cordons adjacents (cf. Chapitre 1.4.1.2, équation 1.21) compris entre 30 et 70 % (Figure 2.8). L'étude de [Dong 2018] a montré qu'un taux de recouvrement d'environ 50% est nécessaire pour obtenir des pièces denses. Nous avons souhaité étudier un intervalle de taux de recouvrement autour de cette valeur.

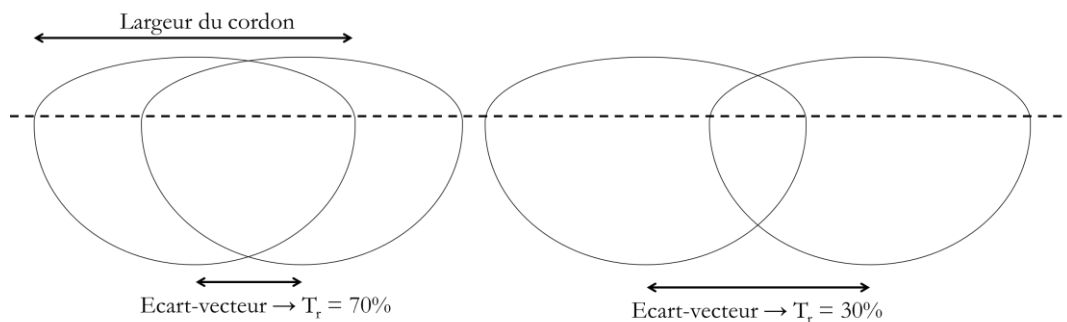


Figure 2.8 : Taux de recouvrement entre les cordons.

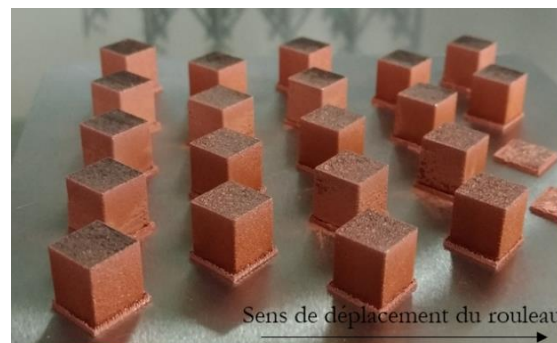


Figure 2.9 : Exemple de plateau de cubes (ProX200).

La dernière étape est la construction de cubes. Des cubes de $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ sont construits à 45° par rapport au sens de déplacement de la racle ou du rouleau (Figure 2.9). Cette

orientation a été choisie afin d'éviter au rouleau de buter contre l'alignement de tous les cubes si la construction de certains se passe mal.

2.3.2.3. Plateaux des ébauches des éprouvettes

Les ébauches des éprouvettes sont fabriquées sur la machine FS271 sur un unique plateau en acier C45 (Figure 2.10). Les paramètres utilisés pour la construction du plateau sont disponibles en Annexe 5. Les éprouvettes sont construites sur des supports de 4 mm, afin de pouvoir découper facilement à la scie les pièces une fois fabriquées. Les pièces réalisées sont :

- Pour l'ébauche des éprouvettes mécaniques, 18 parallélépipèdes de $55 \times 13 \times 13$ mm³ (Figure 2.10 (a)). Elles sont construites à 45° par rapport au sens de déplacement de la racle et à l'horizontale, les faces latérales ont subi une rotation de 45° ;
- Pour l'ébauche des éprouvettes de diffusivité thermique et de Cp, 12 cylindres de diamètre 11 mm et de hauteur 3 mm (Figure 2.10 (b)) ;
- Pour l'ébauche des éprouvettes électriques, 6 cylindres de diamètre 18 mm et de hauteur 22 mm (Figure 2.10 (c)).

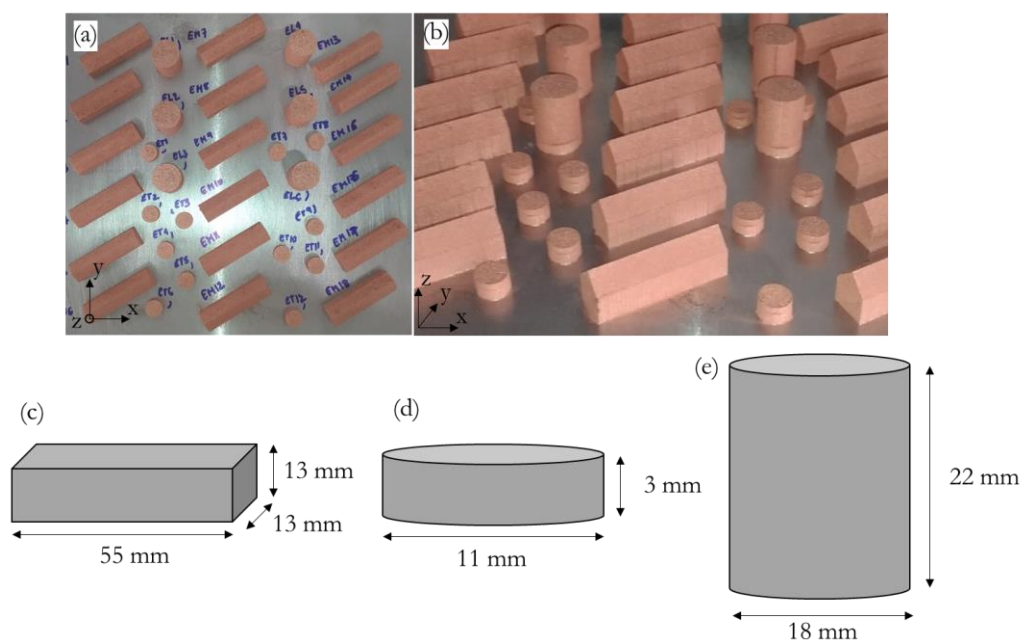


Figure 2.10 : (a et b) Plateau FS271 des ébauches des éprouvettes et leurs dimensions : éprouvettes (c) mécaniques, (d) de diffusivité thermique et de capacité thermique et (e) électriques.

2.3.3. Traitements thermiques des pièces

Tous les échantillons issus de FLLP, le conteneur de CIC et le bloc de CuCrZr forgé ont subi le même traitement thermique.

Ce traitement thermique, appelé traitement thermique complet, se compose des étapes suivantes :

- Une mise en solution des éléments d'additions à 980°C/1h, sous argon,
- Une trempe à l'eau,
- Un revenu à 490°C/6h sous air,
- Un refroidissement à l'air.

Il a été montré que la mise en solution, à 980°C pendant 1h, permet de conserver une distribution homogène de la taille des grains du CuCrZr [Liu 2015]. Un revenu à 490°C pendant 6h donne également une bonne conductivité thermique et de bonnes propriétés mécaniques [Ivanov 2002].

Pour étudier la spécificité de la FLLP sur la microstructure du CuCrZr, deux autres états sont également étudiés. L'état brut de fabrication et un traitement thermique de simple revenu (i.e. sans l'étape de remise en solution). En effet, l'étude de [Wallis 2019] a montré qu'il était possible de considérer les étapes de remise en solution et de trempe comme étant réalisées *in situ* pendant le procédé de FLLP. A la suite de leur étude, le traitement thermique de simple revenu choisi est le suivant :

- 490°C/1h sous air,
- Refroidissement à l'air.

Ce traitement thermique correspond au meilleur compromis dureté / conductivité thermique de l'étude de [Wallis 2019]. Il permet de maximiser la dureté tout en conservant une conductivité thermique élevée. Ainsi, les auteurs ont obtenu une dureté Vickers de 190 HV1 et une conductivité thermique d'environ 255 W/m.K. L'étude de [Ivanov 2002] montre que les propriétés mécaniques et électriques évoluent peu entre un traitement thermique à 490°C de 1h ou de 6h sur du CuCrZr forgé remis en solution à 950°C/30min.

Les traitements thermiques de remise en solution ont été réalisés dans un four Pyrox sous argon qui possède un mécanisme de trappe pour la trempe à l'eau. Les traitements thermiques de revenus sont réalisés dans un four Pyrox sous air.

2.4. Equipements et méthodes

Les détails des modes opératoires utilisés sont présentés en Annexe 4.

2.4.1. Caractérisation de la poudre de CuCrZr

2.4.1.1. Analyse chimique globale de la poudre par IGA et ICP

L'analyse instrumentale des gaz, ou *Instrumental gas analysis* en anglais (IGA), est une technique permettant de déterminer la composition en éléments C, H, O, N et S de matériaux massifs et de poudres. Les échantillons sont chauffés à haute température. Les éléments passent à l'état gazeux et les gaz formés sont analysés de la façon suivante :

- Pour doser le carbone et le soufre, l'échantillon est oxydé par une combustion dans un plasma d'oxygène. Les gaz libérés (SO_2 , CO et CO_2) sont analysés par différents détecteurs infrarouges.
- L'azote, l'oxygène et l'hydrogène sont, quant à eux, analysés grâce à la fusion de l'échantillon sous gaz inerte (He ou Ar). Les gaz libérés à haute température comme CO et CO_2 sont analysés par infrarouge pour mesurer le taux l'oxygène grâce à un catharomètre pour N_2 et H_2 [EAG Laboratories 2020].

La spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*, ou ICP-OES) permet d'analyser la teneur en éléments d'un matériau, notamment les métaux, à l'exception des éléments légers comme C, H, O, N et S. Cette méthode exige de pouvoir mettre en solution l'échantillon à étudier, ce qui est possible pour les alliages de cuivre. Cette solution est transformée en aérosol pour être introduite dans un plasma d'argon. L'aérosol subit un processus complexe dans le plasma permettant aux ions argon d'exciter les éléments qu'il contient. Lors de leur désexcitation, ceux-ci vont émettre des photons caractéristiques des éléments. La longueur d'onde des photons émis est analysée par spectrométrie à émission optique (OES), permettant de déterminer la concentration de chacun des éléments présents [Simeray 2018]. Les deux analyses sont donc complémentaires.

La préparation de trois échantillons se passe comme indiqué en Annexe 4. Les échantillons sont ensuite envoyés pour mesure en sous-traitance chez Electrowerk. Les éléments mesurés systématiquement sont les suivants : Chrome (Cr), Zirconium (Zr), Fer (Fe), Silicium (Si) (éléments présents dans la norme EN12420:2014 [AFNOR 2014]), et l'oxygène (O). Sont également étudiés, à réception, les teneurs en Phosphore (P), Soufre (S) et Azote (N) de la poudre pour vérifier les impuretés potentielles. Des mesures ont de plus été réalisées à réception puis à 6 et 12 mois de stockage afin de déterminer l'évolution de la concentration en oxygène présent et vérifier l'efficacité du stockage mis en place.

Les analyses IGA ont été réalisées sur un LECO CS744 pour la mesure du carbone et du soufre, et sur des LECO ON736 et ONH836 pour les mesures de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène. Les mesures d'ICP-OES ont été réalisées sur un instrument de la marque

SPECTRO (Blue ou Arcos 2). Les incertitudes de mesures dépendent des instruments utilisés et de l'élément testé. Elles seront rappelées pour chaque mesure effectuée.

2.4.1.2. Mesure de la masse volumique de la poudre par pycnométrie hélium

L'analyse de la masse volumique de la poudre par pycnométrie hélium repose sur le calcul extrêmement précis du volume de l'échantillon, sa masse étant aussi précisément mesurée par ailleurs sur une balance MS105DU de Melter Toledo (dont la précision de mesure est de 0,1mg). L'hélium est injecté, à une pression donnée, dans l'enceinte où est placé l'échantillon. Il est détendu dans une seconde enceinte de référence, la nouvelle pression dans l'enceinte est alors mesurée (Figure 2.11). La loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer le volume de l'échantillon :

$$P_1(V_1 - V_{\text{échantillon}}) = P_2(V_0 + V_1 - V_{\text{échantillon}}) \quad (2.1)$$

Soit :

$$V_{\text{échantillon}} = \frac{P_2 V_0 + P_2 V_1 - P_1 V_1}{P_2 - P_1} \quad (2.2)$$

Avec :

- V_1 le volume de l'enceinte de mesure [m^3],
- V_0 le volume de l'enceinte de référence [m^3],
- $V_{\text{échantillon}}$ le volume de l'échantillon [m^3],
- P_1 la pression du gaz dans l'enceinte de mesure [Pa],
- P_2 la pression du gaz après détente dans l'enceinte de référence [Pa].

Les mesures sont réalisées conformément à la norme ISO 12154 [ISO 2014].

Les mesures sont réalisées sur un pycnomètre hélium AccuPyc II 1340 Micromeritics. L'incertitude de cette mesure est de 0,015 % pour la mesure du volume par le pycnomètre hélium et de 0,0001 % pour la mesure de la masse des échantillons, soit une incertitude totale de 0,017 %.

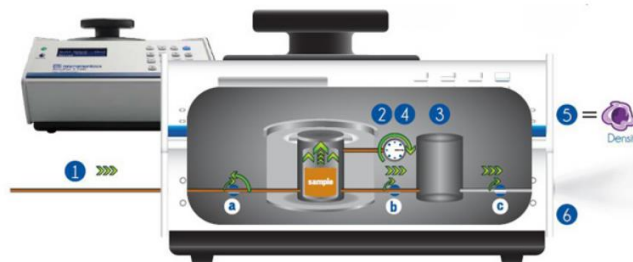


Figure 2.11 : Schéma du principe de la mesure de la masse volumique d'un échantillon sur un pycnomètre : (1) injection d'un gaz dans l'enceinte de mesure de volume V_1 , (2) mesure de la pression P_1 dans l'enceinte de mesure, (3) détente du gaz dans l'enceinte de référence, de volume V_0 , (4) mesure de la pression P_2 , (5) calcul du volume de l'échantillon $V_{\text{échantillon}}$ puis de sa masse volumique, (6) évacuation du gaz.

2.4.1.3. Analyses morphologiques de la poudre

La morphologie d'une poudre est caractérisée par plusieurs paramètres : distribution granulométrique, forme (sphéricité), présence ou non de pores internes.

Analyse de la distribution granulométrique par diffraction laser

La distribution granulométrique est mesurée par diffraction laser (norme ISO 13320). Une quantité de poudre définie est placée en milieu humide pour faire diffracter les particules au moyen d'un laser (Figure 2.12). Chaque particule va diffracter le faisceau laser à un certain angle en fonction de la taille de la particule. Le diamètre des particules obtenu correspond au diamètre de la sphère équivalente de même volume que la particule. Des détecteurs localisés à certains angles remarquables définissent des classes granulométriques. Lorsque plusieurs particules détectées font la même taille, elles envoient un signal plus intense. Cette mesure permet d'obtenir une distribution en taille (ou en nombre) des particules, comme le montre la Figure 2.13.

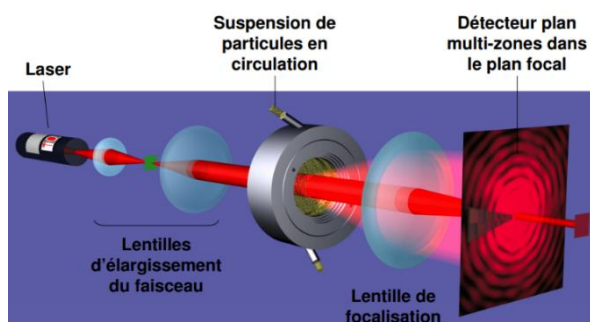


Figure 2.12 : Schéma de principe de la mesure de la granulométrie d'une poudre par diffraction laser.

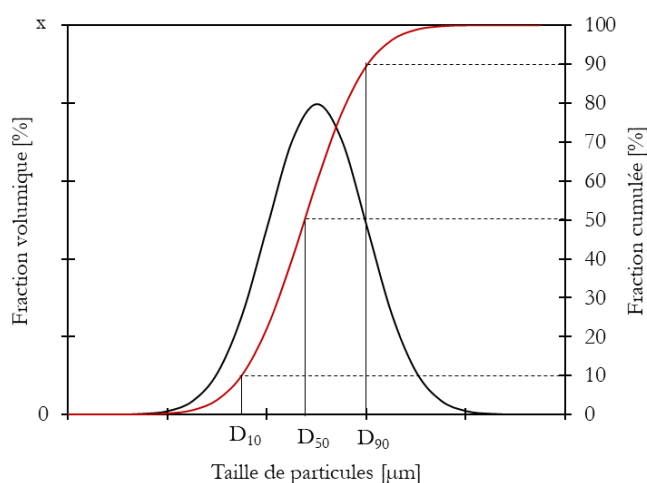


Figure 2.13 : Exemple de distribution granulométrique en taille et définition des grandeurs D_{10} , D_{50} et D_{90} .

Classiquement, les paramètres D_{10} , D_{50} et D_{90} sont utilisés pour décrire la distribution d'une

poudre. Par exemple, un D_{10} de 15 μm signifie que 10 % des particules en volume ont une taille de moins de 15 μm . Plus les valeurs D_{10} , D_{50} et D_{90} sont proches, plus la distribution granulométrique (span) est resserrée.

La distribution en taille de particules de la poudre a été étudiée par diffraction laser via une analyse en voie humide, dans l'éthanol anhydre, sur un Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical.

Analyse par morpheo-granulométrie

L'analyse morpheo-granulométrique des particules de poudre est réalisée par analyse d'images. De la poudre est dispersée sur une surface afin d'isoler chaque particule. Une mesure comprend l'analyse de plusieurs dizaines de milliers de particules. Un microscope optique permet de les photographier sous un grandissement donné. C'est donc l'image projetée en 2D des particules 3D qui est analysée.

Il existe un certain nombre d'indices plus ou moins complexes permettant de relier des paramètres géométriques, comme l'aire ou la longueur d'une particule, à la forme de la particule, [Hentschel 2003]. Ils sont le ratio entre deux mesures de taille de particules (longueur, largeur par exemple) [Tess 2018]. Parmi les indices existants, nous avons fait le choix de nous intéresser au facteur de forme et au facteur de solidité. Ces deux facteurs combinés permettent de caractériser la circularité et l'uniformité des particules de poudre. Cette caractéristique joue un rôle important dans les propriétés d'écoulement.

Le **facteur de forme** est calculé en faisant le ratio de la largeur de la particule sur sa longueur, (équation (2.3)). Un facteur de forme de 1 correspond à une particule équiaxe alors qu'un facteur de 0 correspond à une particule infiniment allongée. Ce paramètre est peu sensible à l'état de surface des particules, mais très sensible à la forme globale de la particule [MALVERN 2013].

$$I_{forme} = \frac{\text{largeur de la particule}}{\text{longueur de la particule}} \quad (2.3)$$

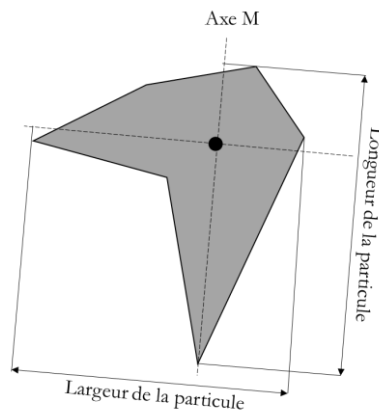


Figure 2.14 : Longueur et largeur d'une particule.

Les points du périmètre de la particule sont projetés sur les axes passant par le centre de masse de cette dernière. L'axe permettant de maximiser la distance entre les points les plus éloignés de la projection est l'axe M de la Figure 2.14. La distance ainsi définie est la longueur de la particule. La largeur de la particule est la distance maximale entre les points les plus éloignés de la projection des points du périmètre sur un axe faisant un angle de 90° avec l'axe M et passant toujours par le centre de masse.

Le **facteur de solidité** est le ratio entre l'aire réelle et l'aire dite de Hull de la particule selon l'équation (2.4). Cette aire correspond, comme le montre la Figure 2.15, à l'aire formée par l'enveloppe convexe de la particule. Ce facteur caractérise la rugosité d'une particule. Une particule de surface régulière, tel un carré, un cercle ou un triangle, aura un facteur de solidité de 1, alors qu'une particule de forme moins régulière aura un facteur de solidité inférieur à 1 [MALVERN 2013].

$$I_{solidité} = \frac{\text{Aire réelle}}{\text{Aire de Hull de la particule}} \quad (2.4)$$

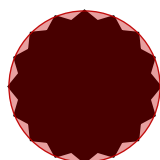


Figure 2.15 : Aire du plus petit convexe entourant la particule (en rouge) et aire réelle (en noir).

La Figure 2.16 montre l'importance d'utiliser plusieurs facteurs de forme pour décrire la morphologie d'une particule. Lorsque les deux facteurs sont proches de 1, ils sont caractéristiques d'une poudre sphérique à la surface lisse.

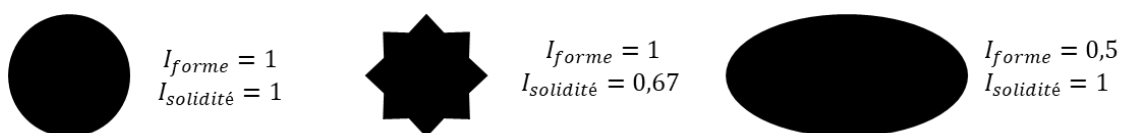


Figure 2.16 : Influence de la forme d'une particule sur les facteurs de forme et de solidité.

L'analyse est réalisée sur un appareil Morphologi G3S de Malvern Panalytical.

Nous avons complété l'analyse morphologique par une analyse des particules en microscopie électronique à balayage (MEB) afin de mettre en évidence la présence ou non de satellites autour des particules, i.e. de petites particules greffées en surface des plus grosses.

Analyse des pores occlus dans la poudre

L'observation de particules en coupe au MEB permet de déterminer la présence de pores occlus, signe de gaz piégé lors de l'atomisation de la poudre. Ces pores pouvant conduire à la formation de pores dans les pièces FLLP, il est important de les caractériser.

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées sur un MEB

Leo 1530 Zeiss, selon deux méthodes. La poudre est observée soit directement fixée sur un scotch carbone sur un support MEB, soit en coupe, après avoir été enrobée dans de la résine époxy EpoFix.1 (Struers) puis polie manuellement sur des papiers SiC P320 à P4000. La densité de présence des pores occlus est mesurée par analyse d'images sur le logiciel ImageJ.

2.4.1.4. Effet du traitement thermique sur la poudre de CuCrZr

La poudre de CuCrZr a subi différents traitements thermiques afin d'étudier leur effet sur la composition en extrême surface des particules, sur la réflectivité optique et sur les propriétés d'écoulement de la poudre. Quatre lots de poudres sont étudiés :

- Un lot de référence, n'ayant subi aucun traitement thermique,
- Un lot de poudre de CuCrZr ayant subi un traitement thermique sous argon,
- Un lot de poudre de CuCrZr ayant subi un traitement thermique sous hydrogène,
- Un lot de poudre de CuCrZr oxydée.

Le traitement thermique sous argon est réalisé dans le sas d'entrée d'une boîte à gants équipée d'une plaque chauffante (Figure 2.17 (a)). Le traitement est réalisé à 150°C pendant 2h sous 900 mbar d'argon (de qualité supérieure ou égale à 4.8, c'est-à-dire possédant une quantité d'impureté de moins de 0,002%), sous des pressions partielles $p(\text{O}_2)$ et $p(\text{H}_2\text{O})$ maintenues en-deçà des 100 ppm. Ce traitement thermique vise à améliorer les propriétés d'écoulement de la poudre.



Figure 2.17 : Boîte à gants (a) et four ELNIK (b).

Le traitement thermique sous hydrogène (de qualité 4.5, c'est-à-dire avec possédant une quantité d'impureté de moins de 0,005%) a lieu dans un four Elnik 3002, de volume 64 L. Le cycle thermique se compose d'une mise sous vide, d'une montée en température à 3°C/min pour atteindre 400°C, sous 600 mbar d'hydrogène, puis d'un palier de 4h. Le refroidissement naturel se fait sous 800 mbar d'argon. Après le cycle, la poudre est très rapidement placée en boîte à gants pour limiter la reprise d'humidité et la ré-oxydation. Ce traitement thermique vise à réduire la quantité d'oxydes et d'hydroxydes présents à la surface de la poudre. Un tel traitement thermique doit permettre d'obtenir une poudre dont la surface est composée de cuivre métallique et d'oxyde de Cr et de Zr (Chapitre 1.4.2.2).

La poudre dite oxydée a été maintenue 150 jours dans une atmosphère humide à 97% puis

maintenue à l'air libre jusqu'à son utilisation.

2.4.1.4.1. Analyse de l'extrême surface de la poudre par spectrométrie photoélectronique X

L'analyse par spectrométrie photoélectronique par rayons X, ou *X-Ray photoelectron spectroscopy* en anglais (XPS), est une technique d'analyse de la chimie en extrême surface des matériaux. Dans notre cas, l'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X issus de la raie K-alpha de l'aluminium. Le faisceau pénètre les premiers micromètres de la surface et provoque l'émission de photoélectrons (Figure 2.18). Seuls les photoélectrons s'extrayant du matériau sans perte d'énergie sont interprétables. Cela correspond, pour une détection normale à la surface, aux électrons issus d'une épaisseur au maximum de trois fois le libre parcours moyen de l'électron (95 % du signal provenant de celle-ci selon la loi de Beer-Lambert [Kenouche 2016]). Le libre parcours moyen dans le cuivre varie d'environ 4 à 11 Å en fonction de l'énergie du rayonnement appliqué [Dolinski 1988] et de l'angle de détection. La profondeur sondée variera donc de 1 à 3 nm dans le cas du cuivre. Conjointement à l'éjection du photoélectron, un trou est créé, et celui-ci peut être comblé par un électron d'un niveau supérieur, libérant une énergie susceptible d'être transférée à un troisième électron qui sera alors éjecté. Celui-ci est appelé électron Auger.

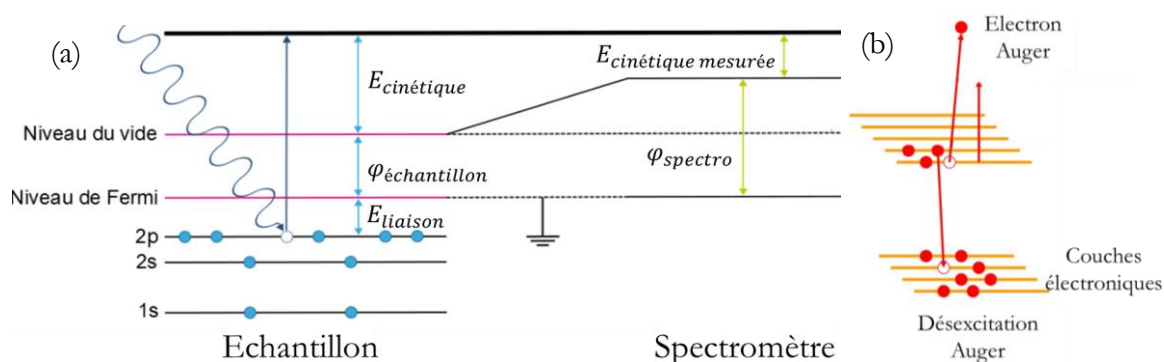


Figure 2.18 : Schéma (a) de l'émission d'un électron des couches électroniques internes après excitation de l'échantillon par rayonnement X [Fauquier 2016] et (b) émission d'un électron Auger.

L'énergie d'un photoélectron est propre à l'orbitale (d'où il provient) de l'élément considéré et son analyse permet de remonter à la nature des éléments présents en extrême surface ainsi qu'à leur environnement chimique. Plus précisément, la mesure repose sur le principe de la conversion de l'énergie du photon incident :

$$h\nu = E_{cinétique} + E_{liaison} + \varphi_{échantillon} \quad (2.5)$$

Avec :

- h la constante de Planck [J.s],
- ν la fréquence du photon incident, connue en fonction de la source de rayons X [Hz],
- $E_{liaison}$ l'énergie de liaison de l'électron avant ionisation [J],
- $E_{cinétique}$ l'énergie cinétique du photoélectron [J],
- $\varphi_{échantillon}$ le travail de sortie de l'échantillon [J].

L'analyseur d'un spectromètre XPS permet de mesurer l'énergie cinétique du photoélectron ($E_{\text{cinétique mesurée}}$), et l'énergie de liaison est obtenue par l'équation (2.5) suivante, avec $h\nu = 1487,4$ eV pour une source en aluminium :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique mesurée}} - \varphi_{\text{spectro}} \quad (2.6)$$

Avec :

- φ_{spectro} le travail de sortie du spectromètre [J], qui est un paramètre connu du montage expérimental.

L'énergie d'un électron Auger est l'énergie cinétique provenant de la transition entre deux orbitales atomiques, indépendamment de la source utilisée. La plage en énergie des électrons Auger est la même que celle des photoélectrons, de même que la profondeur de laquelle ils sont issus. Ainsi, lors de l'acquisition d'un spectre XPS, plusieurs spectres se superposent : les spectres correspondant aux énergies de liaisons et les spectres Auger. La taille de la zone analysée peut varier, de quelques micromètres carrés à $500 \mu\text{m}^2$. Il est donc possible de choisir d'analyser la surface d'un ensemble de particules.

Il est également possible, grâce à une abrasion sous un faisceau d'ions argon, de réaliser une analyse profilométrique de la surface des échantillons en alternant étape d'abrasion et étape d'analyse. Répéter ainsi l'opération permet de déterminer un profil de composition chimique de l'échantillon sur l'épaisseur abrasée.

La poudre de CuCrZr est analysée dans différents états : (i) neuve (état de référence), (ii) traitée thermiquement sous argon, (iii) sous hydrogène et (iv) oxydée. Après ces traitements, les poudres sont placées en boîte à gants dans un porte-échantillon, modifié pour l'analyse de ces poudres (Figure 2.19). Le porte-échantillon est inséré dans une valise de transfert hermétique. Cette valise de transfert permet de maintenir l'atmosphère protectrice de la boîte à gants le temps du transfert vers le spectromètre XPS afin d'éviter une oxydation non contrôlée ou des contaminations externes (en particulier O_2 , H_2O ou molécules organiques volatiles).

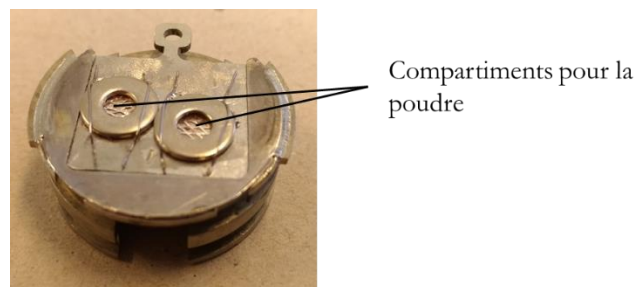


Figure 2.19 : Image du porte-échantillon de poudre pour l'XPS modifié.

Les analyses XPS sont réalisées sur un XPS Versaprobe II de chez Physical Electronics. Elles sont réalisées sur la surface d'une zone d'environ $200 \mu\text{m}^2$. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : énergie du faisceau de 15keV, énergie de passage de 23,5 eV, soit une résolution

en énergie associée de 0,1 eV. Les analyses en profils sont réalisées avec un canon ionique Ar^+ à une énergie de 0,5 keV et une densité de courant de $0,025 \text{ mA.cm}^{-2}$, l'abrasion estimée est de 22 \AA.min^{-1} (d'après [Drive 2020]), l'abrasion est de 880 \AA.min^{-1} pour un canon d'argon de 0,5 keV de densité de courant 1 mA.cm^{-2} .

2.4.1.4.2. Analyse de la réflectivité optique de la poudre par spectrophotométrie

La mesure de la réflectivité optique est réalisée par spectrophotométrie. Cette méthode consiste à mesurer la réflexion d'un faisceau lumineux à différentes longueurs d'ondes sur un échantillon.

Les mesures sont effectuées sur un spectrophotomètre laser lambda 950 de PerkinElmer. La gamme de longueurs d'ondes étudiée est 250 nm – 1500 nm.

2.4.1.4.3. Analyses des propriétés d'écoulement de la poudre

Les propriétés d'écoulement d'une poudre métallique peuvent être déterminées par mesure de l'angle d'avalanche soit par calcul de l'indice d'Hausner ou encore, par la méthode de l'entonnoir de Hall. Cette dernière méthode présente l'inconvénient de ne pas donner de résultats pour les poudres les plus cohésives et/ou humides [Cordova 2020] ; par conséquent, ce moyen de caractérisation n'a pas été utilisé dans cette étude. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1.4.2.3, les propriétés d'écoulement des poudres sont sensibles à l'atmosphère ambiante de leur utilisation. Pour refléter au mieux les propriétés d'écoulement ayant cours dans les machines FLLP. Ces analyses ont été réalisées sous argon.

Indice d'Hausner

L'indice d'Hausner est le rapport du volume apparent sur le volume tapé de la poudre (équation (2.7)).

$$I_{Hausner} = \frac{V_{apparent}}{V_{tapé}} \quad (2.7)$$

Le volume apparent de la poudre est déterminé en laissant les particules de poudre s'arranger librement dans un volume donné, une burette graduée par exemple. Le volume tapé est le volume d'une poudre après un certain nombre de chocs ou « taps » visant à tasser la poudre.

Les valeurs mesurées pour le calcul de l'indice d'Hausner dépendent par exemple de la sphéricité de la poudre. Une poudre sphérique aura un volume tapé plus faible qu'une poudre de géométrie anguleuse [Abdullah 1999]. Dans cette étude, nous comparons la même poudre ayant subi des traitements thermiques différents, ce qui permet de travailler à iso-distribution granulométrique et iso-géométrie. Finalement, en prenant la valeur de l'indice d'Hausner de la poudre neuve comme valeur de référence, il est possible d'estimer l'impact des traitements thermiques sur la cohésivité des poudres. Les poudres cohésives ont tendance à résister à l'effondrement [Tess 2018] lors de leur introduction dans la burette ; la différence entre le volume tapé et le volume apparent est alors important, comme le montre la Figure 2.20.

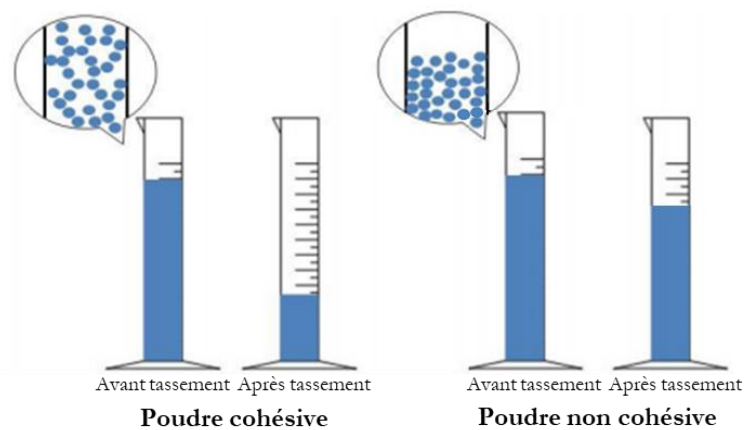


Figure 2.20 : Différence de volumes entre les poudres cohésives et non cohésives placées dans des burettes graduées avant et après tassement [Tess 2018].

La mesure du volume tapé est réalisée sur un appareil J. Engelsmann AG (de référence inconnue). Les mesures ont été menées en boîte à gants. L'incertitude liée à la lecture de la hauteur de la poudre sur la burette graduée est de 1%.

Mesure de l'angle d'avalanche

L'angle d'avalanche est l'angle maximal auquel la poudre peut tenir en talus avant de s'effondrer sous forme d'avalanche. L'angle de repos est l'angle de la poudre après l'avalanche. La technique utilisée consiste à faire tourner un tambour rempli d'une quantité de poudre définie. Un appareil photographique permet de prendre des images de la poudre à une certaine fréquence. Le logiciel de l'appareil de mesure calcule alors l'angle que fait la poudre sur la moitié supérieure du disque avant une avalanche (Figure 2.21)

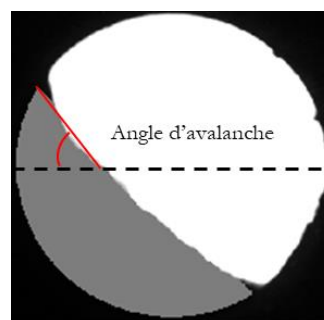


Figure 2.21 : Image d'une avalanche d'un lit de poudre placé dans un tambour rotatif et mesure de l'angle d'avalanche.

Les poudres cohésives, tout comme pour la mesure de l'indice d'Hausner, ont tendance à résister à l'effondrement, ce qui se traduit par des angles d'avalanche plus élevés que pour les poudres non cohésives. D'autres paramètres peuvent confirmer le caractère cohésif ou non d'une poudre, tel que la différence entre l'angle d'avalanche et l'angle de repos. Le temps moyen entre deux avalanches et les écart-types sont obtenus sur ces mesures. En effet, ces paramètres sont plus importants pour une poudre cohésive que pour une poudre non

cohésive.

Des tables empiriques permettent d'attribuer un caractère d'écoulement à la poudre en fonction des valeurs d'angles d'avalanches mesurées (Tableau 2.4).

	Angle d'avalanche (°)
Très bon écoulement	25 – 30
Bon écoulement	30 – 38
Écoulement moyen	38 – 45
Cohésive	45 – 55
Très cohésive	> 55

Tableau 2.4 : Relation entre propriétés d'écoulement et valeurs de l'angle d'avalanche [Tea 2015] [Yadroitsev 2009].

Les mesures de l'angle d'avalanche, de l'angle de repos et du temps entre chaque avalanche ont été réalisées sur un appareil Revolution de Mercury Scientific. Le tambour utilisé pour cette mesure est un tambour spécial, conçu dans le cadre de la thèse de [Charlas 2006] et visible sur la Figure 2.22. Le dispositif a l'avantage d'être étanche grâce à l'utilisation de joints toriques. Il permet ainsi de préparer la poudre en boîte à gants sous argon et de réaliser les mesures sous atmosphère protectrice afin de limiter au maximum l'influence de l'atmosphère ambiante (comme l'humidité) sur les propriétés d'écoulement.



Figure 2.22 : Tambour de mesure d'angle d'avalanche hermétique [Charlas 2006].

2.4.2. Caractérisation microstructurale des échantillons

Les échantillons sont préparés en vue des analyses métallurgiques suivantes : analyses optiques, analyses au microscope électronique à balayage et microscope électronique à transmission.

2.4.2.1. Microscopie optique

La préparation métallographique du cuivre et de ses alliages demande un soin particulier pour éviter les rayures résiduelles après polissage. Cette préparation concerne les échantillons FLLP (murs, cubes). Elle permet d'analyser la largeur des murs fabriqués par FLLP et les

bains de fusion du CuCrZr FLLP. Ils sont découpés et enrobés dans de la résine époxy, EpoFix.1 de Struers. Ils sont ensuite polis à une vitesse de 150 tr/min et une pression de 20 N avec une polisseuse automatique PRESI Mecatech. Entre chaque changement de papier, les échantillons sont placés dans une cuve à ultrasons remplie d'eau de ville pendant 2 min puis rincés à l'éthanol. Les papiers utilisés successivement sont les papiers SiC P320, P600, P800, P1200, P2400 et P4000 ; le polissage se termine par l'utilisation de draps avec des pâtes chargées de diamants de taille $3\mu\text{m}$ puis $1\mu\text{m}$. Le polissage est réalisé au minimum 1 min sur chaque papier jusqu'à l'obtention d'une surface satisfaisante.

Une attaque chimique sur les échantillons permet de révéler leur microstructure. La solution utilisée est à base de chlorure de fer et d'acide chlorhydrique (80 FeCl₃, 10 HCl, 10 H₂O (%vol)). Elle est diluée dans de l'eau distillée pour obtenir la concentration voulue. La solution est constituée de 25 mL de solution mère et de 200 mL d'eau distillée, l'attaque est maintenue pendant 15s.

Les échantillons sont observés :

- à la loupe binoculaire, sur un appareil Leica M80 ; les grossissements utilisés vont jusqu'à x200 ;
- au microscope optique, sur un appareil Leica DM2500 ; les grossissements utilisés vont de x50 à x1000.

Il faut souligner ici que ces attaques chimiques ont donné des résultats peu reproductibles, sans que nous ayons pu déterminer la cause de la non reproductibilité.

2.4.2.2. Microscopie électronique à balayage

La méthode de préparation précédente ne permet pas d'observer les échantillons au MEB, d'une part du fait de la quantité de rayures résiduelles trop importante et d'autre part, du fait de l'inhomogénéité de l'attaque chimique sur la surface des échantillons. Une nouvelle méthode de préparation a donc été mise au point.

Les cubes sont découpés par plaques de 0,5 à 1 mm d'épaisseur. Les plaques sont polies manuellement à l'aide de papiers SiC P320, P600, P800, P1200, P2400 et P4000 sur les deux faces, jusqu'à atteindre une épaisseur de 80 - 100 μm . A cette épaisseur, il est possible de poinçonner les plaques pour obtenir plusieurs disques de diamètre 3 mm. Ces disques sont ensuite électro-polis.

L'électro-polissage est réalisé sur un appareil TenuPol-1 de Struers. L'électrolyte utilisé est la suivante : 250 mL d'éthylène glycol, 250 mL d'acide ortho-phosphorique, 500 mL d'eau désionisée. L'électropolissage a lieu à température ambiante, sous 12 V, avec un courant de 200-300 mA, pendant 7 à 10 s. Les lames sont observées immédiatement après, ou après un stockage sous un vide secondaire d'environ 5.10^{-5} Pa qui dure une demi-journée maximum.

L'analyse MEB est réalisée sur un microscope Merlin de Zeiss.

Pour étudier la morphologie des grains, les observations sont faites par électrons rétrodiffusés, sous une tension d'accélération de 5 keV et un courant d'émission de 1 à 1,5 nA. Ce réglage permet de réduire la poire d'interaction du faisceau d'électrons et d'observer à une échelle très fine la microstructure des échantillons.

Des analyses chimiques ponctuelles ou en cartographie sont réalisées par EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) sous une tension d'accélération de 15 keV afin de déterminer la composition chimique de micro-précipités observés. Le système utilisé est Esprit de Bruker.

Finalement, des analyses EBSD permettant de déterminer la taille de grains, la texture et les déformations locales des échantillons sont menées sur le MEB Merlin avec le système QUANTAX de Bruker sous une tension d'accélération de 20 keV, un courant d'émission de 5 nA, et des échantillons inclinés de 70° par rapport à l'horizontale.

On définit un joint de grains par une désorientation locale d'au moins 15°. Un sous-joint de grains est défini comme résultant d'une désorientation inférieure à 15°. La taille d'un grain est définie comme étant le diamètre du disque dont la surface est équivalente à la surface occupée par le grain. La microstructure des échantillons issus de FLLP est caractérisée par la présence de grains colonnaires dans la direction de fabrication. On définit alors la longueur d'un grain comme la longueur maximale de la section du grain dans la direction de fabrication.

Afin de déterminer les déformations locales, des cartographies d'angle de désorientation de Kernel (ou KAM en anglais, *Kernel angle misorientation*) sont réalisées. Cette analyse consiste à étudier la désorientation d'un pixel à partir de la moyenne des désorientations des pixels voisins. Cette désorientation est liée à la quantité de dislocations présentes localement, comme l'indique l'équation (2.8) [Zhilyaev 2016].

$$\rho_0 [m^{-2}] = \frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\theta}{bh} \quad (2.8)$$

Avec :

- θ l'angle de désorientation moyen [rad],
- b le vecteur de burgers [m], égal à 0,2556 nm dans le cas d'une matrice de cuivre [Holzwarth 2000],
- h le pas de mesure utilisé lors de l'analyse EBSD [m].

2.4.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyses MET ont permis d'étudier la forme et la composition chimique de certains micro-précipités et des nano-précipités présents dans les échantillons ainsi que la présence ou non de dislocations et de cellules de solidification.

Les premières préparations de lames minces par électropolissage n'ont pas abouti à de bons résultats du fait de l'oxydation importante de la lame ou de la présence de micro-précipités qui perturbent le polissage. Nous avons donc opté pour un polissage par amincissement

ionique. Pour cela, il faut en général préalablement amincir la lame jusqu'à une épaisseur inférieure à 30 μm . Le polissage mécanique des alliages de Cu étant difficile si l'on désire obtenir une surface sans rayure, ce premier polissage a été fait par électrochimie comme nous l'avons fait pour les échantillons observés au MEB. Pour obtenir une lame ayant une épaisseur d'environ 20 μm , nous avons procédé de la façon suivante : une première lame a été polie jusqu'à l'apparition d'un trou, puis une régression linéaire a permis de définir le temps de polissage permettant de polir jusqu'à l'épaisseur souhaitée.

La lame de 20 μm d'épaisseur est ensuite amincie en son centre par amincissement ionique sur un PIPS (*precision ion beam polishing*) 691 de Gatan. L'amincissement se fait sous un faisceau d'ions Ar^+ . Les ions argon sont accélérés à une tension de 4 keV, avec un angle d'incidence des canons de $+5^\circ$ et -5° . Au cours de l'amincissement, et afin d'obtenir la zone la plus fine possible autour du trou, la tension d'accélération des ions argon est diminuée jusqu'à 3,5 keV puis maintenue jusqu'à la perforation. Une fois la lame perforée, elle est immédiatement observée afin d'éviter son oxydation.

Les observations en MET sont réalisées sur un MET Titan Themis de FEI équipé d'un correcteur sonde (correcteur des aberrations de sphéricités des lentilles et des condenseurs formant le faisceau électronique). La tension d'accélération utilisée est de 200 keV. Les images ont été enregistrées en mode balayage, (STEM pour *scanning transmission electron microscopy*) en utilisant soit le détecteur HAADF (*high angle angular dark field*) soit le détecteur BF (*bright field*). Des cartographies acquises en EDX ou en EELS (*electron energy loss spectroscopy*) ont été enregistrées pour avoir accès aux compositions chimiques locales. Les analyses EELS permettent aussi d'estimer l'épaisseur de la lame mince analysée.

2.4.3. Caractérisation physique des échantillons

2.4.3.1. Analyses chimiques

Des analyses ICP/IGA sont réalisées sur les cubes issus de FLLP afin de vérifier que la composition reste constante pendant la fabrication, i.e. pas de pertes d'éléments par évaporation ou de prise d'oxygène par exemple. Les échantillons forgés et CIC sont également analysés.

Les mesures sont sous-traitées chez Electrowerk. Les éléments analysés sont les suivants : Chrome (Cr), Zirconium (Zr), Fer (Fe), Silicium (Si), Oxygène (O).

2.4.3.2. Analyse de la masse volumique

La densité relative du CuCrZr FLLP est mesurée par le rapport entre la masse volumique apparente du matériau et sa masse volumique vraie comme l'indique l'équation (2.9).

$$d = \frac{M_{v_{apparente}}}{M_{v_{vraie}}} * 100 \quad (2.9)$$

Avec :

- d la densité relative du matériau (%)
- $M_{v_{apparente}}$ la masse volumique apparente du matériau [kg.m^{-3}]
- $M_{v_{vraie}}$ la masse volumique "vraie" (ou cristalline) du matériau [kg.m^{-3}]

La masse volumique "vraie" est définie dans notre cas comme la masse volumique d'un échantillon de CuCrZr totalement densifié par CIC (i.e. exempt de pores occlus) et de même composition chimique que la poudre initiale de CuCrZr.

La masse volumique apparente des pièces issues de FLLP est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède, alors que la masse volumique du CuCrZr CIC est mesurée par pycnométrie hélium (voir partie 2.4.1.2).

La mesure par **poussée d'Archimède** consiste à estimer la masse volumique apparente d'un matériau grâce à trois pesées consécutives : sur l'échantillon sec ((Figure 2.23 (1)), puis sur l'échantillon immergé dans un liquide ((Figure 2.23 (2)), et finalement, sur l'échantillon humide(Figure 2.23 (3)). Le calcul de la masse volumique apparente ($M_{v_{apparente}}$) est obtenue d'après l'équation (2.10).

$$M_{v_{apparente}} = \frac{m_{sec}}{m_{humide} - m_{immergé}} * M_{liquide} \quad (2.10)$$

Avec :

- m_{sec} , m_{humide} , $m_{immergé}$ respectivement les masses de l'échantillon sec, humide et immergé [kg],
- $M_{liquide}$ la masse volumique du liquide utilisé pour la mesure [kg.m^{-3}].

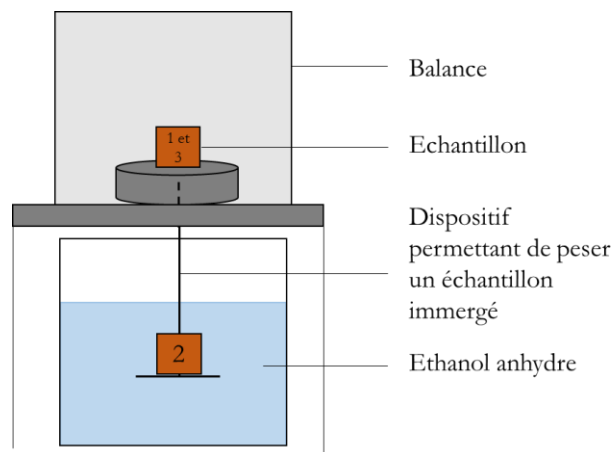


Figure 2.23 : Schéma de la mesure de la masse volumique par poussée d'Archimède.

Pour la mesure par poussée d'Archimède, les échantillons sont, dans un premier temps, grossièrement polis avec du papier SiC P320. Puis, la masse de l'échantillon sec est mesurée sur une balance Mettler AE200. Le liquide utilisé pour les mesures de l'échantillon immergé puis humide est de l'éthanol anhydre (voir Figure 2.23). Les échantillons étudiés sont

généralement des cubes de $10*10*10 \text{ mm}^3$. L'incertitude de mesure de cet équipement est de 0.25%.

2.4.3.3. Comportement mécanique

Les échantillons de CuCrZr ont été caractérisés mécaniquement par mesures de micro-dureté Vickers et sous sollicitation de traction uni-axiale.

Micro-dureté Vickers

La micro-dureté Vickers est déterminée par la mesure de la longueur des diagonales de l'empreinte d'un indenteur en diamant sur un échantillon, sous une certaine charge et un temps donné. Les dimensions du diamant, de base carrée et de forme pyramidale, sont normées (EN ISO 6507 [AFNOR 2018a]). La dureté est alors donnée par l'équation (2.11).

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (2.11)$$

Avec :

- HV la dureté Vickers [$\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$],
- F la force appliquée [N],
- d_1 et d_2 les longueurs des diagonales de l'indentation [mm].

La micro-dureté Vickers HV1 est mesurée sur des échantillons cubiques polis manuellement et successivement aux papiers SiC P320, P600, P800, P1200, P2400 et P4000 sur une des faces et au papier P320 sur les autres faces. La dureté est mesurée au moyen d'un micro-duromètre Matsuzawa MMT-X7B avec une force de 9,8 N (masse de 1 kg) pendant 15 secondes. Cinq mesures sont réalisées par échantillon.

Essai de traction uniaxiale

L'essai de traction a pour but de déterminer le comportement élasto-plastique du matériau sous une contrainte uni-axiale. Une éprouvette est fixée par deux mors sur une machine servo-hydraulique. Le vérin de la machine est déplacé à vitesse constante afin d'étirer l'éprouvette. L'effort généré par ce déplacement est mesuré. Il est alors possible de déterminer le module d'Young, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture et l'allongement à rupture. La forme de la courbe donne de plus des indications sur les mécanismes d'écroutissage.

La courbe conventionnelle représente la force appliquée divisée par la section initiale de l'éprouvette (contrainte conventionnelle notée σ (en Pa)), en fonction de l'allongement d'un extensomètre divisé par sa longueur utile (ou en l'absence d'extensomètre, du déplacement du vérin divisé par la longueur utile de l'éprouvette), noté ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} ; \sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.12) \quad (2.13)$$

Avec :

- L_0 la longueur utile [m],
- ΔL l'allongement [m],
- F la force générée pour déplacer le vérin [N],
- A_0 section initiale de l'éprouvette [m²].

Les éprouvettes de traction uni-axiale utilisées, dont le schéma est donné Figure 2.24, sont conformes à la norme NF EN ISO 6892-1 et 2 ([AFNOR 2016] [AFNOR 2018b]).

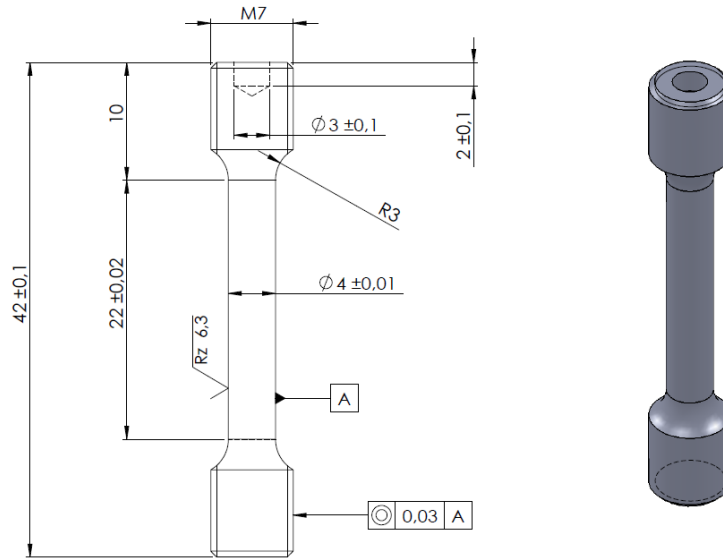


Figure 2.24 : Eprouvette de traction conforme à la norme NF EN ISO 6892-1.

Les essais de traction sont réalisés sur une machine servo-hydraulique MTS avec une cellule de force de 100 kN. La vitesse de déplacement du vérin est de 0,33 mm/min pour une vitesse de déformation initiale de l'essai de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Les essais de traction sont réalisés sous air à 20°C et à 250°C. Trois éprouvettes sont testées pour chaque condition. L'extensomètre (MTS à tige quartz) utilisé étant plus petit que la longueur utile de l'éprouvette, la striction peut se localiser en dehors de sa zone utile. Dès l'apparition de striction, l'essai est déposé sans l'extensomètre en supposant que le déplacement vérin mesuré est entièrement dû à la déformation de la longueur utile de l'éprouvette.

Après les essais, les faciès de rupture des éprouvettes sont analysés au MEB afin d'identifier le mode de rupture ou les défauts matière à l'origine de la rupture.

2.4.3.4. Analyses thermiques

Il est possible de déterminer la conductivité thermique d'un matériau indirectement par la mesure de sa diffusivité, de sa capacité thermique massique et de sa masse volumique selon l'équation (2.14).

$$\lambda = D\rho c_p \quad (2.14)$$

Avec :

- λ la conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$],
- ρ la masse volumique [kg.m^{-3}],
- D la diffusivité thermique [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$],
- c_p la capacité thermique massique [$\text{J. kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$].

La masse volumique utilisée pour la mesure de la conductivité thermique est la masse volumique du CuCrZr issu de CIC mesurée par pycnométrie hélium.

Mesure de la capacité thermique massique

La capacité thermique massique est la quantité de chaleur nécessaire pour chauffer de 1 K une masse de 1kg. Sa mesure est réalisée par analyse calorimétrique différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Cette technique permet de mesurer la réponse en température, à l'aide d'un thermocouple, de l'échantillon et du creuset de référence. Cette réponse est convertie en flux de chaleur. Cette mesure est étalonnée par deux autres mesures : une à vide pour corriger les lignes de bases, et une avec un saphir, dont la capacité thermique massique est connue. Il est alors possible de déterminer la capacité thermique massique d'après la formule (2.15), illustrée par la Figure 2.25.

$$Cp_{\text{échantillon}} = \frac{HF_{\text{échantillon}}}{m_{\text{échantillon}}} * Cp_{\text{saphir}} \frac{m_{\text{saphir}}}{HF_{\text{saphir}}} \quad (2.15)$$

Avec :

- m_{saphir} et $m_{\text{échantillon}}$ les masses respectives du saphir et de l'échantillon [kg],
- HF_{saphir} et $HF_{\text{échantillon}}$ les flux de chaleur du saphir et de l'échantillon [W].

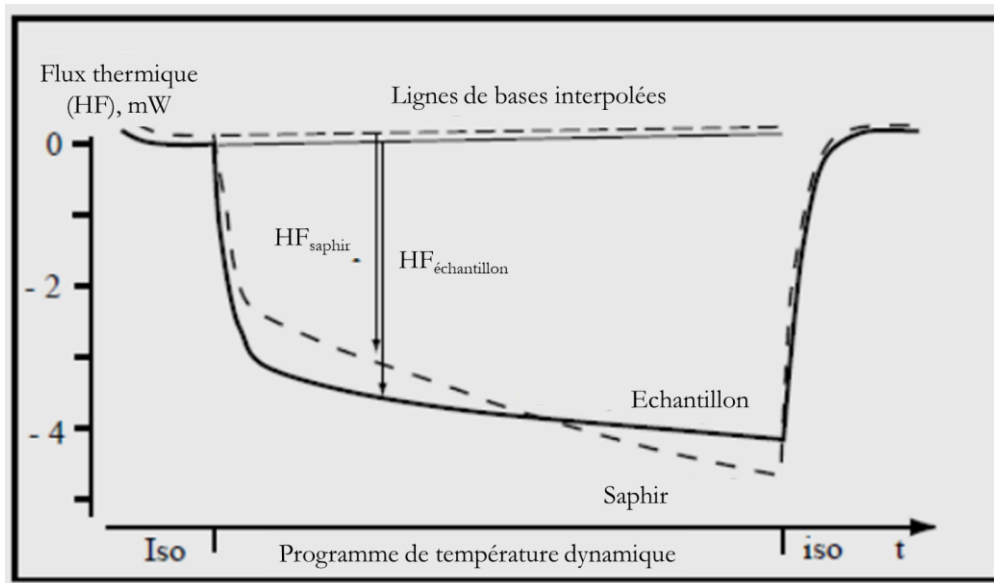


Figure 2.25 : Exemple de courbes obtenues lors de la mesure DSC d'un échantillon et d'un saphir

[Mettler-Toledo 2010].

Les éprouvettes nécessaires à la mesure de la capacité thermique sont des cylindres de diamètre 4,5 mm et de hauteur 2 mm. Ils sont polis grossièrement avec du papier SiC P320 et nettoyés à l'éthanol avant l'analyse.

La capacité thermique massique est mesurée sur un appareil de DSC STA 449F1 de NETZSCH entre 25°C et 300°C, l'incertitude de l'appareil est de 2%. Le profil de température utilisé pour la mesure est une rampe de température de 20 K.min⁻¹.

Analyse de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique se mesure grâce à un diffusimètre. Cette grandeur représente la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur. A une température donnée, un pulse de chaleur est appliqué sur une des faces de l'échantillon cylindrique (Figure 2.26 (a)). Le changement de température sur la face opposée est mesuré avec un détecteur infrarouge et tracé en fonction du temps, comme le montre la Figure 2.26 (b). La diffusivité se calcule alors selon la formule suivante :

$$D = 0,1388 \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (2.16)$$

Avec :

- d l'épaisseur de l'échantillon [m],
- $t_{1/2}$ le temps correspondant à la mi-hauteur de la réponse en température [s].

Afin de connaître la diffusivité thermique de l'échantillon en fonction de la température, il faut répéter l'opération à différentes températures.

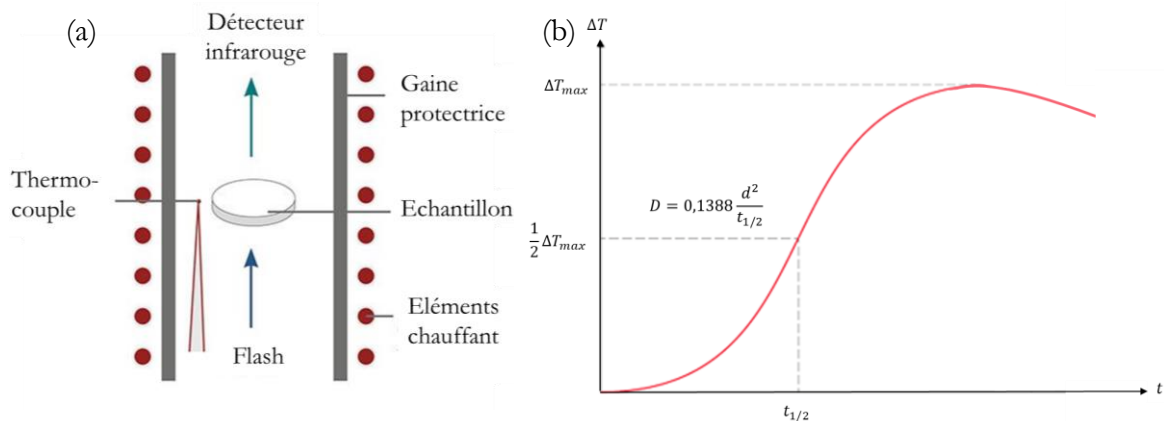


Figure 2.26 : Principe de la mesure de diffusivité thermique (a) et exemple de courbe obtenue lors de la mesure par infrarouge de la température réponse à un flash laser (b).

Les éprouvettes de diffusivité thermique sont des cylindres de diamètre 10 mm, et de hauteur 2 mm. Pour obtenir ces dimensions, les ébauches sont polies à la main, pour réduire le

diamètre, au papier SiC 320. Les ébauches du CuCrZr forgé sont usinées aux bonnes dimensions et ne sont donc pas modifiées. Leurs deux faces sont ensuite recouvertes de couches de graphite déposées par spray. Cette couche de graphite empêche la réflexion du flash par l'échantillon pendant la mesure.

La diffusivité thermique est mesurée sur un diffusimètre LFA 457 de Netzsch entre 30°C et 300°C. L'incertitude de l'appareil est de 3%. Les mesures sont faites ponctuellement à 100, 150, 200, 250 et 300°C, 3 fois sur chaque échantillon, à chaque température.

2.4.3.5. Analyses électriques

Analyse de la conductivité électrique

La conductivité électrique des échantillons est mesurée par la méthode des courants de Foucault. Cette mesure repose sur les phénomènes d'induction électromagnétique. Une bobine, parcourue par un courant alternatif, approchée d'une pièce métallique, engendre des courants électriques variables au voisinage de la surface du matériau, appelés courants de Foucault, comme le montre la Figure 2.27. Ces courants de Foucault exercent à leur tour, selon leur intensité ou leur répartition, une modification de l'impédance dans la bobine. La mesure de ces variations d'impédance permet de déterminer la conductivité électrique du matériau.

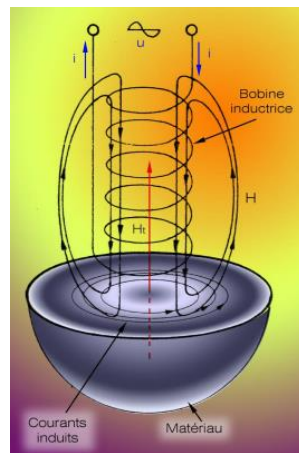


Figure 2.27 : Principe de la méthode de mesure de conductivité électrique par courants de Foucault.

Les éprouvettes de conductivité électrique sont des cylindres de diamètre 18 mm et de hauteur 10 ou 20 mm. Les ébauches sont polies manuellement aux papiers SiC 320 à 4000 sur les deux faces des extrémités. Les mesures ont été réalisées à 20°C par le sous-traitant Schmelzmetall avec un appareil FS40 de Fischer. L'incertitude de mesure de l'appareil est de 1% de la valeur nominale en IACS.

2.5. Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux de cette étude : le CuCrZr forgé et la poudre de CuCrZr. Cette poudre est mise en œuvre à travers deux procédés, la CIC et la FLLP. Dans les chapitres suivants, les échantillons réalisés en CIC et par forgeage serviront de référence.

La composition chimique de la poudre est mesurée afin de vérifier sa conformité à la norme EN12420:2014 ainsi que l'efficacité du stockage sous balayage d'azote. La morphologie et la distribution granulométrique sont déterminées afin de faire un lien avec sa capacité à être étalée en FLLP. L'effet du traitement thermique sur la chimie en extrême surface, sur la réflectivité et sur les propriétés d'écoulements de la poudre est étudié grâce à des mesures XPS, de spectrophotométrie, d'angle d'avalanche et de densité tapée. La Figure 2.28 récapitule les différentes caractérisations réalisées sur la poudre de CuCrZr.

La mise en œuvre du CuCrZr par FLLP demande de mettre au point une paramétrie spécifique sur les machines disponibles dans le laboratoire (ProX200 et FS271).

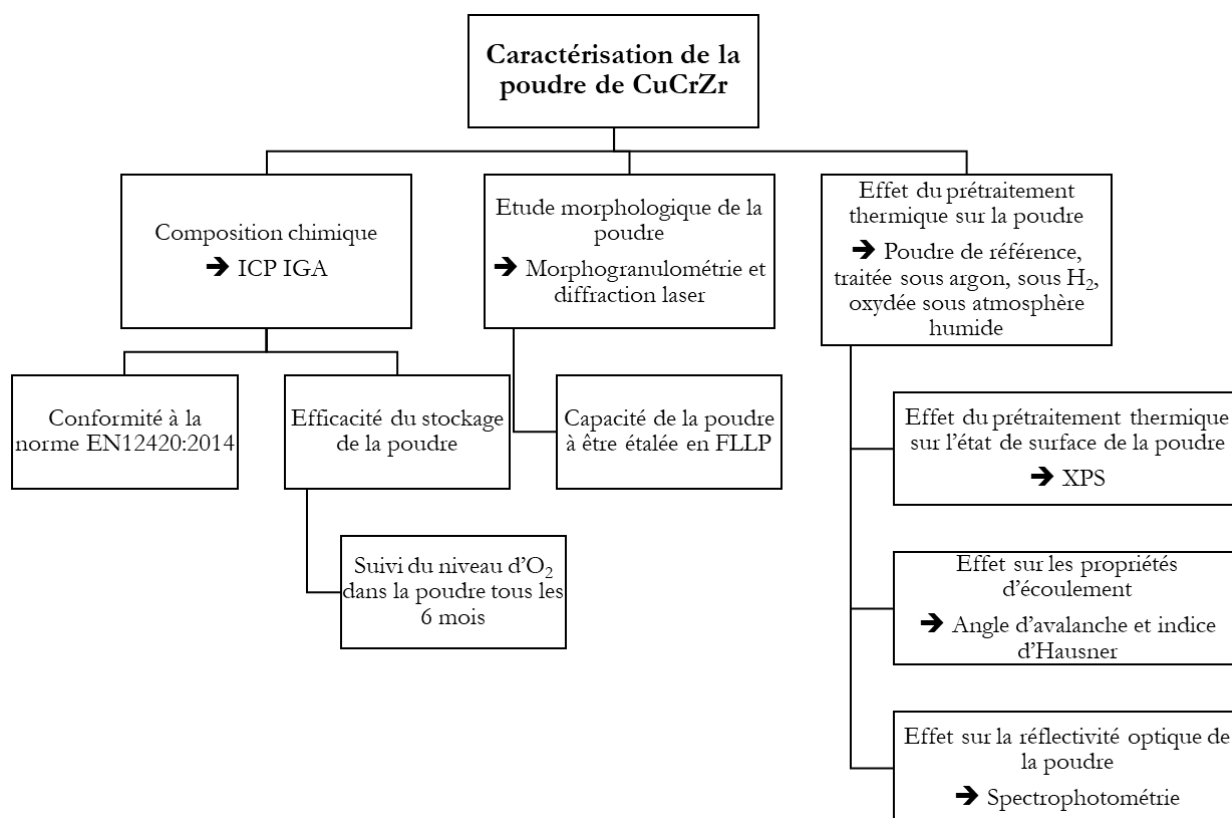


Figure 2.28 : Récapitulatif des différentes caractérisations réalisées sur la poudre de CuCrZr.

Les CuCrZr, réalisés par forgeage, CIC et FLLP ont été traités thermiquement, avec le même cycle thermique de remise en solution, trempe à l'eau et recuit. Certains échantillons de FLLP subissent, indépendamment, un simple revenu. En effet, les étapes de remise en solution et de trempe, sont réalisées *in situ* grâce aux vitesses de refroidissement très importantes en

FLLP. Ces différents états sont synthétisés dans la Figure 2.29.

Les microstructures (tailles et morphologies des grains, textures, précipités) des différents échantillons sont étudiées grâce à des analyses optiques et électroniques à balayage et à transmission. Les propriétés physiques des matériaux sont étudiées grâce à des mesures de masses volumiques, de propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Le Tableau 2.5, récapitule les différentes caractérisations réalisées sur les échantillons.

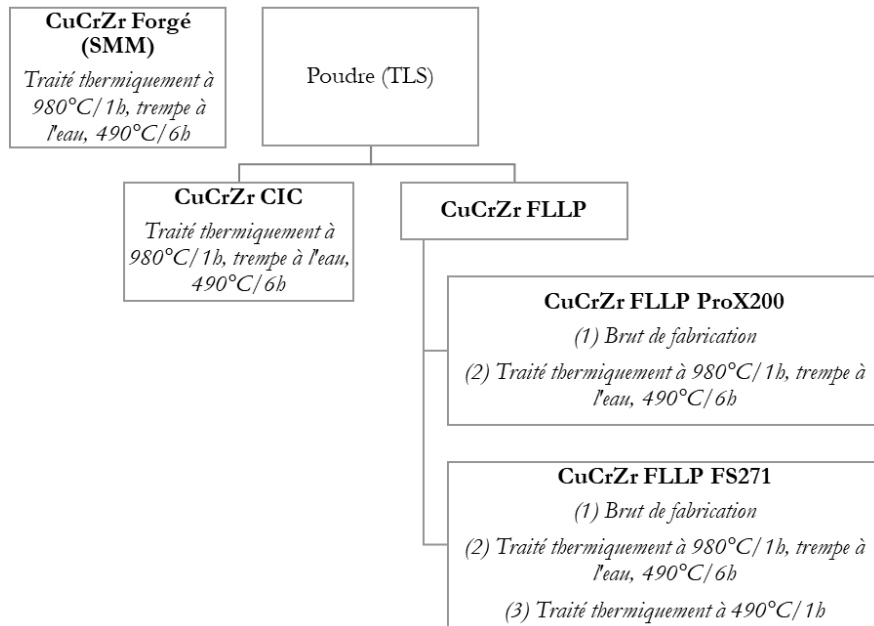


Figure 2.29 : Graphique récapitulant les différents échantillons de CuCrZr étudiés.

		Caractérisations physiques											
		Caractérisations microstructurales			Analyses chimiques	Analyse de la masse volumique		Propriétés mécaniques		Conductivité thermique	Conductivité électrique		
		Optique	MEB	MET	ICP - IGA	Pycnométrie hélium	Poussée d'Archimède	Essais de traction	Dureté Vickers HV1	Diffusivité thermique	C _p	Courants de Foucault	
Forgé (SMM)		Traité thermiquement à 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h											
	CIC	Traité thermiquement à 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h											
Poudre (TLS)	FLLP FS271	Brut de fabrication											
		Traité thermiquement à 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h											
	Traité thermiquement à 490°C/1h												
	FLLP ProX200	Brut de fabrication											
		Traité thermiquement à 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h											

Tableau 2.5 : Récapitulatif des différentes caractérisations réalisées (en bleu) sur les échantillons de CuCrZr forgé, CIC et FLLP.

Références bibliographiques

ABDULLAH, E.C. et GELDART, D., 1999. The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*. 1999. Vol. 102, n° 2, pp. 151-165. DOI 10.1016/S0032-5910(98)00208-3.

AFNOR, 2014. *EN 12420:2014 - Cuivre et alliages de cuivre - Pièces forgées*.

AFNOR, 2016. *NF EN ISO 6892-1 Matériaux métalliques - Essai de traction - Partie 1 : méthode d'essai à température ambiante*.

AFNOR, 2018a. *NF EN ISO 6507 Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers - Partie 1 : méthode d'essai*.

AFNOR, 2018b. *NF EN ISO 6892-2 Matériaux métalliques - Essai de traction - Partie 2 : méthode d'essai à température élevée*.

CHARLAS, Benoit, 2006. Thèse : *Etude du comportement mécanique d'un hydrure intermétallique utilisé pour le stockage d'hydrogène*. UNIVERSITÉ DE GRENOBLE.

CORDOVA, Laura, BOR, Ton, DE SMIT, Marc, CAMPOS, Mónica et TINGA, Tiedo, 2020. Measuring the spreadability of pre-treated and moisturized powders for laser powder bed fusion. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 32, pp. 101082. DOI 10.1016/j.addma.2020.101082.

CORDOVA, Laura, 2019. Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization. *JOM*. 2019. Vol. 71, n° 3, pp. 1062-1072. DOI 10.1007/s11837-018-3305-2.

DOLINSKI, W, 1988. Determination of the inelastic mean free path of electrons in silver and copper by measurement and calculation of the elastic scattering coefficient. 1988. pp. 7.

DONG, Zhichao, LIU, Yabo, WEN, Weibin, GE, Jingran et LIANG, Jun, 2018. Effect of Hatch Spacing on Melt Pool and As-built Quality During Selective Laser Melting of Stainless Steel: Modeling and Experimental Approaches. *Materials*. 2018. Vol. 12, n° 1, pp. 50. DOI 10.3390/ma12010050.

DRIVE, Chivers, 2020. Ion beam etch rates and sputter yields. Poster, www.ionbeam.co.uk.

EAG LABORATORIES, 2020. Analyse instrumentale des gaz (IGA).

FAUQUIER, Laurent, 2016. Thèse : *Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées*. Université Grenoble Alpes.

HENTSCHEL, Mark L. et PAGE, Neil W., 2003. Selection of Descriptors for Particle Shape Characterization. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2003. Vol. 20, n° 1, pp. 25-38. DOI 10.1002/ppsc.200390002.

HOLZWARTH, Uwe et STAMM, Hermann, 2000. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 279, n° 1, pp. 31-45. DOI 10.1016/S0022-3115(99)00285-8.

ISO, 2014. *ISO 12154:2014 Détermination de la masse volumique par déplacement volumétrique — Masse volumique du squelette mesurée par pycnométrie à gaz*.

IVANOV, A.D., NIKOLAEV, A.K., KALININ, G.M. et RODIN, M.E., 2002. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 673-676. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01110-8.

KENOUCHE, Samir, 2016. *Spectrométrie optique : théorie et expérience*. Première édition. Université M. Khider de Biskra.

LIU, Danhua, WANG, Pinghuai, SONG, Yi, LI, Qian et CHEN, Jiming, 2015. Effect of the ITER FW Manufacturing Process on the Microstructure and Properties of a CuCrZr Alloy. *Plasma Science and Technology*. 2015. Vol. 17, n° 10, pp. 887-892. DOI 10.1088/1009-0630/17/10/13.

LPW CARPTER ADDITIVE, 2019. Powder production. *LPW Technology*. 2019. container-title: LPW Technology

MALVERN, 2013. *Morphologi G3 User Manual*.

METTLER-TOLEDO, 2010. *Measuring specific heat capacity*. METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 7.

SIMERAY, Véronique, 2018. L'analyse des métaux par voie humide ICP-OES. *MetalBlog*. 2018.

TEA, Julien, 2015. *Evaluation de la coulabilité des poudres - Comparaison de méthodes de mesure*. PhD Thesis. Université de Lorraine.

TESS, Vincent, 2018. Thèse : *Caractérisation fonctionnelle de Principes Actifs en poudre et influence sur leur mise en gélule par remplissage gravimétrique*. Université de Toulouse III Paul Sabatier.

WALLIS, Christopher et BUCHMAYR, Bruno, 2019. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744, pp. 215-223. DOI 10.1016/j.msea.2018.12.017. container-title: Materials Science and Engineering: A

YADROITSEV, Igor, 2009. *Selective laser melting: direct manufacturing of 3D-objects by selective laser*

melting of metal powders. Saarbrücken : Lambert Acad. Publ. ISBN 978-3-8383-1794-6.

ZHILYAEV, A.P., SHAKHOVA, I., MOROZOVA, A., BELYAKOV, A. et KAIBYSHEV, R., 2016. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3Cr–0.5Zr alloy subjected to intense plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 654, pp. 131-142. DOI 10.1016/j.msea.2015.12.038.

Chapitre 3 : Propriétés de la poudre de CuCrZr et définition de la fenêtre du procédé FLLP de l'alliage

3.1.	Introduction	102
3.2.	Propriétés de la poudre de CuCrZr	103
3.2.1.	Chimie et microstructure	103
3.2.1.1.	Composition chimique et influence des conditions de stockage.....	103
3.2.1.2.	Microstructure.....	104
3.2.1.3.	Densité de la poudre	104
3.2.2.	Granulométrie et morphologie de la poudre	105
3.2.2.1.	Granulométrie de la poudre.....	105
3.2.2.2.	Morphologie de la poudre.....	105
3.2.3.	Effet d'un traitement thermique sur les propriétés de la poudre de CuCrZr	106
3.2.3.1.	Analyse de l'extrême surface des poudres de CuCrZr par XPS	106
3.2.3.2.	Réflectivité optique de la poudre.....	116
3.2.3.3.	Ecoulement de la poudre.....	118
3.2.4.	Bilan de l'analyse de la poudre de CuCrZr.....	120
3.3.	Définition de la fenêtre paramétrique du procédé FLLP pour CuCrZr	123
3.3.1.	Plateaux	123
3.3.2.	Sélection des paramètres laser pour les supports	123
3.3.2.1.	Définition de la paramétrie (i) et de la hauteur des supports (ii)	123
3.3.2.2.	Géométrie des supports : soutenir la construction de pièces (iii) et les détacher facilement (iv).	126
3.3.2.3.	Paramètres choisis	126
3.3.3.	Murs	127
3.3.4.	Cubes	129
3.3.5.	Bilan de la définition de la fenêtre du procédé pour le CuCrZr par FLLP.	133
3.4.	Synthèse	134
	Références bibliographiques	135

3.1. Introduction

La maîtrise du procédé de FLLP dépend du couple matériau/machine. Il faut, en particulier, déterminer (i) si la poudre peut être étalée au moyen d'une racle ou d'un rouleau pour former de fines couches homogènes et (ii) les paramètres permettant d'obtenir des pièces denses. Il est également possible d'améliorer le procédé en cherchant à diminuer la réflectivité optique de la poudre utilisée.

La composition chimique de la poudre définit celle des pièces réalisées en FLLP, elle est analysée en partie 3.2.1. Cette étude vise également à déterminer si la composition chimique de la poudre est stable dans le temps. Les propriétés morpho-granulométriques de la poudre sont étudiées en partie 3.2.2. Traiter thermiquement la poudre avant son utilisation permet d'améliorer ses propriétés d'écoulement et la densité finale des pièces de certains alliages. Il est connu que le CuCrZr est particulièrement sensible à l'oxydation. Un traitement thermique peut affecter la composition chimique, la réflectivité ou les propriétés d'écoulement de la poudre. Nous présenterons en partie 3.2.3 l'impact sur de traitements thermiques sous argon et sous hydrogène sur les propriétés de la poudre.

Pour mettre en œuvre le CuCrZr par FLLP sur chacune des machines, ProX200 et FS271, il faut définir un jeu de paramètres pour permettre d'obtenir des pièces denses. Les résultats de ce travail sont présentés en partie 3.3. La nécessité de réaliser des supports et leurs conditions de réalisation sont discutées dans ce chapitre. La fenêtre d'étude paramétrique est définie en deux étapes : d'abord grâce à l'analyse de murs puis celles des cubes.

3.2. Propriétés de la poudre de CuCrZr

3.2.1. Chimie et microstructure

3.2.1.1. Composition chimique et influence des conditions de stockage

La composition de la poudre de CuCrZr est définie par la norme EN12420:2014 [AFNOR 2014] dont les spécifications sont données dans le Tableau 3.1. Les données du fournisseur (TLS) sont complétées par des analyses ICP et IGA (Chapitre 2.4.1.1), récapitulées dans le Tableau 3.1.

Les quantités de Cr et de Zr sont conformes. Seule la première mesure du Cr est incohérente, cette mesure est éliminée des résultats.

La quantité d'impuretés présentes est bien inférieure aux limites imposées par la norme à l'exception du Fe dont la quantité est près de 3 fois supérieure à la limite (0,021 m% de Fe). Une telle quantité de fer, s'il est en solution solide dans la matrice de cuivre, peut avoir un impact négatif sur la conductivité électrique des pièces, comme nous l'avons vu sur la Figure 1.13.

	Elément [m%]	Cr	Zr	Fe	Si	O	Autre	Cu
	Norme EN12420:2014	0,5-1,2	0,03-0,3	0,008	0,1	0,2		<i>Bal.</i>
	Données fournisseur TLS	0,742	0,097	-	-		0,014	<i>Bal.</i>
A réception (Lot 1)	Moyenne 3 mesures	0,723	0,084	0,021	< 0,001	0,018	0,020	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,009	0,001	0,001	-	0,002	0,002	-
	Incertitude de mesure	0,045	0,005	0,001	0,005	0,005	0,002	-
6 mois (Lot 2)	Moyenne 3 mesures	0,761	0,085	0,019	0,004	0,021	-	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,005	0,002	0,001	0,001	0,002	-	-
	Incertitude de mesure	0,011	0,002	0,001	0,001	0,001	-	-
1 an (Lot 1)	Moyenne 3 mesures	0,745	0,087	0,020	0,009	0,016	-	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,007	0,002	0,000	0,001	0,000	-	-
	Incertitude de mesure	0,009	0,001	0,001	0,005	0,001	-	-
1 an (Lot 3)	Moyenne 3 mesures	0,746	0,088	0,020	0,008	0,016	-	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,015	0,003	0,001	0,014	0,002	-	-
	Incertitude de mesure	0,009	0,001	0,001	0,005	0,001	-	-
Composition moyenne de la poudre		0,751	0,086	0,020	0,005	0,018	-	<i>Bal.</i>
Ecart type		0,010	0,002	0,001	0,002	0,002	-	-

Tableau 3.1 : Composition chimique de la poudre de CuCrZr utilisée dans cette étude et son évolution dans le temps, analysée par IGA/ICP.

Un contrôle régulier de la quantité d'oxygène présent dans la poudre, stockée dans une armoire sous azote, a été réalisé au cours de la thèse afin de s'assurer de la stabilité de la composition chimique dans le temps. Des analyses ICP et IGA ont été réalisées tous les 6 mois jusqu'à l'arrêt de l'utilisation de la poudre, sur des lots de poudre neuf et sur un lot de poudre ouvert puis stocké de nouveau (lot 1) (Tableau 3.1). Ces résultats confirment que la composition chimique de l'alliage, et plus particulièrement la quantité d'oxygène, est stable dans le temps.

3.2.1.2. Microstructure

Une analyse au microscope optique d'une coupe de la poudre de CuCrZr attaquée chimiquement permet de révéler la microstructure de cette dernière (Figure 3.1). On remarque l'absence de micro-précipité de Cr ou de Zr dans les particules de poudres. Les grains sont équiaxes et de petites tailles ($< 10 \mu\text{m}$).

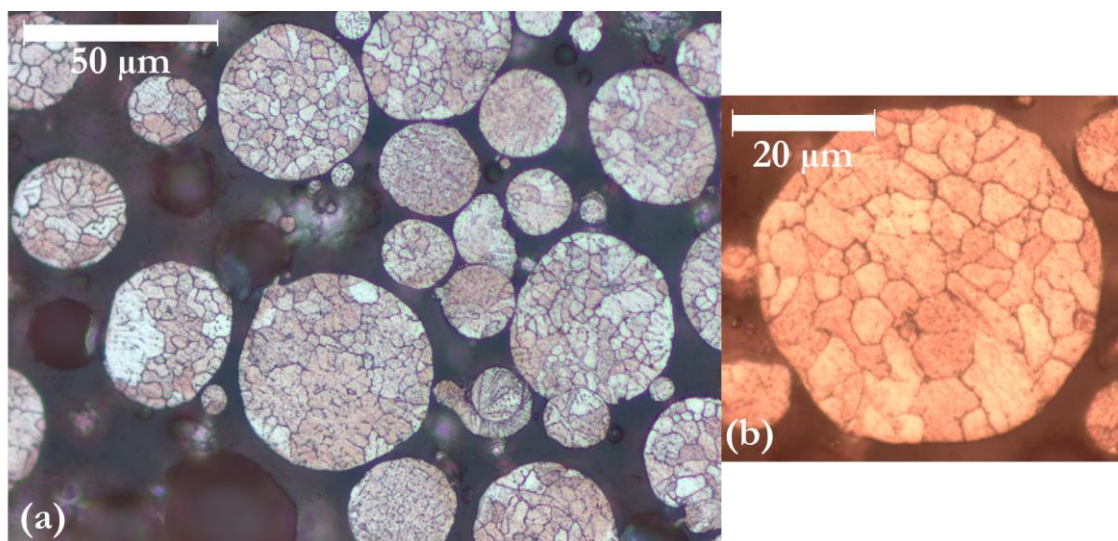


Figure 3.1 : (a) Image optique de la poudre de CuCrZr en coupe après une attaque chimique, et (b) zoom sur une particule de poudre.

3.2.1.3. Densité de la poudre

Une analyse en coupe des particules de poudre montre que très peu de pores sont occlus (Figure 3.2). Une analyse d'images (sur le logiciel ImageJ, voir Chapitre 2.4.1.3.) a permis d'estimer que moins d'une particule de poudre sur 2000 présente un pore occlus. Il est donc possible de considérer que la poudre est dense.

La masse volumique de la poudre, mesurée par pycnométrie hélium, est de $8,8894 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

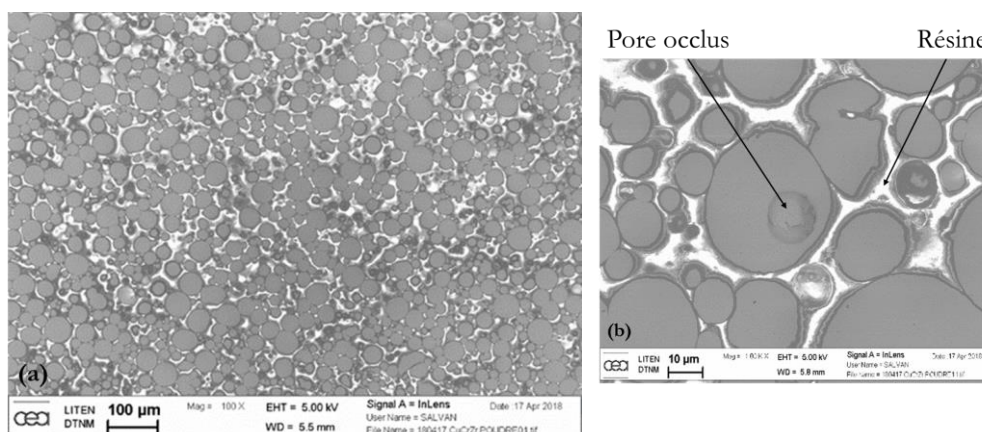


Figure 3.2 : Image MEB de la poudre de CuCrZr en coupe (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement, avec un focus sur un pore occlus dans un grain de poudre.

3.2.2. Granulométrie et morphologie de la poudre

3.2.2.1. Granulométrie de la poudre

Une analyse par diffraction laser de la poudre de CuCrZr permet de déterminer sa distribution granulométrique volumique (Figure 3.3 (a)) et les valeurs des diamètres caractéristiques (Figure 3.3 (b)). Celle-ci correspond à une poudre de type 10-45 μm , bien que le D_{50} soit plus faible qu'annoncé par TLS. Cette distribution monomodale, avec une faible présence de particules fines, comme le montre le D_{10} de 12,7 μm (Figure 3.3 (b)), favorise les propriétés d'écoulement de la poudre. Cette gamme granulométrique est largement utilisée pour de nombreuses poudres de FLLP et notamment sur les poudres de CuCrZr [Ma 2020] [Uhlmann 2018].

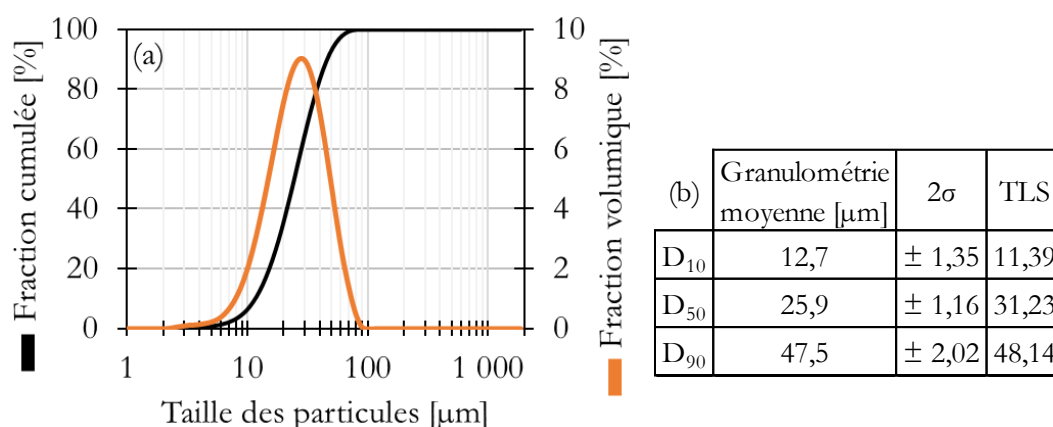


Figure 3.3 : (a) Distribution granulométrique volumique de la poudre de CuCrZr et (b) valeurs des diamètres caractéristiques.

3.2.2.2. Morphologie de la poudre

Les facteurs de forme et de solidité ont été déterminés par analyse morphogranulométrique. Le facteur de forme médian de la poudre de CuCrZr est de 0,96 (Figure 3.4 (a)) et le facteur de solidité médian est de 0,9975 (Figure 3.4 (b)). De tels facteurs, proches de 1, sont caractéristiques d'une poudre à la surface très régulière et sphérique. Des analyses au MEB de la morphologie des particules viennent confirmer ces analyses. Peu de particules non sphériques ou de satellites sont observés (Figure 3.5).

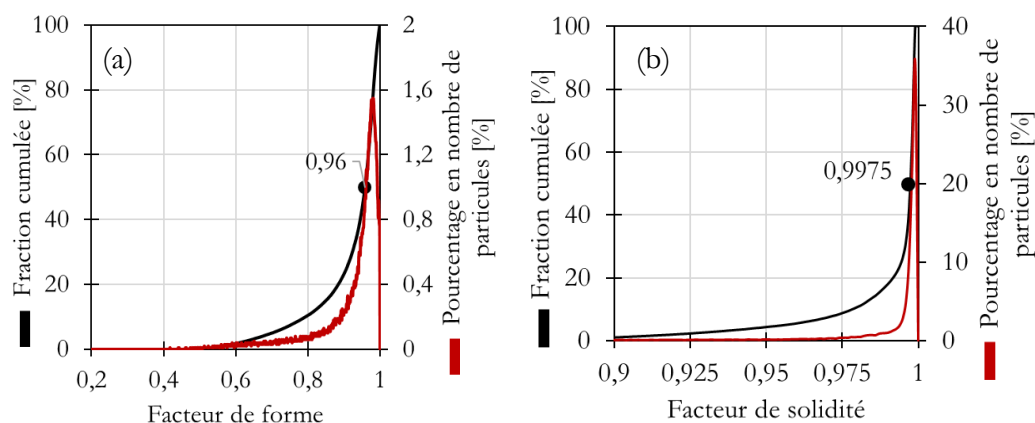


Figure 3.4 : (a) Facteur de forme et (b) de solidité de la poudre de CuCrZr.

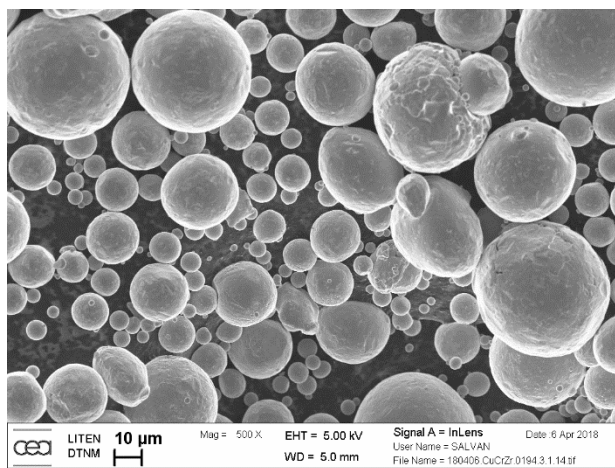


Figure 3.5 : Image MEB des particules de poudre de CuCrZr.

Des particules sphériques, de surface régulière et avec peu de satellites favorisent de bonnes propriétés d'écoulement et la formation d'un lit de poudre dense et homogène. Cependant, ces propriétés d'écoulement peuvent être influencées par les propriétés de surfaces.

3.2.3. Effet d'un traitement thermique sur les propriétés de la poudre de CuCrZr

La poudre métallique utilisée en FLLP peut être soumise à un cycle thermique, avant son utilisation, afin de modifier ses propriétés d'écoulement et de réflectivité optique. Nous avons comparé quatre lots de la même poudre préparés selon les conditions suivantes (Chapitre 2.4.1.4) :

- Un lot de référence, n'ayant subi aucun traitement thermique, que l'on désigne par la suite sous le nom de « Poudre CuCrZr - référence » ou « référence »,
- Un lot de poudre de CuCrZr traité à 150°C pendant 2h sous 900 mbar d'argon (50 ppm d'O₂ et 50ppm d'H₂O), dénommé « Poudre CuCrZr – traité thermiquement sous argon » ou « argon ».
- Un lot de poudre de CuCrZr traité à 400°C pendant 4h sous 600 mbar d'H₂, dénommé « Poudre CuCrZr – traité thermiquement sous H₂ » ou « H₂ »,
- Un lot de poudre de CuCrZr oxydée plusieurs mois sous une atmosphère d'air humide (97% d'humidité), dénommé « Poudre CuCrZr - oxydée » ou « oxydée ».

La chimie de surface, la réflectivité optique et les propriétés d'écoulement de ces quatre lots de poudres sont présentées dans les parties suivantes.

3.2.3.1. Analyse de l'extrême surface des poudres de CuCrZr par XPS

Dans un premier temps, des spectres de survol sont réalisés. Des références utilisées pour cette étude sont ensuite présentées et finalement la composition et l'épaisseur des couches d'oxydes sont discutés.

a) Spectres de survol

Les pics présents sur les spectres de survols permettent de déterminer la présence de composés élémentaires en surface du matériau. Une analyse plus fine des pics est ensuite

réalisée pour déterminer leurs états chimiques.

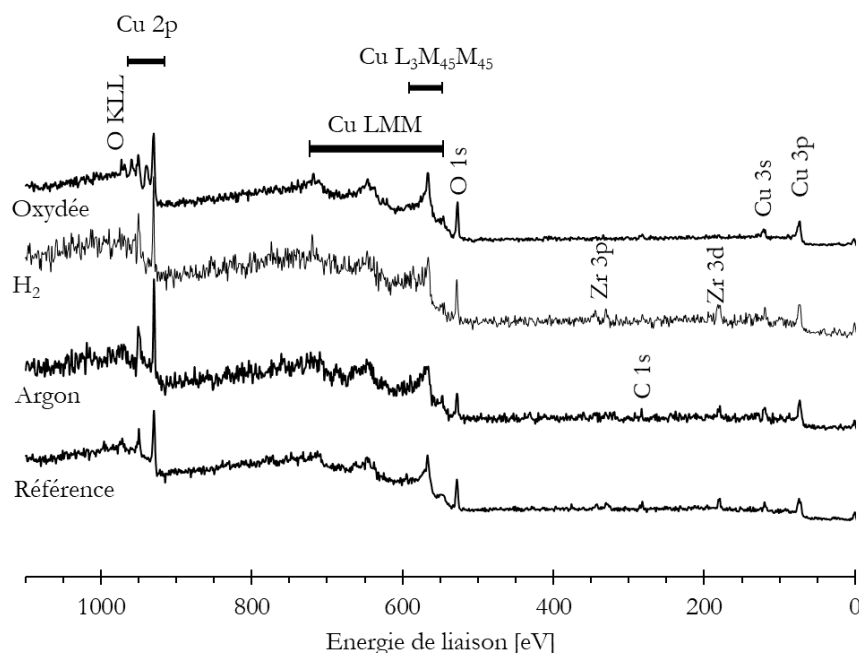


Figure 3.6 : Spectres de survol des différentes poudres étudiées.

L'analyse des spectres de survols (Figure 3.6) permet de déterminer que les quatre lots de poudres présentent bien les raies associées au cuivre :

- La transition Auger Cu LMM (Annexe 6) correspond à des énergies de liaison comprises entre 548 à 719 eV. La transition Auger que nous observons provient d'électrons Auger ayant une énergie cinétique comprise entre 767,7 et 938,7eV. Parmi toutes les transitions Auger LMM que comprend cette plage d'énergie, nous nous intéressons plus particulièrement à la transition $L_3M_{45}M_{45}$ qui a lieu vers 568 eV [Crist 2000], pour une source d'Aluminium (soit vers une énergie cinétique de 919 eV).
- Deux pics entre 931 et 953 eV, correspondant aux orbitales Cu $2p_{1/2}$ et Cu $2p_{3/2}$.
- Deux pics aux plus faibles énergies, correspondant aux orbitales Cu 3s et Cu 3p.

Un pic à 530 eV est observé sur les quatre lots de poudres et correspond à l'orbitale O 1s.

Tous les spectres, à l'exception de celui de la poudre oxydée, présentent des raies dont l'énergie est associée aux orbitales Zr 3p, à 330 eV, et Zr 3d, à 180 eV. Sur certains des spectres de survol, on peut également observer la présence d'un pic à 285 eV, correspondant à l'orbitale C 1s.

La présence de Cr n'est pas révélée par l'analyse de ces spectres. En effet, les pics associés à l'orbitale Cr 2p, situés dans la région 574-578 eV, sont masqués par la transition Auger Cu LMM. Les autres pics des orbitales du Cr sont moins intenses. Cela explique pourquoi cet élément n'est pas détectable dans cette analyse. Parmi les autres pics du chrome, il est possible d'étudier les pics correspondant aux orbitales Cr 3d et Cr 3p. Parmi ces deux pics, le pic Cr 3p est le pic le plus référencé dans la littérature, c'est donc celui que nous étudierons.

Cette analyse des spectres de survol a permis de déterminer les orbitales qui seront étudiées plus précisément dans la suite : Cu $2p_{3/2}$, O 1s, C 1s, Zr 3d, Cr 3p et la transition Auger Cu

$L_3M_{45}M_{45}$. En Annexe 6, se trouve un bilan de la littérature concernant la position des différents pics pour chacune de ces orbitales en fonction de l'environnement chimique des éléments considérés.

b) Analyse des spectres de référence

Des spectres de référence ont été réalisés pour les composés métalliques de cette étude, soit le Zr métallique, le Cr métallique et le Cu métallique. L'analyse XPS a été réalisée sur un échantillon de CuCrZr forgé plus riche en zirconium que celui utilisé dans le reste de cette étude (0,82 m%Cr, 0,25 m%Zr) et préalablement poli jusqu'au micromètre, pour s'affranchir au maximum de la présence d'oxyde en surface. Pour s'affranchir totalement de l'oxydation en surface, l'échantillon a été abrasé par bombardement ionique d'argon monoatomique (Ar^+) pendant 1h30 (retrait d'environ 200 nm).

Les spectres obtenus sont les présentés en Figure 3.7.

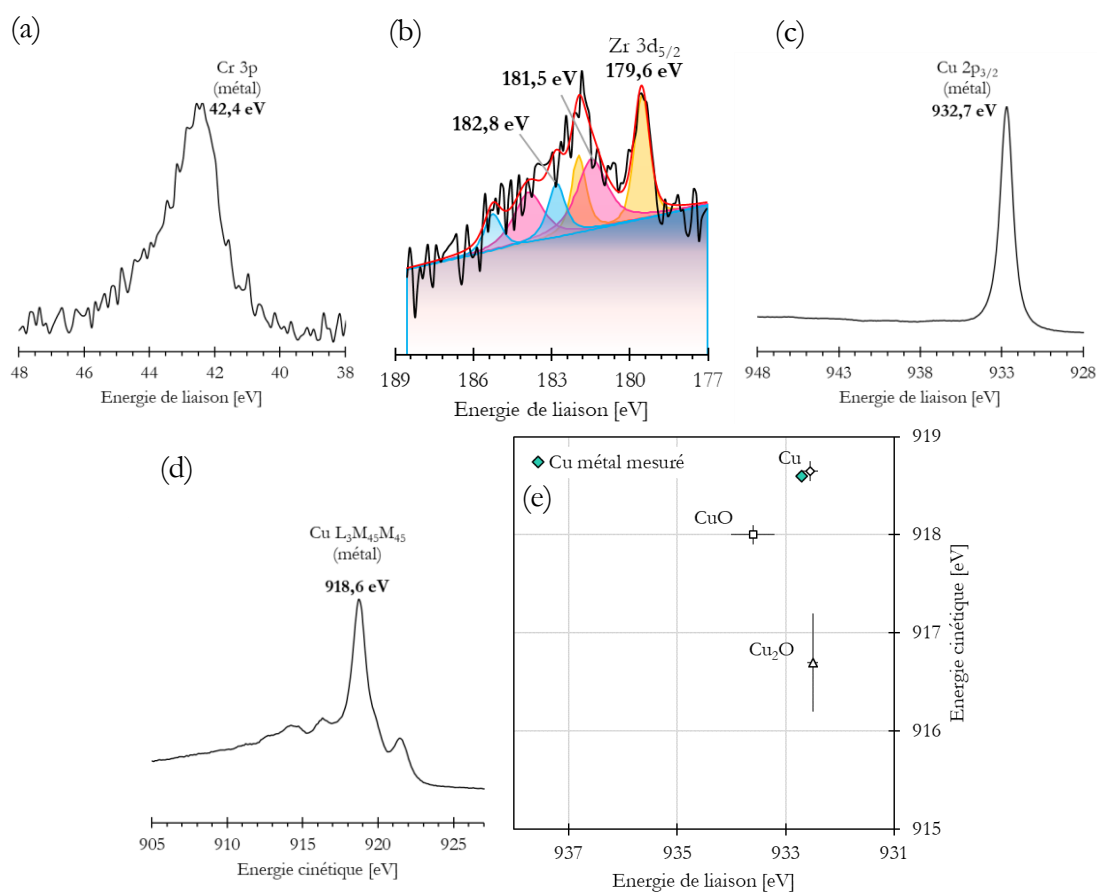


Figure 3.7 : Pics XPS (a) Cr 3p, (b) Zr 3d, (c) Cu 2p_{3/2}, (d) transition Auger Cu L₃M₄₅M₄₅ et (e) diagramme de Wagner d'un échantillon forgé de CuCrZr enrichi en Zr ayant subi un bombardement ionique de 1h30, considérés comme pics de références pour les éléments métalliques dans cette étude.

La position du pic Cr métallique (42,4 eV) est en accord avec la littérature [Detroye 1999]. La présence de Cr_2O_3 est caractérisée par un décalage du pic vers les hautes énergies, dont la position caractéristique est $44 \pm 0,1$ eV [Treverton 1981], [Hassel 1996], [Battistoni 1981] [Ikemoto 1976].

Le pic Zr 3d se décompose en deux pics Zr 3d_{3/2} et Zr 3d_{5/2}, trois doublets de pics (jaune, bleu et rose) sont visibles sur le spectre de la Figure 3.7 (b). Ce sont les positions des pics Zr 3d_{5/2} (celui de plus basse énergie) qui nous intéressent ici. La position du pic Zr 3d_{5/2} le plus intense, 179,6 eV (Figure 3.7 (b)), est à une plus haute énergie que la position du pic Zr 3d_{5/2} métallique observé dans la littérature (178,5 eV [Morant 1989] et 179 eV [Crist 2000]). Sa position ne correspond pas pour autant à la présence de ZrO₂ dont la position du pic est comprise entre 182 et 182,8 eV [Barreca 2000] [Tsunekawa 2005] [Crist 2000]. Il semblerait donc que le Zr soit toujours sous forme d'oxyde, en partie ZrO₂ (pics bleu) et en partie de sous-oxyde de zirconium (pics rose et jaune).

La position du pic Cu 2p_{3/2} du cuivre subit peu de décalage aux hautes énergies en fonction du degré d'oxydation du métal, rendant plus difficile l'identification de l'environnement chimique des atomes. La transition Auger Cu L₃M₄₅M₄₅ est plus sensible au degré d'oxydation du cuivre. Il est alors possible de construire un diagramme, dit de Wagner (Figure 3.7 (e)), permettant, à l'aide de la position conjointe des pics Cu 2p_{3/2} et Cu L₃M₄₅M₄₅, de déterminer l'environnement chimique des atomes de cuivre. Dans ce cas, les positions des pics Cu 2p_{3/2} et de la transition Auger Cu L₃M₄₅M₄₅ sont en accord avec la littérature pour du cuivre métallique [Crist 2000] [Fleisch 1982].

c) Analyse de la composition à la surface des particules de poudre et estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde

c1) La poudre de référence

Le spectre du niveau Zr 3d_{5/2} (Figure 3.8 (a)) est composé de deux pics, à 181,9 eV et à 179,0 eV. Le pic le plus intense à 181,9 eV est à une plus haute énergie que le pic du niveau Zr 3d_{5/2} caractéristique du Zr métallique (Annexe 6). Ce décalage aux hautes énergies est caractéristique de la présence de zirconium oxydé. Ce pic est attribué à la présence de ZrO₂ à la surface de la poudre. Le second pic, observé à 179 eV, peut être caractéristique de la présence de Zr sous forme métallique ou peut être des pics moins intenses dus à la présence de ZrO₂, comme l'indique la référence [Crist 2000]. Au vu de la très forte sensibilité du Zr à l'oxydation, la seconde hypothèse est plutôt envisagée.

Le spectre Cr 3p (Figure 3.8 (b)) est composé d'un unique pic à 43,4 eV. Ce pic est à une plus haute énergie que le pic du Cr métallique (Figure 3.7 (a)), il témoigne de la présence d'un oxyde de Cr. En revanche, la position du pic ne correspond pas tout à fait à la position du pic correspondant à du Cr₂O₃ (44 eV). Une seule étude, à notre connaissance [Ikemoto 1976], fait état d'un pic à 43,5 eV pour le niveau Cr 3p, correspondant à la présence de CrO₂. Cependant, la présence d'un tel composé chimique à la surface de la poudre de CuCrZr est peu probable. En effet, ce composé est normalement synthétisé avec une pression d'oxygène particulièrement élevée et se transforme facilement en Cr₂O₃ à température ambiante [Si 2011]. Finalement, c'est le décalage observé aux hautes énergies du pic du niveau Cr 3p de la poudre de référence comparée au pic du niveau Cr 3p métallique que l'on retient pour faire l'hypothèse d'une présence de Cr₂O₃ à la surface de la poudre.

Le spectre C 1s (Figure 3.8 (c)) est composé d'un pic intense à 284,8 eV et de deux pics de plus faible intensité à 286,1 et 288,9 eV. Le pic à 284,8 eV, caractéristique de la liaison C-C/C-H est utilisé comme étalon interne pour recalibrer les spectres entre eux. Le pic à 288,9 eV peut être caractéristique de la présence de CuCO₃, bien que sa position ne soit pas tout à fait en accord avec la littérature (289,1 eV selon [Vasquez 1998a] (Crist 2000)). Le pic à 286,1 eV est difficilement interprétable, il peut s'agir d'un pic issu d'une contamination extérieure.

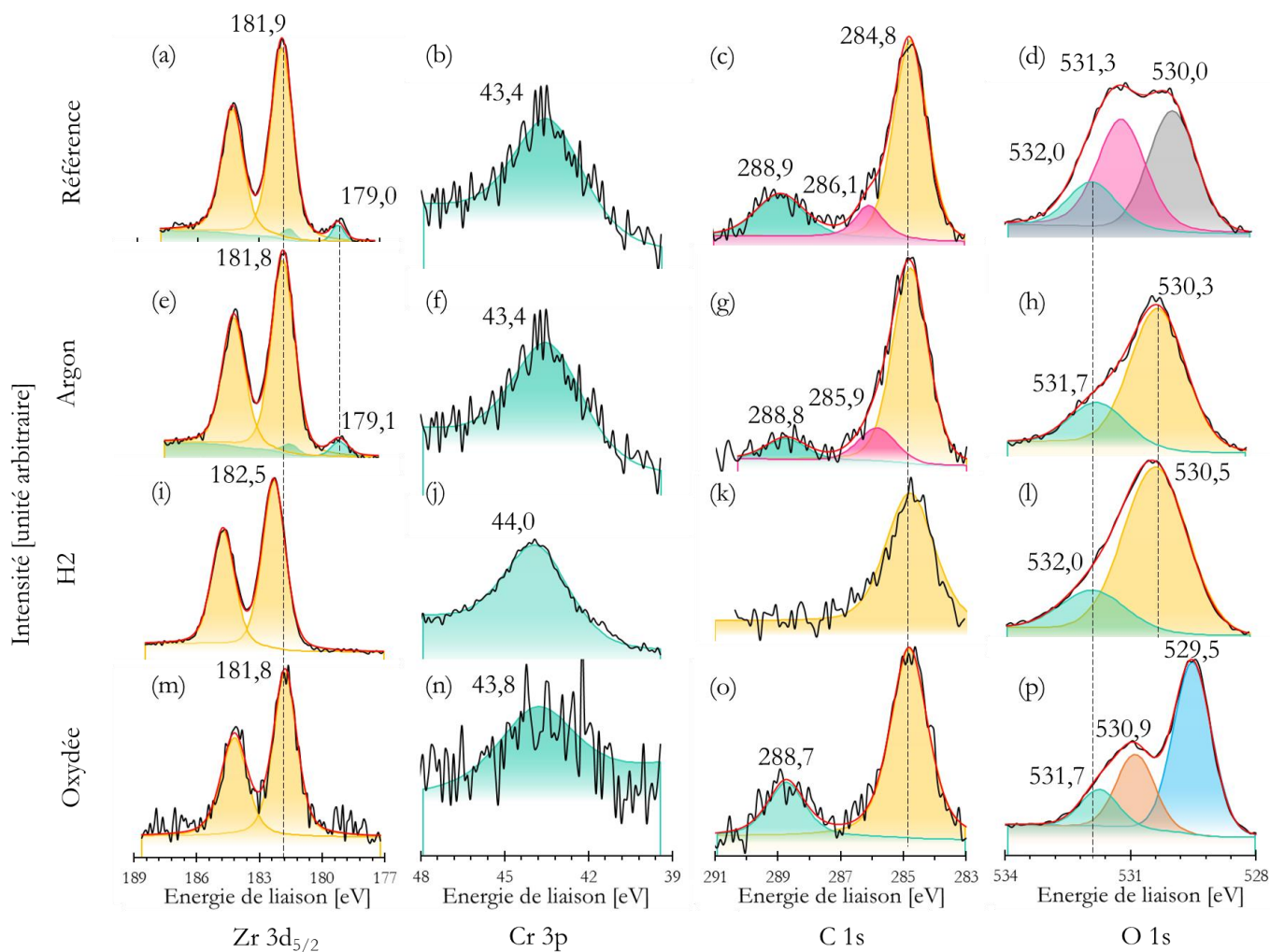


Figure 3.8 : Spectres XPS (a, e, i, m) Zr 3d_{5/2}, (b, f, j, n) Cr 3p, (c, g, k, o) C 1s, (d, h, l, p) O 1s, de l'extrême surface des particules de poudre (a-d) de référence, (e-h) traitées sous argon, (i-l) traitées sous hydrogène et (m-p) oxydées.

Le spectre O 1s ((Figure 3.8 (d)) est composé de plusieurs pics. Le pic à 530,0 eV est caractéristique de la présence d'oxydes métalliques [Crist 2000]. Ce pic peut être associé à la présence de Cr₂O₃, de ZrO₂, ou encore d'oxydes de cuivre. Le pic à 531,3 eV est caractéristique de la présence de carbonate métallique [Crist 2000] tel que du CuCO₃ ou d'hydroxydes, tel que Cu(OH)₂. Finalement, le dernier pic, à 532,0 eV est associé à la présence de contamination non identifiée à la surface des particules.

Le spectre Cu 2p_{3/2} (Figure 3.9(a)) de la surface de la poudre de référence est composé d'un pic principal à 932,5 eV, qui se déconvolue en deux pics, l'un à 932,5 eV, l'autre à 933,9 eV, et de quelques pics satellites entre 938 et 948 eV. La position du pic de plus forte intensité et la faible intensité des pics satellites mettent en évidence la présence de Cu₂O [Vasquez 1998b]. Le pic à 933,9 eV peut être caractéristique de la présence de CuCO₃ [Vasquez 1998a] ou de Cu(OH)₂ [Vasquez 1998c]. La position du pic de la transition Auger Cu L₃M₄₅M₄₅, à 917,1 eV, confirme la présence de Cu₂O à la surface de la poudre de référence.

On réalise une série d'abrasions successives afin de mettre en évidence la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde. Les abrasions successives ne décalent pas la position du pic

du niveau Cu $2p_{3/2}$ à 932,5 eV. Une abrasion de 30s, soit d'environ 1,1 nm [Drive 2020], permet de faire disparaître le second pic, observé à 933,9 eV. La présence de CuCO_3 et/ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est donc particulièrement superficielle. Une abrasion de 30s ne modifie que légèrement la position de la transition Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$ à 916,9 eV et fait disparaître les pics satellites. La position de ce pic et du pic Cu $2p_{3/2}$ montre que du Cu_2O est toujours présent. En revanche, après un temps compris entre 1min et 1min 30s d'abrasion, le pic principal de la transition Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$ se décale à 918,9 eV, caractéristique de la présence de Cu métallique. La couche d'oxyde de cuivre fait donc entre 2,2 et 3,3 nm d'épaisseur.

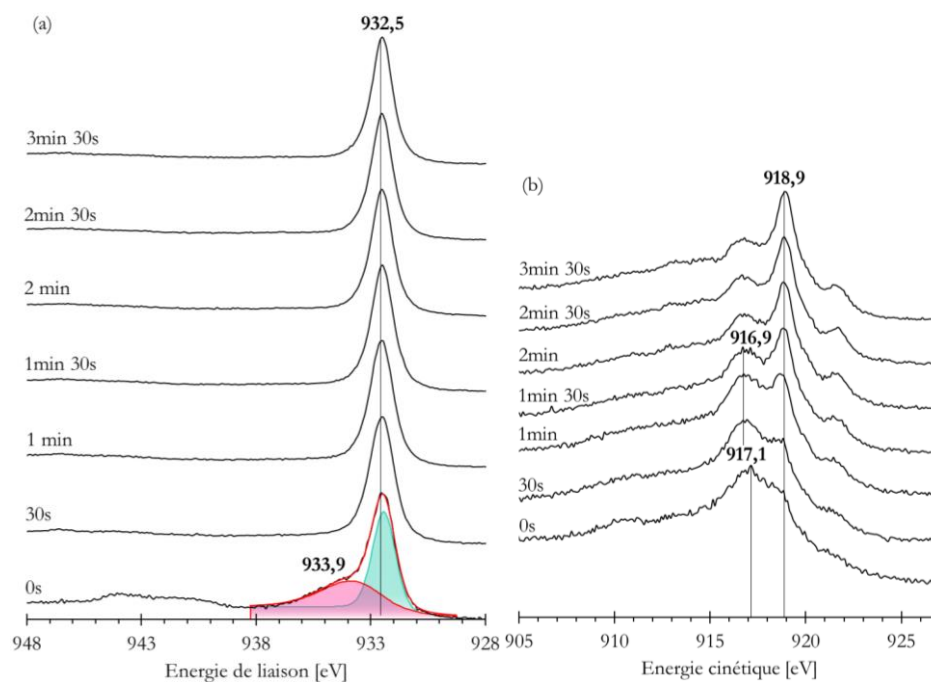


Figure 3.9 : Spectres (a) Cu $2p_{3/2}$ et (b) Cu $L_3M_{45}M_{45}$ de la poudre de référence après différents temps d'abrasion.

Finalement, la poudre de référence est composée, en sa surface, d'une couche d'oxydes de ZrO_2 , de Cr_2O_3 et de Cu_2O , et de carbonate métallique CuCO_3 et/ou d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La présence de carbonate métallique est très superficielle (1 nm environ). L'épaisseur de la couche de Cu_2O est plus importante, entre 2,2 et 3,3 nm.

c2) La poudre traitée thermiquement sous argon

Les spectres Zr 3d et Cr 3p ((Figure 3.8 (e et f)) sont caractéristiques de la présence des mêmes composés chimiques que la poudre de référence. Le zirconium et le chrome sont présents sous forme d'oxydes, respectivement ZrO_2 et Cr_2O_3 .

Le pic du spectre C 1s (Figure 3.8 (g)) à 288,8 eV peut être, de la même manière que pour la poudre de référence, caractéristique de la présence de CuCO_3 , bien que la position du pic ne soit pas, là encore, tout à fait en accord avec la littérature (289,1 eV [Vasquez 1998a]). En revanche, ce pic est bien moins intense que sur le pic de la poudre de référence. En effet, le ratio entre l'aire des deux pics du spectre C 1s est de 3,3 pour la poudre de référence et de 8,3 pour la poudre traitée thermiquement sous argon. Cela tend à montrer que la quantité de CuCO_3 et/ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est bien moins importante qu'avant traitement thermique.

Finalement, le spectre O 1s (Figure 3.8 (h)) présente un pic à 530,3 eV, et un pic à 531,7eV. La position du premier pic peut être attribuée à la présence d'oxydes métalliques tels que ZrO₂, Cr₂O₃ et Cu₂O. Le pic à 531,7 eV présent sur le spectre de la poudre de référence peut être dû à une contamination extérieure.

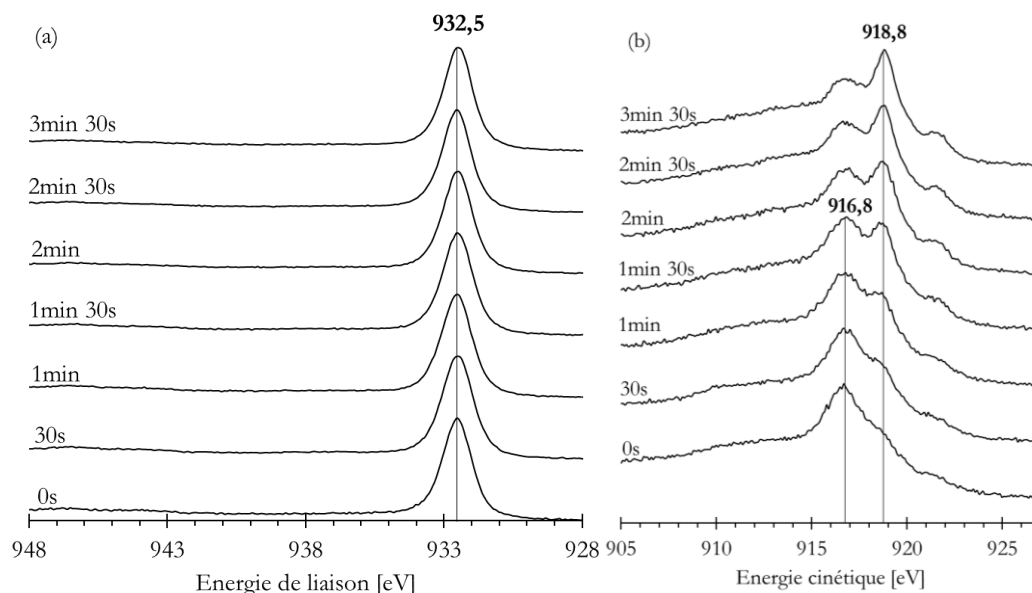


Figure 3.10 : Spectres (a) Cu 2p_{3/2} et (b) Cu L₃M₄₅M₄₅ de la poudre ayant subi un traitement thermique sous argon en fonction du temps d'abrasion.

Les spectres Cu 2p_{3/2} et Cu L₃M₄₅M₄₅ (Figure 3.10) sont respectivement constitués de pics à 932,5 eV et 916,8 eV. La position combinée des deux pics, d'après le diagramme de Wagner (Figure 3.7 (e)), est caractéristique d'une couche de Cu₂O à la surface des particules de poudre. Il est possible de remarquer que les pics associés à la présence de CuCO₃ et/ou de Cu(OH)₂ dans le spectre de la poudre de référence ne sont plus présents ici. Le traitement thermique a permis de s'affranchir de la présence de ces composés chimiques. Afin d'étudier l'épaisseur et la composition de la couche d'oxyde, la surface de la poudre est abrasée. Jusqu'à 1m 30s d'abrasion, le pic de la transition Auger est toujours situé à 916,8 eV. En revanche, après 2min d'abrasion, le pic se décale à 918,8 eV. La position de ce pic est caractéristique de la présence majoritaire de Cu à la surface des particules. D'après les données de la littérature [Drive 2020], la couche d'oxyde que l'on observe est d'environ 3,3 à 4,4 nm d'épaisseur.

La poudre ayant subi un traitement thermique sous argon est donc recouverte d'une couche d'oxydes : Cu₂O, ZrO₂ et Cr₂O₃. La couche de Cu₂O, déjà présente sur la poudre de référence, est d'une épaisseur plus importante avec ce traitement thermique (entre 3,3 et 4,4 nm environ), signe qu'une oxydation de la poudre a eu lieu pendant le traitement thermique.

c3) La poudre traitée thermiquement sous hydrogène

Là où la position des pics des spectres des niveaux Zr 3d et Cr 3p des précédentes poudres étaient légèrement en dessous de la position des pics correspondant à la présence des oxydes ZrO₂ et Cr₂O₃, la position des pics de la (Figure 3.8 (i et j)) est en parfaite accord avec la littérature [Moulder 1992] [Barreca 2000] [Tsunekawa 2005] [Ikemoto 1976] [Hassel 1996].

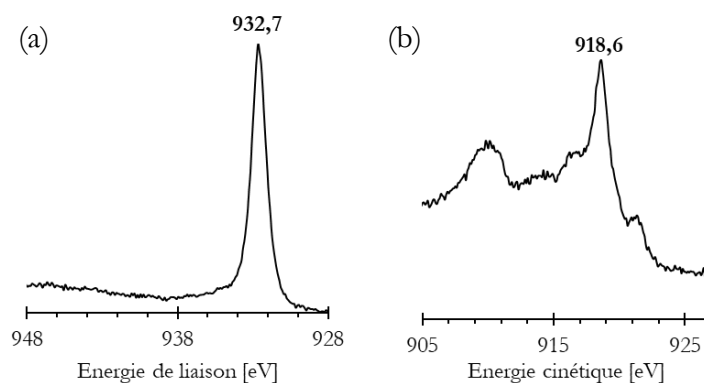


Figure 3.11 : Spectres (a) Cu $2p_{3/2}$ et (b) Cu $L_3M_{45}M_{45}$ de la surface de la poudre ayant subi un traitement thermique sous hydrogène.

La position des pics des spectres Cu $2p_{3/2}$ et Cu $L_3M_{45}M_{45}$ (Figure 3.11 (e et f)) correspond à la présence de cuivre métallique à la surface des particules, signe que le traitement sous hydrogène a permis de réduire entièrement le cuivre. La position des pics du spectre O 1s (Figure 3.11 (d)) correspond à la présence d'oxydes métalliques, soit à la présence de ZrO_2 ou de Cr_2O_3 .

Le traitement sous hydrogène à $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ a donc permis de réduire le cuivre et de retirer les carbonates et/ou hydroxydes de cuivre présents à la surface de la poudre de référence. En revanche, le zirconium et le chrome se retrouvent toujours sous forme oxydée à la surface des particules, ce qui est cohérent avec leur très forte stabilité (voir le diagramme d'Ellingham Figure 1.32).

c4) La poudre oxydée

Les spectres Zr 3d et Cr 3p (Figure 3.8 (m et n)) sont, comme pour les autres poudres, caractéristiques de la présence de ZrO_2 et de Cr_2O_3 .

Le spectre O 1s (Figure 3.8 (o)) est constitué d'un pic à 529,5 eV, à 530,9 eV et 531,7 eV. Le pic de plus forte intensité, à 529,5 eV, est caractéristique de la présence de CuO à la surface de la poudre [Moulder 1992]. Le pic à 530,9 eV est caractéristique de la présence des oxydes ZrO_2 et de Cr_2O_3 . Le dernier pic n'est pas en lien avec le Cu, le Cr ou le Zr, et peut être dû à une contamination extérieure des particules de poudres.

Le spectre Cu $2p_{3/2}$ de la poudre oxydée (Figure 3.12 (a)) présente des pics à 933,7 eV 932,5 eV et 935,1 eV et possède des pics satellites importants entre 938 et 948 eV. Le pic à 935,1 eV est caractéristique de la présence de $Cu(OH)_2$ et/ou de $CuCO_3$. La forte présence de pics satellites, la position du pic le plus intense sur le spectre Cu $2p_{3/2}$, à 933,7 eV et la position du pic du spectre de la transition Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$, à 917,8 eV, sont caractéristiques de la présence de CuO. La position du deuxième pic (jaune), à 932,5 eV peut laisser penser qu'une partie de la surface est composée de Cu_2O . L'abrasion progressive de la surface des particules permet de s'en convaincre. Lors d'une faible abrasion (30s, soit 1,1 nm), le pic Cu $2p_{3/2}$ se décale à 932,5 eV et les pics satellites diminuent. La position du pic de la transition Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$ évolue vers les faibles énergies. Le faisceau d'ions abrase préférentiellement les atomes d'oxygène [Seah 1981] ; or, on observe un appauvrissement en oxygène lors des abrasions successives, ce qui montre que l'on a effectivement de plus en plus de Cu_2O à la surface des particules. La transition est graduelle (Figure 3.12 (c)) au fur et à mesure des abrasions. Il faut 3min 30s (7,7 nm) d'abrasion pour que la position des pics soit bien

caractéristique de la présence de Cu_2O . Après 24min 30s d'abrasion (54 nm), un pic à 918,5 eV, apparaît plus clairement sur le spectre de la transition Auger Cu $L_3M_{45}M_{45}$. Un tel pic pourrait être caractéristique de l'apparition de la couche de Cu en surface des particules, due à l'abrasion totale à certains endroits de la couche d'oxyde.

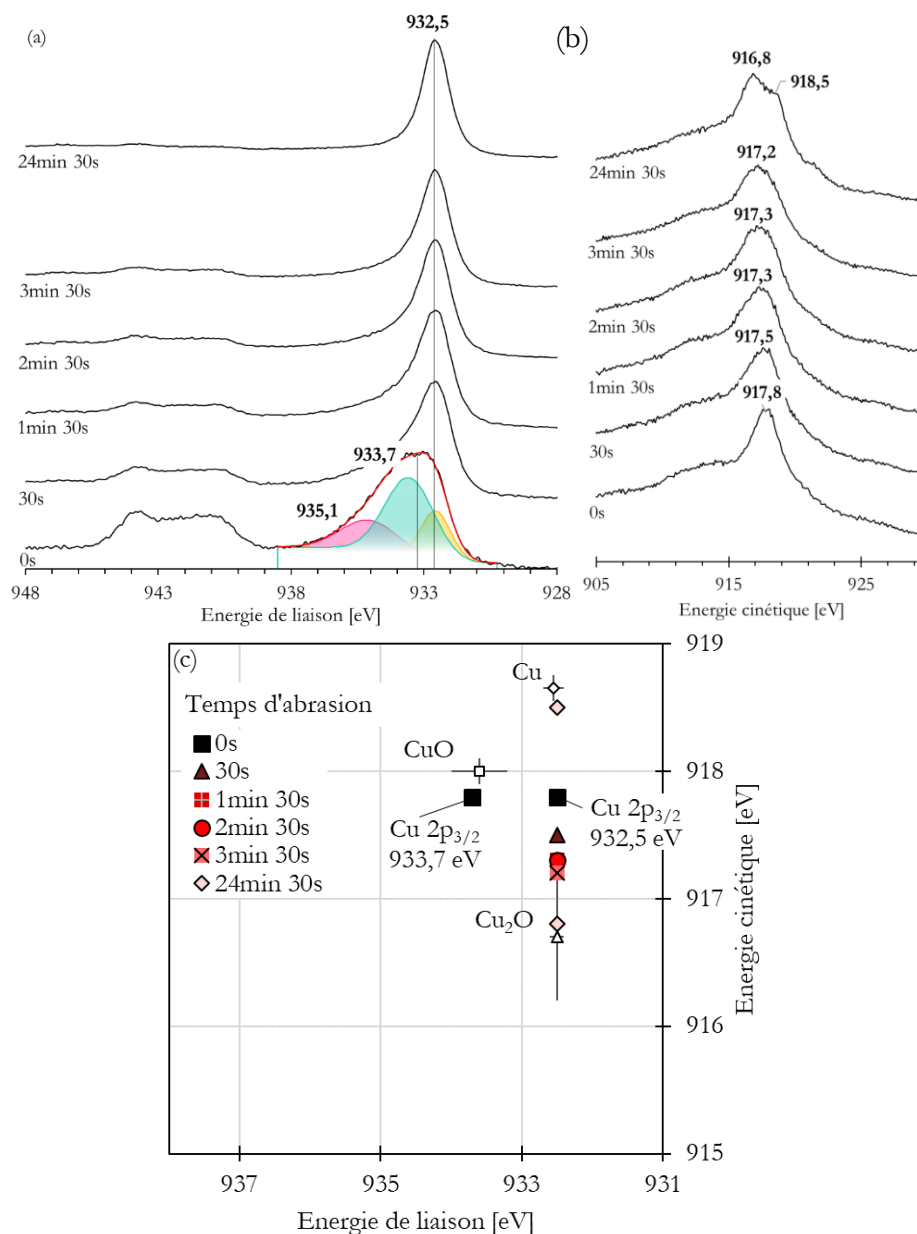


Figure 3.12 : Spectres (a) Cu $2p_{3/2}$ et (b) Cu $L_3M_{45}M_{45}$ de la poudre oxydée ; (c) diagramme de Wagner de l'énergie de liaison du pic Cu $2p_{3/2}$ en fonction de l'énergie cinétique associée à l'électron Auger de la transition Cu $L_3M_{45}M_{45}$ pour les différents spectres par rapport aux données de la littérature.

La poudre oxydée est donc constituée d'une couche de CuO (entre 1,1 et 7,7 nm), recouvrant une épaisse couche de Cu_2O d'au moins 54 nm. La surface des particules est également composée de ZrO_2 et de Cr_2O_3 . La présence de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et/ou de CuCO_3 est également possible en extrême surface des particules.

d) Conclusion

La surface des particules de poudre de CuCrZr de référence est constituée d'oxydes de ZrO_2 et Cr_2O_3 , les traitements thermiques considérés n'ont aucun effet sur ces oxydes. En revanche, ils ont un impact sur l'oxydation du cuivre à la surface des particules (Figure 3.13). La poudre est initialement recouverte d'une couche de Cu_2O de 2,2 à 3,3 nm d'épaisseur. Un traitement sous H_2 permet de réduire le cuivre, là où un traitement sous argon augmente légèrement l'épaisseur de la couche de Cu_2O (3,3 à 4,4 nm) tout en éliminant hydroxyde et/ou carbonate. Une oxydation, sous atmosphère humide, épaissit cette couche d'oxyde jusqu'à plus de 54 nm et permet l'apparition d'une couche de CuO .

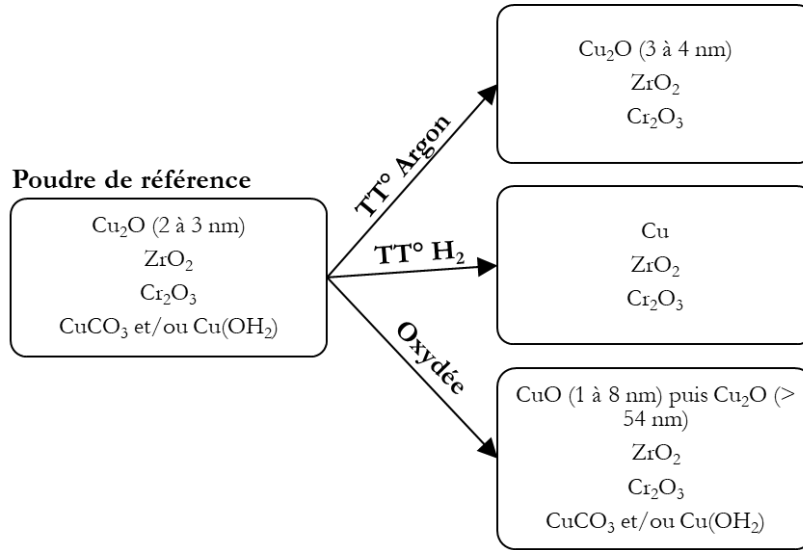


Figure 3.13 : Composition de la surface des particules de la poudre de référence et après différents traitements.

La présence de couche d'oxyde à la surface des particules de poudre peut modifier la quantité d'oxygène présente dans les pièces réalisées par FLLP. On peut estimer quelle quantité, en volume, représente l'oxygène dans la couche d'oxyde à la surface des particules. Connaissant, à partir des analyses XPS, les épaisseurs des couches d'oxydes (e_c), supposées toutes de Cu_2O pour simplifier le calcul, la masse volumique du cuivre ($M_v(Cu) = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$ [Russell 2005]), la masse volumique du Cu_2O ($M_v(Cu_2O) = 6,10 \text{ g.cm}^{-3}$ [Toupin 2016]), et les masses molaires du cuivre ($M(Cu)$), de l'oxygène ($M(O)$) et du Cu_2O ($M(Cu_2O)$), respectivement 63,5, 16 et 143 g.mol^{-1} , il est possible d'estimer cette quantité d'oxygène (Tableau 3.2) :

$$m\%(O) = \frac{m(O)}{m(O) + m(Cu)} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec :

$$\begin{aligned} m(O) &= M(O) * \frac{m(Cu_2O)}{M(Cu_2O)} = M(O) * \frac{V(Cu_2O)}{M_v(Cu_2O) * M(Cu_2O)} \\ &= M(O) * \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{50}}{2} + e_c\right)^3 - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{50}}{2}\right)^3}{M_v(Cu_2O) * M(Cu_2O)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{50}}{2}\right)^3}{M_v(\text{Cu})} + M(\text{Cu}) * 2 * \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{50}}{2} + e_c\right)^3 - \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d_{50}}{2}\right)^3}{M_v(\text{Cu}_2\text{O}) * M(\text{Cu}_2\text{O})} \quad (3.3)$$

Poudre	Epaisseur de la couche de Cu ₂ O [nm]	Quantité d'oxygène calculée [ppm]	Quantité d'oxygène mesurée expérimentalement [ppm]
Référence	2 à 3	76 à 114	18
Argon	3 à 4	114 à 152	NR
H2	0	0	NR
Oxydée	> 60	> 2250	NR

Tableau 3.2 : Estimation de la quantité d'oxygène présent dans les différentes poudres en fonction de l'épaisseur de couche de Cu₂O mesurée par XPS (NR = Non réalisée).

La valeur d'oxygène calculée sur la poudre de référence est 4 à 6 fois supérieure à la valeur mesurée. L'étude de [Suraj Dinkar Jadhav 2019] a montré que les échantillons réalisés avec une poudre de cuivre (de diamètre moyen de 45 µm) composée d'une épaisseur de 100 nm d'oxydes de Cu₂O et CuO ont une quantité d'oxygène de plus de 2000 ppm. La quantité d'oxygène calculée à l'aide de l'équation (3.1) d'une telle poudre serait de 2160 ppm. Finalement, plus l'épaisseur de la couche d'oxyde est importante, plus la quantité d'oxygène présente dans la matière sera importante.

L'étude de [Suraj Dinkar Jadhav 2019] montre que l'oxygène reste présent dans les pièces fabriquées par FLLP avec une telle poudre. Cependant, la faible solubilité de l'oxygène dans le cuivre permet de conserver les propriétés électriques des pièces aussi bonnes qu'avec de la poudre non oxydée.

3.2.3.2. Réflectivité optique de la poudre

La poudre de référence a une réflectivité optique de 57 ± 1 % à la longueur d'onde du laser, 1070 nm (Figure 3.14). En revanche, la poudre oxydée a une réflectivité optique bien inférieure, 31 ± 1%. Le traitement thermique sous H₂ augmente légèrement la réflectivité optique de la poudre, pour atteindre 59 ± 1%. A l'inverse, le traitement thermique sous argon réduit à 53% la réflectivité optique de la poudre de CuCrZr.

La poudre de référence possède une réflectivité optique relativement haute à 1070 nm, comparée à d'autres alliages utilisés en FLLP. Il faudra donc appliquer une forte densité d'énergie lors du procédé pour obtenir un bain de fusion stable. L'oxydation de la poudre fait chuter sa réflectivité optique, lui permettant d'absorber une plus grande partie de l'énergie transmise par le laser. Cependant, la présence élevée d'oxygène dans la poudre risque de réduire fortement les propriétés des pièces fabriquées. Un traitement thermique sous argon permet de réduire, dans une moindre mesure, la réflectivité optique de la poudre à la longueur d'onde de 1070 nm et donc d'améliorer le transfert d'énergie du laser à la matière. Un traitement thermique sous hydrogène, bien que permettant de s'affranchir de la présence d'oxydes de cuivre, augmente la réflectivité de la poudre déjà très haute. Une telle différence peut être significative. En effet, on se rapproche des réflectivités optiques pour lesquelles il devient particulièrement difficile d'obtenir des pièces denses en FLLP. Par exemple, [Jadhav 2020] qui étudie une poudre de Cu-1m%Cr de réflectivité optique 66%, n'arrive pas à obtenir de pièces denses à plus de 99% malgré l'utilisation d'un laser de 500W.

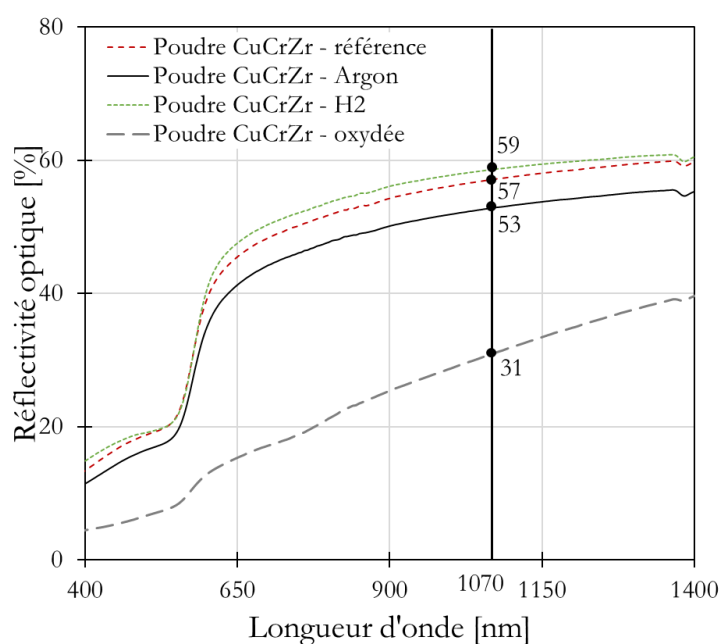


Figure 3.14 : Effet des traitements thermiques sur la réflectivité optique de la poudre de CuCrZr sur la plage 400-1400 nm.

De nombreuses études se sont penchées sur l'effet d'une couche d'oxyde ou d'un revêtement sur la réflectivité optique des poudres.

La réflectivité d'une surface à une longueur d'onde donnée dépend d'un grand nombre de facteurs que l'on peut classer comme intrinsèques au métal ou comme effets de peaux. Les effets de peaux sont dus à la rugosité, la présence de défauts ou d'impuretés en surface ou encore la présence d'une couche d'oxyde [Bergström 2008]. La présence d'oxydes à la surface de la poudre va créer de multiples réflexions du laser dans la couche d'oxyde (Figure 3.15).

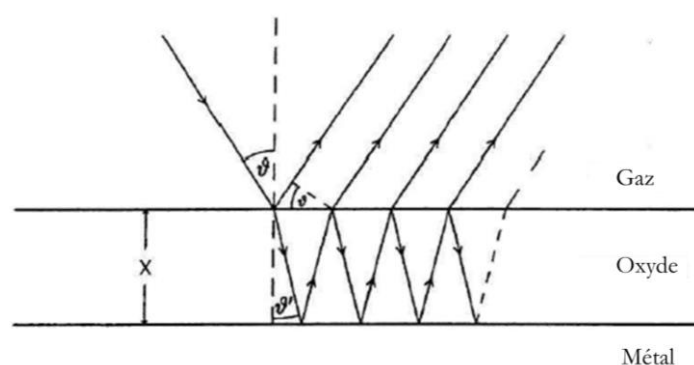


Figure 3.15 : Effet de la présence d'une couche d'oxyde métallique sur la réflectivité d'une onde [Bergström 2008].

L'absorption optique d'une radiation électromagnétique dans du cuivre ou dans ses oxydes peut être estimée grâce à l'équation (1.23). La pénétration optique d'une radiation électromagnétique dans du cuivre peut être estimée par les équations [Jadhav 2020] :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.4)$$

$$\delta p = \frac{1}{\alpha} \quad (3.5)$$

Avec :

- λ la longueur d'onde [nm],
- α le coefficient d'absorption [nm^{-1}],
- δp la pénétration optique [nm], correspondant à une perte de l'intensité du signal de $1/e$ (soit environ 37%).

Les valeurs de n et k en fonction de l'énergie du faisceau lumineux permettant d'évaluer ces paramètres dans les différents matériaux sont données en Figure 3.16.

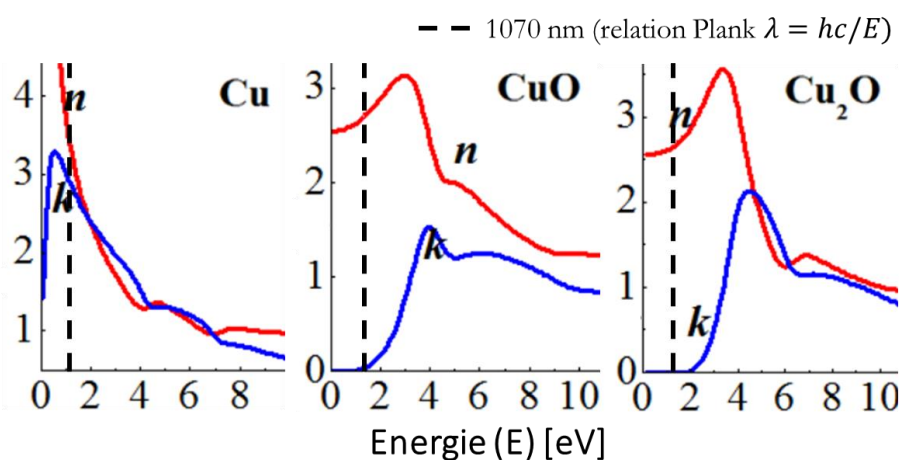


Figure 3.16 : Valeurs caractéristiques de n et k d'après l'étude de [Tahir 2012].

La valeur de l'index de réfractivité ne varie que peu entre les trois composés chimiques à la longueur d'onde du laser (1070 nm, qui correspond à une énergie de 1,16 eV). En revanche, la valeur de k est proche de 0 pour le Cu_2O et le CuO alors qu'elle est d'environ 3 pour le Cu . Or, l'absorption optique varie en $1/k$, elle est donc bien supérieure dans les couches d'oxyde que dans le Cu . La pénétration de l'onde en fonction de sa longueur d'onde varie en $1/k$. (Equation (3.4) et (3.5)). Ainsi, une couche de Cu_2O ou de CuO est traversée bien plus facilement par le laser qu'une couche uniquement constituée de cuivre, pour laquelle la pénétration maximale du laser à 1070 nm est d'environ 10 nm ([Jadhav 2020] [Sugioka 2010]). Ainsi, une couche épaisse de $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, comme celle présente sur les poudres oxydées, diminue de manière plus importante la réflectivité optique des particules qu'une poudre traitée thermiquement sous argon ou que la poudre de référence, qui n'ont qu'une couche d'oxyde d'une épaisseur très faible (<4 nm).

3.2.3.3. Ecoulement de la poudre

a) Mesure de l'indice d'Hausner

L'indice d'Hausner est déterminé par la mesure des masses volumiques apparentes puis tassées de la poudre (Chapitre 2.4.1.4.3). Les valeurs obtenues pour les différents lots de poudres sont présentées dans le Tableau 3.3. On observe deux comportements différents. D'un côté, la poudre étuvée sous H_2 et la poudre oxydée ont un indice d'Hausner relativement bas. Ces valeurs sont caractéristiques de poudres peu cohésives, ayant de bonnes

propriétés d'écoulement. D'un autre côté, la poudre de référence et la poudre traitée thermiquement sous argon ont un indice d'Hausner sensiblement plus élevé, traduisant le caractère plus cohésif de ces poudres.

Poudre CuCrZr	Volume initial [mL]	Volume tassé [mL]	Masse volumique apparente [g.cm ⁻³]	Masse volumique tapée [g.cm ⁻³]	Indice d'Hausner
Référence	100	86	5,5	6,4	1,16 ± 0,01
Argon	100	85,2	5,4	6,3	1,17 ± 0,01
H ₂	100	89	5,4	6,1	1,12 ± 0,01
Oxydée	65	58,5	5,2	5,8	1,11 ± 0,02

Tableau 3.3 : Indice d'Hausner de la poudre de CuCrZr dans différentes conditions.

b) Angle d'avalanche

La mesure des paramètres d'effondrement de la poudre a été réalisée grâce à un tambour tournant étanche (Chapitre 2.4.1.4.3). Les paramètres étudiés sur les quatre lots de poudres sont les valeurs médianes de l'angle d'avalanche et de l'angle de repos, et le temps moyen entre deux avalanches.

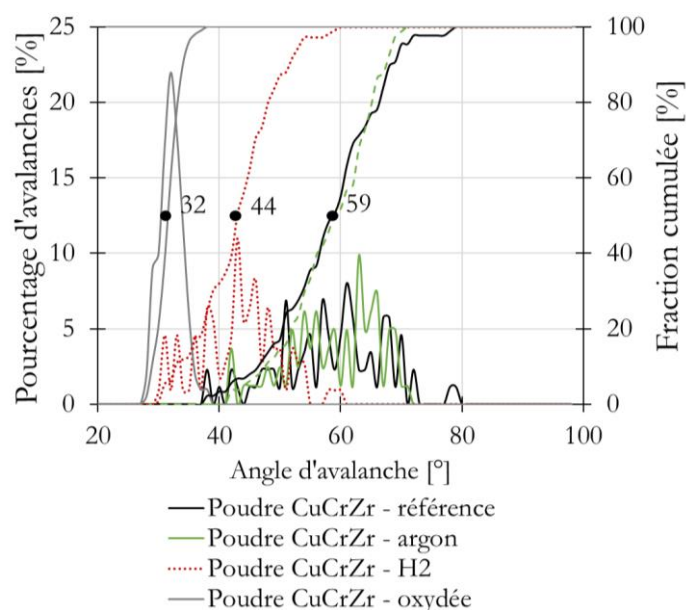


Figure 3.17 : Distribution et fraction cumulée des 150 angles d'avalanche mesurés sur les quatre lots de poudre de CuCrZr.

Les résultats obtenus pour la mesure de l'angle d'avalanche médian sont représentés en Figure 3.17. La poudre de référence a un angle d'avalanche médian très élevé, de près de 60°, avec une distribution très large. Ces paramètres sont caractéristiques d'une poudre très cohésive, ayant du mal à s'écouler. Etuver cette poudre sous argon ne modifie pas ses propriétés d'écoulement. En revanche, le traitement thermique sous H₂ fait chuter l'angle d'avalanche médian de la poudre à 44°. Pour autant, la distribution des angles d'avalanche est toujours large. Les propriétés d'écoulement sont améliorées avec le traitement thermique

sous H₂, même si la poudre reste cohésive. La poudre oxydée réalise des avalanches avec un angle médian de 33°, avec une distribution des angles d'avalanche très resserrée autour de cette valeur, caractéristique d'une poudre peu cohésive, présentant de bonnes propriétés d'écoulement.

Le Tableau 3.4 récapitule les angles d'avalanches médians obtenus sur les quatre lots de poudre, mais également les valeurs des angles de repos médians et l'écart de temps moyen entre deux avalanches. Ces analyses confirment les résultats obtenus :

- la poudre de référence et « argon » sont les poudres qui présentent les moins bonnes propriétés d'écoulement (écarts entre l'angle d'avalanche et de repos les plus importants, des temps entre les avalanches les plus longs, et des écart-types les plus élevés),
- la poudre étuvée sous H₂ a des propriétés d'écoulement intermédiaires (angle d'avalanche plus faible, mais des écart-types intermédiaires),
- la poudre oxydée présente un delta entre les angles d'avalanches et de repos et le temps entre deux avalanches le plus faible, ainsi qu'un écart-type faible, ce qui confirme ses bonnes propriétés d'écoulement.

Poudre CuCrZr	Angle d'avalanche médian [°]	Ecart types [°]	Angle de repos médian [°]	Ecart types [°]	Différence entre angle d'avalanche et de repos [°]	Temps entre deux avalanches [s]	Ecart types [s]
Référence	59,8	7,0	38,7	6,2	21,1	8,6	4,2
Argon	59,6	6,3	42,9	9,1	16,7	7,4	4,3
H ₂	43,9	5,2	39,1	3,0	4,8	4,0	2,4
Oxydée	32,6	1,5	28,7	1,8	3,9	2,9	1,2

Tableau 3.4 : Grandeurs caractéristiques de coulabilité des quatre poudres comparées sur l'appareil Revolution.

C'est la présence de Cu₂O à la surface des particules qui semble être à l'origine des mauvaises propriétés d'écoulement de la poudre de référence et traitée sous argon.

Les forces de cohésion sont induites par les charges électrostatiques, les forces de capillarité et les forces de Van der Waals [Senkawa 2011]. Les forces de Van der Waals, qui dépendent de la surface de contact entre les particules [Jadhav 2020], sont peu impactées par l'apparition d'une couche de quelques nanomètres. Ce qui ne peut donc expliquer les différentes propriétés d'écoulements observées. La différence de cohésivité des poudres s'explique peut-être par une différence de charges électrostatiques induite par la présence de la couche de Cu₂O, mais nous n'avons pas pu évaluer la contribution de cette force.

3.2.4. Bilan de l'analyse de la poudre de CuCrZr

La poudre de CuCrZr a une composition chimique conforme aux spécifications de la norme, à l'exception du fer, en quantité trois fois trop importante. Le stockage sous azote est efficace, il permet de stabiliser la composition chimique de la poudre dans le temps. Nous avons également montré que les particules sont denses. Les caractéristiques morpho-granulométriques de la poudre sont compatibles avec son utilisation en FLLP.

Nous avons montré que (Figure 3.18) :

- Les particules de poudres sont recouvertes d'une fine couche de Cu_2O à réception (2-3 nm). Un traitement thermique sous argon augmente l'épaisseur de cette couche (3-4 nm) et une exposition prolongée sous une atmosphère humide permet d'obtenir une couche épaisse de Cu_2O (>54 nm) et une couche fine extérieure de CuO (1 à 8 nm). Un traitement thermique sous H_2 permet de réduire entièrement le cuivre. Sur l'ensemble des lots de poudre, la présence de Cr_2O_3 et de ZrO_2 a été détectée (Figure 3.18).
- La réflectivité optique des poudres dépend principalement de l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules.
- Les propriétés d'écoulement de la poudre dépendent principalement de la nature chimique de la couche extérieure des particules de poudre ; les poudres possédant une couche extérieure en CuO s'écoulent mieux et celles possédant une couche extérieure en Cu_2O , s'écoulent moins bien.

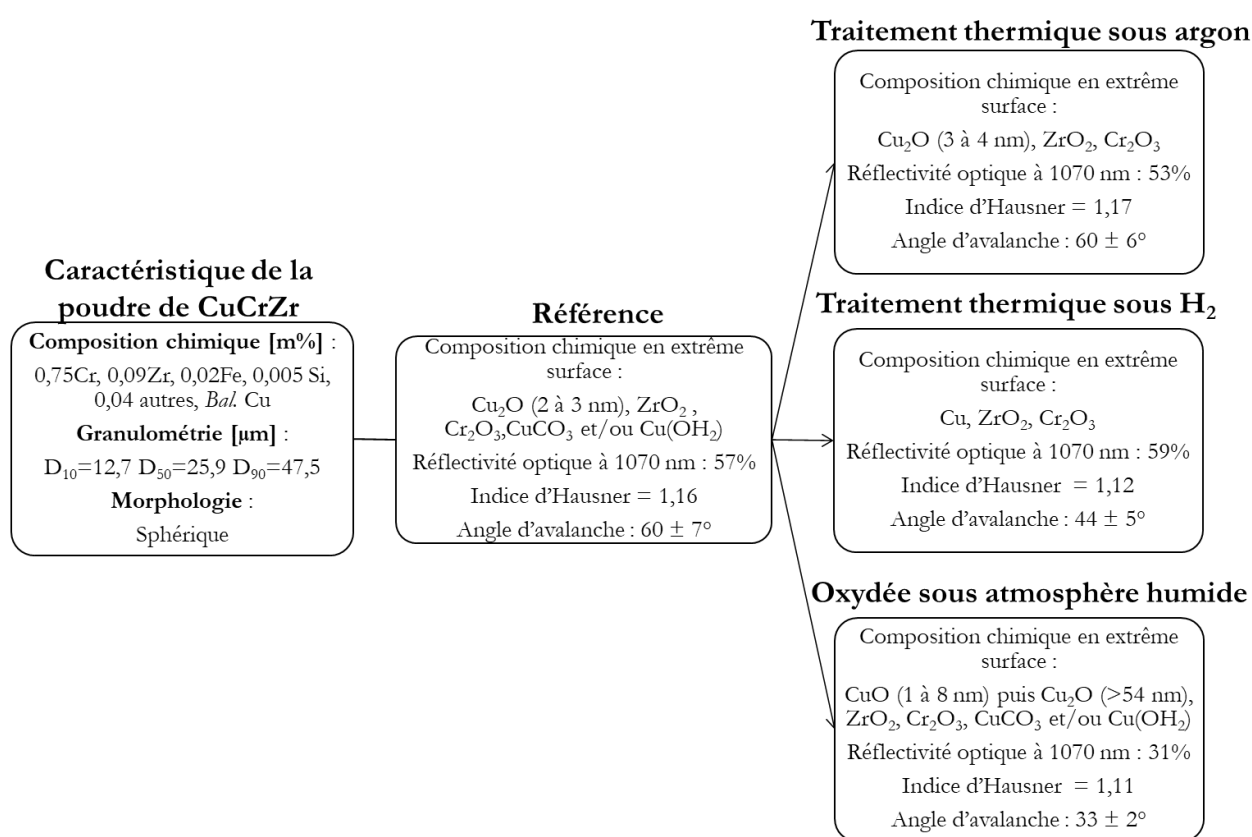


Figure 3.18 : Récapitulatif des caractéristiques de la poudre de CuCrZr de référence et après différents traitements.

Les traitements thermiques réalisés sur la poudre de CuCrZr visent à (i) améliorer le procédé de FLLP, (ii) limiter la teneur en oxygène dans les pièces finales et (iii) à obtenir un écoulement qui permet, à minima, à la poudre d'être utilisée sur la machine FLLP cible. Nous avons vu dans le chapitre 1.4.2 que la grande réflectivité optique du CuCrZr à la longueur d'onde du laser et sa conductivité thermique élevée rendent le procédé peu efficace sur ce matériau, demandant l'utilisation d'une puissance laser élevée, qui peut endommager les machines de FLLP [S.D. Jadhav 2019]. Une solution efficace pour permettre la réalisation de

pièces denses à une densité d'énergie plus faible, est la modification de la surface des particules de poudre à travers des traitements thermiques [S.D. Jadhav 2019]. La poudre oxydée est la plus intéressante. Cependant, la présence d'une couche épaisse d'oxyde implique une forte concentration en oxygène dans les pièces finales comme le montre [S.D. Jadhav 2019] sur des pièces en cuivre pur réalisées à partir de poudres oxydées. La présence d'oxygène peut avoir un impact sur les propriétés mécaniques (plutôt positif, sur du cuivre pur, d'après [S.D. Jadhav 2019]), thermiques et électriques des pièces finales.

Les résultats de cette analyse sont arrivés tard dans la thèse, ne nous permettant pas de tester en FLLP les différentes poudres étudiées ici. Dans la suite de cette étude, nous avons fait le choix de traiter thermiquement les poudres sous argon avant leur utilisation en FLLP. Nous avons montré, à posteriori, que ce choix permet un compromis entre baisse de la réflectivité optique des particules de poudre à la longueur d'onde du laser et quantité d'oxygène présent dans les poudres. Le faible écoulement de cette poudre est suffisant pour une utilisation sur les machines FS271 et ProX200 sans difficulté, comme nous le verrons en partie 3.3. En revanche, l'écoulement de cette poudre est trop faible pour permettre son utilisation sur une machine de type SLM 125, dans laquelle la poudre est acheminée via une trémie.

3.3. Définition de la fenêtre paramétrique du procédé FLLP pour CuCrZr

3.3.1. Plateaux

La construction de pièces, en FLLP, est réalisée sur un plateau. Pour s'affranchir d'une jonction bi-matériaux possiblement fragile à l'interface entre le plateau et la pièce, il est préférable d'utiliser le même matériau pour le plateau et la poudre. Or, un plateau en cuivre, ou en CuCrZr est particulièrement réfléchissant à la longueur d'onde du laser utilisé dans cette étude (Figure 1.31).

Afin de vérifier s'il est possible d'utiliser un plateau en cuivre, des tests de construction de cordons ont été réalisés sur une large gamme de puissances et vitesses du laser. Les Figure 3.19 (a et b) par exemple, montrent des cordons réalisés à puissances égales et construits sur des plateaux cuivre (a) et 316L (b). Aucun cordon n'est formé avec une construction sur un plateau en cuivre alors que la vitesse de déplacement du laser est très faible et la puissance du laser maximale. La forte réflectivité optique et la forte diffusivité thermique du plateau de cuivre ne permettent pas, quelle que soit la paramétrie testée, de former un bain de fusion suffisamment homogène et profond pour ancrer le cordon de soudure dans le plateau. Nous avons donc choisi d'utiliser des plateaux base Fer disponibles sur les machines (acier inox austénitique 316L pour la ProX200 et acier EN 1.0503 C45 pour la FS271), moins réfléchissants à la longueur d'onde des lasers utilisés et moins bons conducteurs thermiques.

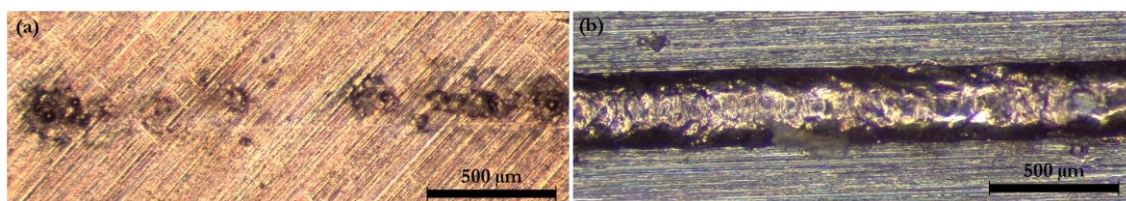


Figure 3.19 : Cordons de CuCrZr réalisés sur (a) des plateaux en cuivre (puissance 270 W, vitesse du laser 50 mm.s⁻¹ et hauteur de couche de 30 µm) et (b) en 316L (vitesse du laser 200 mm.s⁻¹ et puissance du laser 270W, hauteur de la couche 60 µm).

L'utilisation d'un plateau en acier ou en inox entraîne la présence d'une zone d'interdiffusion de quelques centaines de microns entre le plateau et les pièces, ces dernières doivent donc être construites sur des supports (Chapitre 2.3.2.2).

3.3.2. Sélection des paramètres laser pour les supports

Les supports en fabrication additive ont pour rôles de faciliter le détachage des pièces du plateau et de soutenir la construction de pièces hors de la zone d'interdiffusion. Il faut donc définir un jeu de paramètres permettant de rendre ses services.

3.3.2.1. Définition de la paramétrie (i) et de la hauteur des supports (ii)

Lors de la construction de murs, c'est-à-dire de cordons empilés sur un grand nombre de couches d'épaisseur unitaire 30 µm, on observe l'apparition d'un bourrelet de matière à la base du mur (Figure 3.20(a)). La paramétrie, et donc la densité d'énergie appliquée lors des premières couches, est pourtant la même que sur les couches supérieures. Ce bourrelet de matière peut être trois voire quatre fois plus large que le reste du mur. Ce phénomène peut

s'expliquer par la différence de composition entre les matériaux utilisés pour le plateau et la poudre. Les premières couches sont très riches en 316L. Elles absorbent bien mieux l'énergie transmise par le laser que le CuCrZr (voir la Figure 3.14). Lors du lasage de la première couche, le laser fait fondre la poudre et une partie du plateau. Il en résulte que le premier cordon créé est un mélange de CuCrZr et d'acier. On observe alors un gradient de composition dans les murs, d'abord très fortement chargé en acier, puis de moins en moins au fur et à mesure des couches successives (Figure 3.20(b)). La faible réflectivité optique de l'acier à 1070 nm et sa progressive disparition au profit du CuCrZr expliquent le rétrécissement de la largeur du mur à partir d'une certaine épaisseur. Outre la différente réflectivité de l'inox à la longueur d'onde du laser, ce matériau possède une diffusivité thermique moins importante que le CuCrZr, favorisant la création d'un bain de fusion large. Au fur et à mesure de la construction, la concentration en CuCrZr augmente et la diffusivité thermique devient plus élevée, favorisant là encore un rétrécissement du mur.

L'analyse MEB et EDX de coupes de murs, réalisés sur la ProX200 a permis de déterminer la hauteur de ce bourrelet et la hauteur jusqu'à laquelle la présence d'acier inoxydable est observée, appelée ici distance de diffusion (Figure 3.20 (c)). Pour certaines paramétries, aucun élargissement du mur n'est observé à la base de ce dernier ; dans ce cas, la hauteur du bourrelet est considérée comme nulle. Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure 3.21.

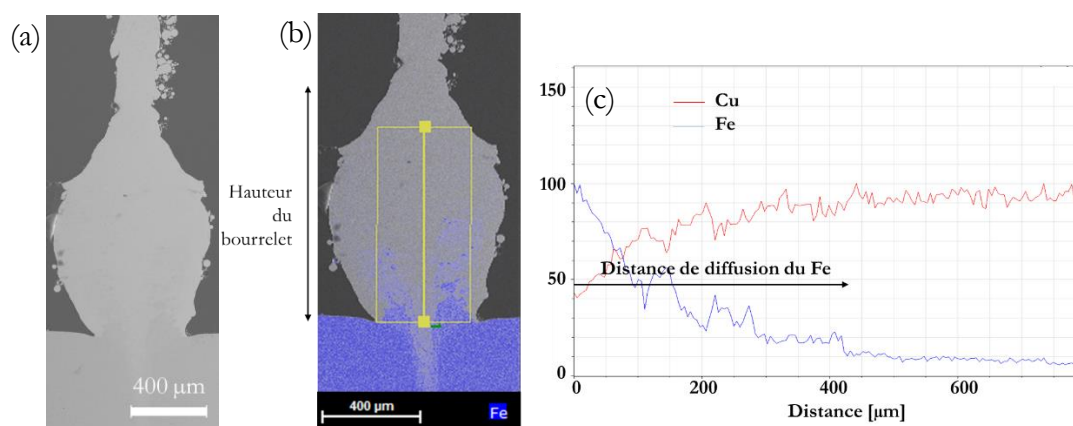


Figure 3.20 : (a) Image MEB d'un mur CuCrZr en coupe présentant un bourrelet ; (b) cartographie EDX du Fe dans le bourrelet (en bleu) et zone d'analyse EDX (encadrée en jaune) ; (c) profils de composition EDX en Cu et Fe de la zone précédente.

La Figure 3.21 permet d'observer que :

- A une puissance laser de 210 W, pour toutes les vitesses de déplacement du laser testées, aucun bourrelet n'est observé. La distance de diffusion reste inférieure à 300 μm.
- Pour une vitesse de déplacement du laser supérieure à 300 mm.s⁻¹ et pour toutes les puissances laser testées, si un bourrelet de matière est observé, il reste très faible (moins de 400 μm de haut) et la distance de diffusion n'excède pas 350 μm.

Toutes les autres paramétries sont à l'origine de bourrelets et de distances de diffusion importante, signe d'un bain de fusion potentiellement instable. Ces paramétries ont donc été écartées pour le reste de l'étude.

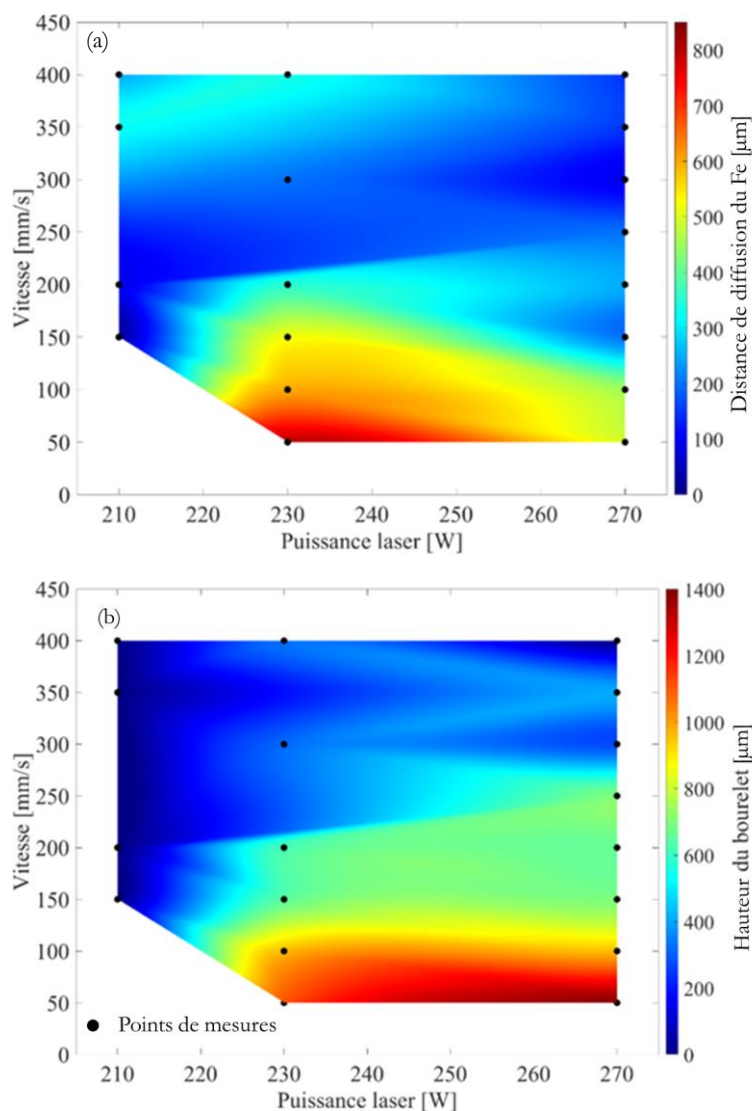


Figure 3.21 : (a) Distance de diffusion et (b) hauteur du bourrelet en fonction de la vitesse et de la puissance utilisées pour la fabrication des murs.

Finalement, les paramètres choisis pour l'étude de la géométrie des supports sont présentés dans le Tableau 3.5.

Paramétrie	Puissance du laser [W]	Vitesse de déplacement du laser [mm.s-1]
1	270	340
2	240	340
3	210	220

Tableau 3.5 : Paramétries choisies pour l'étude de la géométrie des supports.

Pour ces valeurs, la hauteur de construction des supports est de 1 mm, afin de permettre la construction de pièces suffisamment loin de la zone de diffusion et donc composées à 100% de CuCrZr.

3.3.2.2. Géométrie des supports : soutenir la construction de pièces (iii) et les détacher facilement (iv).

Différents motifs de supports sont étudiés. Pour une pièce de surface $10 \times 10 \text{ mm}^2$, le premier motif est composé d'un quadrillage de murs espacés d'un millimètre (Figure 3.22 (a)). Le motif est également étudié avec un offset, c'est-à-dire un élargissement du motif d'un millimètre par rapport aux bords de l'objet créé (Figure 3.22 (b)). Le troisième motif est composé d'un quadrillage de murs espacés de 0,5 mm (Figure 3.22 (c)). Le motif est également étudié avec un offset d'un millimètre (Figure 3.22 (d)). Ces quatre motifs sont réalisés avec les trois jeux de paramètres définis précédemment. Un parallélépipède de $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ CuCrZr est construit dessus.

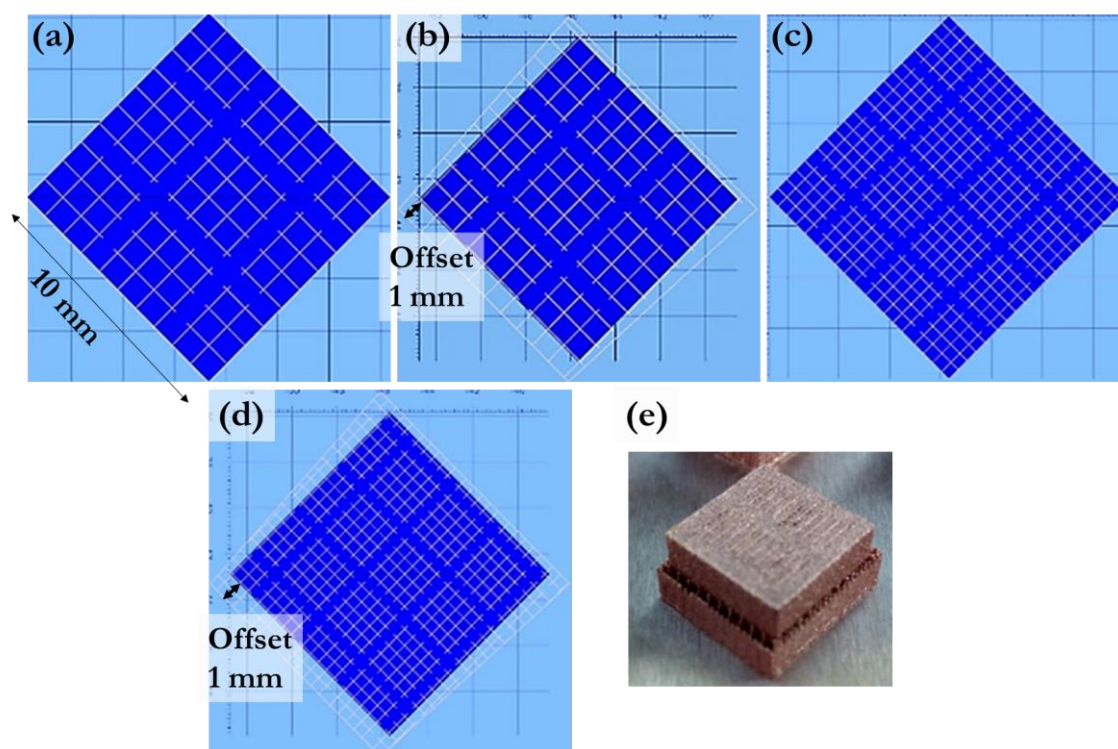


Figure 3.22 : Vue de dessous de différentes géométries de supports testées : support composé d'un quadrillage de murs espacés de (a) 1 mm sans offset, (b) avec offset de 1 mm, composé d'un quadrillage de murs espacés de 0,5 mm (c) sans offset et (d) avec offset de 1 mm. La partie bleue représente un cube devant être construit sur ces supports, les traits blancs correspondant aux supports. (e) Photo des parallélépipèdes construits sur une géométrie de support avec et sans offset.

La construction de tous les parallélépipèdes, quelle que soit la paramétrie ou la géométrie utilisée pour les supports, a pu être réalisée sans difficulté. En revanche, seuls les motifs les moins denses, i.e. : composés d'un quadrillage de murs espacés de 1 mm avec et sans offset ont permis de détacher facilement les pièces. La géométrie avec offset (Figure 3.22 (d)) étant utilisée dans le laboratoire sur d'autres alliages, elle est choisie pour cette étude.

3.3.2.3. Paramètres choisis

La paramétrie choisie pour la construction des supports est la suivante :

- vitesse de déplacement du laser de $340 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,

- puissance du laser de 270 W,
- géométrie composée d'un quadrillage de murs espacés de 1 mm avec un offset de 1 mm,
- hauteur de 1 mm.

La même paramétrie a été utilisée pour la construction des supports sur la FS271. Les cubes ont été réalisés sur des supports de 1 mm. Les éprouvettes (Chapitre 2.3.2.3) ont été construites avec des supports de hauteur 4 mm (pour permettre leur découpe par une scie).

3.3.3. Murs

Cette deuxième étape consiste en la construction de murs de 167 couches (monocordons de longueur 5 mm empilés sur 5 mm de hauteur). L'objectif est de déterminer une plage de vitesses et de puissances du laser permettant d'obtenir des murs de largeurs régulières. Les paramètres machine étudiés sont les suivants :

- Vitesse de déplacement du laser : 50 à 400 mm.s⁻¹,
- Puissance du laser : 150 à 270 W.

Construction des murs

La morphologie des murs est d'abord analysée par une observation à la binoculaire en vue du dessus (Chapitre 2.4.2.1).

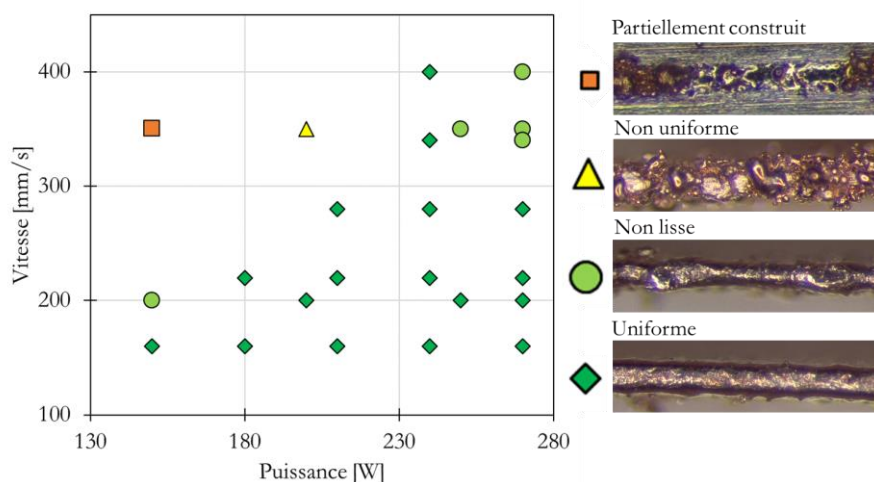


Figure 3.23 : Morphologie des murs de hauteur 5 mm en fonction de la vitesse et de la puissance du laser pour une épaisseur de couche de 30 µm.

On définit la morphologie des murs en fonction de la morphologie du dernier cordon construit. Les différentes morphologies de murs observées sont nommées dans cette étude par : « partiellement construits », « non uniformes », « non lisses » et « uniformes ».

- Un mur partiellement construit désigne un mur dont seulement une partie a été construite, généralement dans la zone d'interface.
- Les murs non uniformes sont caractérisés par un fort billage des cordons et la présence de plages écrasées par le rouleau sur les cordons.

- Les murs non lisses sont caractérisés par la présence de plages écrasées par le rouleau sur le haut du mur.
- Les murs uniformes sont les murs ne présentant pas d'irrégularités.

La Figure 3.23 montre la morphologie des murs en fonction des paramètres testés. La plage de paramètres optimisée permettant de construire des murs uniformes est relativement restreinte. Les vitesses de déplacement du laser doivent être comprises entre 160 et 400 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et la puissance du laser doit être comprise entre 150 et 270 W.

Largeur des murs en coupe

La largeur moyenne des murs a été mesurée sur des coupes de murs enrobés et polis à partir d'images réalisées au MO. La largeur des murs est la moyenne de 10 mesures réalisées sur les 4 derniers millimètres des murs (afin de s'affranchir de la zone de diffusion). Les résultats sont donnés en Figure 3.24.

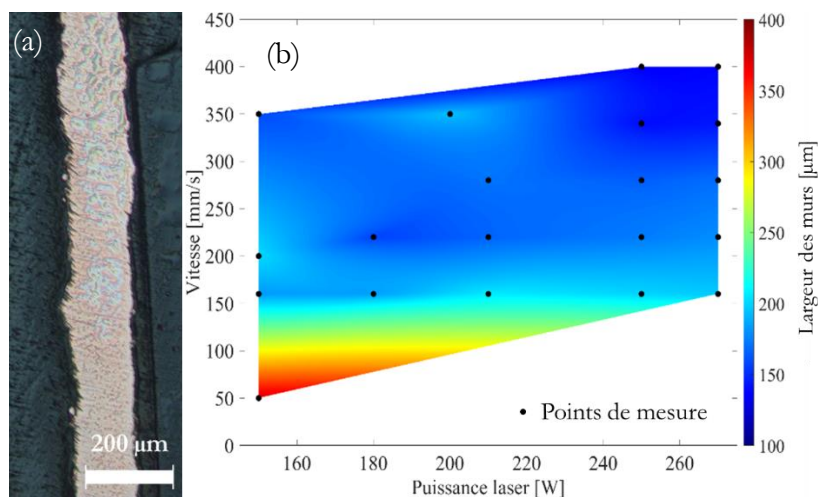


Figure 3.24 : (a) Image MO d'un mur en coupe et (b) largeur moyenne des murs en coupe en fonction de la vitesse et de la puissance laser.

L'équation (1.21) permet de faire le lien entre le taux de recouvrement entre deux cordons, l'écart-vecteur et la largeur d'un cordon. Il est alors possible de déterminer les écart-vecteurs permettant d'obtenir des taux de recouvrement des cordons entre 30 et 70% (Chapitre 2.3.2.2), afin de réaliser des pièces denses. Les largeurs obtenues en Figure 3.24, sont utilisées pour réaliser la Figure 3.25. On observe que : (i) l'écart-vecteur est peu sensible à la puissance au-delà d'une vitesse de 200 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et (ii) il doit être réduit quand la vitesse augmente.

Les écarts-vecteurs choisis pour la fabrication des cubes sont 60, 80 et 100 μm . Ils permettent, d'après la Figure 3.25, d'obtenir des taux de recouvrement variant entre 30 et 70%.

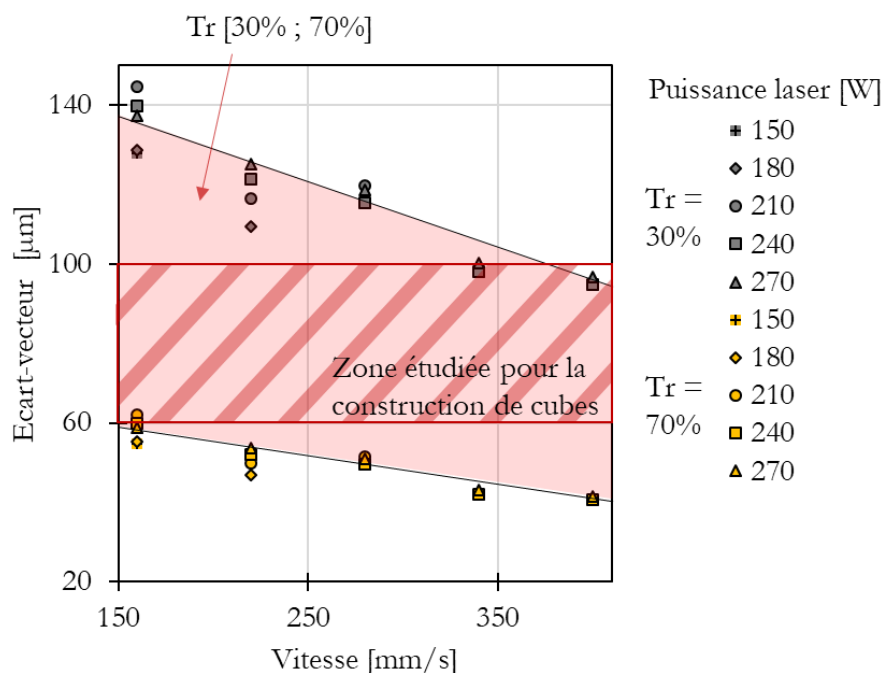


Figure 3.25 : Estimation de l'écart-vecteur permettant d'atteindre sur la ProX200 un taux de recouvrement entre cordons de 30 à 70% en fonction des largeurs des murs mesurées pour plusieurs couples (puissance, vitesse).

3.3.4. Cubes

a) Sur la ProX200

Une série de cubes a été construite sur la ProX200 avec les jeux de paramètres (Chapitre 2.3.2.2.) et sur les supports définis précédemment (voir §3.3.2) :

- Vitesse de déplacement du laser : 160, 220, 280, 340 et 400 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,
- Puissance du laser : 150, 200, 250, 270 W,
- Ecart-vecteur : 60, 80, 100 μm ,
- Epaisseur de couche : 30 μm
- Supports : de type 3*3, avec offset, de 1 mm de haut construits avec une vitesse de du laser de 340 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance de 270 W.

Les résultats sont présentés en Figure 3.26.

Le domaine de jeux de paramètres permettant d'obtenir une densité des pièces d'au moins 99% est très réduite sur la ProX200. Il est nécessaire d'appliquer 270 W de puissance laser et des vitesses très basses (160-220 mm/s) pour obtenir une telle densité. Le jeu de paramètres permettant d'obtenir la meilleure densité est présenté dans le Tableau 3.6. Ce jeu de paramètres a été utilisé pour la fabrication de nouveaux cubes en vue d'une étude microstructurale et des mesures de dureté (partie 4.3 à 4.5 et 5.2.1).

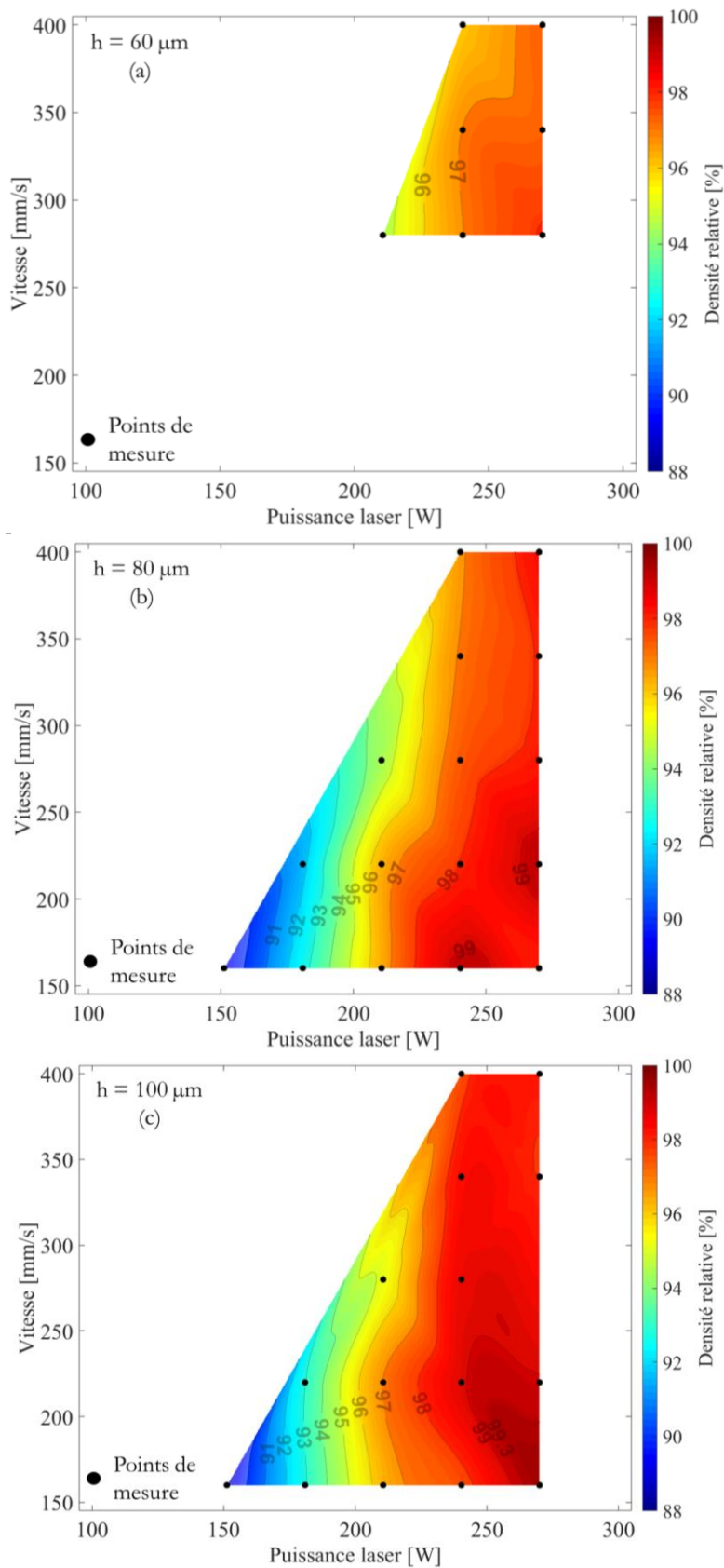


Figure 3.26 : Densité des cubes CuCrZr réalisés sur la ProX200 en fonction de la vitesse et de la puissance utilisées pour un écart-vecteur de (a) $60 \mu\text{m}$, (b) $80 \mu\text{m}$ et (c) $100 \mu\text{m}$.

3.3 Définition de la fenêtre paramétrique du procédé FLLP pour CuCrZr

Densité par poussée d'Archimède	99,5%
Masse volumique [g.cm ⁻³]	8,868
Puissance [W]	270
Vitesse [mm.s ⁻¹]	160
Epaisseur du lit de poudre [μm]	30
Ecart-vecteur [μm]	100
Densité d'énergie volumique [J.mm ⁻³]	562,5

Tableau 3.6 : Jeu de paramètres définis pour la fabrication de pièces de densité supérieure à 99% sur la ProX200 et densité d'énergie volumique correspondante calculée avec la formule (1.22).

Dans la littérature (cf. Tableau 1.3), les pièces denses sont obtenues avec des puissances laser plus importantes, d'au moins 300 W. Afin d'explorer ces puissances plus élevées, une étude paramétrique a également été menée sur la machine FS271, installée au CEA au cours de cette thèse.

Les étapes de la recherche de la fenêtre paramétrique n'ont pas été répétées sur la FS271, seule, l'étape de la fabrication des cubes a été réalisée. Pour cela, les critères suivants ont été pris en compte :

- L'utilisation d'une puissance laser plus importante que sur la ProX200,
- Utilisation de paramètres correspondant à des densités d'énergie apportées à la matière du même ordre de grandeur que celles permettant d'obtenir des pièces de densité supérieure à 99% sur la ProX200.

Les densités d'énergie volumique, calculées avec la formule (1.22) ($E_v = P/vhe$), qui permettent d'obtenir des pièces d'une densité supérieure à 99% sur la ProX200, sont comprises entre 230 et 625 J.mm⁻³. Avec des puissances de 360 à 480 W et un espace-vecteur variant entre 100 et 120 μm, cela correspond à des vitesses du laser de 200 à 700 mm.s⁻¹. La hauteur de couche de 30 μm a été conservée. Ainsi, les densités d'énergie utilisées sur la FS271 avec ces jeux de paramètres varient entre 140 et 670 J.mm⁻³. La stratégie de lasage a été définie au Chapitre 2.3.2.2, l'orientation des pièces au Chapitre 2.3.3 et le tableau des paramètres précis est disponible en Annexe 5.

La densité des cubes obtenus est donnée sur la Figure 3.27.

La fenêtre paramétrique du procédé permettant d'obtenir une densité des pièces supérieure à 99% sur la machine FS271 est beaucoup plus large que sur la ProX200. La puissance laser appliquée pendant le procédé a une influence particulièrement importante. Le jeu de paramètres permettant d'obtenir la meilleure densité est détaillé dans le Tableau 3.7. Ce jeu de paramètres a été utilisé pour la construction d'éprouvettes mécaniques, thermiques et électriques (cf. Chapitre 2.3.2.3) et des pièces destinées à l'analyse microstructurale. La densité de ces pièces, qui a également été mesurée afin de vérifier la reproductibilité des résultats, confirme les densités mesurées sur les cubes.

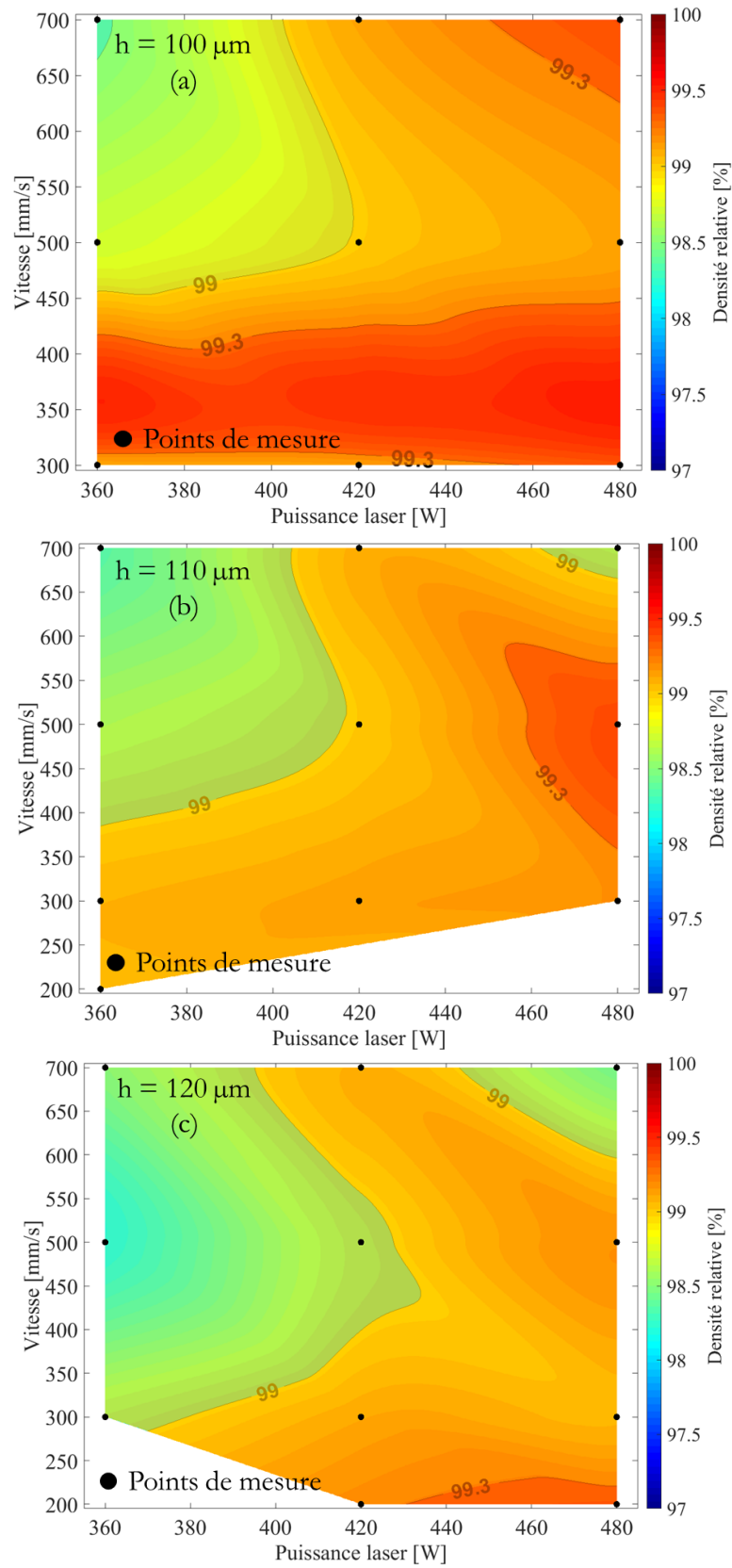


Figure 3.27 : Densité relative des cubes réalisés sur la FS271 en fonction de la vitesse, de la puissance et de l'écart-vecteur : (a) $100 \mu\text{m}$, (b), $110 \mu\text{m}$ et (c) $120 \mu\text{m}$.

Densité par poussée d'Archimède	99,4%
Masse volumique [g.cm ⁻³]	8,85
Puissance [W]	480
Vitesse [mm.s ⁻¹]	700
Epaisseur du lit de poudre [μm]	30
Ecart-vecteur [μm]	100
Densité d'énergie volumique [J.mm ⁻³]	228,6

Tableau 3.7 : Jeu de paramètres donnant la densité la plus importante sur la FS271 et densité d'énergie volumique correspondante calculée avec la formule (1.22).

3.3.5. Bilan de la définition de la fenêtre du procédé pour le CuCrZr par FLLP

L'étude présentée dans ce chapitre a permis de définir des paramètres optimisés pour la construction des supports et pour la construction des pièces sur les deux machines, ProX200 et FS271. Les paramètres retenus sont récapitulés dans le Tableau 3.8. La paramétrie de la FS271 a été utilisée pour la construction de l'ensemble des éprouvettes de l'étude (cf. Chapitre 2.3.2.3).

	Supports	ProX200	FS271
Densité par poussée d'Archimède		99,5%	99,4%
Masse volumique [g.cm ⁻³]		8,868	8,85
Puissance [W]	270	270	480
Vitesse [mm.s ⁻¹]	340	160	700
Epaisseur du lit de poudre [μm]	30	30	30
Ecart-vecteur [μm]		100	100
Densité d'énergie volumique appliquée (équation (1.22)) [J.mm ⁻³]		562,5	228,6

Tableau 3.8 : Récapitulatif des paramétries définies pour le reste de l'étude pour les supports et pour les pièces sur les deux machines.

La densité d'énergie du jeu de paramètres de la ProX200 est près de deux fois plus importante que celle du jeu de la FS271. Cela a un impact important sur la microstructure des pièces, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

3.4. Synthèse

Dans ce chapitre nous avons montré que le stockage de la poudre sous azote permet de garantir la stabilité de sa composition chimique dans le temps. Ses propriétés morpho-granulométriques sont classiques en FLLP. Nous avons également étudié l'effet des traitements thermiques sur les particules de poudres, qui vise à les oxyder ou les réduire. Ceci a permis de discuter l'effet de la composition chimique de l'extrême surface sur la réflectivité optique de la poudre à la longueur d'onde du laser et sur les propriétés d'écoulement des poudres. En effet, ces dernières doivent être suffisamment bonnes pour permettre la processabilité de la poudre suivant la machine de FLLP utilisée. Dans notre cas, tous les traitements thermiques appliqués permettent cette mise en œuvre sur les deux machines ProX200 et FS271. Cependant, nous avons montré que la présence de Cu_2O en surface des particules semble être à l'origine des mauvaises propriétés d'écoulement de la poudre. Nous avons montré que la réflectivité optique des poudres est liée à l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules. Cependant, une épaisse couche d'oxyde est également synonyme d'une forte concentration en oxygène dans la composition chimique finale des pièces réalisées [Suraj Dinkar Jadhav 2019]. Il faut donc trouver un compromis entre quantité d'oxygène présente dans la poudre et réflectivité optique de cette dernière à la longueur d'onde du laser. Nous avons fait le choix de traiter la poudre utilisée en FLLP suivant le traitement thermique sous argon, qui réduit un peu la réflectivité optique des poudres mais permet de garantir une quantité d'oxygène faible dans le matériau élaboré.

La poudre ainsi traitée a été utilisée en FLLP, dans un premier temps sur la ProX200 afin de déterminer les jeux de paramètres permettant d'obtenir des pièces denses à 99%. Pour ce faire, deux jeux de paramètres ont dû être définis. Le premier concerne les supports, qui sont construits dans la zone de diffusion des éléments avec le plateau, et le second concerne la fabrication de pièces avec une densité élevée. Le jeu de paramètres choisis pour la construction des échantillons sur la ProX200 est :

- Puissance : 270 W,
- Vitesse : 160 mm.s^{-1} ,
- Epaisseur du lit de poudre : $30 \mu\text{m}$,
- Ecart-vecteur : $100 \mu\text{m}$.

Puis, un jeu de paramètres permettant de maximiser la densité des cubes sur la FS271 a été déterminé. Les paramètres choisis sont les suivants :

- Puissance : 480 W,
- Vitesse : 700 mm.s^{-1} ,
- Epaisseur du lit de poudre : $30 \mu\text{m}$,
- Ecart-vecteur : $100 \mu\text{m}$.

Ces paramètres ont permis la construction de pièces dont la microstructure est étudiée au chapitre 4 et la construction d'éprouvettes mécaniques, thermiques et électriques, qui sont étudiées au chapitre 5.

Références bibliographiques

- AFNOR, 2014. *Norme EN12420:2014 - Cuivre et alliages de cuivre - Pièces forgées*. 2014.
- BARRECA, Davide, BATTISTON, Giovanni A., GERBASI, Rosalba, TONDELLO, Eugenio et ZANELLA, Pierino, 2000. Zirconium Dioxide Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra*. 2000. Vol. 7, n° 4, pp. 303-309. DOI 10.1116/1.1375573.
- BATTISTONI, C., DORMANN, J.L., FIORANI, D., PAPAARAZZO, E. et VITICOLI, S., 1981. An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of ZnCr_xGa_{2-x}O₄ spinel solid solutions. *Solid State Communications*. 1981. Vol. 39, n° 4, pp. 581-585. DOI 10.1016/0038-1098(81)90326-4.
- BERGSTRÖM, David, 2008. Thèse : *The Absorption of Laser Light by Rough Metal Surfaces*. Luleå University of Technology.
- CRIST, B. Vincent, 2000. *Handbook of monochromatic XPS spectra*. Chichester ; New York : Wiley. ISBN 978-0-471-49265-8. QC482.S6 C75 2000
- DETROYE, M, RENIERS, F, BUSS-HERMAN, C et VEREECKEN, J, 1999. AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides. *Applied Surface Science*. 1999. Vol. 144-145, pp. 78-82. DOI 10.1016/S0169-4332(98)00769-7.
- DRIVE, Chivers, 2020. Ion beam etch rates and sputter yields.
- FLEISCH, T.H. et MAINS, G.J., 1982. Reduction of copper oxides by UV radiation and atomic hydrogen studied by XPS. *Applications of Surface Science*. 1982. Vol. 10, n° 1, pp. 51-62. DOI 10.1016/0378-5963(82)90134-9.
- HASSEL, M., HEMMERICH, I., KUHLENBECK, H. et FREUND, H.-J., 1996. High Resolution XPS Study of a Thin Cr₂O₃ (111) Film Grown on Cr(110). *Surface Science Spectra*. 1996. Vol. 4, n° 3, pp. 246-252. DOI 10.1116/1.1247795.
- IKEMOTO, Isao, ISHII, Kikujiro et KINOSHITA, Shuichi, 1976. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of CrO₂ and Some Related Chromium Compounds. . 1976. pp. 6.
- JADHAV, S.D., DADBAKSH, S., GOOSSENS, L., KRUTH, J-P, VAN HUMBEECK, J. et VANMEENSEL, K., 2019. Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 270, pp. 47-58. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2019.02.022.
- JADHAV, Suraj Dinkar, DHEKNE, Pushkar Prakash, DADBAKSH, Sasan, KRUTH, Jean-Pierre, VAN HUMBEECK, Jan et VANMEENSEL, Kim, 2020. Surface Modified Copper Alloy Powder for Reliable Laser-based Additive Manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 35, pp. 101418. DOI 10.1016/j.addma.2020.101418.
- JADHAV, Suraj Dinkar, FU, Dongmei, DEPREZ, Maxim, RAMHARTER, Kristof, WILLEMS, Denise, VAN HOOREWEDER, Brecht et VANMEENSEL, Kim, 2020. Highly conductive and strong CuSn_{0.3} alloy processed via laser powder bed fusion starting from a tin-coated copper powder. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 36, pp. 101607.

DOI 10.1016/j.addma.2020.101607.

JADHAV, Suraj Dinkar, VLEUGELS, Jozef, KRUTH, Jean-Pierre, VAN HUMBEECK, Jan et VANMEENSEL, Kim, 2019. Mechanical and electrical properties of selective laser-melted parts produced from surface-oxidized copper powder. *Material Design & Processing Communications*. 2019. Vol. 2, n° 2. DOI 10.1002/mdp2.94.

MA, Zhibo, ZHANG, Kaifei, REN, Zhihao, ZHANG, David Z., TAO, Guibao et XU, Haisheng, 2020. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828, n° 154350. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154350.

MORANT, C, SANZ, J M, GALAN, L, SORIANO, L et RUEDA, F, 1989. An XPS study of the interaction of Oxygen with Zirconium. *Surface Science*. 1989. N° 218, pp. 331-345.

MOULDER, John F. et CHASTAIN, Jill (éd.), 1992. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update. Eden Prairie, Minn : Perkin-Elmer Corporation. ISBN 978-0-9627026-2-4.

RUSELL, Alan M. et LEE, Kok Loong, 2005. *Structure-property relations in nonferrous metals*. Hoboken, NJ : John Wiley. ISBN 978-0-471-64952-6. TA479.3 .R84 2005

SEAH, M.P., 1981. Pure element sputtering yields using 500–1000 eV argon ions. *Thin Solid Films*. 1981. Vol. 81, n° 3, pp. 279-287. DOI 10.1016/0040-6090(81)90490-9.

SENKAWA, K., NAKAI, Y., MISHIMA, F., AKIYAMA, Y. et NISHIJIMA, S., 2011. Measurement of the adhesion force between particles for high gradient magnetic separation of pneumatic conveyed powder products. *Physica C: Superconductivity and its Applications*. 2011. Vol. 471, n° 21-22, pp. 1525-1529. DOI 10.1016/j.physc.2011.05.230.

SI, P.Z., WANG, H.X., JIANG, W., LEE, J.G., CHOI, C.J. et LIU, J.J., 2011. Synthesis, structure and exchange bias in Cr₂O₃/CrO₂/Cr₂O₅ particles. *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, n° 23, pp. 8423-8425. DOI 10.1016/j.tsf.2011.03.097.

SUGIOKA, Koji, MEUNIER, Michel et PIQUÉ, Alberto (éd.), 2010. *Laser Precision Microfabrication*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-3-642-10522-7.

TAHIR, Dahlang et TOUGAARD, Sven, 2012. Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu₂O studied by electron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24, n° 17, pp. 175002. DOI 10.1088/0953-8984/24/17/175002.

TOUPIN, Johanna, 2016. *Photoélectrolyse de l'eau : Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂*. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

TREVERTON, J. A. et DAVIES, N. C., 1981. XPS studies of a ferricyanide accelerated chromate paint pretreatment film on an aluminium surface. *Surface and Interface Analysis*. 1981. Vol. 3, n° 5, pp. 194-200. DOI 10.1002/sia.740030503.

TSUNEKAWA, S., ASAMI, K., ITO, S., YASHIMA, M. et SUGIMOTO, T., 2005. XPS

study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 252, n° 5, pp. 1651-1656. DOI 10.1016/j.apsusc.2005.03.183.

UHLMANN, Eckart et VASY, Kashevko, 2018. Extended Qualification of CuCr1Zr for the LBM Process. In : *World PM*. 2018.

VASQUEZ, R. P., 1998a. CuCO₃ by XPS. *Surface Science Spectra*. 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 273-278. DOI 10.1116/1.1247884.

VASQUEZ, R. P., 1998b. Cu₂O by XPS. *Surface Science Spectra*. 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 257-261. DOI 10.1116/1.1247881.

VASQUEZ, R. P., 1998c. Cu(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*. 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 267-272. DOI 10.1116/1.1247883.

Chapitre 4 : Microstructure du CuCrZr FLLP comparée aux CuCrZr CIC et CuCrZr forgé

4.1.	Introduction	140
4.2.	Composition chimique	141
4.3.	Microstructure du CuCrZr brut de FLLP	142
4.3.1.	Bains de fusion	142
4.3.2.	Morphologie des grains	143
4.3.3.	Cellules de solidification.....	145
4.3.4.	Densité de dislocations	147
4.3.5.	Texture cristalline.....	148
4.4.	Microstructure des CuCrZr FLLP, CIC et forgé après traitements thermiques.	150
4.4.1.	Morphologie des grains	150
4.4.2.	Recristallisation partielle.....	154
4.4.3.	Cellules de solidification.....	155
4.4.4.	Densité de dislocations	156
4.4.5.	Texture cristalline.....	157
4.5.	Précipités micrométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé.....	159
4.5.1.	Précipitation du Cr.....	159
4.5.2.	Aiguilles de CuCrZr.....	162
4.5.3.	Oxydes de zirconium.....	162
4.6.	Précipités nanométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé	164
4.6.1.	CuCrZr brut de FLLP.....	164
4.6.2.	Nano-précipités de Zr	165
4.6.3.	Nano-précipités de Cr	167
4.7.	Synthèse	170
	Références bibliographiques	173

4.1. Introduction

Le chapitre 4 décrit la composition (partie 4.2) et les microstructures des différents matériaux de cette étude. Nous présentons en partie 4.3, la microstructure du CuCrZr brut de FLLP, puis son évolution après traitements thermiques (partie 4.4). Afin de pouvoir pleinement appréhender l'effet du procédé de FLLP sur la microstructure des pièces, ces analyses sont comparées à celle du matériau forgé et CIC. L'analyse comparée des micro-précipités puis des nano-précipités est finalement présentée respectivement en partie 4.5 et 4.6.

Les microstructures de l'alliage fabriqué par FLLP ont été analysées dans un plan perpendiculaire à la direction de fabrication, noté \odot DF, et dans un plan contenant la direction de fabrication, parallèle à un des côtés du cube, noté \uparrow DF sur la Figure 4.1 (a) et (b). Notez que les plans \uparrow DF ne sont pas équivalents, vis-à-vis de la direction de déplacement du laser sur les deux machines.

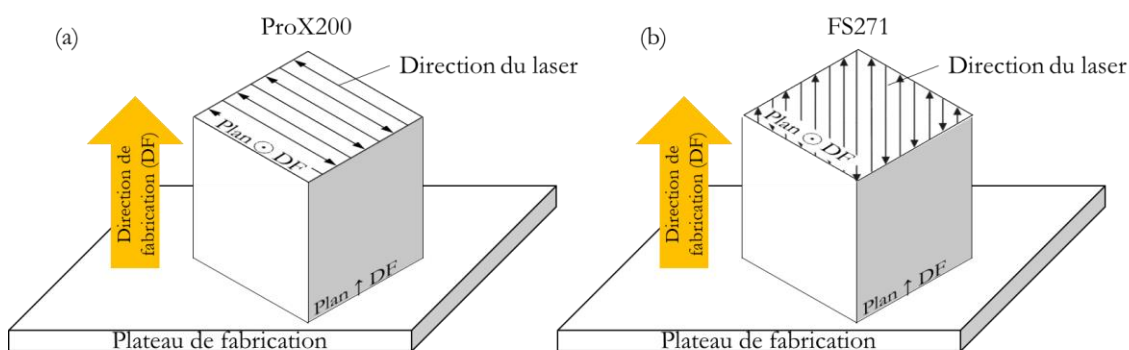


Figure 4.1 : Plan d'observation des microstructures dans cette étude par rapport à la direction du laser (a) sur la ProX200 et (b) sur la FS271

4.2. Composition chimique

Les compositions des matériaux issus de FLLP, du forgeage et de CIC sont données dans le Tableau 4.1, ainsi qu'un rappel de la composition chimique de la poudre de CuCrZr.

Les échantillons issus du forgeage ont une composition chimique conforme à la norme EN 12420:2014. La quantité d'éléments d'additions, chrome et zirconium, est inférieure à celle des échantillons issus de la poudre de TLS, ce qui pourra avoir un impact sur les propriétés mécaniques des pièces. Nous avons vu, dans le Chapitre 1.3.3.2, qu'il existe une corrélation entre l'augmentation des propriétés mécaniques et l'augmentation de la quantité de Zr dans les échantillons à iso-concentration de Cr [Pang 2014] [Jinshui 2018]. En revanche, les quantités d'impuretés, Fe et O notamment, sont inférieures dans le matériau forgé que dans les échantillons issus de la poudre de TLS. La quantité d'impuretés pourra avoir une influence sur la conductivité électrique (et thermique) des pièces si ces éléments se trouvent en solution solide [Rusell 2005].

La composition chimique de l'alliage fabriqué par FLLP reste équivalente à celle de la poudre utilisée. La quantité d'oxygène est stable malgré le traitement thermique sous argon (Chapitre 3.2.4), et aucune augmentation de la quantité d'impuretés Fe et Si n'est observée. Aucune perte de Cr ou de Zr n'a lieu pendant le procédé.

La composition chimique de l'alliage élaboré par CIC reste aussi similaire à celle de la poudre.

	Elément [m%]	Cr	Zr	Fe	Si	O	Cu
	Norme EN12420:2014	0,5-1,2	0,03-0,3	0,008	0,1	0,2	<i>Bal.</i>
Forgé	Moyenne 3 mesures	0,596	0,071	0,004	<0,002	0,005	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,014	0,001	0,000	-	0,001	<i>Bal.</i>
	Incertitude de mesure	0,009	0,001	0,001	<0,001	0,005	<i>Bal.</i>
Composition moyenne de la poudre		0,751	0,086	0,020	0,005	0,018	<i>Bal.</i>
Ecart type		0,010	0,002	0,001	0,002	0,002	<i>Bal.</i>
CIC	Mesure	0,750	0,086	0,029	<0,002	0,012	<i>Bal.</i>
	Ecart type (là où 2 mesures ont été réalisées)	0,035	-	0,001	-	-	<i>Bal.</i>
	Incertitude de mesure	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	<i>Bal.</i>
ProX200	Moyenne 3 mesures	0,792	0,089	0,022	0,002	0,018	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,013	0,005	0,001	0,000	0,004	<i>Bal.</i>
	Incertitude de mesure	0,009	0,001	0,001	0,005	0,001	<i>Bal.</i>
FS271	Moyenne 3 mesures	0,781	0,088	0,029	0,008	0,012	<i>Bal.</i>
	Ecart type	0,012	0,003	0,001	0,001	0,002	<i>Bal.</i>
	Incertitude de mesure	0,009	0,001	0,001	0,005	0,001	<i>Bal.</i>

Tableau 4.1 : Composition chimique des différents CuCrZr.

4.3. Microstructure du CuCrZr brut de FLLP

4.3.1. Bains de fusion

L'analyse par MO des échantillons bruts de fabrication révèle leurs microstructures (Figure 4.2). Les grains semblent colonnaires, et les bains de fusion correspondent aux bains de fusions observés pour un procédé stable (Chapitre 1.4.1.2). A défaut d'avoir pu mesurer la profondeur et la largeur des bains de fusion, leurs rayons de courbure ont été estimés (Tableau 4.2). Un rayon de courbure élevé, tel que ceux observés sur les échantillons ProX200, sont caractéristiques d'un bain de fusion large, comme attendu via ce procédé. Les rayons de courbure plus petits observés sur les échantillons FS271 sont caractéristiques de bains de fusion plus étroits et profonds. La densité d'énergie volumique appliquée sur la FS271 étant moins importante que sur la ProX200, ce résultat est surprenant, car il va à l'encontre des observations réalisées en FLLP [Metelkova 2018] [Jadhav 2020], même en prenant en compte que les plans observés pour les deux machines ne sont pas équivalents.

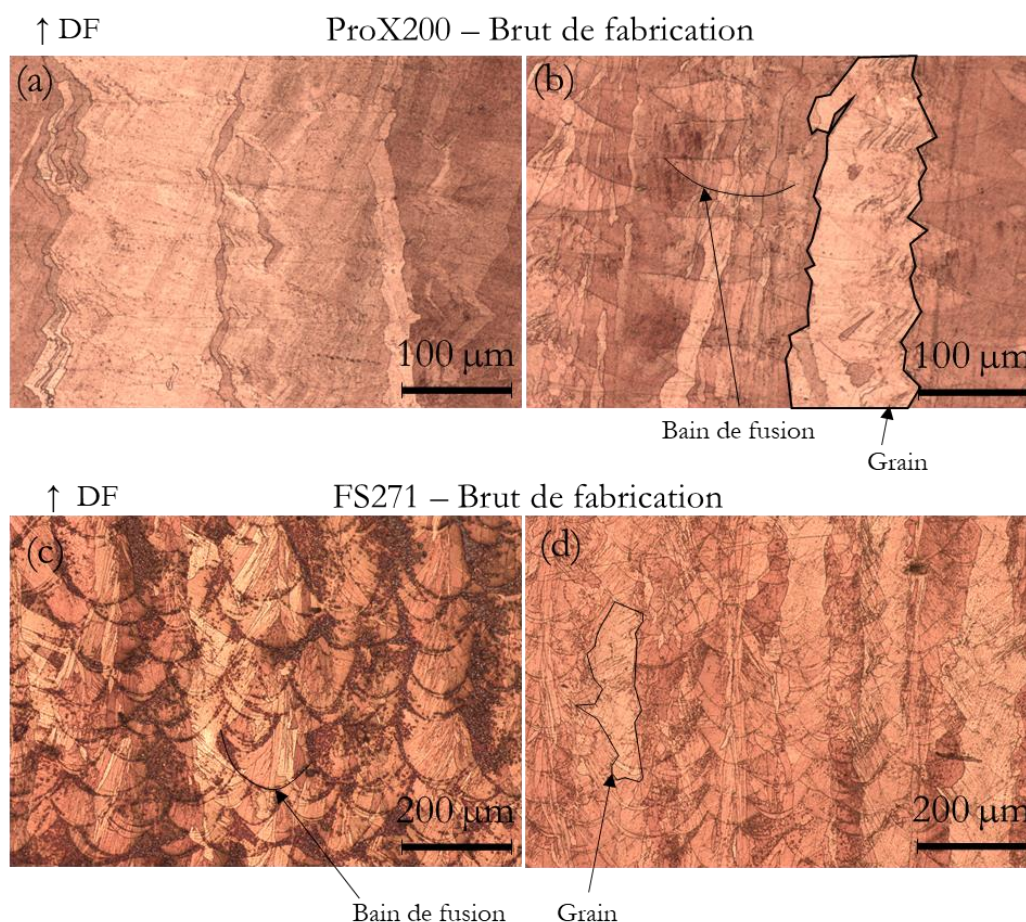


Figure 4.2 : Images au microscope optique après attaque chimique de la microstructure de CuCrZr brut de fabrication issue de la ProX200 (a) $v=220 \text{ mm.s}^{-1}$, $h=80 \text{ µm}$, $P=270 \text{ W}$, (b) $v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $h=80 \text{ µm}$, $P=240 \text{ W}$ et de la FS271 (c) $v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $h=110 \text{ µm}$, $P=420 \text{ W}$ et (d) $v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $h=120 \text{ µm}$, $P=480 \text{ W}$ (la hauteur de couche étant égale à 30 µm dans tous les cas).

	v	P	h	Densité d'énergie volumique	Rayon de courbure	Rayon de courbure dans un plan équivalent [$x\sqrt{2}$]
	[mm.s ⁻¹]	[W]	[μm]	[J.mm ⁻³]	[μm]	[μm]
ProX200	220	270	80	511	112	NC
	160	240	80	625	135	NC
	160	270	100	563	NE	NE
FS271	700	420	110	182	30	42
	700	480	120	190	40	57
	700	480	100	229	NE	NE

Tableau 4.2 : Estimation du rayon de courbure des bains de fusion observé sur la Figure 4.2 en fonction des énergies de volumiques appliquées (NE=Non étudié, NC= non concerné).

4.3.2. Morphologie des grains

La Figure 4.3 (a, c, e, g) montre les images MEB du CuCrZr brut de fabrication réalisé sur les deux machines de FLLP. Les paramètres (ProX200 : $v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=270 \text{ W}$, $h=100 \mu\text{m}$ et FS271 : $v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=480 \text{ W}$, $h=100 \mu\text{m}$) et les stratégies de lasage (Chapitre 2.3.2.2) sont spécifiques à chaque machine.

Les deux microstructures sont anisotropes avec la présence de grains colonnaires dans la direction de fabrication (Figure 4.3 (c, d et g, h)). Les grains de la ProX200 sont plus allongés dans la direction de fabrication ($659 \pm 273 \mu\text{m}$, valeur sous-estimée, une grande partie des grains traversant la zone étudiée) que ceux de la FS271 ($363 \pm 164 \mu\text{m}$) pour une largeur identique (Tableau 4.3). La taille des grains (diamètre du disque de surface équivalente au grain) dans le plan \uparrow DF est donc plus importante sur le CuCrZr issu de la ProX200 ($320 \pm 104 \mu\text{m}$) que de la FS271 ($217 \pm 82 \mu\text{m}$).

En revanche, les sections des grains dans le plan \odot DF sont différentes (Figure 4.3 (a, b et e, f)). Pour les échantillons réalisés sur la FS271, les sections de grains forment des pavés (Figure 4.3(b)) alors que pour les échantillons réalisés sur la ProX200, elles forment des chevrons (Figure 4.3(f)). Dans les deux cas, le motif (pavés et chevrons) se répète tous les $100 \mu\text{m}$, soit la taille de l'écart-vecteur utilisé. Les tailles des grains dans ce plan sont très proches sur le CuCrZr issu des deux machines ($118 \pm 62 \mu\text{m}$ sur la ProX200 et $115 \pm 60 \mu\text{m}$ sur la FS271).

Le fait que des morphologies différentes soient observées sur les deux machines confirme que la microstructure du CuCrZr brut de FLLP est fortement dépendante des paramètres utilisés pour leur fabrication.

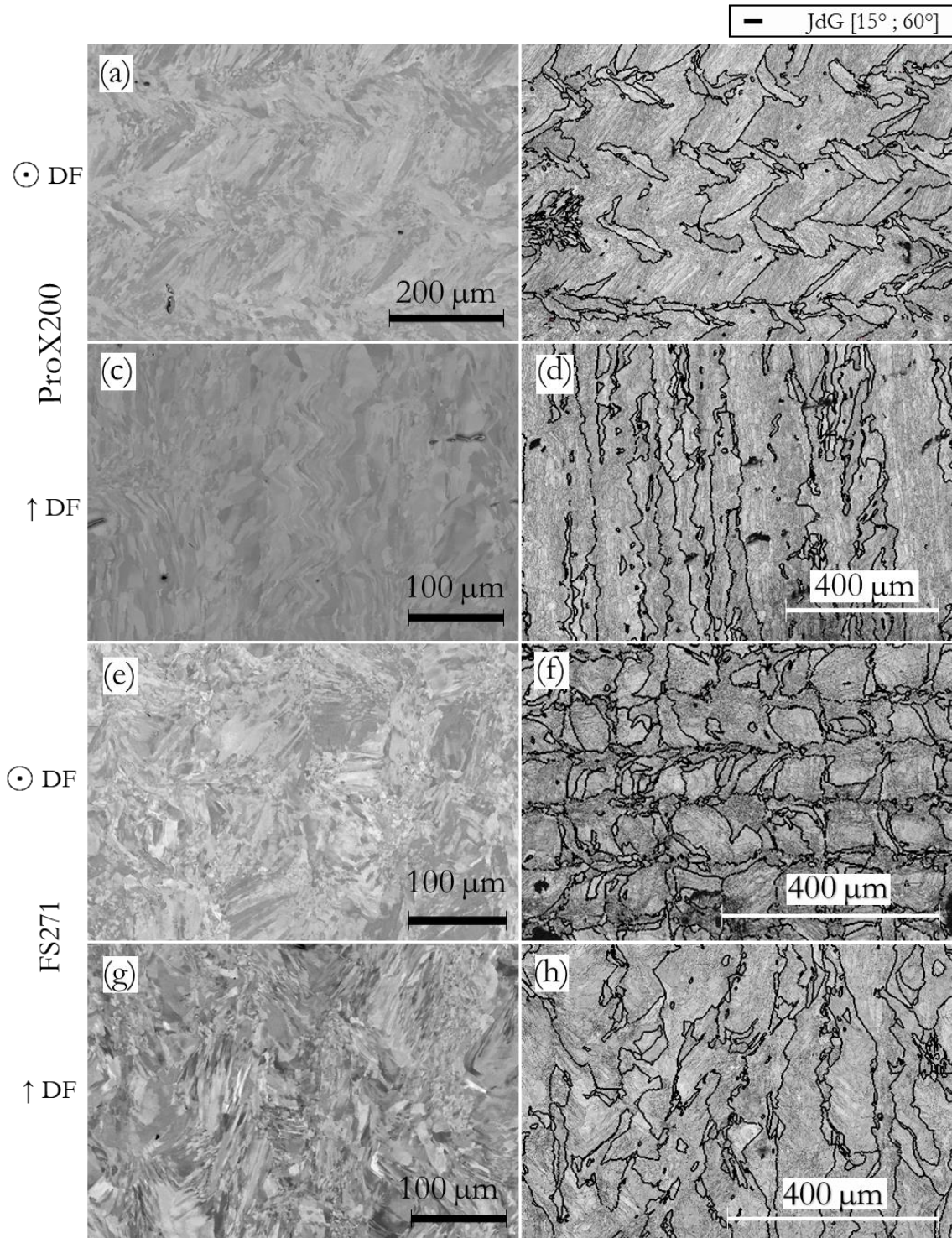
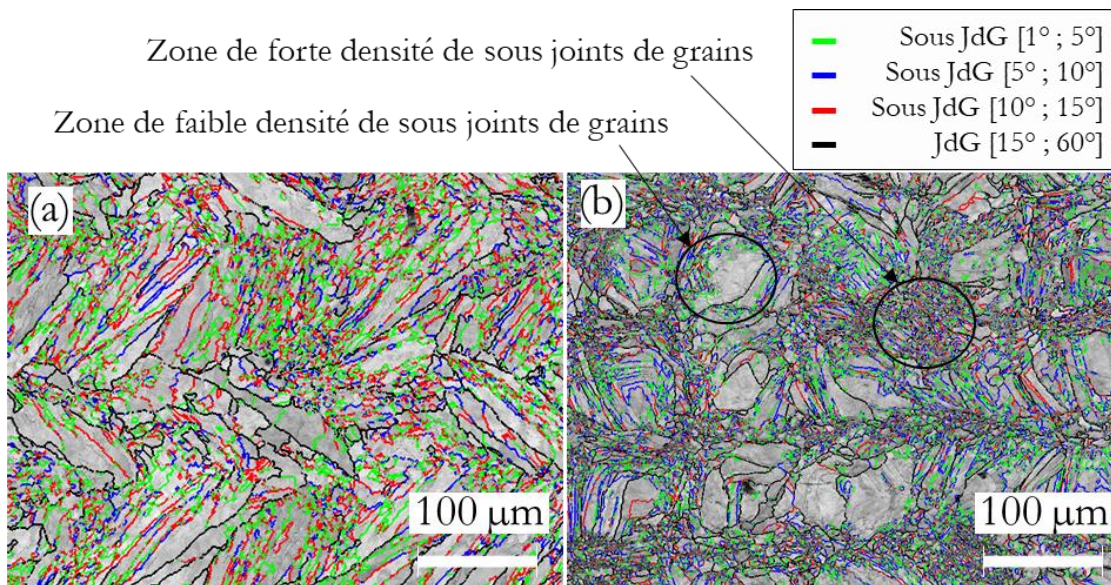


Figure 4.3 : (a, c, e, g) Images MEB en électrons-rétrodiffusés, (b, d, f, h) cartographies EBSD des différents CuCrZr bruts de fabrication : (a, b) CuCrZr FLLP ProX200 dans le plan \odot DF, et (c, d) \uparrow DF, et (e, f) CuCrZr FLLP FS271 dans le plan \odot DF et (g, h) \uparrow DF.

	ProX200		FS271	
	⊙ DF	↑ DF	⊙ DF	↑ DF
Taille des grains [μm] (diamètre du disque équivalent à la surface du grain)	118 ± 62	320 ± 104	115 ± 60	217 ± 82
Longueur du grain [μm]	-	659 ± 273	-	363 ± 164
Largeur du grain [μm]	-	130 ± 57	-	125 ± 59
Nombre de grains analysés	201	273	902	354

Tableau 4.3 : Taille moyenne des grains du CuCrZr FLLP brut de fabrication.

Les analyses EBSD faites à plus petite échelle (Figure 4.4) montrent que la microstructure du CuCrZr FLLP est composée de nombreux sous-joints de grains. Ces sous-joints de grains ne sont pas répartis de manière aléatoire dans la matrice de cuivre. Des zones de forte ou faible densité de sous joints de grains sont observées (Figure 4.4 (b)), quel que soit l'échantillon ou la direction observés.

Figure 4.4 : Cartographie EBSD dans le plan \odot DF du CuCrZr FLLP brut de fabrication issu de (a) la ProX200 ($v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=270 \text{ W}$, $h=100 \mu\text{m}$) et (b) la FS271 ($v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=480 \text{ W}$, $h=100 \mu\text{m}$).

4.3.3. Cellules de solidification

A fort grandissement, des cellules de solidification sub-microniques sont visibles à l'intérieur de chaque sous-grain (Figure 4.5). Lorsqu'on les observe dans le plan \odot DF, elles sont bien allongées (Figure 4.5 (c)). Ces cellules ont été analysées au MET (Figure 4.6). Les parois des cellules sont bien constituées d'une forte densité de dislocations. Lorsqu'elles sont orientées perpendiculairement à leur sens de croissance (Figure 4.5 (a et b)), on peut mesurer leur diamètre équivalent. Sur la ProX200 ($v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=270 \text{ W}$, $h=100 \mu\text{m}$) les cellules de solidification ont un diamètre équivalent de $498 \pm 10 \text{ nm}$ (moyenne réalisée sur 113 cellules)

alors qu'ils sont de 294 ± 32 nm (moyenne réalisée sur 206 cellules) sur la FS271 ($v=700$ mm.s⁻¹, $P=480$ W, $h=100$ μm).

En FLLP, c'est la croissance cellulaire qui gouverne principalement la solidification. En effet, les vitesses de refroidissement en jeu sont de l'ordre de 10^6 K.s⁻¹, empêchant la formation de bras dendritiques secondaires. De plus, un front de solidification est rarement stable dans les conditions de la FLLP [Wan 2018]. Il en résulte que de telles cellules de solidification sont couramment observées sur les matériaux issus de ce procédé [Krakhmalev 2018].

La taille des cellules de solidification dépend de la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est importante, plus la taille des cellules sera petite [Thijs 2013]. Ainsi, on peut supposer que la vitesse de refroidissement est plus importante avec les paramètres utilisés sur la FS271 que ceux utilisés sur la ProX200.

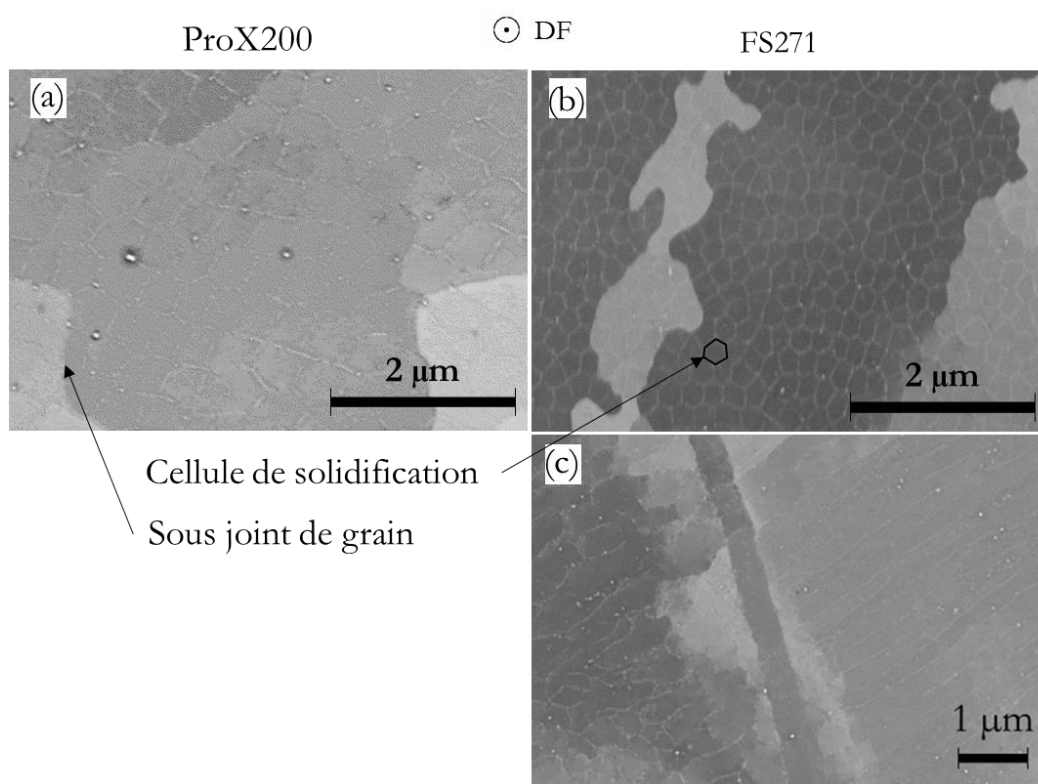


Figure 4.5 : Images MEB dans le plan \odot DF du CuCrZr brut de FLLP issu (a) de la ProX200 ($v=160$ mm.s⁻¹, $P=270$ W, $h=100$ μm) et (b, c) de la FS271 ($v=700$ mm.s⁻¹, $P=480$ W, $h=100$ μm). Des cellules de solidification peuvent être observées perpendiculairement à leur plan de croissance ((c) à gauche) et dans un plan parallèle à leur plan de croissance ((c) à droite).

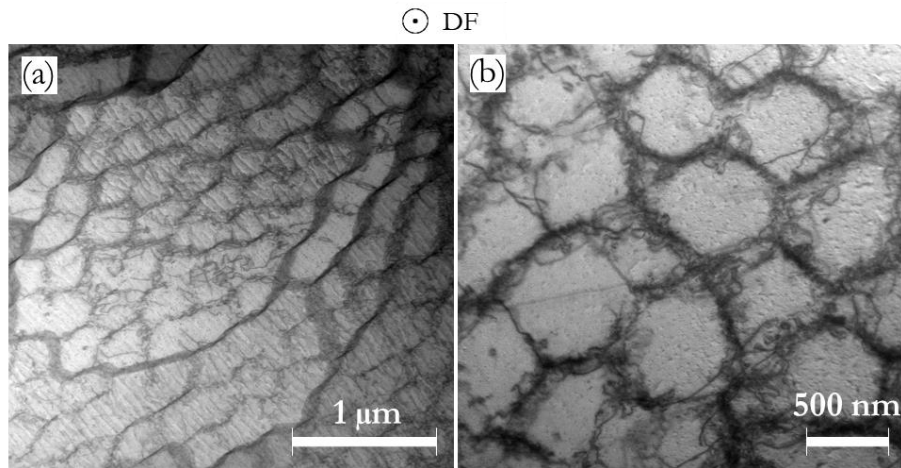


Figure 4.6 : Analyse MET des cellules de solidification du CuCrZr FLLP issu de la FS271 (a) à faible grandissement et (b) à plus fort grandissement.

4.3.4. Densité de dislocations

Des analyses KAM (Chapitre 2.4.2.2) permettent d'estimer la désorientation locale dans le CuCrZr brut de FLLP (Figure 4.7). La détermination de l'angle médian de désorientation permet d'estimer la densité de dislocations présentes dans les échantillons grâce à l'équation (2.7) (Tableau 4.4).

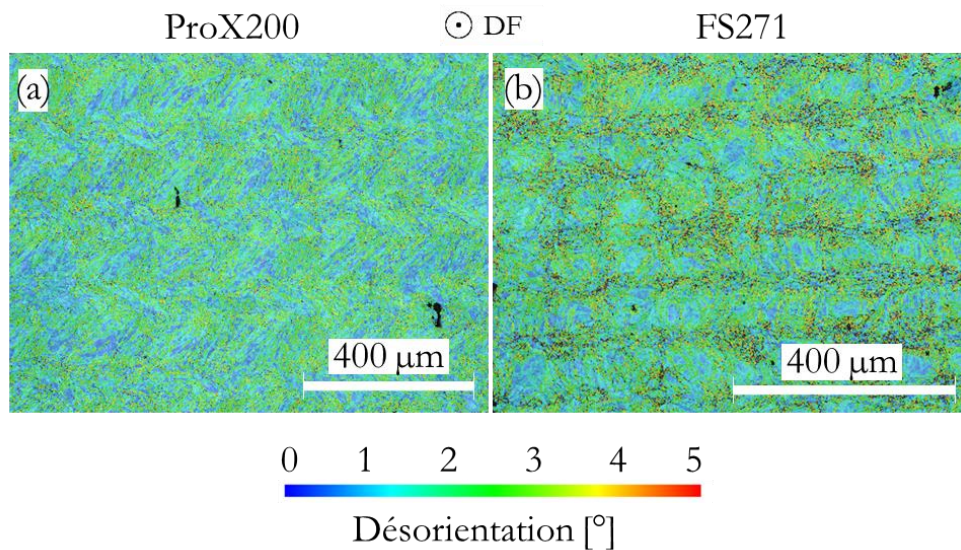


Figure 4.7 : Cartographies KAM du CuCrZr FLLP brut de fabrication, observées dans le plan \odot DF, (a, b) FS271, (c, d) ProX200.

Les mesures réalisées à fort grandissement, avec un pas inférieur à la taille des cellules de solidification permettent d'avoir une idée précise de la densité de dislocations présentes dans le matériau. Ces mesures ont été réalisées dans les zones de plus forte concentration en sous-joints de grains, et représentent ainsi la plus forte densité locale de dislocations dans le

matériau. Les mesures à faible grossissement, avec un pas de l'ordre du micromètre, sous-évaluent la densité de dislocations dans ce cas, mais permettent d'avoir une idée de la densité moyenne de dislocations.

Le CuCrZr FLLP présente de très fortes désorientations locales et donc une densité de dislocations très élevée dans les zones de forte densité de sous-joints de grains ($3,3 \pm 0,9 * 10^{14} \text{ m}^{-2}$ sur le CuCrZr issu de la ProX200 et $5,0 \pm 1,4 * 10^{14} \text{ m}^{-2}$ sur le CuCrZr issu de la FS271) (Tableau 4.4). Ces valeurs correspondent à des densités de dislocations observées sur du CuCrZr laminé à froid ($5,3 * 10^{14} \text{ m}^{-2}$ obtenus par [Huang 2020]). Les dislocations apparaissent lors du procédé FLLP à cause des fortes contraintes induites par les gradients thermiques importants générés lors du refroidissement rapide. Cette histoire thermique est complexe, et non homogène sur le volume d'un échantillon. La forte densité de dislocations favorise la recristallisation lors d'un traitement thermique. On peut noter que la densité de dislocations est plus importante sur le CuCrZr FLLP réalisé avec les paramètres utilisés sur la FS271 que ceux utilisés sur la ProX200 (Tableau 4.4), ce qui rend le premier plus sensible à la recristallisation que le second. Cette forte densité de dislocations observée sur le CuCrZr FLLP issu de la FS271 s'explique par la vitesse de solidification, proportionnelle à la vitesse de déplacement du laser [Liu 2017] quatre fois plus élevée avec les paramètres utilisés sur la FS271 que ceux utilisés sur la ProX200.

		Grossissement utilisé	Tailles des cellules [nm]	h [μm]	θ [°]	ρ ₀ [m ⁻²]
FLLP - ProX200	Brut de fabrication	x100	498 ± 10	2,34	1,71	5,8 ± 0,7 * 10 ¹³
		x1500		0,17	0,71	3,3 ± 0,9 * 10 ¹⁴
FLLP - FS271		x100	294 ± 32	1,95	1,91	7,7 ± 0,8 * 10 ¹³
		x1500		0,11	0,70	5,0 ± 1,4 * 10 ¹⁴

Tableau 4.4 : Angles médians de désorientation déterminés sur les KAM et densités de dislocations moyennes calculées pour le CuCrZr FLLP obtenus sur FS271 et ProX200.

4.3.5. Texture cristalline

Le CuCrZr FLLP est fortement texturé (Figure 4.8). La direction <110> est orientée préférentiellement suivant la direction de fabrication. La texture est plus forte sur le CuCrZr issu de la ProX200 que sur celui issu de la FS271. La texture est donc plus intense sur le CuCrZr fabriqué avec la densité d'énergie volumique la plus importante.

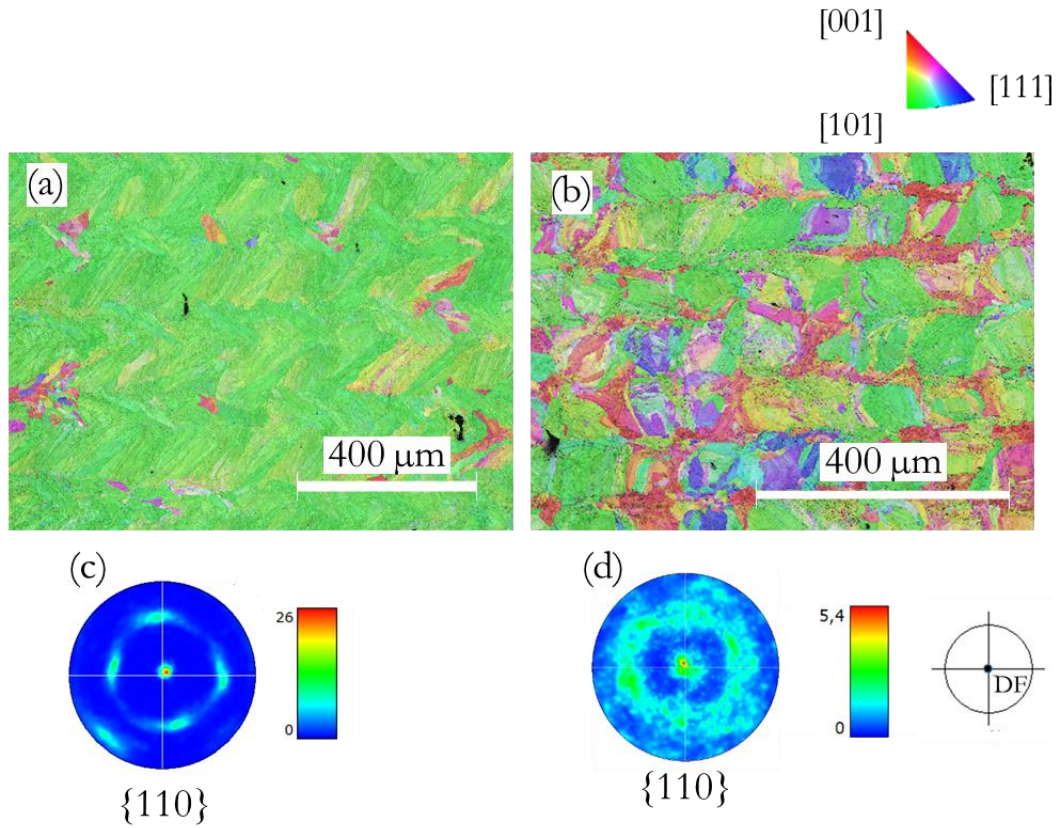


Figure 4.8 : IPF // DF du CuCrZr FLLP brut de fabrication (a) ProX200 ($v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=270 \text{ W}$, $h=100 \text{ }\mu\text{m}$) et (b) FS271 ($v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=480 \text{ W}$, $h=100 \text{ }\mu\text{m}$), (c et d) PF $\{110\}$ correspondantes.

Dans un métal CFC comme le cuivre, la croissance a lieu préférentiellement selon l'axe $\langle 001 \rangle$ du cristal germe le plus aligné avec le gradient thermique (normal à l'interface solide/liquide) [Liu 2017]. Cependant, la direction du flux de chaleur peut être altérée par les flux de Marangoni présents dans le bain de fusion. Plusieurs études ont montré que la stratégie de lasage avait un rôle particulièrement important dans ces mécanismes [Wan 2018], [Salman 2019]. Il est ainsi possible d'obtenir une texture $\langle 110 \rangle$ selon la direction de fabrication comme l'a montré l'étude de [Ma 2020], sur du CuCrZr fabriqué par FLLP avec une autre stratégie de lasage.

4.4. Microstructure des CuCrZr FLLP, CIC et forgé après traitements thermiques

Des traitements thermiques complets (980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h) ou de simple revenu (490°C/1h), ont été appliqués au CuCrZr obtenu par FLLP. Les éléments de microstructures suivants sont analysés après traitement thermique : morphologies et tailles des grains, texture cristalline et, finalement, densité de dislocations. Pour chacune de ces analyses, des figures complémentaires sont disponibles en Annexe 7.

4.4.1. Morphologie des grains

CuCrZr forgé et CIC après traitement thermique complet

Le CuCrZr forgé (Figure 4.9 (a et b)) possède une microstructure constituée de grains de tailles importantes, présentant de nombreuses macles et une faible présence de sous-joints de grains. Une analyse statistique de la taille de grain a été réalisée. La taille moyenne des grains est de l'ordre de $470 \pm 153 \mu\text{m}$ (Tableau 4.5).

On retrouve sur la microstructure du CuCrZr CIC (Figure 4.9 (c et d)) les enveloppes des particules de poudres qui forment les joints de grains. Elles n'ont donc pas été franchies par les joints de grains lors de la croissance des grains. Peu de sous-joints de grains sont à dénombrer. Les grains présents initialement dans les particules (Figure 3.1) ont majoritairement coalescé pour ne former qu'un seul grain par particule. Il est également possible d'observer l'apparition de macles à l'intérieur de certains grains. La microstructure est isotrope. La taille moyenne des grains est relativement faible, de l'ordre de $25 \pm 12 \mu\text{m}$, i.e. proche du D_{50} de la poudre initiale (Tableau 4.5).

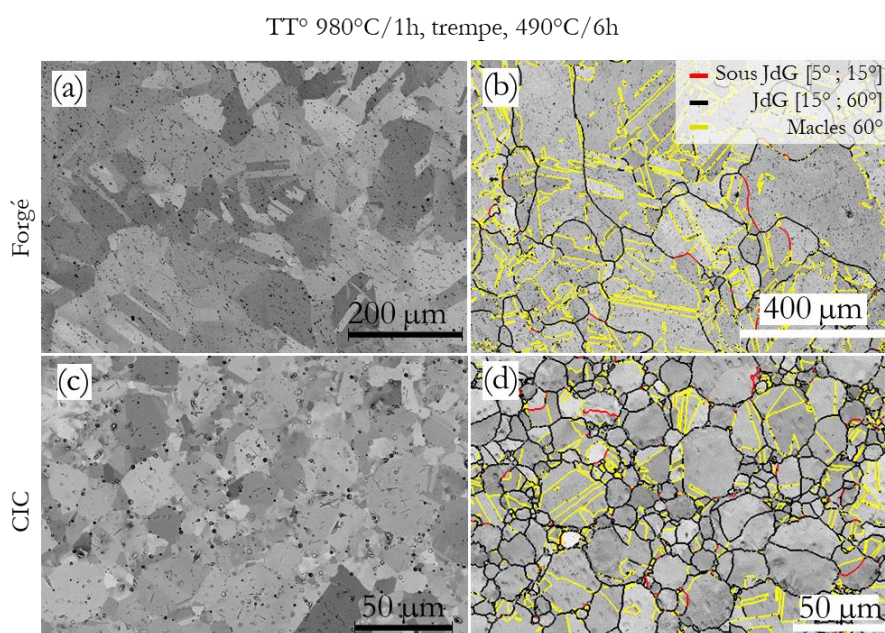


Figure 4.9 : (a, c) Images MEB et (b, d) cartographies EBSD du CuCrZr (a, b) forgé et (c, d) CIC après un traitement thermique complet (Annexe 7 Figure A7.1)

CuCrZr FLLP - ProX200 après traitement thermique complet

La microstructure du CuCrZr FLLP réalisé sur la ProX200 après traitement thermique complet (Figure 4.10) est très similaire à celle de son état brut de fabrication.

En effet, la microstructure du CuCrZr est toujours fortement anisotrope, constituée d'un motif à chevrons dans le plan \odot DF, et de grains colonnaires dans le plan \uparrow DF. La taille des grains (rayon du disque équivalent) est de $118 \pm 53 \mu\text{m}$ dans le plan \odot DF. Les grains ont une longueur de $750 \pm 212 \mu\text{m}$ et une largeur de $108 \pm 72 \mu\text{m}$ dans le plan \uparrow DF. Ces valeurs ne présentent pas de différences significatives par rapport à l'état brut de fabrication (Tableau 4.5).

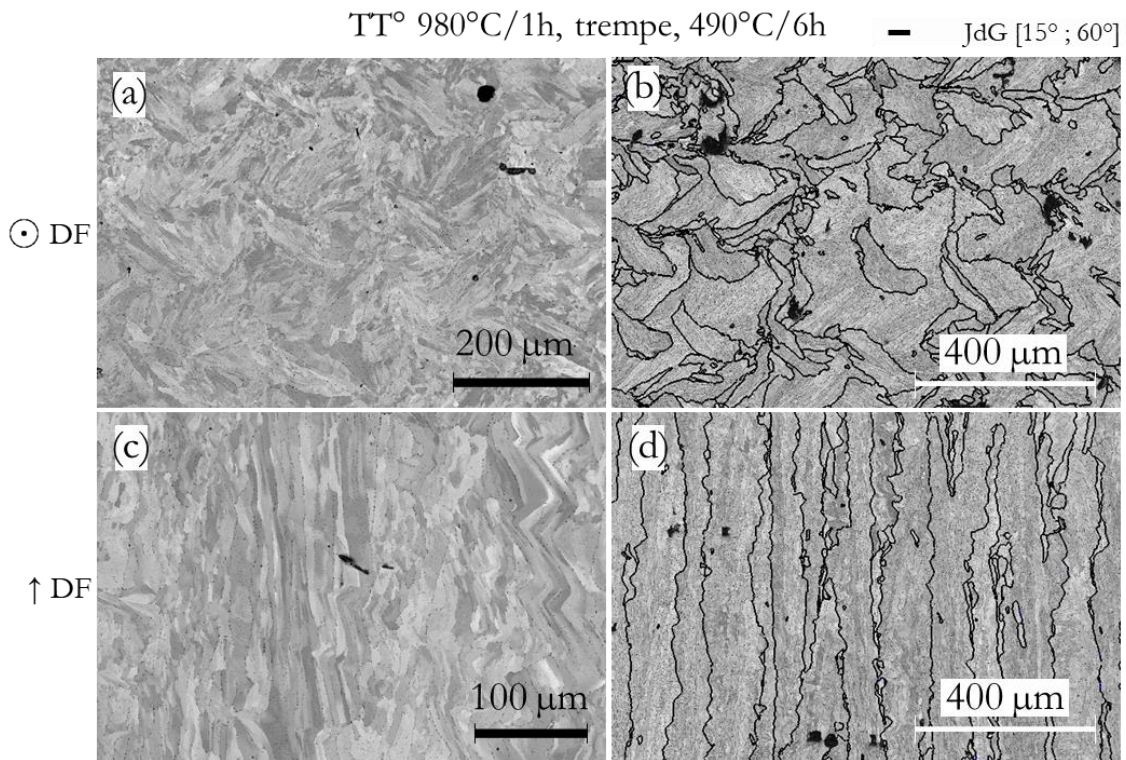


Figure 4.10 : (a, c) Images MEB et (b, d) cartographies EBSD du CuCrZr FLLP réalisé sur la ProX200 après un traitement thermique complet (a, b) dans le plan \odot DF et (c, d) dans le plan \uparrow DF (Annexe 7, Figure A7.2)

CuCrZr FLLP - FS271 après traitement thermique complet et simple revenu

La microstructure évolue de manière sensiblement différente après un traitement thermique complet pour le CuCrZr FS271, comme le montre la Figure 4.11 (a à d). La microstructure fine, avec de nombreux sous-joints de grains, laisse place, dans certaines zones, à des grains de taille bien plus importante. Les gros grains sont fortement maclés, à l'instar des grains de l'échantillon forgé. Les petits grains ont les mêmes caractéristiques que les grains des échantillons bruts de fabrication. Cette microstructure hétérogène peut être due à une recristallisation partielle des grains, point qui sera discuté plus en détail dans la suite. La taille moyenne des sections de grains a globalement augmenté, dans le plan \odot DF la taille des

grains passe de $115 \pm 60 \mu\text{m}$ à $276 \pm 153 \mu\text{m}$, et de $217 \pm 82 \mu\text{m}$ à $334 \pm 140 \mu\text{m}$ dans le plan $\uparrow\text{DF}$ (Tableau 4.5).

Après un simple revenu, le CuCrZr FS271 a la même microstructure que brut de fabrication (Figure 4.11 (e à h) à comparer à Figure 4.3 (a à e)). La température de revenu (490°C), contrairement à la température de mise en solution (980°C), est trop faible pour permettre le mouvement des joints de grains. Les grains apparaissent sous forme de pavés dans le plan $\odot\text{DF}$ et sous forme colonnaire dans le plan $\uparrow\text{DF}$. Les tailles moyennes des grains restent constantes par rapport à l'état brut de fabrication ($112 \pm 55 \mu\text{m}$ dans le plan $\odot\text{DF}$ et $242 \pm 102 \mu\text{m}$ dans le plan $\uparrow\text{DF}$) (Tableau 4.5).

	TT° 490°C/1h		TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h					
	FS271		FS271		ProX200		Forgé	CIC
	$\odot\text{DF}$	$\uparrow\text{DF}$	$\odot\text{DF}$	$\uparrow\text{DF}$	$\odot\text{DF}$	$\uparrow\text{DF}$		
Taille moyenne des grains (diamètre du disque équivalent) [μm]	112 ± 55	242 ± 102	276 ± 153	334 ± 140	118 ± 53	355 ± 115	471 ± 153	25 ± 12
Longueur moyenne des grains [μm]	NE	410 ± 210	NE	NE	NE	750 ± 212	NE	NE
Largeur moyenne des grains [μm]	NE	113 ± 56	NE	NE	NE	108 ± 72	NE	NE
Nombre de grains comptés	785	368	338	406	275	137	44	383

Tableau 4.5 : Taille moyenne des grains des différents échantillons (NE = Non étudié).

Le graphe montrant la fraction surfacique cumulée en fonction de la taille des grains dans le plan $\odot\text{DF}$ confirme l'augmentation de la taille des grains de CuCrZr FLLP issu de la FS271 après un traitement thermique complet (Figure 4.12). Les autres CuCrZr FLLP ont des distributions de tailles de grains dans ce plan similaire malgré les traitements thermiques.

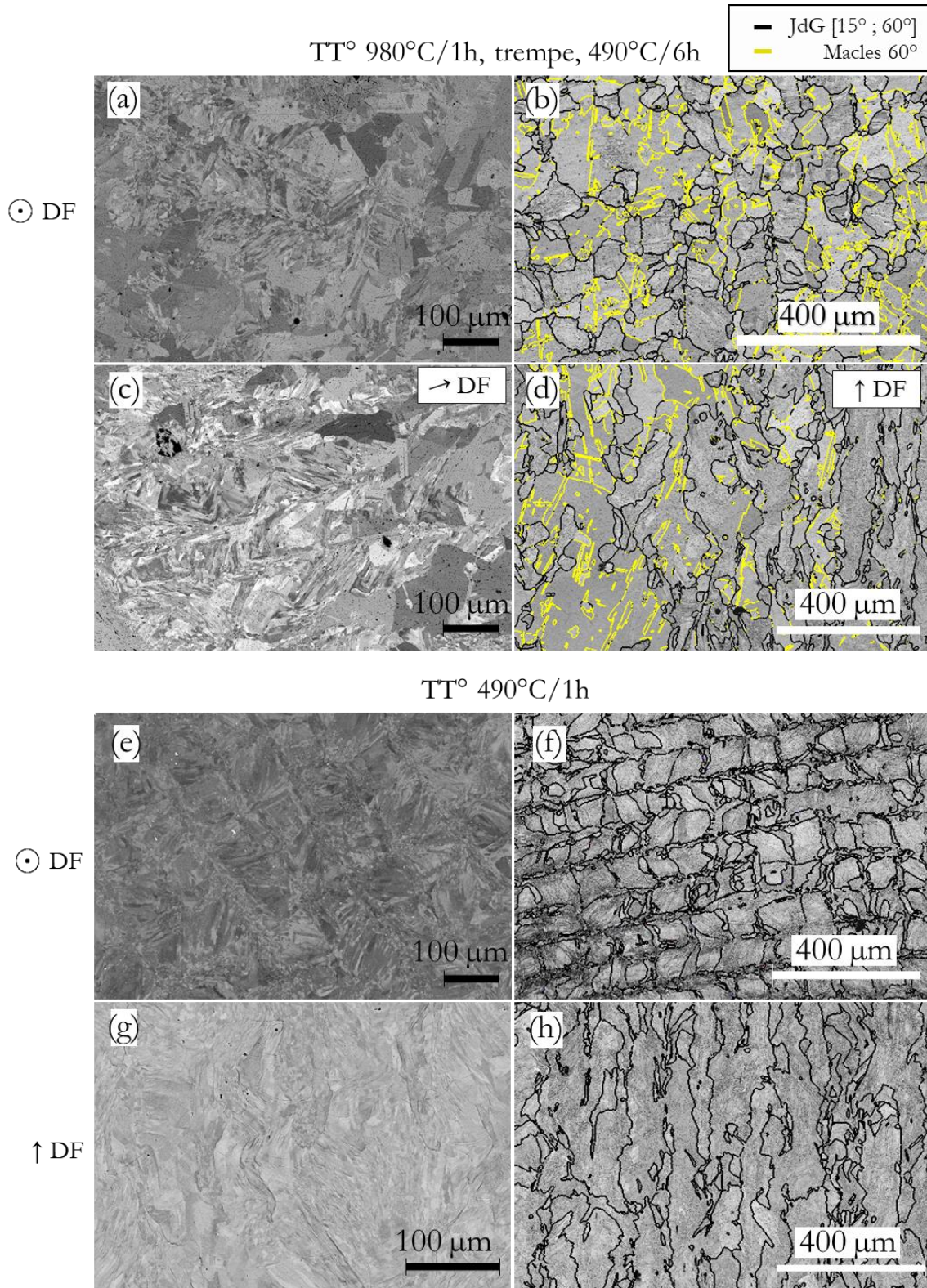


Figure 4.11 : (a, c, e, g) Images MEB et (b, d, f, h) cartographies EBSD du CuCrZr FLLP FS271 après (a à d) un traitement thermique complet et (e à h) un traitement de simple revenu, observé (a, b, e, f) dans le plan \odot DF et (c, d, g, h) \uparrow DF (Annexe 7, Figure A7.3)

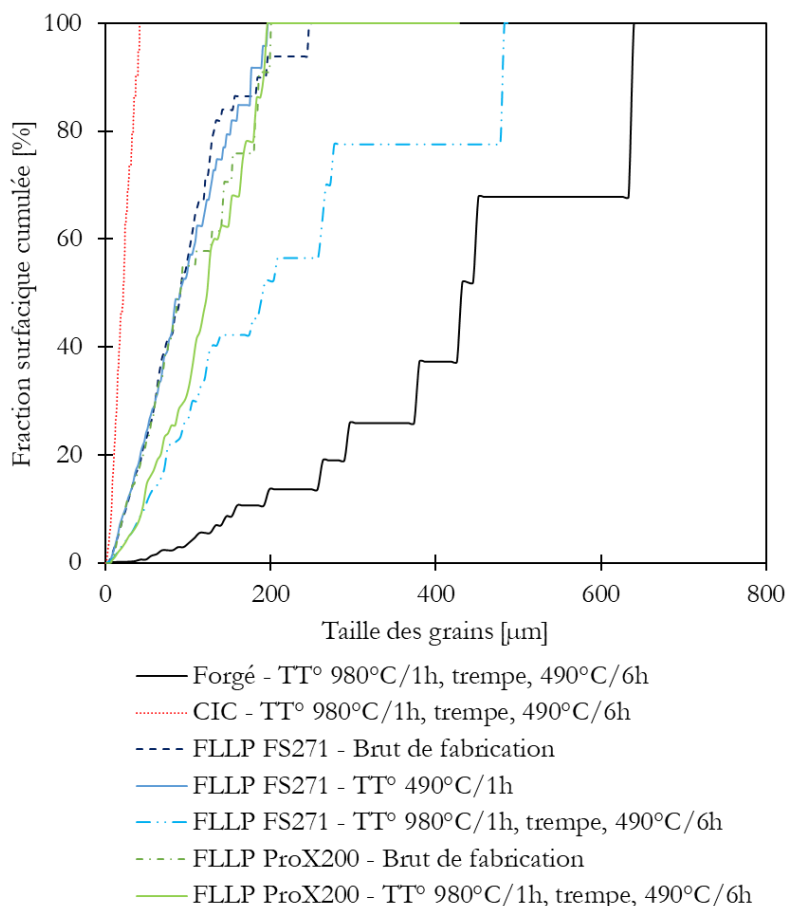


Figure 4.12 : Fraction surfacique cumulée en fonction de la taille de grains des différentes nuances de CuCrZr dans le plan \odot DF.

4.4.2. Recristallisation partielle

Pour expliquer cette augmentation de la taille des grains dans les deux plans observés du CuCrZr FLLP issu de la FS271 après le traitement thermique complet, l'hypothèse d'une recristallisation partielle a été émise. L'étude des analyses KAM permet de discuter de cette hypothèse (Figure 4.13).

La température de mise en solution de 980°C appliquée lors du traitement thermique complet affecte la distribution des désorientations locales dans le matériau issu de la FS271, comme le montre la Figure 4.13 (b). En effet, les fortes désorientations locales observées sur toute la surface de l'alliage brut de fabrication (Figure 4.7) sont préservées sur 40% de la surface, alors que sur les autres 60% de la surface ces désorientations locales diminuent très fortement. Les zones de faibles désorientations locales sont parfaitement corrélées avec la présence de grains de taille importante et la présence de macles. Elles correspondent donc très probablement à des zones recristallisées [Kerisit 2010]. Les zones de fortes désorientations locales sont observées près des sous-joints de grains présents dans l'alliage brut de fabrication. Toutes ces observations confirment qu'une recristallisation partielle des grains a eu lieu lors de l'étape de la mise en solution du traitement thermique complet pour le

CuCrZr fabriqué avec les paramètres utilisés sur la machine FS271.

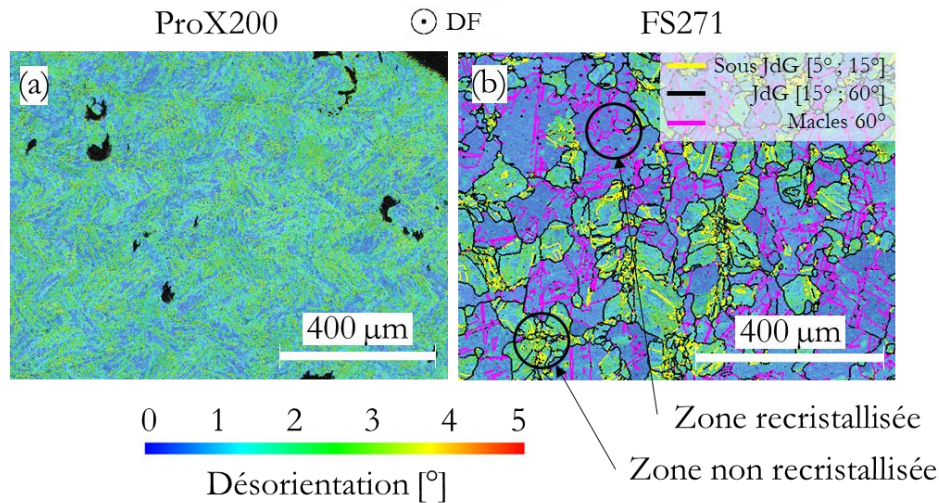


Figure 4.13 : KAM du CuCrZr FLLP réalisé sur (a) la ProX200 et (b) la FS271 après traitement thermique complet dans le plan \odot DF.

La recrystallisation est un phénomène thermiquement activé qui dépend de l'énergie élastique stockée dans le matériau, par la présence de dislocations, au cours du procédé. La recrystallisation nécessite donc une densité de dislocations et une température suffisante. Lors d'un traitement thermique de simple revenu, la température n'est pas suffisante pour initier la recrystallisation. En revanche, une recrystallisation partielle à 980°C a déjà été observée par [Liu 2015] sur des échantillons CuCrZr écrouis à froid puis traités thermiquement à 980°C/2h. Nous avons vu, dans la partie 4.3.4, que le CuCrZr FLLP FS271 brut de fabrication possède une densité de dislocations supérieure au CuCrZr ProX200. Cette étude de densité permet expliquer pourquoi seul le CuCrZr FS271 recrystallise pendant le traitement thermique complet.

Il est donc possible de contrôler la présence de zones recrystallisées dans le CuCrZr obtenu par FLLP en fonction des paramètres utilisés lors de la fabrication des pièces. La recrystallisation des grains peut permettre de diminuer l'anisotropie du CuCrZr issu de FLLP via l'utilisation de paramètres machine favorisant la présence d'une forte densité de dislocations (vitesse de solidification élevée).

4.4.3. Cellules de solidification

Les observations par MET et MEB montrent que les cellules de solidification, présentes dans le CuCrZr brut de FLLP ne sont plus présentes dans les alliages ayant subi un traitement thermique complet. Ces cellules sont cependant toujours observées sur le CuCrZr FLLP après simple revenu (Figure 4.14). Leurs diamètres équivalents, mesurés sur la Figure 4.14 (a) est de 329 ± 11 nm (moyenne réalisée sur 108 cellules). Leurs tailles n'évoluent donc pas par rapport à l'état brut de fabrication (294 ± 32 nm). Cependant, l'épaisseur des parois semble avoir diminuée après ce traitement thermique par rapport à l'épaisseur des parois observées

sur le CuCrZr brut de fabrication, marque d'une restauration partielle des dislocations dans les parois des cellules.

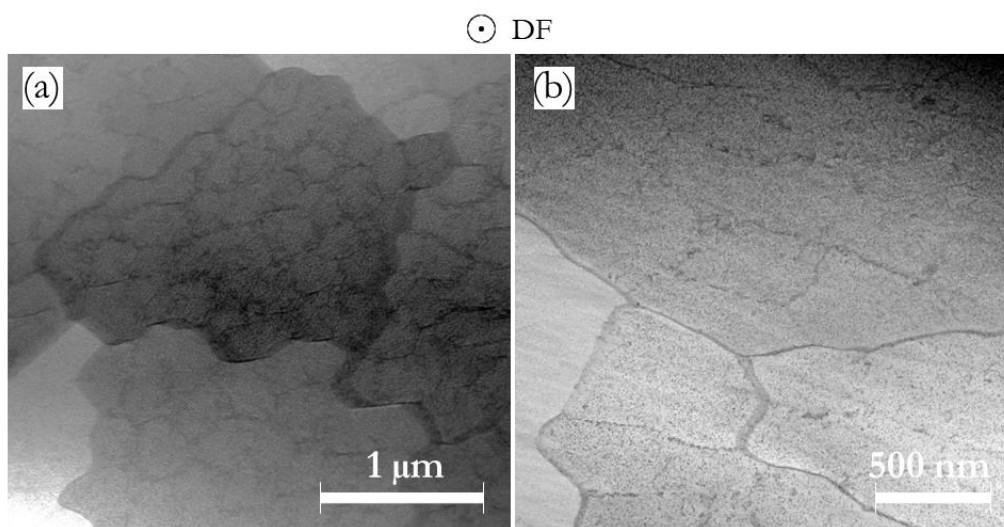


Figure 4.14 : Images MET à différentes échelles du CuCrZr FLLP FS271 après simple revenu.

Dans le cas de l'alliage FLLP FS271, il est surprenant de ne plus observer de cellules dans les grains non recristallisés. Cela peut s'expliquer par leur restauration lors de la phase de remise en solution à 980°C. A cette température les dislocations sont plus mobiles et peuvent s'annihiler entre elles.

4.4.4. Densité de dislocations

Le fait que les cellules de solidification ne soient plus visibles après un traitement thermique complet permet d'utiliser un pas de mesure (h) plus important sur les analyses KAM. Les angles médians de désorientation déterminés à partir de ces analyses et les densités de dislocations associées sont reportées dans le Tableau 4.6.

Les densités de dislocations calculées pour les CuCrZr forgé et CIC sont les plus basses. Elles correspondent aux valeurs de la littérature pour du CuCrZr dans le même état métallurgique, comme le montre, par exemple, [Huang 2020] sur du Cu0.8Cr0.1 Zr (m%) forgé laminé et traité thermiquement à 950°C/1h, trempé à l'eau et revenu à 450°C/2h.

Le CuCrZr FLLP ProX200 après traitement thermique complet voit sa densité de dislocations chuter à des valeurs proches du CuCrZr CIC. Dans le cas du CuCrZr FLLP FS271 après traitement thermique complet, les zones recristallisées ont une densité de dislocations proche de celle du CuCrZr forgé ($3,1 \pm 0,9 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$) alors que les zones non recristallisées présentent une densité de dislocations plus importante ($6,9 \pm 0,9 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$, inférieure cependant à la densité de dislocation à l'état brut de fabrication).

		Grandissement utilisé	Taille des cellules [nm]	h [μm]	θ [°]	ρ0 [m ⁻²]
Forgé	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	x100	NC	2,09	0,66	2,5 ± 0,8 * 10 ¹³
CIC		x200		1,06	0,72	5,4 ± 0,3 * 10 ¹³
FLLP - ProX200	Brut de fabrication	x100	498	2,34	1,71	5,8 ± 0,7 * 10 ¹³
		x1500		0,17	0,71	3,3 ± 0,9 * 10 ¹⁴
	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	x100	NC	2,13	1,44	5,3 ± 0,7 * 10 ¹³
FLLP - FS271	Brut de fabrication	x100	294 ± 32	1,95	1,91	7,7 ± 0,8 * 10 ¹³
		x1500		0,11	0,70	5,0 ± 1,0 * 10 ¹⁴
	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	x100	NC	1,67	0,86	4,1 ± 0,9 * 10 ¹³
		x100 (zones recristallisées)		1,67	0,65	3,1 ± 0,9 * 10 ¹³
		x100 (zones non recristallisées)		1,67	1,45	6,9 ± 0,9 * 10 ¹³
	TT° 490°C/1h	x100	329 ± 11	2,34	2,20	7,4 ± 0,7 * 10 ¹³
x1500		0,16		0,71	3,5 ± 1,0 * 10 ¹⁴	

Tableau 4.6 : Angles médians de désorientation déterminés sur les KAM et densités de dislocations associées moyennes calculées pour les échantillons CuCrZr forgé, CIC et FLLP FS271 et ProX200 (NC= non concerné).

Le CuCrZr FS271 ayant subi un traitement thermique de simple revenu conserve une forte désorientation locale et donc une forte densité de dislocations ($3,5 \pm 1,0 * 10^{14} \text{ m}^{-2}$) sur l'ensemble de la surface analysée. Cependant, la densité de dislocations mesurée est plus faible que dans l'état brut de fabrication ($5,0 \pm 1,0 * 10^{14} \text{ m}^{-2}$), ce qui est cohérent avec la restauration partielle des dislocations observée sur les analyses MET des cellules de solidification.

Le traitement thermique de simple revenu permet donc une meilleure conservation de la densité de dislocations présente dans le CuCrZr FLLP que le traitement thermique complet. Nous verrons dans le chapitre 5 l'impact de cette densité de dislocation sur les propriétés mécaniques des pièces.

4.4.5. Texture cristalline

Les textures cristallines des différents échantillons sont comparées sur la Figure 4.15.

Les CuCrZr forgé et CIC n'ont aucune texture particulière (Figure 4.15 (a à d)).

Le CuCrZr FLLP brut de fabrication possède une forte texture (§4.3.5). Les traitements thermiques ont peu d'impact sur cette texture, comme le montre la Figure 4.15 (e à k). Plus précisément, seules les parties recristallisées du CuCrZr FLLP FS271 après un traitement thermique complet perdent la texture <110> dans la direction de fabrication (Figure 4.15

(h)). Dans les zones non recristallisées, la texture est toujours plus forte sur le CuCrZr FLLP issu de la ProX200 que sur le CuCrZr FLLP issu de la FS271 après traitement thermique.

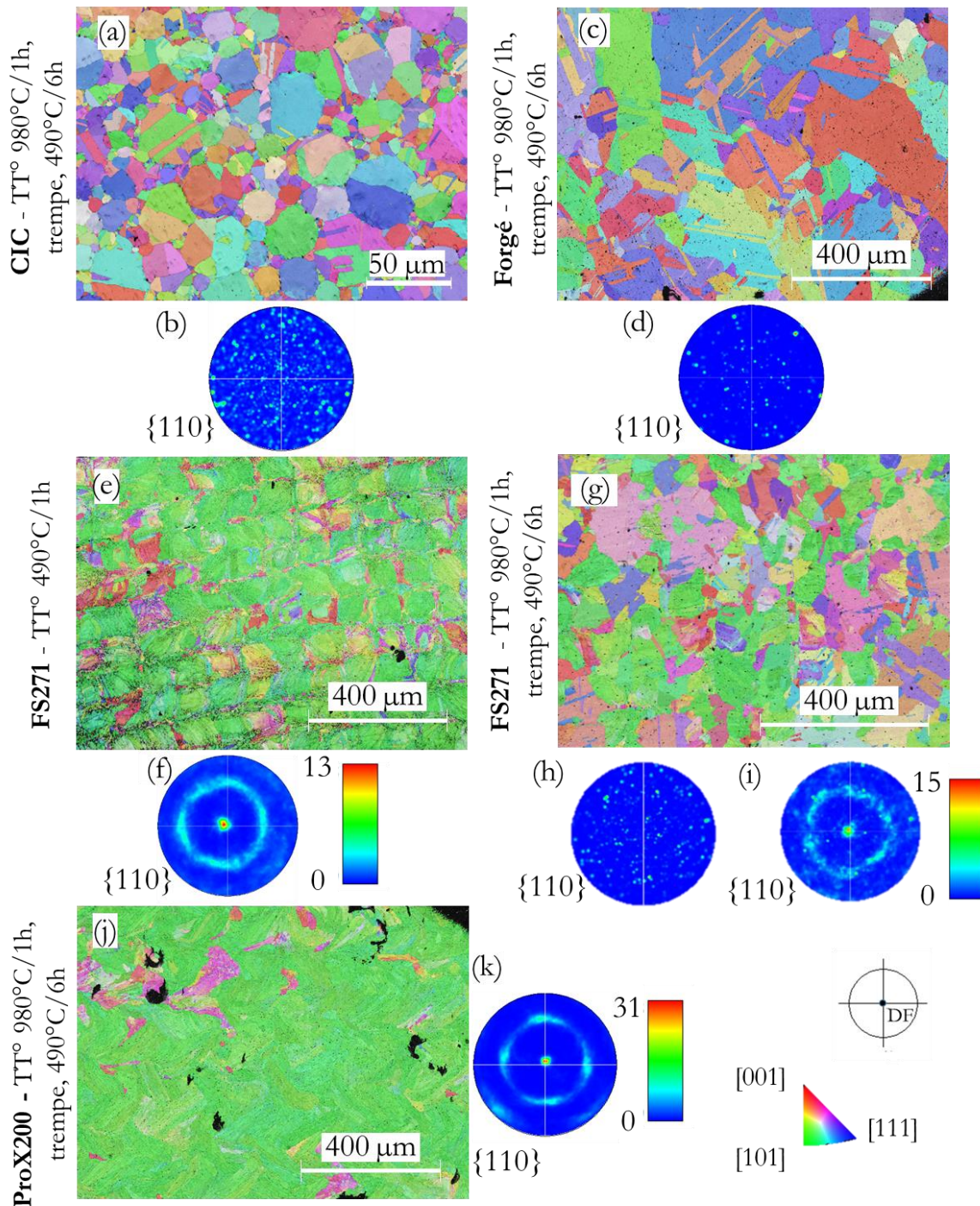


Figure 4.15 : IPF // DF, réalisées dans le plan \odot DF, du CuCrZr (a) forgé, (b) CIC, (e) FLLP FS271 après TT° de simple revenu et (g) après TT° complet, (j) FLLP ProX200 après TT° complet, (b, d, f, h, i, k) PF {110} correspondantes avec (h) PF des zones recristallisées et (j) des zones non recristallisées (Annexe 7 Figure A7.4, A7.5 et A7.6).

4.5. Précipités micrométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé

4.5.1. Précipitation du Cr

Le traitement thermique appliqué au CuCrZr a pour but l'obtention d'une population dense de nano-précipités pour bloquer le mouvement des dislocations et ainsi améliorer les propriétés mécaniques du CuCrZr (Chapitre 1.3.2). Pour ce faire, il faut mettre en solution le Cr et le Zr présents sous forme de précipités micrométriques à l'issue du forgeage ou de CIC. Dans notre cas, un TT à 980°C/1h est réalisé pour cela. A cette température seule une partie du Cr et du Zr est mis en solution solide (environ 0,4 m% pour le Cr, chapitre 1.3.2.1). Les précipités micrométriques ne sont pas totalement dissous. Une trempe à l'eau permet de maintenir cette phase de solution solide sursaturée à température ambiante. S'en suit un revenu à 490°C/6h dans notre cas, permettant de contrôler la précipitation sous forme nanométrique du Cr et du Zr. Dans la métallurgie classique du CuCrZr (foré ou CIC), après TT complet, le matériau contient donc une population de nano-précipités et une population de micro-précipités.

Dans le cas du CuCrZr FLLP, les micro-précipités de Cr ou de Zr ne sont pas observés à l'état brut de fabrication ([Jahns 2020] et [Wallis 2019]), contrairement à l'état brut de forgeage ou de CIC. A 980°C, la solubilité du Cr reste inférieure à la quantité présente à 20°C dans le CuCrZr brut de fabrication. Lors du traitement dit de « mise en solution », on observe en fait une précipitation du Cr afin de tendre vers la solubilité d'équilibre à 980°C. Le revenu a le rôle classique de faire croître les nano-précipités de Cr et de Zr en sursaturation après la trempe. La microstructure attendue (et observée par [Wallis 2019]) à l'issue d'un tel traitement thermique est donc une matrice de cuivre, des micro-précipités de Cr et des nano-précipités de Cr et Zr. En revanche, un traitement thermique de simple revenu devrait permettre de faire précipiter l'intégralité du Cr sous forme nanométrique.

Les observations faites sur le CuCrZr forgé et CIC après traitement thermique complet (Figure 4.17) montrent de nombreux précipités de Cr de forme sphéroïdiques. Ils ont une taille comprise entre 200 nm et 1 µm et semblent être composés de chrome uniquement, comme le montre les analyses EDX réalisées au MET (Figure 4.16). Ce type de microstructure a déjà été observé par [Nishi 2011] sur du CuCrZr CIC traité thermiquement à 980°C).

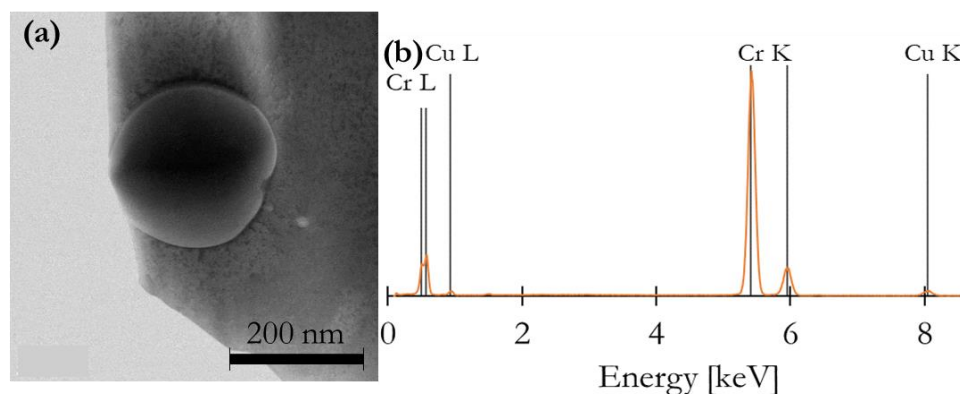


Figure 4.16 : Analyses EDX des plus gros précipités : (a) image MET d'un précipité de Cr identifié dans un échantillon forgé et (b) son analyse EDX.

Nos résultats confirment l'effet du procédé sur le matériau brut de fabrication. En effet, ce CuCrZr brut de FLLP (ProX200 ou FS271) est exempt de micro-précipités (Figure 4.17 (c et d)), rejoignant les observations de [Jahns 2020] et [Wallis 2019]. Une analyse MET, dont les résultats sont présentés dans la sous partie suivante, est cependant nécessaire pour confirmer l'hypothèse que cette phase est dans un état de solution solide sursaturée avec le Cr et Zr entièrement en solution solide.

Après le traitement thermique complet, des micro-précipités de Cr réapparaissent dans la matrice du CuCrZr FLLP (Figure 4.17 (e et f)), contrairement à ce que l'on peut observer sur le CuCrZr FLLP après simple revenu à 490°C (Figure 4.17 (g)). Ces observations confirment que sur le CuCrZr FLLP, l'étape de mise en solution à 980°C/1h fait précipiter une partie du Cr sous forme micrométrique (~0,35 m%), contrairement au CuCrZr forgé/CIC ou cette étape conserve une partie du Cr sous forme micrométrique.

Les précipités de Cr observés après le traitement thermique complet sont localisés aux joints de grains sur le CuCrZr CIC (Figure 4.17 (a)) et FLLP ProX200 (Figure 4.17 (e)), aux joints des grains non recristallisés sur les échantillons FLLP FS271 (Figure 4.17 (f)) et dans les grains sinon (Figure 4.17 (b et f)). Cette précipitation aux joints de grains peut être expliquée par une diffusion préférentielle des éléments et par une énergie nécessaire à la précipitation plus faible du fait que ces zones sont fortement déformées. Il est également possible que la précipitation du Cr sous forme micrométrique dans le CuCrZr FLLP FS271 ait lieu avant la recristallisation partielle, toujours lors de l'étape de mise en solution à 980°C/1h.

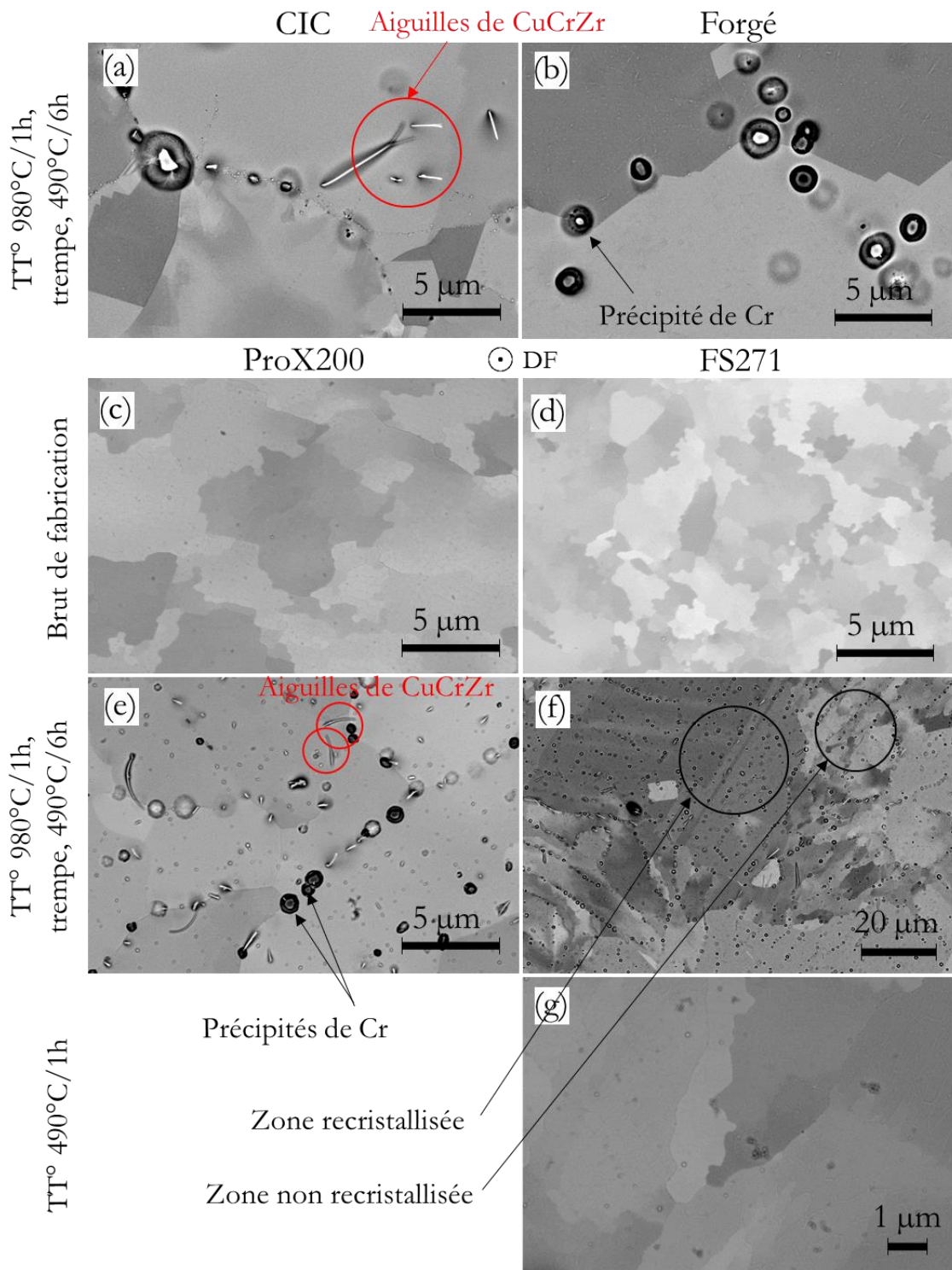


Figure 4.17 : Images MEB des micro-précipités observés sur du CuCrZr (a) CIC, (b) Forgé, (c et e) FLLP ProX200 et (d, f, g) FLLP FS271 ; dans un état (c, d) brut de fabrication, (a, b, e, f) après TT complet, et (g) après TT simple revenu.

4.5.2. Aiguilles de CuCrZr

Des aiguilles de CuCrZr (Figure 4.17 (a, e, f)) ont été observées sur le CuCrZr CIC et FLLP après le traitement thermique complet contrairement au CuCrZr forgé, soit uniquement sur des échantillons issus de la poudre de TLS. Cette poudre a pourtant une composition chimique proche du CuCrZr forgé, à l'exception de la quantité de fer en excès (§4.2).

Ces aiguilles ont été révélées lors du polissage électrochimique. Elles ont un diamètre allant de 50 à 200 nm et une longueur de quelques micromètres (Figure 4.18 (b)). Les aiguilles sont localisées indifféremment aux joints de grains ou dans les grains. Leur densité n'a pu être estimée précisément, mais on en retrouve plusieurs pour une centaine de micromètres carrés sur toute la surface des échantillons. Une orientation particulière de ces aiguilles n'a pas été mise en évidence. L'analyse par EDX (Figure 4.18 (c)) confirme la présence de Cr et de Zr et l'absence de Fe dans leur composition. La présence de Cu est fortement suspectée du fait de la forte intensité des raies Cu L et K sur le spectre. A notre connaissance, c'est la première fois que de tels précipités sont observés sur des échantillons de CuCrZr. Il pourrait s'agir d'une phase de Cr_2Zr comme celle observée par [Jahns 2020], mais les précipités n'ont pas la forme d'aiguilles. La présence de ces précipités reste à comprendre et semble liée à l'utilisation de la poudre de TLS. Pourtant, la quantité importante de Fe caractéristique de cette poudre, ne semble pas expliquer leur présence.

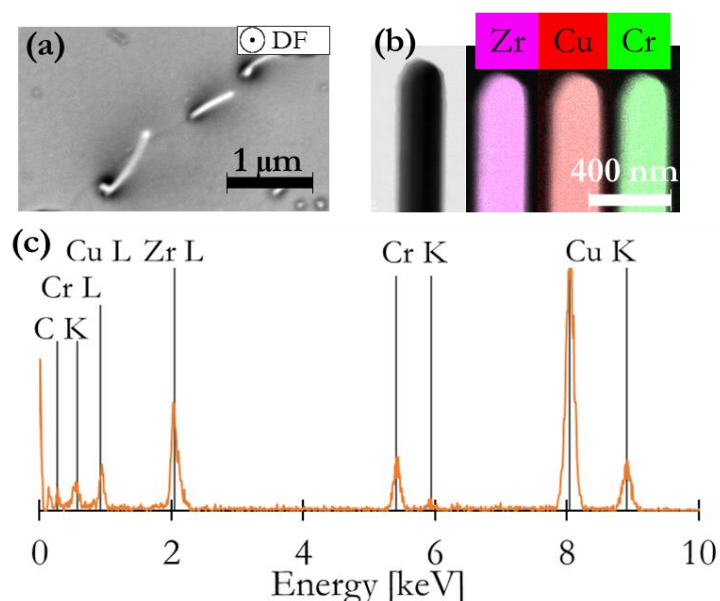


Figure 4.18 : Analyses EDX des précipités identifiés : (a) images MEB et (b) MET d'une aiguille de CuCrZr observée sur l'échantillon CIC et (c) son analyse EDX.

4.5.3. Oxydes de zirconium

Des oxydes de zirconium ont été observés sur tous les échantillons issus de la poudre de TLS, avant ou après traitement thermique, sur le CuCrZr CIC et FLLP (Figure 4.19 (a et c)). Ces oxydes ont été révélés par le polissage électrochimique. Ils ont une forme de fine plaque

de plusieurs dizaines de micromètres de long. Leur densité est très faible, moins de 1 par mm² analysé. L'analyse EDX de ces précipités met en évidence la présence de Zr (Figure 4.19 (a et b)). La présence d'oxygène est fortement suspectée du fait de l'intensité du pic EDX. Il est cependant possible que la présence d'oxygène provienne d'une oxydation lors de la préparation des échantillons, du fait de la forte affinité de l'oxygène avec le zirconium. Nous faisons cependant l'hypothèse qu'il s'agit d'oxyde ZrO₂, au vu de l'intensité du pic d'oxygène.

Les oxydes de zirconium apparaissent indépendamment de l'état du CuCrZr (brut ou traité thermiquement) ou du procédé de fabrication utilisé (CIC ou FLLP). Leur présence semble être due uniquement à l'utilisation de la poudre de CuCrZr. Or, du ZrO₂ a été détecté à la surface des particules de poudre par analyses XPS (Chapitre 3.2.3.1). Il est possible que ces oxydes, qui ont une température de fusion de 2715 °C [Yang 1998], largement supérieure à celle du CuCrZr ou même du Zr métallique, ne soient pas passés à l'état liquide lors du procédé de FLLP. Des analyses AES (*Auger Electron Spectroscopy*) par coupes FIB in-situ de la poudre sont en cours de réalisation pour déterminer si de tels oxydes ont pu être formés lors de l'atomisation, à l'intérieur des particules de poudre, permettant ainsi d'expliquer leur présence dans les échantillons CIC.

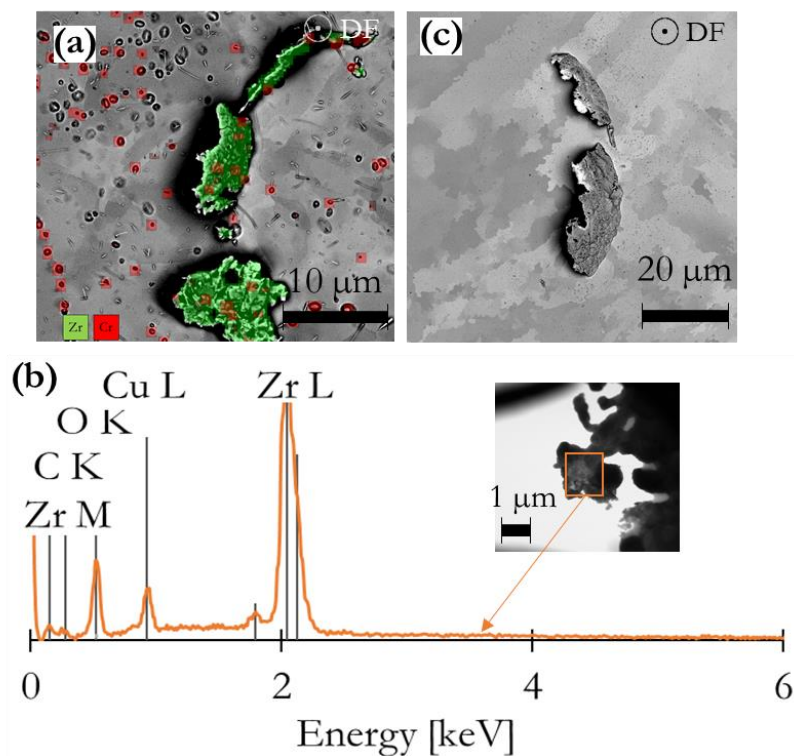


Figure 4.19 : (a) image MEB d'un précipité d'oxyde de zirconium identifié dans l'échantillon FLLP FS271 après traitement thermique complet et (b) analyse EDX au MET, (c) image MEB d'un précipité identifié sur du CuCrZr FLLP ProX200 brut de fabrication.

4.6. Précipités nanométriques – Comparaison entre FLLP, CIC et forgé

Le durcissement du CuCrZr est obtenu par la germination des nano-précipités principalement de Cr mais également de Zr (Chapitre 1.3.3). Ce paragraphe a trois objectifs :

- Apporter des éléments pour étayer l'hypothèse que le CuCrZr brut de FLLP est dans un état de solution solide sursaturée,
- Analyser l'impact du procédé de FLLP par rapport aux procédés de forgeage et de CIC sur les nano-précipités après un traitement thermique complet,
- Analyser l'impact du simple revenu sur le CuCrZr FLLP.

4.6.1. CuCrZr brut de FLLP

L'analyse MET réalisée sur le CuCrZr brut de FLLP n'a pas permis de mettre en évidence la présence de nano-précipités de Cr, ni dans la matrice de cuivre, ni au niveau des parois des cellules de solidification (Figure 4.20 (a)). Seuls deux précipités de Cr ont été observés sur la lame étudiée, à l'interface d'un précipité sphérique de Zr de plusieurs dizaines de nanomètres.

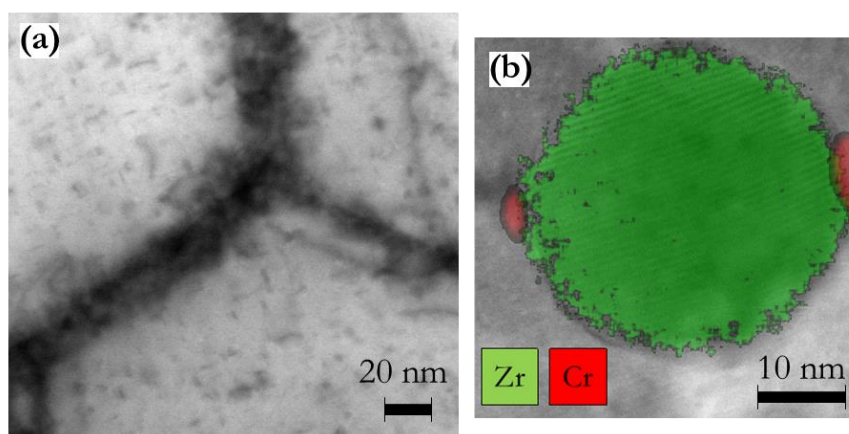


Figure 4.20 : Images MET du CuCrZr brut de FLLP (FS271) (a) au niveau des parois des cellules de solidification et (b) sur un précipité de Zr.

Ces résultats tendent à confirmer que le CuCrZr brut de FLLP à température ambiante est constitué d'une matrice de Cu sursaturé en Cu et Zr en solution solide. Bien qu'une très faible quantité de Cr précipite, la quantité de Cr mesurée par ICP et IGA dans le CuCrZr FLLP FS271 et ProX200 est de 0,78 m% et 0,79 m% respectivement, soit plus que la limite de solubilité théorique du Cr à la température de fusion de l'alliage CuCr (0,72 m%, voir Chapitre 1.3.2). Or, la limite de solubilité du Cr dans un alliage de CuCrZr est inférieure à celle d'un alliage CuCr [Zeng 1995]. Une étude complémentaire sur des CuCrZr brut de FLLP fortement chargé en Cr pourrait permettre de quantifier la limite de solubilité du Cr dans l'alliage en fonction des vitesses de solidification mises en jeu lors du procédé.

Le Zr a précipité, à minima, sous forme d'oxyde (§4.5.3) et de nano-précipités de manière très ponctuelle, suggérant qu'une grande partie du Zr est en solution solide.

4.6.2. Nano-précipités de Zr

Le cas particulier des précipités de Zr aux joints de grains dans le CuCrZr CIC

Dans le CuCrZr CIC, des précipités riches en Zr sont observés le long des joints de grains (Figure 4.21) formés à la surface des particules de poudre (Figure 4.21 (a) en blanc). Les précipités sont de forme hexagonale et peuvent correspondre au ZrO_2 observé initialement par XPS en surface des particules (Chapitre 3.2.3.1). Cela suppose que ces particules n'ont pas été remises en solution solide lors de l'étape à $980^\circ C/1h$. Aucun oxyde de Cr, de type Cr_2O_3 n'a été détecté, bien qu'ils soient également observés sur les analyses XPS de la surface des particules de poudre. Ces oxydes ont dû être, au moins en partie, réduits lors de la mise en solution à $980^\circ C/1h$.

La présence de ces oxydes de zirconium, fragiles et potentiels amorceurs de fissures, peut être néfastes pour les propriétés mécaniques de l'échantillon. Cependant, un traitement préalable de la poudre sous hydrogène n'aurait pas permis de les réduire (Chapitre 1.4.2.2).

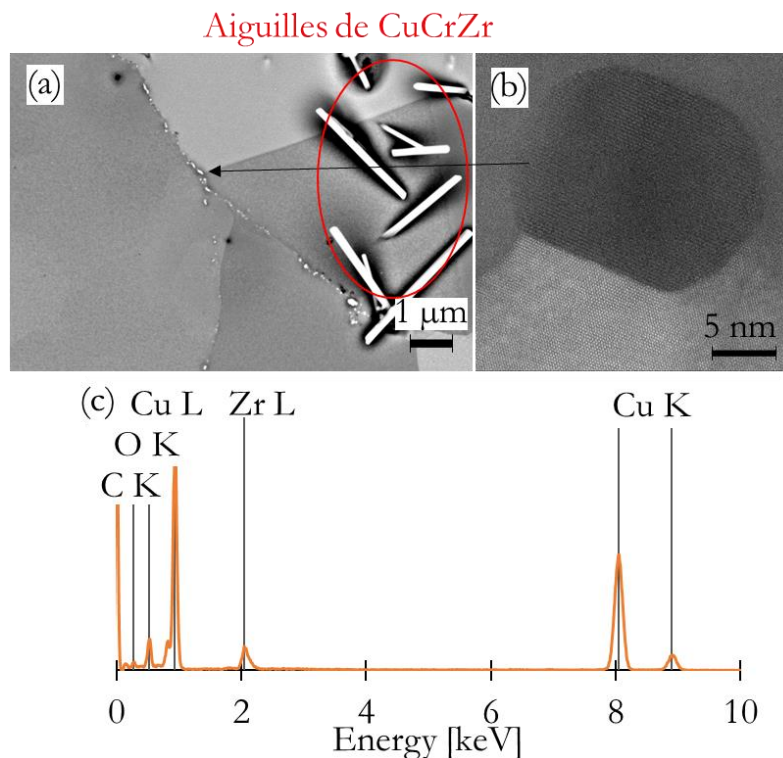


Figure 4.21 : Image (a) MEB et (b) MET des précipités de Zr observés sur le CuCrZr CIC après TT complet et (c) l'analyse EDX réalisée en MET.

Les autres précipités de Zr

Le zirconium précipite sous forme nanométrique dans l'ensemble des alliages CuCrZr traités

thermiquement. Les précipités ont été analysés par EDX (Figure 4.22 (e)), confirmant la présence de Zr. Un petit pic d'oxygène est cependant présent. La présence d'oxygène peut venir d'une oxydation des lames lors de la préparation des échantillons, qui n'a pas lieu sous atmosphère protectrice (Chapitre 2.4.2.2.), au vu de la forte affinité du zirconium avec l'oxygène (Chapitre 1.4.2.2). On suppose que le Zr précipite sous forme métallique, peut être sous forme de Cu_5Zr ou de Cu_4Zr comme d'autres études l'ont montré (Chapitre 1.3.3.2 [Holzwarth 2000]). Il s'agit donc bien de précipités différents de ceux observés aux joints de grains sur le CuCrZr CIC ou sous forme micrométrique.

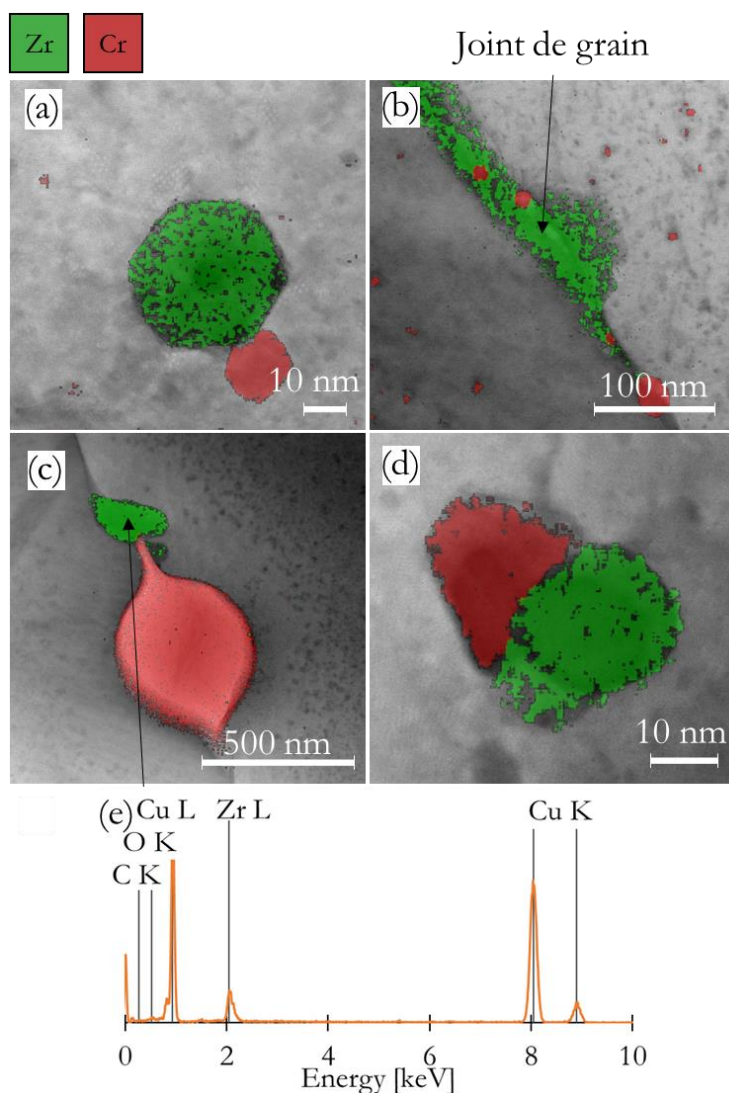


Figure 4.22 : Images MET et analyses EDX de la précipitation du Zr (a) dans la matrice de cuivre (CuCrZr FLLP FS271 après TT simple revenu), (b et c) aux joints de grains (CuCrZr forgé après TT complet) et (d) sur les précipités de Cr (dans un échantillon de CuCrZr FLLP FS271 après TT complet), (e) analyse EDX du précipité de Zr de l'image (c).

Dans le CuCrZr forgé après traitement thermique complet, nos observations ont montré que le zirconium précipite préférentiellement sur les dislocations, aux joints de grains, ou sur des précipités de Cr (Figure 4.22 (b et c)). Dans de rares cas, le zirconium précipite dans la matrice

de cuivre (Figure 4.22 (a)). Certains de ces sites de germination préférentielle du Zr sont également observés sur les CuCrZr CIC et FLLP traités thermiquement (Figure 4.22 (d)).

La faible densité de présence des précipités de Zr ajouté à la diversité de leur forme, taille et localisation ne nous a pas permis de conclure quant à un impact du procédé de FLLP ou du traitement thermique de simple revenu sur la précipitation du zirconium.

4.6.3. Nano-précipités de Cr

Les nano-précipités de chrome, à l'origine des propriétés mécaniques de l'alliage, sont observés dans tous les CuCrZr après traitement thermique (Figure 4.23), complet ou simple revenu.

Les précipités ont une forme d'ovoïdes (avec un rapport longueur sur largeur d'environ 1,5). Ils sont cohérents avec la matrice de Cu, et ont une structure CFC. Un seul précipité observé sur un échantillon issu de CIC (Figure 4.23 (b)) n'est pas cohérent avec la matrice. Cette structure CFC peut être surprenante, l'étude de [Chbihi 2012] a montré que seuls des précipités de forme sphérique avaient une telle structure, les autres étant de structure CC.

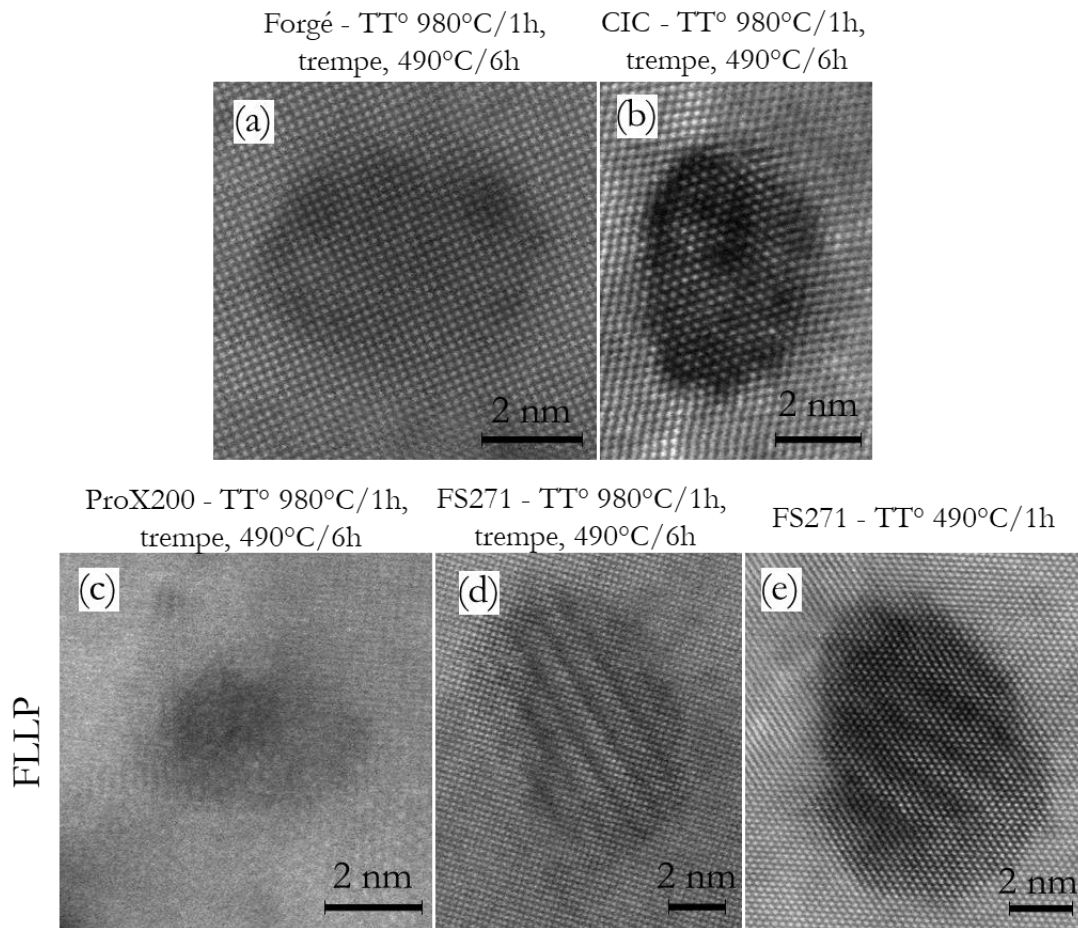


Figure 4.23 : Images STEM/HAADF haute résolution de nano-précipités de Cr dans le CuCrZr (a) forgé, (b) CIC, (c) ProX200, (d) FS271 après TT 980°C/1h, trempe, 490°C/6h, (e) FS271 après TT 490°C/1h.

Les précipités de Cr sont répartis de manière assez homogène dans le CuCrZr après un traitement thermique complet, quelque soit le procédé de fabrication (Figure 4.24 (a, b et e)). A l'inverse, dans le CuCrZr FLLP FS271 traité par simple revenu, les précipités ont une distribution en taille plus large. La différence la plus importante peut être observée sur la Figure 4.24 (d). Les précipités au niveau du joint de grains ont un rayon équivalent de plus de 3 nm (moyenne sur 14 précipités) alors que les précipités dans la matrice ont un rayon équivalent moyen de 2 nm (moyenne sur 186 précipités). Cette différence notable peut être expliquée par plusieurs phénomènes :

- Ces zones correspondent à des zones inter dendritiques, favorisant une plus grande quantité de germes formés à l'état brut de fabrication, permettant une précipitation plus précoce dans ces zones ;
- Les joints de grains peuvent être des zones de germination hétérogène préférentiel en permettant de diminuer la barrière d'activation de la germination. De plus, ce sont des zones où la diffusion des éléments est rapide, favorisant leur croissance lors du revenu [Priester 2009].

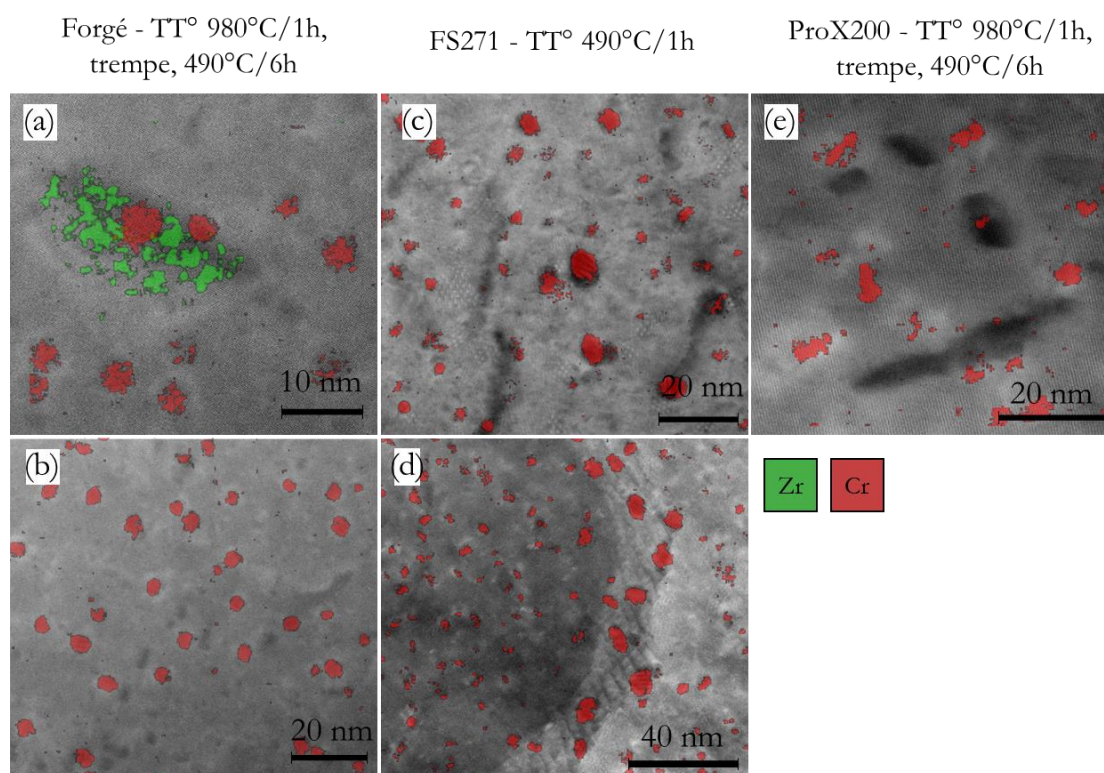


Figure 4.24 : Images MET et analyses EDX des précipités de Cr dans le CuCrZr : (a et b) Forgé, (c et d) FS271 après simple revenu et (e) ProX200 après traitement thermique complet.

Mesure du rayon des nano-précipités

Comme nous l'avons vu, les précipités ne sont pas sphériques mais sont légèrement ovoïdes. Le rayon calculé ici correspond au rayon du disque de surface équivalente à la surface des précipités.

Les clichés de la Figure 4.23 ont été obtenus en MET en mode STEM/HAADF et permettent d’avoir une bonne précision sur la taille de quelques précipités. Les clichés MET-EDX de la Figure 4.24 permettent d’analyser un plus grand nombre de précipités, mais avec une moins bonne résolution. Seuls les CuCrZr forgé et FLLP FS271 après traitement thermique de simple revenu ont été étudiés à ce grandissement. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4.7.

		Rayon moyen équivalent des précipités - Images MET [nm]	Nbre de précipités analysés	Rayon moyen équivalent des précipités - Images MET+EDX [nm]	Nbre de précipités analysés
FLLP	490°C/1h	3,7	2	2,1 ± 1,5	233
	980°C/1h,	2,4	4	-	-
Forgé	trempe,	2,2	5	1,8 ± 1,0	54
CIC	490°C/6h	2,9	2	-	-

Tableau 4.7 : Rayons moyens équivalents des nano-précipités de Cr mesurés sur différents clichés MET pour différents CuCrZr.

Le traitement thermique de simple revenu et le traitement thermique complet donnent des précipités de rayon équivalent similaire.

Estimation de la fraction volumique de nano-précipités de Cr

Il est possible d’obtenir une fraction surfacique des précipités de Cr présents sur les clichés de la Figure 4.24. Cependant, il est nécessaire de connaître l’épaisseur de la lame pour pouvoir en estimer la fraction volumique. Une analyse EELS a permis d’estimer l’épaisseur de la lame à environ 30 nm. Cette unique mesure, bien que relativement peu précise, est utilisée pour calculer la fraction volumique de précipités dans les deux lames étudiées.

Avec ces approximations, la fraction volumique de précipités de Cr dans le CuCrZr FLLP FS271 simple revenu est de 0,6 %vol et dans le CuCrZr forgé après traitement thermiquement complet de 0,3 %vol.

La valeur théorique de la fraction volumique de Cr présent dans le CuCrZr FLLP FS271 est de 0,62 %vol. Cette mesure est réalisée en utilisant les valeurs de compositions chimiques obtenues au §4.2 et en prenant les masses volumiques théoriques du Cu (8,96 g.cm⁻³), du Cr (7,15 g.cm⁻³) et du Zr (6,49 g.cm⁻³) [Lide 2009]. La valeur théorique de la fraction volumique du Cr présent dans l’échantillon et la valeur calculée à partir des données expérimentales du Cr sous forme de nano-précipités sont proches, confirmant, que l’estimation de l’épaisseur de lame faite par EELS est raisonnable.

Ainsi, un volume de chrome deux fois plus important a précipité sous forme nanométrique dans la matrice du CuCrZr FLLP directement revenu, par rapport à celle du CuCrZr forgé après traitement thermique complet (où le Cr précipite sous forme micrométrique), ce qui aura un effet important sur le comportement mécanique.

4.7. Synthèse

Ce chapitre a permis de mettre en évidence une microstructure spécifique du CuCrZr FLLP : grains colonnaires, nombreux sous-joints de grains, présence de cellules de solidification et texture cristalline importante selon l'axe $\langle 110 \rangle$ dans la direction de fabrication. Cette microstructure dépend des paramètres utilisés lors du procédé. Avec les paramètres utilisés sur la machine ProX200 ($v=160 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=270 \text{ W}$, $h=100 \text{ }\mu\text{m}$), une très forte texture cristalline, des grains colonnaires plus longs selon la direction de fabrication, des cellules de solidification plus grandes et une densité de dislocations faible sont obtenus qu'avec ceux utilisés sur la FS271 ($v=700 \text{ mm.s}^{-1}$, $P=480 \text{ W}$, $h=100 \text{ }\mu\text{m}$).

Nous avons montré qu'à l'état brut de fabrication, tout le chrome présent dans le CuCrZr FLLP est en solution solide sursaturée. Les analyses MET ont confirmé l'absence de nano-précipités dans la matrice de cuivre.

La microstructure spécifique au CuCrZr FLLP est conservée après un traitement thermique de simple revenu. Contrairement aux CuCrZr FLLP ayant subi un traitement thermique complet, il est toujours possible d'y observer la présence des cellules de solidification (300 à 500 nm selon les conditions). La température du revenu (490°C) est trop faible pour permettre leur disparition, contrairement à la température de l'étape de mise en solution (980°C) du traitement thermique complet.

Dans le cas d'un traitement thermique complet, une recristallisation partielle a été observée sur 60% de la surface du CuCrZr FLLP FS271. Dans ce matériau, les zones non recristallisées conservent leur microstructure de l'état brut de fabrication ; les zones recristallisées ont une microstructure proche de celles observées sur le CuCrZr forgé (grains de taille plus importante, présence de macles, absence de texture). Cette recristallisation partielle n'est pas observée après le même traitement thermique sur le CuCrZr FLLP ProX200. La recristallisation des grains est un phénomène thermiquement activé et facilité par la forte densité de dislocations dans le matériau. Ces conditions ne sont réunies que lors d'un traitement thermique complet à 980°C sur le CuCrZr FLLP FS271 qui possède une plus forte densité de dislocations à l'état brut de fabrication (5.10^{14} m^{-2} contre $3,3.10^{14} \text{ m}^{-2}$ sur le CuCrZr FLLP ProX200).

Le traitement thermique complet n'a pas le même effet sur du CuCrZr forgé/CIC que sur du CuCrZr FLLP. En effet, dans le cas du CuCrZr forgé ou CIC, le procédé de fabrication induit un refroidissement lent du matériau, permettant aux éléments d'addition de former des micro-précipités dans la matrice de cuivre. L'étape de mise en solution à haute température (980°C/1h dans notre cas) suivie d'une trempe à l'eau a alors pour but de remettre une partie du Cr et du Zr en solution solide et de la maintenir à température ambiante. Le revenu permet ensuite de contrôler la précipitation sous forme nanométrique du Cr à l'origine du durcissement de l'alliage (Figure 4.25).

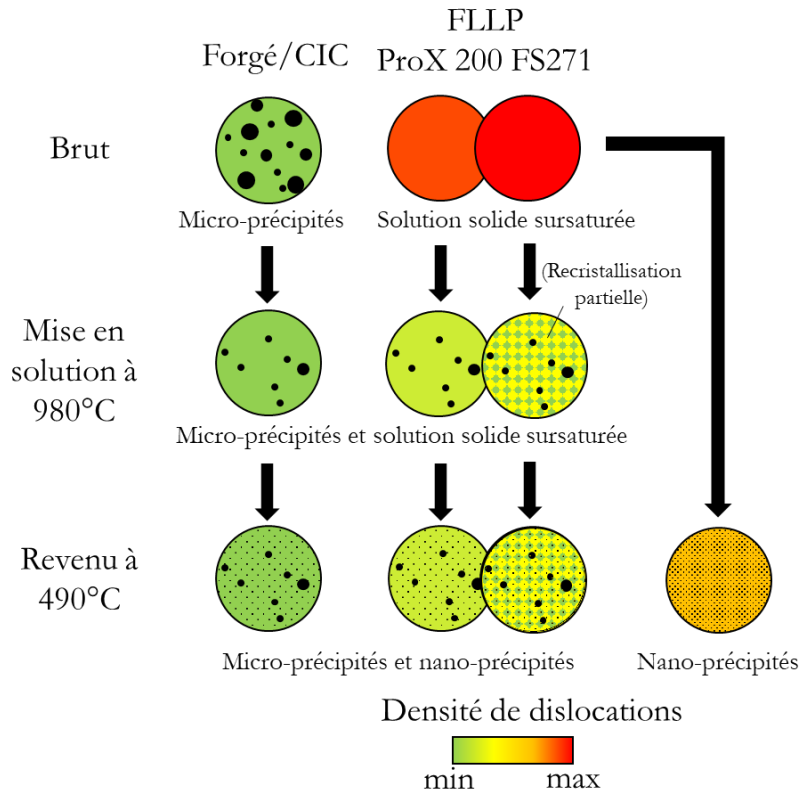


Figure 4.25 : Schéma visant à expliquer l'évolution de la précipitation et de la densité de dislocation dans le CuCrZr en fonction du procédé de fabrication et des étapes de traitement thermique.

Dans le cas du CuCrZr FLLP brut de fabrication, les vitesses de refroidissement très élevées lors du procédé permettent d'obtenir une solution sursaturée comme état de départ. La limite de solubilité du Cr dans la matrice de cuivre est alors bien plus importante qu'à l'état brut de trempe : 0,78 m% pour le CuCrZr FLLP FS271, contre au mieux 0,4 m% à l'état brut de trempe sur les CuCrZr forgé et CIC après une remise en solution à 980°C, soit plus que la limite de 0,72 m% fixée par le diagramme binaire CuCr de la Figure 1.9. Un traitement thermique complet sur du CuCrZr FLLP fait précipiter sous forme micrométrique une partie du chrome en solution solide lors de la phase de remise en solution à 980°C/1h, pour n'en maintenir qu'une partie sous forme de solution solide. On obtient finalement la même précipitation à l'échelle nanométrique qu'avec un CuCrZr forgé et CIC (Figure 4.25). Un traitement thermique de simple revenu permet de faire précipiter sous forme nanométrique l'intégralité du Cr (on a donc une absence de micro-précipités sur ce CuCrZr) et permet d'obtenir une densité volumique de nano-précipités de Cr deux fois plus importante que celle d'un CuCrZr forgé ayant subi un traitement thermique complet (0,6 %vol, contre 0,3 %vol, Figure 4.25).

Parmi les micro-précipités observés sur les CuCrZr après le traitement thermique complet, on peut observer les précipités de Cr attendus, mais également des micro-précipités, que l'on suppose être des oxydes ZrO_2 de manière très ponctuelle et des aiguilles de $Cu_xCr_YZr_Z$. Ces deux derniers types de micro-précipités n'ont pas été observés dans la bibliographie et ne sont observés que sur les échantillons issus de la poudre de TLS. Il est possible que le ZrO_2

proviennent des oxydes observés à la surface des particules de poudre dans la partie 3.2.3.1, mais nous n'avons pas d'explication sur la présence des aiguilles de $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Zr}_z$.

Le Tableau 4.8 récapitule les données obtenues expérimentalement sur les microstructures des CuCrZr forgé, CIC et FLLP étudiés dans ce chapitre.

	FLLP FS271	FLLP ProX200	CIC	Forgé	FLLP FS271	FLLP ProX200	FLLP FS271	
	Brut de fabrication		980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h				490°C/1h	
Texture <110> dans la direction de fabrication	Faible	Forte	Absente	Absente	Faibles zones non recristallisées absentes sinon	Forte	Faible	
Taille de grain moyenne [μm]	$\odot\text{DF} : 115 \pm 60$ $\uparrow\text{DF} : 217 \pm 82$	$\odot\text{DF} : 118 \pm 62$ $\uparrow\text{DF} : 320 \pm 104$	25 ± 12	471 ± 153	$\odot\text{DF} : 276 \pm 153$ $\uparrow\text{DF} : 334 \pm 140$	$\odot\text{DF} : 118 \pm 53$ $\uparrow\text{DF} : 355 \pm 115$	$\odot\text{DF} : 112 \pm 55$ $\uparrow\text{DF} : 242 \pm 102$	
Cellules de solidification (diamètre équivalent) [nm]	294 ± 32	498 ± 10	0				329 ± 11	
Densité de dislocations maximale [m^{-2}]	$5,0 \pm 1,4 * 10^{14}$	$3,3 \pm 0,9 * 10^{14}$	$5,4 \pm 0,3 * 10^{13}$	$2,5 \pm 0,8 * 10^{13}$	$4,1 \pm 0,9 * 10^{13}$	$5,3 \pm 0,7 * 10^{13}$	$3,5 \pm 1,0 * 10^{14}$	
Micro-précipités	Cr	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
	Aiguilles $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Zr}_z$	Non	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Non
	ZrO₂	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui	Non
Nano-précipités	Rayon [nm]	0	0	NM	$1,8 \pm 1,0$	NM	NM	$2,1 \pm 1,5$
	f_v [%vol]	0	0	NM	0,3	NM	NM	0,6

Tableau 4.8 : Récapitulatif des données issues de l'étude microstructurale du CuCrZr FLLP, forgé et CIC de cette étude.

Références bibliographiques

CHBIHI, A., SAUVAGE, X. et BLAVETTE, D., 2012. Atomic scale investigation of Cr precipitation in copper. *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60, n° 11, pp. 4575-4585. DOI 10.1016/j.actamat.2012.01.038.

HOLZWARTH, Uwe et STAMM, Hermann, 2000. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 279, n° 1, pp. 31-45. DOI 10.1016/S0022-3115(99)00285-8. container-title: Journal of Nuclear Materials

HUANG, Shiha, HUANG, Wei, XIE, Weibin, CHEN, Huiming, WANG, Hang et YANG, Bin, 2020. Microstructure and strengthening mechanisms of CuCrZr alloy by two-step thermomechanical treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. DOI 10.1007/s10854-020-04333-3.

JADHAV, Suraj Dinkar, FU, Dongmei, DEPREZ, Maxim, RAMHARTER, Kristof, WILLEMS, Denise, VAN HOOREWEDER, Brecht et VANMEENSEL, Kim, 2020. Highly conductive and strong CuSn0.3 alloy processed via laser powder bed fusion starting from a tin-coated copper powder. *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 36, pp. 101607. DOI 10.1016/j.addma.2020.101607.

JAHNS, Katrin, BAPPERT, Robin, BÖHLKE, Peter et KRUPP, Ulrich, 2020. Additive manufacturing of CuCr1Zr by development of a gas atomization and laser powder bed fusion routine. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107, n° 5-6, pp. 2151-2161. DOI 10.1007/s00170-020-04941-7.

JINSHUI, Chen, BIN, Yang, JUNFENG, Wang, XIANGPENG, Xiao, HUIMING, Chen et HANG, Wang, 2018. Effect of different Zr contents on properties and microstructure of Cu-Cr-Zr alloys. *Materials Research Express*. 2018. Vol. 5, n° 2, pp. 026515. DOI 10.1088/2053-1591/aaabc5.

KERISIT, Christophe, JACOMET, Suzanne, BOZZOLO, Nathalie, HOUILLON, Marie et GESLIN, Wilfried, 2010. Mesures des hétérogénéités de déformation du tantale déformé à froid et conséquences sur la recristallisation. In : *Matériaux 2010*. Nantes, France : s.n. 2010. pp. 9. ISBN 978-2-9528140-3-4.

KRAKHMALOV, Pavel, FREDRIKSSON, Gunnel, SVENSSON, Krister, YADROITSEV, Igor, YADROITSAVA, Ina, THUVANDER, Mattias et PENG, Ru, 2018. Microstructure, Solidification Texture, and Thermal Stability of 316 L Stainless Steel Manufactured by Laser Powder Bed Fusion. *Metals*. 2018. Vol. 8, n° 8, pp. 643. DOI 10.3390/met8080643.

LIDE, David R. et CHEMICAL RUBBER COMPANY (éd.), 2009. *CRC handbook of chemistry*

and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 90. ed., 2009-2010. Boca Raton, FLa. : CRC Press. ISBN 978-1-4200-9084-0.

LIU, Danhua, WANG, Pinghuai, SONG, Yi, LI, Qian et CHEN, Jiming, 2015. Effect of the ITER FW Manufacturing Process on the Microstructure and Properties of a CuCrZr Alloy. *Plasma Science and Technology*. 2015. Vol. 17, n° 10, pp. 887-892. DOI 10.1088/1009-0630/17/10/13.

LIU, Jian et TO, Albert C., 2017. Quantitative texture prediction of epitaxial columnar grains in additive manufacturing using selective laser melting. *Additive Manufacturing*. 2017. Vol. 16, pp. 58-64. DOI 10.1016/j.addma.2017.05.005.

MA, Zhibo, ZHANG, Kaifei, REN, Zhihao, ZHANG, David Z., TAO, Guibao et XU, Haisheng, 2020. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828, n° 154350. DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154350.

METELKOVA, Jitka, 2018. On the influence of laser defocusing in Selective Laser Melting of 316L. *Additive Manufacturing*. 2018. pp. 9.

NISHI, Hiroshi et ENOEDA, Mikio, 2011. Effect of HIP temperature on microstructure and low cycle fatigue strength of CuCrZr alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 417, n° 1-3, pp. 920-923. DOI 10.1016/j.jnucmat.2010.12.159.

PANG, Yong, XIA, Chengdong, WANG, Mingpu, LI, Zhou, XIAO, Zhu, WEI, Haigen, SHENG, Xiaofei, JIA, Yanlin et CHEN, Chang, 2014. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu–Cr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 582, pp. 786-792. DOI 10.1016/j.jallcom.2013.08.146.

PRIESTER, L., 2009. Physico-chimie des joints de grains : ségrégation - précipitation. In : *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*. Argelès-sur-Mer, France : EDP Sciences. 2009. pp. 57-70.

RUSELL, Alan M. et LEE, Kok Loong, 2005. *Structure-property relations in nonferrous metals*. Hoboken, NJ : John Wiley. ISBN 978-0-471-64952-6. TA479.3 .R84 2005

SALMAN, O.O., BRENNE, F., NIENDORF, T., ECKERT, J., PRASHANTH, K.G., HE, T. et SCUDINO, S., 2019. Impact of the scanning strategy on the mechanical behavior of 316L steel synthesized by selective laser melting. *Journal of Manufacturing Processes*. 2019. Vol. 45, pp. 255-261. DOI 10.1016/j.jmapro.2019.07.010.

THIJS, Lore, KEMPEN, Karolien, KRUTH, Jean-Pierre et VAN HUMBEECK, Jan, 2013. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, n° 5, pp. 1809-1819. DOI 10.1016/j.actamat.2012.11.052.

WALLIS, Christopher et BUCHMAYR, Bruno, 2019. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744, pp. 215-223. DOI 10.1016/j.msea.2018.12.017.

WAN, H.Y., ZHOU, Z.J., LI, C.P., CHEN, G.F. et ZHANG, G.P., 2018. Effect of scanning strategy on grain structure and crystallographic texture of Inconel 718 processed by selective laser melting. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. Vol. 34, n° 10, pp. 1799-1804. DOI 10.1016/j.jmst.2018.02.002.

YANG, Chao, ZHANG, Guosheng, XU, Nanping et SHI, Jun, 1998. Preparation and application in oil-water separation of ZrO₂/α-Al₂O₃ MF membrane. *Journal of Membrane Science*. 1998. pp. 9.

ZENG, K. J. et HÄMÄLÄINEN, Marko, 1995. A theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995. Vol. 220, n° 1-2, pp. 53-61.

Chapitre 5 : Comportement mécanique, électrique et thermique du CuCrZr FLLP, comparé à celui du CuCrZr CIC et forgé

5.1.	Introduction	178
5.2.	Comportement mécanique.....	179
5.1.1.	Dureté Vickers.....	179
5.1.2.	Comportement en traction	180
	A 20°C	180
	A 250°C	184
5.3.	Différentes contributions à la limite d'élasticité.....	186
5.1.3.	Solution solide	186
5.1.4.	Taille de grain	187
5.1.5.	Dislocations	188
5.1.6.	Durcissement par précipitation.....	189
5.1.7.	Bilan des contributions au durcissement du CuCrZr	191
5.4.	Propriétés électriques.....	193
5.5.	Propriétés thermiques.....	196
5.1.8.	Masse volumique.....	196
5.1.9.	Capacité thermique	196
5.1.10.	Diffusivité thermique	197
5.1.11.	Conductivité thermique.....	198
5.6.	Synthèse	201
	Références bibliographiques	203

5.1. Introduction

Comme nous l'avons montré au Chapitre 4, la microstructure du CuCrZr FLLP est particulière et très différente de celle des CuCrZr CIC ou forgé. Ce chapitre étudie l'impact de cette microstructure sur les propriétés du matériau. Les propriétés présentées sont celles des pièces issues de la machines FS271, comparées aux pièces CIC et forgées (Chapitre 2.3.2.3).

Le comportement mécanique des différentes nuances de CuCrZr, mesuré par des essais de dureté Vickers et des essais de traction à 20°C et à 250°C est décrit en partie 5.2.

Parmi les CuCrZr qui ont subi un traitement thermique, c'est la microstructure du CuCrZr FLLP après simple revenu qui est la plus différente : texture toujours très présente, grains colonnaires, présence de cellules de solidification, absence de micro-précipités, fraction volumique de nano-précipités de Cr deux fois plus importante que sur du CuCrZr forgé après traitement thermique complet. Dans la partie 5.3, nous faisons le lien entre les paramètres microstructuraux déterminés au Chapitre 4 et les limites d'élasticité présentées en partie 5.2. Les contributions de la taille de grain, de la densité de dislocations, de la nano-précipitation et des effets de solution solide au durcissement des alliages sont estimées et comparées entre trois conditions : l'alliage FLLP, CIC et forgé.

Pour les parties 5.4 et 5.5 nous présenterons les propriétés électriques et thermiques des différentes nuances de CuCrZr et nous expliquerons ces propriétés au regard des microstructures observées au Chapitre 4.

5.2. Comportement mécanique

5.1.1. Dureté Vickers

La dureté Vickers a été mesurée sur l'ensemble des nuances de CuCrZr de cette étude (Figure 5.1). La mesure a été réalisée dans le plan \odot DF sur les échantillons issus de FLLP (voir Chapitre 2.4.3.3).

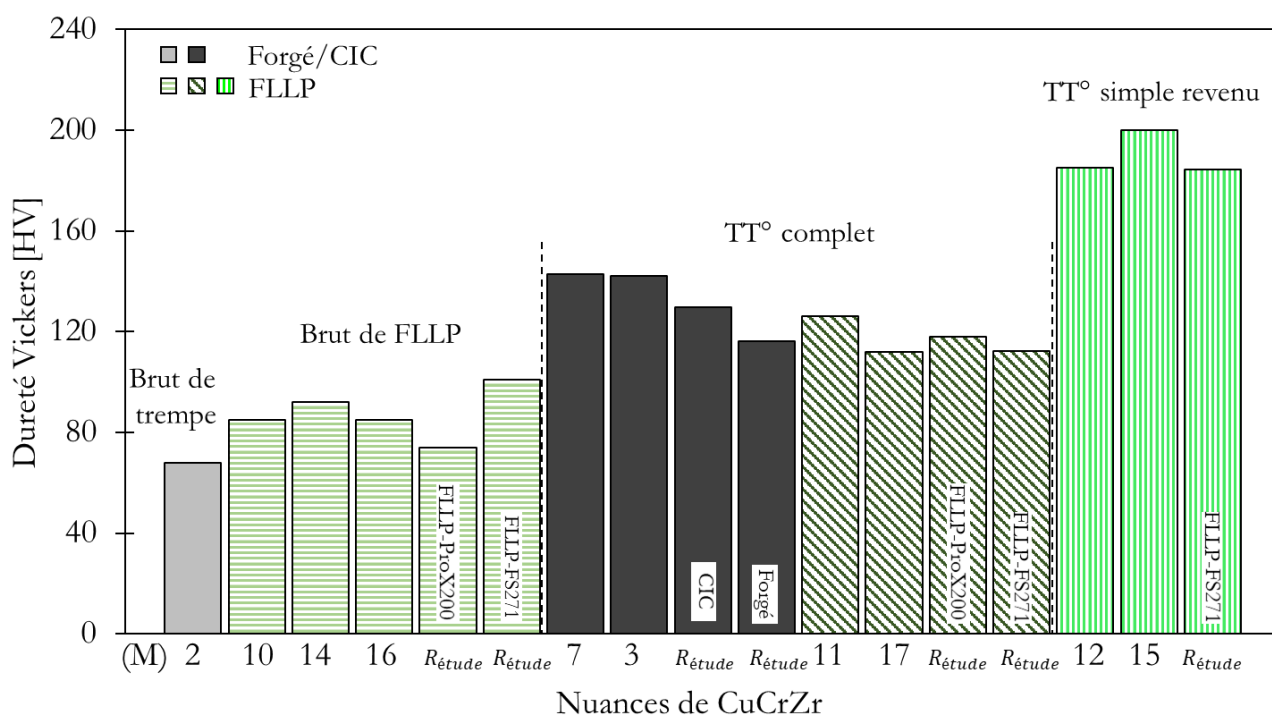


Figure 5.1 : Dureté Vickers moyenne pour différentes nuances de CuCrZr ($R_{étude}$) comparée aux valeurs de la littérature présentées en Figure 1.40 (références disponibles dans le Tableau A1.1)

La dureté des échantillons issus du forgeage (116 ± 2 HV1) et de CIC (130 ± 2 HV1) après un traitement thermique complet est inférieure aux duretés obtenues par les études de [Holzwarth 2000] (M7) et de [Ivanov 2002] (M3) sur des échantillons de compositions proches et ayant subi des traitements thermiques similaires.

Les échantillons issus de la ProX200 brut de FLLP ont une dureté de 74 ± 5 HV1 contre une dureté de 101 ± 4 HV1 sur les échantillons issus de la FS271 brut de FLLP. La différence des vitesses de solidification entre les machines de FLLP conduit à une différence de microstructure et à une différence de densité de dislocations, qui explique ces valeurs de dureté. Les valeurs de cette étude encadrent les duretés obtenues par [Wallis 2019] (M10), [Jahns 2020] (M14) et [Buchmayr 2017] (M16) sur des CuCrZr également brut de FLLP. Ces résultats ont été obtenus avec des jeux de paramètres et des machines différentes (EOS). La dureté du CuCrZr brut de FLLP est donc sensible aux conditions de fabrication.

Les échantillons issus de FLLP, sur la ProX200 et sur la FS271 après un traitement thermique complet, ont des duretés équivalentes et très proches des mesures réalisées sur le CuCrZr

forgé et CIC, respectivement 118 ± 3 et 112 ± 5 HV1. Ainsi, le TT complet permet d'obtenir des CuCrZr aux duretés assez proches indépendamment de leur mode de fabrication. Les valeurs obtenues sont très proches de valeurs mesurées par [Wallis 2019] (M11) et [Buchmayr 2017] (M17) sur des échantillons issus de FLLP et ayant subis un traitement thermique similaire.

Après un traitement thermique de simple revenu, la dureté du CuCrZr FLLP FS271 est de 184 ± 4 HV1, soit une dureté largement supérieure aux valeurs obtenues par un traitement thermique complet sur les échantillons issus de la même machine. Cette dureté, très importante, vient du traitement thermique appliqué, comme le montre les résultats similaires obtenus par [Wallis 2019] (M12) et [Jahns 2020] (M15) sur du CuCrZr FLLP ayant également subi un traitement thermique de simple revenu. Ces résultats peuvent s'expliquer par les observations réalisées au Chapitre 4.4.4 :

- Par la plus grande quantité de Cr remis en solution à l'issue du procédé de FLLP comparée à un état brut de trempe, qui se traduit après le revenu par une plus forte densité de nano-précipités
- Par la plus forte densité de dislocations.

5.1.2. Comportement en traction

Des essais de traction ont été réalisés à 20°C (Figure 5.2) et à 250°C (Figure 5.5) suivant le protocole présenté au Chapitre 2.4.3.3. Les essais ont été triplés pour garantir la reproductibilité du résultat. Par souci de clarté, et du fait d'une bonne reproductibilité, seul un essai par condition est présenté sur la Figure 5.2 (20°C) et sur la Figure 5.5 (250°C), l'intégralité des courbes est cependant disponible dans l'annexe 8.

A 20°C

Après traitement thermique complet, les CuCrZr FLLP, CIC et forgé présentent des limites d'élasticité proches, comparables à celles qu'ont pu obtenir [Holzwarth 2000] et [Ivanov 2002] (Figure 5.4 (a)) sur d'autres nuances de CuCrZr et avec des traitements thermiques différents. A l'état brut de FLLP, le CuCrZr a une limite d'élasticité près de 2,5 fois plus importante que le CuCrZr brut de trempe obtenu par [Ivanov 2002] (Figure 5.4 (a)). Les deux états sont des états où le Cr n'est pas sous forme de nano-précipités. Cette différence sera discutée dans la partie 5.3.

Les valeurs de Rm des CuCrZr FLLP, CIC et forgé ayant subi un traitement thermique complet sont très proches, entre 350 et 380 MPa. En revanche, le CuCrZr FLLP après simple revenu a une contrainte à rupture de 585 ± 1 MPa à 20°C, soit entre 150 et 170% plus importante. De telles valeurs n'ont, à notre connaissance, jamais été obtenues sur du CuCrZr forgé, après un traitement thermique complet. Les seuls résultats similaires proviennent des études sur du CuCrZr FLLP après un simple revenu, réalisées par [Wallis 2019] (Rm = 466 ± 8 MPa) et [Guan 2019] (Rm = 490 MPa (voir Figure 5.4 (b))).

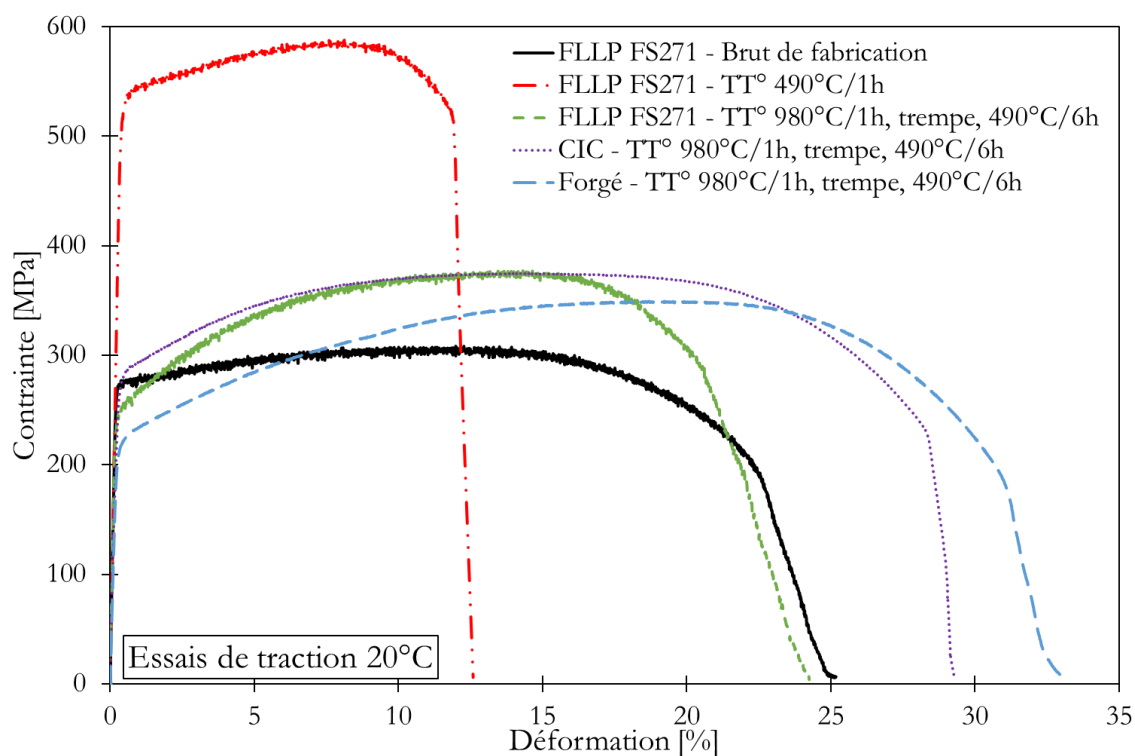


Figure 5.2 : Courbes de traction obtenues à 20°C avec une vitesse de déformation de 0,33 mm.s⁻¹ (par souci de clarté, 1 seule courbe est présentée pour chaque condition)

Globalement, les échantillons issus de fabrication additive ont un allongement à rupture plus faible que les échantillons forgés et CIC à 20°C, mais néanmoins encore acceptable (supérieure à 10% pour le simple revenu). Cela s'explique par :

- la forte augmentation de la limite d'élasticité pour le CuCrZr FLLP après simple revenu. Ce faible allongement à rupture du CuCrZr FLLP simplement revenu a également été observé par [Guan 2019] (Figure 5.4 (c)),
- la présence de particules infondues dans les CuCrZr FLLP que l'on peut observer sur les faciès de rupture (Figure 5.3 (b et h par exemple)).

L'écroissage des CuCrZr brut de FLLP et après simple revenu est particulièrement faible. Cela peut s'expliquer par la forte densité de dislocations présentes dans ces matériaux qui ne peut alors plus beaucoup augmenter. Lors de la déformation, on a alors probablement un équilibre entre la création et l'annihilation des dislocations.

Les faciès de rupture obtenues après les essais de traction à 20°C sont caractéristique d'une rupture ductile et présentent des cupules sur leur intégralité (Figure 5.3).

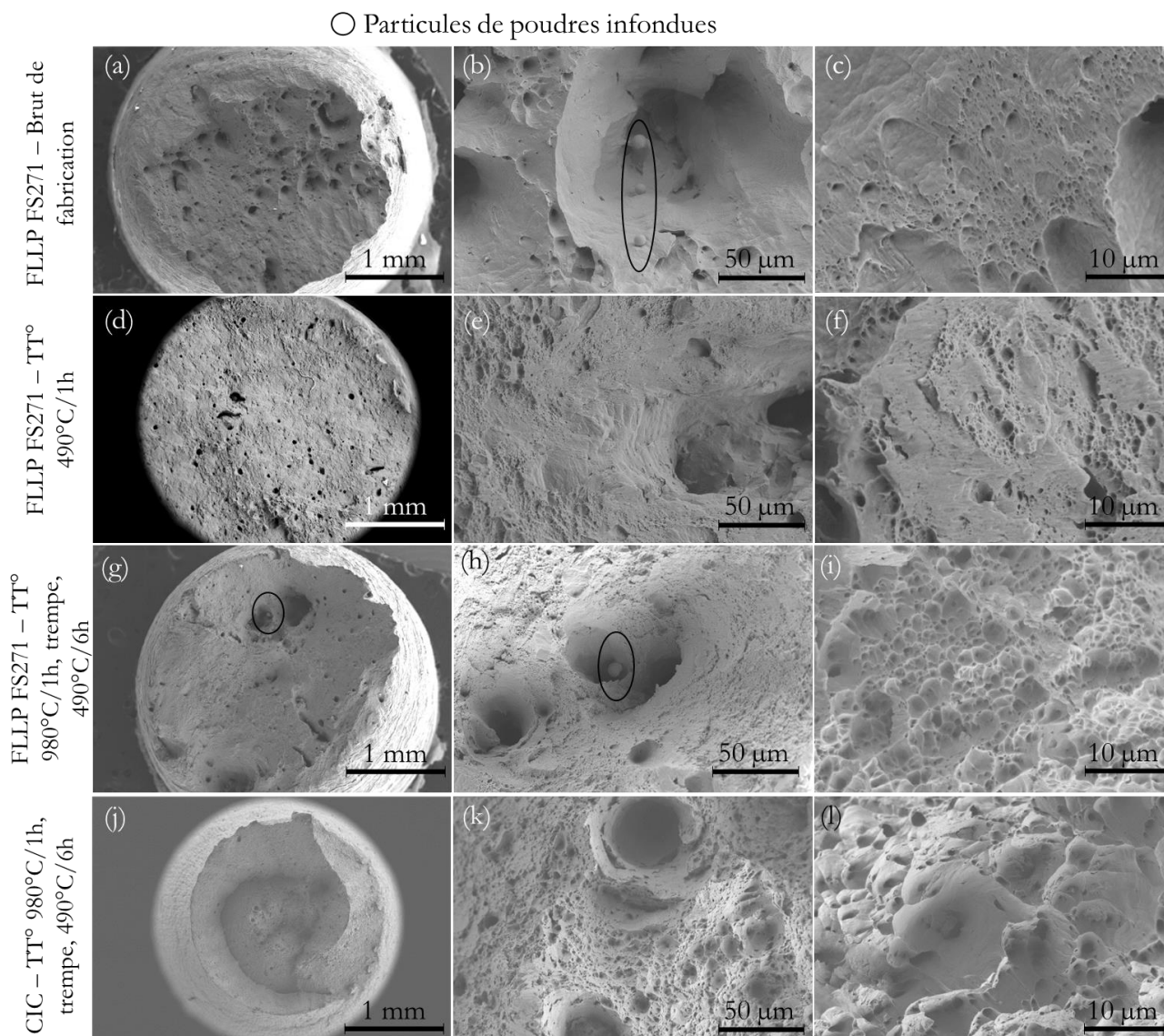


Figure 5.3 : Faciès de rupture après essais de traction à 20°C (a-c) échantillon FLLP FS271 brut de fabrication, (d-f) échantillon FS271 traité par simple revenu, (g-i) par traitement thermique complet, et (j-l) échantillon CIC ayant subi un traitement thermique complet

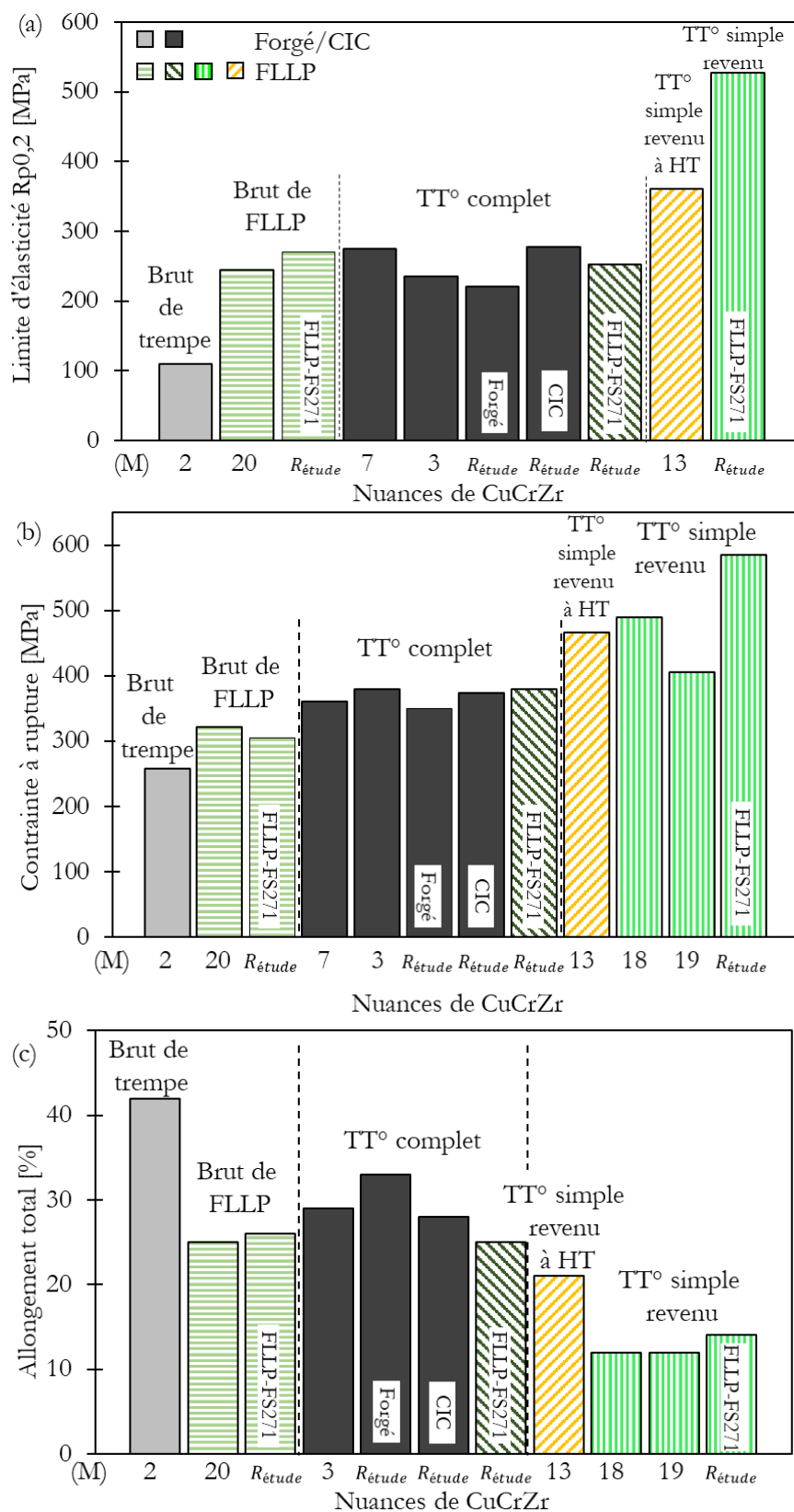


Figure 5.4 : (a) Limite d'élasticité, (b) contrainte à rupture et (c) élongation totale mesurée lors d'essais de traction à 20°C dans cette étude ($R_{étude}$), comparées aux références bibliographiques du Tableau A1.1 et présentées en Figure 1.41.

A 250°C

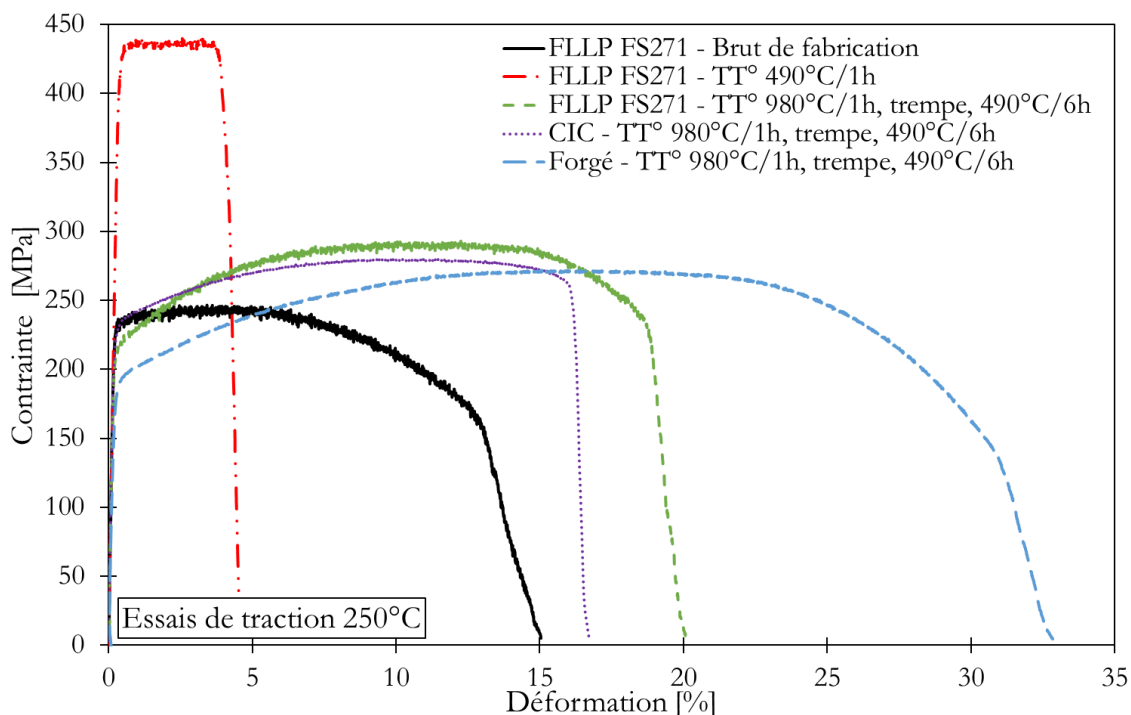


Figure 5.5 : Courbes de traction obtenues à 250°C avec une vitesse de déformation de 0,33 mm.s⁻¹ (par souci de clarté, 1 seule courbe est présentée pour chaque condition).

A 250°C, on observe une très forte chute de ductilité sur l'échantillon CIC par rapport aux essais à 20 °C. Le faciès de rupture de cet essai (Figure 5.6 (k)) montre que la rupture a eu lieu au niveau des frontières des particules de poudre. Ce comportement s'explique par la présence des oxydes de ZrO₂ (Chapitre 4.5.3), créant des fragilités dans la microstructure de l'alliage.

La courbe de traction du CuCrZr FLLP après simple revenu ne présente pas d'écrouissage. Cela peut s'expliquer par la densité de dislocations dans ce matériau qui est telle qu'on atteint probablement rapidement un équilibre entre les nombres de dislocations créées et annihilées lors de la plasticité.

Les faciès de rupture obtenus après les essais de traction à 250°C sont caractéristiques d'une fracture ductile pour l'ensemble des alliages (Figure 5.6), à l'exception du CuCrZr FLLP FS271 après simple revenu (Figure 5.6 (d à f)). Dans ce cas, du clivage et de très petites cupules sont observés, ce qui est cohérent avec le faible allongement total mesuré.

○ Particules de poudres infondues

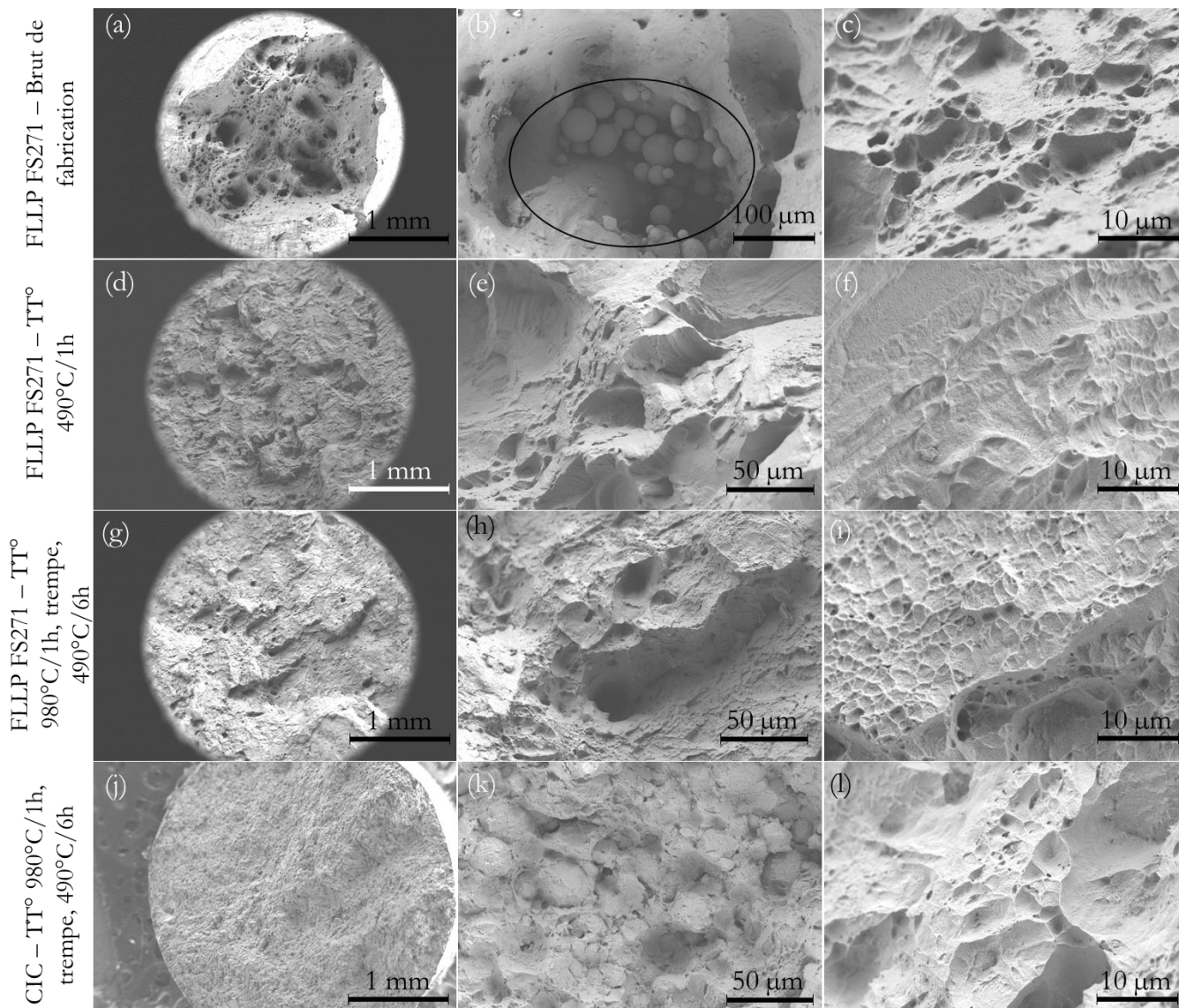


Figure 5.6 : Faciès de rupture après essais de traction à 250°C (a-c) échantillon FLLP FS271 brut de fabrication, (d-f) échantillon FS271 traité par simple revenu, (g-i) par traitement thermique complet, et (j-l) échantillon CIC ayant subi un traitement thermique complet.

5.3. Différentes contributions à la limite d'élasticité

Pour expliquer les différents comportements mécaniques observés dans la partie précédente, nous allons étudier les mécanismes contribuant au durcissement du matériau. La limite d'élasticité (σ_{YS}) est classiquement donnée par la somme de différentes contributions (équation (5.1)) [Starink 2003] [Zhang 2019] [Liu 2017] :

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{ss} + \Delta\sigma_{gs} + \Delta\sigma_{ds} + \Delta\sigma_{ps} \quad (5.1)$$

Avec :

- σ_0 [MPa] la contrainte de Peierls-Nabarro,
- $\Delta\sigma_{ss}$ [MPa] la contribution du durcissement par solution solide,
- $\Delta\sigma_{gr}$ [MPa] la contribution de la taille des grains,
- $\Delta\sigma_{ds}$ [MPa] la contribution du durcissement par les dislocations,
- $\Delta\sigma_{ps}$ [MPa] la contribution du durcissement par les précipités.

Les essais de traction ont été réalisés sur les CuCrZr FLLP FS271 brut de fabrication, après traitement thermique complet et de simple revenu, ainsi que sur les CuCrZr forgé et CIC après traitement thermique complet. Ce sont donc sur ces échantillons que portent les analyses des différentes contributions citées ci-dessus.

La contrainte de Peierls-Nabarro est estimée à 20 MPa à température ambiante pour du cuivre pur [Chen 2019].

Paramètres	Valeur utilisée	Références
α	0,23	[Zhang 2019]
M	3,06	[Zhang 2019] [Huang 2020]
G	45,5 GPa	[Liu 2017] [Lei 2011] [Zhou 2016]
b	0,2556 nm	[Lei 2011]
ν	0,34	[Ardell 1985] [Huang 2020]
ε	0,015	[Feng 2013] [Guan 2019]

Tableau 5.1 : Valeurs des paramètres utilisés pour estimer les différentes contributions à la limite d'élasticité.

5.1.3. Solution solide

Les éléments en solution solide dans la matrice de cuivre peuvent participer au durcissement de l'alliage en créant une distorsion du réseau cristallin bloquant le mouvement des dislocations dans le matériau. Cette contribution à la limite d'élasticité peut s'exprimer à l'aide de l'équation (5.2) [Zhang 2019].

$$\Delta\sigma_{ss} = MG\varepsilon^{3/2} \sqrt{\frac{x_a}{3}} \quad (5.2)$$

Avec :

- M le facteur de Taylor pour le cuivre non texturé,
- G [GPa] le module de cisaillement du cuivre,
- ε le misfit (paramètre de déformation de la maille cristalline fonction des atomes en solution solide),
- x_a [m%] la concentration en masse des éléments en solution solide.

Les valeurs utilisées pour ces paramètres sont données dans le Tableau 5.1.

La quantité de Cr présent dans le matériau étant dix fois supérieure à la quantité de Zr et les teneurs en impuretés Fe et Si étant très faibles, seule la contribution du Cr en solution solide dans la matrice de Cu est prise en compte dans la suite.

Dans le CuCrZr FLLP FS21 brut de fabrication, l'intégralité du Cr (0,78 m%) est en solution solide, ce qui permet d'estimer sa contribution à la limite d'élasticité à environ 35 MPa. Les échantillons ayant reçu un traitement thermique complet (FLLP, forgé et CIC) ont subi un revenu à 490°C pendant 6h. Cette température et cette durée de revenu sont importantes par rapport aux conditions décrites dans la littérature [Ivanov 2011]. On suppose que l'intégralité du Cr a eu le temps de précipiter durant cette étape. La contribution des éléments en solution solide à la limite d'élasticité peut donc être supposée nulle dans ce cas. Considérons maintenant le cas de l'échantillon FLLP FS271 ayant subi un simple revenu à 490°C pendant 1h. [Wallis 2019] a montré qu'un tel traitement thermique maximise les propriétés mécaniques de leur alliage de CuCrZr. Cependant, les analyses électriques continuent à augmenter légèrement avec la durée du revenu à 490°C faisant penser qu'il est possible qu'une petite quantité de Cr est toujours en solution solide au bout d'une heure (Chapitre 1.3.2.3). Si une quantité de Cr est toujours présente en solution solide, cette quantité est faible et nous faisons le choix de négliger cette contribution. En effet, si 10% du Cr est toujours en solution solide, la contribution à la limite d'élasticité représente environ 10 MPa.

5.1.4. Taille de grain

La contribution de la taille des grains à la limite d'élasticité peut s'exprimer à l'aide de la relation de Hall-Petch, avec l'équation (5.3) [Hansen 2004] [Thompson 1971]. La contrainte est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille moyenne des grains.

$$\Delta\sigma_{gr} = \frac{k}{\sqrt{D}} \quad (5.3)$$

Avec :

- k le coefficient de Hall-Petch,
- D [μm] le diamètre moyen des grains.

Dans le cas du cuivre, [Chen 2019] et [Liu 2017] estime k à $180 \text{ MPa}\cdot\mu\text{m}^{1/2}$, valeur utilisée dans la suite.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, les grains sont colonnaires dans les échantillons issus de la FLLP. Une hypothèse doit être faite sur le choix du diamètre moyen. Nous avons fait le choix de prendre en compte le petit diamètre des grains, i.e. : celui dans le plan \odot DF. Cette hypothèse surévalue probablement cette contribution. De plus, nous avons vu que de nombreuses macles apparaissent dans le matériau ayant subi un traitement thermique complet. Ces macles sont des obstacles aux mouvements des dislocations et doivent donc être prises en compte dans l'évaluation de la taille des grains. Les diamètres des grains du CuCrZr ayant subi un traitement thermique complet sont donc plus faibles que ceux présentés au chapitre 4 qui ne tenaient pas compte des macles.

	Brut de fabrication	T ^T ° 490°C/1h	T ^T ° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h		
	FLLP - FS271			Forgé	CIC
	\odot DF				
Diamètre équivalent moyen des grains [μm]	115 ± 60	112 ± 55	80 ± 40	186 ± 108	18 ± 9
Nombre de grains analysés	902	785	1095	514	907
$\Delta\sigma_{gr} = \frac{k}{\sqrt{D}}$ [MPa]	17	17	20	13	42

Tableau 5.2 : Contribution de la taille des grains à la limite d'élasticité pour cinq échantillons CuCrZr.

Même en surestimant cette contribution (Tableau 5.2), elle reste faible. Elle participe pour 3 à 8 % à la limite d'élasticité mesurée expérimentalement en fonction des alliages (§5.1.2). Seul le CuCrZr CIC se démarque. Sa faible taille de grain a un impact plus significatif sur le durcissement de l'alliage.

5.1.5. Dislocations

Les dislocations présentes dans les échantillons participent au durcissement par un mécanisme d'encrage des dislocations mobiles par les autres dislocations nommées « dislocations forêts ». Cette contribution peut être exprimée dans un matériau isotrope, par l'équation (5.4) [Huang 2020; François 1991]. On néglige ici l'impact que peut avoir une distribution de dislocations hétérogène liée à la présence de cellules ou de sous-joints.

$$\Delta\sigma_{ds} = \alpha M G b \sqrt{\rho_0} \quad (5.4)$$

Avec :

- α un facteur géométrique,
- M le facteur de Taylor du cuivre pur non texturé,
- G le module de cisaillement de la matrice de cuivre,

- b le vecteur de burgers du cuivre,
- ρ_0 [m^{-2}] la densité de dislocations.

Afin d'estimer cette contribution à la limite d'élasticité, nous prenons les valeurs des différents paramètres définis dans le Tableau 5.1. Les analyses KAM du Chapitre 4.3.4 et 4.4.4 ont permis de déterminer les densités de dislocations présentes dans chacun des alliages étudiés. Les pas de mesure utilisés doivent être plus fins que la taille des cellules de solidifications pour les CuCrZr brut de FLLP et après simple revenu, d'où le choix de prendre en compte pour ces alliages les mesures faites avec les pas les plus faibles (pas de mesure respectivement de 0,11 et 0,16 μm , Tableau 5.3).

Les CuCrZr FLLP FS271, CIC et forgé après traitement thermique présentent des densités de dislocations bien plus faibles que les CuCrZr brut de FLLP et après simple revenu (Tableau 5.3). Il en découle une contribution très importante de ce mécanisme de durcissement à la limite d'élasticité pour le CuCrZr brut de FLLP et après simple revenu, ce qui n'est pas le cas des CuCrZr après traitement thermique complet.

	Brut de fabrication	TT° 490°C/1h	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h		
	FS271	FS271	FS271	Forgé	CIC
Angle de désorientation médian [°]	0,70	0,71	0,86	0,66	0,72
Pas de mesure utilisé en EBSD [μm]	0,11	0,16	1,67	2,09	1,06
ρ_0 [m^{-2}] = $\frac{2\sqrt{3}}{3} \cdot \frac{\theta}{bh}$	$5,0 \pm 1,4$ 10^{14}	$3,5 \pm 1,0$ 10^{14}	$4,1 \pm 0,9$ 10^{13}	$2,5 \pm 0,8$ 10^{13}	$5,4 \pm 0,3$ 10^{13}
$\Delta\sigma_{ds}$ [MPa] = $\alpha M G b \sqrt{\rho_0}$	184 ± 26	153 ± 22	52 ± 6	41 ± 6	60 ± 13

Tableau 5.3 : Evaluation des densités de dislocations et de leur contribution à la limite d'élasticité pour cinq CuCrZr.

5.1.6. Durcissement par précipitation

Nous avons vu au Chapitre 1.3.1 que deux mécanismes peuvent permettre aux dislocations de franchir les précipités, le contournement (mécanisme d'Orowan) ou le cisaillement compte tenu que les précipités de Cr sont cohérents avec la matrice de Cu. Une étude MET des alliages après déformation devrait permettre de trancher sur le mécanisme mis en jeu dans nos alliages. Par manque de temps, une telle analyse n'a pas pu être réalisée dans le cadre de cette étude. Cependant, la durée du revenu, d'une heure dans le cas du simple revenu et de six heures dans le cas du traitement thermique complet, peut laisser penser que le CuCrZr est dans un état proche du pic de durcissement pour le CuCrZr simplement revenu [Wallis 2019], et au-delà du pic de durcissement pour le traitement thermique complet [Ivanov 2002]. Nous ferons donc l'hypothèse qu'il s'agit d'un durcissement par le mécanisme d'Orowan, modélisé par l'équation [Reppich 1993] :

$$\Delta\sigma_{ps} = M * \tau_{Orowan} = 0,8 \frac{M G b}{L_p} * \frac{\ln\left(\frac{\pi r}{2b}\right)}{2\pi\sqrt{1-\nu}} \quad (5.5)$$

Avec τ_{Orowan} la contrainte d'Orowan et L_p la distance bord à bord moyenne des précipités, définie par les équations (1.18) et (1.13), et :

- M le facteur de Taylor pour du cuivre non texturé,
- G [Pa] module de cisaillement de la matrice de cuivre,
- b [nm] le vecteur de burgers de la matrice de cuivre,
- ν le coefficient de poisson de la matrice de cuivre,
- r [nm] le rayon moyen des précipités,
- f la fraction volumique de précipités présents dans l'alliage.

Pour la mesure de cette contribution, les valeurs de G , b et ν sont définies dans le Tableau 5.1. La contribution de la précipitation à la limite d'élasticité de l'alliage est inversement proportionnelle à la distance bord à bord des précipités ($1/L_p$). Pour simplifier les calculs, et comme le Zr est en faible quantité, qu'il précipite majoritairement aux joints de grains ou sur les précipités de Cr, nous ne prendrons en compte que les nano-précipités de Cr dans cette analyse. Le rayon moyen des précipités et leur fraction volumique sont estimés à partir des valeurs définies dans le Chapitre 4.6.3.

Plus précisément, pour chaque alliage, les précipités analysés en haute résolution ne sont pas suffisamment nombreux pour être représentatifs de la population complète des précipités de Cr. Nous ferons l'hypothèse qu'un même traitement thermique (980°C/1h, trempe, 490°C/6h) permet d'obtenir des précipités de mêmes tailles. Cette hypothèse semble cohérente avec les mesures faites à haute résolution (Tableau 4.7). Dans la suite, nous utiliserons la valeur mesurée sur les images à plus faible grandissement, soit 1,8 nm, obtenue sur le CuCrZr forgé.

La contribution des précipités, obtenue avec ces hypothèses, est donnée dans le Tableau 5.4.

	Brut de fabrication	TT° 490°C/1h	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	
	FLLP - FS271	FLLP - FS271	FLLP - FS271	Forgé CIC
r [nm]	0	2,1 ± 1,5	1,8 ± 1,0	
f	0	0,006	0,003	
$L_p = r \left(\sqrt{\frac{2\pi}{3f}} - \frac{\pi}{2} \right)$ [nm]	-	36	45	
$\Delta\sigma_{ps} = 0,8 \frac{M G b}{L_p} * \frac{\ln\left(\frac{\pi r}{2b}\right)}{2\pi\sqrt{1-\nu}}$ [MPa]	-	402	304	

Tableau 5.4 : Contributions de la précipitation à la limite d'écoulement.

La contribution du durcissement par les précipités est visiblement surestimée, par

comparaison aux valeurs expérimentales de la limite d'élasticité. En effet, la limite d'élasticité mesurée sur les échantillons ayant subi un traitement thermique complet ne dépasse pas 300 MPa. Nos estimations sont certainement trop grossières pour obtenir un résultat précis de cette contribution. Il est possible que la taille des précipités soit sous-évaluée. Une taille réelle de précipité plus proche des mesures faites à haute résolution (Tableau 4.7), permet d'obtenir une contribution à la limite d'élasticité plus réaliste (279 MPa pour le CuCrZr FLLP après simple revenu et 271 MPa après traitement thermique complet). Il est également possible que le mécanisme de cisaillement soit finalement le mécanisme durcissant.

Cependant, cette analyse confirme le rôle prépondérant de cette contribution au durcissement de l'alliage et permet de comprendre l'impact d'un traitement thermique de simple revenu réalisé sur une pièce issue de FLLP. Un tel traitement thermique permet d'obtenir une densité de nano-précipités significativement plus importante en volume dans la matrice de cuivre. La distance entre les précipités est alors réduite, contribuant à l'augmentation de la limite d'élasticité.

5.1.7. Bilan des contributions au durcissement du CuCrZr

Le Tableau 5.5 et la Figure 5.7 présentent les différentes contributions à la limite d'élasticité obtenues. Les résultats sont comparés aux données expérimentales.

		σ_0	$\Delta\sigma_{ss}$	$\Delta\sigma_{gs}$	$\Delta\sigma_{ds}$	$\Delta\sigma_{ps}$	σ_{YS}	$\sigma_{0.2 \text{ exp}}$
		[MPa]						
FLLP FS271	Brut de fabrication	20	35	17	184	0	264	270
	TT° 490°C/1h	20	0	17	153	402	598	527
	TT° 980°C/1h, trempe,	20	0	20	52	304	397	253
Forgé	490°C/6h	20	0	13	41	304	377	221
CIC		20	0	42	60	304	425	277

Tableau 5.5 : Comparaison des limites d'élasticité calculées aux mesures expérimentales.

On remarque que deux mécanismes de durcissement prévalent dans les échantillons issus de FLLP, le durcissement par les précipités et par les dislocations.

Comme expliqué précédemment, la contribution des précipités à la limite d'élasticité est surévaluée. Il n'en reste pas moins le mécanisme de durcissement principal des échantillons traités thermiquement, comme attendu. C'est le traitement de simple revenu qui est le plus efficace pour un échantillon FLLP car il permet de faire précipiter une plus grande quantité de Cr sous forme nanométrique, conformément aux explications données au Chapitre 4.5.1.

Le mécanisme de durcissement par la forêt de dislocations est le mécanisme de durcissement principal sur les échantillons bruts de fabrication additive. Cette forte densité de dislocations est due aux vitesses de refroidissement très rapides qui ont lieu pendant le procédé. Cela

explique la forte limite d'élasticité des échantillons brut de FLLP [Ivanov 2011]. Cette densité de dislocations reste élevée après un simple revenu et contribue de façon significative au durcissement du matériau.

Parmi les échantillons ayant eu un traitement thermique complet (FLLP, forgé et CIC), on observe de faibles variations de la limite d'élasticité. Les échantillons CIC présentent cependant des valeurs plus importantes du fait de sa plus faible taille de grain.

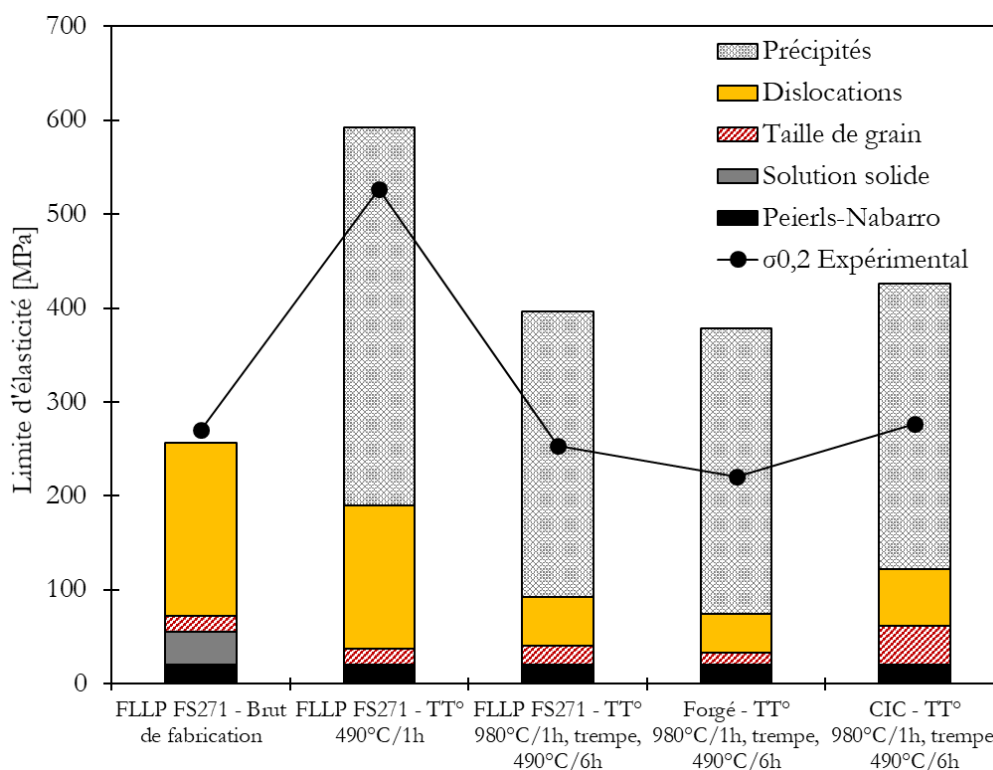


Figure 5.7 : Limites d'élasticité calculées à partir des différentes contributions et expérimentales des différents alliages CuCrZr de l'étude.

5.4. Propriétés électriques

Les conductivités électriques du CuCrZr sont mesurées par courants de Foucault (Chapitre 2.4.3.6.) et sont présentées dans le Tableau 5.6.

Etat	Composition chimique	Traitement thermique	Conductivité électrique	
	[m%]		[MS.m ⁻¹]	[%IACS]
Forgé	Cu-0,60Cr-0,07Zr-0,004Fe-0,005O	980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h	51,9 ± 0,3	89
FLLP - FS271	Cu-0,78Cr-0,09Zr-0,029Fe-0,012O-0,008Si	Brut de fabrication	14,3 ± 0,1	25
FLLP - FS271		980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h	51,1 ± 0,1	88
FLLP - FS271		490°C/1h	41,6 ± 0,4	72
CIC	Cu-0,66Cr-0,09Zr-0,029Fe-0,012O	980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h	50,9 ± 0,1	88

Tableau 5.6 : Conductivités électriques mesurées.

La conductivité électrique des échantillons de CuCrZr dépend principalement des distorsions du réseau cristallin causés par les éléments en solution solide dans la matrice et des défauts ponctuels [Li 2007]. La faible conductivité électrique du CuCrZr brut de fabrication est cohérente avec une matrice de cuivre dans un état de solution solide sursaturée. Chaque élément en solution solide dans une matrice de cuivre participe à l'augmentation de la résistivité de cette dernière [Caron 2016] (Tableau 5.7).

Élément	Solubilité max (20°C)	Augmentation de la résistivité par m%
	[m%]	[μΩ.m/m%]
Cr	0,03	0,049
Zr	<0,01	0,08
Fe	0,14	0,106
O	0,0002	0,21
Si	2	0,07

Tableau 5.7 : Limite de solubilité et résistivité électrique des éléments d'alliage de cuivre [Caron 2016].

Si l'on fait l'hypothèse que seulement les éléments en solution solide jouent un rôle dans la conductivité électrique de l'alliage, il est possible de calculer la valeur théorique de la conductivité électrique du CuCrZr brut de fabrication. Dans cet état, nous avons vu que l'intégralité du Cr et du Zr est en solution solide. L'oxygène a une solubilité très faible dans la matrice de cuivre (Tableau 5.7), nous supposons donc qu'au maximum 0.0002 m% d'O est présent en solution solide. La conductivité théorique du CuCrZr brut de fabrication est alors de 15,2 MS.m⁻¹. Cette valeur est supérieure à la valeur mesurée expérimentalement, 14,3

MS.m^{-1} . La présence de lacunes, de dislocations ou de défauts d'empilements augmente également la résistivité de l'alliage [Li 2007]. Il est alors possible d'estimer que la présence de ces défauts contribue pour $0,004 \mu\Omega.\text{m}$ à la résistivité électrique.

Après un traitement thermique complet sur les échantillons de FLLP, le Cr et le Zr ont précipité et la densité de dislocations a largement diminué. La conductivité électrique est alors bien plus importante, $51,1 \text{ MS.m}^{-1}$. Cette valeur est proche de celles obtenues sur les échantillons issus de CIC et du forgeage. Un tel résultat peut être surprenant car la quantité de fer est plus grande dans les échantillons issus de CIC et de FLLP. Le fer, s'il est bien en solution solide, devrait avoir un impact négatif sur la conductivité électrique. Une telle différence de fer ($0,004 \text{ m}\%$ dans les échantillons forgés, et $0,029 \text{ m}\%$ dans les échantillons FLLP et CIC) devrait se traduire par une augmentation de la résistivité électrique d'environ $0,0025 \mu\Omega.\text{m}$, soit une baisse de la conductivité électrique d'environ 6 MS.m^{-1} entre les échantillons forgés et FLLP/CIC, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Il est donc possible que le fer soit présent sous forme de précipités, malgré sa forte solubilité dans la matrice de cuivre. L'étude de [Hatakeyama 2008] montre qu'il existe une ségrégation du fer de 2 à 4 nm autour de certains nano-précipités de chrome. Les analyses MET réalisées sur les nano-précipités n'ont cependant pas permis d'observer la présence d'une telle ségrégation.

La conductivité électrique du CuCrZr FLLP FS271 traité thermiquement par simple revenu, $41,6 \text{ MS.m}^{-1}$, est inférieure aux valeurs observées sur le CuCrZr traités avec un traitement thermique complet. Cette différence peut s'expliquer par la très forte densité de dislocations présente à l'issue de ce traitement thermique. Si on ajoute la résistivité des défauts et des dislocations calculées sur le CuCrZr FS271 brut de fabrication à la résistivité du CuCrZr FLLP FS271 ayant subi un traitement thermique complet, on obtient une chute de la conductivité électrique de $8,7 \text{ MS.m}^{-1}$. Or, la différence entre la conductivité électrique du CuCrZr FS271 ayant subi un traitement thermique complet et de simple revenu est de $9,5 \text{ MS.m}^{-1}$. La différence observée entre ces deux alliages de CuCrZr est donc probablement due à différence de densité de dislocations après ces deux traitements thermiques.

La Figure 5.8 permet de situer les valeurs obtenues dans cette étude par rapport à d'autres références bibliographiques.

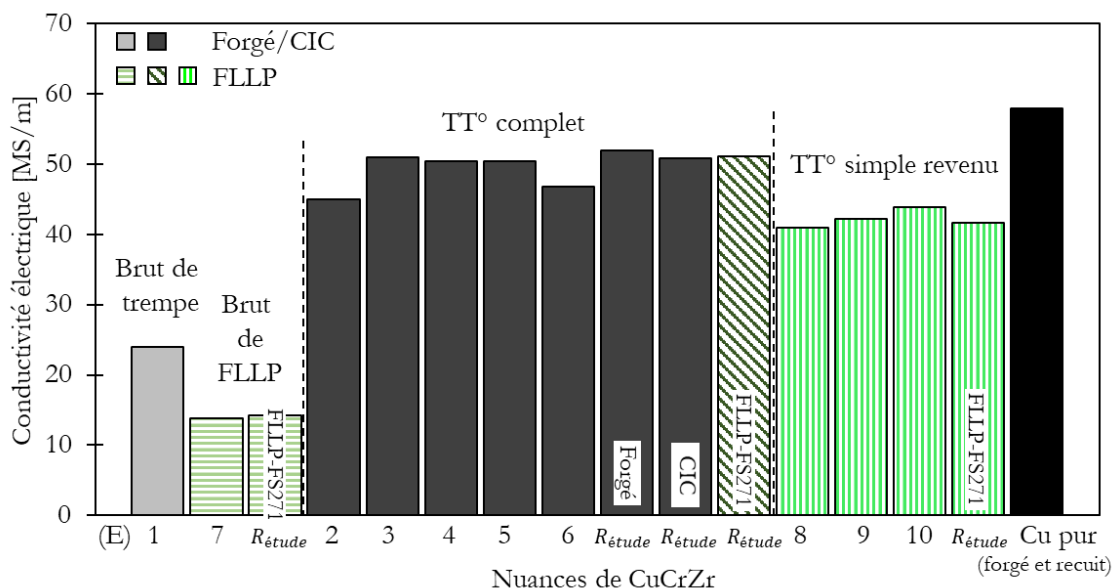


Figure 5.8 : Conductivité électrique mesurée ($R_{étude}$) comparée aux valeurs de la littérature présentées en Figure 1.42 (références bibliographiques disponibles dans le Tableau A1.2).

Le CuCrZr brut de fabrication, de cette étude et de [Jahns 2020] (Figure 5.8 – 7), a des valeurs de conductivité électrique inférieures à la valeur obtenue sur du CuCrZr forgé brut de trempé [Ivanov 2002] (Figure 5.8 – 1). En effet, seulement une partie du Cr est mis en solution à 950°C [Ivanov 2002], contre l'intégralité du Cr après FLLP. Une plus grande quantité de Cr en solution solide augmente la résistivité électrique des échantillons et explique ces résultats.

Les CuCrZr FLLP, CIC et forgé après traitement thermique complet ou de simple revenu, présentent des conductivités électriques comparables aux autres références bibliographiques. Ainsi, les pièces réalisées par FLLP peuvent être d'aussi bons conducteurs électriques que les pièces forgées. Le traitement thermique de simple revenu, bien que permettant d'obtenir des limites d'élasticité et des contraintes à rupture largement supérieures à ce qu'il est possible d'obtenir via un traitement thermique complet, ne permet pas d'obtenir un matériau possédant une aussi bonne conductivité électrique.

5.5. Propriétés thermiques

5.1.8. Masse volumique

La masse volumique des échantillons issus de CIC et du forgeage est mesurée par pycnométrie hélium (Chapitre 2.4.1.2). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.8. La différence de masse volumique entre les CuCrZr CIC et FLLP n'a que peu d'influence sur la mesure de la conductivité thermique comme le montre l'étude de [Ott 2020] : une porosité de 1%vol. dans un échantillon de cuivre influence la valeur de la conductivité thermique de moins de 1%.

Nous faisons l'hypothèse que la masse volumique est constante jusqu'à 300°C. Cette hypothèse, au vu des coefficients de dilatation thermique mesurés dans l'étude de [Pintsuk 2010] entraîne une erreur sur les mesures de 1,6% à 300°C.

CuCrZr	Masse volumique [g.cm ⁻³]
CIC	8,9079 ± 0,0003
Forgé	8,9116 ± 0,0002

Tableau 5.8 : Masse volumique mesurée par pycnométrie hélium utilisée dans le calcul de la conductivité thermique.

5.1.9. Capacité thermique

La capacité thermique massique est mesurée par DSC (Chapitre 2.4.3.4) (Figure 5.9).

Les échantillons issus du forgeage et de CIC ont des capacités thermiques similaires (comprises dans l'incertitude de mesure). De même, les CuCrZr FLLP ont des capacités thermiques proches entre elles (comprises dans l'incertitude de mesure) mais globalement supérieures aux capacités thermiques des CuCrZr issus de la littérature sur les échantillons forgés [Pintsuk 2010]. Le CuCrZr FLLP brut de fabrication voit sa capacité thermique chuter dès 275°C. Cette chute de la capacité thermique s'explique par l'apparition d'un changement de phase, les valeurs de Cp sont, à partir de ce point, inexploitable. L'instabilité de la solution solide du CuCrZr brut de fabrication, entraîne possiblement la précipitation des éléments d'addition dès cette température. Une analyse TEM d'échantillons traités thermiquement à 275/300°C permettrait de vérifier cette hypothèse.

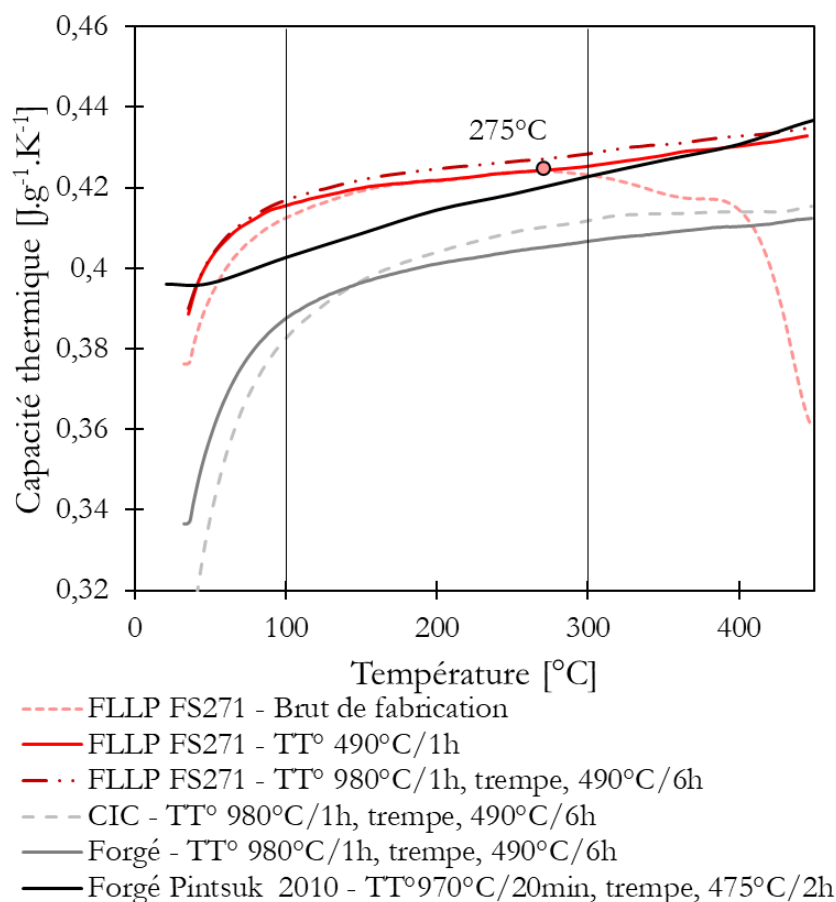


Figure 5.9 : Evolution de la capacité thermique en fonction de la température et comparaison avec les résultats de [Pintsuk 2010].

5.1.10. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique a été mesurée entre 100 et 300°C par méthode Flash sur des éprouvettes orientées dans la direction de fabrication (Chapitre 2.4.3.4.) (Figure 5.10).

La diffusivité thermique du CuCrZr FLLP brut de fabrication a un comportement bien différent des autres CuCrZr : elle augmente avec la température et est largement inférieure à celle mesurée sur les autres CuCrZr. La faible diffusivité thermique est cohérente avec l'état de solution solide sursaturée du matériau. L'augmentation de la diffusivité thermique peut s'expliquer par un début de précipitation du Cr dans la matrice de Cu. Nous avons vu, avec la mesure de la capacité thermique, que cette précipitation débute dès 275°C. Or, là où la rampe de température est de 20 K.min^{-1} pour la mesure du C_p , ne laissant qu'une dizaine de minute l'échantillon à haute température, la mesure de la diffusivité thermique utilise une rampe de température de 2 K.min^{-1} . Il y a donc près de 30 min entre deux points de mesures, et chaque mesure prend également environ 30 min. Si une cinétique lente de précipitation a lieu à faible température, elle peut ne pas avoir été détectée sur la mesure du C_p mais être détectée sur cette mesure. Ainsi, la précipitation augmente la conductivité thermique du matériau faisant ainsi augmenter la diffusivité thermique du matériau.

La diffusivité thermique du CuCrZr CIC et FS271 - TT°490°C/1h est inférieure à celle des autres CuCrZr testés après traitement thermique. La conduction thermique des métaux, tout comme la conductivité électrique, sont majoritairement pilotées par les électrons [Ranc-Darbord 2018]. Les défauts tels que les nombreuses dislocations présentes dans le CuCrZr FS271-TT°490°C/1h ou la faible taille de grain du CuCrZr CIC peuvent expliquer pourquoi leur diffusivité thermique est plus faible que sur les autres CuCrZr traités thermiquement.

Le CuCrZr forgé et FLLP FS271 après traitement thermique complet ont des valeurs de diffusivités thermiques similaires et cohérentes avec la littérature [Pintsuk 2010].

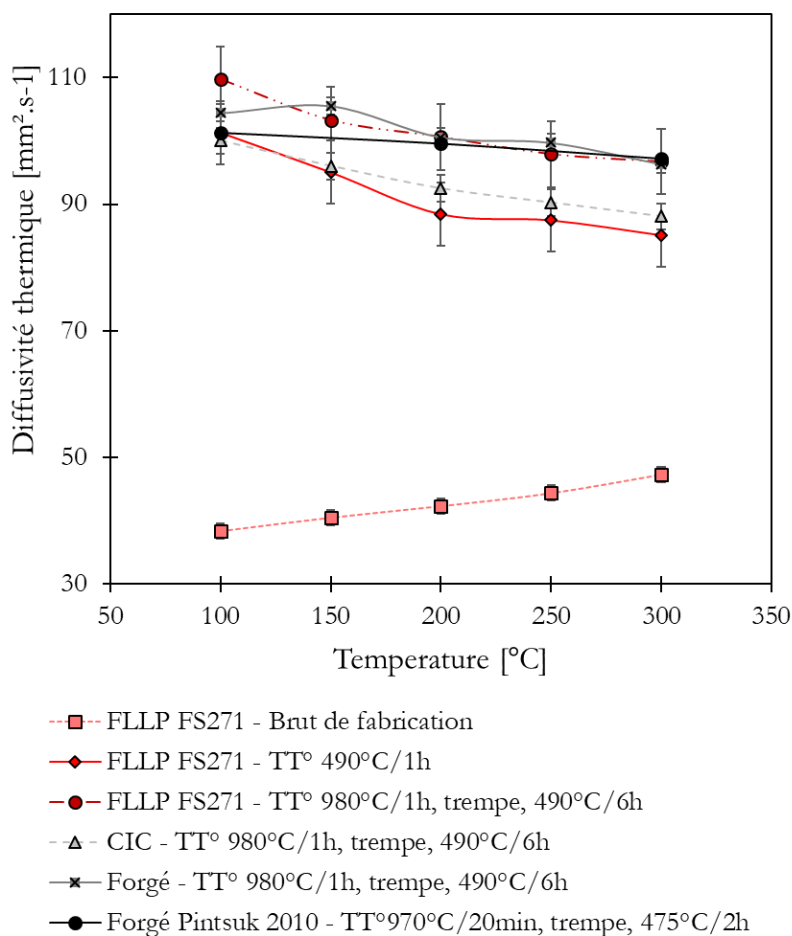


Figure 5.10 : Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la température et comparaison avec les résultats de [Pintsuk 2010].

5.1.11. Conductivité thermique

A l'aide des résultats précédents, la conductivité thermique est calculée grâce à l'équation (2.14) ; les résultats sont présentés en Figure 5.11 et dans le Tableau 5.9.

L'estimation de la conductivité thermique fait intervenir plusieurs mesures dont les incertitudes s'accroissent :

- La mesure de la masse volumique des échantillons par pycnométrie hélium, d'incertitude 0,017%, auquel s'ajoute l'erreur estimée à 1,6% faite sur l'hypothèse d'une masse volumique constante avec la température.
- La mesure de la capacité thermique : incertitude 2%.
- La mesure de la diffusivité thermique : incertitude 3%.

L'incertitude de mesure globale est donc de 17%.

La conductivité thermique de l'échantillon forgé est très proche des valeurs obtenues par l'équipe de [Pintsuk 2010] sur la gamme de température étudiée.

La conductivité thermique du CuCrZr FLLP brut de fabrication est faible au regard des valeurs mesurées sur les autres CuCrZr. Cela s'explique par l'état de solution sursaturée de la matrice de cuivre. La conductivité thermique est croissante avec la température contrairement aux autres alliages de CuCrZr étudiés. Cela s'explique par la précipitation des éléments d'addition avec l'augmentation de la température.

Après traitement thermique complet ou de simple revenu, le CuCrZr FLLP a une conductivité thermique bien supérieure. Les échantillons FLLP après simple revenu et CIC après TT complet ont des conductivités thermiques plus basses que le CuCrZr forgé ou FLLP après traitement thermique complet. La conductivité thermique dépend, comme la conductivité électrique, des défauts dans le réseau cristallin [Ranc-Darbord 2018]. Or, le CuCrZr FLLP après simple revenu présente une forte densité de dislocations et le CuCrZr CIC une faible taille de grain, expliquant ainsi les plus faibles conductivités thermiques observées sur ces deux échantillons.

Température [°C]	Conductivité thermique [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]				
	FLLP FS271		Forgé	CIC	
	Brut de fabrication	TT° 490°C/1h	TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h		
100	141	375	407	361	341
150	151	356	388	373	340
200	159	332	381	359	333
250	168	330	372	359	329
300		323	369	349	323

Tableau 5.9 : Conductivités thermiques estimées sur les différentes nuances de CuCrZr (incertitude estimée de 17%).

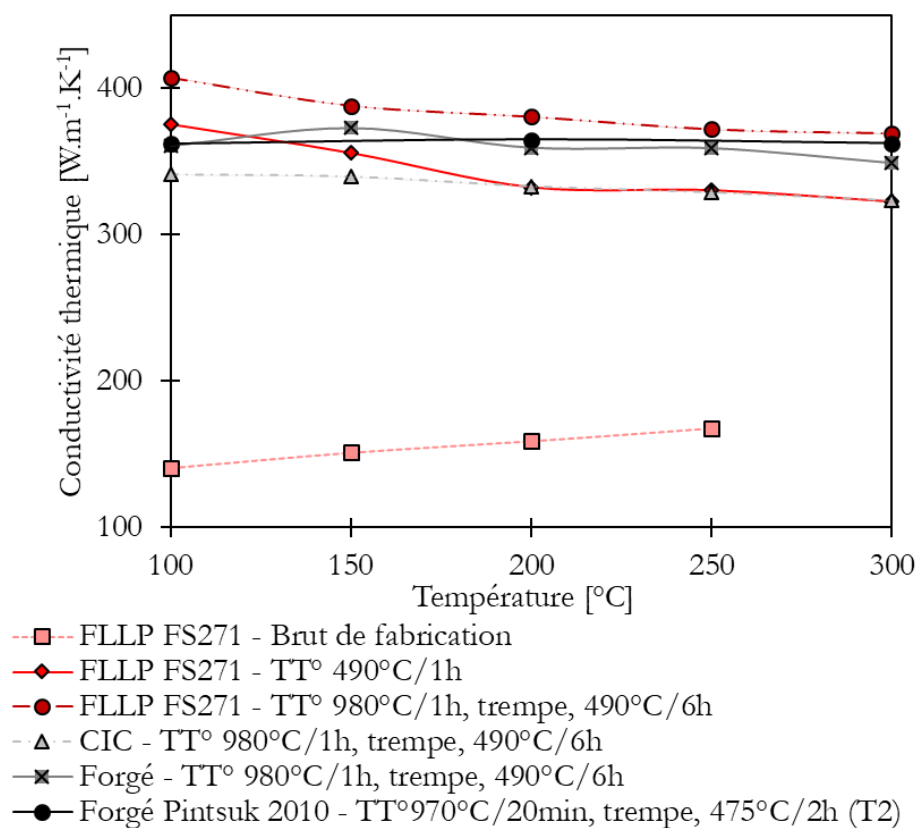


Figure 5.11 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température (incertitude estimée de 17%) et comparaison avec les résultats de [Pintsuk 2010].

5.6. Synthèse

Ce chapitre a permis de discuter les valeurs des propriétés mécaniques, électriques et thermiques des différents alliages CuCrZr en fonction de leur microstructure. Ainsi, le CuCrZr brut de fabrication a les propriétés d'un CuCrZr dans un état de solution solide sursaturée. L'application d'un traitement thermique complet (mise en solution, trempe et revenu) permet à l'alliage FLLP d'obtenir des propriétés mécaniques comparables aux alliages CuCrZr forgé ou CIC. Seule l'allongement à rupture des éprouvettes est inférieur à ce que l'on peut obtenir via les procédés de forgeage ou de CIC. Cette perte d'élongation est due à la présence de pores de type « manque de fusion ». Il est envisageable d'améliorer le procédé pour obtenir des pièces plus denses afin d'obtenir des pièces en FLLP aux allongements équivalents à ceux du forgeage ou de CIC.

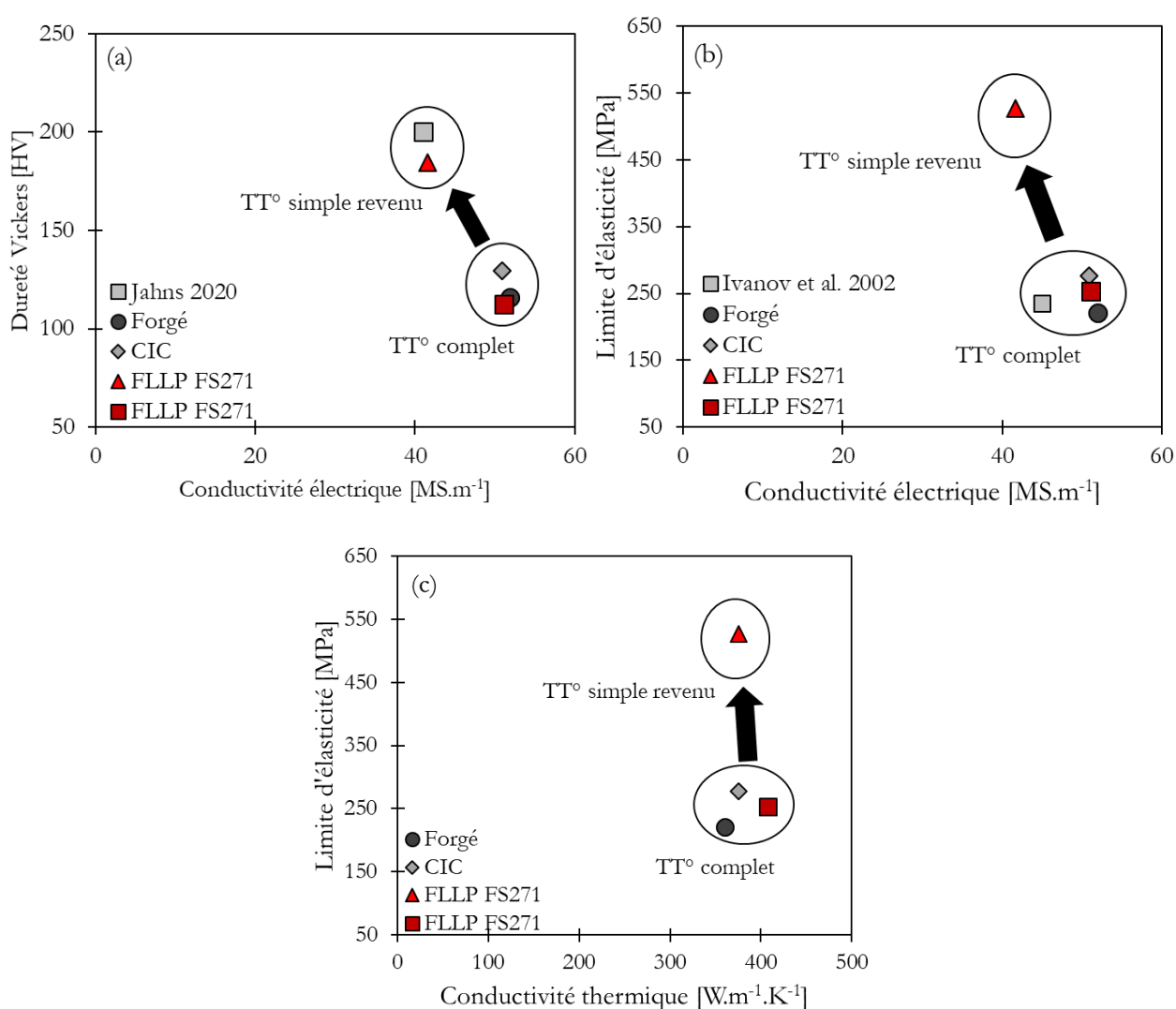


Figure 5.12 : (a) Conductivité électrique en fonction de la dureté Vickers, (b) conductivité électrique en fonction de la limite d'élasticité et (c) conductivité thermique en fonction de la limite d'élasticité.

Cependant, l'application d'un traitement thermique de simple revenu au CuCrZr FLLP

permet d'obtenir des propriétés mécaniques différentes des CuCrZr forgé ou CIC après traitement thermique complet : une limite d'élasticité, une contrainte à rupture et une dureté largement supérieure, mais une ductilité et une conductivité thermique et électrique plus faible (Figure 5.12).

Nous avons vu que ces propriétés sont dues principalement à deux mécanismes :

- L'augmentation de la fraction volumique de nano-précipités de Cr dans la matrice de cuivre à l'issue du traitement thermique augmentant ainsi le durcissement de l'alliage. Cette augmentation de la fraction volumique de nano-précipités de Cr est possible par FLLP, car l'intégralité du Cr est en solution solide à l'issue du procédé. Le simple revenu permet alors à tout le Cr (0,78 m%) de précipiter sous forme nanométrique contre seulement 0,4 m% environ à l'issue d'une mise en solution à 980°C (Chapitre 4.6).
- La conservation après ce traitement thermique des cellules de solidification. Cependant, cette forte densité de dislocations présente à l'issue du traitement thermique de simple revenu est également la cause de la chute de la conductivité électrique observée dans ce matériau.

Afin de confirmer que le mécanisme de durcissement par précipitation en jeux est bien le mécanisme d'Orowan, l'analyse des nano-précipités au MET de pièces déformées doit encore être réalisée.

Références bibliographiques

ARDELL, A J, 1985. Precipitation hardening. *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*. 1985. pp. 35.

BUCHMAYR, Bruno, PANZL, Gerhard, WALZL, Alexander et WALLIS, Christopher, 2017. Laser Powder Bed Fusion – Materials Issues and Optimized Processing Parameters for Tool steels, AlSiMg- and CuCrZr-Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19, n° 4. DOI 10.1002/adem.201600667.

CARON, R.N., 2016. Copper: Alloying. In : *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. pp. B9780128035818025000. ISBN 978-0-12-803581-8.

CHEN, Jinshui, WANG, Junfeng, XIAO, Xiangpeng, WANG, Hang, CHEN, Huiming et YANG, Bin, 2019. Contribution of Zr to strength and grain refinement in Cu Cr Zr alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 756, pp. 464-473. DOI 10.1016/j.msea.2019.04.053.

FENG, Hui, JIANG, Haichang, YAN, Desheng et RONG, Lijian, 2013. Effect of continuous extrusion on the microstructure and mechanical properties of a CuCrZr alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 582, pp. 219-224. DOI 10.1016/j.msea.2013.06.031.

FRANÇOIS, Dominique, PINEAU, André et ZAOUI, André, 1991. *Comportement mécanique des matériaux. vol. 1 vol. 1*. Paris : Hermès. ISBN 978-2-86601-277-9.

GUAN, Pengfei, CHEN, Xiaohong, LIU, Ping, SUN, Fujia, ZHU, Chengbao, ZHOU, Honglei, FU, Shaoli, WU, Zhengpeng et ZHU, Yanbo, 2019. Effect of selective laser melting process parameters and aging heat treatment on properties of CuCrZr alloy. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, n° 11, pp. 1165c1. DOI 10.1088/2053-1591/ab4e2f.

HANSEN, Niels, 2004. Hall–Petch relation and boundary strengthening. *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 51, n° 8, pp. 801-806. DOI 10.1016/j.scriptamat.2004.06.002.

HATAKEYAMA, Masahiko, TOYAMA, Takeshi, NAGAI, Yasuyoshi, HASEGAWA, Masayuki, ELDRUP, Morten et SINGH, Bachu N., 2008. Nanostructural Evolution of Cr-rich Precipitates in a Cu-Cr-Zr Alloy During Heat Treatment Studied by 3 Dimensional Atom Probe. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2008. Vol. 49, n° 3, pp. 518-521. DOI 10.2320/matertrans.MBW200736.

HOLZWARTH, Uwe et STAMM, Hermann, 2000. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 279, n° 1, pp. 31-45.

HUANG, Shiha, HUANG, Wei, XIE, Weibin, CHEN, Huiming, WANG, Hang et YANG,

Bin, 2020. Microstructure and strengthening mechanisms of CuCrZr alloy by two-step thermomechanical treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. DOI 10.1007/s10854-020-04333-3.

IVANOV, A. S., KRUGLOV, V. S., PAL, A. F., RYABINKIN, A. N., SEROV, A. O., SHAITURA, D. S., STAROSTIN, A. N., GAVRIKOV, A. V., PETROV, O. F. et FORTOV, V. E., 2011. Synthesis and Characterization of Macrocomposites Based on Nickel-Coated Quasi-Crystalline Al-Cu-Fe Powder. *Technical Physics Letters*. 2011. Vol. 37, n° 10, pp. 917-920. DOI 10.1134/S1063785011100063.

IVANOV, A.D., NIKOLAEV, A.K., KALININ, G.M. et RODIN, M.E., 2002. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 673-676. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01110-8.

JAHNS, Katrin, BAPPERT, Robin, BÖHLKE, Peter et KRUPP, Ulrich, 2020. Additive manufacturing of CuCrZr by development of a gas atomization and laser powder bed fusion routine. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107, n° 5-6, pp. 2151-2161. DOI 10.1007/s00170-020-04941-7.

LEI, Qian, LI, Zhou, ZHU, Anyin, QIU, Wenting et LIANG, Shuquan, 2011. The transformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy during isothermal heat treatment. *Materials Characterization*. 2011. Vol. 62, n° 9, pp. 904-911. DOI 10.1016/j.matchar.2011.06.008.

LI, H, XIE, S, WU, P et MI, X, 2007. Study on improvement of conductivity of Cu-Cr-Zr alloys. *Rare Metals*. 2007. Vol. 26, n° 2, pp. 124-130. DOI 10.1016/S1001-0521(07)60171-5.

LIU, Yue, LI, Zhou, JIANG, Yexin, ZHANG, Yang, ZHOU, Zheyuan et LEI, Qian, 2017. The microstructure evolution and properties of a Cu-Cr-Ag alloy during thermal-mechanical treatment. *Journal of Materials Research*. 2017. Vol. 32, n° 07, pp. 1324-1332. DOI 10.1557/jmr.2017.17.

OTT, Jonas, BURGHARDT, Andreas, BRITZ, Dominik et MÜCKLICH, Frank, 2020. Influence Of Porosity And Impurities On The Thermal Conductivity Of Pressure-less Sintered Cu Powder Green Bodies. In : *Session 35: FM Energy Management*. 2020.

PINTSUK, G., BLUMM, J., HOHENAUER, W., HULA, R. C., KOPPITZ, T., LINDIG, S., PITZER, D., ROHDE, M., SCHODERBÖCK, P., SCHUBERT, T., TIETZ, F. et WOUTERS, O., 2010. Interlaboratory Test on Thermophysical Properties of the ITER Grade Heat Sink Material Copper-Chromium-Zirconium. *International Journal of Thermophysics*. 2010. Vol. 31, n° 11-12, pp. 2147-2158. DOI 10.1007/s10765-010-0857-y.

RANC-DARBORD, Isabelle, CÉDELLE, Julie et WAGNER, Danièle, 2018. Influence de différents paramètres métallurgiques sur la conductivité thermique des métaux. . 2018. pp. 9.

hal-01690502

REPPICH, Bernd, 1993. *Plastic deformation and fracture of materials*. Weinheim : Wiley-VCH. Materials science and technology, a comprehensive treatment / ed. by R. W. Cahn ...; Vol. 6. ISBN 978-3-527-26819-1.

STARINK, M.J. et WANG, S.C., 2003. A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51, n° 17, pp. 5131-5150. DOI 10.1016/S1359-6454(03)00363-X.

THOMPSON, A. W. et BACKOFEN, W. A., 1971. The effect of grain size on fatigue. *Acta Metallurgica*. 1971. Vol. 19, pp. 10.

WALLIS, Christopher et BUCHMAYR, Bruno, 2019. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744, pp. 215-223. DOI 10.1016/j.msea.2018.12.017.

ZHANG, Shasha, ZHU, Haihong, ZHANG, Luo, ZHANG, Wenqi, YANG, Huanqing et ZENG, Xiaoyan, 2019. Microstructure and properties in QCr0.8 alloy produced by selective laser melting with different heat treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 800, pp. 286-293. DOI 10.1016/j.jallcom.2019.06.018.

ZHOU, Jiamin, ZHU, Degui, TANG, Liuting, JIANG, Xiaosong, CHEN, Song, PENG, Xu et HU, Chunfeng, 2016. Microstructure and properties of powder metallurgy Cu-1%Cr-0.65%Zr alloy prepared by hot pressing. *Vacuum*. 2016. Vol. 131, pp. 156-163. DOI 10.1016/j.vacuum.2016.06.008.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était d'améliorer la fabrication du CuCrZr par FLLP à travers trois objectifs :

- apporter des éléments visant à améliorer le procédé en étudiant l'effet de l'oxydation des particules sur les propriétés de la poudre,
- comparer les microstructures des CuCrZr FLLP avant et après traitements thermiques avec celles du CuCrZr forgé et CIC afin de comprendre les spécificités du procédé,
- expliquer l'origine des propriétés mécaniques obtenues en s'appuyant sur les analyses microstructurales.

Conclusions

Etude de la poudre de CuCrZr

Nous avons montré que la poudre de CuCrZr était stable vis-à-vis de l'oxydation. C'est à dire, qu'un stockage sous un faible balayage d'azote permet de stabiliser la composition chimique et notamment la quantité d'oxygène de la poudre pendant au moins un an. Les caractéristiques morpho-granulométriques de la poudre sont tout à fait classiques en FLLP. Nous avons analysé l'impact d'une couche d'oxyde en extrême surface des particules sur la réflectivité optique de la poudre. Pour ce faire, nous avons étudié la poudre de CuCrZr après différents traitements thermiques : TT sous hydrogène (réduction de la couche d'oxyde de cuivre), sans TT (particules recouvertes d'une fine couche de Cu_2O , de 2 à 3 nm), TT sous argon (particules recouvertes d'une couche plus épaisse de Cu_2O , de 3 à 4 nm) et finalement une poudre oxydée (recouverte d'une épaisse couche de CuO et Cu_2O de plus de 54 nm). Ce travail a permis de montrer qu'il existe un lien entre l'épaisseur de la couche d'oxyde présente à la surface des particules et la chute de la réflectivité optique à 1070 nm. Nous avons également mis en évidence une corrélation entre la composition chimique de la couche d'oxyde et les propriétés d'écoulement. Le Cu_2O en extrême surface des particules, semble être à l'origine des mauvaises propriétés d'écoulement de la poudre.

Pour améliorer l'utilisation de CuCrZr en FLLP, il faut avant tout prendre en compte le type de machine de FLLP utilisée. Une machine avec un approvisionnement en poudre de type gravitaire demande l'utilisation d'une poudre aux meilleures propriétés d'écoulement qu'une machine utilisant un approvisionnement en poudre au moyen d'un bac d'alimentation. Nous avons montré que la poudre de CuCrZr possédant du Cu_2O en surface des particules (i.e. la poudre ayant les moins bonnes propriétés d'écoulement), ne pouvait pas être utilisée sur une machine SLM 125 (avec un approvisionnement de la poudre par gravité), mais pouvait être utilisée sur les machines ProX200 et FS271 (approvisionnement en poudre par bac d'alimentation). Cependant, ces oxydes en surface des particules de poudre de CuCrZr peuvent avoir un effet néfaste sur les propriétés mécaniques du matériau élaboré. Il faut donc faire un compromis entre une poudre de faible réflectivité optique à 1070 nm, grâce à la présence d'une certaine épaisseur d'oxyde en surface, et la quantité d'oxygène présente dans le matériau dense. Dans cette étude, nous avons fait sélectionner le traitement thermique de la poudre sous argon afin de réduire sa réflectivité sans augmenter massivement la quantité d'oxygène présente dans la poudre. Les analyses chimiques réalisées sur les pièces obtenues avec cette poudre ne montrent d'ailleurs aucune augmentation de la quantité d'oxygène après FLLP (0,018 m% avant et après FLLP).

Mise en œuvre du CuCrZr en FLLP et étude microstructurale du CuCrZr brut de FLLP

Des pièces en CuCrZr ont été réalisées sur deux machines différentes. La machine ProX200 a la particularité d'avoir une puissance de laser maximale disponible faible ($< 300\text{W}$). Malgré cela, la poudre traitée thermiquement sous argon a pu être mise en œuvre sur cette machine. Une fenêtre paramétrique permettant d'atteindre des densités relatives supérieures à 99 % a pu être définie, bien qu'elle soit très étroite. En revanche, sur la FS271, de puissance laser disponible plus élevée (480 W), une fenêtre paramétrique plus étendue a pu être identifiée. Les pièces de densité maximale obtenues sur la ProX200 ont été fabriquées avec une densité d'énergie ($563\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$) bien plus élevée que sur la FS271 ($229\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$).

La microstructure des pièces obtenues sur les deux machines est similaire : grains colonnaires, présence de cellules de solidification de quelques centaines de nanomètres, densité de dislocations élevée et forte texture cristalline. Les études réalisées au MEB et au MET ont permis de montrer l'état de solution solide sursaturée de la matrice de cuivre à l'état brut de FLLP. Bien que la microstructure soit similaire entre les pièces issues des deux machines, elle n'est pas tout à fait identique. Les pièces réalisées avec le jeu de paramètres utilisé sur la ProX200, et construite avec la densité d'énergie la plus élevée, sont constituées de grains colonnaires plus longs, de cellules de solidification plus larges, d'une densité de dislocations plus faible et d'une texture plus forte que les pièces réalisées avec le jeu de paramètres utilisé sur la FS271. Nous avons ainsi montré l'impact des paramètres FLLP sur la microstructure du CuCrZr.

Etude de la microstructure après traitement thermique

Deux traitements thermiques ont été appliqués aux pièces en CuCrZr FLLP. Le premier, dit complet, correspond au traitement classique du matériau forgé. Il est constitué d'une mise en solution à $980^\circ\text{C}/1\text{h}$, suivie d'une trempe à l'eau et d'un revenu à $490^\circ\text{C}/6\text{h}$. Le deuxième type est un traitement thermique de simple revenu, à 490°C pendant 1h.

L'étude des microstructures, et plus particulièrement de la précipitation du CuCrZr FLLP, comparé au CuCrZr forgé et CIC, nous a permis de mettre en évidence la séquence de précipitation dans le CuCrZr FLLP. Le CuCrZr est dans un état de solution solide sursaturée à l'état brut de fabrication, contrairement au CuCrZr forgé ou CIC. Lors de la mise en solution à 980°C du traitement thermique complet, les éléments d'additions précipités sont en partie sous forme de micro-précipités, et (0,4 m% de Cr environ) maintenus en solution solide sursaturée. Le revenu permet aux éléments en solution solide de précipiter sous forme nanométrique. Le simple revenu quant à lui, permet, à tout le Cr (0,78 m% pour le CuCrZr FLLP) de précipiter à l'échelle nanométrique.

Ces deux traitements thermiques ont également un rôle sur l'évolution du reste de la microstructure : taille des grains, densité de dislocations, texture cristalline. Un traitement thermique de simple revenu ne modifie pas ou peu (faible diminution de la densité de dislocation) la microstructure du CuCrZr brut de fabrication. En revanche, le traitement thermique complet peut avoir un fort impact sur elle. Nous avons montré que :

- la forte densité de dislocation présente dans le CuCrZr FLLP FS271 rend le matériau sensible à la recristallisation lors de la phase de mise en solution à 980°C .
- les zones recristallisées sont des zones où la microstructure perd sa texture, ses grains colonnaires et ses cellules de dislocations au profit d'une microstructure se rapprochant de celle observée sur le CuCrZr forgé ayant subi le même traitement thermique (forte présence de macles, grains de taille plus importante).

Lien entre propriétés mécaniques, thermiques et électriques et microstructures

Les propriétés mécaniques ($R_{p0.2} = 253\text{MPa}$, $R_{\text{max}} = 380\text{MPa}$), électriques (51 MS.m^{-1}) et thermiques ($407\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 100°C) du CuCrZr FLLP après traitement thermique complet sont équivalentes à celles du CuCrZr forgé ou CIC après le même traitement thermique. Seul, l'allongement total (25 %) est moins important que sur le CuCrZr forgé ou CIC (respectivement 33 % et 28 %). Cela est probablement dû à la présence de manques de fusion.

Nous avons montré que le traitement thermique de simple revenu permet d'obtenir des pièces aux propriétés mécaniques (dureté de 184 HV1, limite d'élasticité de 527 MPa et contrainte à rupture de 585 MPa) notablement supérieures à celles des pièces après traitement thermique complet, tout en conservant un allongement total non négligeable (14 %) et de bonnes propriétés électriques (42 MS.m^{-1}) et thermiques ($375\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 100°C).

L'évolution des propriétés mécaniques a été discutée à l'aide des différents mécanismes de durcissement en jeu dans ce type de matériau. Ainsi, le simple revenu sur le matériau brut de FLLP permet de faire précipiter le Cr à l'échelle nanométrique de manière bien plus dense que le traitement thermique complet. En effet, à l'état brut de fabrication, tout le Cr présent (0,78 m%) est en solution solide alors qu'après un traitement thermique complet, les nano-précipités représentent seulement 0,4 m% du chrome. Cette plus forte densité de nano-précipités entraîne une chute de la distance moyenne entre deux précipités avec une augmentation du durcissement structural. Le deuxième phénomène est la conservation de la forte densité de dislocations caractéristiques de l'état brut de FLLP après traitement thermique de simple revenu. En effet, le traitement thermique a lieu à une température qui ne permet qu'une restauration partielle des dislocations et maintient les cellules de solidification en favorisant le durcissement (mécanisme de forêt de dislocations) de l'alliage. Ces conclusions sont cohérentes avec la relativement faible conductivité électrique ($41,6\text{ MS.m}^{-1}$) de ce CuCrZr, s'expliquant également par la forte présence de dislocations dans l'alliage après traitement thermique de simple revenu.

Perspectives

Etude de la poudre de CuCrZr

Les travaux réalisés sur les traitements thermiques appliqués à la poudre n'ont pas pu être poursuivis jusqu'à l'étude des pièces réalisées en FLLP. Il reste à quantifier le gain potentiel en énergie volumique appliquée lors de la fabrication pour obtenir une pièce dense, en fonction des épaisseurs de couches d'oxydes de cuivre. Dans ce cas, la poudre traitée sous hydrogène, exempte de couches d'oxydes de cuivre, peut servir de référence. Il serait également intéressant de vérifier le lien entre quantité d'oxygène à la surface des particules de poudres, notamment pour la poudre oxydée, et présence d'oxygène dans les pièces finales. Il serait alors possible d'évaluer l'impact de cette concentration en oxygène (qui peut aller jusqu'à 1000 - 2000 ppm pour des poudres fortement oxydées), sur les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des pièces obtenues.

Les analyses des micro-précipités ont montré un lien entre utilisation de la poudre de TLS et présence d'aiguilles micrométriques de $\text{Cu}_x\text{Cr}_y\text{Zr}_z$ et de précipités d'oxydes de Zr. Des analyses AES (*Auger Electron Spectroscopy*) par coupes FIB in-situ de la poudre sont en cours de réalisation pour déterminer si de tels oxydes ont pu être formés lors de l'atomisation à l'intérieur des particules de poudre.

Mise en œuvre du CuCrZr en FLLP et microstructure

Un travail plus fin sur la recherche de paramètres permettrait de maximiser la densité des pièces

obtenues sur la FS271. Il serait également intéressant de mieux comprendre les liens entre paramètres utilisés et microstructures obtenues. On peut par exemple se poser les questions suivantes :

- Quel est le paramètre le plus influant sur la taille des cellules de solidification et donc de la densité de dislocations présent dans les pièces ?
- Est-il possible de déterminer des paramètres permettant d'obtenir une densité de dislocations suffisante dans le matériau pour permettre à ce dernier de recristalliser entièrement après un traitement thermique complet ?

Lien entre propriétés mécaniques, thermiques, électriques et microstructures

Le CuCrZr à l'état brut de fabrication présente une quantité très importante de Cr à l'état de solution solide sursaturée (0,78 m%) grâce à la FLLP qui fait intervenir des vitesses de refroidissement extrêmes rapides. Il pourrait être intéressant d'étudier des CuCrZr plus fortement chargés en Cr afin d'évaluer la limite de solubilité du Cr dans la matrice de cuivre. Une étude plus approfondie sur le traitement thermique de simple revenu permettrait également de déterminer le pic de ce traitement en fonction des concentrations de Cr envisagées. Finalement, une étude des précipités de Cr ainsi formés sur des échantillons testés en traction permettrait de conclure quant au mécanisme de durcissement structural à l'œuvre sur ce CuCrZr (par contournement ou par cisaillement des précipités).

Annexes

Annexe 1	Références bibliographiques pour l'étude du comportement mécanique, électrique et thermique	212
Annexe 2	Certificat matière de la poudre de CuCrZr fournie par TLS	216
Annexe 3	Certificat matière du CuCrZr forgé	219
Annexe 4	Modes opératoires	220
Annexe 5	Jeux de paramètres FS271	222
Annexe 6	Références bibliographiques concernant la position des pics XPS	226
Annexe 7	Microstructures	230
Annexe 8	Courbes de traction	236

Annexe 1 Références bibliographiques pour l'étude du comportement mécanique, électrique et thermique

N°	Référence	Etat	Composition chimique [m%]	Traitement thermique
M1	[Ozgowicz 2008]	Forgé laminé	Cu-0,88Cr-0,19Zr	950°C/1h, trempe à l'eau
M2	[Ivanov 2002]	Forgé	Cu-0,96Cr-0,067Zr	950°C/30min, trempe à l'eau
M3				950°C/30min, trempe à l'eau, 480°C/3h
M4	[Batra 2001]	Forgé laminé à froid	Cu-1Cr-0,1Zr	1000°C/1h, trempe à l'eau
M5				1000°C/1h, trempe à l'eau, 480°C/5h
M6	[Gillia 2009]	Forgé (Elbrodur G)	Cu-0,62Cr-0,10Zr	980°C/2h, trempe à l'eau, 480°C/2h
M7	[Holzwarth 2000]	Forgé laminé à froid	Cu-0,75Cr-0,105Zr	970°C/20min, trempe à l'eau, 475°C/3h
M8	[Frayssines 2014]	Forgé + simulation CIC 1040°C/2h	NC	980°C/1h, trempe à l'eau, 580°C/2h
M9		CIC à partir de poudre	Cu-0,76Cr-0,091Zr	980°C/1h, trempe à l'eau, 580°C/2h
M10	[Wallis 2019]	FLLP	NC	Brut de fabrication
M11				950°C/15min, trempe à l'eau, 450°C/2h
M12				450°C/2h
M13				580°C/5h
M14	[Jahns 2020]	FLLP	Cu-0,71Cr-0,12Zr	Brut de fabrication
M15				480°C/4h
M16	[Buchmayr 2017]	FLLP	NC	Brut de fabrication
M17				980°C/30min, trempe à l'eau, 450°C/2h
M18	[Guan 2019]	FLLP	Cu-(0,5-0,7)Cr-(0,06-0,15)Zr	500°C/1h
M19				550°C/1h
M20	[Ma 2020]	FLLP	Cu-0,66Cr-0,43Zr	Brut de fabrication

Tableau A1.1 : Références bibliographiques utilisées pour comparer les propriétés mécaniques de CuCrZr FLLP, forgé et CIC (NC = non communiqué).

N°	Références	Etat	Composition chimique [wt%]	Traitement thermique
E1	[Ivanov 2002]	Forgé	Cu-0,96Cr-0,067Zr	950°C/30min, trempe à l'eau
E2				950°C/30min, trempe à l'eau, 480°C/3h
E3	[Watanabe 2008]	Forgé laminé à froid	Cu-0,5Cr-0,03Zr	1000°C/2h, trempe à l'eau, 500°C/17min
E4			Cu-0,5Cr-0,15Zr	
E5	[Ipek 2014]	Fritté	Cu-1,5Cr-0,5Zr	1000°C/15min, trempe à l'eau, 500°C/6h
E6	[Saglam 2011]	Forgé	Cu-0,65Cr-0,07Zr	920°C/1h, trempe à l'eau, 500°C/3h
E7	[Jahns 2020]	FLLP	Cu-0,71Cr-0,12Zr	Brut de fabrication
E8				480°C/4h
E9	[Guan 2019]	FLLP	Cu-(0,5-0,7)Cr-(0,06-0,15)Zr	500°C/1h
E10				550°C/1h

Tableau A1.2 : Références bibliographiques utilisées pour comparer les propriétés électriques de CuCrZr FLLP, forgé et CIC

N°	Référence	Etat	Composition chimique [wt%]	Traitement thermique
T1	[Merola 2002]	Forgé (Elbrodur)	CuCrZr	970°C/20min, trempe à l'eau, 500°C/2h
T2	[Pintsuk 2010]	Forgé	Cu-0,8Cr-0,08Zr	970°C/20min, trempe à l'eau 475°C/2h
T3	[Buchmayr 2017]	FLLP	NC	Brut de fabrication
T4				980°C/30min, trempe à l'eau, 450°C/2h
T5	[Wallis 2019]	FLLP	NC	Brut de fabrication
T6				950°C/15min, trempe à l'eau, 450°C/2h
T7				450°C/2h
T8				580°C/5h
T9	[Copper Alliance 1992]	Forgé	Cu-a1	Recuit

Tableau A1.3 : Références bibliographiques utilisées pour comparer les propriétés thermiques de CuCrZr FLLP, forgé et CIC

Références

- BATRA, I.S., DEY, G.K., KULKARNI, U.D. et BANERJEE, S., 2001. Microstructure and properties of a Cu–Cr–Zr alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 299, n° 2, pp. 91-100. DOI 10.1016/S0022-3115(01)00691-2.
- BUCHMAYR, Bruno, PANZL, Gerhard, WALZL, Alexander et WALLIS, Christopher, 2017. Laser Powder Bed Fusion – Materials Issues and Optimized Processing Parameters for Tool steels, AlSiMg- and CuCrZr-Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19, n° 4, pp. n/a-n/a. DOI 10.1002/adem.201600667. container-title: Advanced Engineering Materials
- COPPER ALLIANCE, 1992. *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*. Variance conseil 1992. Centre d'Information du Cuivre Laitons et Alliages. ISBN B000X6AFKQ.
- FRAYSSINES, P.-E., GENTZBITTEL, J.-M., GUILLOUD, A., BUCCI, P., SOREAU, T., FRANCOIS, N., PRIMAUX, F., HEIKKINEN, S., F ZACCHIA, EATON, R., BARABASH, V. et MITTEAU, R., 2014. CuCrZr alloy microstructure and mechanical properties after hot isostatic pressing bonding cycles. *Physica Scripta*. 2014. Vol. 2014, n° T159, pp. 014018. DOI 10.1088/0031-8949/2014/T159/014018.
- GILLIA, Olivier, BRIOTTET, Laurent, CHU, Isabelle, LEMOINE, Patrick, RIGAL, Emmanuel et PEACOCK, Alan, 2009. Characterization of CuCrZr and CuCrZr/SS joint strength for different blanket components manufacturing conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 386-388, pp. 830-833. DOI 10.1016/j.jnucmat.2008.12.244.
- GUAN, Pengfei, CHEN, Xiaohong, LIU, Ping, SUN, Fujia, ZHU, Chengbao, ZHOU, Honglei, FU, Shaoli, WU, Zhengpeng et ZHU, Yanbo, 2019. Effect of selective laser melting process parameters and aging heat treatment on properties of CuCrZr alloy. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, n° 11, pp. 1165c1. DOI 10.1088/2053-1591/ab4e2f. container-title: Materials Research Express
- HOLZWARTH, Uwe et STAMM, Hermann, 2000. The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 279, n° 1, pp. 31-45. DOI 10.1016/S0022-3115(99)00285-8. container-title: Journal of Nuclear Materials
- IPEK, Mediha, 2014. The effect of aging parameters on properties of PM Cu-Cr-Zr alloy. In : *Metal 2014*. Brno, Czech Republic. 2014. pp. 6.
- IVANOV, A.D., NIKOLAEV, A.K., KALININ, G.M. et RODIN, M.E., 2002. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 673-676. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01110-8.
- JAHNS, Katrin, BAPPERT, Robin, BÖHLKE, Peter et KRUPP, Ulrich, 2020. Additive manufacturing of CuCr1Zr by development of a gas atomization and laser powder bed fusion routine. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2020. Vol. 107, n° 5-6, pp. 2151-2161. DOI 10.1007/s00170-020-04941-7.
- MA, Zhibo, ZHANG, Kaifei, REN, Zhihao, ZHANG, David Z., TAO, Guibao et XU, Haisheng, 2020. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 828, pp. 154350.

DOI 10.1016/j.jallcom.2020.154350.

MEROLA, M., ORSINI, A., VISCA, E., LIBERA, S., MORESCHI, L.F., STORAI, S., PANELLA, B., CAMPAGNOLI, E., RUSCICA, G. et BOSCO, C., 2002. Influence of the manufacturing heat cycles on the CuCrZr properties. *Journal of Nuclear Materials*. 2002. Vol. 307-311, pp. 677-680. DOI 10.1016/S0022-3115(02)01186-8.

OZGOWICZ, W, KALINOWSKA-OZGOWICZ, E et GRZEGORCZYK, B, 2008. The influence of the temperature of tensile test on the structure and plastic properties of copper alloy type CuCr1Zr. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2008. Vol. 29, n° 2, pp. 4.

PINTSUK, G., BLUMM, J., HOHENAUER, W., HULA, R. C., KOPPITZ, T., LINDIG, S., PITZER, D., ROHDE, M., SCHODERBÖCK, P., SCHUBERT, T., TIETZ, F. et WOUTERS, O., 2010. Interlaboratory Test on Thermophysical Properties of the ITER Grade Heat Sink Material Copper–Chromium–Zirconium. *International Journal of Thermophysics*. 2010. Vol. 31, n° 11-12, pp. 2147-2158. DOI 10.1007/s10765-010-0857-y.

SAGLAM, Ibrahim, OZYUREK, Dursun et CETINKAYA, Kerim, 2011. Effect of ageing treatment on wear properties and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy. *Bulletin of Materials Science*. 2011. Vol. 34, n° 7, pp. 1465-1470.

WALLIS, Christopher et BUCHMAYR, Bruno, 2019. Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 744, pp. 215-223. DOI 10.1016/j.msea.2018.12.017. container-title: Materials Science and Engineering: A

WATANABE, Chihiro, MONZEN, Ryoichi et TAZAKI, Kazue, 2008. Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag. *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43, n° 3, pp. 813-819. DOI 10.1007/s10853-007-2159-8.

Annexe 2 Certificat matière de la poudre de CuCrZr fournie par TLS



Werkzeugnis 3.1 nach EN 10204

Test report 3.1 acc. to EN 10204

TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG PF 1328 D-06733 Bitterfeld-Wolfen

Besteller: CEA / Grenoble
 Purchaser: FRANCE

Bestell-Nr.: 4000774786-
 Order No.: P7N5C

Auftrags-Nr.: 90001049
 Order No.:



TLS Technik GmbH & Co.
 Spezialpulver KG
 Postfach 1328
 D-06733 Bitterfeld-Wolfen
 OT Bitterfeld, PC-Straße 5
 D-06749 Bitterfeld-Wolfen
 Telefon: +49 (0)3493-72306
 Fax: +49 (0)3493-72470
 E-Mail: info@tls-technik.de
 Internet: www.tls-technik.de

Abmessung: 10 - 45 µm
 Dimension:

Werkstoff: CuCr1Zr
 Quality:

Lieferbedingungen, Vorschriften:
 Terms of Deliveries, Spec.

Lieferzustand: Partikel sphärisch
 Condition of Delivery: Particle spherical

Sieve Analysis, RETSCH AS 200 Control G

Particle Size (µm)	%	%
> 63	0	100
> 53	0	100
45 - 53	8	100
< 45	92	92

Lieferschein	Charge	Anzahl	Korngröße - CILAS 990L	ATTACHED NO.	3206 (2736)
delivery note	Cast Nr.	Quantity	Grain size - CILAS 990 L		
LS 80002182	0194/4	150,00 kg		D10	11,39 µm
				D50	31,23 µm
				D90	48,14 µm

Produktionsdatum:

Date of Production : 07.12.2017

Chemische Zusammensetzung (ICP-OES / TGHE*) Chem. Composition of Cast

Probe	Charge					
		Lot Nr.	Cu	Cr	Zr	O*
		0194/4	%	%	%	%
Sollwerte/ Norm val.			bal	0,5 - 1,2	0,03 - 0,3	
Istwert/ actual val.			bal	0,742	0,097	0,0139

Sollwerte/ Norm val.

Istwert/ actual val.

Bemerkung: Es wird bestätigt, dass die Lieferung den Vereinbarungen bei der Bestellung entspricht.

Remarks: We hereby certify that the material described above has been tested and complies with the terms of the order.

Datum: 07.03.2018

Date:

Unterschrift:

signature:

Seite: 1-1

Page:

Registergericht Stendal HRA 10581
 pers. haft. Gesellschafter:
 TLS Metal Powder GmbH
 Geschäftsführer: Christiane Ludwig
 Ust-Nr.: 116/114/41187
 VAT-ID-No.: DE 174579377

Commerzbank Dessau
 IBAN:
 DE06 8104 0000 0509 5559 00
 BIC: COBADEFF811

Kreissparkasse Anhalt-Bitterfeld
 IBAN:
 DE45 8005 3722 0030 0165 80
 BIC: NOLADE21BTF

Postbank Leipzig
 IBAN:
 DE53 8601 0090 0083 4259 04
 BIC: PBNKDEFF



Korngrößenmessung CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V-0194/4 Produkt : CuCr1Zr Kunde : CEA Kommentar : 10 - 45 µm Flüssigkeit : Wasser Dispergiermittel : Benutzer 1 : TLS Firma : TLS Technik Ort : Bitterfeld Datum : 22.02.2018 Zeit : 12:15:47 Messung Nummer : 3206 (2736) Database name : CilasDB1	Ultraschall : 60 s (+M.) Obscuration : 12 % Durchmesser 10% : 11.39 µm Durchmesser 50% : 31.23 µm Durchmesser 90% : 48.14 µm Fraunhofer Dichte/Formfaktor : ----- Spez. Oberfläche : ----- Verdünnung : Nein / Nein Mess./Spülz. : 20s/20s/9 SOP name : TLS
---	---

	Standarddurchmesser										in volume / Durchgang									
x	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10
Q3	0.51	1.13	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	0.51	1.13	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
q3	0.04	0.17	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.17	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	3.00	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	3.00
Q3	1.44	1.44	1.44	1.45	1.49	1.53	1.59	1.66	1.74	1.92	1.44	1.44	1.44	1.45	1.49	1.53	1.59	1.66	1.74	1.92
q3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.07	0.09	0.11	0.14	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.04	0.07	0.09	0.11	0.14
x	3.20	3.60	4.00	4.30	4.60	5.00	5.60	6.00	6.50	7.00	3.20	3.60	4.00	4.30	4.60	5.00	5.60	6.00	6.50	7.00
Q3	2.01	2.21	2.42	2.58	2.74	2.96	3.33	3.60	3.96	4.38	2.01	2.21	2.42	2.58	2.74	2.96	3.33	3.60	3.96	4.38
q3	0.16	0.19	0.23	0.25	0.27	0.30	0.37	0.44	0.51	0.64	0.16	0.19	0.23	0.25	0.27	0.30	0.37	0.44	0.51	0.64
x	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	17.00	20.00	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	17.00	20.00
Q3	5.36	6.58	7.94	9.39	10.90	12.44	13.99	15.56	18.72	23.76	5.36	6.58	7.94	9.39	10.90	12.44	13.99	15.56	18.72	23.76
q3	0.83	1.17	1.46	1.72	1.97	2.18	2.37	2.58	2.86	3.51	0.83	1.17	1.46	1.72	1.97	2.18	2.37	2.58	2.86	3.51
x	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	40.00	45.00	50.00	56.00	63.00	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	40.00	45.00	50.00	56.00	63.00
Q3	27.51	33.94	41.24	51.95	62.92	73.30	84.47	93.10	100.00	100.00	27.51	33.94	41.24	51.95	62.92	73.30	84.47	93.10	100.00	100.00
q3	4.46	5.70	7.29	9.08	10.55	11.16	10.74	9.28	6.90	0.00	4.46	5.70	7.29	9.08	10.55	11.16	10.74	9.28	6.90	0.00
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	100.0	112.0	140.0	160.0	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	100.0	112.0	140.0	160.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	180.0	200.0	224.0	250.0	280.0	315.0	355.0	400.0	450.0	500.0	180.0	200.0	224.0	250.0	280.0	315.0	355.0	400.0	450.0	500.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



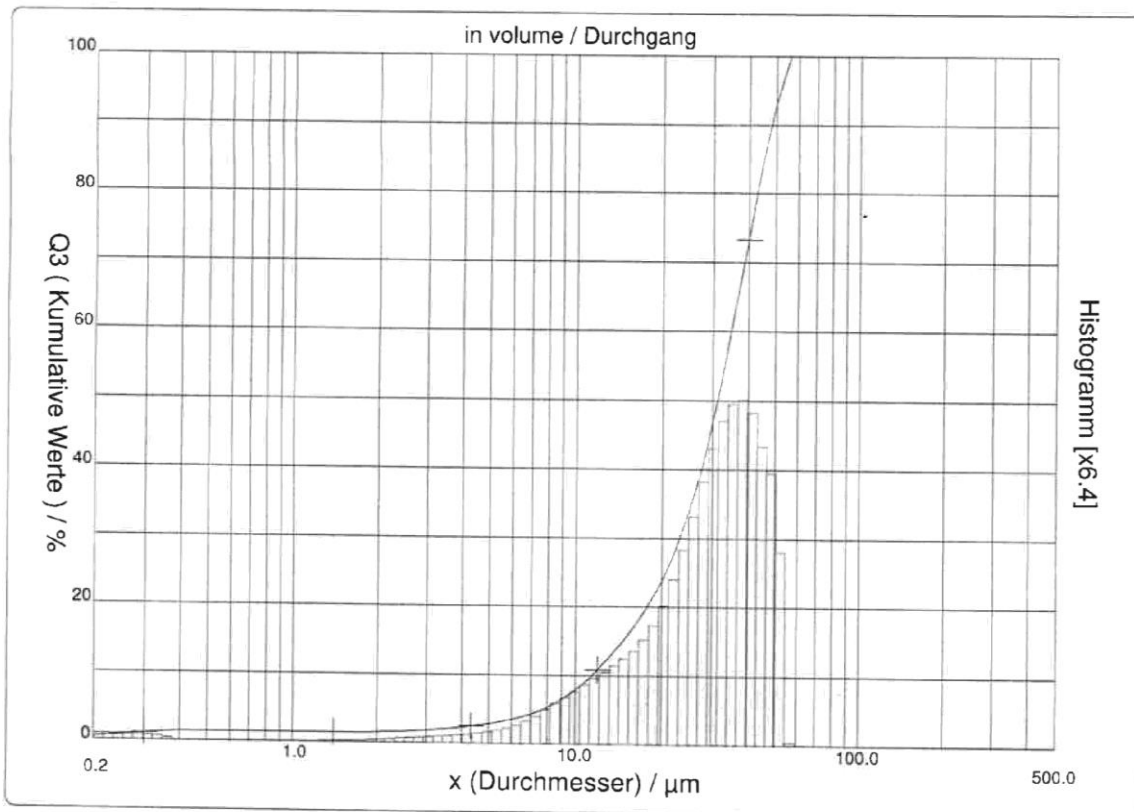
Korngrößenmessung CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V-0194/4 Produkt : CuCr1Zr Kunde : CEA Kommentar : 10 - 45 µm Flüssigkeit : Wasser Dispergiermittel : Benutzer 1 : TLS Firma : TLS Technik Ort : Bitterfeld Datum : 22.02.2018 Zeit : 12:15:47 Messung Nummer : 3206 (2736) Database name : CilasDB1	Ultraschall : 60 s (+M.) Obscuration : 12 % Durchmesser 10% : 11.39 µm Durchmesser 50% : 31.23 µm Durchmesser 90% : 48.14 µm Fraunhofer : Dichte/Formfaktor : ----- Spez. Oberfläche : ----- Verdünnung : Nein / Nein Mess./Spülz. : 20s/20s/9 SOP name : TLS
---	---

Benutzerdefinierte Durchmesser						in volume / Durchgang				
x	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	60.00	65.00
Q3	23.76	33.94	46.51	60.21	73.30	84.47	93.10	99.38	100.00	100.00
x	70.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	105.0	110.0	115.0
Q3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



S/N : 3066 Ref : 2.r315.m0.88A1818/5.00/3206/m107.4.5.10.1Fh.20.5.10.1Bh/Q-0.0.0.0//600.0.10.g1.2.9.10.1.10.P4500.1.10.N.0/V 9.40/635

Annexe 4 Modes opératoires

Préparation des échantillons de poudres

La préparation des échantillons de poudre de CuCrZr se passe comme suit pour les analyses ICP/IGA et pycnométrie hélium :

Un bidon de poudre de CuCrZr est placé en boîte à gants sous argon, il est mélangé à la main pendant une minute par des mouvements en « 8 ». Puis une petite quantité de poudre est prélevée (entre 5 et 15 g) sur le dessus de la poudre et placée dans un contenant en inox hermétique. La poudre est analysée immédiatement après.

Mesure de la masse volumique de la poudre par pycnométrie hélium

Le volume de la cellule utilisé est de 1 cm^3 ; le volume de l'échantillon remplit au minimum les deux tiers de la cellule. Cent mesures sont réalisées, selon la procédure du laboratoire, afin de déterminer la valeur moyenne et son écart-type.

Analyse de la distribution granulométrique par diffraction laser

L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des microbilles de verre calibrées. Un blanc est réalisé au début de chaque mesure avec une fente de diffraction, permettant de contrôler les longueurs d'ondes et le niveau de bruit dû à de potentielles pollutions ou défauts sur les parois en verre de la cellule. Une analyse correspond à une série de 5 mesures par échantillon. Les échantillons sont prélevés en boîte à gants après un mélange manuel d'une minute du bidon de poudre par des mouvements en « 8 ». Ils sont placés dans un contenant en plastique non hermétique. Une fois sortie de boîte à gants, la poudre est analysée immédiatement. La quantité de poudre introduite dans l'instrument est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$.

Analyse morpho-granulométrique de la poudre

Un volume de $7 \mu\text{m}^3$ de poudre est prélevé à l'aide d'une spatule doseuse dans un bidon de poudre préalablement mélangé puis est placé dans l'instrument. Les images des particules sont prises avec un grossissement x20, sur 5 plans focaux différents (pour avoir une projection nette des particules quelles que soient leurs tailles) et l'analyse statistique d'images est réalisée sur environ 80 000 particules.

Analyse de réflectivité optique

Une quantité de 3,5 mL de poudre est placée dans une cuve en quartz. L'échantillon de poudre est préparé en boîte à gants et prélevé dans un bidon de poudre après un mélange minutieux de ce dernier puis analysé immédiatement après. En effet, l'apparition d'oxyde en surface des poudres peut altérer les résultats

Densité tapée de la poudre

Un volume de 100 mL de poudre de CuCrZr est introduit délicatement dans une burette graduée, afin de ne pas pré-tasser la poudre, et ceci, après un mélange manuel du bidon de poudre. La mesure est stable après 10 000 taps.

Mesure de l'angle d'avalanche

La quantité de poudre introduite dans le tambour est de 15 mL. Le tambour a un diamètre interne de 50 mm et une largeur interne de 18 mm. La paroi du tambour est recouverte de toile émeri P240. La vitesse de rotation du tambour est réglée sur 0,3 tours par minute pendant la mesure, afin d'avoir un temps suffisant entre deux avalanches, quelle que soit la poudre étudiée. Un temps de rotation sans faire de mesure de 60s est appliqué avant le début de l'analyse pour s'affranchir d'un tassement potentiel de la poudre lors de la préparation du tambour. 150 avalanches seront enregistrées par mesure. La fréquence d'acquisition retenue pour nos mesures est de 30 images par seconde.

Masse volumique par poussée d'Archimède

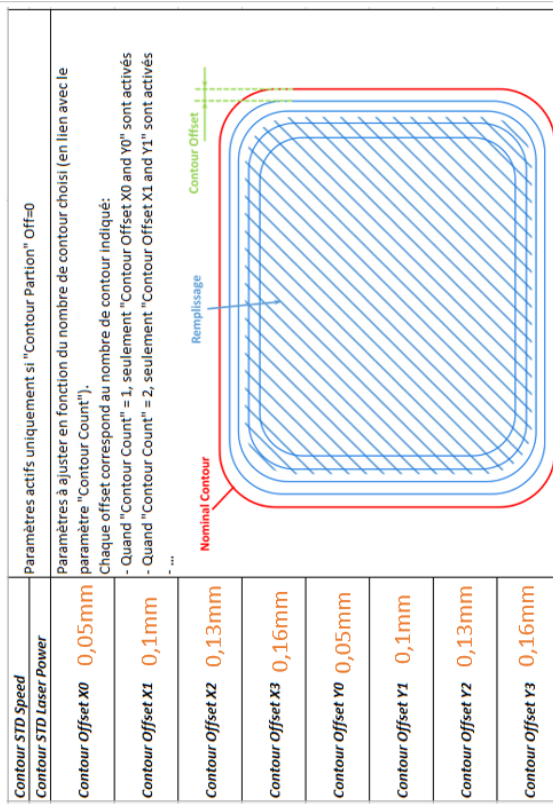
La masse volumique du liquide est contrôlée par la mesure régulière de la masse d'un quartz étalon (toutes les 20 min environ). Le liquide est mis en place une heure avant la mesure pour qu'il soit à température ambiante. Afin de s'assurer que l'éthanol pénètre bien dans les pores ouverts, les échantillons sont placés sous vide pendant 10 min, immergés dans l'éthanol anhydre, placés de nouveau sous vide 10 à 20 min. Un léger vide est réalisé avec une pompe primaire à palette.

Annexe 5 Jeux de paramètres FS271

- Contours: Paramètres en périphérie des pièces
 - Count= 1
 - Partion= Off
 - Upskin= 500mm/s – 140W
 - Downskin= 800mm/s – 140W
 - STD= 500mm/s – 140W

Paramètres utilisés pour CuCrZr

Contour Count	Nombre de contour réalisé sur les pièces avec possibilité d'un offset entre chaque - 0 = Off: Tous les contours sont réalisés avec les paramètres standards ci-dessous (Contour STD Speed / Laser Power) - 1 = On: les contours sont ajustés selon les 4 paramètres ci-dessous (Contour Upskin / Downskin Speed / Laser Power)	Paramètres actifs uniquement si "Contour Partion" On=1
Contour Partion On/Off		
Contour Upskin Speed		
Contour Upskin Laser Power		
Contour Downskin Speed		
Contour Downskin Laser Power		
Contour STD Speed		
Contour STD Laser Power		
Contour Offset X0	0,05mm	
Contour Offset X1	0,1mm	
Contour Offset X2	0,13mm	
Contour Offset X3	0,16mm	
Contour Offset Y0	0,05mm	
Contour Offset Y1	0,1mm	
Contour Offset Y2	0,13mm	
Contour Offset Y3	0,16mm	



● Remplissage : Paramètres au cœur des pièces

Fill Scan Count	Nombre de scan par couche (sur une même couche)	1
Fill Offset X	Offset entre le contour et le bord du remplissage	0,045 mm
Fill Offset Y		
Fill Rotate Angle	Angle entre les couches (de N à N+1)	90°
Fill Laser Power	Puissance laser des couches de remplissage	480 W
Fill Speed	Vitesse laser des couches de remplissage	700 mm/s
Fill Distance	Espacement entre de ligne du laser dans la couche de remplissage (Hatching)	0,100 mm

● Remplissage : Stratégies

Partion On/Off	<p>- Off=0 : la pièce est scannée en 1 passage</p> <p>- On=1 : la pièce est scannée en plusieurs passages décalés</p>	1
Stripe Width	<p>Actifs si "Partion"=1</p> <p>Recouvrement</p> <p>Hatching</p> <p>Largeur de bande</p>	10 mm
Stripe Overlap		0,07 mm
Stripe Fill Distance		0,09 mm

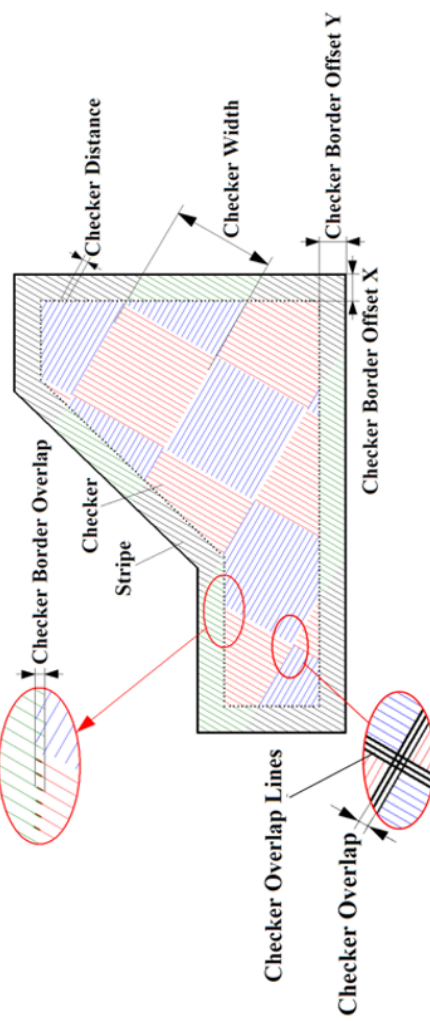
● Paramètres utilisés pour CuCrZr

1	10 mm	0,07 mm	0,09 mm
---	-------	---------	---------

- Remplissage : Stratégies (suite)

Paramètres utilisés pour CuCrZr

Checker Start Height	0	Couche de démarrage du Checker
Checker End Height	0	Couche de fin du checker
Checker Width X	20 mm	Dimensions X/Y du checker
Checker Width Y		
Checker Overlap	0,05 mm	Recouvrement entre les zones du checker
Checker Overlap Line Count	3	Nombre de passage laser sur les zones de recouvrement du checker
Checker Border Offset X		
Checker Border Offset Y	3 mm	Ecart entre le contour et le bord du checker. Zones scannées normalement (avec les paramètres "Stripe")
Checker Border Overlap	0,05 mm	Recouvrement entre les zones du checker et la bordure
Checker Skip Layer	0	- 0= Scan de toutes les couches en checker - 1= Scan 1 couche en checker et 1 couche en standard ("stripe")
Checker Distance	0,09 mm	Distance entre 2 lignes du laser (Hatching du checker)



- Dernière couche : Paramètres de lasage de la dernière couche

<i>Upper Surface Fill Count</i>	Nombre de scan sur la dernière couche	Paramètres pour la surface supérieur des pièces (dernière couche scannée) =Amélioration de l'état de surface des pièces
<i>Upper Surface Laser Power</i>	Puissance laser sur la dernière couche	
<i>Upper Surface Speed</i>	Vitesse laser sur la dernière couche	
<i>Upper Surface Distance</i>	Hatching sur la dernière couche	

2
225 W
800 mm/s
0,09 mm

Paramètres utilisés pour CuCrZr

- Première couche : Paramètres de lasage de la Première couche

<i>Down Surface Count</i>	Nombre de couche considérée comme première couche (nombre de couche scannée avec les paramètres ci-dessous et non les paramètres définis précédemment). Ex.: Permet de réduire la puissance laser quand le scan se fait sur un lit de poudre/support	Paramètres pour la surface inférieur des pièces (première(s) couche(s) scannée) =Amélioration de l'état de surface des pièces
<i>Down Surface Fill Count</i>	Nombre de scan sur la/les première(s) couche(s)	
<i>Down Surface Laser Power</i>	Puissance laser sur la/les première(s) couche(s)	
<i>Down Surface Speed</i>	Vitesse laser sur la/les première(s) couche(s)	
<i>Down Surface Distance</i>	Hatching sur la/les première(s) couche(s)	
<i>Down/Upper Surface Overlap</i>	Recouvrement laser entre les couches (la/les première(s) et la dernière)	
<i>Down/Upper Surface Min Length</i>	largeur minimum pour considérer qu'une surface est première ou dernière couche. Ex.: Valable lors de la construction de pente	

2
1
160 W
2000 mm/s
0,06 mm
0,05 mm
0,05 mm

Annexe 6 Références bibliographiques concernant la position des pics XPS

Transition Auger L₃M₄₅M₄₅	<u>Energie cinétique</u> [eV]	<u>Références</u>
Cu ₂ O	916,2 – 917,2	(Moulder, Chastain 1992) (Fleisch, Mains 1982) (Crist 2000)
CuO	917,9 – 918,1	(Moulder, Chastain 1992) (Crist 2000) (Fleisch, Mains 1982) (Vasquez 1998a)
CuCO ₃	916,3	(Moulder, Chastain 1992) (Crist 2000)
Cu	918,6 – 918,7	(Moulder, Chastain 1992) (Fleisch, Mains 1982) (Miller, Simmons 1993) (Crist 2000)
Cu(OH) ₂	916,2	(Crist 2000)

<u>Composés chimiques</u>	<u>Energie de liaison</u> [eV]	<u>Références</u>
Cu 2p_{3/2}		
Cu ₂ O	932,4 – 932,5	(Moulder, Chastain 1992) (Fleisch, Mains 1982) (Pearce et al. 2006)
CuO	933,2 – 934	(Moulder, Chastain 1992) (Crist 2000) (Fleisch, Mains 1982) (Crist 2000) (Pearce et al. 2006) (Vasquez 1998a)
CuCO ₃	934 – 935	(Moulder, Chastain 1992) (Crist 2000) (Vasquez 1998b)
Cu	932,4 – 932,7	(Moulder, Chastain 1992) (Miller, Simmons 1993) (Crist 2000) (Fleisch, Mains 1982)
Cu(OH) ₂	933,8 – 935,1	(Crist 2000) (Vasquez 1998c)

Cr 3p

Cr	42,4	(Detroye et al. 1999)
Cr ₂ O ₃	43,9 – 44,1	(Treverton, Davies 1981) (Ikemoto, Ishii, Kinoshita 1976) (Hassel et al. 1996) (Battistoni et al. 1981)
CrO ₂	43,5	(Ikemoto, Ishii, Kinoshita 1976)

Zr 3d_{5/2}

ZrO ₂	182 – 182,8	(Moulder, Chastain 1992) (Barreca et al. 2000) (Tsunekawa et al. 2005) (Morant et al. 1989) (Crist 2000)
Zr	178,3 – 178,9	(Moulder, Chastain 1992) (Morant et al. 1989) (Crist 2000)

C 1s

Carbonates métalliques	289 – 291,5	(Crist 2000)
CuCO ₃	289,1	(Vasquez 1998b)

O 1s

Cu ₂ O	530,3	(Moulder, Chastain 1992)
CuO	529,4 - 529,6	(Moulder, Chastain 1992) (Vasquez 1998a)
CuCO ₃	531,5	(Moulder, Chastain 1992)
Cu(OH ₂)	531,2	(Moulder, Chastain 1992)
Cr ₂ O ₃	530,1 – 531	(Moulder, Chastain 1992) (Hassel et al. 1996) (Battistoni et al. 1981) (Ikemoto, Ishii, Kinoshita 1976) (Biesinger et al. 2011)
ZrO ₂	530 – 530,9	(Moulder, Chastain 1992) (Barreca et al. 2000)

Références

- BARRECA, Davide, BATTISTON, Giovanni A., GERBASI, Rosalba, TONDELLO, Eugenio et ZANELLA, Pierino, 2000. Zirconium Dioxide Thin Films Characterized by XPS. *Surface Science Spectra*. octobre 2000. Vol. 7, n° 4, pp. 303-309. DOI 10.1116/1.1375573.
- BATTISTONI, C., DORMANN, J.L., FIORANI, D., PAPAARAZZO, E. et VITICOLI, S., 1981. An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of $ZnCr_xGa_{2-x}O_4$ spinel solid solutions. *Solid State Communications*. juillet 1981. Vol. 39, n° 4, pp. 581-585. DOI 10.1016/0038-1098(81)90326-4.
- BIESINGER, Mark C., PAYNE, Brad P., GROSVENOR, Andrew P., LAU, Leo W.M., GERSON, Andrea R. et SMART, Roger St.C., 2011. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*. janvier 2011. Vol. 257, n° 7, pp. 2717-2730. DOI 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- CRIST, B. Vincent, 2000. *Handbook of monochromatic XPS spectra*. Chichester ; New York : Wiley. ISBN 978-0-471-49265-8. QC482.S6 C75 2000
- DETROYE, M, RENIERS, F, BUESS-HERMAN, C et VEREECKEN, J, 1999. AES–XPS study of chromium carbides and chromium iron carbides. *Applied Surface Science*. avril 1999. Vol. 144-145, pp. 78-82. DOI 10.1016/S0169-4332(98)00769-7.
- FLEISCH, T.H. et MAINS, G.J., 1982. Reduction of copper oxides by UV radiation and atomic hydrogen studied by XPS. *Applications of Surface Science*. janvier 1982. Vol. 10, n° 1, pp. 51-62. DOI 10.1016/0378-5963(82)90134-9.
- HASSEL, M., HEMMERICH, I., KUHLENBECK, H. et FREUND, H.-J., 1996. High Resolution XPS Study of a Thin Cr_2O_3 (111) Film Grown on Cr(110). *Surface Science Spectra*. juillet 1996. Vol. 4, n° 3, pp. 246-252. DOI 10.1116/1.1247795.
- IKEMOTO, Isao, ISHII, Kikujiro et KINOSHITA, Shuichi, 1976. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of CrO_2 and Some Related Chromium Compounds. . 1976. pp. 6.
- MILLER, A. C. et SIMMONS, G. W., 1993. Copper by XPS. *Surface Science Spectra*. 1993. Vol. 2, n° 1, pp. 6.
- MORANT, C, SANZ, J M, GALAN, L, SORIANO, L et RUEDA, F, 1989. An XPS study of the interaction of Oxygen with Zirconium. *Surface Science*. 1989. N° 218, pp. 331-345.
- MOULDER, John F. et CHASTAIN, Jill (éd.), 1992. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Update. Eden Prairie, Minn : Perkin-Elmer Corporation. ISBN 978-0-9627026-2-4.
- PEARCE, C.I., PATTRICK, R.A.D., VAUGHAN, D.J., HENDERSON, C.M.B. et VAN DER LAAN, G., 2006. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. septembre 2006. Vol. 70, n° 18, pp. 4635-4642. DOI 10.1016/j.gca.2006.05.017.
- TREVERTON, J. A. et DAVIES, N. C., 1981. XPS studies of a ferricyanide accelerated chromate paint pretreatment film on an aluminium surface. *Surface and Interface Analysis*. octobre 1981. Vol. 3,

n° 5, pp. 194-200. DOI 10.1002/sia.740030503.

TSUNEKAWA, S., ASAMI, K., ITO, S., YASHIMA, M. et SUGIMOTO, T., 2005. XPS study of the phase transition in pure zirconium oxide nanocrystallites. *Applied Surface Science*. décembre 2005. Vol. 252, n° 5, pp. 1651-1656. DOI 10.1016/j.apsusc.2005.03.183.

VASQUEZ, R. P., 1998a. CuO by XPS. *Surface Science Spectra*. octobre 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 262-266. DOI 10.1116/1.1247882.

VASQUEZ, R. P., 1998b. CuCO₃ by XPS. *Surface Science Spectra*. octobre 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 273-278. DOI 10.1116/1.1247884.

VASQUEZ, R. P., 1998c. Cu(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*. octobre 1998. Vol. 5, n° 4, pp. 267-272. DOI 10.1116/1.1247883.

Annexe 7 Microstructures

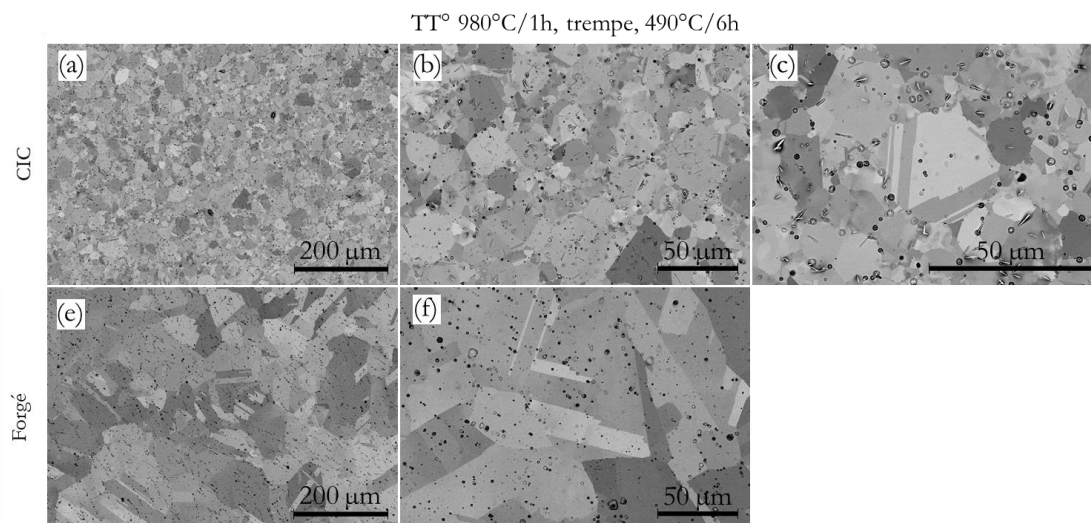


Figure A7.1 : Images MEB des échantillons (a à c) CIC et (e et f) forgé

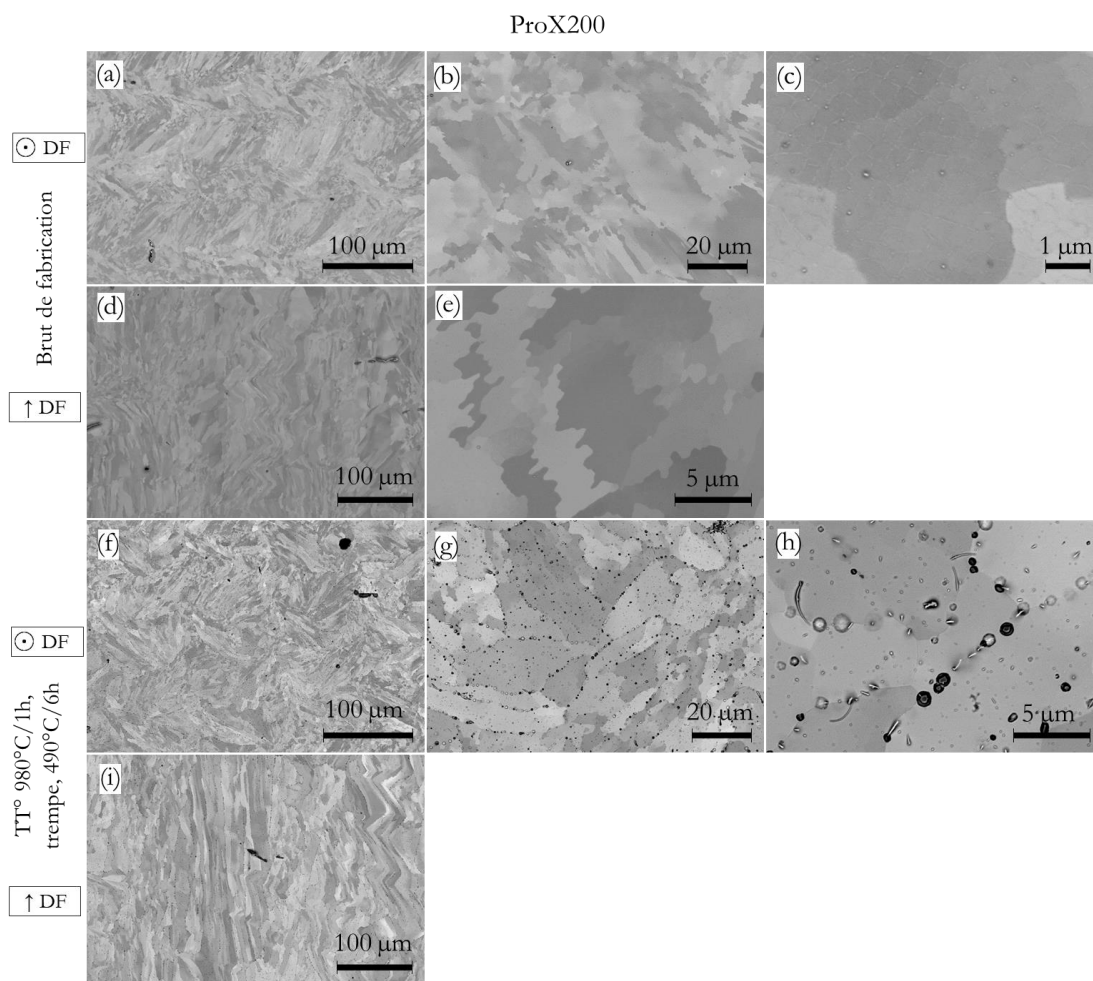


Figure A7.2 : Images MEB des échantillons ProX200 (a à e) brut de fabrication et (f à i) après traitement thermique complet, (a à c et f à h) perpendiculairement au sens de fabrication et (d, e, i) dans le sens de fabrication

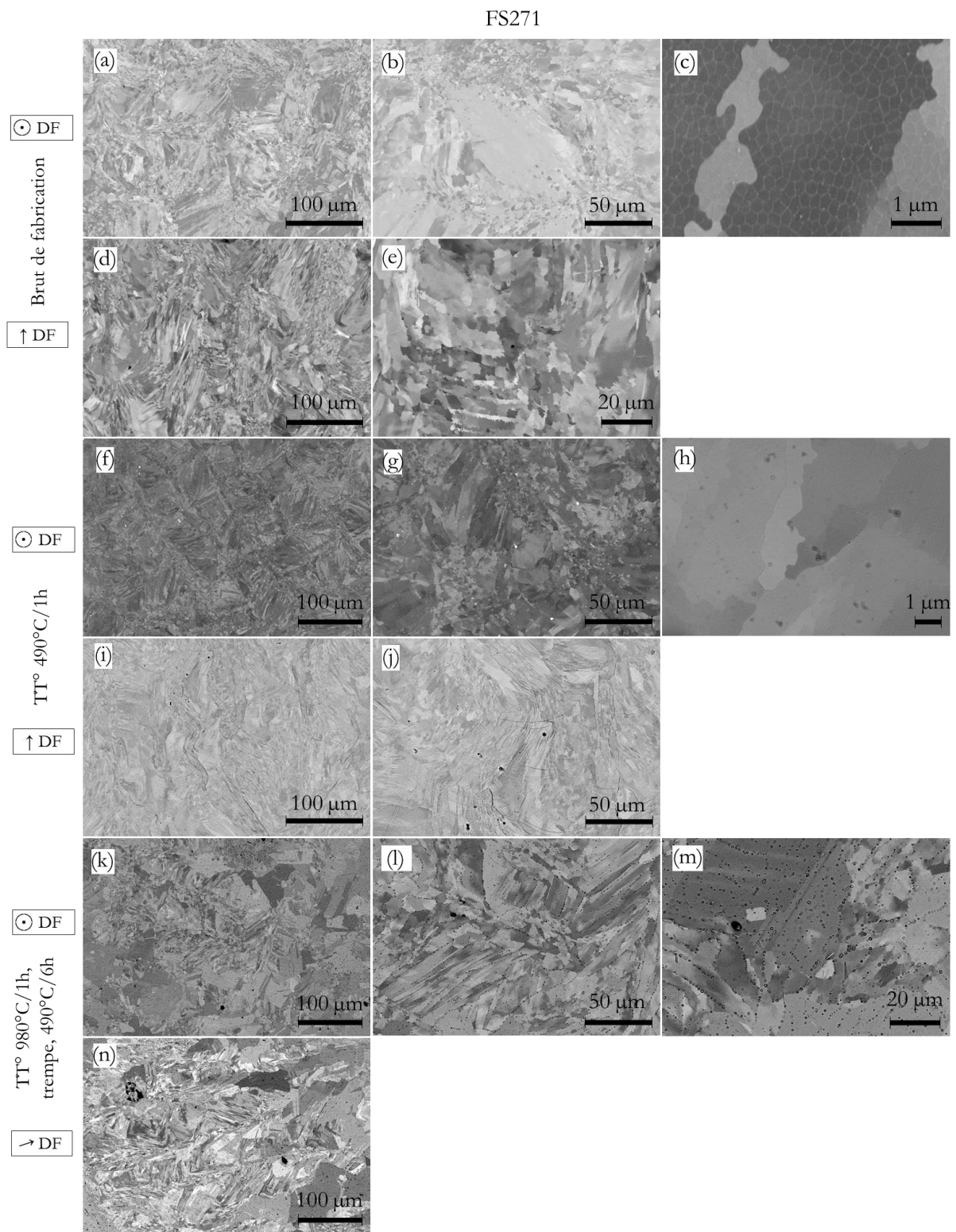


Figure A7.3 : Images MEB des échantillons FS271 (a à e) brut de fabrication, (f à j) après un traitement thermique de simple revenu et (k à n) après traitement thermique complet, (a à c, f à h et k à m) dans le plan \odot DF et (d, e, i, j et n) dans la plan \uparrow DF.

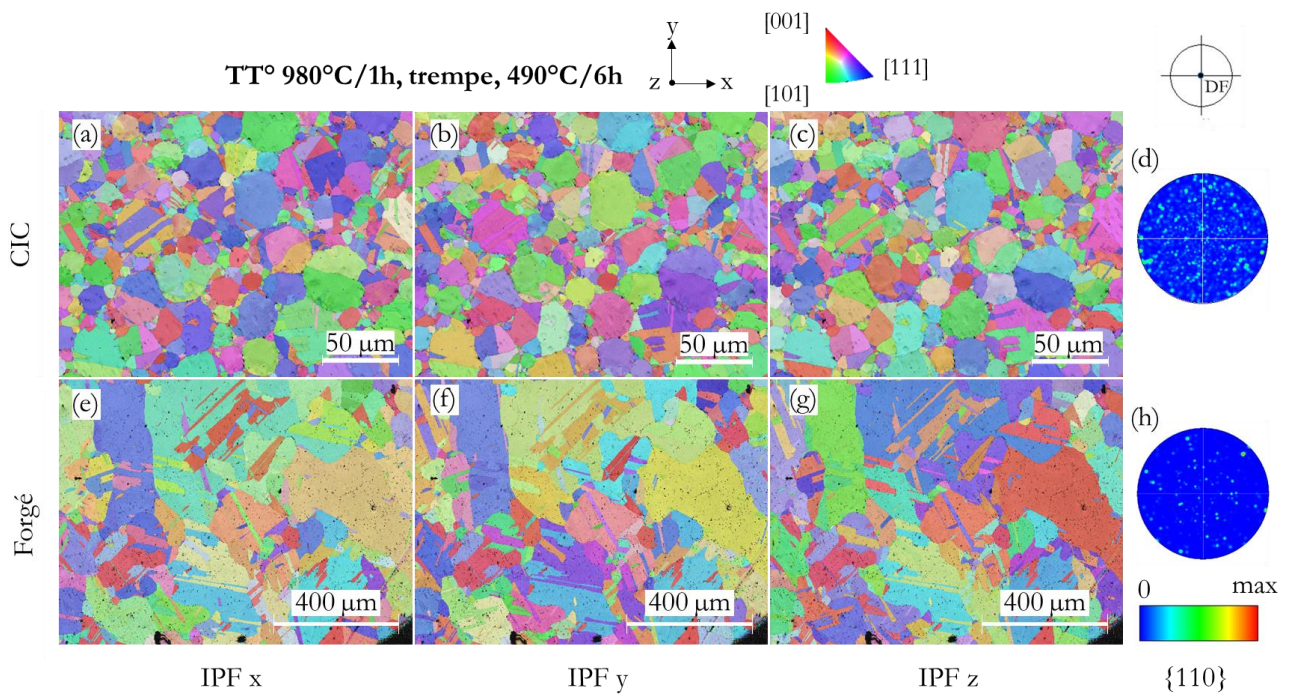


Figure A7.4 : Cartographies IPF x, y et z des échantillons (a à c) forgé et (e à g) CIC et (d et h) leurs figures de pôles {110}.

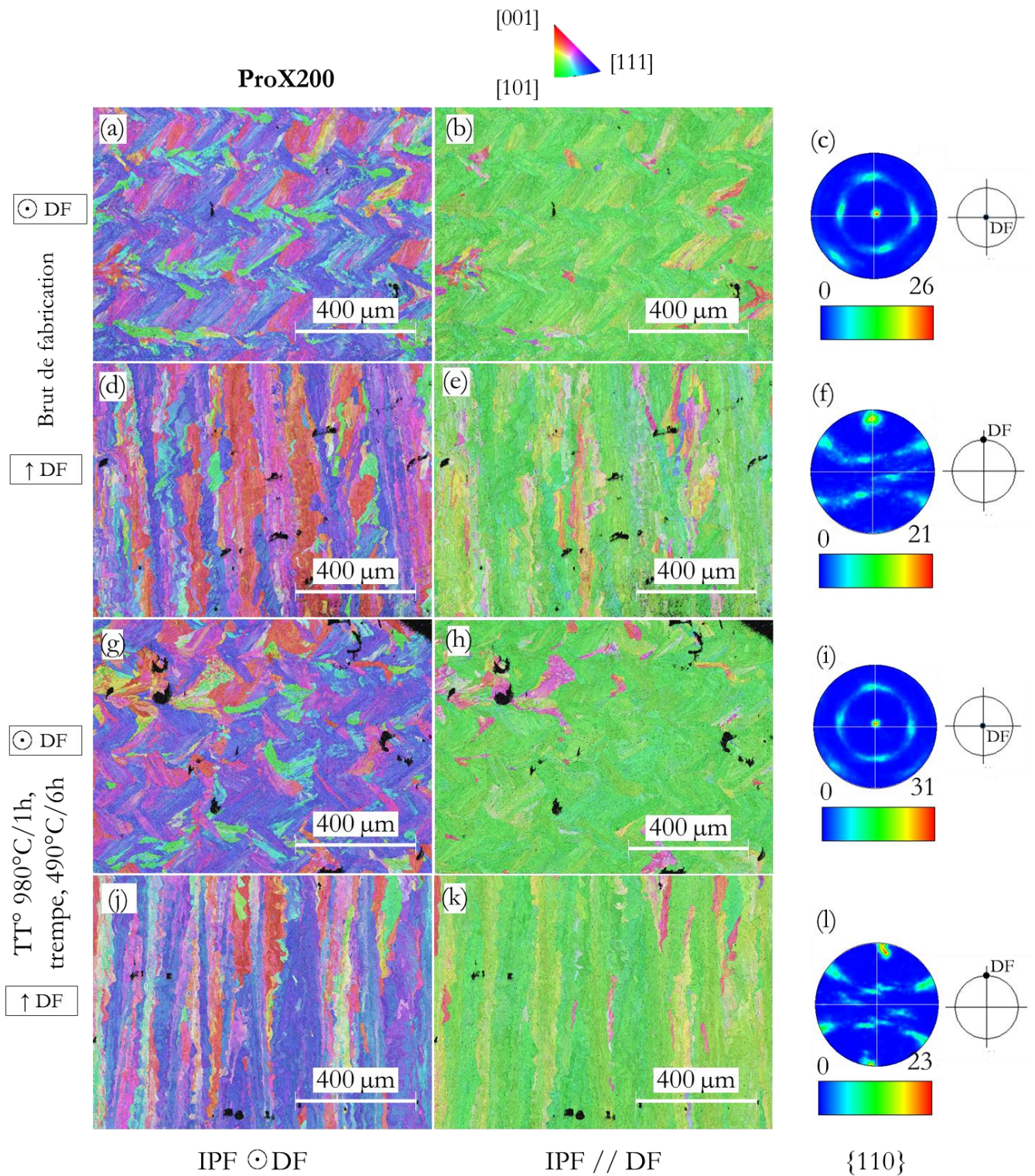


Figure A7.5 : (a, d, g, j) Cartographies IPF \odot DF et (b, e, h, k) //DF des échantillons ProX200 (a à e) brut de fabrication, (g à k) après traitement thermique complet, (a, b, g, h) dans le plan \odot DF et (d, e, j, k) dans le plan \uparrow DF et (c, f, i, l) leurs figures de pôles {110}.

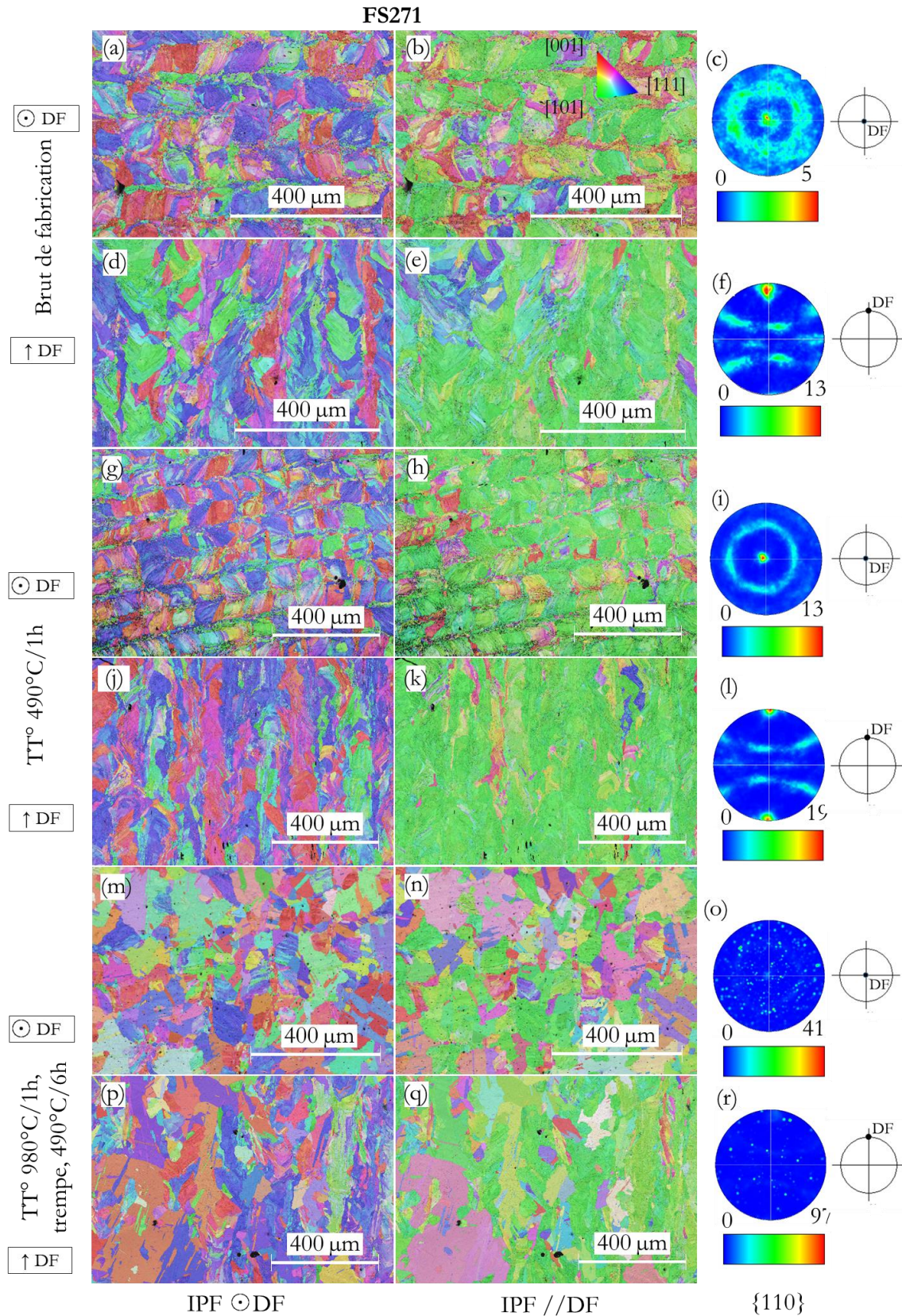


Figure A7.6 : (a, d, g, j, m, p) Cartographies IPF \odot DF et (b, e, h, k, n, q) IPF //DF (a à e) brut de fabrication, (g à k) après traitement thermique de simple revenu, (m à q) après traitement thermique complet, (a, b, g, h, m, n) dans le plan \uparrow DF et (d, e, j, k, p, q) dans le plan \odot DF et (c, f, i, l, o, r) leurs figures de pôles $\{110\}$.

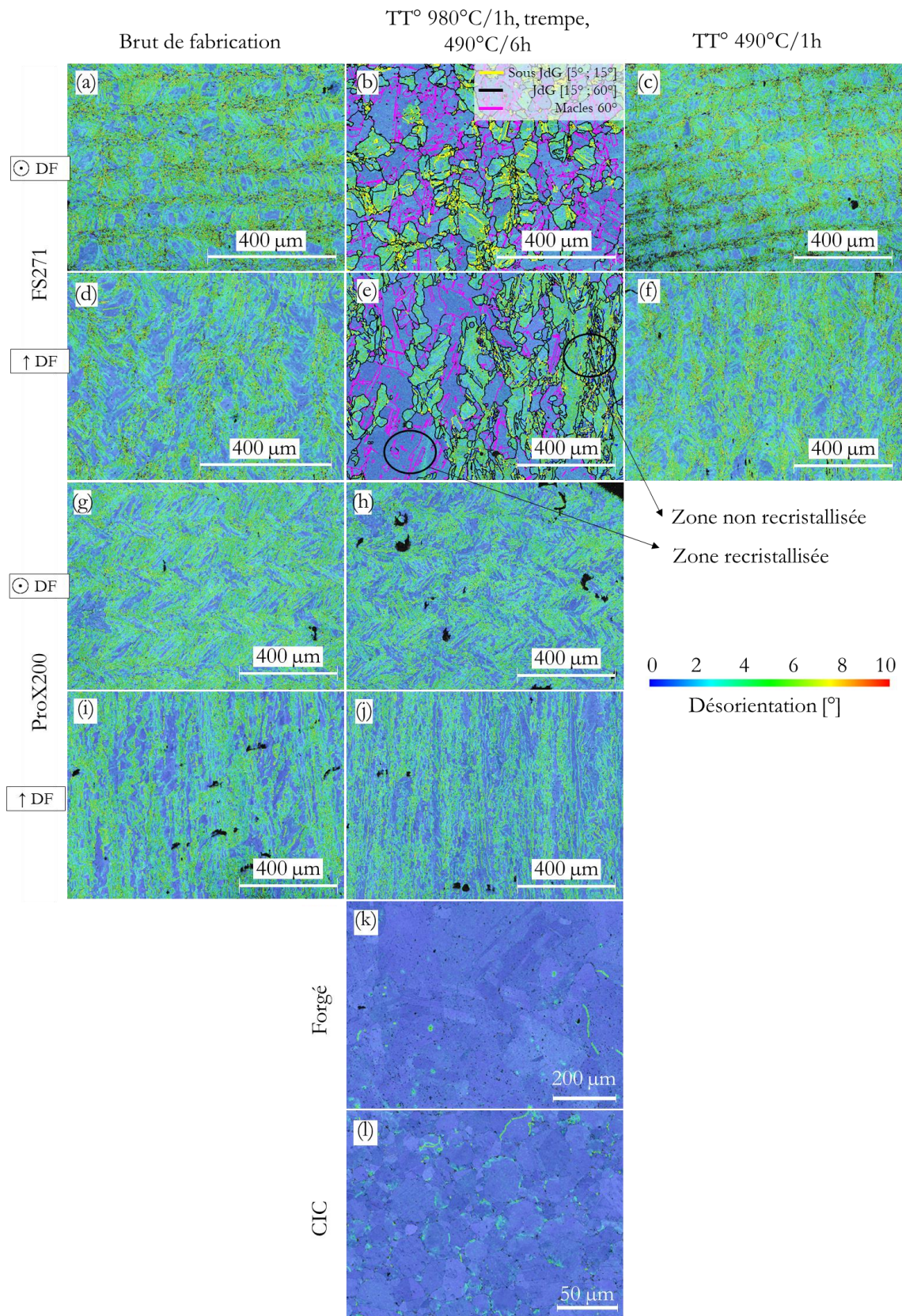


Figure A7.7 : Analyse Kernel des échantillons (a à f) FS271, (g à j) ProX200, (k) forgé, (l) CIC, dans un état brut de fabrication (a, d, g, i), après un traitement thermique complet (b, e, h, j, k, l) et après un traitement thermique de simple revenu (c, f).

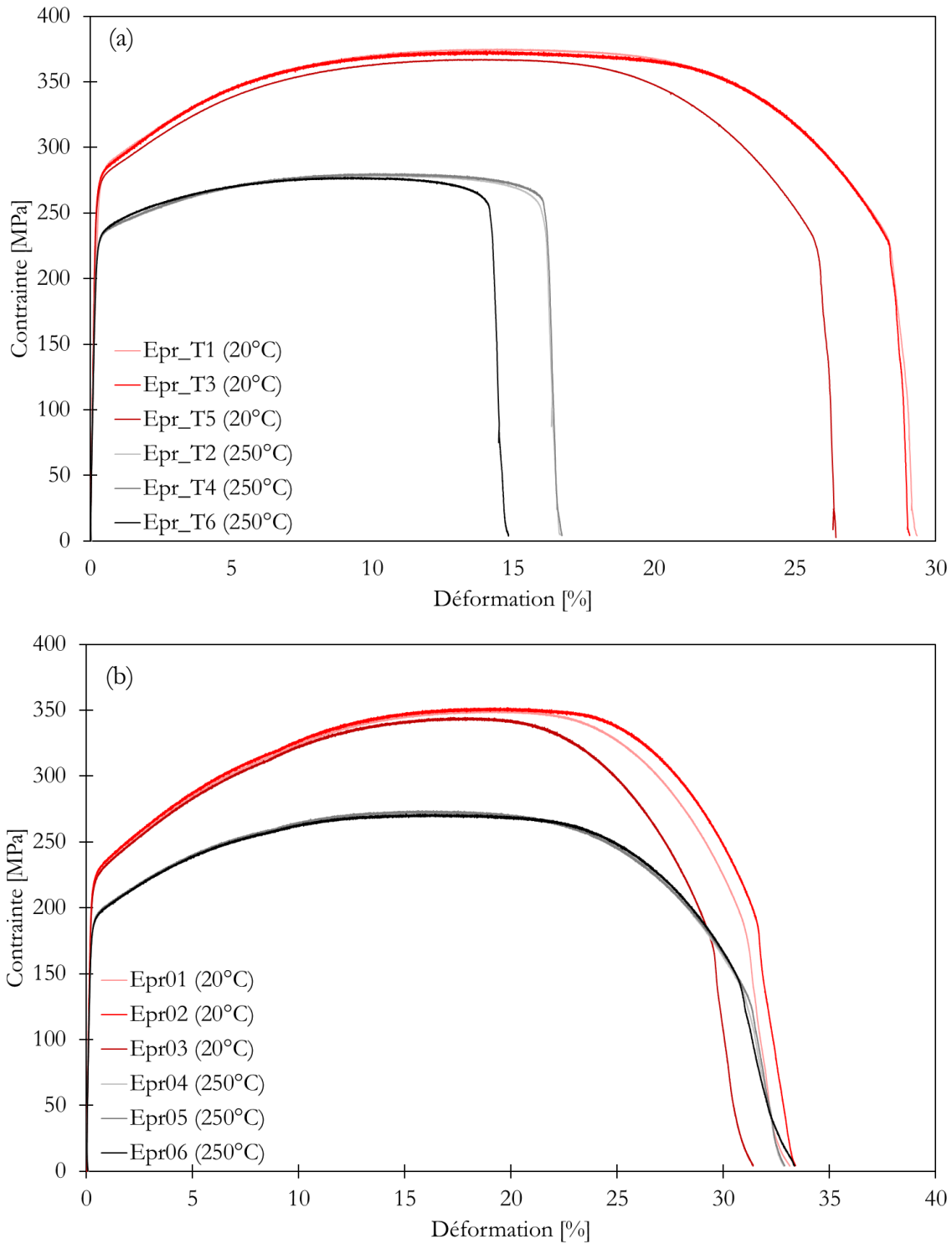
Annexe 8 Courbes de traction

Figure A8.1: Courbes de traction à 20 et 250°C des échantillons (a) de CIC et (b) forgé après un traitement thermique complet : 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h

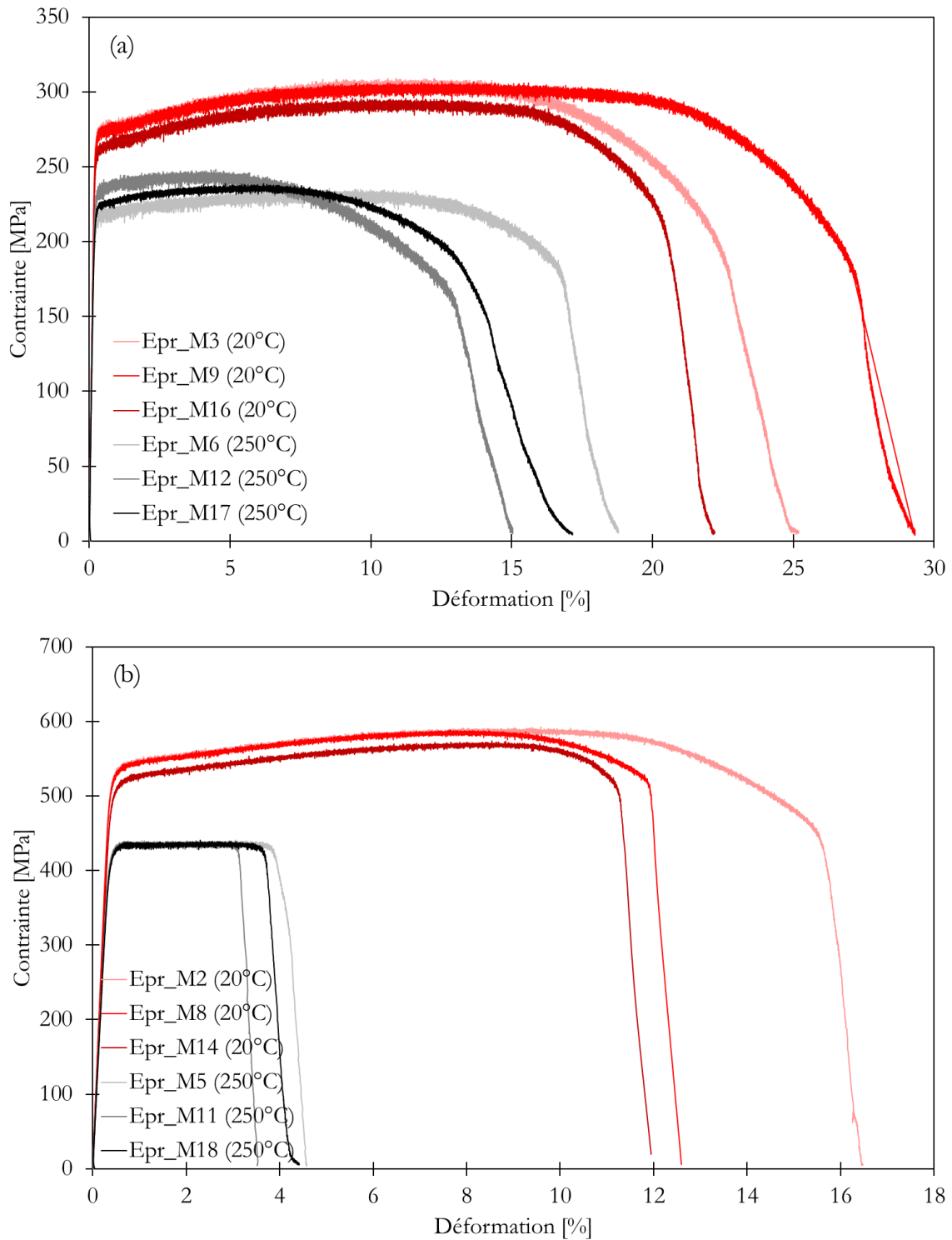


Figure A8.2 : Courbes de traction à 20 et 250°C des échantillons fabriqués par FLLP sur la FS271 (a) brut de fabrication et (b) après un traitement thermique de simple revenu : 490°C/1h.

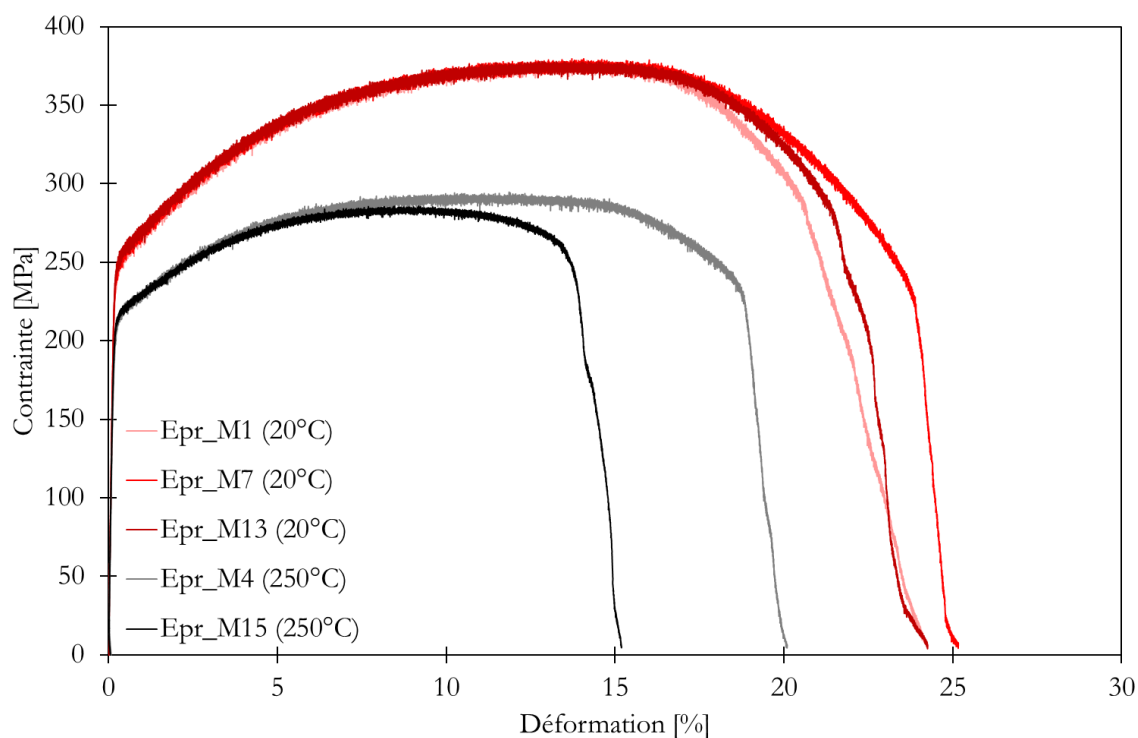


Figure A8.3: Courbes de traction à 20 et 250°C des échantillons fabriqués par FLLP sur la FS271 après un traitement thermique complet : 980°C/1h, trempe à l'eau, 490°C/6h.

Température [°C]	Echantillons	Rmax	Rp0,2	A%	Striction
		[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
20	FLLP FS271 - Brut de fabrication	305 ± 5	270 ± 6	26 ± 2	72 ± 5
	FLLP FS271 - TT° 490°C/1h	585 ± 1	527 ± 3	14 ± 1	35 ± 10
	FLLP FS271 - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	380 ± 7	253 ± 8	25 ± 2	64 ± 7
	Forgé - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	349 ± 3	221 ± 1	33 ± 1	87,1 ± 0,7
	CIC - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	373 ± 2	277 ± 2	28 ± 1	71,6 ± 0,8
250	FLLP FS271 - Brut de fabrication	241 ± 5	226 ± 7	17 ± 1	66 ± 9
	FLLP FS271 - TT° 490°C/1h	441 ± 4	432 ± 1	4 ± 2	8,6 ± 0,9
	FLLP FS271 - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	291 ± 1	217 ± 1	18 ± 1	37 ± 7
	Forgé - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	272 ± 1	191 ± 1	33 ± 1	25 ± 1
	CIC - TT° 980°C/1h, trempe, 490°C/6h	279 ± 1	232 ± 1	16 ± 1	85,6 ± 0,2

Tableau A8.1 : Propriétés des échantillons de CuCrZr mesurés en traction à 20°C et 250°C (vitesse de déformation de 0,33 mm.s⁻¹).

Alliage de cuivre à durcissement structural mis en œuvre par Fusion Laser sur Lit de Poudre : Lien entre microstructure et propriétés mécaniques, thermiques et électriques

Résumé Français

Le CuCrZr est un alliage à durcissement structural utilisé pour ses bonnes propriétés électriques et thermiques combinées à des propriétés mécaniques élevées. La fabrication additive, via le procédé de fusion laser sur lit de poudre (ou FLLP), offre de son côté la possibilité de construire des pièces particulièrement complexes et permettrait par exemple, la réalisation d'échangeurs de chaleur plus compacts et plus efficaces. Cependant, la forte réflectivité optique de l'alliage à la longueur d'onde des lasers standards et sa forte conductivité thermique nécessitent l'utilisation de densités d'énergie très élevées, ce qui n'est pas toujours possible ni même souhaitable au regard du coût environnemental et du risque d'endommagement des machines que cela entraîne.

Les travaux de cette thèse visent à (i) réduire la réflectivité de la poudre par oxydation contrôlée des particules, (ii) optimiser les paramètres procédés afin d'obtenir des pièces denses sur 2 technologies de machine de puissances laser différentes (iii) comparer les microstructures des CuCrZr FLLP avant/après traitement thermique avec celles de deux références, CuCrZr forgé et CuCrZr obtenu par Compaction Isostatique à Chaud (CIC) et (iv) expliquer l'origine des propriétés mécaniques des CuCrZr FLLP en s'appuyant sur des analyses microstructurales MEB-EBSD et MET tout en discutant les contributions respectives des différents mécanismes de durcissement mis en jeu à l'aide d'un modèle mécanique.

Nos travaux montrent les liens entre la nature et l'épaisseur de la couche d'oxyde en surface des particules et les propriétés de réflectivité optique et d'écoulement de la poudre. Cette thèse présente les propriétés microstructurales, mécaniques (dureté et traction à 20°C et 250°C), électriques et thermiques de CuCrZr FLLP avant et après deux traitements thermiques (un traitement composé d'une mise en solution, d'une trempe et d'un revenu, et un autre composé d'un simple revenu), et les compare à celles des CuCrZr de référence. Nous avons aussi montré qu'un simple revenu appliqué aux pièces FLLP permet d'obtenir des propriétés mécaniques très élevées (dureté de 184 HV1, Rp0,2 de 527 MPa, Rm de 585 MPa) tout en conservant un allongement non négligeable (14%) et de bonnes propriétés électrique (42 MS.m⁻¹) et thermique (375 W.m⁻¹.K⁻¹ à 100°C). Elles s'expliquent principalement par : (i) la présence, dans le matériau brut FLLP, d'une solution solide sursaturée dans laquelle la totalité du Cr est dissoute permettant, après revenu, d'obtenir une très forte densité de nano-précipités, et donc un fort durcissement structural, (ii) la présence d'une forte densité de dislocations associées aux cellules de solidification, caractéristiques de l'état brut de FLLP, mais largement préservées par le simple revenu.

Résumé Anglais

The CuCrZr is a precipitation hardening alloy, used for its good electrical and thermal properties combined to high mechanical properties. Using additive manufacturing technologies, and more precisely the laser powder bed fusion (L-PBF) process, offers the possibility to build highly complex parts for the conception of compact and efficient heat exchangers. However, the high optical reflectivity of the alloy at the standard laser wavelength added to the high thermal conductivity of the alloy require the use of a high energy density during the fabrication. Regarding the environmental cost and the risk of machine damage, this is not always a desirable choice.

The research aimed to (i) reduce the optical reflectivity of the powder by a controlled particle oxidation, (ii) optimize the process parameters in order to build dense part using the different powers available on two machines, (iii) compare the L-PBF CuCrZr microstructure, before and after heat treatment to wrought and HIP (hot isostatic pressing) CuCrZr and (iv) explain the L-PBF CuCrZr mechanical behavior relying on SEM-EBSD and TEM microstructural characterization through the discussion of the different hardening mechanisms via a mechanical model.

This work shows the link between the chemical composition and the thickness of the oxide layer on particles, and the powder optical reflectivity and flow properties. This thesis presents L-PBF CuCrZr microstructural, mechanical (hardness and traction at 20°C and 250°C), electrical and thermal properties before and after two heat treatments (the first one is composed of a solution annealing, a water quench and an age hardening steps and the second one is only composed of a direct age hardening), compared with CuCrZr references properties. We have shown that a direct age hardening on L-PBF materials provides high mechanical properties (184 HV1 hardness, Rp0.2=527 MPa, Rm=585MPa) while keeping a good elongation (14%), electrical (42 MS.m⁻¹) and thermal properties (375 W.m⁻¹.K⁻¹ at 100°C). Those results are explained by (i) the presence, in the as built L-PBF part, of a supersaturated solid solution with all the Cr dissolved, allowing, after direct age hardening to have a high nano-precipitates density, and thus a high precipitation hardening, (ii) the presence of a high dislocations density linked to the characteristic presence of solidification cells in the as built state, and widely preserved thanks to the direct age hardening heat treatment.