



**HAL**  
open science

# Une méthode pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par fusion laser sur lit de poudre : de la compréhension des microstructures duplex aux avantages de la solution développée

Mathieu Opprecht

## ► To cite this version:

Mathieu Opprecht. Une méthode pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par fusion laser sur lit de poudre : de la compréhension des microstructures duplex aux avantages de la solution développée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI064 . tel-03369069

**HAL Id: tel-03369069**

**<https://theses.hal.science/tel-03369069v1>**

Submitted on 7 Oct 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'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

## Mathieu OPPRECHT

Thèse dirigée par **Jean-Paul GARANDET**, CEA LITEN, Université Grenoble Alpes, et codirigée par **Guilhem ROUX**, CEA LITEN, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire L3M (CEA Grenoble / LITEN)** dans l'**École Doctorale I-MEP<sup>2</sup> : Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

## Une méthode pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par fusion laser sur lit de poudre

### De la compréhension des microstructures duplex aux avantages de la solution développée.

Thèse soutenue publiquement le « **date de soutenance** », devant le jury composé de :

**Madame Elisabeth GAUTIER**

Directrice de Recherche émérite CNRS, École des mines de Nancy, Rapporteur

**Monsieur Patrice PEYRE**

Directeur de Recherche CNRS, École des Arts et Métiers, Rapporteur

**Monsieur Alexis DESCHAMPS**

Professeur, École Grenoble-INP Phelma, Président du jury de thèse

**Monsieur Jean-Paul GARANDET**

Ingénieur-Docteur HDR, CEA Liten, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

**Monsieur Guilhem ROUX**

Ingénieur-Docteur, CEA Liten, Encadrant, Invité

**Monsieur Aymeric PERRIER**

Ingénieur de production, Poudres Hermillon, Invité





# Remerciements

Ces trois années m'auront permis de mener à bien mon projet, toutefois, celui-ci n'aurait pas pu aboutir sans le soutien incontestable de certaines personnes. Dans ces premières lignes qui marqueront l'ouverture de mon manuscrit, je vais tacher de remercier chacun d'entre vous, en espérant n'oublier personne.

Mon expérience au CEA m'a permis de faire des rencontres enrichissantes, tant du point de vue professionnel que personnel. C'est pourquoi, je souhaiterais, dans un premier temps, remercier les personnes scientifiquement, techniquement et humainement chères à mon projet et à moi-même. Je poursuivrai par les personnes qui ont su me soutenir quotidiennement, d'un point de vue moral, affectif et évidemment sportif !

Je tiens à remercier en premier mon corps d'encadrement qui a grandement contribué à la réussite de ma thèse. Tout d'abord, mon directeur de thèse, Jean-Paul Garandet, que je remercie de manière non exhaustive pour sa grande disponibilité, son soutien scientifique pointu, son perfectionnisme, sa perspicacité, ses qualités pédagogiques, et sa passion de la recherche. Il me semble délicat, aussi par retour d'expérience d'autres thésards, d'espérer meilleur directeur de thèse que Jean-Paul. Je remercie de la même manière mon encadrant Guilhem Roux. Guilhem m'a encadré d'une manière qui lui est propre mais qui m'a permis de pleinement m'exprimer, avec une grande liberté dans les expériences tout en ayant des prises de recul pertinentes, et je l'en remercie. Parfois presque moins disponible que mon directeur de thèse, il a toujours répondu présent quand j'avais besoin de lui, et notamment de manière très efficace quand un problème technique se posait sur la machine 3D. Je pense avoir beaucoup appris non pas seulement scientifiquement de ces deux personnes, mais aussi professionnellement. Par ailleurs, je les remercie pour avoir monté ce sujet, l'avoir défendu, et avoir accepté ma candidature. Enfin, je tenais à finir par leur soutien « décisionnel » quand il fallait, par exemple, justifier un besoin de sous traitance.

A ce noyau d'encadrement j'aimerais rajouter une personne initialement extérieure à ma thèse mais sans qui je n'aurais pu obtenir ces résultats. Camille Flament d'un autre laboratoire est arrivée au cours de ma 2<sup>ème</sup> année de thèse, avec un bagage scientifique important concernant l'alliage 6061. Je souhaite la remercier pour son implication dans mon projet sur tous les aspects de caractérisations microstructurales, sa gentillesse, sa disponibilité et aussi sa pédagogie. Je remercie par la même occasion Nathalie Ladrat et Nathalie Pelissier pour leurs aides à la préparation des échantillons TEM.

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 Elisabeth Gautier et Patrice Peyre pour avoir rapporté ce mémoire. Merci beaucoup à Alexis Deschamps d'avoir présidé mon jury. Merci aussi à Aymeric Perrier d'avoir accepté d'examiner ce travail avec un regard plus « industriel ».

Mes remerciements s'adressent également à tout le laboratoire L3M au sein duquel j'ai évolué pendant ces 3 années. Comment ne pas commencer par mon collègue de bureau Florian Peyrouzet, collègue de discussions métallurgiques mais plus largement de discussions de vie, et également collègue de pêche. Malgré une efficacité peut être très légèrement réduite de par notre bonne entente, je pense que nos nombreuses discussions scientifiques ont été largement bénéfiques, particulièrement pour moi où ses diverses connaissances en mécanique et autour de l'EBSD m'ont fait gagner un temps considérable pour ma thèse.

La seconde personne avec qui j'ai largement échangé et que je souhaite remercier est Pascal Faucherand, pour avoir été toujours présent en ce qui concerne l'aide technique. Travailler avec Pascal a toujours été un grand plaisir de par sa curiosité scientifique et ses nombreuses connaissances en métallurgie. Je souhaite également remercier Céline Ribière qui a également été très présente notamment sur la partie impression 3D. Céline est une personne très agréable, qui prend le temps de faire les choses proprement, avec une joie de vie très appréciable. J'exprime aussi ma gratitude à Sébastien Cayre qui m'a aidé sur la partie 3D en début de thèse. J'en profite également pour remercier mon stagiaire Bastien Benezet avec qui j'ai travaillé pendant 6 mois, et qui a apporté de nombreux résultats intéressants sur l'alliage 7075. Je suis également reconnaissant envers mes responsables hiérarchiques : Vincent Bonnefoy, Richard Laucournet, Luc Aixala et Emmanuelle Rouvière qui m'ont toujours soutenu dans mon projet, mes démarches, et ont su être à l'écoute de mes attentes. Je souhaite également remercier toutes les autres personnes du laboratoire L3M, sans ordre d'importance Gilles Gaillard, Thierry Baffie, Michel Pellat, Adélaïde Berdagué, Mathieu Bocquaire, Jean-Yves Escabasse, Hervé Gleyzes, Bastien Marchais, Dylan Mazard, Guillaume Savelli pour leur gentillesse et pour nos divers échanges. Pour finir, un grand merci aux autres thésards/post doctorant que j'ai côtoyé au sein du laboratoire : Charlotte Bryan, Akash Sonawane, Pierre Lassègue, Romain Caniou et Claudia Salvan.

Enfin il reste d'autres personnes extérieures au laboratoire qui m'ont également aidé techniquement au cours de la thèse. En espérant oublier personne, je souhaite remercier sans ordre d'importance Mathieu Soulier pour sa précieuse aide et son expertise vis-à-vis des mélanges, particulièrement en début de thèse, Jacky Bancillon pour son aide sur le tomographe à rayons X, Bruno Ricetti pour sa gentillesse et son aide sur certains traitements thermiques, Olivier Tosoni pour son aide pour tout ce qui touche la programmation, Dominique Locatelli pour son aide sur la BET, Laure Guetaz pour les discussions autour des dislocations, et Marion Rousselon pour sa confiance et son aide pour la manipulation des nanoparticules.

Je tiens à remercier Helga Szambolics pour son extrême gentillesse et son aide dès que j'en ai eu besoin sur la partie simulation. Helga m'avait déjà bien aidé en stage sur COMSOL et a continué à montrer une grande disponibilité.

Enfin, j'adresse mes remerciements à Richard Haettel, un chercheur du CNRS avec qui j'ai (principalement lui) réalisé des expériences de coulée. Malgré les difficultés techniques que nous avons rencontrées, j'ai fortement apprécié sa sympathie, sa qualité pédagogique et sa passion scientifique lors des demi-journées partagées.

Je remercie également toutes les personnes du LMCM, laboratoire dans lequel j'ai effectué mon stage M2, qui m'ont donné le goût de la recherche et que j'ai continué à côtoyer pendant ma thèse. Je souhaite en premier remercier Sorana Luca, mon ancienne tutrice de stage qui a toujours pris de mes nouvelles et avec qui j'ai plaisir à échanger. Je souhaite aussi remercier plusieurs personnes pour leur extrême gentillesse : Stéphane Genevrier (« on n'a pas des vies faciles mais on n'est pas les plus malheureux », le grand philosophe l'ami molette), Myriam Dalmasso, Jean Leforestier, Céline Delafosse, Michel Bailleux, Cyril Rado, et Ulrich Soupremanien. Je remercie également Xavier Jacolin pour son aide et sa gentillesse.

J'en ai terminé avec cette première distinction de remerciements, la deuxième concerne d'autres personnes très gentilles que j'ai eu l'occasion de côtoyer entre midi et deux, lors des sorties sportives, et que je tenais à remercier car elles ont également contribué à me vider la tête pour maximiser mon efficacité dès mon retour au bureau.

Comment ne pas commencer par l'irrésistible Frédéric Roux, un spécimen Grenoblois qui tient encore fermement et fièrement le record sur le segment Pincello-Gatinet. Il lui reste encore des records à faire tomber (mon 10km notamment) mais il présente un très gros mental. Dans la catégorie machine du trail je souhaite aussi remercier Marion Rousselon avec qui j'ai eu l'occasion de courir, et qui m'a donné des listes de fractionné plus longues que ma bibliographie. Je souhaite également remercier Mathieu Boidot, Marc Bonhke et Sébastien Quenard avec qui j'ai également partagé des moments sportifs et humains très enrichissants.

On dit souvent le meilleur pour la fin, c'est probablement vrai mais ce n'est pas qu'une histoire de thèse. J'aimerais ici remercier mon compagnon de cordée, Philippe Rieu, également en thèse au CEA, natif du même village que moi (Buis-Les Baronnies), ami de naissance avec qui j'ai passé 3 années sportives topissimes. Je retiendrais nos superbes croix (les échecs comme les réussites) et les très nombreuses sorties que ce soit en trail, en ski, en vélo, en escalade, en canyon, et j'en passe, plus ou moins proche de Grenoble.

Enfin je souhaite remercier ma maman qui a eu la gentillesse de relire mon mémoire de thèse peu avant de le rendre. Pour avoir été présente à mes côtés pendant les deux dernières années, pour m'avoir soutenu, encouragé je te remercie Anouk.

Pour finir, je vous prie de m'excuser si j'ai omis de citer une personne chère à mes yeux et/ou ayant aidé à la réussite de ce projet de 3 ans.

Bonne continuation à tous !



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Les alliages d'aluminium et la fusion laser sur lit de poudre</b> .....	<b>5</b>
<b>Glossaire</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1 L'aluminium et ses alliages</b> .....	<b>8</b>
1.1.1 Généralités .....	8
1.1.2 Normalisation des séries d'alliage .....	8
<b>1.2 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)</b> .....	<b>13</b>
1.2.1 Fonctionnement du procédé .....	13
1.2.2 Les paramètres du procédé .....	14
1.2.3 Caractéristiques granulométriques des poudres utilisées en L-PBF .....	17
1.2.4 Modélisation / Simulation .....	18
1.2.5 Alliages d'aluminium et L-PBF .....	19
1.2.6 Synthèse .....	21
<b>1.3 Solidification des métaux</b> .....	<b>22</b>
1.3.1 Microstructure de solidification .....	23
1.3.2 Modèle de Hunt .....	24
1.3.3 Modèle de Greer .....	26
1.3.4 La solidification en FA .....	26
1.3.5 Synthèse .....	27
<b>1.4 Le phénomène de fissuration à chaud</b> .....	<b>28</b>
1.4.1 Le phénomène de fissuration de solidification .....	28
1.4.2 Les modèles théoriques .....	30
1.4.3 Le cas de la fabrication additive L-PBF .....	31
1.4.4 Synthèse .....	31
<b>1.5 Les stratégies pour remédier au phénomène de fissuration à chaud</b> .....	<b>32</b>
1.5.1 Le cas du soudage / de la fonderie .....	32
1.5.2 Le cas de la L-PBF .....	33
1.5.3 Les raffineurs de l'aluminium .....	38
<b>1.6 Synthèse du chapitre</b> .....	<b>40</b>
<b>1.7 Références bibliographiques</b> .....	<b>41</b>



<b>Chapitre 2 : Matériaux et méthodes</b> .....	<b>47</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>49</b>
<b>2.2 Choix des matériaux</b> .....	<b>50</b>
2.2.1 Poudre L-PBF et caractérisations associées (cas de la poudre 6061) .....	50
2.2.2 Agents d'ajout .....	54
2.2.3 Conclusion.....	55
<b>2.3 Mélange au Turbula®</b> .....	<b>56</b>
2.3.1 Méthode de mélange utilisée .....	56
2.3.2 Caractérisation des mélanges .....	57
2.3.3 Conclusion.....	61
<b>2.4 Impression des mélanges et caractérisations associées</b> .....	<b>62</b>
2.4.1 Machines L-PBF.....	62
2.4.2 Caractérisations macrostructurales .....	65
2.4.3 Caractérisations microstructurales .....	67
2.4.4 Conclusion.....	75
<b>2.5 Synthèse du chapitre</b> .....	<b>76</b>
<b>2.6 Références bibliographiques</b> .....	<b>77</b>

<b>Chapitre 3 : Une solution pour la fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par L-PBF</b> .....	<b>79</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>81</b>
<b>3.2 Comparaison des phases entre les mélanges et les échantillons imprimés</b> .....	<b>82</b>
<b>3.3 Quantité d'YSZ 60nm et fissures</b> .....	<b>83</b>
3.3.1 Clichés optiques.....	83
3.3.2 Caractérisation des fissures .....	86
<b>3.4 Quantité d'YSZ 60nm et taille de grain</b> .....	<b>88</b>
3.4.1 Clichés de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	88
3.4.2 Caractérisation des grains en fonction de la quantité d'YSZ.....	89
3.4.3 Conclusion.....	91
<b>3.5 Focus sur le mélange à 2%vol</b> .....	<b>92</b>
3.5.1 Fenêtre paramétrique.....	92
3.5.2 Analyse ICP après impression.....	93
3.5.3 Compréhension fine de la microstructure .....	94
3.5.4 Influence de paramètres secondaires (mélange à 2%vol) .....	103
3.5.5 Conclusion.....	106

3.6 Synthèse du chapitre.....	107
3.7 Références bibliographiques .....	108

## **Chapitre 4 : Influence de la taille/chimie des agents d'ajout – Transférabilité à une autre série d'alliage..... 109**

4.1 Introduction .....	111
4.2 Influence de la chimie des particules d'ajout .....	113
4.2.1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113
4.2.2 ZrSi <sub>2</sub> .....	118
4.2.3 Comparaison YSZ / ZrSi <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	121
4.3 Influence de la taille des particules d'ajout .....	124
4.3.1 Influence de la taille des particules unitaires .....	124
4.3.2 Influence de la taille des agglomérats .....	133
4.3.3 Conclusions .....	134
4.4 Influence de la série d'alliage d'aluminium (cas de l'Al7075) .....	135
4.4.1 Clichés MEB des mélanges.....	135
4.4.2 Clichés optiques des mélanges imprimés.....	136
4.4.3 Caractérisation des fissures .....	137
4.4.4 EBSD et grain .....	138
4.4.5 Conclusion.....	140
4.5 Synthèse du chapitre.....	141
4.6 Références bibliographiques .....	142

## **Chapitre 5 : Mécanismes physico-chimiques mis en jeu ..... 143**

5.1 Introduction .....	145
5.2 Devenir des particules d'YSZ/ZrO <sub>2</sub> .....	146
5.2.1 Devenir spatial des particules d'YSZ/ZrO <sub>2</sub> .....	146
5.2.2 Devenir chimique des particules d'YSZ/ZrO <sub>2</sub> .....	146
5.2.3 Répartition chimique et spatiale des éléments libérés.....	148
5.3 Modèle de germination.....	149
5.3.1 Rappel des équations de base .....	149
5.3.2 Adaptation du modèle à notre environnement .....	151
5.4 Transition microstructurales (CET et ECT).....	157
5.4.1 Considérations théoriques.....	157
5.4.2 Germination de particules d'Al <sub>3</sub> Zr .....	158

5.4.3	L-PBF et zone cinétiquement surfondue en avant de l'interface liquide/solide.....	160
5.4.4	Cinétique de croissance de l' $\alpha_{Al}$ .....	161
5.4.5	Retour de la croissance colonnaire .....	163
<b>5.5</b>	<b>Sensibilité des paramètres utilisés.....</b>	<b>164</b>
5.5.1	Sensibilité des paramètres de germination.....	164
5.5.2	Sensibilité des choix du modèle de germination et des paramètres procédé.....	166
5.5.3	Résumé du modèle et comparaison avec la littérature .....	168
<b>5.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>170</b>
<b>5.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>172</b>

## **Chapitre 6 : Etude du comportement mécanique de l'alliage 6061+2%YSZ 60nm .....**

<b>6.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>177</b>
<b>6.2</b>	<b>Propriétés mécaniques à l'état brut issu de L-PBF .....</b>	<b>179</b>
6.2.1	Dureté Vickers .....	179
6.2.2	Propriétés en traction.....	179
6.2.3	Propriétés en résilience .....	183
<b>6.3</b>	<b>Etude après un traitement thermique T6.....</b>	<b>185</b>
6.3.1	Microstructure après T6.....	185
6.3.2	Dureté Vickers .....	188
6.3.3	Propriétés en traction.....	189
<b>6.4</b>	<b>Etude d'un traitement thermique adapté à l'alliage 6061-Zr<sub>1.2</sub> .....</b>	<b>190</b>
6.4.1	Dureté Vickers de divers traitements .....	191
6.4.2	Revenu à 175°C.....	191
6.4.3	Revenu à 300°C.....	192
6.4.4	Revenu à 400°C.....	193
<b>6.5</b>	<b>Contributions à la limite d'élasticité.....</b>	<b>197</b>
6.5.1	Théorie.....	197
6.5.2	Etat brut de L-PBF .....	200
6.5.3	Etat traité thermiquement 400°C-2H .....	202
<b>6.6</b>	<b>Synthèse du chapitre.....</b>	<b>203</b>
<b>6.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>204</b>

## **Conclusions et perspectives .....**

**207**

<b>Annexes.....</b>	<b>211</b>
<b>Annexe 1 : Théorie classique de la germination .....</b>	<b>213</b>
1.1 Taux de germination en régime stationnaire .....	213
1.2 Taux en régime transitoire.....	218
1.3 Taux de germination .....	218
1.4 Adaptation des équations à notre système d'étude .....	218
<b>Annexe 2 : Taille de grain et fissuration.....</b>	<b>221</b>
2.1 Désorientation en fonction de la quantité d'YSZ 240nm.....	221
2.2 Environnement autour des grains colonnaires .....	221
<b>Annexe 3 : Modèle de Rosenthal.....</b>	<b>223</b>
3.1 Recalage de l'absorptivité à partir de la taille de piscine .....	223
3.2 Déplacement du point source selon x.....	224
3.3 Détermination des grandeurs thermiques avec la profondeur de la piscine de fusion.....	225
3.4 Critique du modèle.....	225
<b>Annexe 4 : Propriétés thermiques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> .....</b>	<b>227</b>



# Table des abréviations

**CAO** : conception assistée par ordinateur

**CET** : *columnar to equiaxed transition* (transition colonnaire à équiaxe)

**CFC** : cubique face centré

**DRX** : diffractométrie de rayons X

**EBSD** : *electron backscatter diffraction* (diffraction d'électrons rétrodiffusés)

**ECT** : *equiaxed to columnar transition* (transition équiaxe à colonnaire)

**EDX/EDS** : *energy dispersive X-ray analysis* (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

**EF** : éléments finis

**FA** : fabrication additive

**FIB** : *focused ion beam* (sonde ionique focalisée)

**FLLP/L-PBF** : fusion laser sur lit de poudre / *laser powder bed fusion*

**HRTEM** : *high-resolution transmission electron microscopy* (microscope électronique à transmission en haute résolution)

**ICP** : *inductively coupled plasma* (spectrométrie d'émission optique à plasma)

**IGA** : *instrumental gas analysis* (analyse instrumentale des gaz)

**JDG** : joint de grains

**KAM** : *Kernel angle misorientation* (cartographie d'angle de désorientation de Kernel)

**MEB** : microscope électronique à balayage

**MET** : microscope électronique à transmission

**TT** : traitement thermique

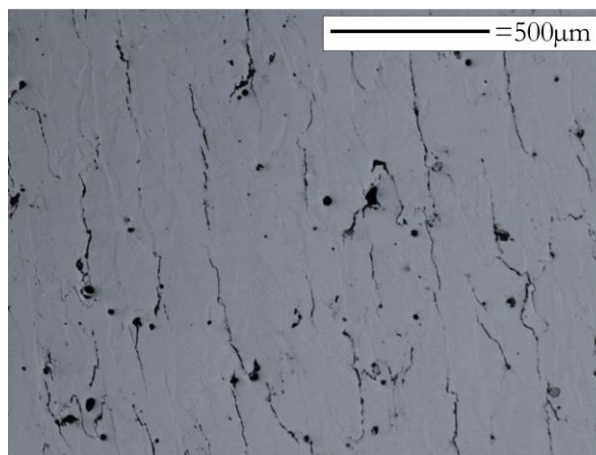


# Introduction

La fabrication additive regroupe de nombreux procédés en développement, ayant pour point commun une démarche permettant de construire couche par couche une pièce en 3D. Grâce à la liberté de conception et la réalisation de pièces avec une perte de matière minimale, l'arrivée à maturité de ces procédés d'élaboration offre des avancées techniques considérables. En parallèle, l'utilisateur du XXI<sup>ème</sup> siècle devient exigeant vis-à-vis de l'adéquation du produit à ses attentes. Dans ce contexte, le constructeur est amené à proposer plusieurs variantes d'un même objet, voir une personnalisation de celles-ci. La fabrication additive, initialement utilisée pour le prototypage rapide, répond parfaitement à tous ces nouveaux besoins, complétant par ailleurs les capacités offertes par la fabrication soustractive. Parmi les nombreuses technologies disponibles sur le marché des alliages métalliques, le procédé le plus répandu est la fusion laser sur lit de poudre (FLLP ou L-PBF, Laser Powder Bed Fusion), utilisé au cours de ce projet de 36 mois. Il consiste à venir faire fondre localement de fines couches de poudres métalliques, au moyen d'un laser.

Afin de répondre aux nouveaux défis industriels, la réduction du poids des pièces constitue un objectif majeur pour de nombreuses applications, nécessitant l'emploi de matériaux légers, comme les alliages d'aluminium. L'aluminium offre également d'excellentes propriétés thermiques et électriques (Tan and Said, 2009). Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, des métaux comme le silicium, le magnésium ou le cuivre (à titre illustratif) sont ajoutés. Additif principal, secondaire ou même impureté, leur présence impacte considérablement les caractéristiques physiques de l'alliage final, dont la densité reste néanmoins trois fois inférieure à celle de l'acier (Techniques de l'ingénieur, 2005). Ces nombreux avantages rendent les alliages d'aluminium très attractifs et compétitifs dans des secteurs comme l'aéronautique et le transport.

La communauté de l'aluminium s'est très vite intéressée au potentiel de la Fabrication Additive, mais à ce jour, seuls les alliages d'aluminium de fonderie (par exemple  $AlSi_{12}$ ,  $AlSi_{10}Mg$ ,  $AlSi_7Mg$ ) sont facilement imprimables par fabrication additive de type L-PBF. Néanmoins, la plupart des alliages d'aluminium utilisés dans l'automobile, les applications aérospatiale et grand public sont des alliages de corroyage (séries 2000, 5000, 6000 ou 7000) qui présentent une limite d'élasticité supérieure à 200 MPa à froid, et peuvent présenter de bonnes propriétés jusqu'à 150°C-200°C. Pour ces alliages, la dynamique de solidification lors d'une impression L-PBF conduit au phénomène de fissuration à chaud, rendant l'élaboration de pièces de qualité impossible. Des fissures apparaissent au cours de l'impression (cf figure ci-dessous), réduisant drastiquement les propriétés mécaniques (Martin et al., 2017).



Microstructure d'un alliage d'aluminium Al6061 imprimé par L-PBF (Fusion Laser sur Lit de Poudre).



Ce phénomène, bien connu en soudage (TIG, laser) et en fonderie, peut apparaître au cours de tous les procédés de transformation de la matière impliquant un passage de l'état liquide à solide. L'objectif général de cette thèse adresse cette problématique, en essayant de trouver un moyen pour résoudre la fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par L-PBF.

En L-PBF, le fort gradient thermique induit selon l'axe de construction favorise l'apparition de grands grains colonnaires allongés selon la direction de construction. Cette structure de solidification est particulièrement sensible et favorable à l'apparition et la propagation des fissures. Par conséquent, cette thèse s'est concentrée sur le raffinement de la microstructure comme voie pour remédier au phénomène de fissuration à chaud. Il est en effet connu de la littérature qu'une microstructure équiaxe (c'est-à-dire à grains sphériques) permet de fortement diminuer (voire annuler) la sensibilité à la fissuration à chaud.

L'alliage d'aluminium utilisé pour la majorité de la thèse est le 6061, un alliage contenant principalement du Mg et du Si en éléments d'addition. Cet alliage, très ancien, est universellement utilisé dans (Techniques de l'ingénieur, 1992):

- Les transports (structures, panneautages, caravanes, conteneurs...).
- Les structures au sol (charpentes de bâtiment, de matériel de manutention, pylônes, paravalanches, coffrages de travaux publics).
- Les pièces chaudronnées soudées.

Diverses voies pour raffiner la microstructure sont envisageables, dont la plupart reposent sur une modification chimique de l'alliage. L'approche consistant à greffer des particules d'ajout sur les poudres d'alliage d'aluminium lors d'une étape de mélange en voie sèche a été privilégiée. Ce choix sera justifié en détails dans le chapitre 1 (partie 1.6). Des premiers essais avec une poudre de zirconium stabilisée à l'yttrium (YSZ) ajoutée à une poudre d'Al6061 sont réalisés. Cette étude permettra de répondre aux questions ci-dessous :

- Que deviennent les particules d'YSZ lors du passage laser ?
- Comment ce changement chimique induit-il des modifications de structure ?
- Quelle quantité permet de complètement supprimer les fissures ?

A partir de ces résultats, de nouvelles questions se sont alors posées :

- Quelle est l'influence de la taille des particules d'ajout ?
- Quelle est l'influence de la chimie des particules d'ajout ?
- Cette méthodologie peut-elle être appliquée à d'autres nuances ?

Une fois tous les résultats expérimentaux obtenus, un travail plus théorique sera proposé afin d'expliquer les caractéristiques microstructurales induites par ces divers ajouts. Au vu de la compréhension des mécanismes physico-chimiques engagés, un autre volet, non inclus dans l'objectif initial de la thèse permettra d'étudier les propriétés mécaniques du nouvel alliage mis au point pendant cette thèse.

Le manuscrit est organisé en six chapitres.

Le premier chapitre permet de présenter la problématique générale. Les alliages d'aluminium et leur mise en œuvre avec le procédé étudié pendant la thèse (L-PBF) sont tout d'abord introduits. Puis un rappel des grands principes de la solidification d'un alliage métallique permet de mieux appréhender le phénomène de fissuration à chaud. Enfin, les diverses solutions possibles seront discutées, avec leurs avantages et inconvénients ainsi que le choix justifié de l'approche sélectionnée en début de thèse.

Dans un second chapitre, les matériaux et les procédés mis en œuvre dans cette étude sont présentés. Plus précisément, les matériaux utilisés au cours du projet sont justifiés. L'étape de mélange entre la poudre d'alliage d'aluminium et la poudre d'ajout est ensuite détaillée, de sa réalisation à sa caractérisation. Enfin, l'impression de ces mélanges et les diverses caractérisations macrostructurales et microstructurales associées sont présentées.

---

Le troisième chapitre investigate l'effet de l'ajout de particules d'YSZ à des poudres d'alliage 6061. Plusieurs teneurs sont ajoutées, afin d'étudier l'impact sur la quantité de fissures et la taille de grain. Le mélange permettant de complètement supprimer les fissures est ensuite précisément étudié, notamment au travers d'une analyse microstructurale fine.

Le chapitre 4, lui aussi expérimental, élargit l'approche proposée au chapitre 3. En cohérence avec les résultats déjà obtenus, diverses tailles et chimies de particules sont ici testées afin d'avoir une vision plus complète des éléments de conclusion proposés dans le précédent chapitre. Dans ce 4<sup>ème</sup> chapitre, une autre série d'alliage d'aluminium (7075) est également utilisée, afin d'étudier la transférabilité de la procédure mise au point. A noter que les travaux de cette sous-partie émanent d'un stage Master 2 que j'ai encadré lors de la 2<sup>ème</sup> année de thèse.

Le chapitre 5 se concentre sur les mécanismes physico-chimiques impliqués. Il commence avec l'étude du devenir des diverses particules d'ajout. Puis les transitions microstructurales observées au sein de la microstructure imprimée par L-PBF sont discutées. A cet effet les équations de la théorie classique de la germination sont rappelées et appliquées au présent cadre, avec des nouveaux critères introduits et spécifiquement adaptés à la L-PBF. Ce chapitre se termine par une critique du modèle développé, en étudiant la sensibilité des divers paramètres utilisés.

Le dernier chapitre investigate les propriétés mécaniques du nouvel alliage développé au cours de cette thèse. Divers traitements thermiques permettent à la fois de comparer les séquences de précipitation avec celles du 6061 corroyé, et également de développer de nouveaux traitements thermiques adaptés à cet alliage spécifique.

## Références bibliographiques

- Martin, John Hunter, Yahata, Brennan D., Hundley, Jacob M., Mayer, Justin A., Schaedler, Tobias A., Pollock, Tresa M., 2017. 3D printing of high-strength aluminium alloys. *Nature* 549, 365–369.
- Tan, Chee Fai, Said, Mohamad R, 2009. Effect of Hardness Test on Precipitation Hardening Aluminium Alloy 6061-T6. *Chiang Mai J Sci* 12.
- Techniques de l'ingénieur, 2005. L'aluminium.
- Techniques de l'ingénieur, 1992. Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés.



# **Chapitre 1**

## **Les alliages d'aluminium et la fusion laser sur lit de poudre**

<b>Glossaire.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 L'aluminium et ses alliages .....</b>	<b>8</b>
1.1.1 Généralités.....	8
1.1.2 Normalisation des séries d'alliage.....	8
1.1.2.1 Alliages de corroyage .....	8
1.1.2.2 Alliages de fonderie.....	10
1.1.2.3 L'alliage 6061.....	10
<b>1.2 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF).....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Fonctionnement du procédé.....	13
1.2.2 Les paramètres du procédé .....	14
1.2.2.1 Paramètres du laser.....	14
1.2.2.2 Paramètres de construction.....	15
1.2.3 Caractéristiques granulométriques des poudres utilisées en L-PBF.....	17
1.2.4 Modélisation / Simulation.....	18
1.2.5 Alliages d'aluminium et L-PBF.....	20
1.2.5.1 Les alliages d'aluminium non fissurants .....	20
1.2.5.2 Les alliages d'aluminium fissurants .....	20
1.2.6 Synthèse .....	21
<b>1.3 Solidification des métaux.....</b>	<b>22</b>
1.3.1 Microstructure de solidification.....	23
1.3.2 Modèle de Hunt.....	24
1.3.3 Modèle de Greer.....	26
1.3.4 La solidification en FA.....	26
1.3.5 Synthèse .....	27
<b>1.4 Le phénomène de fissuration à chaud.....</b>	<b>28</b>
1.4.1 Le phénomène de fissuration de solidification.....	28
1.4.1.1 La solidification d'un alliage.....	28
1.4.1.2 Paramètres influant sur la fissuration à chaud.....	29
1.4.2 Les modèles théoriques .....	30
1.4.3 Le cas de la fabrication additive L-PBF .....	31
1.4.4 Synthèse .....	31
<b>1.5 Les stratégies pour remédier au phénomène de fissuration à chaud.....</b>	<b>32</b>
1.5.1 Le cas du soudage / de la fonderie .....	32
1.5.2 Le cas de la L-PBF .....	33
1.5.2.1 Procédé et paramètres.....	33
1.5.2.2 Changement de la composition chimique de l'alliage .....	34
1.5.3 Les raffineurs de l'aluminium .....	38
<b>1.6 Synthèse du chapitre .....</b>	<b>40</b>
<b>1.7 Références bibliographiques .....</b>	<b>41</b>

## Glossaire

$P_l$	Puissance laser	Watt (W)
$e_c$	Épaisseur de couche	Micromètre ( $\mu\text{m}$ )
$h$	Espace vecteur	Micromètre ( $\mu\text{m}$ )
$r_{\text{spot}}$	Rayon du spot laser	Micromètre ( $\mu\text{m}$ )
$v_l$	Vitesse de balayage du laser	Millimètre par seconde (mm/s)
$k$	Conductivité thermique	Watt par mètre par Kelvin (W/m/K)
$\rho$	Masse volumique	Gramme par centimètre cube ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$C_p$	Capacité thermique massique	Joule par Kelvin (J/kg / K)
$\xi$	Absorptivité de la poudre	Pourcent (%)
$\alpha_{\text{th}}$	Diffusivité thermique	Mètre carré par seconde ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_l$	Coefficient de diffusion dans le liquide	Mètre carré par seconde ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_s$	Coefficient de diffusion dans le solide	Mètre carré par seconde ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$G_{\text{th}}$	Gradient thermique	Kelvin par mètre (K/m)
$v_s$	Vitesse de solidification	Mètre par seconde (m/s)
$v_n$	Vitesse normale à l'interface	Mètre par seconde (m/s)
$v_r$	Vitesse de refroidissement	Kelvin par seconde (K/s)
$\Delta T_c$	Surfusion chimique	Kelvin (K)
$\Delta T_g$	Surfusion de germination	Kelvin (K)
$\Delta T_k$	Surfusion cinétique	Kelvin (K)
$\Delta T_r$	Surfusion de courbure	Kelvin (K)
$\Delta T$	Surfusion totale	Kelvin (K)
$T_f$	Température de fusion de l'alliage	Kelvin (K)
$T_s$	Température du solidus	Kelvin (K)
$T_l$	Température du liquidus	Kelvin (K)
$T_g$	Température de germination	Kelvin (K)
$T_d$	Température en bout de dendrite	Kelvin (K)

## 1.1 L'aluminium et ses alliages

Malgré sa prédominance dans l'écorce terrestre, l'aluminium est un métal qui n'a été industrialisé qu'à partir de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Sa fabrication se décompose en trois principales étapes (Techniques de l'ingénieur, 2005) :

- Extraction terrestre de la bauxite (forte teneur en alumine  $Al_2O_3$  et en oxydes de fer).
- Séparation de l'alumine ( $Al_2O_3$ ) de la bauxite.
- Fabrication de l'aluminium par électrolyse de l'alumine.

### 1.1.1 Généralités

Sous sa forme thermodynamiquement stable, l'aluminium présente une structure cristallographique de type CFC (cubique à faces centrées, Figure 1-1) quelle que soit la température. Son paramètre de maille est de 0.404nm (Wang et al., 2014). Cette structure est plus communément appelée phase  $\alpha$  ou  $\alpha_{Al}$ .

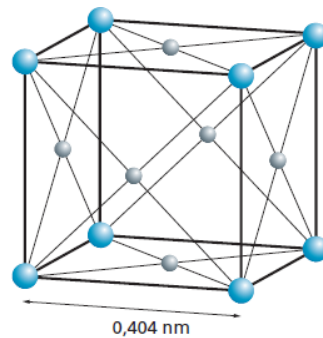


Figure 1-1: Structure CFC de l'aluminium (Techniques de l'ingénieur, 2005).

Pour son utilisation sous forme métallique, l'aluminium offre quatre principaux avantages :

- sa légèreté par rapport au fer, nickel ou même titane.
- sa bonne tenue à la corrosion du fait de sa couche d'alumine très stable à la surface des alliages.
- ses bonnes conductivités thermiques et électriques.
- sa bonne biocompatibilité.

De ce fait, les alliages d'aluminium se retrouvent dans de nombreux secteurs industriels : l'automobile, l'aéronautique, le spatial, le naval ou encore l'alimentaire. La faiblesse mécanique de l'aluminium est son principal inconvénient. Pour y remédier des éléments chimiques d'addition susceptibles de former des solutions solides ou des précipités durcissants sont ajoutés.

### 1.1.2 Normalisation des séries d'alliage

Les alliages d'aluminium se regroupent en deux grandes familles : ceux de corroyage et ceux de fonderie.

#### 1.1.2.1 Alliages de corroyage

Les alliages de corroyage sont destinés à être transformés par différentes techniques (laminage, forgeage, filage, ...). Ils sont classés par un système numérique à quatre chiffres (Aluminium Association inc.). Le premier correspond à la série d'alliage constituée d'un même élément principal (huit séries, Tableau 1-1).

Série	Élément principal d'alliage	Caractéristique(s) principale(s)
1000	Aucun	Pas d'élément d'addition en quantité significative.
2000	Cuivre	Propriétés mécaniques élevées et bonne tenue en température.
3000	Manganèse	Bonne tenue à la corrosion (eau de mer, atmosphère marine).
4000	Silicium	Principalement utilisé en tant que métal d'apport pour les soudures.
5000	Magnésium	Haute tenue à la corrosion et principalement utilisé en environnement marin.
6000	Magnésium et Silicium	Très utilisé pour les profilés en raison de sa très bonne aptitude à la déformation (filage, matricage principalement) et bonnes propriétés mécaniques.
7000	Zinc	Série la plus résistante mécaniquement. Ces alliages se divisent en deux groupes selon la présence ou non de cuivre.
8000	Autres	L'élément le plus couramment utilisé est le lithium.

Tableau 1-1 : Classification des alliages de corroyage ainsi que leurs principales caractéristiques (Tissot, 2018), (Techniques de l'ingénieur, 2005).

Aussi, il est courant de classer les alliages de corroyage en deux catégories :

- Ceux sans durcissement structural (alliages non trempants) : série 1000, 3000 et 5000.

Le durcissement est obtenu par l'effet combiné des éléments d'addition (Mg, Mn, Fe, Si, etc.) et de la déformation plastique du métal, appelé « écrouissage », lors de l'étape de mise en forme de la pièce.

- Ceux à durcissement structural (alliages trempants) : série 2000, 6000 et 7000.

Ces familles d'alliage qui contiennent du Cu, Mg, Si et Zn sont à durcissement structural obtenu par une séquence de traitements thermiques (cf. Figure 1-2).

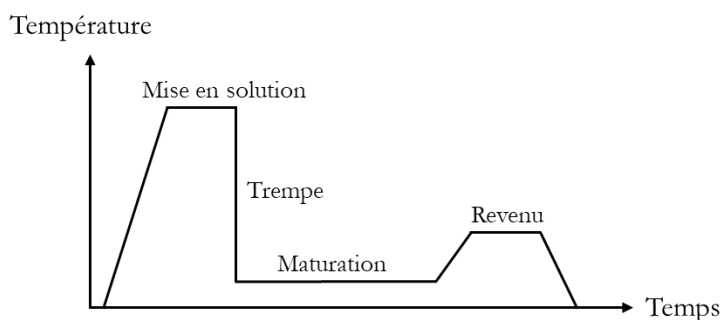


Figure 1-2 : Etapes d'un traitement thermique pour durcissement structural (Techniques de l'ingénieur, 2005).

La mise en solution permet de remettre en solution solide dans la matrice d'aluminium les éléments d'alliage. Sa durée varie de 20 à 300 minutes (Techniques de l'ingénieur, 2005), et se réalise à haute température (480-540°C). La trempe fige la microstructure. Puis un vieillissement naturel à l'ambiante (maturation), plus ou moins longue suivant les alliages, peut permettre de durcir le matériau. Enfin un



vieillessement artificiel (revenu) pendant plusieurs heures à 160-200°C peut, par précipitation de phases, augmenter la limite élastique (Techniques de l'ingénieur, 2005).

### 1.1.2.2 Alliages de fonderie

Ces alliages sont destinés à être mis en forme par des techniques de fonderie. L'alliage en fusion est coulé dans un moule pour reproduire après refroidissement une pièce donnée. Ils suivent une notation différente des alliages de corroyage. Les plus courants sont  $AlSi_7Mg$ ,  $AlSi_{10}Mg$ ,  $AlSi_{12}$  ou encore  $AlSi_9Cu$  (Techniques de l'ingénieur, 2001). Les alliages de fonderie ont deux principales propriétés, indispensables à leur voie de mise en forme:

- Une excellente coulabilité.
- Une faible susceptibilité à la fissuration lors du refroidissement.

### 1.1.2.3 L'alliage 6061

L'Al6061 est l'alliage principal / modèle choisi pour la thèse. Il contient principalement du Mg, du Si et du Cu à l'origine de nano-précipités responsables du durcissement de l'alliage (à l'échelle submicronique l'alliage contient également des dispersoïdes au Cr, Mn et Fe). La composition initiale de l'alliage influence la nature chimique des nano-précipités.

#### a) Etat brut de forgeage

De manière générale, la microstructure de l'alliage 6061 après sa mise en forme (coulée-homogénéisation-mise en forme) se compose d'une matrice  $\alpha_{Al}$  avec divers précipités, dont des particules grossières de  $Mg_2Si$  néfastes à la bonne tenue mécanique de l'alliage (Andersen et al., 1998; Andersen, S.J. et al., 2007, 2005; Vissers et al., 2007), ainsi que des intermétalliques ou dispersoïdes riches en fer (impureté présente dans le minerai). Du Cr et du Mn sont aussi retrouvés au niveau de ces dispersoïdes. L'ordre de grandeur de la taille des grains en sortie de coulée correspond à la centaine de  $\mu m$  (Amegadzie, Mark Y. and Bishop, D. Paul, 2020).

A l'état brut, les propriétés mécaniques de l'alliage 6061 (dureté, contrainte élastique  $R_{p0.2}$  et contrainte maximale  $R_m$ ) sont relativement faibles (Tableau 1-2), mais il offre un très bon allongement.

Dureté (HV)	$R_{p0.2}$	$R_m$	Allongement (%)
30	55	124	25

Tableau 1-2 : Résumé des propriétés mécaniques de l'alliage 6061 corroyé, à l'état brut (ASM Handbook, 1995).

Afin d'améliorer ces propriétés mécaniques un traitement de type T6 est souvent appliqué.

#### b) Etat T6

La Figure 1-3 présente le traitement thermique T6 classiquement utilisé pour la nuance 6061. Le premier palier à 530°C pendant 5 h permet de remettre les éléments d'addition en solution, principalement le silicium et le magnésium. Plus la température de mise en solution est élevée, plus le nombre de précipités de  $Mg_2Si$  dissouts est important. Après cette mise en solution, quelques précipités grossiers de  $Mg_2Si$  subsistent (Flament, 2015). Une trempe à l'eau permet de figer cette microstructure pour maintenir les éléments en solution solide. Ensuite, un traitement thermique de revenu est appliqué à 175°C pendant 9h, favorisant la précipitation de composés nanométriques. Le durcissement maximal est atteint lors de la formation des phases  $\beta''$  (Andersen, S.J. et al., 2007; Fabregue, 2004; Tan and Said, 2009) et avant leur décomposition en  $\beta'$ .

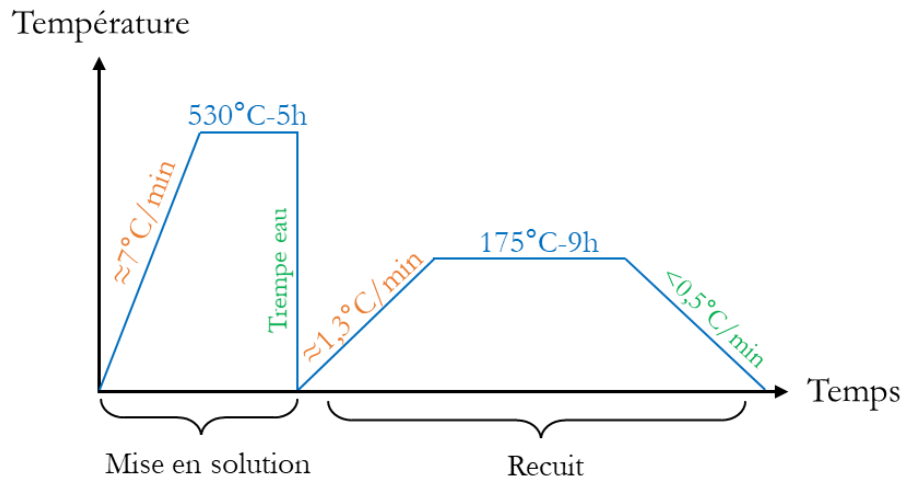


Figure 1-3 : Diagramme température-temps présentant le traitement T6.

Dans l'alliage 6061, la séquence classique de précipitation (simplifiée) se décompose comme suivant (Andersen, S.J. et al., 2007):

Amas d'atomes de Si → zones GP → précipités  $\beta''$  → précipités  $\beta'$  → précipités  $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )

Les zones GP sont les zones de Guinier Preston,  $\beta''$  et  $\beta'$  sont des précipités métastables cohérents avec la matrice (Figure 1-4). Les précipités  $\beta''$  ( $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ , Flament, 2016) ont la forme d'aiguillettes de 15nm de long par 5nm de large. Ils grossissent lors de leur transformation en  $\beta'$  ( $\text{Mg}_9\text{Si}_5$ , Flament, 2016), particules moins durcissantes que les  $\beta''$ . L'alliage 6061 étudié pendant la thèse possédant plus de 0.1wt% de Cu, la séquence de précipitation devient plus complexe (Saito et al., 2013). Néanmoins, sa description sort du cadre de la thèse.

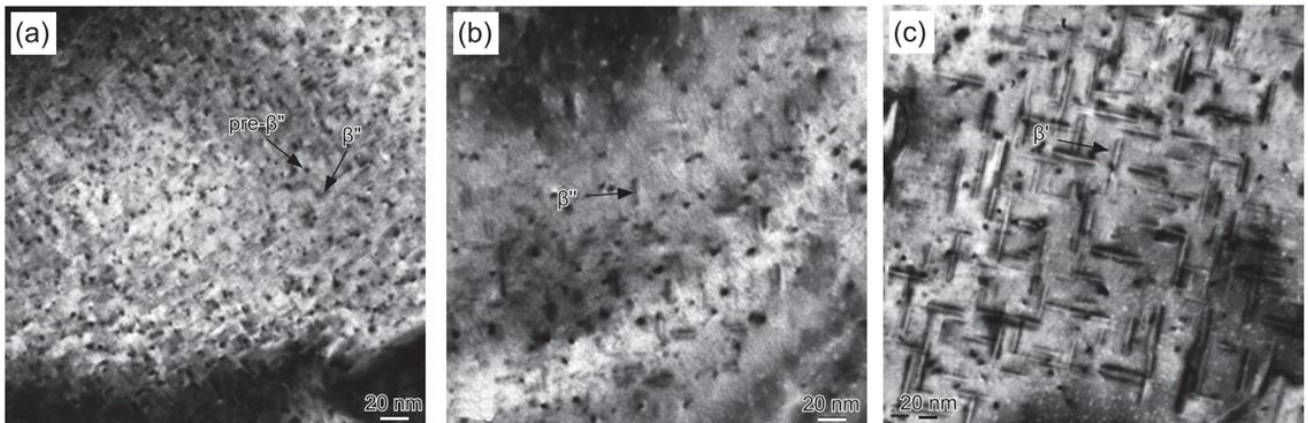


Figure 1-4 : Images TEM d'un alliage 6061 recuit à 150°C pendant (a) 8h, (b) 2 jours et (c) 14 jours (Li, 2018).

Si la température de recuit est plus importante (ou le temps), les précipités  $\beta'$  se transforment en  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (appelés  $\beta$ ) (Fang et al., 2010). Ils ne sont plus cohérents avec la matrice (Figure 1-5).

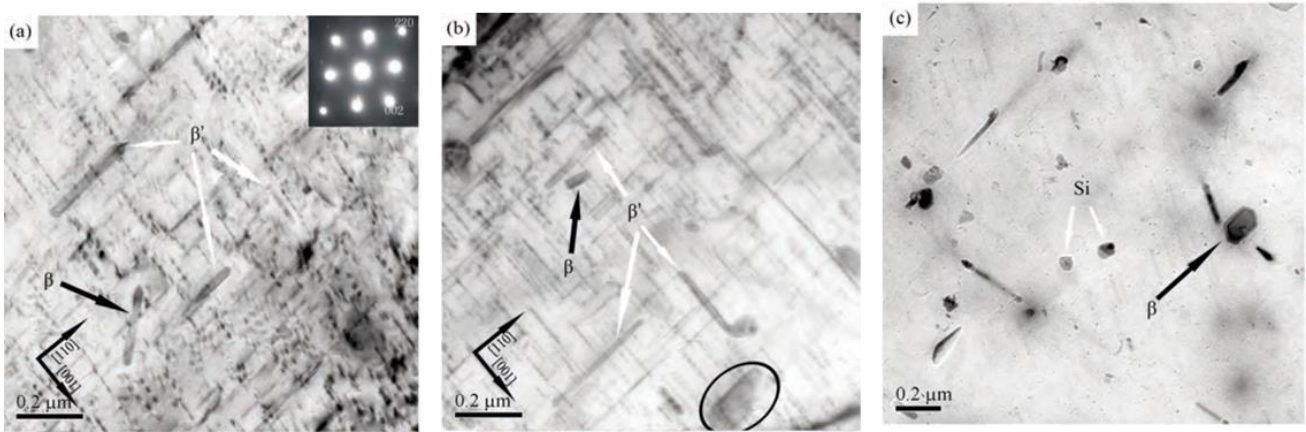


Figure 1-5 : Image TEM d'un alliage 6061 recuit à 180°C pendant 30h (Fang et al., 2010).

De par la précipitation de fines particules  $\beta''$  cohérentes avec la matrice, un traitement thermique de type T6 permet de nettement améliorer la dureté, la contrainte élastique et la contrainte maximale, au détriment de l'allongement (Tableau 1-3).

Dureté (HV)	$R_{p0.2}$	$R_m$	Allongement (%)
95	276	310	17

Tableau 1-3 : Résumé des propriétés mécaniques de l'alliage 6061 corroyé, à l'état T6 (ASM Handbook, 1995).

## 1.2 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)

La fabrication additive (FA) est un ensemble regroupant de nombreuses technologies émergentes et en développement. Quel que soit le procédé, l'objectif est de pouvoir réaliser des pièces de forme complexe sans aucune perte de matière (ou très peu par rapport aux autres procédés conventionnels). Pour cela, le schéma général correspond à un cycle d'étapes permettant de construire couche par couche une pièce en 3D. De nombreux procédés de fabrication additive existent (Figure 1-6). Dans le présent document ne sera détaillé que celui étudié pendant la thèse : la fusion laser sur lit de poudre (FLLP). Dans la suite, nous utiliserons soit cet acronyme (FLLP) soit l'acronyme anglo-saxon L-PBF pour Laser Powder Bed Fusion. A noter que le procédé L-PBF est à l'heure actuelle probablement le plus étudié d'un point de vue développement matériaux pour la réalisation de pièces à haute valeur ajoutée.

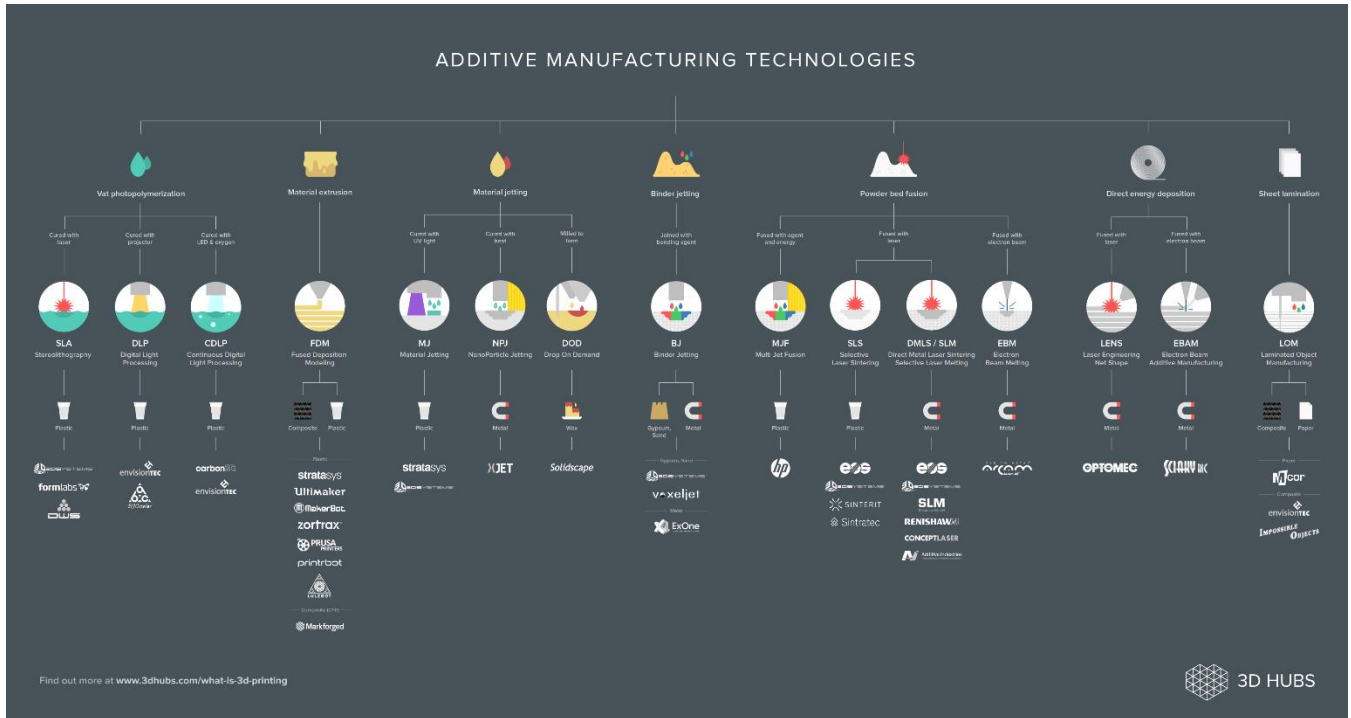


Figure 1-6 : Organigramme des procédés d'impression 3D selon la norme ISO 52900 (source : 3D HUBS)

### 1.2.1 Fonctionnement du procédé

Comme évoqué ci-dessus, l'idée de cette technologie, apparue à la fin des années 1990, est de construire un objet couche par couche à partir d'un lit de poudre.

Toute construction démarre en amont par une chaîne numérique, composée principalement de trois étapes : élaboration du fichier CAO (Conception Assistée par Ordinateur) de la pièce, conversion en fichier STL (géométrie de surface d'un objet 3D), et enfin tranchage du fichier STL en couches d'épaisseur définie,  $e_c$  (Figure 1-7).



Figure 1-7 : Chaîne numérique précédant l'impression d'un objet 3D, à gauche le fichier CAO, au milieu le fichier STL et à droite le tranchage de la pièce.

Au-delà des variantes mises en œuvre chez les divers constructeurs, les quatre principaux éléments d'une machine L-PBF sont : le bac de réserve de poudre, le plateau de construction, le système de mise en couche et le laser (Figure 1-8). Il s'agit d'un procédé cyclique dont les principales étapes sont, dans l'ordre:

- Étalement d'une couche de poudre d'épaisseur  $e_c$  (définie lors du tranchage du fichier STL) sur le plateau de construction.
- Fusion sélective de la poudre par exposition au laser aux endroits définis par le fichier STL.
- Descente du plateau de construction d'une hauteur  $e_c$ .

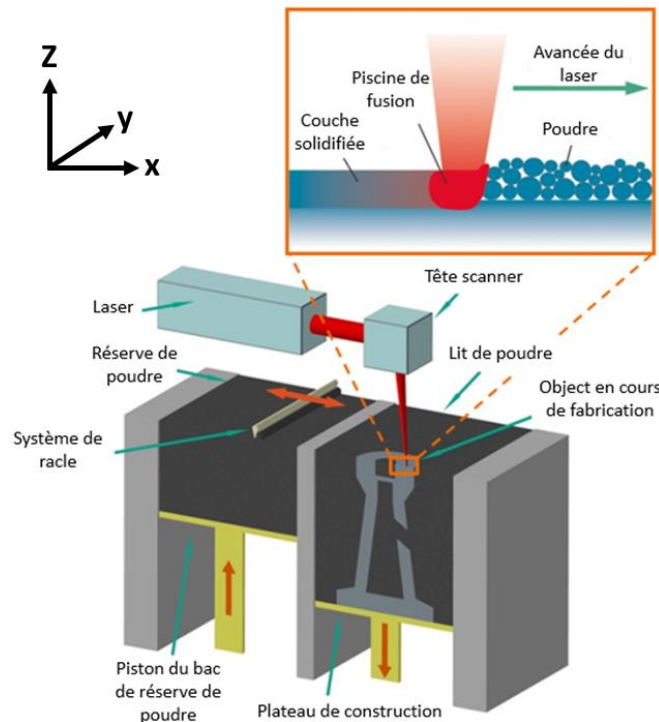


Figure 1-8 : Schéma du fonctionnement général du procédé L-PBF.

Lors de l'impression d'une pièce, le premier objectif est souvent d'assurer une bonne santé matière. Différents paramètres, détaillés dans les parties 1.2.2.1 et 1.2.2.2 influent sur la densité finale des pièces. De nombreux défauts de fabrication peuvent être rencontrés comme par exemple de la porosité résiduelle, des fissures, ou encore de la poudre non fusionnée.

Pour résumer, ce procédé autorise l'accès à des géométries complexes, tout en minimisant la perte de matière. Comme nous allons le voir, de nombreux paramètres interviennent. En pratique, une phase de mise au point spécifique à chaque matériau est nécessaire.

## 1.2.2 Les paramètres du procédé

### 1.2.2.1 Paramètres du laser

Un laser Nd-YAG est souvent employé, pour son faible diamètre de mise au point (Yadroitsev and Smurov, 2010).

#### a) Puissance du laser ( $P$ )

La puissance laser correspond à la quantité d'énergie par unité de temps délivrée par le faisceau sur la surface du lit de poudre (cf Figure 1-8). Elle s'exprime en W. Elle est souvent comprise entre 100 et 500W. Lorsque la puissance est trop élevée, l'énergie apportée par unité de volume peut conduire à l'éjection de gouttes à partir du bain fondu (spattering) ou à la déstabilisation du cordon liquide (Figure

1-9 (a)). A l'inverse, une énergie trop petite est insuffisante pour fondre de manière continue la matière (Figure 1-9 (b)).

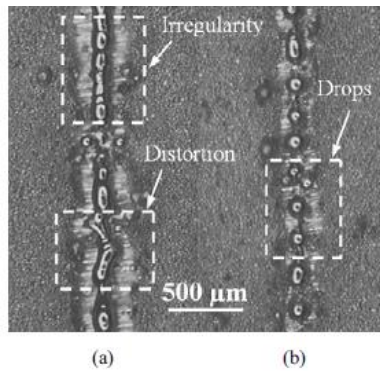


Figure 1-9 : Instabilité du cordon de fusion d'un alliage 316L pour deux puissances différentes : (a) P=25W et (b) P=12.5W (Yadroitsev and Smurov, 2010).

La longueur d'onde à laquelle la puissance est délivrée est également un paramètre important, notamment vis-à-vis de la réflectivité. A ce jour la majorité des solutions mises en œuvre utilise des lasers dans le proche IR ( $\lambda \approx 1000-1100\text{nm}$ ).

b) Diamètre du spot laser ( $r_{spot}$ )

Le diamètre du spot laser est typiquement compris entre 30 et 200 $\mu\text{m}$ . Il est possible de faire varier ce paramètre en modifiant la distance focale du laser.

**1.2.2.2 Paramètres de construction**

a) Espace vecteur (ou hatch) ( $h$ )

Le hatch renvoie à la distance entre deux lignes laser parallèles consécutives (Figure 1-10). Ce paramètre correspond à un compromis entre l'obtention d'une couche homogène (en évitant la formation de pores entre lignes) et un temps de fabrication le plus court possible.

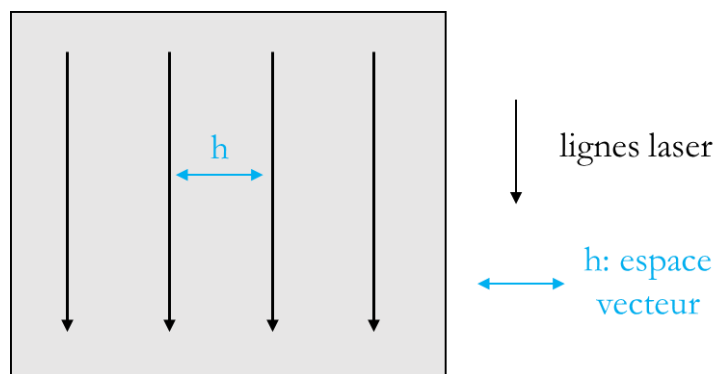


Figure 1-10 : Illustration du paramètre espace vecteur.

b) La vitesse de balayage ou de scan ( $v_i$ )

C'est la vitesse de déplacement du spot laser sur la surface, par rotation des miroirs du galvanomètre. Elle s'exprime classiquement en mm/s. Les valeurs pour la L-PBF sont en principe comprises entre 50 et 10000 mm/s mais restent souvent dans la gamme 200-2000mm/s. Là aussi, il s'agit d'un compromis :

- A vitesse trop faible, des turbulences dans le bain fondu (à cause d'un excès énergétique) peuvent être à l'origine de dénudations au voisinage des cordons et d'éjectas.
- A vitesse trop élevée, des manques de fusion de taille importante ( $>100\mu\text{m}$ ) dégradent la santé matière.

De manière qualitative, on peut tracer un graphe de stabilité du procédé en fonction de la puissance et de la vitesse laser (Figure 1-11).

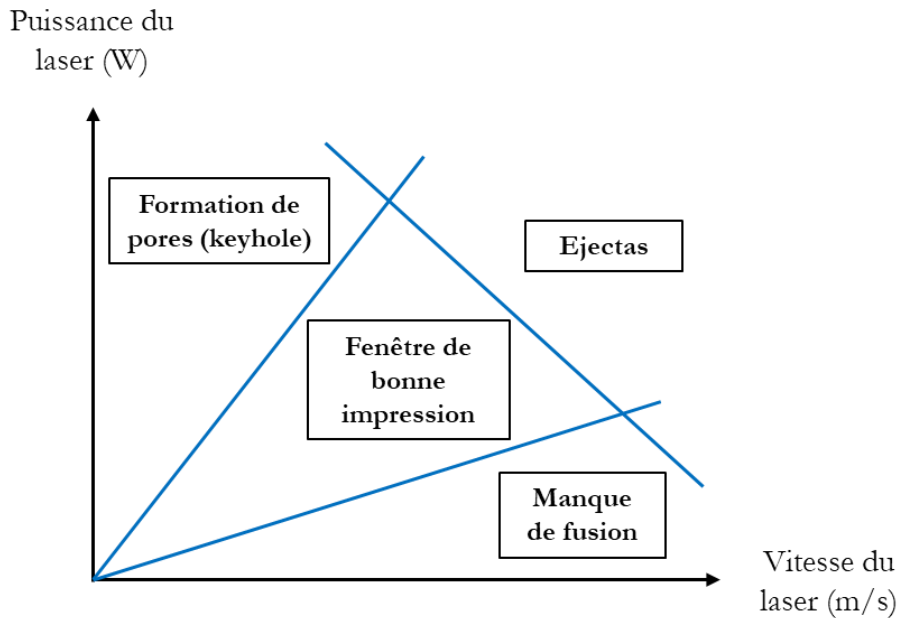


Figure 1-11 : Zones de comportement du bain liquide souvent rencontrées en L-PBF (Saunders, 2019).

#### c) Mise en couche

Les rouleaux et les racles sont les deux principales technologies utilisées pour l'étalement. L'approvisionnement peut se faire par bac de réserve ou par trémie. L'épaisseur d'une couche varie classiquement entre 15 et 50 $\mu\text{m}$ .

#### d) La stratégie de construction

La stratégie de construction correspond au chemin suivi par le laser pour balayer les zones à consolider. Sous cette terminologie sont incluses de nombreuses options ajustables (enchaînement des cordons, présence de motifs, présence de contours, rotations entre couches, etc). A titre illustratif, la Figure 1-12 présente trois stratégies :

- Deux stratégies dites en aller-retour, avec une rotation du passage laser de 45 ou 90° entre chaque couche. A noter que des rotations non congruentes de 180° (ex. : 67°) sont aussi utilisées.
- Une stratégie dite en damier, où chaque couche est divisée en petites zones à laser, avec une rotation de 90° entre chaque couche, afin d'homogénéiser la thermique.

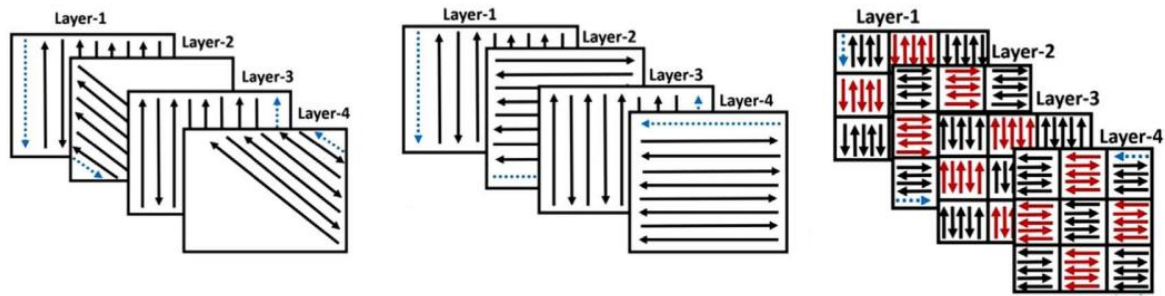


Figure 1-12 : Exemples de stratégies classiquement utilisées en L-PBF (Ali et al., 2018).

#### e) Orientation des pièces

Au vu de la stratégie suivie et de la thermique du procédé, les pièces fabriquées sont souvent anisotropes, les microstructures parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de construction ne sont généralement pas équivalentes. L'orientation de la pièce sur le plateau de construction (horizontale ou verticale) peut donc directement influencer les propriétés mécaniques obtenues.

### 1.2.3 Caractéristiques granulométriques des poudres utilisées en L-PBF

Avant de définir les paramètres machine, les premières études pour optimiser un procédé d'impression sur un matériau donné se concentrent sur la caractérisation des poudres.

#### a) Production des poudres

Différents processus permettent de produire des poudres. L'atomisation au gaz (inerte) est la technique la plus utilisée pour la production de poudres adaptées au procédé L-PBF puisqu'elle génère des poudres sphériques fines (10 à 300 $\mu\text{m}$  de diamètre, Lawley, 2001) de haute pureté, denses et ayant une bonne coulabilité. La Figure 1-13 est une image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une poudre d'Al6061 atomisée au gaz. La formation de satellites (adhésion de petites particules de poudre sur des grosses) peut cependant perturber la coulabilité.

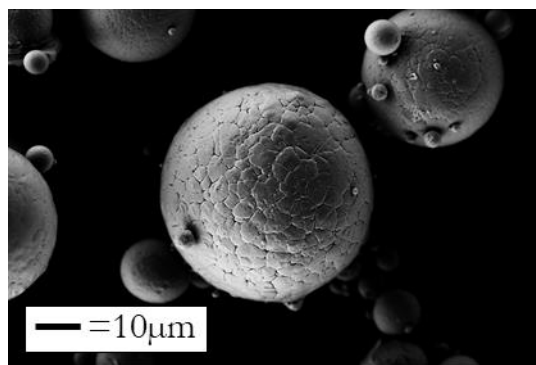


Figure 1-13 : Poudre d'alliage d'aluminium 6061 (fournisseur TLS) avec présence de satellites.

L'atomisation à l'eau consiste à pulvériser de l'eau à une haute pression d'environ 500-1500 bars contre un métal fondu. Son coût est moins élevé que l'atomisation au gaz, mais les poudres obtenues présentent des formes nettement moins régulières (Figure 1-14) et des taux d'oxygène parfois importants suivant les nuances.



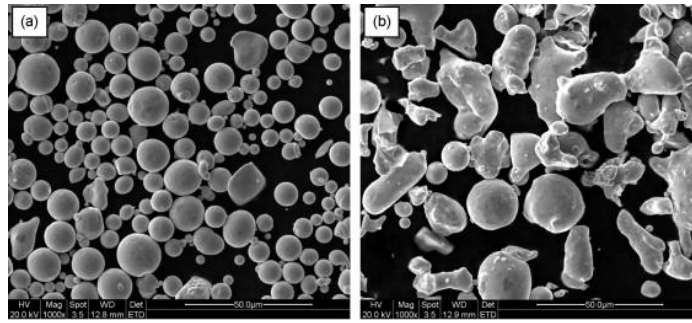


Figure 1-14 : Images MEB montrant les différences morphologiques d'une poudre atomisée au gaz (a) et d'une poudre atomisée à l'eau (b) (Li et al., 2010).

Même s'ils sont moins répandus, d'autres procédés plus ou moins coûteux existent (plasma, EIGA, etc) pour des matériaux spécifiques ou pour du développement. Le procédé d'atomisation est choisi selon l'application visée.

#### b) Distribution en taille

Les machines L-PBF sont développées pour accepter des distributions de poudre données en entrée, généralement entre 10 et 70 µm. Plus précisément, les granulométries typiques utilisées sur le marché sont : 10-45 µm et 20-63 µm. Pour assurer une bonne compacité du lit à chaque nouvelle couche étalée, une distribution au moins bimodale est *a priori* optimale (les petites particules se glissent entre les grosses). Dans la pratique, une répartition de type Gaussienne élargie (Figure 1-15) est souvent utilisée.

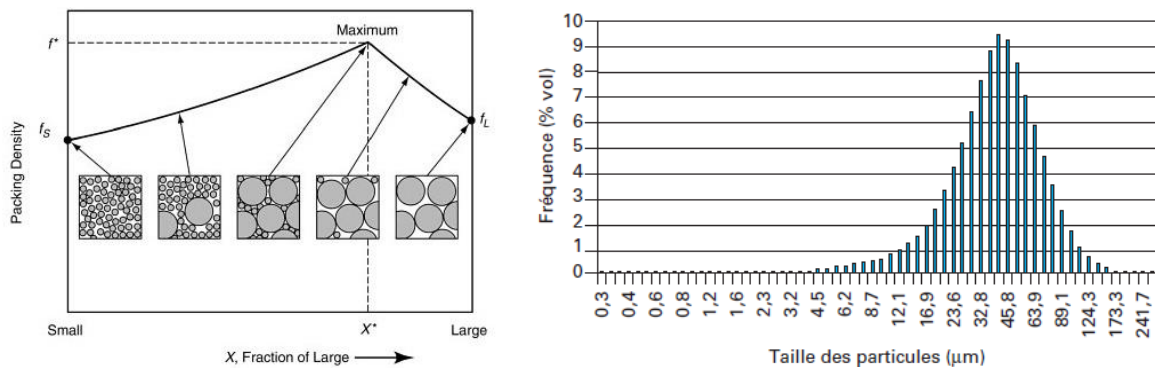


Figure 1-15 : A gauche densité de compaction en fonction de la proportion de grosses particules, à droite, granulométrie en volume d'une répartition Gaussienne élargie (Hugonnet, 2016).

### 1.2.4 Modélisation / Simulation

De nombreux phénomènes physiques interviennent au cours d'une impression 3D. De manière non exhaustive, si l'on souhaite simuler une impression de type L-PBF sont à prendre en compte :

- Tous les transferts thermiques, que ce soit sur un cordon (une seule ligne laser) mais également la répétition de plusieurs cordons dans une même couche, et de plusieurs couches successives.
- L'interaction laser / lit de poudre, au moins au début de chaque nouvelle ligne, et l'interaction laser/bain fondu.
- Tous les phénomènes intervenants dans le bain liquide (gradients de pression, effet Marangoni, convection) relevant de la mécanique des fluides.
- Tous les phénomènes de solidification, avec la germination, la croissance des grains et des précipités, les ségrégations.
- Tous les aspects mécaniques liés au matériau et aux conditions de refroidissement (cycles thermiques, contraintes thermomécaniques, ...).

- Tous les aspects issus des transformations de phase (poudre à liquide puis liquide à solide), ainsi que les transformations post-solidification.

Une modélisation complète du procédé prenant en compte toutes les échelles spatiales et temporelles est pour longtemps encore hors de portée des calculateurs les plus puissants. Il apparaît donc primordial de sélectionner, suivant l'échelle de l'étude (bain fondu, couche entière, pièce), les phénomènes prépondérants et pertinents à considérer.

Aussi, sans prétendre à l'exhaustivité, divers moyens de simulation sont envisageables :

- Pour les aspects thermiques, le plus simple reste l'utilisation d'une solution analytique permettant l'étude du procédé suivant les variables du modèle (reliées aux paramètres du procédé). L'exemple le plus pertinent à citer est le modèle de Rosenthal, développé pour le soudage. Il permet d'avoir la répartition de la température dans l'espace pour un régime permanent d'une source de chaleur uniforme se déplaçant à une vitesse constante sur une plaque semi-infinie. Par exemple, Promopattum et al., 2017, compare ce modèle de Rosenthal avec un modèle éléments finis (EF) pour prédire la fusion laser sur lit de poudre d'un Inconel 718 (Figure 1-16).

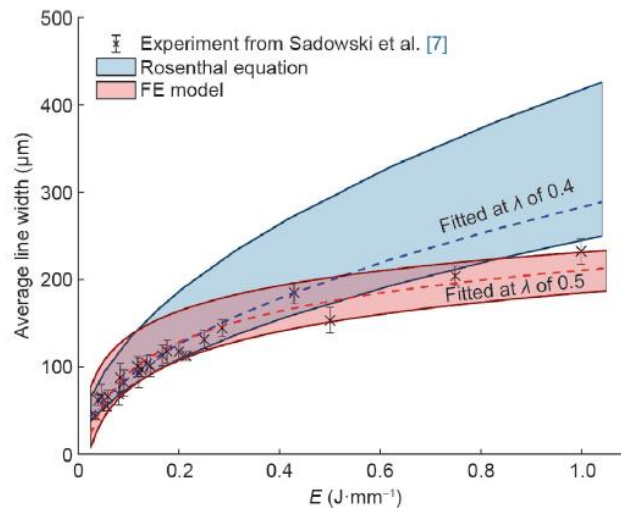


Figure 1-16 : Comparaison entre un modèle EF et le modèle de Rosenthal pour la prédiction de la largeur d'un cordon en fonction de la densité linéique d'énergie ( $P_i/v_i$ ) (Promopattum et al., 2017).

- Plus généralement, pour les phénomènes de transport de chaleur (conduction), des simulations éléments finis sont utilisées. Bruna-Rosso et al., 2018 utilisent cette méthode pour valider numériquement un modèle par comparaisons expérimentales (utilisation d'images à haute résolution). Les dimensions des piscines de fusion obtenues sont en bon accord avec les images recueillies expérimentalement.
- Pour les structures de solidification, des simulations de type automates cellulaires, level-set, ou monte-carlo sont employées. Par exemple, Yang et al., 2016 prédisent la microstructure de solidification et les transformations de phase à l'état solide d'un alliage Ti-6Al-4V.

A noter que ces diverses méthodes peuvent être couplées. Pour conclure, il convient d'insister sur le fait que de nombreuses hypothèses sont toujours nécessaires quel que soit le modèle utilisé. Chaque type de simulation s'intéresse à un aspect du procédé et à une échelle donnée.

## 1.2.5 Alliages d'aluminium et L-PBF

Un certain nombre d'alliages sont couramment utilisés en L-PBF : les aciers maraging, les aciers inoxydables (316L), les alliages de titane (TA6V principalement), les supers alliages base nickel (Inco600, Inco718), et les alliages cobalt-chrome. Concernant les alliages d'aluminium, ils se divisent en deux catégories selon une distinction connue des procédés de soudage et de fonderie : les alliages non fissurants et les alliages fissurants.

### 1.2.5.1 Les alliages d'aluminium non fissurants

Parmi les alliages d'aluminium, certains s'impriment sans aucun problème de fissuration. Principalement issus de fonderie, ils contiennent une teneur importante en silicium :

- L'AlSi<sub>7</sub>Mg. Sa très bonne capacité de mise en forme permet l'obtention de pièces denses. Les propriétés mécaniques mesurées sont supérieures à celles obtenues par coulée (Wang et al., 2019). L'amélioration est liée à une taille de grain bien inférieure pour le procédé L-PBF.
- L'AlSi<sub>10</sub>Mg. En exemple, Kempen et al., 2012, ont démontré que les propriétés mécaniques obtenues par L-PBF sont au moins égales ou supérieures à celles d'un tel alliage coulé, grâce à une microstructure très fine. Les pièces obtenues sont denses (>99%) et ne présentent aucune fissure.
- L'AlSi<sub>12</sub>. Rashid et al., 2018, ont illustré la très bonne faisabilité de cet alliage par L-PBF (Figure 1-17). Ils ont réussi à mettre en forme des pièces parfaitement denses (>99.9%).

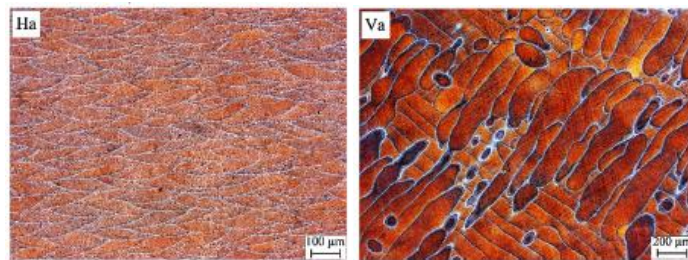


Figure 1-17 : Image microscope optique selon la direction de construction (à gauche) et dans le plan perpendiculaire à la direction de construction (à droite) d'un cube d'AlSi12 (Rashid et al., 2018).

- Kang, 2016, a mis œuvre des alliages d'AlSi<sub>18</sub> ou d'AlSi<sub>50</sub> par L-PBF, et n'évoque pas la présence de fissures.

### 1.2.5.2 Les alliages d'aluminium fissurants

Cependant, tous les alliages d'aluminium ne s'impriment pas aussi facilement par L-PBF. Certains alliages, principalement ceux de corroyage, présentent des problèmes de fissuration à chaud intervenant pendant la solidification.

- Les alliages de la série 2xxx :

Dans leur article, Zhang et al., 2017, présentent la mise en œuvre d'une poudre d'Al-Cu-Mg (2024) par L-PBF. Après impression, deux types de défauts sont rencontrés : des porosités et des fissures.

- Les alliages de la série 6xxx.

L'alliage 6061, particulièrement étudié pendant la thèse, est un bon exemple d'alliage fissurant. En exemple, Syed Zia Uddin, 2017, mettent en évidence la présence de nombreuses fissures après une mise en forme d'une poudre d'Al6061 par L-PBF.

- Les séries 7xxx :

Kaufmann et al., 2016, ont observé la présence de fissures lors de la mise en œuvre d'une poudre d'Al7075 (Al-Cu-Mg-Zn) par L-PBF.

- Certains alliages de la série 5xxx :

Par exemple, Mauduit et al., 2017, illustrent la sensibilité à la fissuration à chaud de l'alliage 5083.

Le Tableau 1-4 présente de manière non exhaustive les principaux alliages d'aluminium fissurants lors de leur mise en forme par L-PBF.

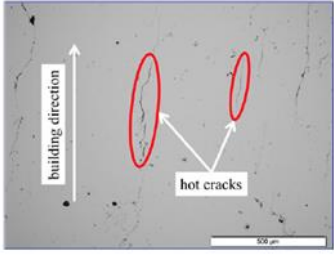
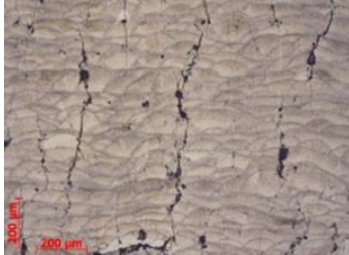

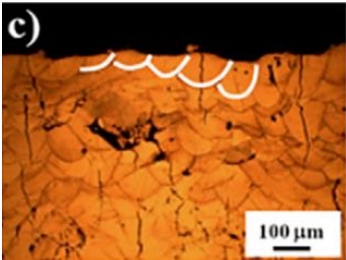
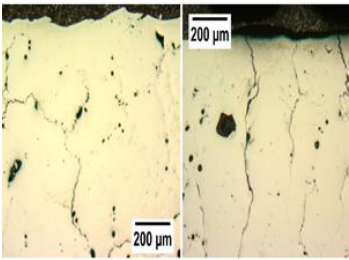
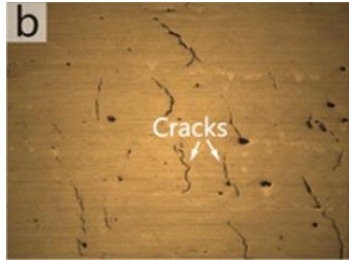
Al7075(Kaufmann et al., 2016)	Al5083(Mauduit et al., 2017)	Al2618(Koutny et al., 2018)
		
Al7050(Qi et al., 2017)	Al6061(Fulcher et al., 2014)	Al2xxx(Zhang et al., 2017)
		

Tableau 1-4 : Tableau récapitulatif des principaux alliages d'aluminium fissurants testés par L-PBF.

## 1.2.6 Synthèse

Ce problème de fissuration à chaud bien connu des procédés de soudage et fonderie est exacerbé par les conditions extrêmes (gradients thermiques, vitesses de refroidissement) induites par le procédé L-PBF. Comme détaillé par la suite dans la partie 1.4, la sensibilité à ce phénomène dépend entre autre de la morphologie de solidification. Il apparaît alors nécessaire d'introduire préalablement les principaux phénomènes de solidification, afin de mieux appréhender les origines du phénomène de fissuration à chaud, ainsi que les solutions mises en œuvre dans les procédés conventionnels.

### 1.3 Solidification des métaux

La solidification en FA et plus spécialement en L-PBF est très complexe. Avant d'en voir les spécificités, les principes généraux sont rappelés. La solidification est une transformation de phase de l'état liquide à l'état solide, où se forment les grains cristallographiques qui vont donner la microstructure finale du matériau. Cette transformation commence par la germination d'agrégats solides (germes), sur lesquels la croissance des grains prend place. Nous reviendrons en détail dans la suite de ce travail sur les mécanismes de germination. Pour la croissance, les grandeurs fondamentales du procédé sont (voir par exemple Kurz et Fisher 1992) :

- Le gradient thermique, qui se définit comme la variation de température par unité de longueur, se note  $G_{th}$  et s'exprime en K/m.
- La vitesse de solidification (ou vitesse d'avancée de l'interface) qui correspond à la distance solidifiée par unité de temps, se note  $v_s$  et s'exprime en m/s.
- La vitesse de refroidissement,  $v_r$  (en K/s), définie comme :  $v_r = \frac{dT}{dt}$

Au niveau de l'interface liquide solide, ces trois grandeurs peuvent être reliées par :

$$v_r = G_{th} \times v_s \quad \text{Eq. 1-1}$$

Le Tableau 1-5 permet de comparer les grandeurs thermiques propres au procédé L-PBF avec celles rencontrées dans les procédés plus classiques (soudage et fonderie).

	L-PBF	Soudage	Fonderie
$v_r$ (K/s)	$10^5$ - $10^7$	$10^2$ - $10^4$	$10^2$ - $10^1$
$v_s$ (m/s)	$10^{-1}$ - $10^1$	$10^{-3}$ - $10^{-1}$	$10^{-3}$
$G_{th}$ (K/m)	$10^5$ - $10^7$	$10^5$	$10^1$ - $10^4$
Source	(Bertoli et al., 2017)	(Devletian and Wood, 1997)	(Lekakh et al., 2017)

Tableau 1-5 : Comparaison des grandeurs thermiques pour trois procédés de mise en forme.

Que ce soit pour la germination ou la croissance, un certain niveau de surfusion, où une partie au moins du liquide au voisinage de l'interface se trouve à une température inférieure à celle de solidification, est nécessaire. Qualitativement, on distingue :

- La surfusion chimique, liée à la présence d'un gradient de composition, lui-même associé au rejet de soluté (coefficient de partage inférieur à l'unité), présente dans une couche limite à l'avant du front de croissance dont l'étendue dépend des phénomènes de transport de masse dans le bain fondu. Dans le cas d'un transport purement diffusif en phase liquide, la zone sur laquelle s'étend cette surfusion s'exprime comme :

$$\delta_c = \frac{D_l}{v_s} \quad \text{Eq. 1-2}$$

Avec  $D_l$  le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide.

- La surfusion capillaire, liée à la courbure du front de croissance, traduisant la plus grande difficulté pour une unité structurale de s'accrocher sur une interface non plane. Généralement, elle est de l'ordre du Kelvin. Plus la courbure (égale à  $1/R$  dans le cas d'une sphère de rayon  $R$ ) est grande, plus les atomes auront du mal à s'accrocher. La surfusion de courbure s'exprime comme (Kurz and Fisher, 1992):

$$\Delta T_r = \Gamma \times \kappa^* \quad \text{Eq. 1-3}$$

Avec  $\Gamma$  le coefficient de Gibbs-Thomson et  $\kappa^*$  la courbure de l'interface. En prenant un coefficient Gibbs Thomson de  $1 \times 10^{-6} \text{mK}$  pour l'aluminium (Jacome et al., 2013), un effet significatif n'apparaît qu'en dessous d'un rayon de 40-50nm (Figure 1-18).

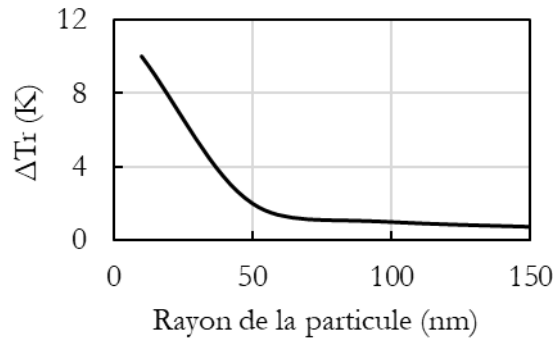


Figure 1-18 : Surfusions de courbure en fonction du rayon de la particule.

- La surfusion cinétique, liée à la structure de l'interface à l'échelle atomique. En effet, l'attachement cinétique d'une unité structurale, caractérisé par la surfusion cinétique  $\Delta T_k$ , varie avec l'orientation locale et la vitesse normale locale  $v_n$  de l'interface solide/liquide. La relation entre  $\Delta T_k$  et  $v_n$  dépend du plan de croissance par rapport aux plans cristallographiques du matériau. L'incorporation sera plus difficile (i.e. nécessitera une surfusion plus élevée) sur une interface plane que sur une interface rugueuse.

Pour une interface rugueuse et dans l'hypothèse d'une faible surfusion, la vitesse de croissance peut se calculer comme :

$$v_{Ru} = K_{Ru} \times \Delta T_k \quad \text{Eq. 1-4}$$

Avec  $K_{Ru}$  une constante de proportionnalité. Par exemple, Petevs and Abbaschian, 1991, ont déduit une loi de croissance linéaire où  $K_{Ru}$  vaut quelques cm/K/s pour la plupart des métaux. La surfusion peut alors être estimée à moins d'1K pour une vitesse de solidification classiquement rencontrée en fonderie ( $10^{-3} \text{m/s}^{-1}$ ).

Pour une interface facettée, la croissance se fait latéralement, i.e. le long d'une direction parallèle à l'interface, sur des défauts (marches, dislocations...) affluant à l'interface. La cinétique de croissance sur une interface facettée est de la forme :

$$v_F = K_F \times \Delta T_k^2 \quad \text{Eq. 1-5}$$

Avec  $K_F$  la constante de proportionnalité dépendant entre autres de la densité de dislocations. A noter que pour les vitesses de solidification rencontrées dans les procédés classiques, cette surfusion cinétique est généralement négligeable.

### 1.3.1 Microstructure de solidification

Dans la majorité des processus de solidification, deux types de microstructure peuvent se former :

- Une microstructure à grains colonnaires (Figure 1-19).
- Une microstructure à grains équiaxes (Figure 1-20).

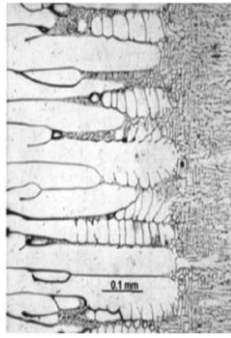


Figure 1-19 : Croissance dendritique colonnaire d'un Al-Cu (Hogan, 2001).

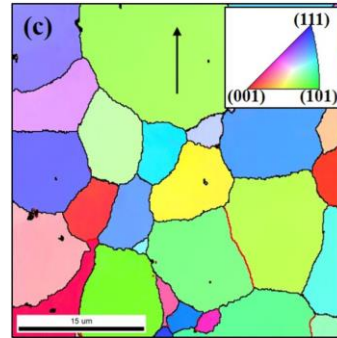


Figure 1-20 : Croissance équiaxe d'un alliage AlCoCrFeNiTi<sub>0,5</sub> mis en forme par LENS (Guan et al., 2019).

Pour obtenir une microstructure équiaxe, des germes solides (oxides, précipités...) doivent être présents dans une zone surfondue en amont de l'interface liquide solide. Nous venons de voir que cette surfusion (zone liquide en dessous de la température de solidification) pouvait avoir diverses origines. Concernant les germes :

- Ils peuvent provenir des dendrites elles-mêmes. Il arrive en effet que des fragments de dendrite se détachent de zones en cours de solidification sous l'effet de contraintes, et soient transportés par la convection au sein du bain liquide (Billia et al., 2004).
- Ils peuvent également être volontairement introduits dans le bain liquide sous la forme de particules germinantes (par exemple on parle de grain refiners en terminologie anglo-saxonne). Ces particules d'ajout peuvent à la fois servir de sites de germination, mais peuvent également bloquer la croissance des grains (« pinning effect »).
- Enfin des contaminants déjà présents dans le bain liquide peuvent dans certains cas faire office de particules germinantes. On peut par exemple citer les particules d'oxyde issues du minerai ou sa transformation.

En fonction de ces conditions thermiques de solidification, de la surfusion, et de la densité des germes, une transition entre les deux modes de croissance, appelée CET (Columnar to Equiaxed Transition) est possible (Figure 1-21). L'intérêt de s'intéresser à une telle transition microstructurale et plus largement du raffinement de la microstructure sera discuté dans la partie 1.4.

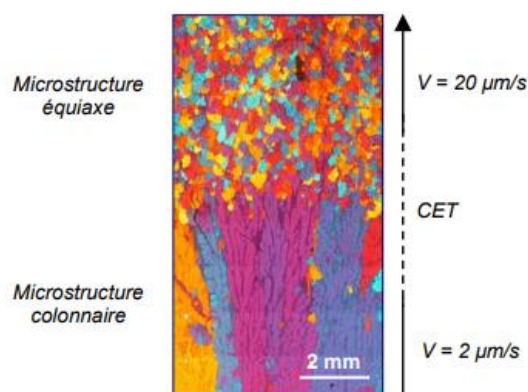


Figure 1-21 : Coupe longitudinale d'un barreau cylindrique d'Al-Ni (Jung et al., 2010).

### 1.3.2 Modèle de Hunt

Le modèle le plus connu pour cette transition est le modèle de Hunt (Hunt, 1984). Il se base sur un blocage mécanique de la croissance de grains colonnaires (qui croissent à une vitesse  $v_s$  constante dans un gradient  $G_{th}$  constant) par des grains équiaxes formés à l'avant du front.

Dans le modèle de Hunt, seule la germination hétérogène est considérée pour expliquer la transition. Cette germination a lieu sur des phases solides déjà présentes dans le bain liquide. Leur quantité se note  $N_0$  et s'exprime comme le nombre de sites hétérogènes par unité de volume (par  $m^{-3}$ ). La germination hétérogène nécessite le franchissement d'une barrière d'activation, à laquelle est associée une surfusion de germination,  $\Delta T_g$ .

Seule la surfusion chimique est prise en compte dans le modèle de Hunt. Si sa valeur est supérieure à celle nécessaire pour enclencher le processus de germination, des germes apparaissent en avant de l'interface liquide/solide (Figure 1-22).

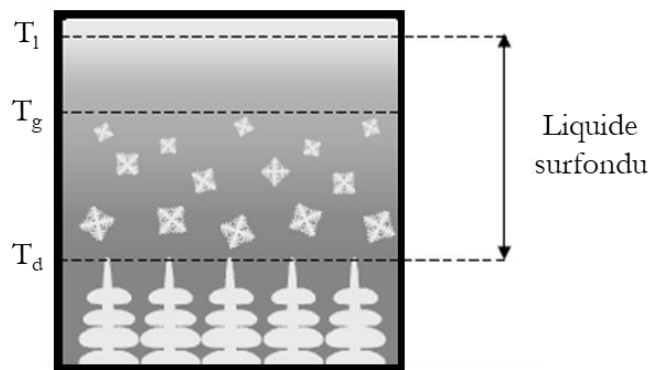


Figure 1-22 : Transition colonnaire-équiaxe (Rei, 2006),  $T_g$  est la température de germination et  $T_d$  la température en bout de dendrite.

De façon quelque peu arbitraire, le critère de Hunt considère qu'une structure est complètement équiaxe quand la fraction volumique des grains équiaxes dépasse une valeur limite, 0.66 (considérations géométriques justifiées dans le papier J. D. HUNT, 1984), au-delà de laquelle un blocage mécanique apparaît et empêche géométriquement tout développement de grains colonnaires. En utilisant le modèle de type KGT (Kurz, Giovanola et Trivedi) pour la croissance d'un grain équiaxe, le calcul du gradient thermique maximal pour avoir une structure équiaxe permet de tracer des cartes de solidification avec les transitions microstructurales (CET purement équiaxe / purement colonnaire) en fonction de  $v_s$  et  $G_{th}$  (Figure 1-23).

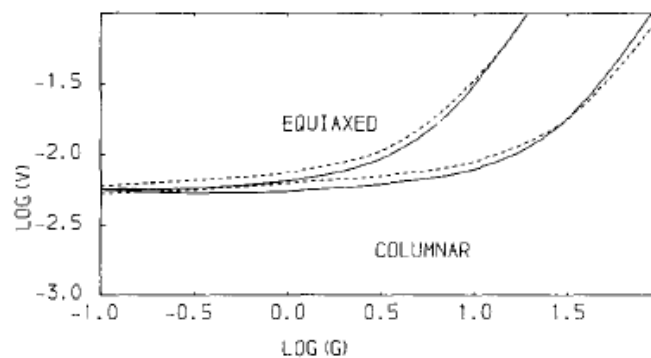


Figure 1-23 : Vitesse de solidification ( $cm.s^{-1}$ ) en fonction du gradient thermique ( $K.cm^{-1}$ ) pour un alliage Al-3wt%Cu (avec  $N_0=1000cm^{-3}$  et  $\Delta T_g=0.75K$ ) (Hunt, 1984).

D'autres modèles existent pour la transition colonnaire-équiaxe. Ils sont plus fondés sur un blocage chimique en conséquence des interactions dues au rejet de soluté lors de la croissance des grains. On peut par exemple citer le modèle de Wang and Beckermann, 1994. La limite principale de ces modèles, est qu'ils ne prennent en compte que la surfusion chimique.



### 1.3.3 Modèle de Greer

Parmi tous les modèles de raffinement, celui de Greer (Greer et al., 2000) est sans doute le plus intéressant vis-à-vis de notre problématique. Il s'agit d'un modèle numérique développé pour prédire la taille de grain d'alliages d'aluminium coulés et raffinés par ajout de grain refiners, en fonction de la vitesse de refroidissement, du niveau de solubilité et de la quantité d'agents d'ajout.

Tout comme pour le modèle de Hunt, seule la germination hétérogène est considérée. Cependant, dans ce modèle, deux contributions pour la surfusion de croissance sont prises en compte :

- La surfusion chimique, détaillée dans le modèle de Hunt.
- La surfusion de courbure.

Concernant la surfusion chimique, ce modèle caractérise également l'effet de l'amplitude de cette contribution (en plus de l'effet de sa portée) au travers du paramètre de restriction de croissance due au rejet de soluté:

$$Q = m \times (k - 1) \times C_0 \quad \text{Eq. 1-6}$$

De manière synthétique, les variations de taille de grain en fonction de la vitesse de refroidissement, la quantité d'agents inoculants et de composition d'alliage correspondent quantitativement bien à la réalité (Figure 1-24 et Figure 1-25, tiré de Greer et al., 2000).

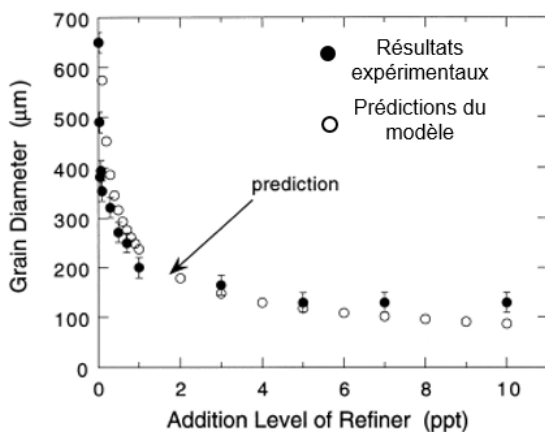


Figure 1-24 : Taille de grain en fonction de la quantité d'ajout d'Al-5Ti-1B (ppt=part per thousand by weight) dans l'alliage mère.

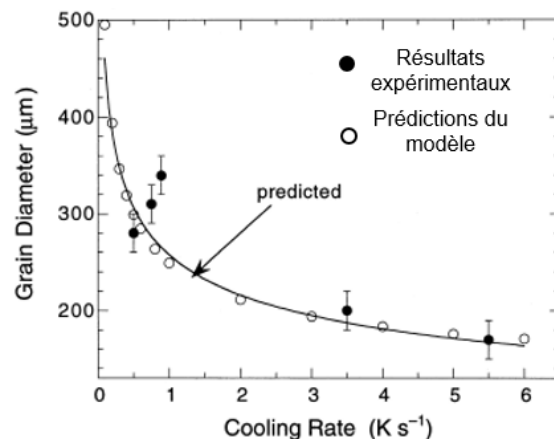


Figure 1-25 : Taille de grain en fonction de la vitesse de refroidissement (5ppt d'ajout d'Al-5Ti-1B).

Tout comme pour le modèle de Hunt, il semble délicat d'extrapoler ces courbes pour la L-PBF, dans la mesure où les paramètres principaux (gradient thermique et vitesse de solidification) diffèrent souvent de plusieurs ordres de grandeur.

### 1.3.4 La solidification en FA

Les grandeurs thermiques propres à la fabrication additive et plus spécifiquement au procédé L-PBF sont difficilement mesurables. La taille du bain liquide ainsi que les cinétiques de solidification rendent compliquées l'estimation de telles valeurs. Néanmoins, différentes approches existent.

a) *In situ* pendant la fabrication

Cette voie nécessite l'instrumentation poussée d'une machine (les accessoires déjà présents de base ne sont pas suffisants) ou l'utilisation d'un banc instrumenté. Par exemple, Scipioni Bertoli et al., 2017, ont

utilisé un banc instrumenté avec une caméra à haute fréquence qui permet, par exemple, de mettre en évidence la formation de défauts morphologiques.

b) *In fine* après la fabrication par observations microstructurales et utilisation de lois empiriques

Les microstructures solidifiées peuvent témoigner des conditions thermiques au moment de la solidification. Ainsi, il existe des lois empiriques reliant l'espacement inter-dendritique (Figure 1-26) aux conditions thermiques ( $G_{th}$ ,  $v_r$ ) dont on peut envisager l'extrapolation dans la mesure où elles ont été établies pour des vitesses relativement rapides (Kurz and Fisher, 1992). Par exemple C.T. Rios et al. ont déterminé ces paramètres pour un Al-Si-Cu (Rios, 1997). Egalement, Lee and Zhang, 2016 ont expérimentalement mesuré le PDAS (Primary Dendrite Arm Spacing,  $\lambda_1$  sur la Figure 1-26) d'un alliage Inconel 718 imprimé par L-PBF, permettant de remonter au gradient et/ou à la vitesse de solidification.

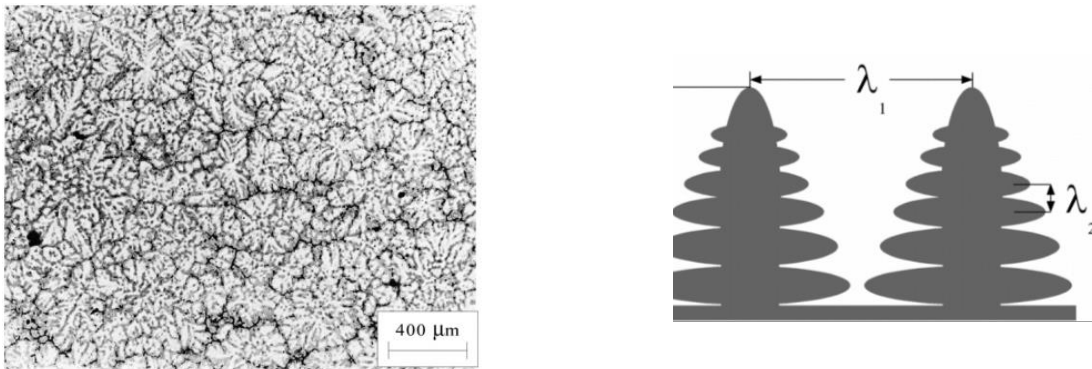


Figure 1-26 : Microstructure dendritique d'un alliage Zn-40Al-2Cu coulé à une vitesse de refroidissement de 0.33°C/s (Turhal and Savaskan, 2003).

c) Par simulation numérique

En modélisant au mieux le bain liquide et sa physique, ces outils sont parfois pertinents pour des estimations semi-quantitatives. La vitesse de solidification est souvent considérée comme égale à la vitesse d'avancée du laser au centre de la piscine de fusion et décroissante selon le  $\cos(\theta)$  en allant vers le bord de la piscine et dans l'hypothèse du régime permanent établi (Hooper, 2018), (Liu and Qi, 2015):

$$v_s = v_l \times \cos(\theta) \quad \text{Eq. 1-7}$$

### 1.3.5 Synthèse

Les grandeurs thermiques rencontrées en L-PBF diffèrent de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux procédés largement étudiés en solidification. Ainsi, il sera l'occasion dans ce manuscrit d'étudier la validité des modèles pour des zones de fonctionnement encore peu explorées à l'heure actuelle.

Comme déjà évoqué, pour certains alliages d'aluminium, des fissures apparaissent au cours du procédé de solidification. La partie suivante en présente les origines et les modèles associés pour la fonderie et le soudage, ainsi que le cas de ce phénomène en L-PBF.

## 1.4 Le phénomène de fissuration à chaud

La fissuration à chaud est susceptible d'apparaître dans tous les procédés pour lesquels un alliage, soumis à des contractions de solidification, passe de l'état liquide à l'état solide (Figure 1-27).

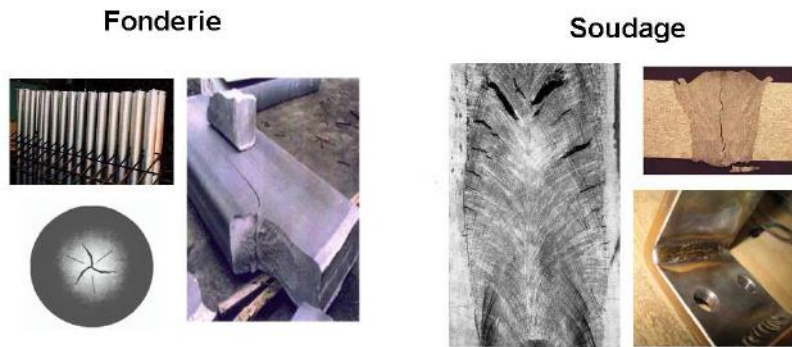


Figure 1-27 : Différents exemples de fissuration à chaud en fonderie et en soudage (Niel, 2012).

A noter qu'il existe deux types de fissuration à chaud (Kou, 2003):

- « solidification cracking ». La fissuration est inter-granulaire et intervient dans les derniers stades de solidification. Elle se manifeste par une morphologie dendritique, souvent observable sur les faciès de rupture.
- « liquation cracking ». Tout comme l'autre type de fissuration elle est de type inter-granulaire. Cependant un faciès de rupture ne révèle aucune morphologie dendritique. Elle survient dans une zone thermiquement affectée, juste en dehors de la zone complètement fondue. De telles zones peuvent exister en L-PBF, principalement au niveau des recouvrements de couches (celles dont la température remonte mais reste en dessous de la température de fusion de l'alliage). Des fissures apparaissent dans les endroits partiellement refondus, au niveau des joints de grains.

### 1.4.1 Le phénomène de fissuration de solidification

#### 1.4.1.1 La solidification d'un alliage

Le phénomène de fissuration de solidification intervient dans les derniers stades de solidification, quand les bras dendritiques entrent en contact (Figure 1-28). En début de solidification, même s'il existe des interactions chimiques, les dendrites croissent sans interactions mécaniques entre elles. Puis à la température de cohérence/coalescence (ou à la fraction solide de cohérence), les branches des squelettes solides entrent en contact. La fissuration à chaud intervient dans cet intervalle de température, au niveau des poches liquides résiduelles.

Les mécanismes en jeu font intervenir plusieurs phénomènes thermiques et mécaniques :

- La contraction volumique due au passage de l'état liquide à solide de l'alliage en cours de solidification. Cette contraction à l'échelle microscopique est accommodée par déplacement de liquide ou viscoplasticité jusqu'à une certaine fraction de solide.
- A l'échelle macroscopique, l'état de contrainte lié au procédé et aux dilatations thermiques différentielles. Dans le cas de la L-PBF, on peut citer le bridage de la zone en cours de solidification avec la couche inférieure ou avec le cordon voisin déjà solidifié.

En fin de solidification, un déplacement du liquide restant est nécessaire vers les zones de retrait. A cet instant, la perméabilité de la zone pâteuse étant faible, l'accommodation devient compliquée, ce qui peut déboucher sur l'initiation et la propagation de fissures (Figure 1-28).

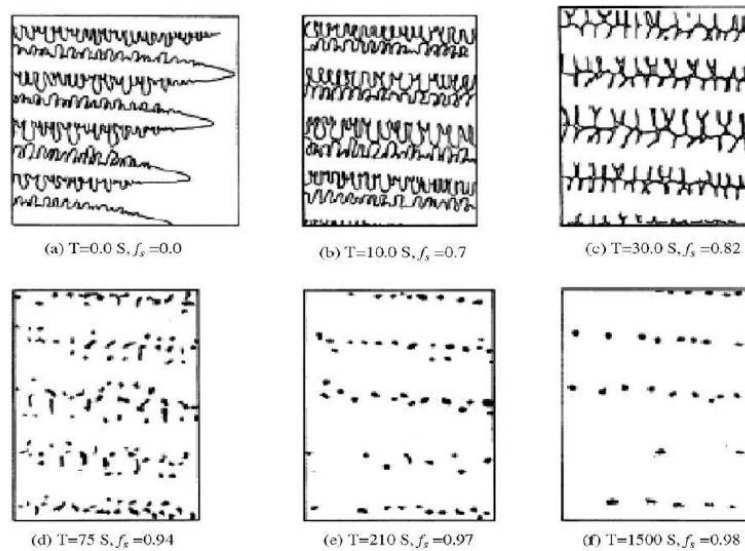


Figure 1-28 : Evolution de la microstructure (solidification dirigée dendritique) en fonction de la température et de la fraction solide (Rappaz et al., 1999).

### 1.4.1.2 Paramètres influant sur la fissuration à chaud

Selon différents facteurs, un alliage va être plus ou moins sensible à la fissuration à chaud.

#### a) La composition chimique de l'alliage

La composition chimique d'un alliage joue sur le rejet de solutés à l'interface L/S et sur l'intervalle de solidification (Figure 1-29).

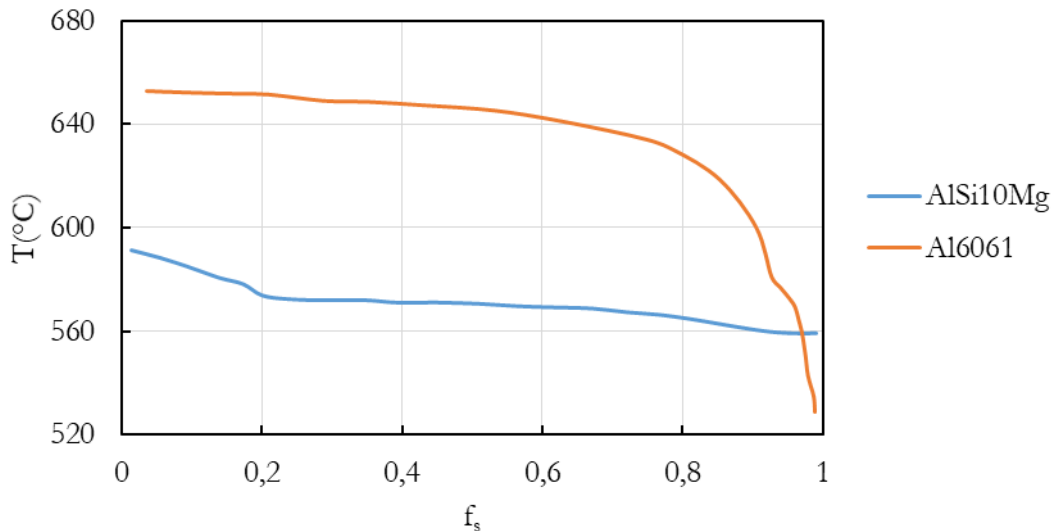


Figure 1-29 : Evolution de la fraction solide avec la température pour deux alliages d'aluminium (calcul thermodynamique avec les hypothèses Scheil-Gulliver).

De manière générale, aux faibles concentrations, un élément chimique qui abaisse la température de fin de solidification élargit l'intervalle de solidification et augmente ainsi le risque de fissuration. Puis, à l'approche d'un eutectique par exemple, l'intervalle de solidification diminue quand la concentration augmente, ce qui a un effet favorable. Il est possible de tracer expérimentalement des courbes de sensibilité à la fissuration à chaud en fonction du pourcentage de l'élément d'addition. Par exemple, pour les binaires Al-X, des courbes dites en  $\lambda$  sont souvent observées (Figure 1-30).

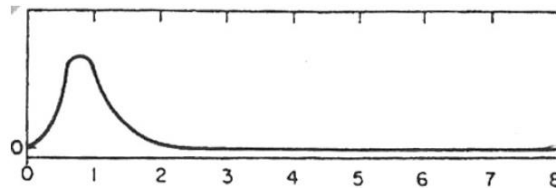


Figure 1-30 : Sensibilité à la fissuration à chaud pour un Al-Si en fonction du wt% de silicium. Un pic est observé pour 1%wt (Zhao and Debroy, 2001).

#### b) La microstructure

De manière générale, une croissance colonnaire est bien plus propice à la fissuration à chaud qu'une structure équiaxe pour trois principales raisons :

- Le liquide peut plus facilement circuler dans une structure équiaxe, même dans les derniers stades de solidification, moment où les pores et les fissures risquent d'apparaître (Figure 1-31).

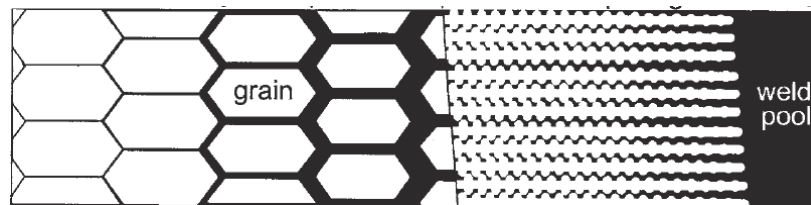


Figure 1-31 : Illustration de la circulation du liquide dans une structure équiaxe (à gauche) et dans une structure colonnaire (à droite) (Kou, 2003).

- Les fissures se propagent bien plus facilement le long d'une structure colonnaire.
- Gourlay and Dahle, 2007, ont expérimentalement démontré que les contraintes peuvent être plus facilement accommodées dans une fine structure équiaxe.

#### c) Influence des paramètres procédés

De manière générale, les paramètres procédé vont influencer sur les grandeurs thermiques (gradients de température et vitesses de refroidissement) et sur la microstructure et donc sur la sensibilité à la fissuration à chaud. Par exemple, dans le cas du soudage laser, la puissance et la vitesse du laser jouent sur la quantité d'énergie apportée. Cette quantité influe sur la thermique du bain liquide, en conséquence sur sa solidification.

### 1.4.2 Les modèles théoriques

Afin de prédire le phénomène de fissuration à chaud, certains auteurs ont essayé d'établir des modèles incluant des critères mécaniques, thermiques, thermomécaniques ou chimiques. Le modèle de Rappaz et al., 1999, est basé sur la mécanique des fluides. Il prend en compte deux principaux phénomènes qui sont à l'origine de la fissuration à chaud :

- L'alimentation en liquide des espaces inter-dendritiques.
- Les déformations thermiques et mécaniques.

Il s'intéresse à la croissance de deux grains dendritiques colonnaires dans deux directions identiques. Le régime est supposé stationnaire avec une vitesse  $v_s$ , dans un gradient thermique  $G_{th}$ . Le liquide doit compenser le retrait de solidification et les déformations du squelette dendritique. Ce modèle présente quelques limites (par exemple il ne décrit que l'amorçage et non la propagation des fissures, la contraction des dendrites n'est pas prise en compte, la taille des grains, et la modélisation de l'écoulement inter-

dendritique par un fluide de Darcy est discutable). Néanmoins, il reste le plus utilisé en tant que critère de fissuration à chaud.

D'autres modèles sont basés sur des critères mécaniques (Yamanaka et al., 1990, Bellet et al., 2016), ou encore sur des critères plus empiriques (modèle de Clyne and Davies, 1979).

### 1.4.3 Le cas de la fabrication additive L-PBF

Au cours du procédé L-PBF, des couches successives sont construites selon l'axe de fabrication, ce qui favorise pour la majorité des alliages métalliques une solidification dendritique colonnaire. Ainsi, les alliages d'aluminium sensibles à la fissuration en soudage sont également soumis à ce phénomène en FA. Les fissures observées sont inter-granulaires et se développent selon la longueur des grains colonnaires. La fissuration rencontrée est de type « solidification cracking », comme le montre la structure de solidification dendritique cellulaire (Figure 1-32).

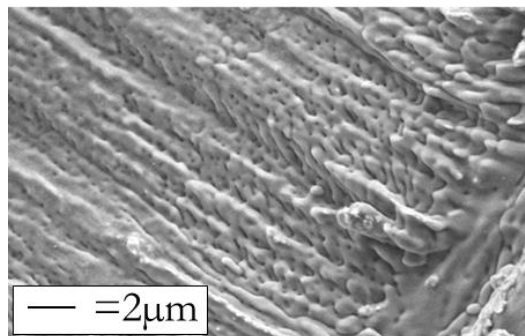


Figure 1-32 : Faciès de rupture après essai de traction d'un échantillon d'Al6061 imprimé par L-PBF (Sonawane et al., 2021).

### 1.4.4 Synthèse

Se dégage de cette partie une notion générale pour la résolution du phénomène de fissuration à chaud : le raffinement de l'aluminium et de ses alliages. Comme illustré, une structure équiaxe est nettement moins sensible au phénomène de fissuration. Pour promouvoir une telle structure de solidification, différentes voies ont été identifiées au cours du début de thèse. Les solutions développées pour la FA s'inspirent logiquement de celles appliquées en fonderie et en soudage.

## 1.5 Les stratégies pour remédier au phénomène de fissuration à chaud

En accord avec les parties précédentes, quelle que soit la stratégie choisie, l'objectif reste identique : raffiner la microstructure et favoriser une croissance dendritique équiaxe. Pour cela deux principaux leviers sont à notre disposition :

- Jouer sur les grandeurs thermiques ( $G_{th}$  et  $v_s$ ) afin de modifier les conditions de solidification.
- Augmenter le nombre de sites de germination, afin de modifier les premiers stades de solidification et in fine la microstructure.

### 1.5.1 Le cas du soudage / de la fonderie

Dans le cas du soudage deux principaux axes permettent de remédier à la fissuration à chaud.

#### a) Modification des paramètres de soudage

Jouer sur les paramètres de soudage peut permettre d'éviter la présence de fissures. Par exemple, Schempp, 2013, a montré qu'augmenter la vitesse de soudage favorise une solidification équiaxe pour un alliage 6082 (augmentation de la vitesse de solidification, cf Figure 1-33).

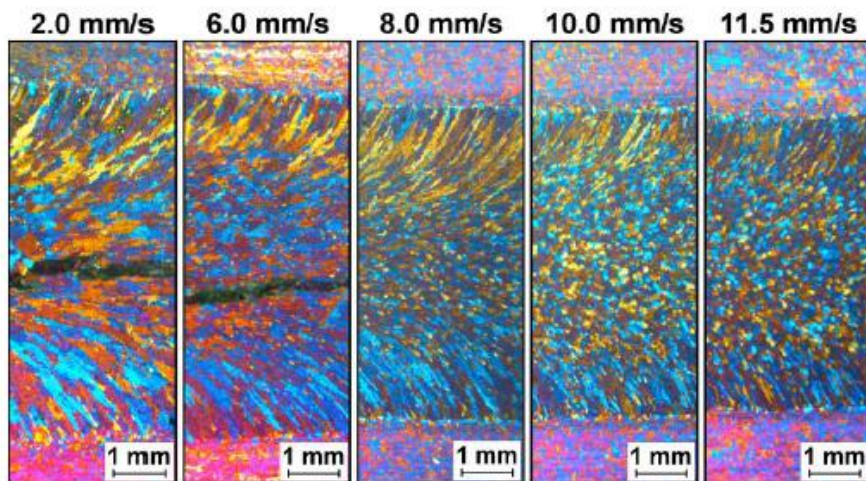


Figure 1-33 : Microstructure d'un alliage 6082 soudé pour différentes vitesses de torche plasma.

#### b) Ajout d'agents germinants

L'autre méthode généralement utilisée consiste à ajouter des agents germinants (par exemple au travers de barreaux d' $AlTi_5B_1$ ) au métal d'apport. Ces barreaux sont constitués de particules de  $TiB_2$  et d' $Al_3Ti$  (de bons raffinateurs pour l' $\alpha_{Al}$  de par leur bonne proximité cristallographique, Schempp, 2013), dispersées dans une matrice d'aluminium. La microstructure du métal soudé peut alors être modulée suivant la quantité d'ajout de ces raffinateurs de grain (Figure 1-34). La présence ou l'absence de fissures peut d'ailleurs être reliée à la taille de grain (Figure 1-35).

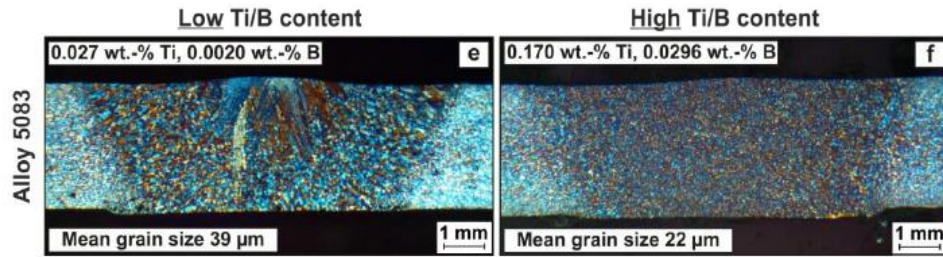


Figure 1-34 : Alliage 5083 soudés avec peu d'AlTi<sub>5</sub>B<sub>1</sub> (à gauche) et avec une quantité importante d'AlTi<sub>5</sub>B<sub>1</sub> (à droite) (Schempp, 2013).

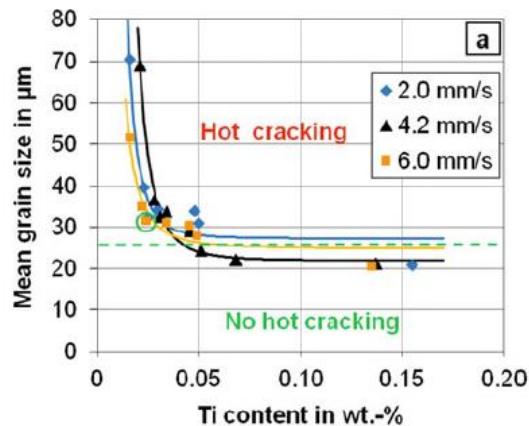


Figure 1-35 : Taille de grain en fonction de la quantité d'addition de Ti (Schempp, 2013).

L'exemple de la fonderie est relativement similaire, si ce n'est que les grandeurs thermiques sont globalement plus faibles et la taille des grains corrélativement plus élevées. Tout comme en soudage des fissures sont observées le long des grains colonnaires. A titre illustratif, il est possible d'ajouter des barreaux d'AlTi<sub>5</sub>B<sub>1</sub> dans l'alliage à couler.

## 1.5.2 Le cas de la L-PBF

### 1.5.2.1 Procédé et paramètres

Comme détaillé dans l'introduction de la partie 1.5, une voie possible pour modifier la microstructure finale et favoriser une solidification équiaxe est de jouer sur les grandeurs thermiques. En L-PBF, la modification des paramètres machine présentés dans la partie 1.2.2 peut modifier la vitesse de solidification, le gradient thermique et la vitesse de refroidissement. Nous allons voir que l'utilisation d'un plateau chauffant ou d'un re-scanning constituent les deux axes les plus prometteurs.

#### a) Plateau chauffant

L'utilisation d'un plateau chauffant haute température montre des résultats encourageants pour limiter le phénomène de fissuration. Par exemple, Uddin et al., 2018 suppriment complètement la présence de fissures par utilisation d'un plateau chauffant à 500°C, réduisant le gradient thermique au moment de la solidification de l'alliage (Figure 1-36).



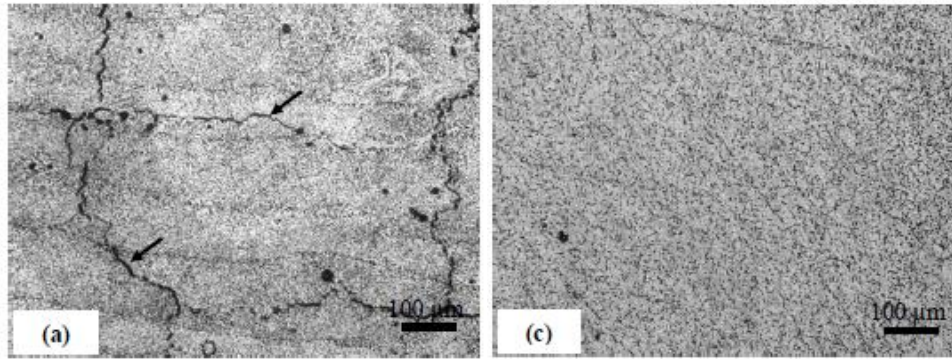


Figure 1-36 : Image optique d'un alliage 6061 imprimé par L-PBF à gauche sans plateau chauffant et à droite avec plateau chauffant.

Cette solution pose néanmoins la question de l'homogénéité dans la hauteur de la pièce en construction. Le lit de poudre sera en effet à la température imposée les premiers millimètres voire centimètres. Mais plus la pièce sera haute plus des différences de gradient thermique pourront éventuellement apparaître entre le haut et le bas de la pièce.

#### b) Scanning additionnel

Un apport d'énergie additionnel, que ce soit avant ou après le lasage conduisant à la solidification, peut également être un moyen de modifier les conditions thermiques au moment de la solidification. Le pré-scanning permet de réduire les gradients en élevant la température juste avant le passage du laser. L'influence d'un post-scanning sur la microstructure d'un alliage Al-Mg-Zr mis en forme par L-PBF a également été étudiée (Griffiths et al., 2018). Une augmentation de la fraction des grains équiaxes est observée, en bonne cohérence avec la diminution du gradient thermique. A noter que cette technique augmente le temps de fabrication dans le cas d'une machine L-PBF à un laser.

### 1.5.2.2 Changement de la composition chimique de l'alliage

Nous allons maintenant évoquer trois voies de modification chimique d'un alliage pour le procédé L-PBF.

#### a) Modification de la poudre pré-alliée

La première voie consiste à modifier chimiquement la poudre lors de l'étape d'atomisation. L'exemple le plus connu est le Scalmalloy, alliage léger d'aluminium-magnésium-scandium développé par Airbus APWorks spécifiquement pour la fabrication additive. Le coût élevé du scandium constitue une contrainte relativement forte pour les industriels. Et pourtant il offre des avantages :

- Il permet de précipiter de manière cohérente et disperse des intermétalliques  $Al_3Sc$  à l'origine, d'une augmentation des germes disponibles (croissance équiaxe favorisée), et d'une augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage. En effet ces précipités sont connus comme de très bon raffineurs de grain, en raison de leur excellente cohérence cristallographique avec l'aluminium (Wang et al., 2014).
- De plus, ces intermétalliques sont résistants au grossissement de grain et à la recristallisation lors des étapes de traitement thermique post fabrication.

La microstructure obtenue pour cet alliage est « inhomogène » à l'échelle de la piscine de fusion : on parlera par la suite de microstructure bimodale ou duplex. Deux zones sont discernables :

- Une microstructure très fine en bord des piscines de fusion, avec une taille des grains équiaxes comprise entre 150nm et 1µm. Aucune direction privilégiée de croissance est discernable (figure de pôle Figure 1-37 c).

- Une microstructure colonnaire plus « grossière » avec des grains de 2 à 15 $\mu\text{m}$  orientés préférentiellement selon [100] parallèlement à l'axe Z de construction (cf figure de pôle Figure 1-37 d).

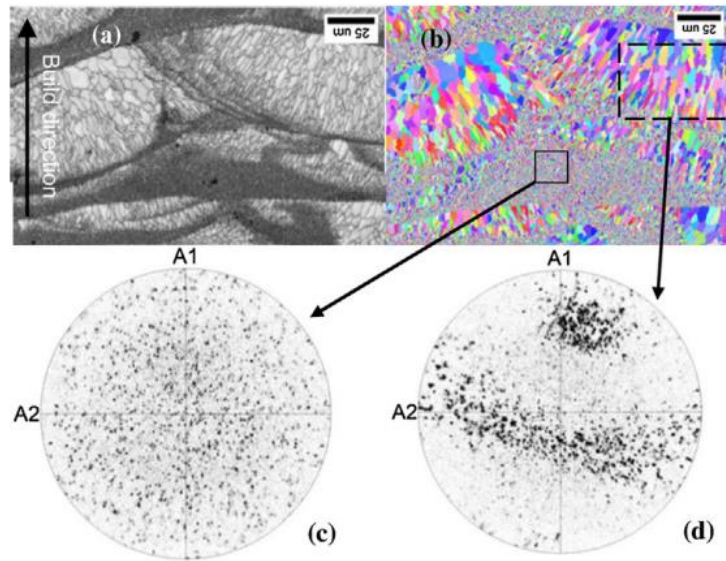


Figure 1-37 : (a) et (b) EBSD dans le plan de construction avec les figures de pôle associées à la partie équiaxe (c) et à la partie colonnaire (d) (Spierings et al., 2016).

Depuis le développement du Scalmalloy, de nombreux autres alliages sont investigués ((Dynin et al., 2021; Griffiths et al., 2018; Jia et al., 2019a, 2019b; Li et al., 2019; Spierings et al., 2016). Jia et al., 2019a, ont par exemple testé de nouvelles compositions d'alliages développées spécialement pour le procédé L-PBF. Les éléments d'ajout sont principalement le manganèse, le magnésium, le scandium et le zirconium. Les microstructures obtenues sont également bimodales (Figure 1-38). On retrouve au centre des grains équiaxes des particules d' $\text{Al}_3(\text{Sc,Zr})$ , d'excellents germes pour l' $\alpha_{\text{Al}}$  (Wang et al., 2014).

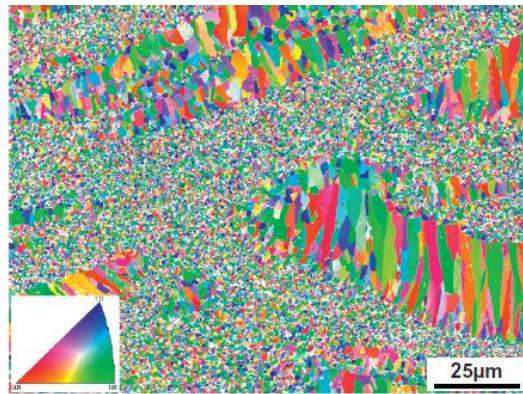


Figure 1-38 : EBSD selon la direction de construction d'un alliage Al-Sc-Mn imprimé par L-PBF (Jia et al., 2019a).

Cette voie offre d'intéressantes perspectives. Cependant, elle impose une atomisation à chaque nouvelle composition chimique de poudre.

#### b) Alliages in-situ (poudre micronique + poudre micronique)

Le mélange de deux ou plusieurs poudres microniques apparaît relativement simple à mettre en place, et facilement transférable d'une série à une autre. Cette approche offre une grande liberté pour des essais où l'on souhaite modifier chimiquement un alliage. Cependant, le problème d'homogénéité dans le bain liquide est *a priori* délicat.

Plusieurs études ont été réalisées à ce sujet, notamment avec des mélanges poudre d'aluminium – poudre de silicium. Vora et al., 2015, ont comparé une poudre pré-alliée d'AlSi<sub>12</sub> avec un mélange in-situ d'une poudre d'aluminium (de diamètre moyen 33µm) avec une poudre de silicium (de diamètre moyen 10µm). Avec la poudre pré-alliée, une fine structure eutectique typique d'un refroidissement rapide pour une composition eutectique Al-Si est retrouvée. Pour le mélange in-situ, on retrouve des dendrites d'Al avec autour une structure lamellaire caractéristique de l'eutectique (Figure 1-39).

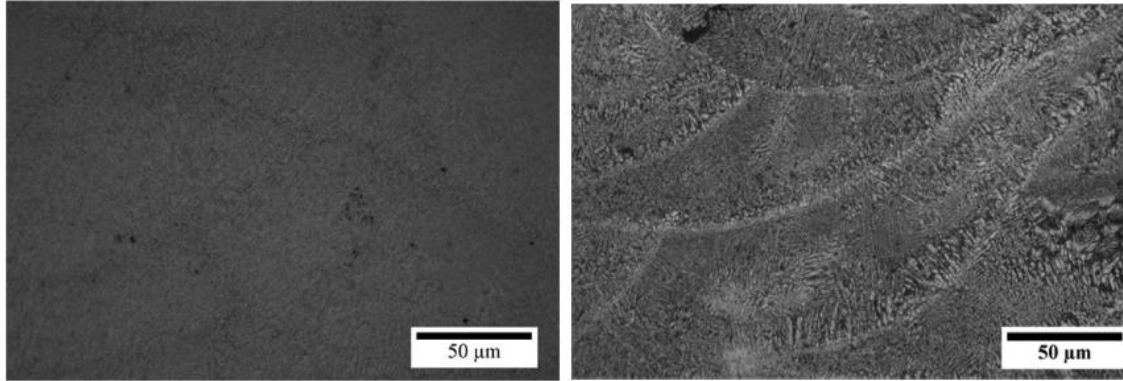


Figure 1-39 : Microstructure d'un AlSi<sub>12</sub> pré-allié (à gauche) et d'un AlSi<sub>12</sub> in situ (à droite).

Ces mélanges in-situ peuvent être utilisés pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud. Par exemple Hu Zhang et al. (Zhang et al., 2017) ont démontré que l'ajout de particules de Zr avec un alliage Al-Cu-Mg permet de significativement voir totalement supprimer les fissures. 2%wt de particules de taille moyenne 8.8µm sont ajoutées à des poudres atomisées Al-Cu-Mg de taille moyenne 36µm.

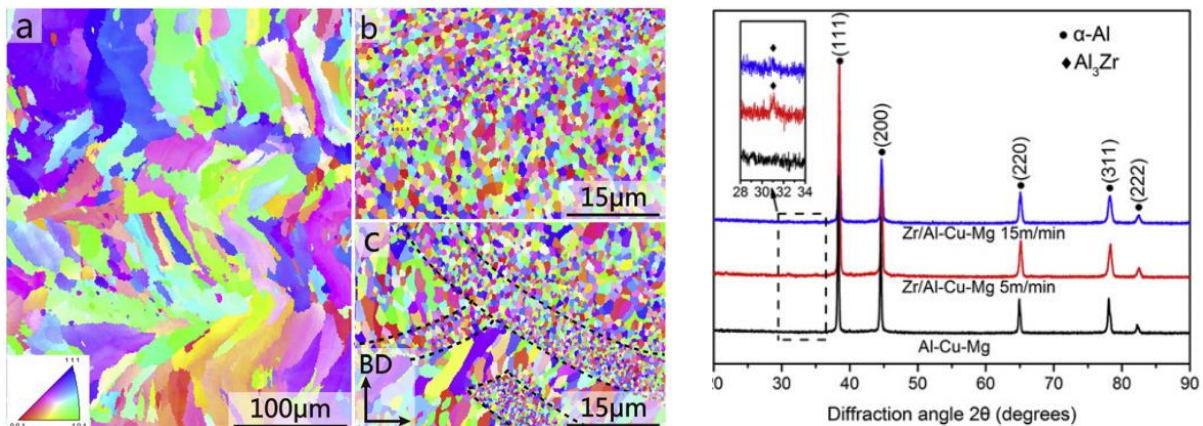


Figure 1-40 : A gauche, EBSD Al-Cu-Mg (a) EBSD Al-Cu-Mg / Zr (b) et (c) et à droite, spectre DRX d'un échantillon Al-Cu-Mg et de deux échantillons Zr/Al-Cu-Mg (Zhang et al., 2017).

L'ajout de Zr permet de raffiner la microstructure, grâce à la précipitation de particules d'Al<sub>3</sub>Zr mises en évidence par des analyses DRX (Figure 1-40). Egalement Montero-Sistiaga et al., 2016, ont montré que l'ajout de 4wt% de silicium (1-10µm) à une poudre d'Al7075 permet de s'affranchir du phénomène de fissuration. Au plus la quantité de silicium ajoutée est grande, au plus le raffinement est effectif comme le témoignent les clichés EBSD (Figure 1-41).

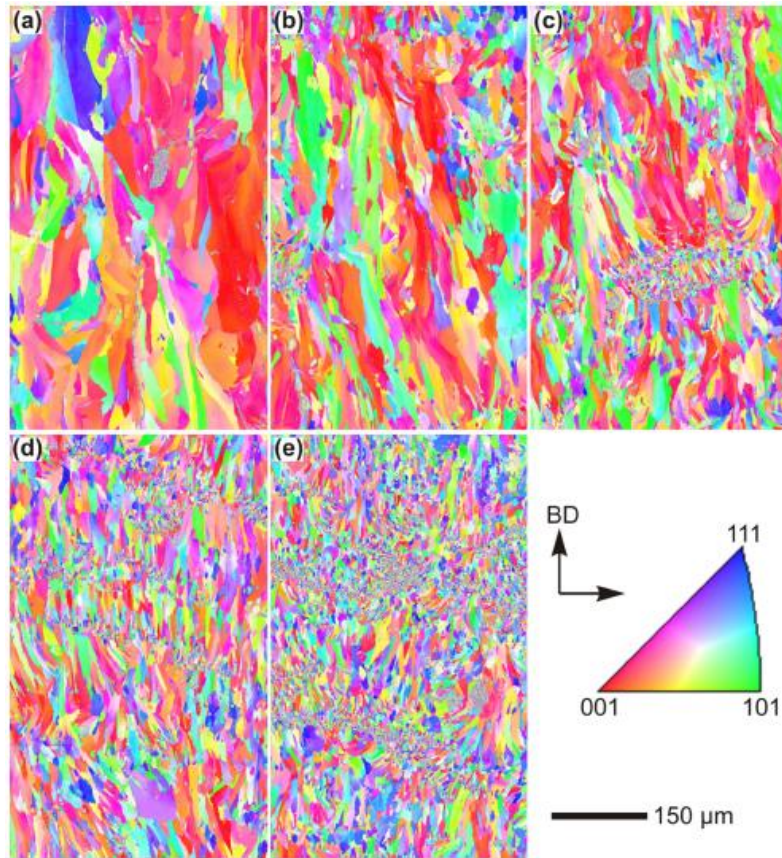


Figure 1-41 : Images EBSD (a) Al7075 (b) Al7075+1wt%Si (c) Al7075+2wt%Si (d) Al7075+3wt%Si et (e) Al7075+4wt%Si (Montero-Sistiaga et al., 2016).

Cette voie offre de belles perspectives pour étudier l'influence de chaque élément d'addition sur la sensibilité à la fissuration. Elle impose une bonne maîtrise du mélange, sans quoi des problèmes d'homogénéisation et de ségrégation d'éléments peuvent apparaître. En effet, à chimie donnée, l'adhésion entre des poudres microniques est moins forte que dans le cas où une des poudres est submicronique.

c) Alliage in-situ (poudre micronique + poudre sub-micronique, *i.e.*  $< 1\mu\text{m}$ )

Afin d'éviter d'éventuels problèmes de ségrégation, certains auteurs passent par des ajouts sub-microniques. Ces particules peuvent avoir de nombreux effets :

- Si elles ne fondent pas, elles peuvent directement servir de site de germination pour la phase  $\alpha$  de l'aluminium. Elles peuvent également servir de point de germination pour une phase germinante pour l'aluminium. Un système cœur-coquille comme observé en soudage (par exemple une couche d' $\text{Al}_3\text{Ti}$  formée autour de particules de  $\text{TiB}_2$  (Kashyap, 2001)) peut permettre un raffinement de la microstructure.
- Si les particules fondent, là encore diverses options sont possibles. Soit les éléments remis en solution précipitent dans le liquide et forment des phases germinantes pour l'aluminium ou bloquantes pour la croissance des grains. Soit les éléments restent en solution solide, et/ou ségrègent lors de la solidification.

Ces particules doivent être ajoutées aux particules de poudre. Cette étape peut se faire de deux principales manières :

- Soit par un mélange à faible énergie afin d'agglomérer les poudres d'ajout à la surface des particules plus grosses. La méthode la plus simple reste le mélange en voie sèche, par exemple en utilisant un Turbula pour fixer des nanoparticules à la surface d'une poudre plus grosse. Les nanoparticules restent fixées grâce aux interactions de Van Der Waals (et potentiellement aux

effets de charges électriques), qui varient en fonction de  $1/d^6$  (avec  $d$  le diamètre des particules). Afin de faciliter cette étape, il est possible d'utiliser un liant. Par exemple, Hua Tan et al. (Tan et al., 2018) ont rajouté un alcool polyvinylique pour favoriser la cohésion du  $TiB_2$  sur une poudre d' $AlSi_{10}Mg$  pour ensuite le faire évaporer à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

- Soit par un mélange à haute énergie, communément connu sous le nom de mécano-synthèse, pour intégrer physiquement les particules d'ajout à l'intérieur des particules de la poudre de base. Dans leur article, Wang and Gu, 2015, présentent un procédé de mise en œuvre de poudres composites par broyage planétaire dans le cas d'un mélange d'une poudre d' $AlSi_{10}Mg$  et d'une nanopoudre de  $TiC$ . Le mélange se décompose en plusieurs étapes : déformation plastique des particules, intégration des particules de  $TiC$  dans la matrice, fracturation des particules de  $TiC$ , et diminution de la taille des particules formant le composite.

Pour la plupart des articles présentant ces techniques de mélange, le but final après impression est souvent d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces. Quelques équipes dévient cette voie pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud (par exemple celle de Martin et al., 2020, 2017). Leurs expériences montrent que l'adjonction de 1% volumique de particules de  $ZrH_2$  à des poudres d'aluminium  $Al7075$  permet de supprimer les fissures (Figure 1-42).

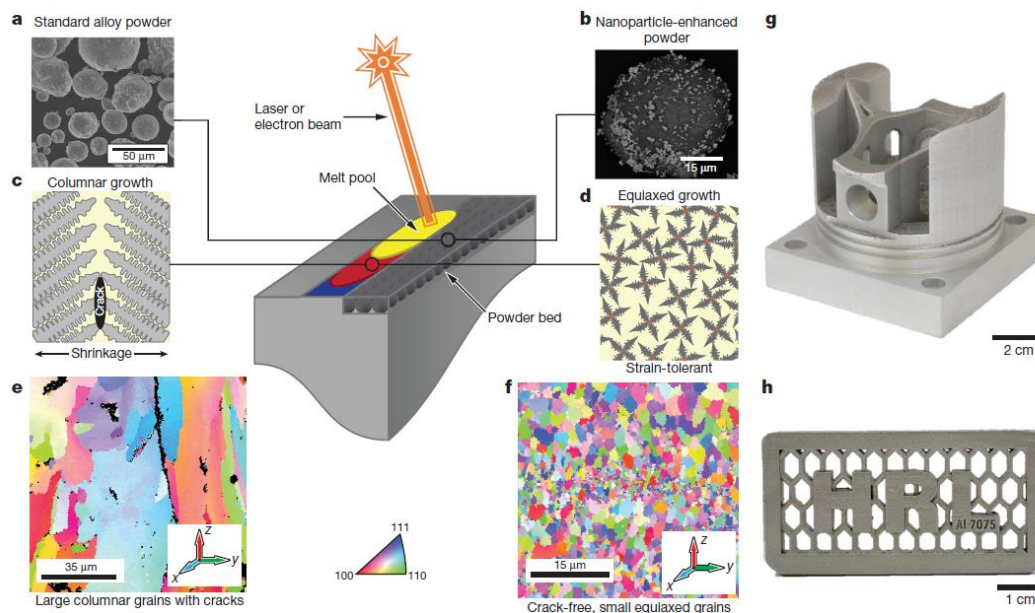


Figure 1-42 : Effet de l'ajout de particules  $ZrH_2$  sur la solidification d'un alliage  $Al7075$  imprimé par L-PBF (Martin et al., 2017).

### 1.5.3 Les raffineurs de l'aluminium

Pour raffiner la microstructure, une des conditions nécessaire (mais non suffisante) est la présence de particules germinantes (ou germes) pour l' $\alpha_{Al}$ . Par conséquent, une étude non exhaustive des raffineurs utilisés dans les procédés classiques de mise en forme (fonderie, soudage) et L-PBF est présentée dans les tableaux ci-dessous (Tableau 1-6, Tableau 1-7, Tableau 1-8).

Alliage à raffiner	Phase germinante / Raffineur utilisé	Quantité pour un raffinement efficace	Référence
A356 (6.3wt% de Si)	$Al_3Y$ / Yttrium (minerai)	0,3wt% Y	(Lim, 2015)
Al6063 (Al-Mg-Si)	$Al_3Zr$ / Al-Zr	0,2wt% Zr	(Mahmoud et al., 2014)
Aluminium pur	$Al_3Zr$ / Al-Zr	0,3wt% Zr	(Mahmoud et al., 2014)
Aluminium pur	$Al_3Hf$ / Al-10.45wt%Hf	0.2-1wt% Hf	(Li, 2016)
Aluminium pur	$Al_3Zr, Al_3Er$ / Al-0.2wt%Zr Al-0.2wt%Er	0.2-0.4wt% Zr/Er	(Gao, 2013)
Al6061	TiC / $K_2TiF_6+SiC$	2.5-5 wt% TiC	(Lija, 2016)

Tableau 1-6 : Exemples de raffineurs classiquement utilisés en fonderie.

Alliage à raffiner	Phase germinante / Raffineur utilisé	Quantité pour un raffinement efficace	Référence
Aluminium	$Al_3Ti, TiB_2$ / Al-0.1Ti, Al-0.15TiB <sub>2</sub>	/	(Iqbal et al., 2004)
Al5083	$Al_3Ti - TiB_2$ / AlTi <sub>5</sub> B <sub>1</sub>	0,17wt% TiB <sub>2</sub>	(Schempp, 2011)
Al1100	$Al_3Zr-Al_3Ti$ / Zr, Ti	0.2wt% Zr	(Yunjia et al., 1989)
Al1050A, Al6082, Al5083	$Al_3Ti - TiB_2$ / AlTi <sub>5</sub> B <sub>1</sub>	/	(Schempp and Rethmeier, 2015)

Tableau 1-7 : Exemples de raffineurs classiquement utilisés en soudage.

Alliage à raffiner	Phase germinante / Raffineur utilisé	Quantité pour un raffinement efficace	Référence
ScalmalloyRP:0,66wt%(Sc)-4,5wt%(Mg)	$Al_3Sc$	0,66wt% Sc	(Spierings et al., 2016)
Al7075	?	3wt% Si	(Montero-Sistiaga et al., 2016)
Al7075	$Al_3Zr$ (à partir de $ZrH_2$ )	1%vol $ZrH_2$	(Martin et al., 2017)
Al2024	$CaB_6$	2wt% $CaB_6$	(Mair et al., 2021)

Tableau 1-8 : Exemples de raffineurs classiquement utilisés en FA.

Différentes grandes idées se dégagent de cette compilation bibliographique:

- Il semble exister de nombreuses phases germinantes de type  $Al_3X$ .
- La phase  $Al_3Zr$  est particulièrement germinante pour l'aluminium (et très utilisée).
- Des structures cœur-coquille peuvent être rencontrées.

## 1.6 Synthèse du chapitre

Après quelques rappels sur les alliages d'aluminium, le procédé L-PBF et les mécanismes de solidification, ce chapitre a permis d'introduire le phénomène de fissuration à chaud. En fusion laser sur lit de poudre, deux comportements sont observés. Les alliages d'aluminium qui s'impriment très bien, principalement ceux de fonderie possédant une quantité significative de silicium. Par opposition, lors de l'impression L-PBF des alliages de corroyage, des fissures inter-granulaires se développent au niveau des joints de grain. Ce phénomène, bien connu du soudage et de la fonderie, est particulièrement sensible à la structure de grain de l'alliage solidifié. Or, le procédé L-PBF favorise, de par ses conditions thermiques extrêmes, la formation de grains allongés et orientés dans le sens de fabrication. Les alliages d'aluminium sensibles à la fissuration à chaud en soudage / fonderie sont par conséquent également sujets à ce défaut. Actuellement, les solutions proposées dans la littérature s'inspirent de l'expérience de celles développées il y a des décennies pour les procédés plus classiques. La plupart reposent sur le raffinement de la microstructure, permettant l'apparition de grains équiaxes nettement moins sensibles au phénomène de fissuration à chaud. Le schéma ci-dessous (Figure 1-43) synthétise les différentes approches identifiées pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud pour le procédé L-PBF. La voie contrôle des grandeurs thermiques pour favoriser une microstructure moins sensible à la fissuration a été traitée au travers d'une précédente thèse au sein du laboratoire (Sonawane et al., 2021). Les principaux avantages et inconvénients des trois voies identifiées pour l'approche du contrôle de la densité de sites de germination sont détaillés dans la Figure 1-43.

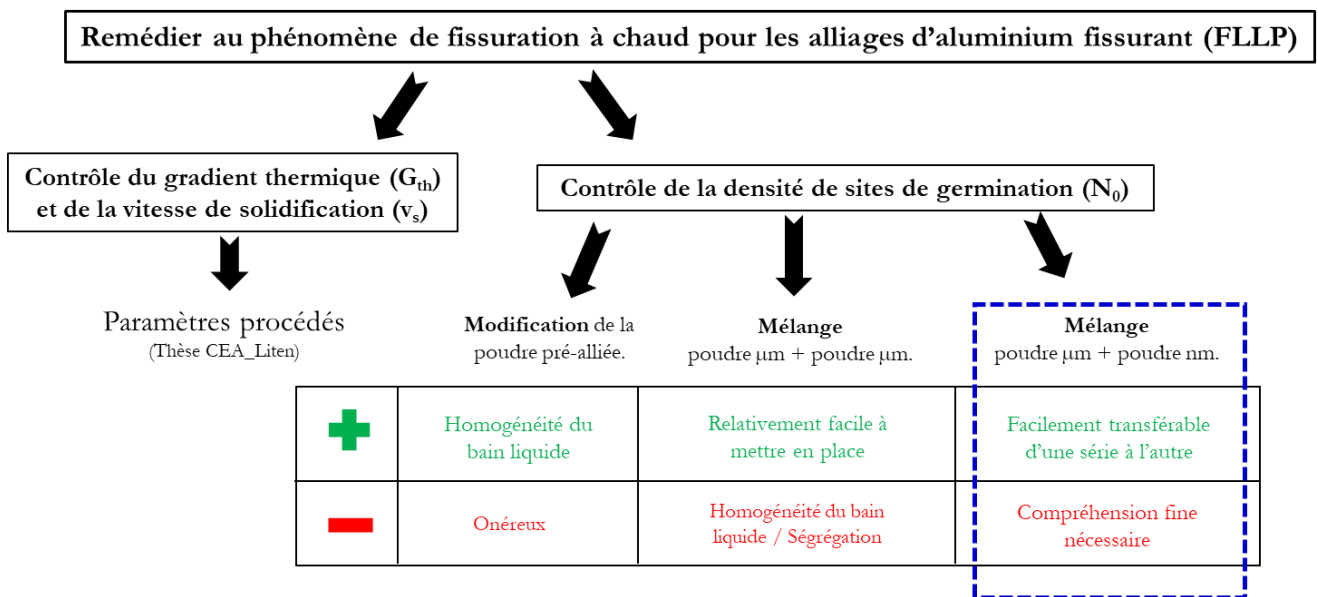


Figure 1-43 : Schéma synthétique des différentes voies possibles identifiées pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud des alliages d'aluminium imprimés par FLLP.

L'atomisation des poudres étant sous traitée au CEA, la voie modification de la poudre pré-alliée a été écartée dès le début de thèse. Les mélanges poudre micronique avec poudre micronique restent facile à mettre en place (pas de procédure particulière vis-à-vis du risque nano). Cependant, des problèmes d'inhomogénéité peuvent apparaître. Ainsi, parmi toutes les stratégies identifiées, il a été décidé de choisir la voie poudre d'alliage d'aluminium (fissurante) + ajout d'agents sub-microniques, de par sa facilité de mise en place et l'adéquation avec les compétences déjà présentes au CEA.

Pour conclure ce chapitre, l'objectif de la thèse est de raffiner la phase  $\alpha_{Al}$ , en augmentant la quantité de germes disponibles au moment de sa solidification. Chaque étude alliage d'aluminium + ajout d'agent commence par un mélange de poudres en voie sèche, que nous allons maintenant détailler au chapitre suivant, qui traitera également de l'impression L-PBF de ces mélanges et des outils associés à la caractérisation des pièces 3D.

## 1.7 Références bibliographiques

- Ali, Haider, Ghadbeigi, Hassan, Mumtaz, Kamran, 2018. Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V. *Mater. Sci. Eng. A* 712, 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.103>
- Amegadzie, Mark Y., Bishop, D. Paul, 2020. Effect of asymmetric rolling on the microstructure and mechanical properties of wrought 6061 aluminum. *Mater. Today Commun.* 25, 101283. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101283>
- Andersen, S. J., Zandbergen, H W, Jansen, J, TRÁHOLT, C, Tundal, U, Reiso, O, 1998. The crystal structure of the B” phase in Al–Mg–Si alloys 16.
- Andersen, S.J., Marioara, C.D., Frøseth, A., Vissers, R., Zandbergen, H.W., 2005. Crystal structure of the orthorhombic U2-Al4Mg4Si4 precipitate in the Al–Mg–Si alloy system and its relation to the  $\beta'$  and  $\beta''$  phases. *Mater. Sci. Eng. A* 390, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.019>
- Andersen, S.J., Marioara, C.D., Vissers, R., Frøseth, A., Zandbergen, H.W., 2007. The structural relation between precipitates in Al–Mg–Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl2Si2. *Mater. Sci. Eng. A* 444, 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.084>
- ASM Handbook, 10th ed, 1995. , Metals handbook.
- Bellet, Michel, Qiu, Gonghao, Carpreau, Jean-Michel, 2016. Comparison of two hot tearing criteria in numerical modelling of arc welding of stainless steel AISI 321. *J. Mater. Process. Technol.* 230, 143–152.
- Bertoli, Scipioni Umberto, Guss, Gabe, Wu, Sheldon, Matthews, Manyalibo J., Schoenung, Julie M., 2017. In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing. *Mater. Des.* 135, 385–396.
- Billia, Bernard, Bergeon, Nathalie, Nguyen Thi, Henri, Jamgotchian, Haïk, Gastaldi, Joseph, Grange, Gérard, 2004. Cumulative Mechanical Moments and Microstructure Deformation Induced by Growth Shape in Columnar Solidification. *Phys. Rev. Lett.* 93, 126105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.126105>
- Bruna-Rosso, Claire, Demir, Ali Gökhan, Previtali, Barbara, 2018. Selective laser melting finite element modeling: Validation with high-speed imaging and lack of fusion defects prediction. *Mater. Des.* 156, 143–153.
- Clyne, Bill, Davies, G.J., 1979. Comparison between experimental data and theoretical predictions relating to dependence of solidification cracking on composition.
- Devletian, Jack, Wood, William, 1997. Chapter 1: Weld Solidification (adapted from “Principles of Joining Metallurgy”). *Weld Integr. Perform.* 10.
- Dynin, N.V., Antipov, V.V., Khasikov, D.V., Benarieb, I., Zavodov, A.V., Evgenov, A.G., 2021. Structure and mechanical properties of an advanced aluminium alloy AlSi10MgCu(Ce,Zr) produced by selective laser melting. *Mater. Lett.* 284, 128898. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128898>
- Fabregue, Damien, 2004. Microstructure et fissuration à chaud lors du soudage laser d’alliages d’aluminium 6000 285.
- Fang, Song, Li, Du, 2010. Precipitation sequence of an aged Al–Mg–Si alloy. *J Min Met. Sect B-Met.* 46, 171–180.
- Flament, Camille, 2015. Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l’alliage d’aluminium 6061-T6. Université Grenoble Alpes.
- Fulcher, Benjamin A, Leigh, David K, Watt, Trevor J, 2014. Comparison of AlSi10Mg and Al 6061 processed through DMLS 16.
- Gao, Zhaohe, 2013. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum. *Mater. Sci. Eng.*
- Gourlay, C. M., Dahle, A. K., 2007. Dilatant shear bands in solidifying metals. *Nature* 445, 70–73.
- Greer, A.L, Bunn, A.M, Tronche, A, Evans, P.V, Bristow, D.J, 2000. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al–Ti–B. *Acta Mater.* 48, 2823–2835.



- Griffiths, S., Rossell, M.D., Croteau, J., Vo, N.Q., Dunand, D.C., Leinenbach, C., 2018. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al-Mg-Zr alloy. *Mater. Charact.* 143, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.033>
- Guan, S., Solberg, K., Wan, D., Berto, F., Welo, T., Yue, T.M., Chan, K.C., 2019. Formation of fully equiaxed grain microstructure in additively manufactured AlCoCrFeNiTi0.5 high entropy alloy. *Mater. Des.* 184, 108202.
- Hogan, L.M., 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition).
- Hooper, Paul A., 2018. Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion. *Addit. Manuf.* 22, 548–559. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.032>
- Hugonnet, Brice, 2016. Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB: influence sur les propriétés magnétiques. Université Grenoble Alpes.
- Hunt, J. D., 1984. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Mater. Sci. Eng.* 65.
- Iqbal, N., Dijk, N., Hansen, T., Katgerman, L., Kearley, G., 2004. The role of solute titanium and TiB<sub>2</sub> particles in the liquid–solid phase transformation of aluminum alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 386, 20–26.
- Jácome, Paulo André Dias, Paraski, Natalie Von, Ferreira, Alexandre Furtado, Garcia, Amauri, Ferreira, Ivaldo Leão, 2013. Evolution of surface tension and gibbs thomson coefficient during aluminium alloys solidification 7.
- Jia, Qingbo, Rometsch, Paul, Cao, Sheng, Zhang, Kai, Wu, Xinhua, 2019a. Towards a high strength aluminium alloy development methodology for selective laser melting. *Mater. Des.* 174, 107775.
- Jia, Qingbo, Rometsch, Paul, Kürsteiner, Philipp, Chao, Qi, Huang, Aijun, Weyland, Matthew, Bourgeois, Laure, Wu, Xinhua, 2019b. Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms. *Acta Mater.* 171, 108–118.
- Jung, H.J., Mangelinck-Noël, Nathalie, Nguyen-Thi, Henri, Bergeon, Nathalie, Billia, Bernard, Buffet, Adeline, Baruchel, J., 2010. CET by Fragmentation during the Solidification under Natural and Forced Convection of Non-Refined Al-Based Alloys. *Mater. Sci. Forum* 649, 343–348. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.649.343>
- Kang, Nan, 2016. Élaboration "in-situ" par mélanges de poudres de composites à matrice métallique au cours du processus de fabrication additive. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
- Kashyap, K T, 2001. Effects and mechanisms of grain refinement in aluminium alloys. *Bull Mater Sci* Vol. 24.
- Kaufmann, N., Imran, M., Wischeropp, T.M., Emmelmann, C., Siddique, S., Walther, F., 2016. Influence of Process Parameters on the Quality of Aluminium Alloy EN AW 7075 Using Selective Laser Melting (SLM). *Phys. Procedia* 83, 918–926.
- Kempen, K., Thijs, L., Van Humbeeck, J., Kruth, J.-P., 2012. Mechanical Properties of AlSi10Mg Produced by Selective Laser Melting. *Phys. Procedia* 39, 439–446.
- Kou, Sindo, 2003. Solidification and liquation cracking issues in welding 6.
- Koutny, Daniel, Palousek, David, Pantelejev, Libor, Hoeller, Christian, Pichler, Rudolf, Tesicky, Lukas, Kaiser, Jozef, 2018. Influence of Scanning Strategies on Processing of Aluminum Alloy EN AW 2618 Using Selective Laser Melting. *Materials* 11, 298. <https://doi.org/10.3390/ma11020298>
- Kurz, W., Fisher, D. J., 1992. *Fundamentals of solidification*, Third edition. ed. Trans Tech Publ, Aedermannsdorf.
- Lawley, A., 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition).
- Lee, Y.S., Zhang, W., 2016. Modeling of heat transfer, fluid flow and solidification microstructure of nickel-base superalloy fabricated by laser powder bed fusion. *Addit. Manuf.* 12, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.05.003>
- Lekakh, Simon Naumovich, O'malley, Ron, Emmendorfer, Mark, Hrebec, Brenton, 2017. Control of Columnar to Equiaxed Transition in Solidification Macrostructure of Austenitic Stainless Steel Castings. *ISI Int.* 57, 824–832.
- Li, Hong-ying, 2016. Grain refinement mechanism of as-cast aluminum by hafnium. *Trans Nonferrous Met Soc China* 3059–3069.

- Li, Hui, 2018. Characterizations of precipitation behavior of Al-Mg-Si alloys under different heat treatments. CHINA FOUNDRY 15.
- Li, Ruidi, Chen, Hui, Chen, Chao, Zhu, Hongbin, Wang, Minbo, Yuan, Tiechui, Song, Bo, 2019. Selective Laser Melting of Gas Atomized Al-3.02Mg-0.2Sc-0.1Zr Alloy Powder: Microstructure and Mechanical Properties. Adv. Eng. Mater. 21, 1800650. <https://doi.org/10.1002/adem.201800650>
- Li, Ruidi, Shi, Yusheng, Wang, Zhigang, Wang, Li, Liu, Jinhui, Jiang, Wei, 2010. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting. Appl. Surf. Sci. 256, 4350–4356.
- Lija, Jeshurun, 2016. Microstructure and mechanical properties characterization of AA6061/TiC aluminum matrix composites synthesized by in situ reaction of silicon carbide and potassium fluotitanate. Trans Nonferrous Met Soc Chin 26.
- Lim, Ying Pio, 2015. Effect of Yttrium on the Microstructure of Gravity Die Cast.pdf. Proc. World Congr. Mech. Chem. Mater. Eng.
- Liu, Zhaoyang, Qi, Huan, 2015. Effects of substrate crystallographic orientations on crystal growth and microstructure formation in laser powder deposition of nickel-based superalloy. Acta Mater. 87, 248–258. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.046>
- Mahmoud, A E, Mahfouz, M G, Elrab, H G Gad, Doheim, M A, 2014. Grain refinement of commercial pure aluminium by zirconium 42, 10.
- Mair, Philipp, Goettgens, Valerie Sue, Rainer, Tobias, Weinberger, Nikolaus, Letofsky-Papst, Ilse, Mitsche, Stefan, Leichtfried, Gerhard, 2021. Laser powder bed fusion of nano-CaB<sub>6</sub> decorated 2024 aluminum alloy. J. Alloys Compd. 863, 158714. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158714>
- Martin, John Hunter, Yahata, Brennan D., Hundley, Jacob M., Mayer, Justin A., Schaedler, Tobias A., Pollock, Tresa M., 2017. 3D printing of high-strength aluminium alloys. Nature 549, 365–369.
- Martin, John Hunter, Yahata, Brennan, Mayer, Justin, Mone, Robert, Stonkevitch, Ekaterina, Miller, Julie, O'Masta, Mark R., Schaedler, Tobias, Hundley, Jacob, Callahan, Patrick, Pollock, Tresa, 2020. Grain refinement mechanisms in additively manufactured nano-functionalized aluminum. Acta Mater. 200, 1022–1037. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.043>
- Mauduit, Arnold, Pillot, Sébastien, Gransac, Hervé, 2017. Study of the suitability of aluminium alloys for additive manufacturing by laser powder bed fusion. 20.
- Montero-Sistiaga, Maria L., Mertens, Raya, Vrancken, Bey, Wang, Xiebin, Van Hooreweder, Brecht, Kruth, Jean-Pierre, Van Humbeeck, Jan, 2016. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting. J. Mater. Process. Technol. 238, 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.08.003>
- Niel, Aurelie, 2012. Étude et modélisation du phénomène de fissuration à chaud en soudage à l'arc : application à l'alliage d'aluminium 6061. Université Montpellier II.
- Peteves, S. D., Abbaschian, Reza, 1991. Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical. Metall. Trans. A 22, 1271–1286. <https://doi.org/10.1007/BF02660659>
- Promoppatum, Patcharapit, Yao, Shi-Chune, Pistorius, P. Chris, Rollett, Anthony D., 2017. A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion. Engineering 3, 685–694.
- Qi, Ting, Zhu, Haihong, Zhang, Hu, Yin, Jie, Ke, Linda, Zeng, Xiaoyan, 2017. Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode. Mater. Des. 135, 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.014>
- Rappaz, M., Drezet, J.-M., Gremaud, Met, 1999. A new hot-tearing criterion. Metall. Mater. Trans. A 30, 449–455.
- Rashid, R., Masood, S.H., Ruan, D., Palanisamy, S., Rahman Rashid, R.A., Elambasseril, J., Brandt, M., 2018. Effect of energy per layer on the anisotropy of selective laser melted AlSi12 aluminium alloy. Addit. Manuf. 22, 426–439.

- Rei, Guillaume, 2006. Dynamique de formation de la microstructure de solidification d'alliages métalliques caractérisation par imagerie X synchrotron. Université Paul Cézanne Aix Marseille.
- Rios, C T, 1997. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in an Al-Si-Cu alloy. *J. Cryst. Growth* 174, 65–69.
- Saito, Takeshi, Muraishi, Shinji, Marioara, Calin D, Andersen, Sigmund J, Røyset, Jostein, Holmestad, Randi, 2013. The Effects of Low Cu Additions and Predeformation on the Precipitation in a 6060 Al-Mg-Si Alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 12.
- Saunders, Marc, 2019. X marks the spot - find the ideal process parameters for your metal AM parts 11.
- Schempp, Philipp, 2013. Grain refinement in aluminium GTA welds, BAM-Dissertationsreihe. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin.
- Schempp, Philipp, 2011. Weld Metal Grain Refinement of Aluminium Alloy 5083 through Controlled Additions of Ti and B. *Materialprüfung*.
- Schempp, Philipp, Rethmeier, Michael, 2015. Understanding grain refinement in aluminium welding: Henry Granjon Prize 2015 winner category B: materials behaviour and weldability. *Weld. World* 59, 767–784.
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100976>
- Spierings, Adriaan B., Dawson, Karl, Voegtlin, Mark, Palm, Frank, Uggowitzer, Peter J., 2016. Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting. *CIRP Ann.* 65, 213–216.
- Tan, Chee Fai, Said, Mohamad R, 2009. Effect of Hardness Test on Precipitation Hardening Aluminium Alloy 6061-T6. *Chiang Mai J Sci* 12.
- Tan, Hua, Hao, Dapeng, Al-Hamdani, Kamaal, Zhang, Fengying, Xu, Zhengkai, Clare, Adam T., 2018. Direct metal deposition of TiB<sub>2</sub>/AlSi10Mg composites using satellited powders. *Mater. Lett.* 214, 123–126.
- Techniques de l'ingénieur, 2005. L'aluminium.
- Techniques de l'ingénieur, 2001. pro.
- Turhal, M.S, Savaskan, T., 2003. Relationships between secondary dendrite arm spacing and mechanical properties of Zn-40Al-Cu alloys. *J. Mater. Sci.* 38, 2639–2646.
- Uddin, Syed Z., Murr, Lawrence E., Terrazas, Cesar A., Morton, Philip, Roberson, David A., Wicker, Ryan B., 2018. Processing and characterization of crack-free aluminum 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* 22, 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.047>
- Uddin, Syed Zia, 2017. Laser powder bed fusion fabrication and characterization of crackfree aluminum alloy 6061 using in-process powder bed induction heating. Presented at the Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference.
- Vissers, R., van Huis, M.A., Jansen, J., Zandbergen, H.W., Marioara, C.D., Andersen, S.J., 2007. The crystal structure of the  $\beta'$  phase in Al-Mg-Si alloys. *Acta Mater.* 55, 3815–3823. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.02.032>
- Vora, Pratik, Mumtaz, Kamran, Todd, Iain, Hopkinson, Neil, 2015. AlSi12 in-situ alloy formation and residual stress reduction using anchorless selective laser melting. *Addit. Manuf.* 7, 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.06.003>
- Wang, C.Y., Beckermann, C., 1994. CET by Fragmentation during the Solidification under Natural and Forced Convection of Non-Refined Al-Based Alloys. *Met. Mater Trans* 25A, p1081.
- Wang, Feng, Qiu, Dong, Liu, Zhi-lin, Taylor, John, Easton, Mark, Zhang, Ming-xing, 2014. Crystallographic study of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Nb as grain refiners for Al alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 2034–2040.
- Wang, Hongqiao, Gu, Dongdong, 2015. Nanometric TiC reinforced AlSi10Mg nanocomposites: Powder preparation by high-energy ball milling and consolidation by selective laser melting. *J. Compos. Mater.* 49, 1639–1651.

- Wang, Min, Song, Bo, Wei, Qingsong, Zhang, Yuanjie, Shi, Yusheng, 2019. Effects of annealing on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted AlSi7Mg alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 739, 463–472.
- Yadroitsev, I., Smurov, I., 2010. Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape. *Phys. Procedia* 5, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.08.083>
- Yang, Jingjing, Yu, Hanchen, Yin, Jie, Gao, Ming, Wang, Zemin, Zeng, Xiaoyan, 2016. Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting. *Mater. Des.* 108, 308–318.
- Yunjia, Frost, R. H., Olson, D. L., Edwards, G. R., 1989. . *Res. Dev.* 280–289.
- Zhang, Hu, Zhu, Haihong, Nie, Xiaojia, Yin, Jie, Hu, Zhiheng, Zeng, Xiaoyan, 2017. Effect of Zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al-Cu-Mg alloy. *Scr. Mater.* 134, 6–10.
- Zhao, H., Debroy, T., 2001. Weld metal composition change during conduction mode laser welding of aluminum alloy 5182. *Metall. Mater. Trans. B* 32, 163–172.



# **Chapitre 2**

## **Matériaux et méthodes**

<b>2.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2</b>	<b>Choix des matériaux .....</b>	<b>50</b>
2.2.1	Poudre L-PBF et caractérisations associées (cas de la poudre 6061).....	50
2.2.1.1	Granulométrie de la poudre.....	50
2.2.1.2	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	51
2.2.1.3	Comportement de la poudre à l'étalement .....	52
2.2.1.4	Analyse chimique de la poudre (ICP).....	53
2.2.2	Agents d'ajout .....	54
2.2.2.1	Choix des agents.....	54
2.2.2.2	Exemple de la Zirconie Yttrée (YSZ) 60nm .....	54
2.2.3	Conclusion.....	55
<b>2.3</b>	<b>Mélange au Turbula® .....</b>	<b>56</b>
2.3.1	Méthode de mélange utilisée.....	56
2.3.2	Caractérisation des mélanges .....	57
2.3.2.1	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	57
2.3.2.2	Morphogranulomètre.....	58
2.3.2.3	Contrôle de la composition chimique (ICP+IGA) .....	60
2.3.2.4	Masse et volume des agents d'ajout.....	61
2.3.3	Conclusion.....	61
<b>2.4</b>	<b>Impression des mélanges et caractérisations associées .....</b>	<b>62</b>
2.4.1	Machines L-PBF .....	62
2.4.2	Caractérisations macrostructurales.....	65
2.4.2.1	Découpe des pièces du plateau.....	65
2.4.2.2	Mesure Archimède et optimisation des paramètres procédé (cartes de densification) ...	65
2.4.2.3	Tomographie à rayons X.....	67
2.4.3	Caractérisations microstructurales .....	67
2.4.3.1	Préparation des échantillons .....	67
2.4.3.2	Diffraction de rayons X.....	69
2.4.3.3	Microscope optique.....	70
2.4.3.4	Caractérisation des fissures .....	71
2.4.3.5	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) .....	73
2.4.3.6	Microscope électronique à transmission (MET ou TEM) .....	75
2.4.4	Conclusion.....	75
<b>2.5</b>	<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>76</b>
<b>2.6</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>77</b>

## 2.1 Introduction

Ce chapitre présente les méthodes et moyens expérimentaux utilisés dans la thèse, en partant de la poudre de base, pour finir à la caractérisation fine de sa microstructure après impression 3D. La logique des sections (2.2, 2.3, 2.4) sur les mélanges suit la chaîne d'étapes expérimentales répétée durant la thèse pour chaque type d'agent d'ajout, de la réalisation du mélange à la caractérisation des pièces imprimées (Figure 2-1). Pour illustrer le discours, l'exemple des mélanges entre une poudre d'Al6061 et diverses quantités de zircone yttrée (YSZ) de taille de poudre 60 nm, dont les résultats seront présentés au chapitre 3, a été retenu.

Cette chaîne expérimentale commence par la sélection d'un agent d'ajout à mélanger avec la poudre d'Al6061 (partie 2.2) Les choix des divers agents seront justifiés, sur base de considérations théoriques ou résultats expérimentaux obtenus tout au long de la thèse.

Il s'en suit le mélange au Turbula (voie sèche) de l'alliage d'aluminium et de l'agent d'ajout sélectionné. Afin de se rapprocher des paramètres optimaux pour garantir son homogénéité, diverses caractérisations sont effectuées (partie 2.3).

Enfin, les mélanges sont imprimés grâce aux deux machines de fusion laser sélective sur lit de poudre (L-PBF) utilisées pendant cette thèse. La construction de cubes permet de sélectionner dans un premier temps les paramètres machine optimaux afin d'investiguer par la suite l'impact de l'ajout d'agents à la poudre d'aluminium. Une fois découpés du plateau, ces cubes sont caractérisés d'un point de vue macrostructural, afin d'avoir une idée de la santé matière (état de densification et de fissuration) induit par le jeu de paramètres appliqué. Puis des analyses microstructurales permettent d'investiguer la structure de grain et les différents précipités de ces nouveaux alliages (partie 2.4).

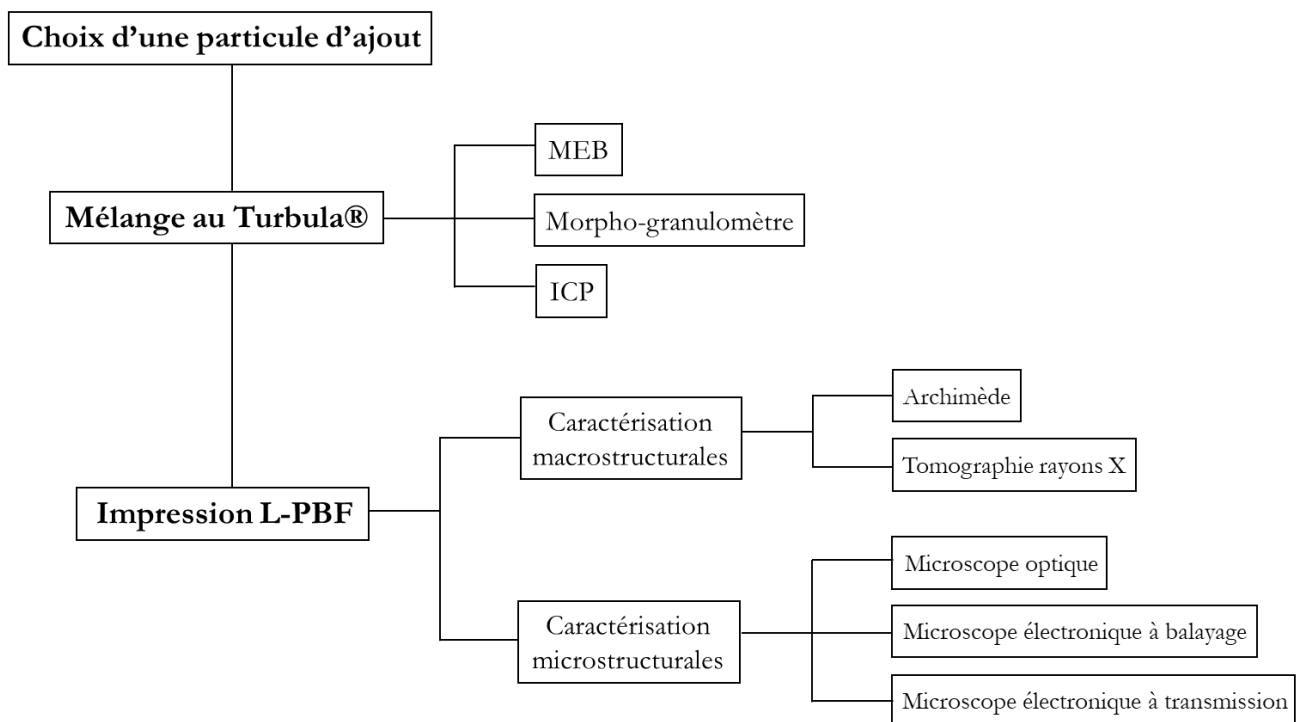


Figure 2-1 : Récapitulatif des démarches expérimentales suivies au cours du projet.



## 2.2 Choix des matériaux

Concernant les alliages d'aluminium, le choix portait sur leur sensibilité à la fissuration à chaud. L'alliage 6061 est utilisé comme modèle pour la thèse, notamment pour certaines applications visées par le CEA (exemple : échangeur thermique). L'Al7075 est également investigué (chapitre 4) pour montrer la transférabilité de la méthode développée à d'autres nuances. Pour les agents d'ajout, leur sélection est détaillée dans la partie 2.2.2.1. Elle s'appuie sur l'étude bibliographique portant sur les raffineurs de l'aluminium présentée dans le chapitre 1 (partie 1.5.3).

### 2.2.1 Poudre L-PBF et caractérisations associées (cas de la poudre 6061)

A l'heure actuelle, le CEA ne possède pas d'équipement pour la fabrication de poudres par atomisation, cette étape est par conséquent sous traitée. La poudre d'aluminium 6061 utilisée est atomisée sous azote par TLS Technik par procédé d'atomisation EIGA (Electrode Induction melting inert Gas Atomisation).

#### 2.2.1.1 Granulométrie de la poudre

Un granulomètre laser donne accès à la distribution d'une population d'un milieu granulaire. Elle est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules dispersées et un faisceau laser incident grâce à l'analyse de la tache de diffraction du faisceau. La mesure peut se faire en voie sèche ou humide. Le diamètre mesuré des particules est celui de la sphère équivalente en volume. Cette technique convient donc bien pour des particules plutôt sphériques.

L'équipement utilisé au CEA/Liten est un Malvern Mastersizer 2000 © (Figure 2-2). Il permet, selon le constructeur, la réalisation de mesures entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$  avec une précision de l'ordre de 1% sur la fraction volumique. A noter que les erreurs de mesure peuvent être 6 à 10 fois supérieures à la limite de détection annoncée par le constructeur.



Figure 2-2 : Granulomètre laser Malver Mastersizer 2000 ©.

La distribution granulométrique de la poudre 6061 (TLS) est de type Gaussienne élargie avec un  $d_{50}$  (diamètre pour lequel 50% des grains sont plus petits) de 42 $\mu\text{m}$ , un  $d_{90}$  de 63 $\mu\text{m}$  et un  $d_{10}$  de 28 $\mu\text{m}$  (Figure 2-3, données en volume). En nombre, le  $d_{50}$  est autour de 30 $\mu\text{m}$ . Cette granulométrie est parfaitement adaptée pour le procédé L-PBF.

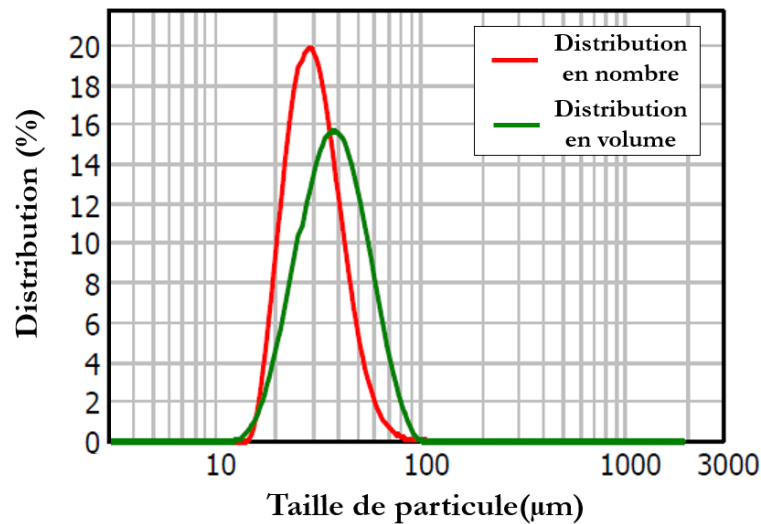


Figure 2-3 : Distribution granulométrique de la poudre Al6061 TLS (mesure granulométrie laser).

La distribution granulométrique permet d'avoir une vue d'ensemble de la poudre. Des images complémentaires au microscope électronique à balayage sont réalisées.

### 2.2.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) permet de produire des images de surface et sub surface d'un échantillon en le balayant avec un faisceau d'électrons à haute énergie. Ces électrons sont extraits par effet tunnel d'une cathode métallique en forme de pointe très fine dans laquelle est appliquée une tension électrique. Ils sont ensuite accélérés dans la colonne optique, puis décélérés lors de leurs interactions avec les atomes de l'échantillon. Leurs énergies cinétiques sont dissipées en plusieurs signaux.

Deux informations sont recueillies par les divers détecteurs du MEB :

- Les électrons secondaires donnent une information sur la topologie de surface de l'échantillon.
- Les électrons rétro-diffusés constituent eux un reflet de la composition chimique de l'échantillon et de l'orientation cristalline des grains.

Les analyses MEB doivent être réalisées sous vide afin d'éviter les collisions entre les électrons du faisceau et les molécules d'une atmosphère gazeuse (Goldstein et al., 2003).

Le MEB utilisé au cours de ce projet est le Léo 1530 VP Gemini (LEO Elektronenmikroskopie GmbH), Figure 2-4. Il est également équipé d'un détecteur pour la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) permettant l'étude de l'orientation cristalline des grains, et d'un détecteur d'analyse dispersive en énergie donnant accès à la chimie des précipités (EDX).



Figure 2-4 : MEB Léo 1530 VP Gemini.

Suivant le détecteur utilisé et l'échantillon analysé, la distance de travail varie de 9-10mm pour l'analyse de particules de poudre jusqu'à 25mm pour les analyses EBSD. Elle est de 10mm pour les clichés réalisés en électrons rétro-diffusés. La haute tension utilisée pour accélérer les électrons dépend elle aussi du détecteur. Elle est de 5kV pour les analyses de surface et topologique, de 5 à 15kV pour les EDX et de 20kV pour une analyse EBSD.

Afin d'étudier les espèces chimiques présentes dans l'échantillon, un détecteur EDX est utilisé. Couplé au MEB, il récupère les rayons X émis de l'échantillon. En effet, lors du bombardement du faisceau sur la surface, des électrons sont arrachés : des lacunes apparaissent et sont comblées par des électrons d'état énergétique plus grand. Des rayons X sont alors émis pour équilibrer la différence d'énergie entre les deux états énergétiques. Les pics d'énergie des rayons X sont caractéristiques des éléments chimiques desquels ils proviennent. A noter que des analyses quantitatives sont réalisables, en mesurant la quantité relative des rayons X émis.

La Figure 2-5 présente une image MEB d'une particule de poudre 6061 TLS. Sa forme sphérique favorise un bon étalement au cours de l'impression. La présence de satellites (petites particules se formant lors de l'atomisation) peut modifier la coulabilité de la poudre. Les grains sont visibles en surface des particules de poudre.

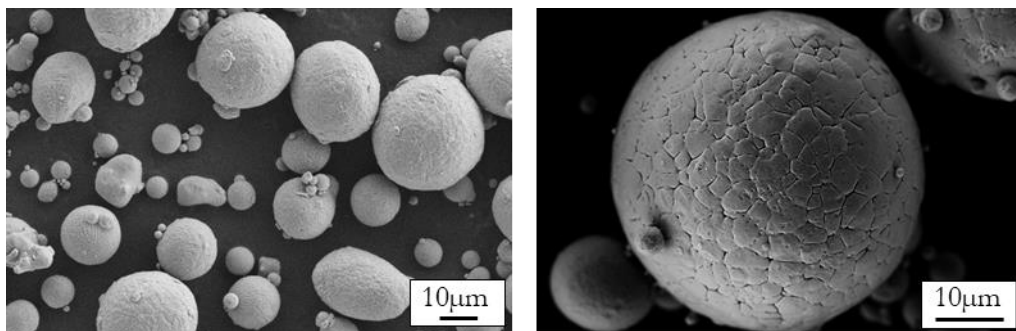


Figure 2-5 : Image MEB en électrons secondaires d'une particule de poudre d'aluminium 6061.

### 2.2.1.3 Comportement de la poudre à l'étalement

Le comportement à l'étalement de la poudre 6061 TLS a été mesuré au travers de deux techniques. La première consiste à placer de la poudre dans un tambour rotatif de volume 125 cm<sup>3</sup> et mesurer l'angle à partir duquel la poudre commence à tomber, *i.e.* l'angle dit d'avalanche. L'appareil utilisé est un instrument

Mercury©. La vitesse de rotation du tambour est de 0.3 tours par minute, avec une caméra prenant 30 images par seconde. 150 cycles d'avalanche ont été analysés. Une valeur moyenne d'angle d'avalanche de  $49 \pm 5^\circ$  témoigne d'une très bonne coulabilité.

La coulabilité de la poudre a également été caractérisée au travers du ratio Haussner. Il s'agit du ratio entre la densité tapée et la densité apparente de la poudre. La densité tapée est mesurée à partir d'un AutoTap (Quantachrome Instrument ©). Une masse connue de poudre est placée dans une burette graduée. Puis 2000 tapes (250 tapes par minute) permettent de tasser ce volume de poudre (expérience réalisée sous air). La poudre TLS se caractérise par un ratio Haussner de 1.13. La coulabilité est alors qualifiée de bonne selon les critères de Carr RL, 1965, en accord avec la forme bien sphérique de la poudre observée au MEB (Tableau 2-1).

Nature de la coulabilité	Ratio Haussner
Excellente	1.00-1.11
Bien	1.12-1.18
Moyenne	1.19-1.25
Passable	1.26-1.34
Mauvaise	1.35-1.45
Très mauvaise	1.46-1.59
Extrêmement mauvaise	>1.6

Tableau 2-1: Correspondance ratio Haussner / qualité de la coulabilité (Carr, 1965).

#### 2.2.1.4 Analyse chimique de la poudre (ICP)

Une analyse chimique de la poudre permet de confirmer son adéquation avec la norme de l'alliage. Suivant l'élément chimique à analyser, deux techniques sont utilisées:

- Une analyse IGA (Instrumental Gas Analysis), qui détecte les éléments légers comme O, C, N, H et S (le seuil de détection est de l'ordre du ppm).
- Une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma), qui donne accès aux autres éléments.

Pour l'ICP, deux méthodes de mesure des concentrations existent :

- La Spectrométrie à Emission Optique (Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) repose sur l'analyse de la lumière émise par l'excitation thermique des ions. Les longueurs d'onde de chaque élément sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. Une comparaison avec des calibrations externes permet de remonter à la concentration en fonction de la nature chimique.
- La Spectrométrie de Masse (Mass Spectroscopy, ICP-MS) repose quant à elle sur la séparation des ions générés par l'excitation thermique. Elle offre une meilleure sensibilité que l'ICP-OES (et ainsi, des seuils de détection très bas) pour un large éventail d'éléments.

Les analyses ICP/IGA sont sous-traitées chez IGA (Toulouse) ou chez Elektrowerk. Les deux utilisent la technique ICP-OES. La composition chimique de la poudre Al6061 TLS est légèrement en dehors de

la norme EN 573-1. Comme évoqué dans l'introduction, les éléments d'additions sont ajoutés dans des proportions bien définies afin de cibler des propriétés physiques propres à un alliage. Les écarts en teneur de certains éléments induits par le procédé d'atomisation peuvent par conséquent impacter les propriétés finales du matériau. C'est par exemple le cas du Si, dont nous verrons qu'il peut jouer un rôle dans le contrôle des propriétés mécaniques au chapitre 6.

	Al	Si	Mg	Fe	Cu	Cr	Ti	Mn
TLS	Bal	1.02	0.78	0.14	0.43	.018	0.008	0.003
Norme	Bal	0.4-0.8	0.8-1.2	<0.2	0.15-0.4	0.04-0.35	<0.15	<0.15

Tableau 2-2 : Comparaison de la composition chimique de la poudre Al6061 TLS avec la norme EN 573-1.

## 2.2.2 Agents d'ajout

Pour rappel, les agents sont ajoutés pour raffiner la microstructure post-impression. Leur sélection est discutée ci-dessous.

### 2.2.2.1 Choix des agents

L'étude bibliographique sur les raffineurs de l'aluminium (partie 1.5.3) a souligné l'efficacité de l' $\text{Al}_3\text{Zr}$  en tant que germe pour l' $\alpha_{\text{Al}}$ . D'autres phases (notamment  $\text{TiB}_2$  et  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ) sont aussi utilisées, mais l'objectif de cette thèse n'était pas de toutes les tester. L'équipe de Martin et al., 2017 a démontré par exemple la pertinence de l'hydrure de zirconium ( $\text{ZrH}_2$ ) pour former la phase  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Néanmoins, un tel ajout posait des questions de facilité de manipulation (inflammable et potentiellement explosif) ainsi qu'un coût non négligeable. Une première idée fut d'utiliser de la zircone, ou oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ). Son prix confirma la pertinence de ce choix. Pour les premières expériences, une poudre d'YSZ (Zircone Yttriée, Ytria Stabilised Zirconia), encore moins chère qu'une poudre de  $\text{ZrO}_2$  car largement répandue pour de nombreuses applications (CERMET pour SOFC par exemple), est utilisée. Les premiers résultats prometteurs obtenus avec l'YSZ nous ont guidé vers d'autres agents :

- De l'yttrine ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) et de la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) afin de décorréler un éventuel effet de l' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Egalement, l'apport d'O (au travers de particules d'YSZ/ $\text{ZrO}_2$ ) peut apparaître comme néfaste pour les propriétés mécaniques.
- Du siliciure de zirconium ( $\text{ZrSi}_2$ ) afin de comparer, avec l' $\text{Y}_2\text{O}_3$ , l'YSZ et le  $\text{ZrO}_2$ , l'influence de la nature chimique de l'agent d'ajout sur la fissuration et la germination. De plus le silicium est connu comme limitant la fissuration à chaud à partir d'une certaine quantité (cf chapitre 1 partie 1.4.1.2).

L'intérêt de chaque particule d'ajout sera justifié au moment de son étude. Leurs effets seront ensuite comparés pour identifier les hypothèses et paramètres clés utiles à la compréhension des mécanismes physico-chimiques engagés. Au-delà de la chimie, des tailles différentes de particules de  $\text{ZrO}_2$  ont été testées afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la fissuration et la germination. A noter que les agents d'ajout sont reconditionnés en boîte à gants dans des pots en verre afin de faciliter leur manipulation.

### 2.2.2.2 Exemple de la Zircone Yttriée (YSZ) 60nm

Comme évoqué en introduction de ce chapitre, la première poudre d'ajout utilisée en début de projet, de l'YSZ, sert d'exemple pour illustrer les propos de ce chapitre. Achetée chez Innovnano©, elle se présente sous une forme agglomérée (Figure 2-6). Les cristallites (particules unitaires) font environ 60nm (donnée constructeur). La distribution granulométrique des agglomérats mesurée en sortie d'atomisation est de

type Gaussienne, avec un  $d_{50}$  de 240nm, un  $d_{90}$  de 390 $\mu\text{m}$  et un  $d_{10}$  de 140 $\mu\text{m}$  (donnée constructeur en volume).

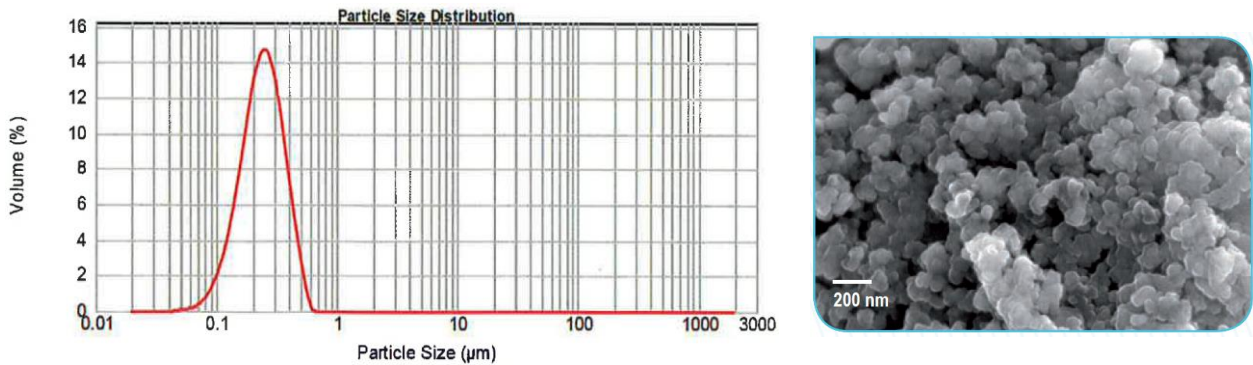


Figure 2-6 : Répartition granulométrique des particules d'YSZ 60nm à gauche, image MEB à droite des agglomérats (données fournisseur).

La composition chimique de la poudre est détaillée dans le Tableau 2-3. Elle contient très majoritairement du  $\text{ZrO}_2$ .

Purity	$\text{ZrO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
>99.9	94.3	3.6	1.7	0.4

Tableau 2-3 : Composition chimique de la poudre YSZ 60nm (wt%) (données fournisseur).

L'effet de cette poudre sur la fissuration, la germination et les propriétés mécaniques sera largement détaillé au cours des chapitres 3, 5 et 6.

### 2.2.3 Conclusion

Pour conclure, la poudre 6061 TLS est qualifiée pour le procédé L-PBF : sa granulométrie est comprise entre 20 et 63  $\mu\text{m}$  et sa forme est sphérique. Le prix de cette poudre est de 62€ par kilogramme. Le prix de la poudre d'YSZ, présentée à titre d'exemple et utilisée dans le prochain chapitre, est de 114€/kg. Le prix du mélange d'un point de vue matière est donc proche de celui de la poudre d'aluminium. A titre d'indication, un ajout de 2% en poids d'YSZ porte le prix au kilogramme à 64.3€, soit une augmentation de 3.6% du prix de la matière (hors amortissement des équipements).

## 2.3 Mélange au Turbula®

La méthode de mélange utilisée est un Turbula®. A noter qu'il existe de nombreux autres moyens, ayant différentes caractéristiques (énergie, cinétique, temps et quantité de mélange principalement), comme par exemple les mélangeurs à pale ou les mélangeurs acoustiques. Le Turbula® offre une bonne versatilité, en étant facile à mettre en place. De plus, cet équipement était disponible au sein du laboratoire dès le début du projet. Il a par ailleurs été montré qu'un mélangeur à pales permet un mélange efficace tout en étant scalable pour des volumes plus importants (Yang et al., 2005). Par conséquent, notre approche peut être transposable d'un point de vue technico-économique en cas de montée en volume.

### 2.3.1 Méthode de mélange utilisée

Le Turbula® est un mélangeur dynamique dont le fonctionnement en « huit » combine trois mouvements : une translation, une rotation et une inversion. L'appareil est composé d'une cuve à insérer dans le panier de mélange (en bleu sur la Figure 2-7) lui-même relié à deux axes de rotation. L'un des deux axes est moteur et entraîne le système à la vitesse choisie. Le modèle utilisé pour le projet est un T10B.



Figure 2-7 : Mélangeur Turbula® T10B.

Les mélanges sont effectués dans des pots en plastique de volume 6.5L. 200mL de billes de zircone de 5mm de diamètre sont ajoutées pour faciliter le mélange. Entre 1200 et 1300mL de mélange sont produits par lot, soit à peu près le volume de poudre nécessaire pour une impression de 12mm de haut (pour les deux machines L-PBF utilisées). Dans la pratique 1200mL de poudre d'aluminium et de 0,6 à 100mL d'agents (volume mesuré dans une éprouvette graduée, et pesé en parallèle) sont ajoutés avec les billes de zircone dans le pot de mélange. Cette étape est réalisée en boîte à gant.

On définit le taux de remplissage comme le rapport du volume occupé par les poudres d'aluminium (et les agents d'ajout) et les billes de zircone sur le volume du pot de mélange. Il varie de 21 à 23% pour nos mélanges. Ce taux avait été préalablement optimisé pour d'autres études.

Une fois le mélange réalisé, les billes de mélange sont retirées en boîte à gant, grâce à un tamis de 1 $\mu$ m. Puis des échantillons de mélange sont prélevés afin de les caractériser. Même si la thèse n'est pas axée sur ces aspects de robustesse procédé, des contrôles d'homogénéité sont réalisés avec divers outils présentés par la suite.

Concernant les temps de mélange, ils étaient de 10h quand la quantité d'agents d'ajout ne dépassait pas 2% volumique. Puis 20h pour les mélanges de 4 ou 8% volumique. Ces temps sont justifiés, dans la mesure du possible, dans la partie suivante (2.3.2), au travers de trois méthodes de caractérisation.

## 2.3.2 Caractérisation des mélanges

### 2.3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Comme pour la poudre de base, le MEB permet d'avoir un premier regard rapide sur la morphologie du mélange. A titre illustratif, le Tableau 2-4 ci-dessous rassemble les images MEB des mélanges réalisés entre la poudre 6061 et les particules d'ajout YSZ 60nm. Les images révèlent une distribution homogène des nanoparticules sur les poudres d'aluminium et qualitativement proportionnelle à la quantité ajoutée. Même les satellites semblent bien « décorés » par les particules d'ajout. A partir de 4% volumique, des ponts d'YSZ se créent même entre les poudres d'aluminium (cf Tableau 2-4 bas de la dernière image ).

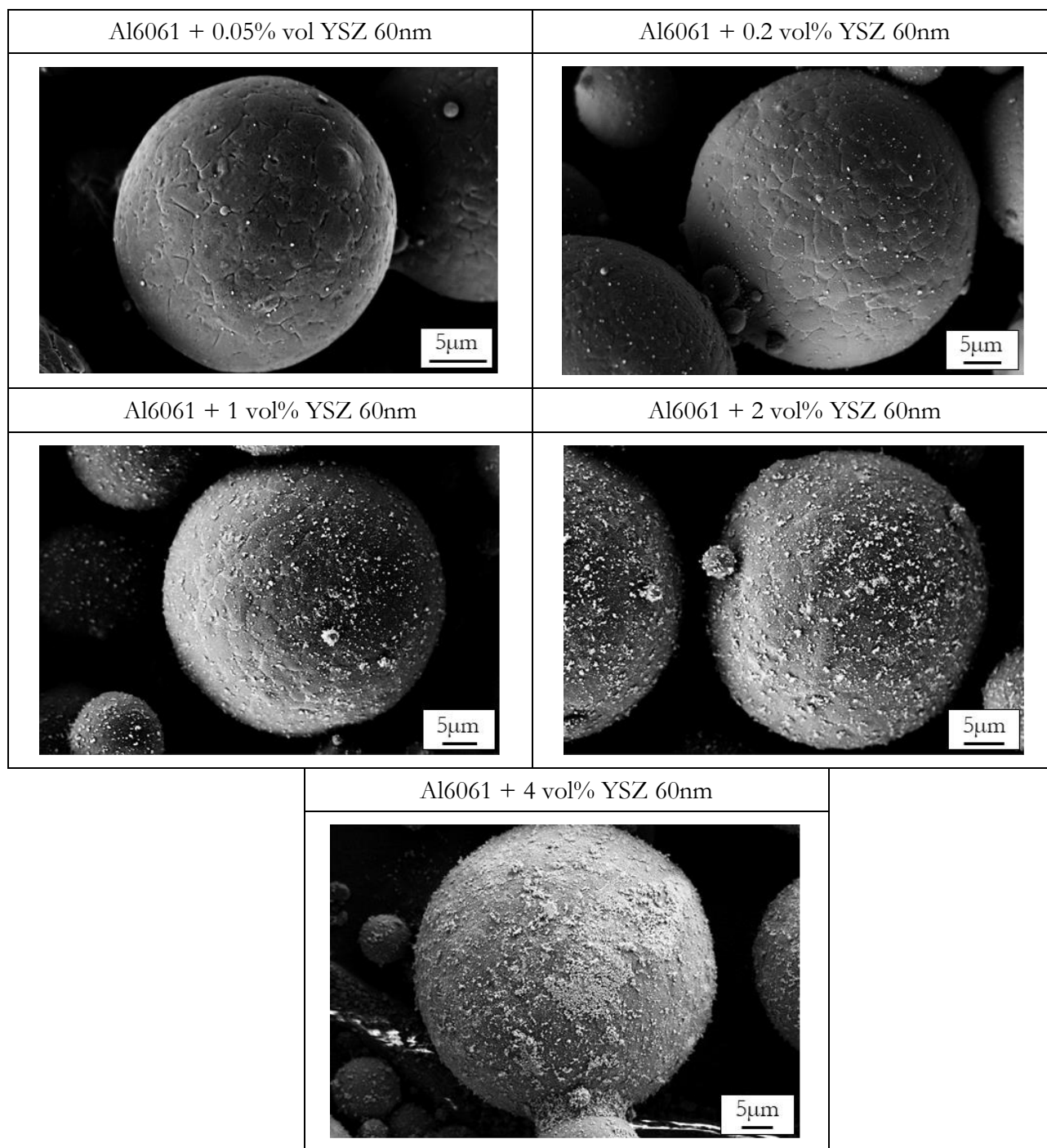


Tableau 2-4 : Images MEB en électrons secondaires des mélanges Al6061+0.05-4% vol YSZ 60nm.



Dans l'idée d'une caractérisation de la tenue des particules d'ajout sur les poudres d'aluminium, d'autres images ont été réalisées sur des poudres infondues / non utilisées récupérées après une impression. Comme illustré dans le Tableau 2-5, il ne semble y avoir aucune différence visuelle avant et après impression. Cette première indication vient témoigner de la bonne accroche des particules d'YSZ qui résistent parfaitement à toutes les étapes inhérentes à la fabrication (transfert du mélange dans le bac de réserve de poudre, étalement de chaque couche, récupération de la poudre non utilisée). Nous reviendrons sur l'impact de l'utilisation d'une poudre recyclée dans le chapitre 6, cet aspect étant un enjeu pour contenir les coûts et dans un souci d'économie de matière première avec le procédé L-PBF.

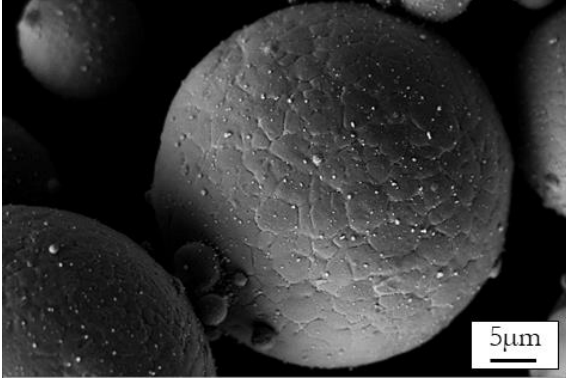
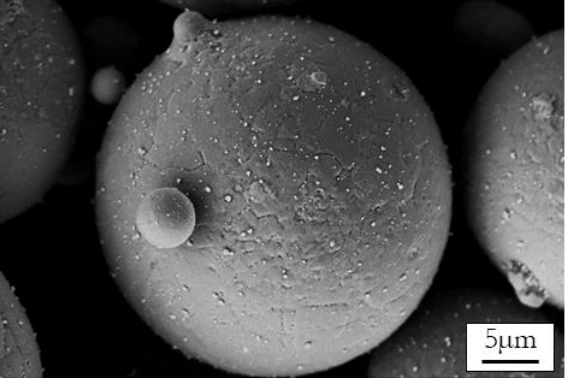
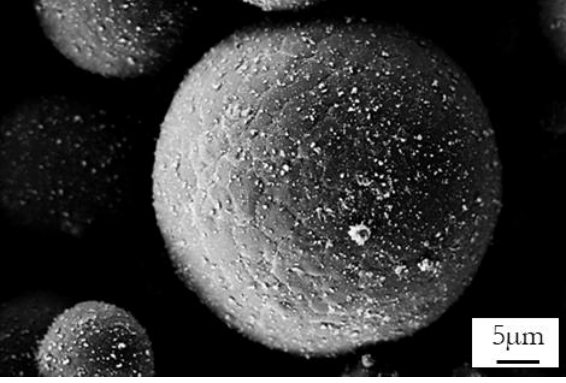
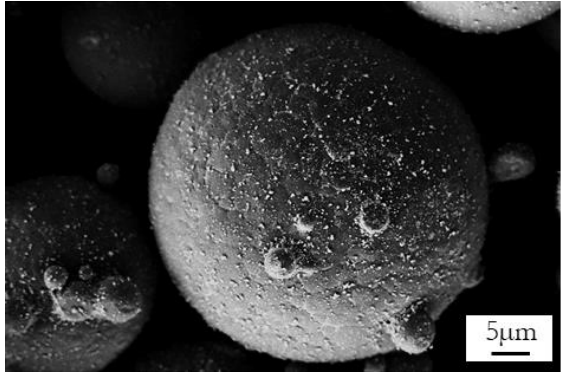
Al6061 + 0.2 vol% YSZ 60nm (avant impression)	Al6061 + 0.2 vol% YSZ 60nm (après impression)
	
Al6061 + 1 vol% YSZ 60nm (avant impression)	Al6061 + 1 vol% YSZ 60nm (après impression)
	

Tableau 2-5 : Images MEB des mélanges avec l'YSZ 60nm avant et après impression 3D.

### 2.3.2.2 Morphogranulomètre

Le second moyen de caractérisation pour qualifier les mélanges est le morphogranulomètre. Cet outil permet une analyse statistique automatique d'images optiques de particules. Pour chaque particule analysée, de nombreuses données sont recueillies, et notamment la longueur, la largeur, la circularité, la convexité, et le facteur de forme.

Les particules de poudre sont dispersées sur une plaque de verre. Un microscope optique relié à une caméra vient alors prendre des photos de ces particules à un grossissement choisi (Figure 2-8). Puis un logiciel traite les images. Il est possible d'analyser jusqu'à plusieurs millions de particules par étude. Cette méthode peut donc être considérée comme bien représentative à l'échelle du prélèvement.

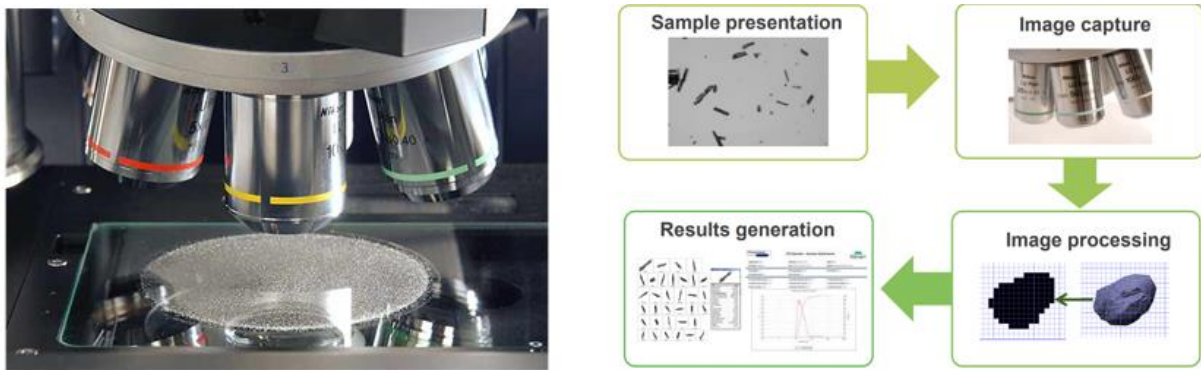


Figure 2-8 : Les 4 principales étapes d'une analyse au morpho-granulomètre : préparation de l'échantillon, capture des informations particulières, analyse et étude statistique des images.

L'équipement utilisé est un Malvern© Morphologi G3S. Il mesure la taille et la forme des particules de 0,5 microns à plusieurs millimètres. Dans cette thèse, cet appareil a permis d'étudier l'accroche des agents d'ajout sur la poudre d'aluminium.

Par exemple, la Figure 2-9 illustre l'évolution de l'accroche des particules d'YSZ 60nm sur les poudres d'aluminium en fonction du temps de mélange, pour un mélange à 2%vol. Le pic associé aux agglomérats d'YSZ (en rouge) baisse avec le temps de mélange, signe d'une accroche de plus en plus complète. En effet, une fois accrochées sur une poudre d'aluminium, les particules d'YSZ ne sont plus comptabilisées en tant qu'agglomérat. L'objectif de cette manipulation est de trouver le temps de mélange à partir duquel la granulométrie du mélange se rapproche le plus possible de celle de la poudre d'aluminium 6061. De cette figure, 10h semble suffisant pour retomber sur la granulométrie visée (6061). A noter que plusieurs prélèvements ont été investigués pour ce temps de mélange afin de confirmer l'homogénéité de l'accroche des particules.

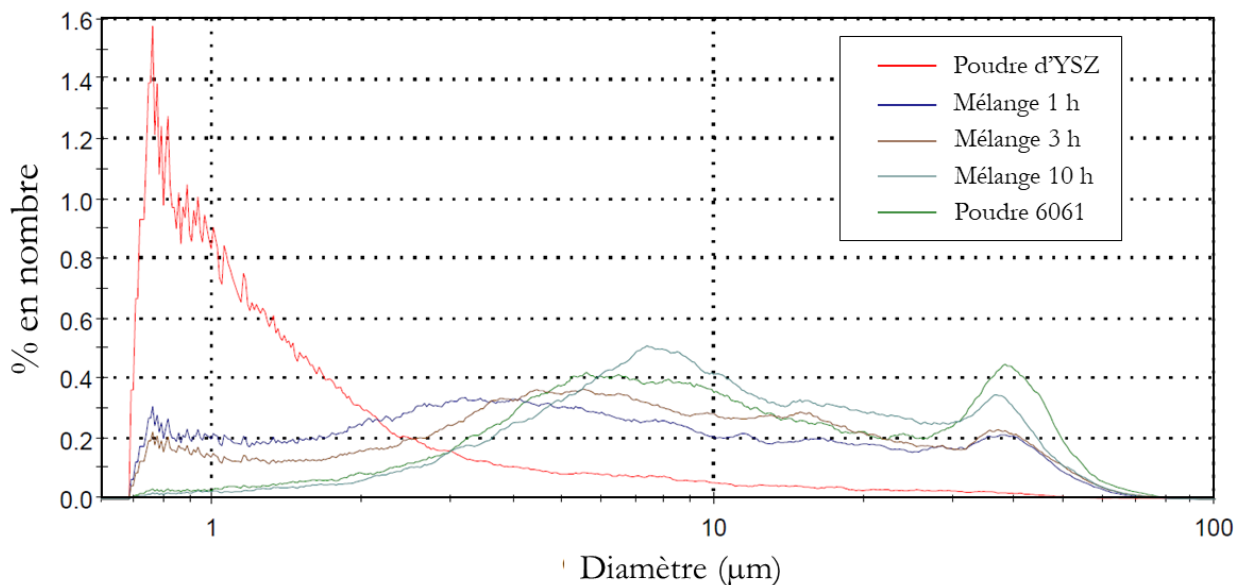


Figure 2-9 : Distributions granulométriques du mélange A6061+2% vol YSZ 60nm pour différents temps de mélange, comparées à celles de la poudre d'YSZ et de la poudre Al6061.

Cependant, l'échelle de la mesure est de  $11\text{mm}^3$ , soit environ 1000 fois la dimension d'une piscine de fusion en L-PBF.

### 2.3.2.3 Contrôle de la composition chimique (ICP+IGA)

A une échelle plus grande que le morpho-granulomètre, des prélèvements dans la hauteur du pot de mélange pour réaliser des mesures ICP peuvent faire ressortir d'éventuels écarts. Par exemple, quatre échantillons ( $\approx 4 \times 1 \text{ cm}^3$ ) ont été prélevés dans la hauteur du pot de mélange Al6061+2vol% YSZ 60nm (Figure 2-10).

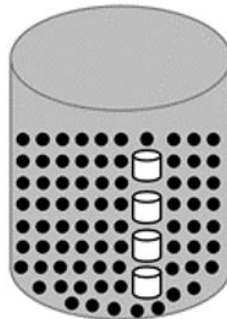


Figure 2-10 : Schéma des 4 échantillonnages dans la profondeur du mélange pour mesures ICP.

Les résultats ICP et IGA mettent en évidence une bonne homogénéité à l'échelle du volume prélevé et du pot de mélange (Tableau 2-6).

	Al	Si	Mg	Zr	Y	O
Valeur moyenne sur les quatre prélèvements (wt%)	95.46	1.06	0.82	1.19	0.05	0.18
Ecart type sur les quatre prélèvements divisé par la valeur moyenne (%)	0.3	1.1	1.3	2.6	2.4	13.4
Ecart type sur un échantillon / valeur moyenne (%)	0.1	0.9	0.6	0.3	1.8	5.7

Tableau 2-6 : Résultats des mesures ICP/IGA sur quatre prélèvements d'un mélange Al6061+2 vol YSZ 60nm.

Plus précisément, la quantité de zirconium ne varie que très peu d'un prélèvement à l'autre (2<sup>ème</sup> ligne du tableau). Il est aussi important de noter que la variation de plusieurs mesures pour un même échantillon (3<sup>ème</sup> ligne du tableau) est largement inférieure à la variation entre les échantillons (2<sup>ème</sup> ligne du tableau). Aussi, la moyenne des 4 prélèvements (1.19 wt%) est proche de la quantité de Zr théorique mise dans le mélange (1.23 wt%). Cette valeur est déduite du pourcentage massique de Zr dans YSZ et multipliée par le pourcentage massique d'YSZ pour ce mélange.

Ce résultat, tout comme de nombreux autres par la suite, conforte un temps de mélange de 10h adapté pour cette taille et quantité d'YSZ. Encore plus que l'analyse au morpho-granulomètre, l'échelle du volume de prélèvement pour l'ICP / IGA est particulièrement grande. Mais elle aurait pu permettre de détecter d'éventuelles inhomogénéités en fonction de la position dans le pot de mélange, ce qui aurait fortement compliqué l'interprétation des résultats expérimentaux.

### 2.3.2.4 Masse et volume des agents d'ajout

Pour des soucis de simplicité, on présentera au chapitre 3 les résultats en fonction des ajouts volumiques, puis en fonction des ajouts massiques à partir du chapitre 4. Pour comparer des particules de taille différente entre elles, la notion de volume n'est plus adaptée. En effet, suivant la taille de chaque particule unitaire, la densité apparente des agrégats varie. La Figure 2-11 présente la densité apparente en fonction du diamètre des particules constituant les agrégats. Plus les particules sont petites, plus elles deviennent cohésives. Autrement dit, leurs interactions augmentent : elles s'agglomèrent et leur densité apparente diminue (Bouillard, 2010).

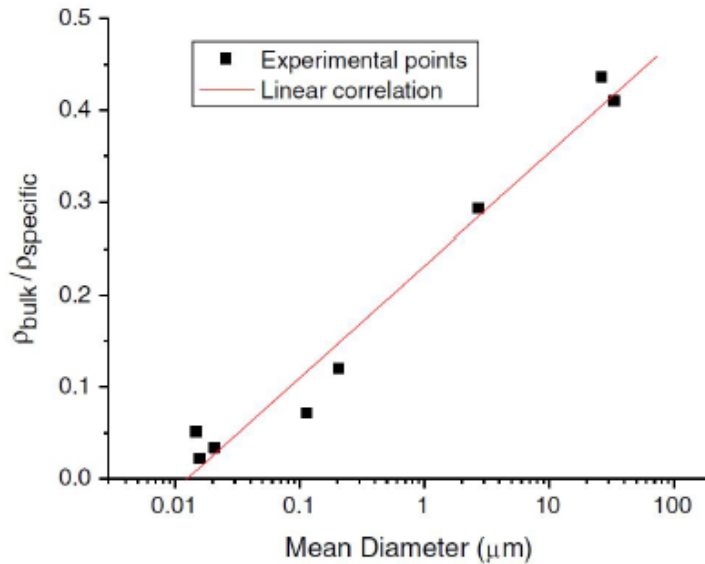


Figure 2-11 : Relation entre la densité apparente et la taille des particules (Bouillard, 2010).

### 2.3.3 Conclusion

Pour résumer, des alliages d'aluminium fissurants (6061 principalement) et des agents d'ajout contenant pour la plupart du zirconium sont mélangés au Turbula®. Les diverses caractérisations effectuées apportent des preuves de paramètres de mélange adaptés pour l'obtention d'une bonne homogénéité. Les granulométries optiques permettent de définir le temps de mélange adéquat. Les mesures ICP et les images MEB constituent des résultats complémentaires montrant la bonne accroche et la bonne répartition des agents d'ajout dans les mélanges. A noter que seul le MEB sera utilisé pour les autres chimies et tailles de particule d'ajout. Une fois caractérisés, les mélanges sont imprimés par L-PBF.

## 2.4 Impression des mélanges et caractérisations associées

Dans cette partie, les deux machines L-PBF utilisées pendant cette thèse, la SLM125HL de SLM Solutions et une PROX200 de chez 3DS, sont présentées. Sauf mention contraire, les résultats des chapitres 3 et 4 sont issus de cubes imprimés sur la SLM125HL. Les équipements utilisés pour la caractérisation des pièces imprimées sont exposés.

### 2.4.1 Machines L-PBF

La SLM125 est une machine L-PBF à trémie (Figure 2-12). De la poudre est stockée sur le dessus de la machine dans un canister et tombe dans une trémie qui libère une petite quantité devant le racleur à chaque nouvelle couche de poudre.



Figure 2-12 : Machine SLM125 (SLM Solutions).

La machine SLM125 est équipée d'un plateau chauffant, spécificité intéressante. Le système d'étalement est une racle polymère (silicone) non rigide et jetable. Les fichiers numériques sont préparés sous le logiciel MAGICS (Materialise©). Les pièces simples peuvent directement être dessinées à partir du logiciel puis des jeux de paramètres sont associés à chaque pièce. Pour les pièces complexes, il est nécessaire de passer par Solidworks (ou autre logiciel de CAO).

La seconde machine utilisée est une PROX200 de chez 3DSystems (Figure 2-13). Cet équipement permet d'étudier l'influence du système d'étalement. En effet un rouleau vient ici étaler la poudre, pouvant conduire à une densité de lit différente de la SLM125. Les fichiers numériques sont préparés sous le logiciel MANUFACTURING.



Figure 2-13 : Imprimante 3D Systems PROX 200.

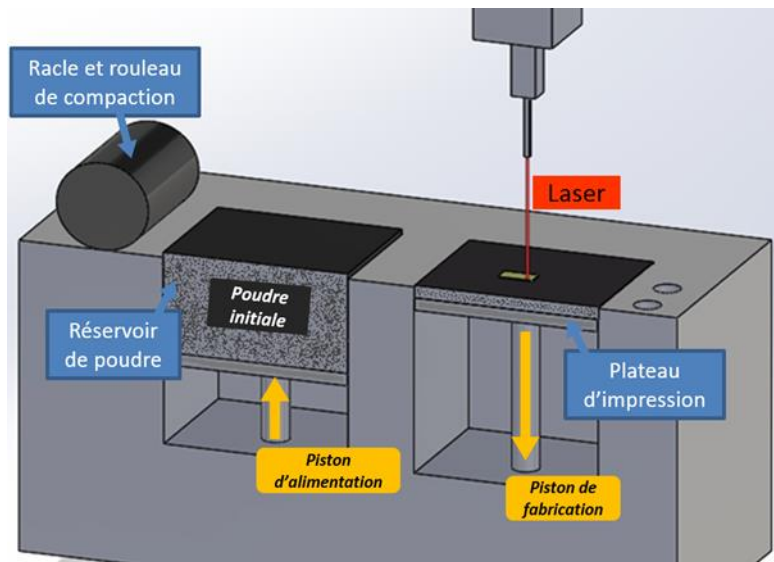


Figure 2-14 : Schéma du procédé d'impression 3D dans une imprimante PROX 200.

Les principales caractéristiques des deux machines sont regroupées dans le Tableau 2-7.

Paramètre procédé	PROX200	SLM125
Laser	YAG (1064nm)	YAG (1064nm)
Diamètre du spot	Environ 70µm	Environ 70µm
Puissance	Max : 300W	Max : 400W
Vitesse de balayage	De 100 à 3000mm/s	De 100 à 10000mm/s
Dimensions plateau	14cmx14cm	12cmx12cm

Tableau 2-7 : Principales caractéristiques de l'équipement PROX200 et SLM125 du LITEN.

L'enceinte de travail des deux machines est inertée par un flux latéral d'argon pour éviter les phénomènes d'oxydation. Ce flux permet aussi d'évacuer les fumées et éjectas :

- Qui pourraient se retrouver au niveau du hublot par lequel passe le laser.
- Qui pourraient contaminer le lit de poudre et les pièces en cours de fabrication.

Un capteur d'oxygène permet de contrôler en temps réel la teneur à l'intérieur de l'enceinte de construction. Pour les deux machines, un seuil d'O<sub>2</sub> maximal est imposé pour le fonctionnement du laser (1000ppm). Dans la pratique, nous attendons que ce taux soit inférieur à environ 100ppm pour lancer les impressions.

Enfin, pour les deux machines, les plateaux de fabrication utilisés sont en aluminium et réutilisables d'une impression à l'autre après usinage et rectification. La Figure 2-15 présente deux plateaux de cubes réalisés grâce aux deux machines présentées ci-dessus.

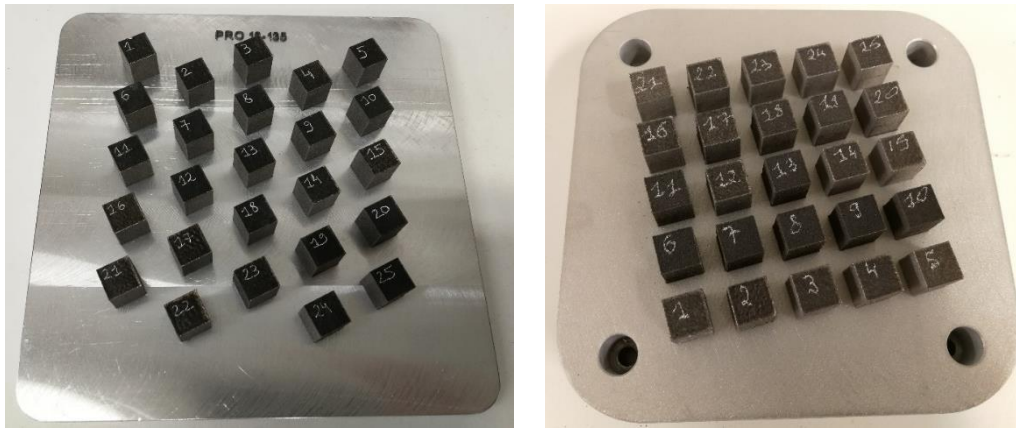


Figure 2-15 : Images de deux plateaux de 25 cubes, à droite issu de la PROX200 et à gauche issu de la SLM125.

Toute étude de nouveau matériau par impression L-PBF commence par la détermination de la fenêtre de paramètres procédé permettant une bonne santé matière, entendue au premier ordre comme une bonne densification (densité relative  $>99\%$ ). Pour l'évaluer, des cubes de dimensions 10 mm x 10 mm x 12 mm sont imprimés. La hauteur de construction (12mm) permet de prendre en compte les pertes liées à la découpe du plateau et conserver un cube de côté 10mm. L'épaisseur de couche est fixée à 20 $\mu\text{m}$  (sauf mention contraire) et l'espace vecteur à 100 $\mu\text{m}$ . Ces deux valeurs proviennent d'une étude préalable sur l'Al6061 (Sonawane et al., 2021) qui a mis en évidence la pertinence de ces paramètres pour maximiser la densification (hors présence de fissures).

L'épaisseur de couche peut paraître surprenante à la vue de la répartition granulométrique de la poudre Al6061. Cependant, il est important de comprendre que l'épaisseur étalée dans les zones densifiées tend rapidement (après environ 10 couches) vers l'épaisseur de descente du piston divisée par la densité apparente du lit de poudre (0.5-0.6, Olivier Andreau thèse 2019), comme démontré par Walker et al., 2009. Ainsi, dans le présent cas, l'épaisseur réellement étalée tend rapidement vers environ 40 $\mu\text{m}$ , ce qui est supérieur au  $d_{50}$  de 30 $\mu\text{m}$  en nombre pour notre poudre d'Al6061.

Pour l'étude paramétrique, la puissance varie de 150 à 270W pour la PROX200 et de 150 à 400W pour la SLM125. La vitesse est, elle, comprise entre 300 et 1200 mm/s. Une stratégie avec des lignes parallèles aux bords des cubes en aller-retour et une rotation de 90° degrés entre chaque couche est utilisée pour la PROX200 contre une stratégie avec des lignes parallèles dans le même sens sans rotation sur la SLM125 (Figure 2-16). L'absence de rotation entre les couches et d'aller-retour n'est pas usuelle dans la pratique industrielle, mais permet de simplifier les analyses microstructurales post-impression.

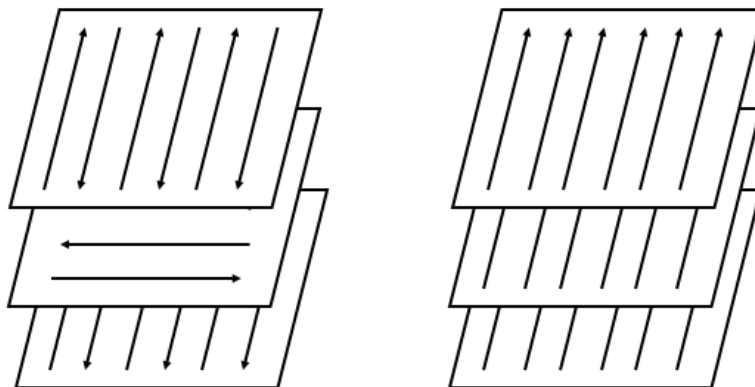


Figure 2-16 : A gauche stratégie utilisée sur la PROX200, à droite celle appliquée sur la SLM125.

Les stratégies classiquement utilisées pour la construction d'une pièce 3D sont des stratégies dites en damier (cf chapitre 1, partie 1.2.2.2). Pour nos études, cette stratégie n'est pas pertinente suite aux nombreux recouvrements qu'elle induit. Elle sera néanmoins utilisée pour l'impression d'une pièce complexe. Par ailleurs, nous sommes parfaitement conscients que la stratégie influe sur la microstructure (Koutny et al., 2018).

Sauf mention particulière dans la présentation des résultats, aucun chauffage du plateau de fabrication n'est utilisé. Néanmoins, un thermocouple placé dessous mesure très souvent une température d'au moins 60-70°C pendant les impressions, en conséquence de l'évacuation de la chaleur par la matière solidifiée. Une fois les cubes imprimés, des premières caractérisations macrostructurales permettent de classer les échantillons en fonction de leur santé matière (porosité/présence de fissures) et d'ainsi déterminer la bonne fenêtre de paramètres procédé. Les masses volumiques sont tout d'abord déterminées par méthode Archimède.

### 2.4.2 Caractérisations macrostructurales

#### 2.4.2.1 Découpe des pièces du plateau

Une fois les fabrications terminées, les plateaux sont dépoutrés et retirés de l'enceinte. Les pièces sont alors découpées du plateau. A cet effet, une scie à ruban ARG 330 DC S.A.F est utilisée (Figure 2-17). Entre 2 et 3 millimètres sont perdus à la découpe.



Figure 2-17 : Scie à ruban utilisée pour la découpe des plateaux.

En début de thèse, certaines coupes par électroérosion ont été sous traitées chez OMG ou Isoméca. Cette technique permet réduire la perte à un millimètre de matière.

#### 2.4.2.2 Mesure Archimède et optimisation des paramètres procédé (cartes de densification)

##### a) Mesure Archimède

La masse volumique de chaque cube imprimé est mesurée par méthode Archimède. Elle consiste à introduire un échantillon de masse  $m_s$ , masse sèche préalablement pesée, dans un dessiccateur mis sous vide comme illustré dans la Figure 2-18. Le vide étant fait, de l'éthanol est libéré dans le contenant de l'échantillon pour qu'il pénètre dans les pores ouverts. On maintient le vide quelques minutes jusqu'à ne plus voir de bulles d'air remonter à la surface. On peut alors couper le vide et prélever l'échantillon. Deux mesures  $m_i$  et  $m_h$  sont ensuite effectuées, respectivement dans l'alcool et à l'air. La masse immergée  $m_i$



est déterminée en plaçant l'échantillon imbibé dans un panier accroché à la balance, et baignant dans un récipient rempli d'éthanol. Après avoir rapidement essuyé l'échantillon imbibé avec un chiffon mouillé d'éthanol, la masse humide  $m_h$  est pesée. Pour cette mesure, l'idéal est de garder un film d'alcool très fin autour de l'échantillon.

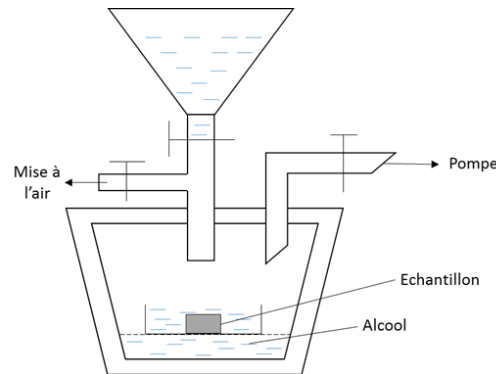


Figure 2-18 : Schéma du principe de la mesure Archimède triple pesée.

La mesure de ces trois masses permet de calculer la densité apparente de l'échantillon, à partir de la formule :

$$d_{ech} = \frac{m_s}{m_h - m_i} \cdot \rho_{alcohol} \quad \text{Eq. 2-1}$$

La densité de l'éthanol  $\rho_{alcohol}$  est déterminée de la même manière, avec la même formule, à partir d'un échantillon de densité connue et très peu variable (monocristal de Quartz dans notre cas).

Cette mesure est précise à 0,1-0,2 g/cm<sup>3</sup>. De nombreux facteurs peuvent influencer le résultat : temps d'attente avant de libérer l'éthanol, temps d'attente avant d'arrêter le vide, séchage de l'échantillon. Toutes ces opérations étant dépendantes de l'opérateur, la précision de la méthode ne peut permettre de départager deux échantillons très proches en termes de masse volumique. Cependant, elle permet déjà un premier tri pour trouver la bonne fenêtre de paramètres procédé. Enfin dernier point à évoquer, la densification d'une pièce n'est *stricto sensu* valable que pour un volume donné. En utilisant exactement le même set de paramètres, la densité une pièce d'1 cm<sup>3</sup> ne sera pas nécessairement la même qu'une pièce de 10cm<sup>3</sup>. En effet, la thermique étant différente lorsque les dimensions changent, les défauts induits par le procédé peuvent être eux aussi différents.

#### b) Cartes de densification

Une fois la masse volumique mesurée par méthode Archimède, des cartes de densification peuvent être tracées. Elles permettent de mettre en évidence l'effet de l'énergie apportée par le laser. On retrouve deux formules dans la littérature (Socona, 2021):

- Une première plus « procédé », prenant en compte l'espace vecteur et l'épaisseur de couche :

$$E_v = \frac{P_l}{e_c \times h \times v_l} \quad \text{Eq. 2-2}$$

Avec  $P_l$  la puissance du laser,  $e_c$  l'épaisseur de couche,  $h$  l'espace vecteur et  $v_l$  la vitesse de balayage.

- Une seconde plus « physique », traduisant l'énergie effectivement déposée sur le lit de poudre :

$$E_v = \frac{P_l}{v_b \times \pi \times R^2} \quad \text{Eq. 2-3}$$

Avec  $R$  le rayon du spot laser.

Dans cette thèse où l'objectif porte plus sur l'investigation de mécanismes physico-chimiques, sauf mention contraire, c'est la 2<sup>ème</sup> formule qui est utilisée lors de la présentation des résultats.

### 2.4.2.3 Tomographie à rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une autre méthode permettant de départager deux sets de paramètres. Il s'agit d'une technique non destructive, qui reconstruit un objet à trois dimensions à partir d'images 2D. Son principe repose sur l'analyse de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement avec des détecteurs du rayonnement transmis après traversée d'un objet (Thiery, 2013).

L'appareil utilisé pour la thèse est un Phoenix Nanotom (Figure 2-19). La précision d'analyse dépend de la taille de l'objet à sonder : plus il est grand, plus la dimension d'analyse augmente. A noter que la borne inférieure pour cet appareil est d'environ  $1\mu\text{m}$ . Il n'est donc pas possible de mettre en évidence les très petites porosités.



Figure 2-19 : Tomographe à rayons X Phoenix Nanotom.

Pour notre étude, la taille des échantillons sondés est d'environ  $5 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$ , la précision dimensionnelle de  $5\mu\text{m}$ . En plus de la reconstruction 3D, il est possible de traiter toutes les images 2D pour remonter au taux des grosses porosités.

Une fois ces caractérisations à l'échelle du cube effectuées, des analyses plus fines permettent d'investiguer la microstructure de solidification.

## 2.4.3 Caractérisations microstructurales

Les caractérisations de la microstructure nécessitent une préparation par polissage de la surface des échantillons.

### 2.4.3.1 Préparation des échantillons

- a) Découpe des cubes selon le plan d'observation

Une fois détachés du plateau (2.4.2.1), les cubes sont coupés dans un plan choisi, à l'aide d'une tronçonneuse Struers LABOTOM (Figure 2-20).

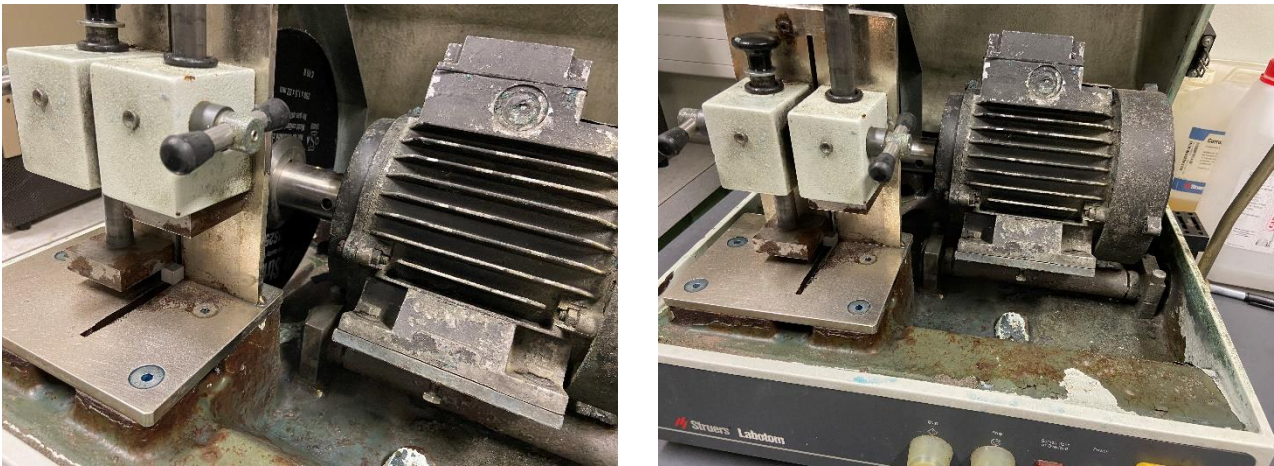


Figure 2-20 : Tronçonneuse Struers pour la découpe des cubes.

Pour la suite du manuscrit, la convention choisie concernant les axes est la suivante (Figure 2-21):

- Z est l'axe vertical parallèle à la direction de construction.
- X est l'axe d'avancée du laser dans le plan horizontal.
- Y est l'axe horizontal perpendiculaire à l'avancée du laser.

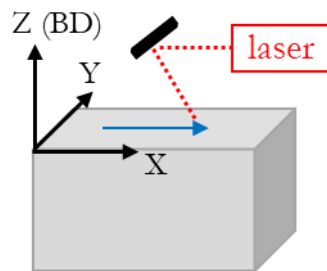


Figure 2-21 : Formalité choisie pour le manuscrit concernant les axes X, Y et Z.

#### b) Polissage

Une fois découpé, l'échantillon est enrobé à froid dans un mélange résine Epoxy Struers avec durcissant (15mL pour 2mL). Les échantillons sont polis avec une machine Presi Mecatech Z34. Les rotations de la tête tenant l'échantillon et celle du plateau peuvent être dans le même sens ou en sens inverse. Le protocole suivi est détaillé dans le Tableau 2-8.

Disque de polissage	Pression appliquée	Rotation plateau / tête (tours/min)	Temps de polissage
P800/1200 (SiC)	2daN	300/100 (même sens)	1 min
P2400/4000 (SiC)	1,5daN	150/135 (même sens)	3 min
3 $\mu$ m ADR2	1,5daN	150/135 (même sens)	4 min
1 $\mu$ m TFR	1,5daN	150/135 (même sens)	6 min
Silice Colloïdale	1,5daN	150/135 (sens inverse)	4 min

Tableau 2-8 : Gamme de polissage utilisée pour les alliages d'aluminium.

L'étape de polissage est nécessaire pour l'observation des échantillons en DRX, au microscope optique ou au MEB.

### 2.4.3.2 Diffractométrie de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'appréhender l'évolution des phases cristallographiques avant et après l'impression. Des échantillons polis selon le protocole décrit ci-dessus sont utilisés. Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Ce détecteur tourne et balaye la surface de l'échantillon. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.

Le diffractomètre utilisé est un Brüker D8 Advance (Figure 2-22). Le tube rayons X est fixe, le porte-échantillon bouge d'un angle  $\theta$  et le détecteur d'un angle  $2\theta$ . Il est équipé d'un tube avec anticathode au cuivre. En conditions standard, la tension est de 40kV. Un filtre au nickel permet d'atténuer la raie  $K_{\beta}$ . Aucun monochromateur n'est utilisé et la fente de divergence est de 2mm. Les données recueillies sont traitées sur le logiciel Diffrac.eva avec la base de données PDF-4.

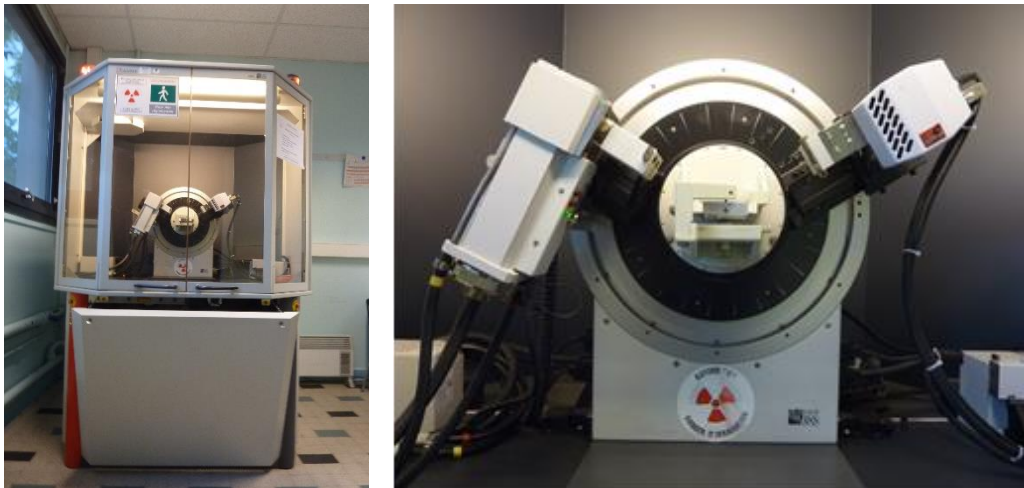


Figure 2-22 : Diffractomètre BRÜKER D8 Advance (D8 poudre).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Temps d'acquisition : 58 h.
- Angles d'acquisition : 20-90°
- Pas d'acquisition : 0.02°.
- Temps par pas : 60s.

A titre illustratif, la Figure 2-23 présente le spectre DRX d'un cube d'Al6061 imprimé par L-PBF. Il confirme la présence de la phase majoritaire  $\alpha_{Al}$ . Des très petits pics (aux alentours de 34-35° et 40.5°) probablement liés à des précipités n'ont pas réussi à être identifiés (en raison de leur faible fraction volumique ou de leur faible taille, rendant l'indexation plus délicate). Un spectre similaire a par ailleurs été observé par Uddin, 2017.

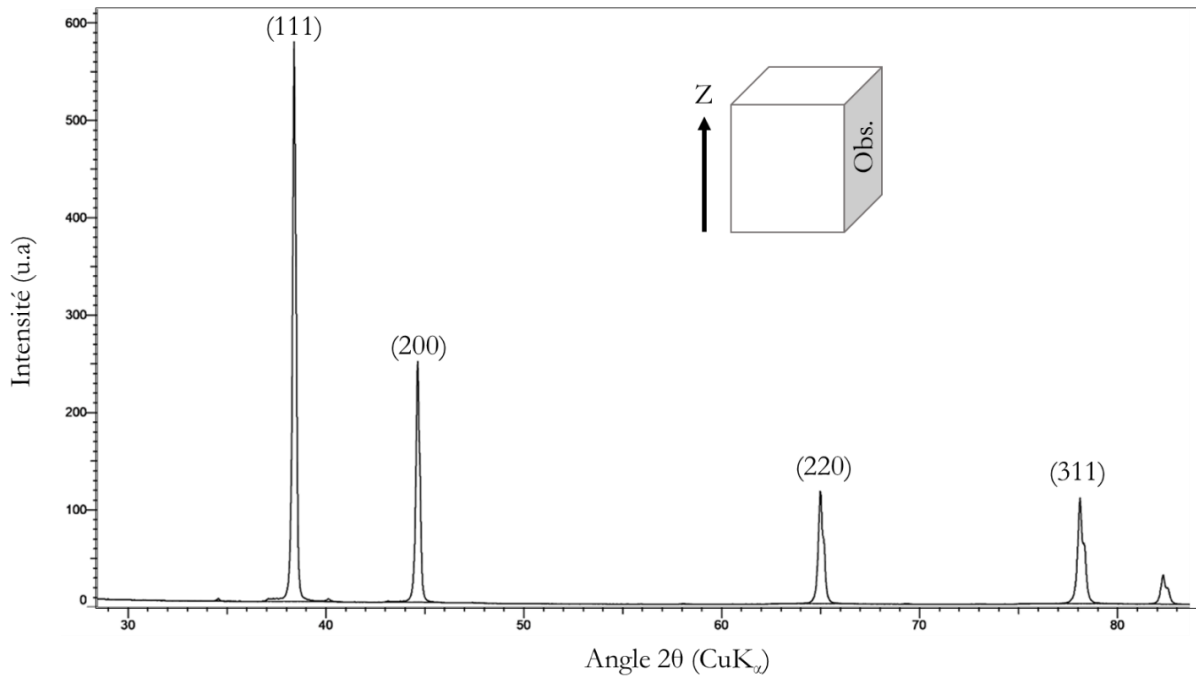


Figure 2-23 : Spectre DRX d'un cube d'Al6061 dans le plan YZ imprimé par L-PBF.

### 2.4.3.3 Microscope optique

Le microscope optique constitue le second moyen pour étudier la porosité d'une pièce imprimée. L'approche est destructive et plus locale, mais cette méthode 2D donne accès aux tailles de pores, ce que la méthode Archimède ne permet pas, et ouvre la possibilité de réaliser du traitement d'image. Le microscope optique utilisé est un LEICA DM 2500M (Figure 2-24). Il est principalement employé pour l'étude des fissures et des porosités.



Figure 2-24 : Microscope optique Leica DM2500M.

Après une attaque chimique (type Keller), le microscope est également approprié pour observer les bains de fusion. Cependant, il ne permet pas toujours de révéler la microstructure pour diverses raisons (difficile d'attaquer uniquement les joints de grain sans mettre en évidence les piscines de fusion, dans certains cas les microstructures obtenues sont trop fines pour être visualisées au microscope optique).

Afin de comparer les mesures Archimède aux densités obtenues par imagerie optique, cinq images optiques sont recueillies dans la hauteur d'une coupe (Figure 2-25).

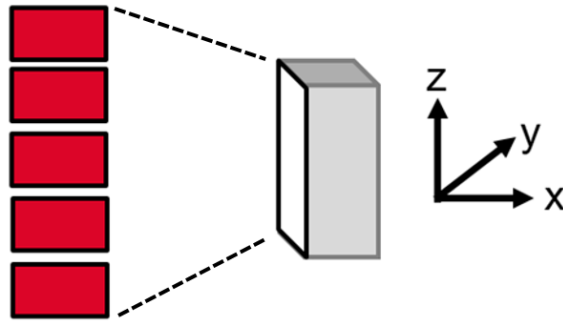


Figure 2-25 : Méthode d'échantillonnage pour analyse optique de la porosité.

La porosité est calculée par binérisation sous ImajeJ (Figure 2-26). Dans la mesure où les porosités ne sont pas réparties de manière parfaitement isotropes, cette méthode pose l'inconvénient de la représentativité de l'échantillon suivant le plan de coupe.

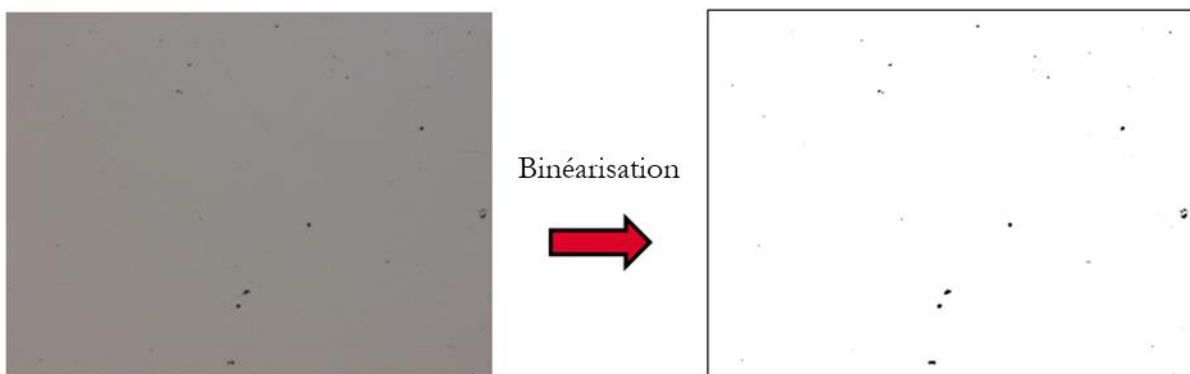


Figure 2-26 : Illustration du post traitement pour l'analyse du taux de porosité par microscopie optique.

Nous verrons que les résultats montrent souvent un taux de porosité légèrement inférieur par rapport à la méthode d'Archimède, ce qui peut en partie s'expliquer par le fait qu'on néglige les effets de bord avec cette approche. Pour vérifier cela, il est par exemple possible de polir un échantillon et réaliser une nouvelle mesure Archimède. Suivant les cubes, la masse volumique mesurée augmente légèrement et se rapproche de la mesure optique. Aussi, l'approche avec le microscope optique reste surfacique et minimise donc la taille des pores par rapport à une approche 3D (Archimède).

#### 2.4.3.4 Caractérisation des fissures

Ces images optiques permettent également de caractériser les fissures, au travers de deux techniques détaillées ci-dessous.

La première caractérisation consiste à compter la longueur totale des fissures par unité de surface. Pour cela, cinq images optiques prises dans le plan YZ, de taille  $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$  sont utilisées. Sur ImajeJ et grâce à l'échelle de chaque image, la longueur de chaque fissure est mesurée (Figure 2-27). Puis toutes ces longueurs sont additionnées. Cette valeur est ensuite ramenée à la surface de l'image. Une densité en  $\text{m/m}^2$  est moyennée sur les cinq images (Figure 2-27).

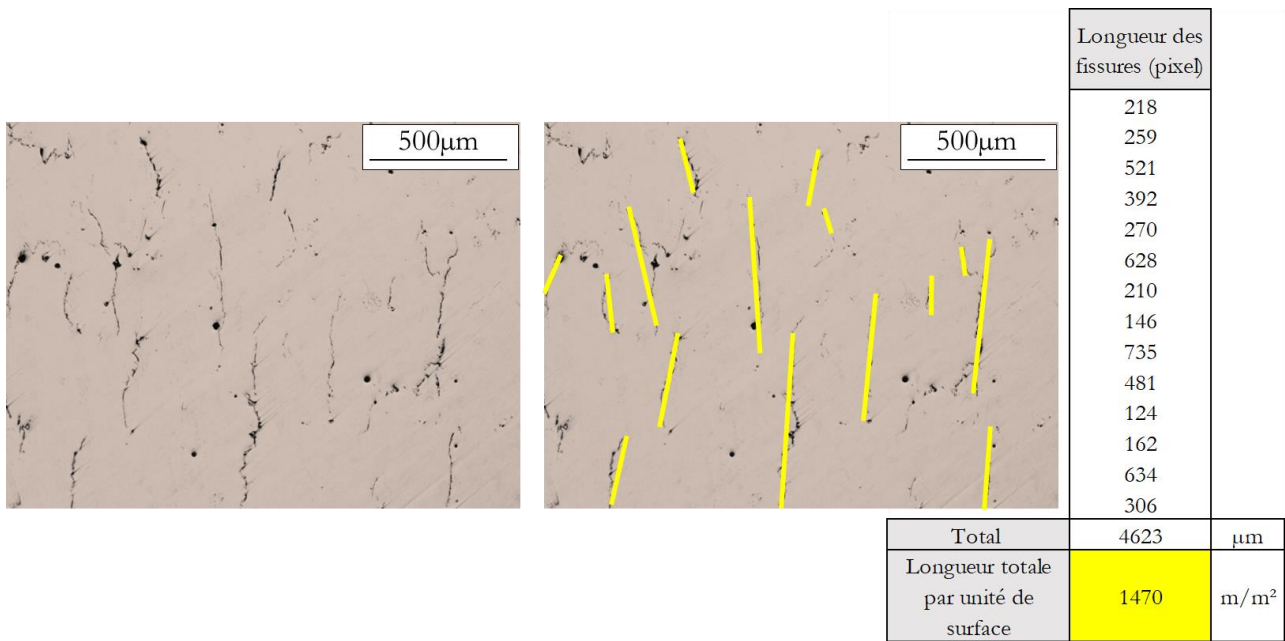


Figure 2-27 : Exemple de calcul de la longueur totale de fissures par unité de surface ( $P_1=216W$  et  $v_1=700\text{mm/s}$ ).

La distance moyenne inter-fissures est calculée au travers d'un programme Matlab. La première étape consiste à effectuer un seuillage binaire. Une détection de bord est appliquée pour faire ressortir les contours extérieurs des fissures (fonction edge sous MATLAB). Un paramètre de sensibilité est ici à régler (Figure 2-28).

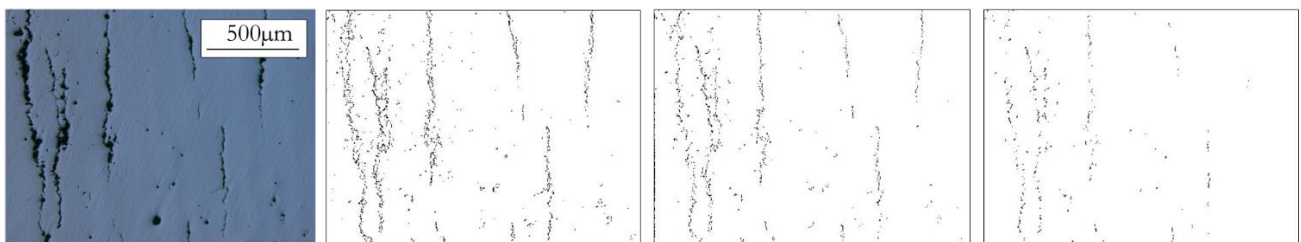


Figure 2-28 : Exemple de sensibilité de la détection de bord en fonction du seuil appliqué.

Puis un curseur se déplace ligne par ligne et incrémente un compteur si aucun pixel noir n'est rencontré. Afin d'exclure l'intérieur des fissures, le nombre de pixels blancs d'affilée doit être supérieur à une valeur (notée S) pour être effectivement compté comme une fissure (Figure 2-29). Tout comme pour la détection des bords, ce paramètre est choisi arbitrairement par l'opérateur. C'est pourquoi ces mesures seront à prendre avec du recul. Cependant le même protocole est appliqué pour chaque échantillon, une inter-comparaison qualitative sera donc possible.

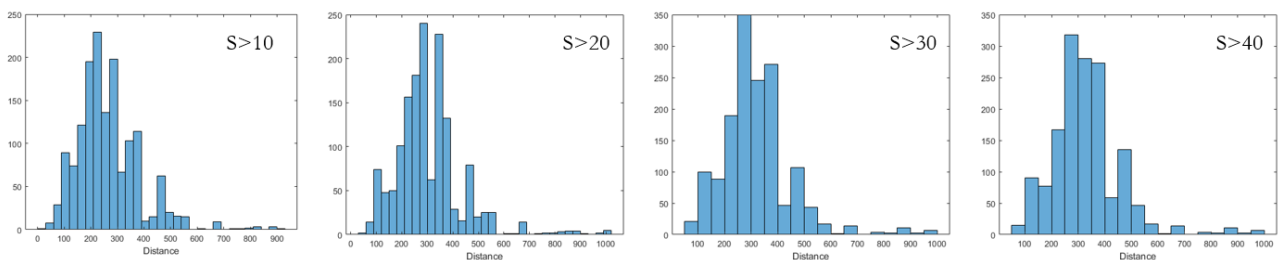


Figure 2-29 : Exemple de sensibilité au paramètre du nombre de pixels blancs successifs minimum, s correspondant au compteur des pixels blancs.

Tout comme pour la caractérisation précédente, les mêmes cinq images optiques prises dans le plan YZ, de taille  $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$  sont utilisées.

Les deux caractérisations utilisées pour quantifier la présence de fissures ont été exposées. La structure de grain est également une information primordiale pour qualifier une microstructure. Pour l'étude de la taille des grains, de nombreuses techniques de préparation ont été investiguées. De manière non exhaustive, les attaques chimiques (Keller, Burkner...) et électrolytiques n'ont jamais permis une bonne révélation de la microstructure (et ce malgré l'aide de Struers sur le développement d'un protocole adapté à notre matériau). La diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) s'est révélée comme la meilleure technique pour accéder à la structure de grain, avec en information complémentaire l'orientation cristalline des grains.

### 2.4.3.5 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

#### a) Détecteur utilisé et post traitement

Le MEB Léo présenté plus haut est équipé d'un détecteur HKL pour la diffraction d'électrons rétrodiffusés. La surface des échantillons doit être parfaitement polie pour ces acquisitions. Le post-traitement des clichés enregistrés est réalisé sur le logiciel CHANNEL 5. Les joints de grain sont définis par une désorientation entre deux grains supérieure à  $15^\circ$ . Cette valeur, arbitrairement acceptée par la communauté scientifique, est discutée au travers d'une petite étude (cf chapitre 3, partie 3.4.2.2). Des tailles de pixel de  $0.1 \mu\text{m}$  et de  $0.3\text{-}0.4 \mu\text{m}$  ont été utilisés respectivement pour les forts et faibles grossissements.

En illustration, la Figure 2-30 présente un cliché EBSD projeté dans le plan X (IPF-X) de la poudre TLS 6061. Des grains équiaxes sont observés, sans texture préférentielle. Le diamètre moyen des grains est de  $5 \mu\text{m}$  (aires calculées sur ImajeJ et ramenées à un diamètre équivalent).

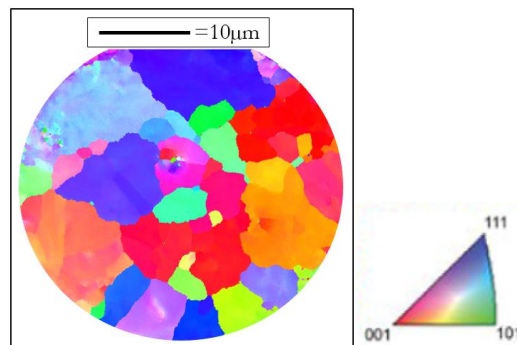


Figure 2-30 : Cliché EBSD d'une coupe de particule de poudre Al6061 TLS.

#### b) Calcul de la taille de grains

Afin de quantifier l'influence des agents d'ajout sur la microstructure et la taille de grain, la double information largeur et longueur est nécessaire pour chaque grain (et plus particulièrement pour les grains colonnaires).

Pour cela, une méthode par fittage elliptique est employée sur ImajeJ. Après une binéarisation du cliché EBSD, le logiciel possède une fonction essayant de circonscrire la plus grande ellipse dans chaque grain complètement fermé (Figure 2-31).



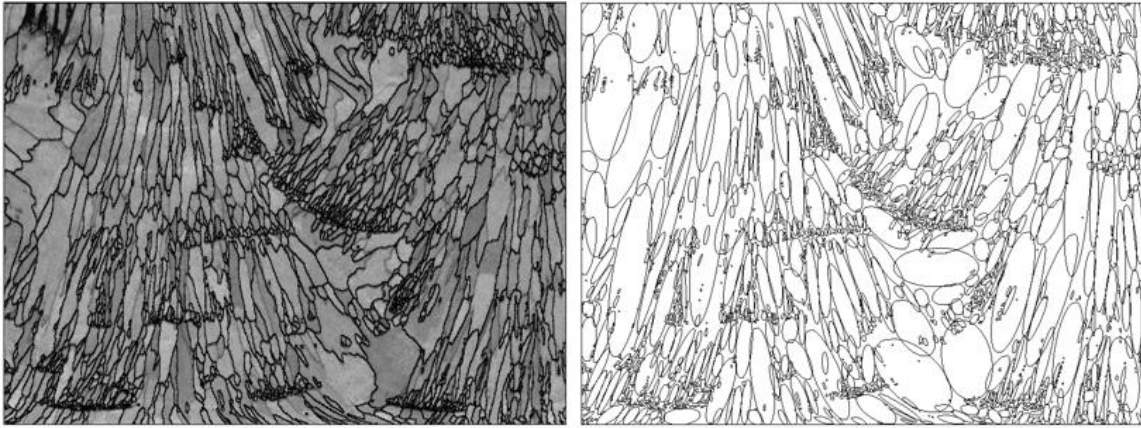


Figure 2-31 : Exemple de fittage elliptique, à gauche le cliché EBSD post traité sur HKL, à droite le fittage elliptique post traité sur ImajeJ.

Cependant si les grains sont mal fermés (cas des grands grains colonnaires), des artefacts peuvent apparaître (cf exemple en Figure 2-32).

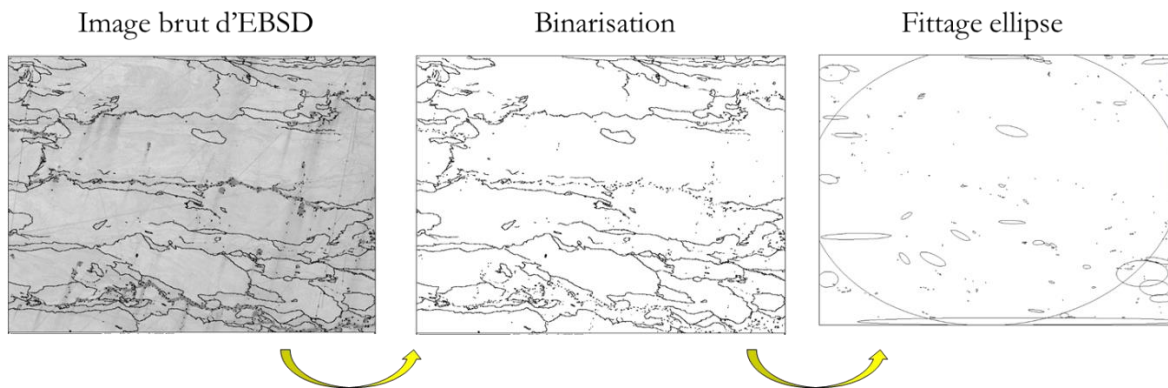


Figure 2-32 : Exemple d'artefact pouvant apparaître lors d'un post traitement sur ImajeJ pour la taille de grain.

Autre artefact qui apparaît lorsque deux populations de grains sont présentes : le pas d'acquisition EBSD n'est pas adapté pour les petits grains. Leur dimension n'est alors pas assez précise pour certaines comparaisons (cf chapitre 4).

Une fois les deux dimensions de tous les grains recueillies, des critères sont appliqués afin de séparer les grains colonnaires des grains équiaxes. Un grain colonnaire est défini comme tel :

- Plus petite dimension sur plus grande (aspect ratio) inférieure à 0,5: la longueur doit être au moins deux fois supérieure à la largeur.
- La plus grande dimension doit faire au moins  $3 \mu\text{m}$ , correspondant au double des plus gros grains équiaxes observés à l'EBSD.

Au cours de cette étude, nous avons également été amenés à nous intéresser aux échelles submicroniques pour caractériser notamment les précipités. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de Microscopie Electronique à Transmission (MET).

### 2.4.3.6 Microscope électronique à transmission (MET ou TEM)

Le MET est une technique d'analyse où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très fin. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image et à la possibilité d'analyser très finement la répartition chimique des éléments. L'image électronique de l'échantillon est projetée sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique.

Les analyses TEM ont été réalisées sur deux microscopes. Le premier est un Thermo-Fisher Osiris Tecnai équipé d'une source X-FEG. La tension d'accélération est de 200kV pour une résolution de 2.5 Å (point à point). Différents détecteurs sont disponibles pour l'acquisition des images: BF (Bright Field), ADF (Annular Dark Field) et HAADF (High Angle Annular Dark Field). Des analyses de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS/EDX) ont également été réalisées grâce au système EDX Super-X avec ses quatre SSDs (Silicon Drift Detectors). Les hypermaps EDX sont acquises sous le logiciel Esprit 1.9 (Bruker). Enfin le deuxième TEM, un Thermo-Fisher Tecnai G2 FEG-TEM, permet de caractériser la structure cristallographique des précipités en mode HRTEM (High Resolution) à 200kV. Cette technique de caractérisation poussée demande une préparation particulière d'échantillon. Différentes méthodes peuvent être utilisées. Dans notre cas, une sonde ionique focalisée est utilisée (FIB). Il s'agit d'un MEB, la principale différence étant le faisceau utilisé : un faisceau d'ions (faisceau de Galium souvent) à la place d'un faisceau d'électrons permettant de déposer /enlever de la matière où l'utilisateur souhaite. Les lames obtenues dans notre cas sont de dimensions 10 $\mu$ m x 4 $\mu$ m, dans une zone localisée d'intérêt (Figure 2-33). Le FIB utilisé pour la préparation des échantillons est un Thermo-Fisher Strata 400S.

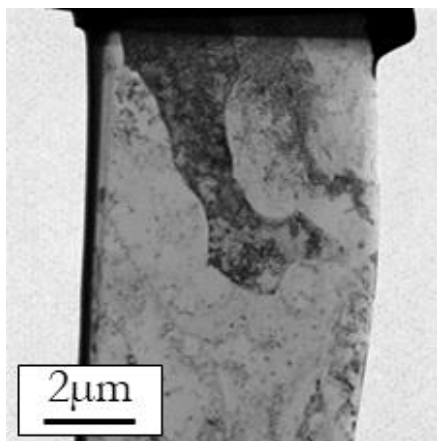


Figure 2-33 : Exemple d'image BF-TEM d'une lame FIB d'un échantillon.

### 2.4.4 Conclusion

La thèse ne se concentre pas sur l'influence des paramètres procédé sur la microstructure de solidification. Cependant, afin d'avoir des échantillons les moins poreux possibles pour la suite de la thèse, des fenêtres de paramètres optimaux seront identifiées. Le but n'était en aucun cas d'étudier largement l'influence de tous les paramètres. Une fois le set identifié, des analyses microstructurales fines permettent d'apporter les éléments de réponse pour comprendre l'effet des particules ajoutées sur la solidification du mélange.

## 2.5 Synthèse du chapitre

Le principal critère retenu pour le choix des agents d'ajout est la possibilité de former directement ou indirectement la phase  $Al_3Zr$  germinante pour l' $\alpha_{Al}$ . Ainsi, tous les agents d'ajout retenus (excepté l'Yttrine) contiennent du zirconium :  $ZrO_2$ , YSZ ou encore  $ZrSi_2$ . Les mélanges sont réalisés au Turbula®. Diverses méthodes présentées permettent de qualifier et garantir leur homogénéité. La plupart des mélanges sont ensuite imprimés sur la SLM125, les autres sur la PROX200. Des caractérisations macrostructurales permettent de déterminer la bonne fenêtre paramétrique. Puis des analyses fines mettent en lumière le devenir des particules d'ajout et leur effet sur la microstructure. Le chapitre suivant présente l'influence de la quantité des agents YSZ 60nm sur la microstructure de l'alliage 6061 imprimé par L-PBF.

## 2.6 Références bibliographiques

- Bouillard, J., 2010. Ignition and explosion risks of nanopowders. *J. Hazard. Mater.* 181, 873–880.
- Carr, R.L., 1965. Evaluating flow properties of solids. *Chem Engg* 72, 163–168.
- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2003rd ed.
- Koutny, Daniel, Palousek, David, Pantelejev, Libor, Hoeller, Christian, Pichler, Rudolf, Tesicky, Lukas, Kaiser, Jozef, 2018. Influence of Scanning Strategies on Processing of Aluminum Alloy EN AW 2618 Using Selective Laser Melting. *Materials* 11, 298. <https://doi.org/10.3390/ma11020298>
- Socona, Traore, 2021. Influence de l'environnement de travail en fabrication additive par fusion laser "lit de poudre. PIMM /ENSAM.
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mta.2020.100976>
- Thiery, Christian, 2013. Tomographie à rayons X 35.
- Uddin, Syed Zia, 2017. Laser powder bed fusion fabrication and characterization of crackfree aluminum alloy 6061 using in-process powder bed induction heating. Presented at the Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference.
- Walker, John C., Berggreen, Kaj M., Jones, Andy R., Sutcliffe, Chris J., 2009. Fabrication of Fe-Cr-Al Oxide Dispersion Strengthened PM2000 Alloy Using Selective Laser Melting. *Adv. Eng. Mater.* 11, 541–546. <https://doi.org/10.1002/adem.200800407>
- Yang, Jun, Sliva, Ales, Banerjee, Amit, Dave, Rajesh N, Pfeffer, Robert, 2005. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technol.* 13.



# **Chapitre 3**

**Une solution pour la fissuration  
à chaud de l'alliage 6061  
imprimé par L-PBF**

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>81</b>
<b>3.2</b>	<b>Comparaison des phases entre les mélanges et les échantillons imprimés .....</b>	<b>82</b>
<b>3.3</b>	<b>Quantité d'YSZ 60nm et fissures .....</b>	<b>83</b>
3.3.1	Clichés optiques.....	83
3.3.2	Caractérisation des fissures .....	86
3.3.2.1	Longueur totale de fissures par unité de surface en fonction de la quantité d'YSZ.....	86
3.3.2.2	Distance moyenne inter-fissures en fonction de la quantité d'YSZ.....	86
<b>3.4</b>	<b>Quantité d'YSZ 60nm et taille de grain .....</b>	<b>88</b>
3.4.1	Clichés de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD).....	88
3.4.2	Caractérisation des grains en fonction de la quantité d'YSZ .....	89
3.4.2.1	Fittage elliptique.....	89
3.4.2.2	Angle de post-traitement, fraction équiaxe et position des fissures.....	90
3.4.3	Conclusion.....	91
<b>3.5</b>	<b>Focus sur le mélange à 2%vol.....</b>	<b>92</b>
3.5.1	Fenêtre paramétrique .....	92
3.5.2	Analyse ICP après impression .....	93
3.5.3	Compréhension fine de la microstructure .....	94
3.5.3.1	Attaques chimiques Keller et piscine de fusion .....	94
3.5.3.2	MEB .....	94
3.5.3.3	Clichés EBSD (différents grossissement) .....	96
3.5.3.4	Caractérisations microstructurales fines.....	98
3.5.4	Influence de paramètres secondaires (mélange à 2%vol) .....	103
3.5.4.1	Influence d'un plateau chauffant.....	103
3.5.4.2	Influence de l'épaisseur de couche sur la solution trouvée .....	103
3.5.4.3	Influence de la position du cube sur le plateau.....	105
3.5.5	Conclusion.....	106
<b>3.6</b>	<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>107</b>
<b>3.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>108</b>

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'influence de l'ajout de particules d'YSZ 60nm avec l'alliage 6061 est détaillée. Pour cette chimie et taille, les mélanges et leurs caractérisations ont été présentés dans le chapitre 2 (2.3).

Dans un premier temps, les phases cristallographiques présentes avant et après impression sont comparées par diffraction à rayons X, avec comme références celles de la poudre 6061 et YSZ seules. Puis l'effet de la quantité de ces ajouts est quantifié selon deux axes. Le premier évalue l'évolution de la densité de fissures avec la quantité d'YSZ. Le deuxième corrèle ces résultats avec les tailles de grain grâce à des acquisitions EBSD. Enfin, un focus sur le mélange à 2% volumique vient apporter des premiers éléments pour nourrir les discussions du chapitre 5 sur les mécanismes physiques impliqués lors de l'impression de ces mélanges. Une analyse microstructurale fine au travers d'une combinaison MEB/MET mettra en évidence les caractéristiques de la microstructure bimodale observée. Pour finir, l'influence de divers paramètres réputés « secondaires » (plateau chauffant, épaisseur de couche, position de la pièce en construction sur le plateau de fabrication) sera investiguée.



## 3.2 Comparaison des phases entre les mélanges et les échantillons imprimés

La Figure 3-1 présente les spectres DRX de la poudre YSZ 60nm, du mélange à 2% vol, des échantillons imprimés à 2 et 4% vol et de la poudre Al6061.

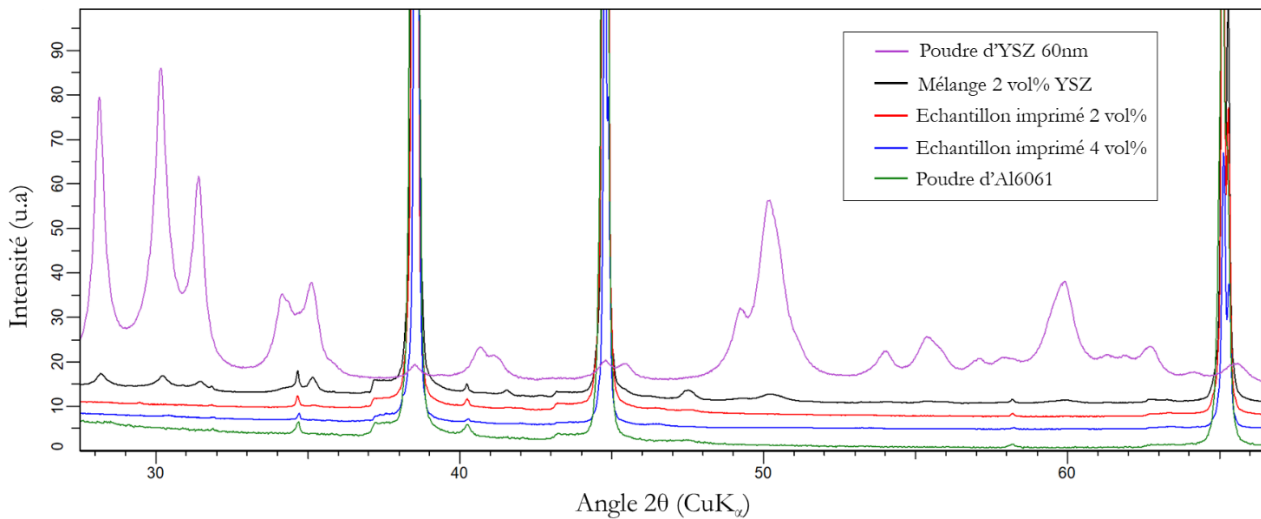


Figure 3-1 : Spectres DRX de la poudre Al6061, de la poudre YSZ 60nm, du mélange à 2% vol et des échantillons imprimés des mélanges à 2 et 4% vol dans le plan YZ.

Pour tous les mélanges et échantillons imprimés, les principaux pics caractéristiques de l'aluminium sont retrouvés ((111), (200) et (220)). Les pics associés à l'YSZ, en violet se distinguent clairement. Ils sont également présents dans le spectre du mélange à 2% volumique, où on retrouve également les pics de l'Al6061. Cependant, les pics associés à la poudre d'YSZ disparaissent après impression (2 et 4%vol). Une certaine quantité d'YSZ a donc probablement réagi, fondue ou s'est dissoute sous les divers passages du laser.

## 3.3 Quantité d'YSZ 60nm et fissures

L'objectif de cette partie est de quantifier l'évolution de la densité de fissures avec la quantité d'YSZ. A cette fin, le microscope optique permet d'observer les fissures à grande échelle. Les cubes utilisés dans cette partie et dans la partie 3.4 ont été imprimés sur la PROX200, avec une puissance laser de 216W et une vitesse de balayage de 600mm/s. Ce jeu de paramètres correspond à une optimisation sur la poudre 6061. Nous supposons dans un premier temps (3.3 et 3.4) que l'ajout de particules d'YSZ ne modifie pas cet optimum pour la densification.

### 3.3.1 Clichés optiques

Les Figure 3-2 et Figure 3-3 présentent des clichés optiques respectivement dans le plan YZ et XY des mélanges Al6061+ 0.05%vol, 0.2%vol, 1%vol et 2%vol. Ces micrographies ont été réalisées sur des surfaces préalablement polies et non attaquées, et permettent de révéler deux types de défauts.

Pour tous les échantillons des porosités sphériques, dites métallurgiques, allant de 1 à 50 $\mu$ m sont observées. Elles sont attribuées à du piégeage d'hydrogène pendant l'impression, phénomène connu pour de nombreux alliages d'aluminium (Weingarten et al., 2015). Certaines études (Weingarten et al., 2015) ont mis en évidence qu'un étuvage préalable de la poudre ou qu'une préchauffe au laser de celle-ci permet de réduire la densité des pores. A noter qu'aucun gros manque de fusion n'est observé dans les échantillons imprimés avec ce jeu de paramètres (216W ; 600mm/s).

Pour les échantillons comprenant de 0 à 1% vol d'YSZ 60nm, des fissures sont présentes. Les micrographies mettent en évidence la variation de leur densité avec la quantité d'YSZ. A partir de 2% volumique plus aucune fissure n'est observée. Bien qu'il s'agisse de coupes 2D échantillonnées, les résultats mécaniques confirmeront plus tard l'absence totale de fissures.

A noter que dans le plan YZ, les fissures sont globalement alignées selon la direction de construction Z. Dans le plan XY on en retrouve dans les deux sens X et Y.

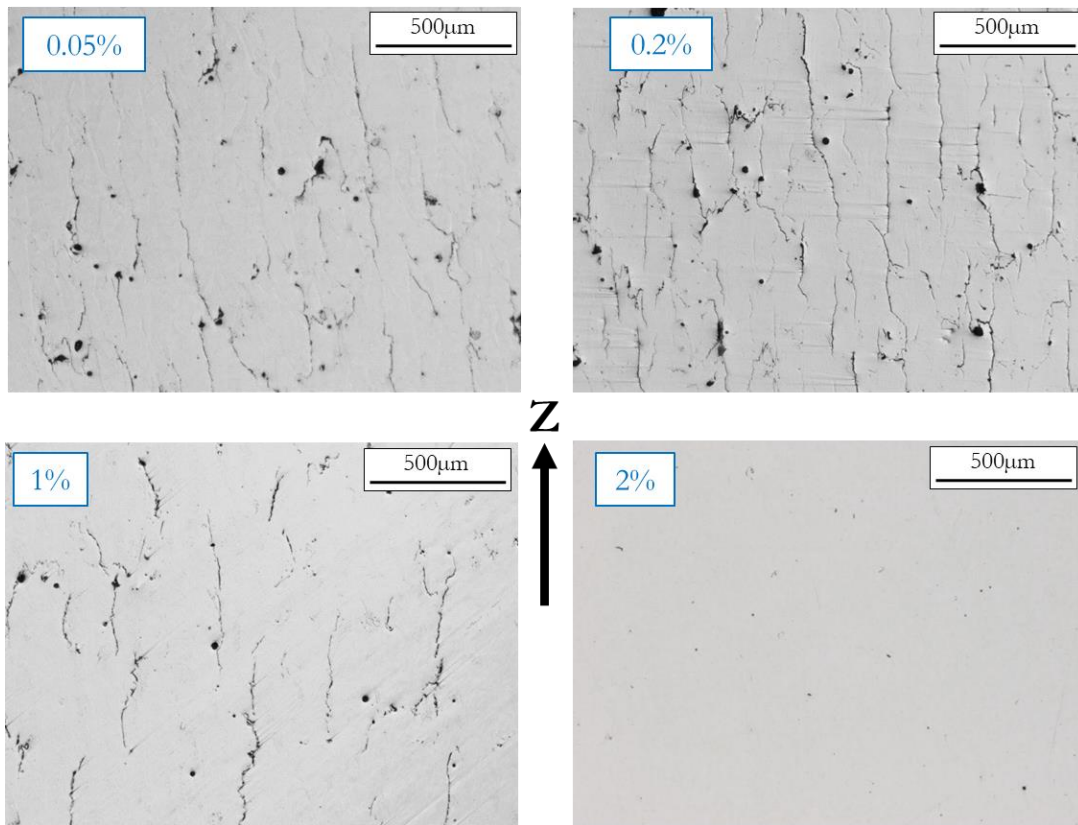


Figure 3-2 : Clichés optiques dans le plan YZ de mélanges Al6061 + YSZ 60nm imprimés avec les paramètres  $P_i=216W$  et  $v_s=600mm/s$ .

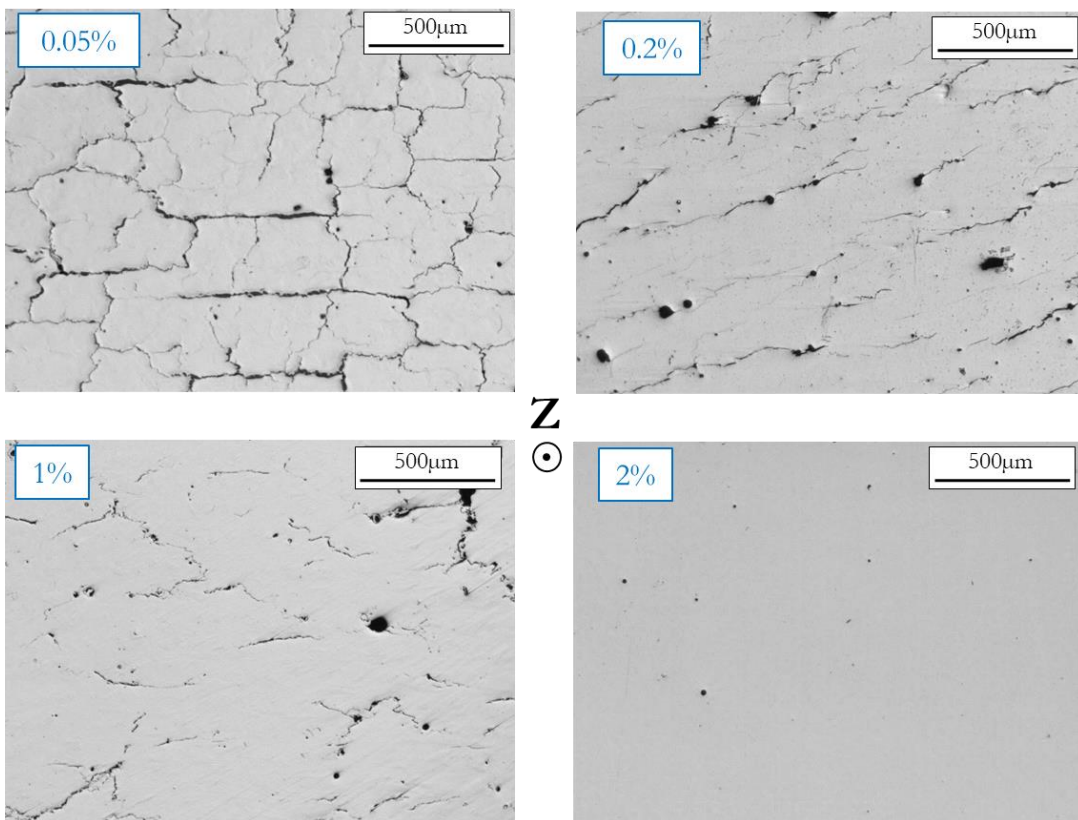


Figure 3-3 : Clichés optiques dans le plan XY de mélanges Al6061 + YSZ 60nm imprimés avec les paramètres  $P_i=216W$  et  $v_s=600mm/s$ .

Comme évoqué, à partir de 2% vol d'YSZ, plus aucune fissure n'est observée. Cette conclusion est logiquement similaire pour le mélange à 4% volumique. Par ailleurs, pour le mélange à 2% vol, les cubes peu denses, conséquence d'un mauvais jeu de paramètres (une puissance trop élevée, une vitesse trop faible, etc), ne révèlent aucune fissure. A titre illustratif, la Figure 3-32 présente un exemple d'un cube très poreux (défauts de fabrication) mais sans fissure. Autrement dit, il n'y a pas de lien direct entre la présence de fissures et la porosité. A noter que ce résultat n'est pas toujours valable pour les alliages d'aluminium en L-PBF. Par exemple, Li et al., 2019 ont montré que la présence ou l'absence de fissures dépend de l'énergie volumique utilisée pour la fusion d'une poudre d'alliage Al-Mg-Sc-Zr (Figure 3-4).

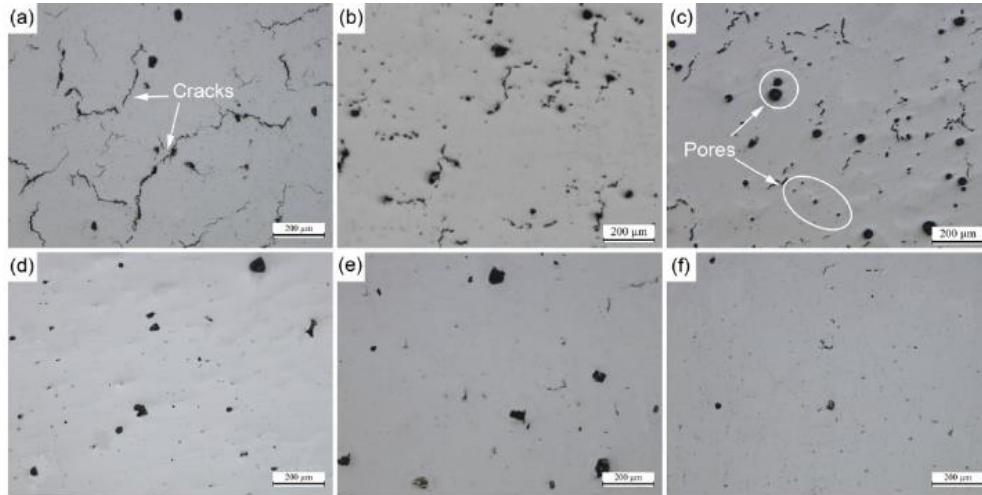


Figure 3-4 : Micrographies optiques d'échantillons polis à différentes énergies volumiques : a)  $42 \text{ Jmm}^{-3}$  b)  $52 \text{ Jmm}^{-3}$  c)  $63 \text{ Jmm}^{-3}$  d)  $73 \text{ Jmm}^{-3}$  e)  $83 \text{ Jmm}^{-3}$  f)  $100 \text{ Jmm}^{-3}$  (Li et al., 2019).

L'absence de fissures à partir de 2% volumique d'addition est à la fois valable pour des cubes imprimés avec la SLM125 mais aussi avec la PROX2000. Ce résultat prouve que le système d'étalement ne joue en rien sur cette solution et témoigne de la bonne accroche des particules d'YSZ. Aussi, comme évoqué au chapitre 2 (2.4.1), la stratégie utilisée sur la PROX200 contenait des aller-retours et des rotations entre couche, au contraire de celle utilisée sur la SLM125 (aller simples sans rotation entre couches). Dans les deux cas, les cubes obtenus et analysés n'ont jamais révélé de fissure. Au moins dans la gamme testée, la stratégie ne semble pas jouer sur la sensibilité à la fissuration.

Malgré ce résultat prometteur, il semblait important de démontrer l'absence complète de fissures. Pour cela deux caractérisations supplémentaires ont été effectuées : des essais mécaniques, présentés au chapitre 6, et des caractérisations par tomographie rayons X.

En balayant les images 2D (issues de l'acquisition tomographie X) dans la hauteur du cube le plus dense, aucun alignement particulier de pores n'est mis en évidence. Ce résultat apporte une preuve supplémentaire de l'absence totale de fissures dans toute la partie échantillonnée du cube (soit  $1/8^{\text{ème}}$  du cube).

Bien que l'objectif premier ait été de complètement supprimer les fissures, il apparaît pertinent de les quantifier et caractériser pour évaluer l'effet de l'ajout des particules d'YSZ sur la sensibilité à la fissuration.

### 3.3.2 Caractérisation des fissures

Les méthodes associées aux deux caractérisations ont été exposées au chapitre 2 (2.4.3.4).

#### 3.3.2.1 Longueur totale de fissures par unité de surface en fonction de la quantité d'YSZ

La Figure 3-5 présente la valeur moyenne de la longueur totale de fissures par unité de surface sur cinq images (avec les déviations associées) pour le 6061 pur et quatre quantités d'ajout d'YSZ.

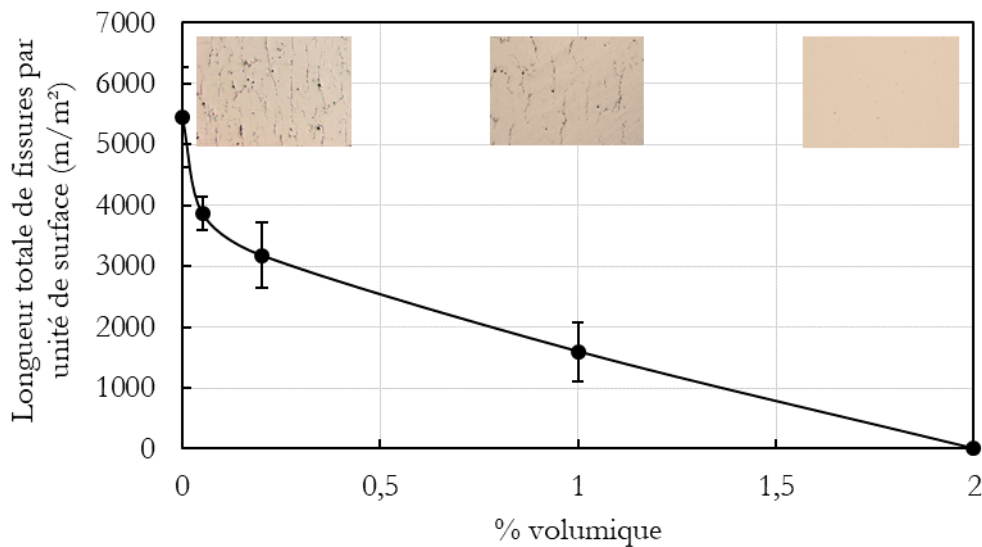


Figure 3-5 : Longueur totale de fissures par unité de surface ( $m/m^2$ ) mesurée pour les différentes quantités d'ajout d'YSZ 60nm.

Pour l'Al6061, la valeur obtenue est d'environ  $5500m/m^2$ . En supposant une répartition de fissures sur toute la hauteur de l'image tous les  $100\mu m$  (l'espace vecteur), soit 10 fissures de 1mm par  $mm^2$ , la densité de fissures maximale est de  $10mm/mm^2$  (soit  $10000m/m^2$ ). Par conséquent, les valeurs mesurées sur cet échantillon 6061 ( $\approx 5500m/m^2$ ) semblent cohérentes. Avec l'ajout d'YSZ, la longueur totale de fissures par unité de surface décroît rapidement jusqu'à 0,2% volumique. Après, une diminution relativement linéaire est observée jusqu'à 2% volumique.

#### 3.3.2.2 Distance moyenne inter-fissures en fonction de la quantité d'YSZ

La distance moyenne inter-fissures est calculée au travers d'un programme Matlab présenté dans le chapitre précédent (2.4.3.4). La Figure 3-6 présente les valeurs moyennes, avec les déviations associées. Jusqu'à 0,2% volumique, l'écart type est faible: toutes les images présentent à peu près le même comportement, qualifié de déterministe. Sans ajout d'YSZ, les fissures sont réparties régulièrement tous les  $100\mu m$ , distance égale à l'espace vecteur utilisé pour les impressions. Pour 0,2% volumique, la distance inter-fissures augmente et se rapproche du double du hatch, premier signe de l'effet des particules d'YSZ. A 1% volumique, la distance inter-fissures varie entre 300 et  $600\mu m$ . D'une image à l'autre la valeur fluctue d'un ou plusieurs multiple(s) de l'espace vecteur, ce qui se traduit par une augmentation très significative de l'écart type. Le régime devient alors probabiliste.

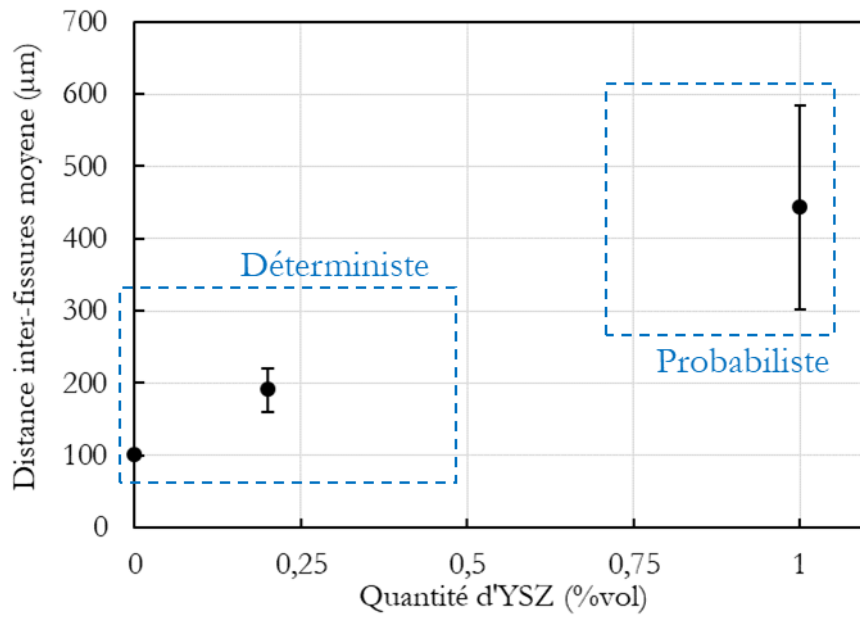


Figure 3-6 : Distance moyenne inter-fissures mesurée pour les différentes quantités d'ajout d'YSZ 60nm.

De manière générale la distance inter-fissures augmente avec l'ajout d'YSZ, réduisant d'autant la densité de fissures. Ce résultat s'expliquera notamment par l'évolution de la microstructure (cf 3.4).

### 3.4 Quantité d'YSZ 60nm et taille de grain

Comme évoqué dans le chapitre précédent (2.4.3.5), la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) s'est avérée comme la meilleure technique pour révéler la structure de grain des échantillons imprimés. Les mêmes cubes que ceux de la partie 3.3/3.4 sont utilisés ( $P_{\text{laser}}=216\text{W}$  et  $v_1=600\text{mm/s}$ ).

#### 3.4.1 Clichés de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

La Figure 3-7 présente les clichés EBSD en niveaux de gris des mêmes cubes que ceux utilisés pour la caractérisation des fissures (plan YZ), cf Figure 3-2. Les images sont post traitées afin de réduire le bruit. Les lignes en noir correspondent aux désorientations supérieures à  $15^\circ$  (joints de grain). A noter que dans cette partie, la texture (orientation cristalline des grains) ne sera pas étudiée, l'objectif étant ici de comprendre l'influence des particules d'YSZ sur la taille des grains.

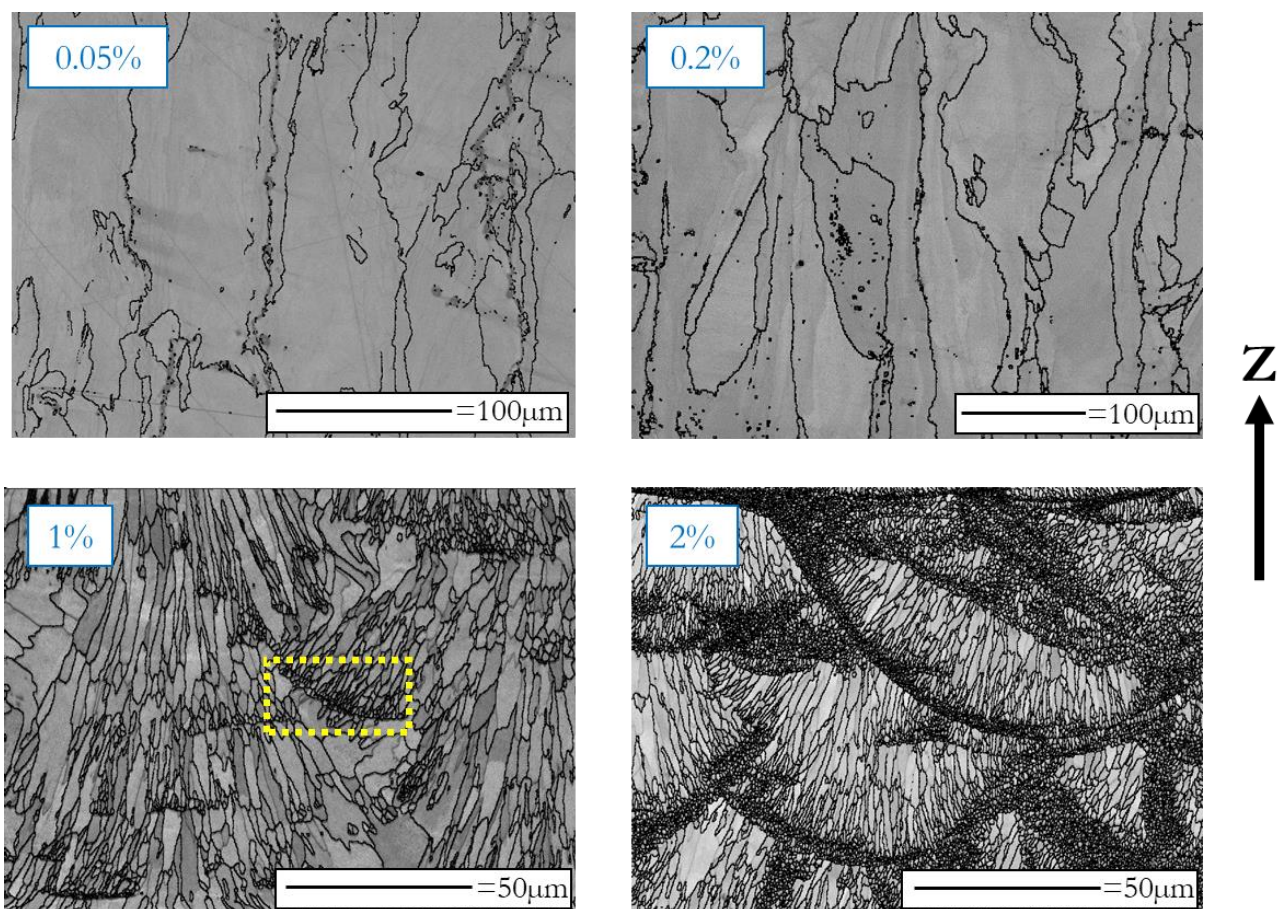


Figure 3-7 : Clichés EBSD dans le plan YZ de cubes imprimés Al6061+0.05-2% volumique d'YSZ 60nm.

Pour 0.05 et 0.2% volumique d'addition, de larges grains colonnaires orientés selon la direction de construction (Z) sont observés. Ils se forment par croissance épitaxiale et traversent une ou plusieurs piscine(s) de fusion. A partir de 1% volumique, une structure de grains bimodale, équiaxe et colonnaire, apparaît. Une fine bande de grains équiaxes décore le fond de certaines piscines de fusion (cf carré jaune Figure 3-7). Une transition équiaxe-colonnaire s'opère en remontant vers le haut des piscines de fusion. A 1% volumique les bandes de grains équiaxes non continues ne peuvent empêcher la propagation de quelques fissures le long des grains colonnaires qui arrivent encore à traverser au moins une piscine. Au passage, ce type de microstructure se corrèle bien avec l'aspect probabiliste de la distance inter-fissures

observé pour le mélange à 1% volumique. A partir de 2% volumique, la bande de grains équiaxes s'étale sur toute la largeur de chaque piscine et constitue un véritable bouclier contre la possible traversée d'un grain colonnaire d'une piscine à l'autre. Notons également l'absence de fissures dans les parties colonnaires du mélange à 2%. Nous reviendrons sur ce dernier point en Annexe 2 afin d'investiguer les raisons possibles à l'absence de fissures dans ces zones à microstructure sensible à la fissuration (chapitre 1 partie 1.4.1.2). Les transitions colonnaire-équiaxe et équiaxe-colonnaire seront, elles, largement discutées au chapitre 5.

De telles structures bimodales sont reportées par diverses études autour du Scalmalloy/Scalmalloy modifié (cf chapitre 1 partie 1.5.2.2). Dans ces travaux, les particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}_3\text{Sc}$  servent de germe pour la croissance équiaxe.

Pour conclure, l'ajout d'YSZ répond bien à l'objectif initial en raffinant la microstructure.

### 3.4.2 Caractérisation des grains en fonction de la quantité d'YSZ

#### 3.4.2.1 Fittage elliptique

La méthode du fittage elliptique présentée dans le chapitre 2 (2.4.3.5) permet de calculer la distribution en taille des grains. Les mesures sont réalisées sur les clichés présentés en Figure 3-7. Il est possible de déterminer les deux dimensions largeur et longueur des grains colonnaires et le diamètre des grains équiaxes (moyenne des deux dimensions) en fonction de la quantité d'YSZ 60nm (Figure 3-8). Pour améliorer la lisibilité de la figure, les écart-types ne sont pas ajoutés.

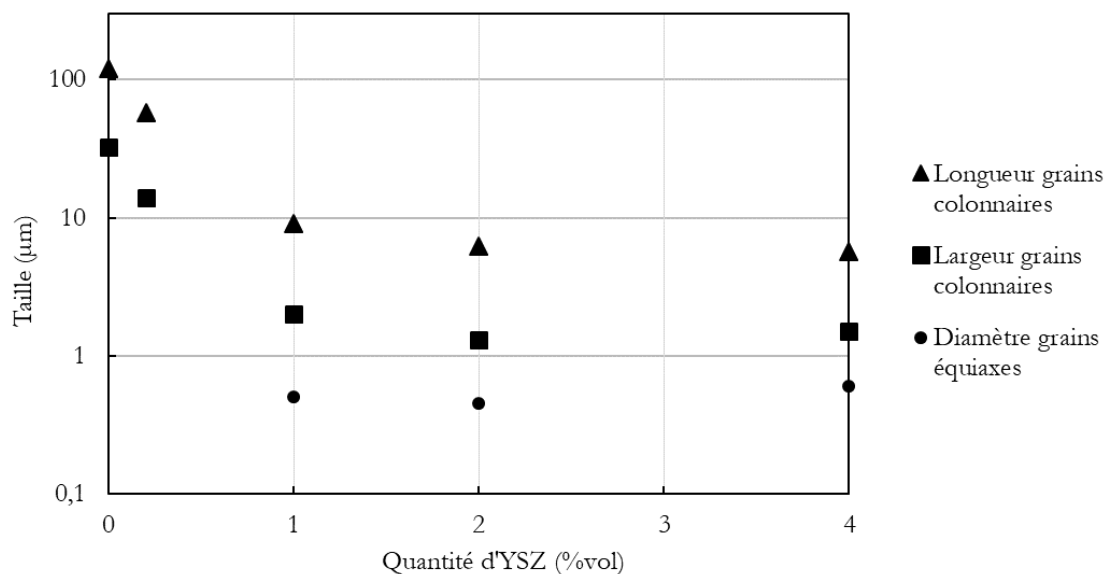


Figure 3-8 : Evolution de la taille des grains équiaxes et colonnaires en fonction de la quantité d'YSZ (%vol).

Concernant les grains colonnaires, leur taille (longueur et largeur) diminue avec la quantité d'YSZ. Elle est divisée d'un ordre de grandeur après 1% volumique. Cependant le rapport d'aspect de ces grains reste globalement constant proche de 0.25. Pour les grains équiaxes qui apparaissent à partir de 1% volumique, leur dimension est peu affectée par l'augmentation de la quantité d'YSZ. La première raison est la précision de l'acquisition. La taille du pixel d'acquisition n'est pas suffisamment petite pour avoir une mesure adaptée à la taille de ces grains. Aussi, les clichés EBSD du 2 et 4% volumique montrent des différences concernant la fraction des grains équiaxes (Figure 3-9).



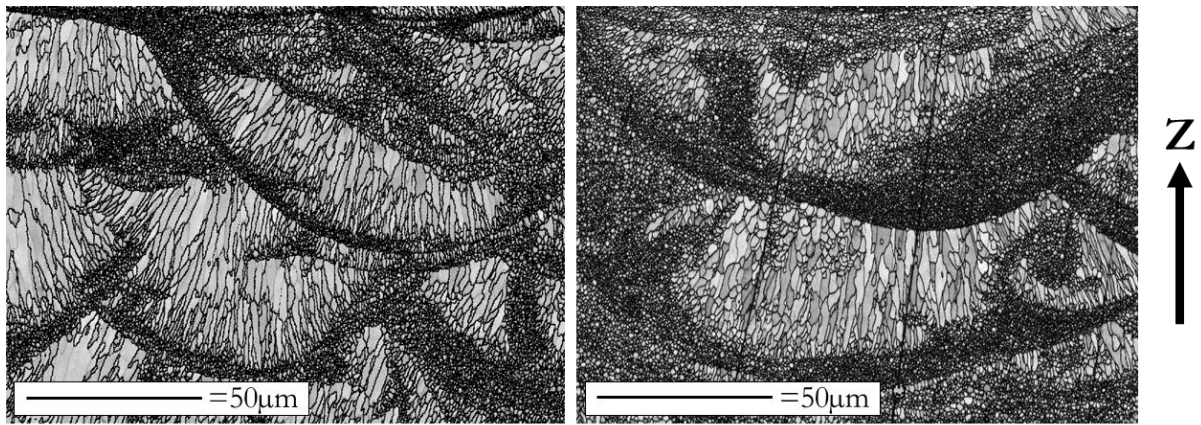


Figure 3-9 : Clichés EBSD : à gauche Al6061+2% vol YSZ 60nm, à droite Al6061+4% vol YSZ 60nm.

Après un rapide point sur l'influence de l'angle de post traitement sur la taille de grain, l'évolution de la fraction équiaxe avec la quantité d'YSZ et la position des fissures seront détaillées (3.4.2.2).

### 3.4.2.2 Angle de post-traitement, fraction équiaxe et position des fissures

L'angle de post-traitement correspond à la désorientation minimale et arbitraire pour définir un joint de grain. Pour étudier son influence, on définit la taille des grains comme une surface ramenée à un rayon équivalent, le tout mesuré sur le logiciel Brüker. Pour séparer les grains colonnaires et équiaxes, un critère de surface de transition est utilisé ( $4\mu\text{m}^2$ ). Il correspond au plus gros grain équiaxe observé ( $\approx 2\mu\text{m}$  de diamètre). Les résultats sont sensiblement identiques entre  $10^\circ$  et  $15^\circ$  (Figure 3-10). A  $20^\circ$ , la taille des grains augmente de 20-25%. Le choix de séparer les grains pour une désorientation de  $15^\circ$  reste pertinent.

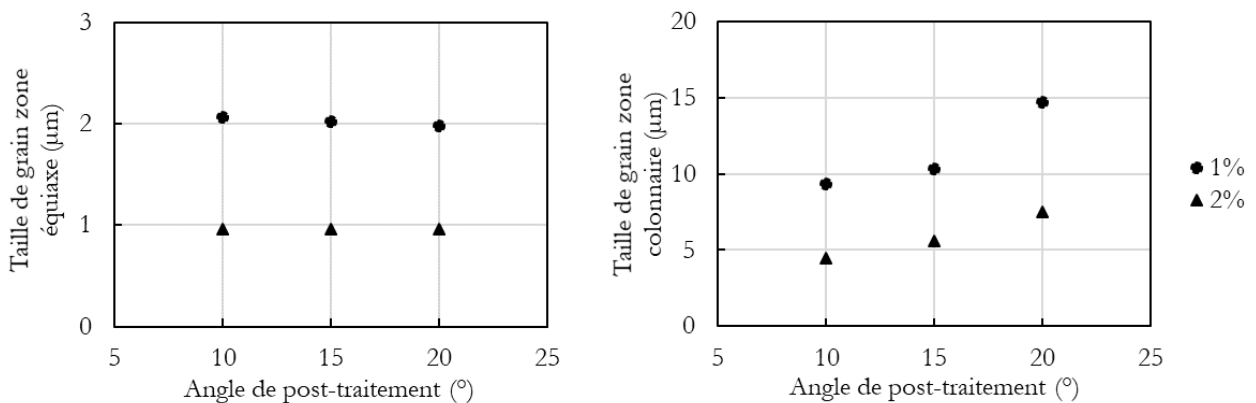


Figure 3-10 : Influence de l'angle de post-traitement pour la définition des grains à gauche pour les grains équiaxes et à droite pour les grains colonnaires (cercles : ajout de 1% vol YSZ, triangles : ajout de 2% vol YSZ).

L'autre caractérisation dimensionnelle importante pour la compréhension de l'évolution de la microstructure avec la quantité d'YSZ est la fraction des grains équiaxes. Bien que la taille des grains équiaxes et colonnaires n'évolue que très peu après 1% volumique, leur fraction respective varie. Plus précisément, la fraction surfacique des grains équiaxes passe de 8% pour le mélange à 1% volumique à 63% pour le mélange à 4% volumique (50% pour le mélange à 2% vol). Chacune de ces valeurs correspond à une unique mesure « surfacique » sur une image EBSD (à partir d'ImajeJ). Bien entendu, plusieurs images auraient été nécessaires pour tester la robustesse de la mesure, mais l'objectif premier ici est la tendance d'évolution. La position des fissures est étudiée sur le mélange à 1% volumique d'YSZ

60nm. L'acquisition de clichés EBSD à plus faible grossissement (Figure 3-11) met bien en évidence la présence des fissures au centre des piscines de fusion, ie où les grains colonnaires sont les plus grands.

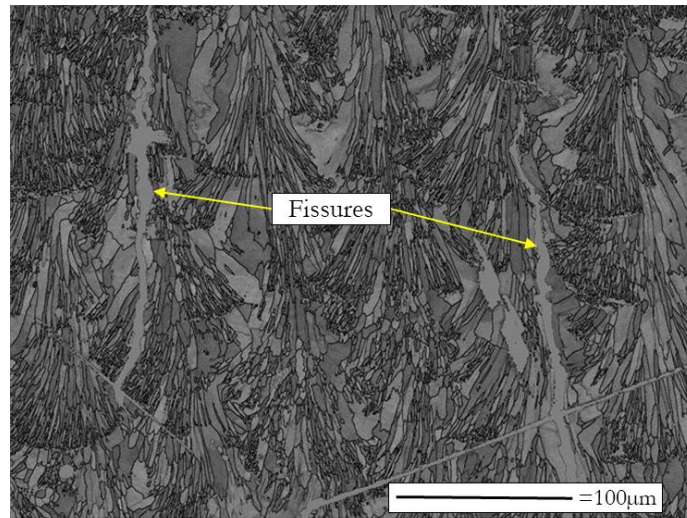


Figure 3-11 : Cliché EBSD d'un cube Al6061+1% volumique YSZ 60nm dans le plan YZ.

Ce résultat est cohérent avec:

- La position des fissures dans un Al6061 imprimé sans ajout d'YSZ (Sonawane et al., 2021). La Figure 3-12 montre bien une position centrale des fissures se propageant selon Z par rapport aux demi-sphères, marques du passage laser.

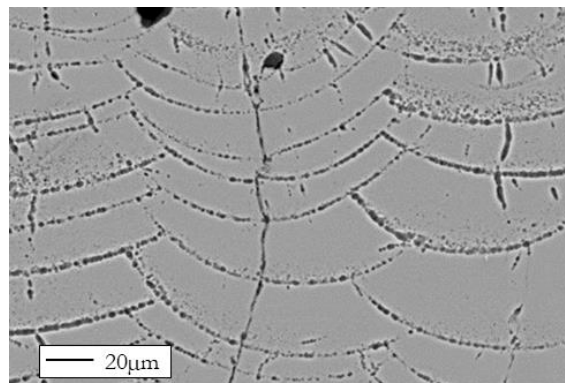


Figure 3-12 : Image MEB d'un cube d'Al6061 attaqué chimiquement (Keller) dans le plan YZ (Sonawane et al., 2021).

- Le fait que les grains colonnaires de grande taille sont plus sensibles à la fissuration comme largement illustré dans le chapitre 1.

### 3.4.3 Conclusion

Pour résumer cette partie, l'ajout d'YSZ permet de raffiner la microstructure. Jusqu'à 1% volumique d'addition, la taille des grains colonnaires est considérablement réduite. La sensibilité à la fissuration à chaud diminue, matérialisée par une diminution de la densité de fissures. A partir de 1% volumique, une microstructure quasi-bimodale apparaît. A partir de 2% volumique, chaque fond de piscine de fusion est décoré par une bande de grains équiaxes, permettant le blocage de la croissance colonnaire de la couche sous-jacente. L'augmentation de la quantité d'YSZ permet l'extension cette bande dans la hauteur des piscines de fusion.

### 3.5 Focus sur le mélange à 2%vol

Le mélange à 2% volumique est celui permettant d'obtenir un matériau sans fissure avec la plus faible quantité d'YSZ (parmi les quantités testées). C'est une des principales raisons expliquant pourquoi ce mélange est celui qui est le plus caractérisé (cf chapitre 2, partie 2.3). Diverses analyses viennent apporter des éléments clés pour la compréhension de la microstructure bimodale induite et des mécanismes physico-chimiques engagés.

#### 3.5.1 Fenêtre paramétrique

Pour le mélange Al6061 + 2% volumique d'YSZ 60nm, l'étude paramétrique avec les masses volumiques associées est présentée Figure 3-13.

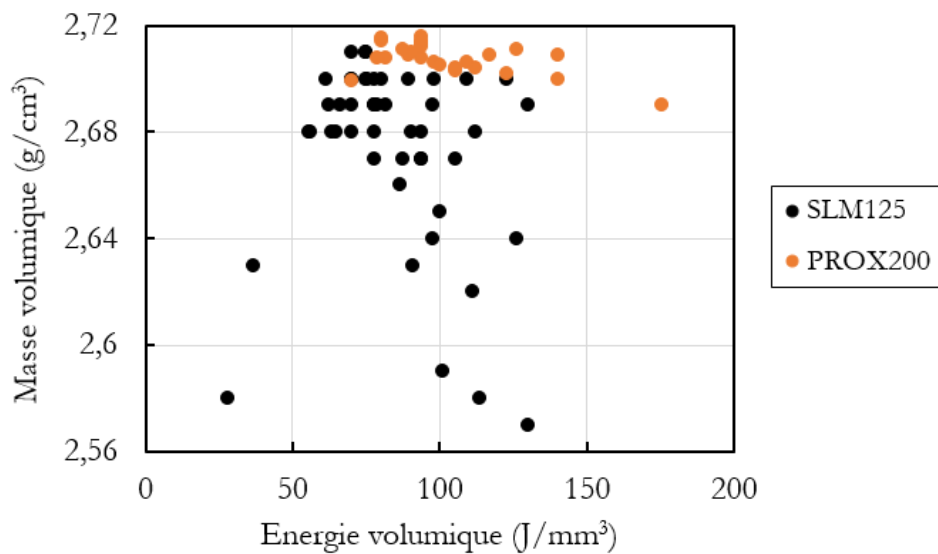


Figure 3-13 : Relation entre l'énergie volumique d'impression et la masse volumique mesurée avec les cubes imprimés.

A une faible énergie volumique (ie  $<60 \text{ J/mm}^3$ ), la mauvaise densification s'explique par un manque de fusion. A forte énergie volumique ( $>85 \text{ J/mm}^3$ ), la densité est relativement stable pour la PROX200. Pour la SLM125, pour une même énergie volumique la densification est instable suivant la puissance et la vitesse laser. La bonne fenêtre de paramètres procédé est comprise entre 75 et  $100 \text{ J/mm}^3$  pour la PROX200 et entre 65 et  $85 \text{ J/mm}^3$  pour la SLM125. Tout comme c'était le cas pour la poudre 6061 seule (Sonawane et al., 2021), le meilleur jeu de paramètre est  $P_{\text{laser}}=216\text{W}$  et  $v_{\text{laser}}=600\text{mm/s}$ . L'ajout de 2% volumique d'YSZ 60nm ne semble donc pas modifier la fenêtre paramétrique d'impression.

Pour les deux machines, la masse volumique maximale obtenue ( $2,71 \text{ g/cm}^3$ ) correspond à une densité relative de 99,6%, ce qui est parfaitement acceptable pour la suite. A noter que la masse volumique théorique est calculée à partir d'une loi d'additivité des volumes à partir de l'ICP présenté en partie 3.5.2 sur un cube imprimé en 3D. Une masse théorique de  $2,72\text{g/cm}^3$  est calculée. Pour ce même cube, le taux de porosité mesuré par analyse d'images optiques est supérieur à 99,9%, témoignant des effets de bord. Enfin, la densité mesurée par analyse des images 2D issues de la tomographie à rayons X est encore meilleure, de par le fait que seules les porosités supérieures à  $5\mu\text{m}$  sont détectées Figure 3-14.

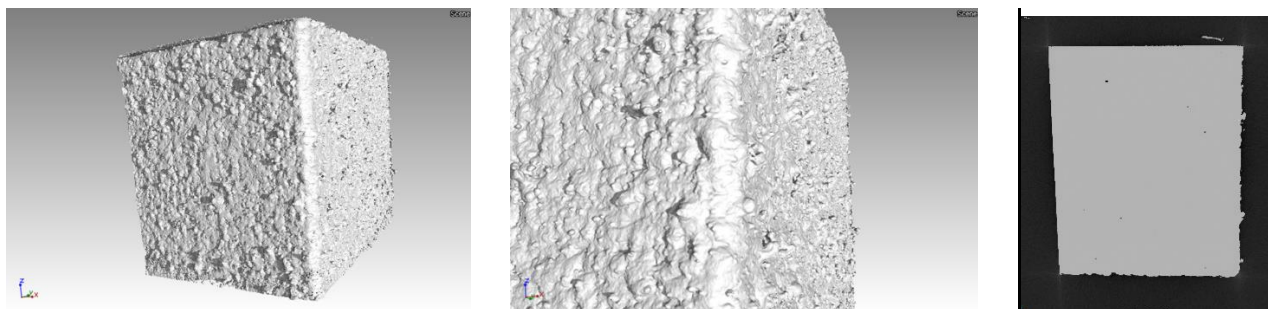


Figure 3-14 : Tomographie rayons X d'un cube de hauteur 5mm avec, à droite, une image 2D d'une coupe dans le plan de dessus.

Les deux images de gauche mettent en évidence la rugosité de surface des pièces. On distingue des poudres partiellement fondus lors du passage laser le plus proche de la surface extérieure. L'image de droite met en évidence les grosses porosités ( $>5\mu\text{m}$ ), peu nombreuses. Peu de défauts de densification sont présents ici à cœur.

Il est important de rappeler que les phénomènes d'évaporation dépendent du jeu de paramètres utilisé, il semble très délicat d'exprimer une valeur théorique de la masse volumique. Par conséquent, tous les prochains résultats ne seront pas affichés en densité relative mais en masse volumique.

Pour la suite et tout comme pour les parties précédentes, le jeu de paramètres utilisé pour les analyses est toujours celui maximisant la densification (i.e. 216W et 600mm/s).

### 3.5.2 Analyse ICP après impression

Une analyse ICP (Tableau 3-1) sur un cube imprimé sur la PROX200 d' $1\text{cm}^3$  souligne la perte de magnésium au cours de l'impression. Ce résultat semble cohérent de par la faible température d'évaporation du Mg. Une énergie volumique plus importante favorisera probablement une plus grande évaporation de Mg.

	Al	Si	Mg	Zr	O
Mélange (wt%)	95.45	1.06	0.82	1.14	0.17
Échantillon 3D (wt%)	95.58	1.09	0.55	1.19	0.13
Variation (%)	0.1	2.8	-32.9	4.2	-23.5

Tableau 3-1 : Mesures ICP réalisées sur un cube imprimé en 3D et comparées à la moyenne des ICP réalisés sur les prélèvements des mélanges à 2% (chapitre 2, partie 2.3.2.3).

Par ailleurs, une concentration de Zr très proche de celle du mélange est retrouvée après impression, nouveau témoignage de la bonne accroche des particules d'YSZ lors du passage en machine. Les légères variations des autres éléments correspondent à la redistribution des quantités en raison de la chute du Mg. Concernant l'O, son taux n'évolue pas au cours de l'impression.

### 3.5.3 Compréhension fine de la microstructure

#### 3.5.3.1 Attaques chimiques Keller et piscine de fusion

Evoqué au début de la partie 3.4, l'attaque chimique de type Keller est souvent utilisée pour révéler la structure de grain des alliages d'aluminium et notamment du 6061. Pour une base de 100 mL, elle se compose de : 95mL d'eau, 2.5mL d' $\text{HNO}_3$ , 1.5mL d' $\text{HCl}$  et 1.0mL d' $\text{HF}$ . Testée sur un cube du mélange à 2% volumique ( $P_{\text{laser}}=216\text{W}$  et  $v_{\text{laser}}=700\text{mm/s}$ ), cette attaque révèle les piscines de fusion. Cependant, la stratégie utilisée pour ce cube incluait une rotation de  $90^\circ$  entre les couches. Les demi sphères représentatives du passage laser ne sont pas donc pas parfaitement régulières.

En lumière polarisée sur le microscope optique (image de droite Figure 3-15), il est possible de deviner les grains. Néanmoins, cette méthode ne s'est pas révélée comme adaptée pour comparer les échantillons et calculer une taille de grain moyenne.

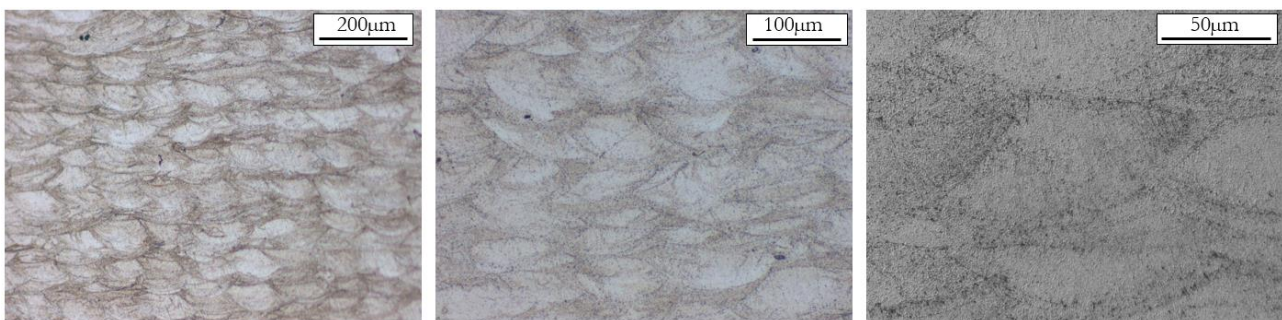


Figure 3-15 : Images optiques après attaque chimique d'un cube Al6061+2% vol YSZ 60nm dans le plan YZ, en lumière polarisée sur l'image la plus à droite.

Ce genre d'expérience peut s'avérer pertinente pour recaler un modèle de simulation, en termes de dimensions de piscine, afin d'étudier l'évolution des grandeurs thermiques dans le bain de fusion.

#### 3.5.3.2 MEB

##### a) Plan YZ

Dans le plan YZ, la microstructure bimodale est bien discernable en électrons rétrodiffusés (Figure 3-16). Les petits grains décorent chaque frontière des piscines de fusion et permettent le blocage des grains colonnaires issus de la solidification sous-jacente.

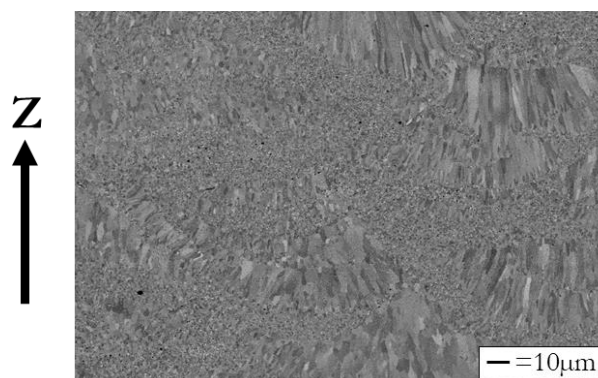


Figure 3-16 : Image MEB en électrons rétrodiffusés selon le plan YZ d'un échantillon Al6061+2% volumique YSZ 60nm.

A noter que les teintes de gris sont liées à l'orientation cristalline de chaque grain (cf 3.5.3.3).

b) Plan XY

Dans le plan XY (Figure 3-17), on retrouve les deux populations de grain. A gauche de l'image, les gros grains visuellement équiaxes sont en réalité une coupe des grains colonnaires orientés selon Z. A droite de l'image, les petits grains correspondent à la coupe des grains équiaxes déjà observés dans le plan YZ.

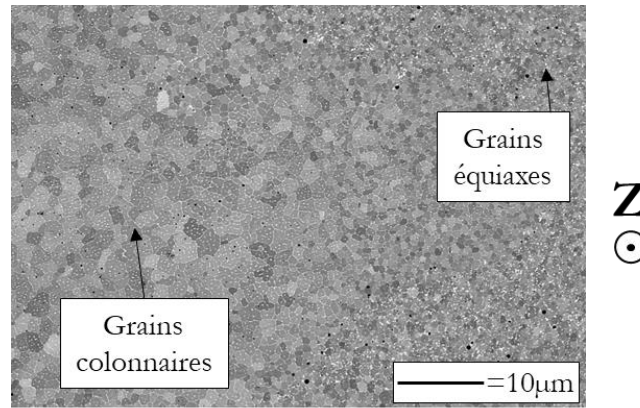


Figure 3-17 : Image MEB en électrons rétrodiffusés selon le plan XY d'un échantillon Al6061+2% volumique YSZ 60nm.

Pour les deux plans, des précipités sont observés, positionnés soit à l'intérieur des grains, soit aux joints de grains. Leur nature chimique est investiguée, tout d'abord grâce à l'EDX du MEB puis par TEM à échelle d'analyse plus petite (3.5.3.4).

c) EDX MEB partie équiaxe

La Figure 3-18 présente un EDX MEB réalisé dans une partie équiaxe, à 4keV. La poire d'interaction correspondante est de 110nm (calculée sur le logiciel Casino). Un appauvrissement de l'aluminium aux joints de grains et dans les précipités est observé. Le cuivre et le silicium sont les deux éléments qui ressortent à ces endroits. Ces éléments d'addition sont probablement rejetés par l'interface solide/liquide lors de la solidification.

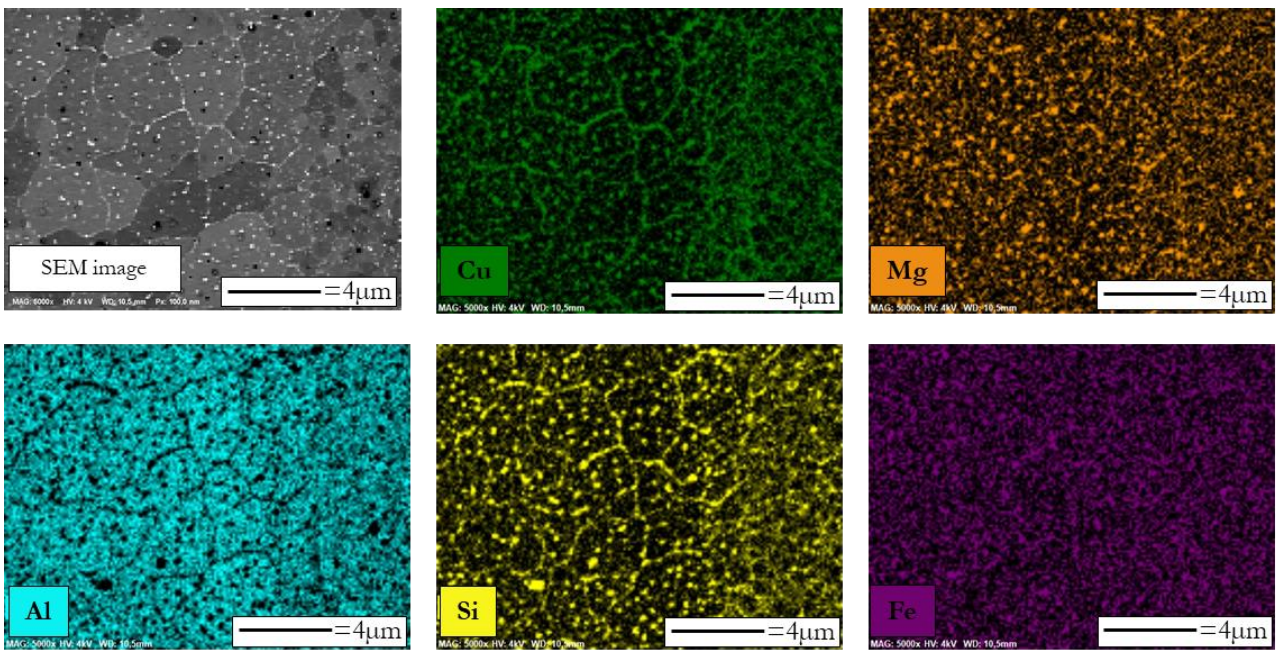


Figure 3-18 : Cartes EDX des éléments Al, Cu, Mg, Si, Fe dans une zone équiaxe d'un cube Al6061+2% volumique YSZ 60nm.

Ces résultats sont cohérents avec l'établissement d'un équilibre thermodynamique local à l'interface de solidification en L-PBF.

### 3.5.3.3 Clichés EBSD (différents grossissement)

Des clichés IPF-Z (Inverses Pole Figure) ont été réalisés à différents grossissements.

#### a) Fort grossissement

A fort grossissement (Figure 3-19), une large bande équiaxe sépare distinctement deux piscines de fusion. Comme évoqué précédemment, elle permet de complètement bloquer la croissance des grains colonnaires de la piscine précédente.

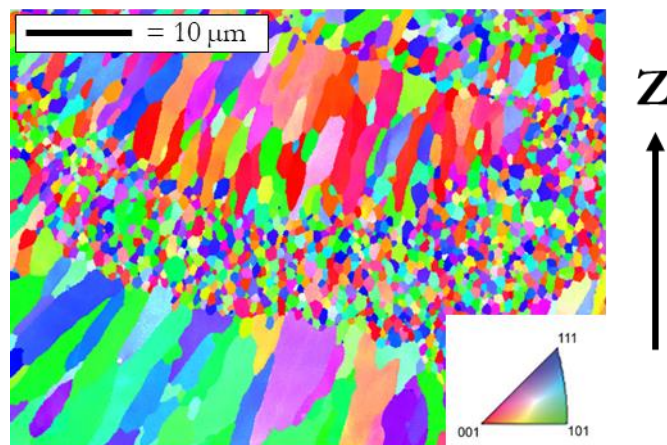


Figure 3-19 : EBSD IPF-Z à fort grossissement (x2000) dans le plan YZ d'un cube Al6061+2 vol% YSZ 60nm.

## b) Grossissement médian : texture

L'étude des IPF-Z dans le plan YZ ou XY à un grossissement médian permet de mettre en évidence l'orientation cristallographique (ou texture) privilégiée des grains. En FLLP, les nombreuses passes (fusion/refroidissement) favorisent un gradient thermique principalement orienté selon la direction de construction Z. Pour les matériaux CFC, la croissance de grain est également favorisée dans cette direction grâce à un empilement efficace. La direction privilégiée de croissance observée (direction  $\langle 100 \rangle$ , cf Figure 3-20) reste par conséquent logique. Cet effet n'est marqué que pour les grains colonnaires orientés selon Z, ie ceux au centre des piscines de fusion. En remontant vers les bords des piscines dans le plan YZ, l'axe de plus grande longueur des grains suit le gradient thermique. L'orientation cristallographique apparaît elle plus aléatoire. Dans les parties équiaxes aucune texture privilégiée n'est détectée. Dans le plan XY, on retrouve la texture des grains colonnaires orientés selon Z (Figure 3-20, image de droite, bande de grains rouges).

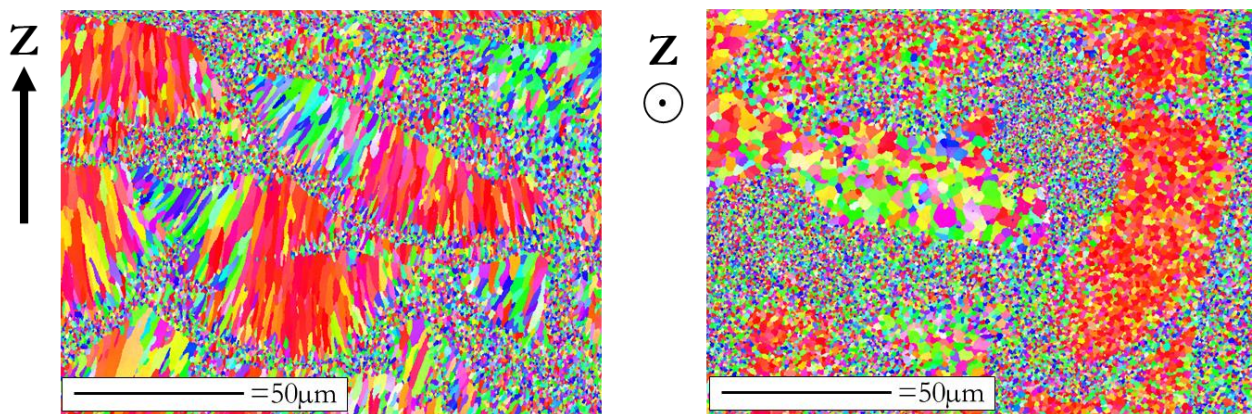


Figure 3-20 : EBSD IPF-Z à grossissement moyen (x750) dans le plan YZ (à gauche) et dans le plan XY (à droite) d'un cube Al6061+2 vol% YSZ 60nm.

A noter que cette texture selon  $\langle 100 \rangle$  se retrouve dans les autres mélanges. Elle est d'ailleurs bien plus prononcée sans l'ajout d'YSZ, de par la forte proportion de grains colonnaires alignés selon Z.

## c) Faible grossissement

L'étude de la microstructure et de l'orientation des grains à faible grossissement (Figure 3-21) permet deux choses :

- Confirmer la texturation des grains orientés selon Z suivant  $\langle 100 \rangle$ .
- Vérifier l'homogénéité de la microstructure grâce au nombre important de piscines visibles sur la même image.



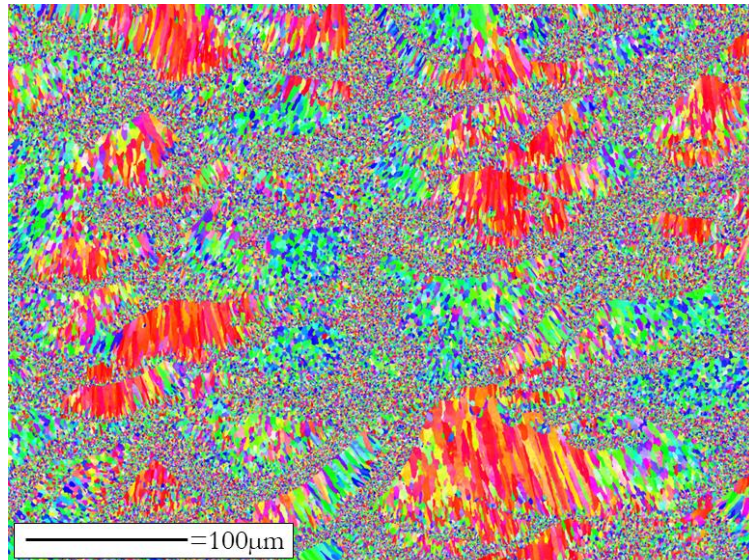


Figure 3-21 : EBSD IPF-Z à faible grossissement ( $\times 250$ ) dans le plan YZ d'un cube Al6061+2 vol% YSZ 60nm.

Aucune inhomogénéité significative à une échelle de  $500 \mu\text{m}$  n'est mise en évidence, constituant une autre preuve de l'homogénéité du mélange et de la bonne accroche des particules d'YSZ sur la poudre d'Al6061. A une échelle plus petite, les différences observées peuvent être dues aux artefacts de recouvrement (entre les couches et entre les cordons), mais aussi à la précision de la coupe du cube (pas parfaitement perpendiculaire au passage laser).

#### 3.5.3.4 Caractérisations microstructurales fines

Pour une analyse à une échelle plus fine des précipités observés à l'EDX-MEB, deux lames FIB-TEM ont été préparées. La première dans une partie colonnaire et la deuxième dans une partie équiaxe, afin d'apporter des clés pour expliquer ces deux différentes microstructures.

##### a) TEM dans une zone colonnaire

La Figure 3-22 est une image BF-TEM illustrant la lame FIB préparée dans une partie colonnaire. Quelques grains sont discernables, de contrastes divers témoignant de leur orientation cristallographique.

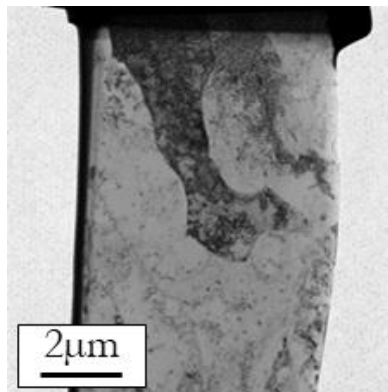


Figure 3-22 : Image BF-TEM de la lame FIB dans une partie colonnaire de l'alliage 6061+2%vol YSZ 60nm.

Au niveau des joints de grains, des mesures EDX mettent en évidence des oxydes de fer et de chrome. De manière plus générale, on retrouve les éléments d'addition (principalement le Si) qui sont ségrégués pendant la solidification, tout comme l'a déjà illustré l'EDX-MEB. En intra-granulaire (Figure 3-23), des précipités de fer entourés par des précipités Mg/Si, également connus sous le nom de dispersoïdes, sont observés. Pour l'alliage 6061, la précipitation de ces phases Mg-Si (50-200nm) sur des dispersoïdes est connue de la littérature (Andersen, S.J. et al., 2007). Ils agissent comme site de germination hétérogène pour des phases grossières Mg/Si. Egalement, quelques oxydes de fer, de magnésium et de silicium sont présents. Concernant le zirconium, élément d'ajout, il est détecté en solution solide, c'est-à-dire dispersé dans la matrice. Le temps de comptage n'a pas permis de révéler de précipité riche en Zr. Cependant l'élément sortait bien sur le spectre. A noter la présence, dans un autre grain colonnaire (autre analyse EDS), d'un précipité riche en cuivre.

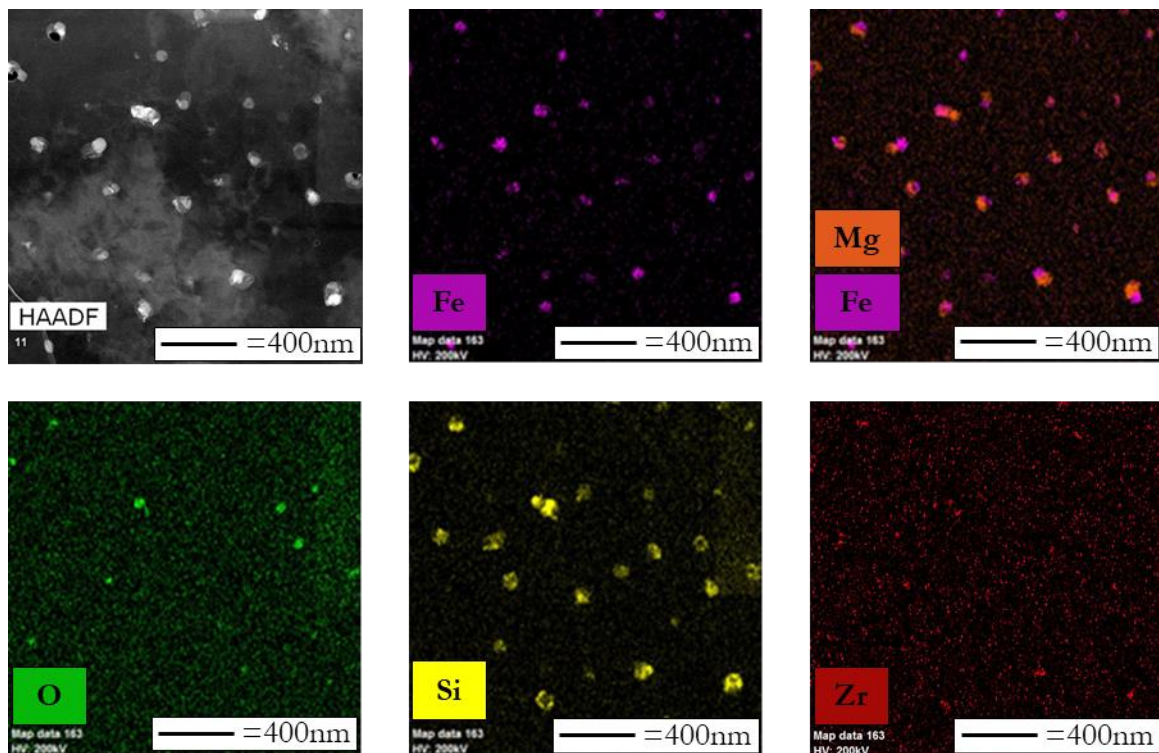


Figure 3-23 : Cartes STEM-EDX des éléments Fe, Mg, O, Si et Zr montrant les précipités présents dans un grain colonnaire.

Comme illustré que ce soit par les analyses MET et MEB, ces précipités sont uniformément incorporés dans la microstructure (cf Figure 3-17), ce qui peut participer au renfort mécanique de la matrice. En bon accord avec les résultats DRX, cf Figure 3-1, aucune particule d'YSZ n'est retrouvée. Leur devenir sera discuté dans le chapitre 5.

A noter que dans ces grains colonnaires, deux types de dislocations sont observées (Figure 3-24). Certaines semblent se regrouper sous une structure cellulaire, et constituent des dislocations GNDs (Geometrically Necessary Dislocations, Evers, 2004). De manière plus homogène, les dislocations de forêts correspondent elles à des SSDs (Statistically Stored Dislocations, Evers, 2004), Figure 3-24.

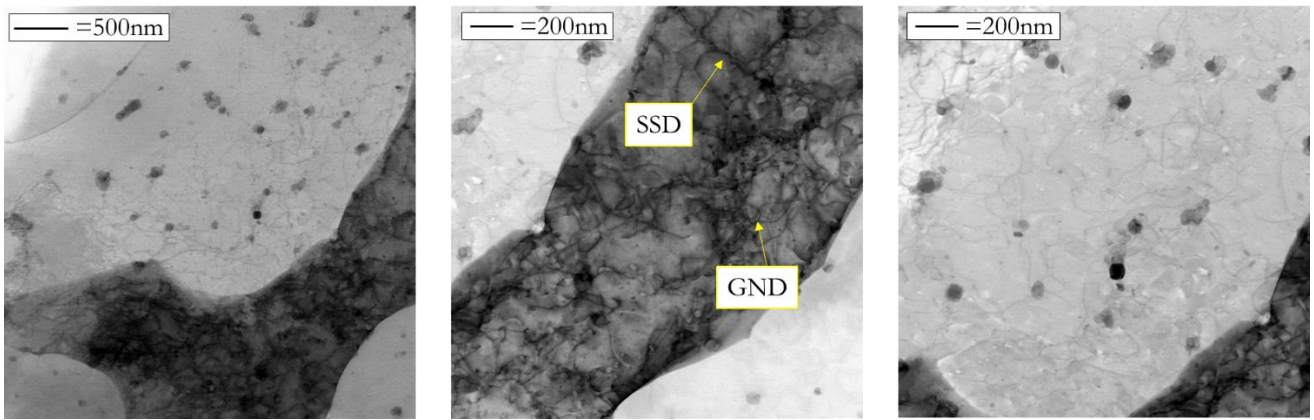


Figure 3-24 : Images TEM montrant la présence de dislocations dans les grains colonnaires.

#### b) TEM dans une zone équiaxe

Tout comme dans les grains colonnaires, des précipités intra et intergranulaires sont retrouvés dans cette zone (Figure 3-25).

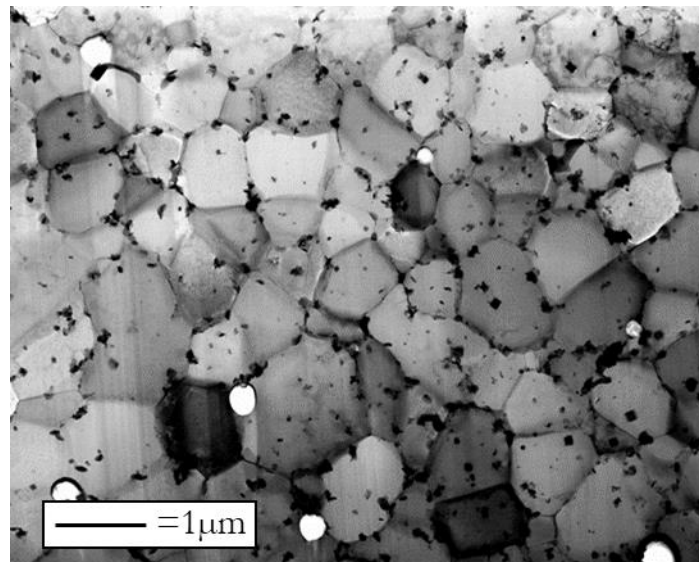


Figure 3-25 : Image BF-TEM d'une lame FIB d'un échantillon Al6061+2%vol YSZ 60nm dans une partie équiaxe.

Cependant et à la grande différence des grains colonnaires, des précipités riches en Zr sont présents, le long des joints de grains mais également dans les grains. Leur quantité varie d'un grain à l'autre en raison du caractère 2D des observations TEM. Les précipités riches en Zr à l'intérieur des grains sont carrés avec une longueur approximative de 100nm. Un détail particulièrement important à mentionner est la proximité de ces précipités riches en Zr avec des oxydes de Mg/Al (Figure 3-26). Ce résultat est confirmé dans trois autres grains étudiés par EDX TEM. Des précipités oxydes de Fe, Si et Mg sont également détectés, principalement aux joints de grains.

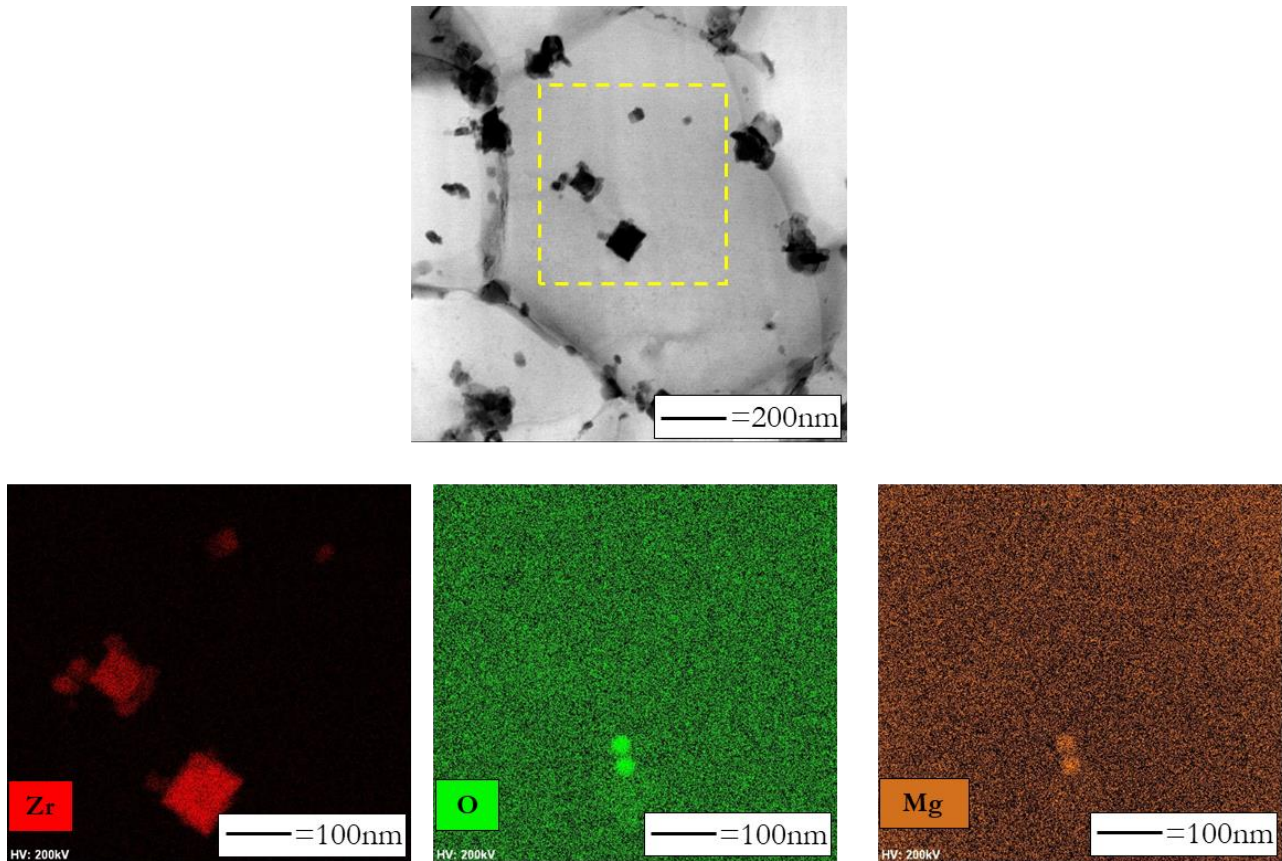


Figure 3-26 : Cartes STEM-EDX des éléments Zr, O, et Mg montrant les précipités présents dans un grain équiaxe.

La structure cristallographique des précipités riches en Zr est évaluée par SAED (selected area electron diffraction ou cliché de diffraction en français). La Figure 3-27 montre le cliché de diffraction de la matrice Al dans la direction  $\langle 100 \rangle$  (gauche), d'un précipité riche en Zr dans la même direction (milieu), et d'un autre précipité riche en Zr dans la direction  $\langle 1\bar{1}4 \rangle$  (droite). Les points de diffraction associés aux précipités riches en Zr sont entourés en jaune. Ces différents clichés de diffraction des précipités riches en Zr révèlent une structure cubique à face centrée (CFC) ou structure  $L1_2$  en cohérence avec la phase métastable  $Al_3Zr$  attendue. Comme observé dans la littérature (Souza et al., 2017), le paramètre de maille relevé vaut environ  $4.1\text{\AA}$ . Cette valeur est, de manière intéressante, proche d'un multiple du paramètre de maille de certains spinelles comme celui de la phase  $MgAl_2O_4$  (Spierings et al., 2017). Ce résultat est cohérent avec la possibilité d'une germination hétérogène de la phase  $Al_3Zr$  sur ce type d'oxyde Mg/Al. De plus, les précipités  $Al_3Zr$  sont en relation d'orientation (OR) avec la matrice d'aluminium. Autrement dit, le précipité  $Al_3Zr$  orienté  $\langle 100 \rangle$  est au centre d'un grain d'aluminium orienté selon  $\langle 100 \rangle$  ( $\langle 100 \rangle_{Al} // \langle 100 \rangle_p$ ). Cette OR a été vérifiée pour le précipité orienté dans la direction  $\langle 1\bar{1}4 \rangle$ . Aussi, comme déjà illustré dans la littérature, cette forme métastable de la phase  $Al_3Zr$  est cohérente avec la matrice (Litynska et al., 2006).

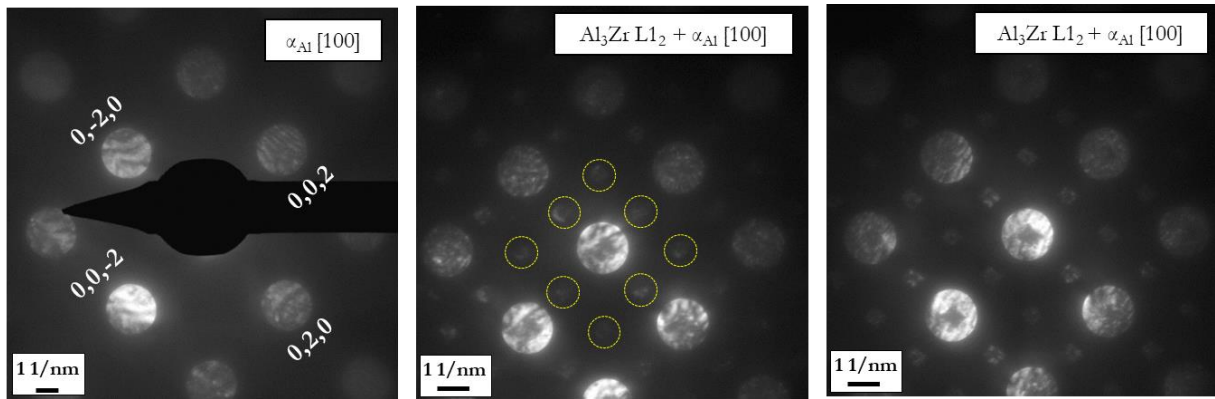


Figure 3-27 : Figure de diffraction de la matrice à gauche et du précipité  $L1_2$   $Al_3Zr$  dans la direction  $\langle 100 \rangle$  au milieu et  $\langle 1\bar{1}4 \rangle$  à droite.

Un cliché FFT (Fast Fourier Transform, ou Transformée de Fourier Rapide), Figure 3-28, associé à la matrice en bleu et au précipité riche en Zr en rouge, apporte une autre preuve concernant la structure cristallographique du précipité. La structure cubique  $L1_2$  de la phase  $Al_3Zr$  est confirmée (Figure 3-28). Les clichés HRTEM du milieu et de droite illustrent la cohérence de cette phase avec la matrice. Au passage, les colonnes atomiques (Figure 3-28 image la plus à droite) montrent une jonction périodique et cohérente.

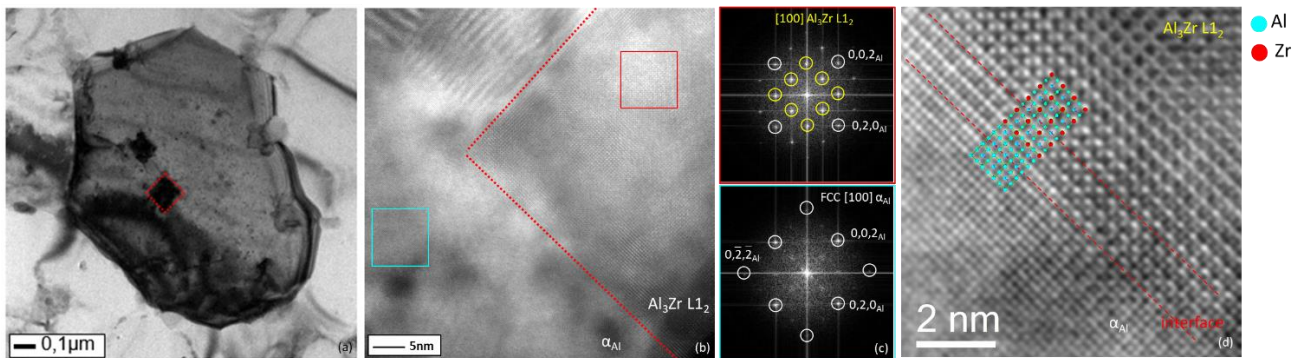


Figure 3-28 : Observation HRTEM de la matrice Al et d'un précipité d' $Al_3Zr$  (encadré en rouge), avec les FFT associés : en haut la FFT du précipité riche en Zr et encadré en rouge, en bas la FFT de la matrice Al encadrée en bleu, à droite une image en haute résolution de l'interface.

Suite à ces résultats dans les parties équiaxes, une nouvelle analyse sur la lame TEM dans une partie colonnaire a été menée. L'objectif était de vérifier si des ségrégations riches en Zr autour des oxydes d'Al/Mg étaient détectables. Aucune amorce de germe  $Al_3Zr$  n'a été observée dans les parties colonnaires (Figure 3-29), et ce sur deux particules d'oxyde riches en Al/Mg investiguées.

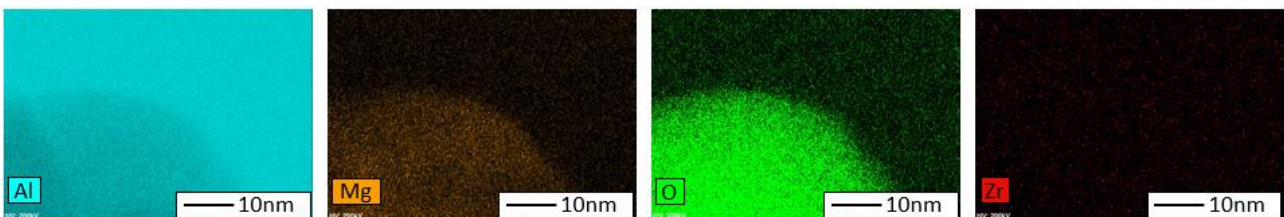


Figure 3-29 : Cartes STEM-EDX des éléments Al, Mg, O, et Zr montrant un précipité Al/Mg/O un grain colonnaire.

Cette seule analyse n'est sûrement pas suffisante en elle-même pour conclure, mais elle apporte une autre évidence à l'absence de germes riches en Zr dans les parties colonnaires.

La nature chimique des précipités présents dans les zones colonnaires et dans les zones équiaxes est maintenant connu. Comme attendu, des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  sont détectées dans les parties équiaxes, au contraire des parties colonnaires. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence d'autres paramètres L-PBF (plateau chauffant, épaisseur de couche, position sur le plateau) sur la solution à 2%vol.

### 3.5.4 Influence de paramètres secondaires (mélange à 2%vol)

#### 3.5.4.1 Influence d'un plateau chauffant

Le plateau chauffant présente un réel intérêt vis-à-vis du sujet de fissuration à chaud, de par sa capacité à réduire le gradient thermique (Uddin et al., 2018). Cependant, la répartition de son impact sur la hauteur d'une pièce en construction n'est pas si évidente en termes d'homogénéité. Sur la SLM, il est possible de chauffer jusqu'à 200°C. Pour cette étude, deux cubes de paramètres  $P_1=216\text{W}$  et  $v_1=700\text{mm/s}$  issus de cette machine LPB-f sont utilisés (un sans plateau chauffant et un avec).

Un cliché EBSD réalisé dans le plan YZ est comparé à un cube sans préchauffe au même grossissement. La préchauffe permet une légère augmentation de la fraction des grains équiaxes (Figure 3-30). Ce résultat, bien qu'insuffisant en termes de précision et quantité de données traitées pour conclure, va dans le bon sens. Le plateau chauffant permet en effet de réduire les gradients thermiques, et favorise qualitativement une solidification équiaxe (Hunt, 1984).

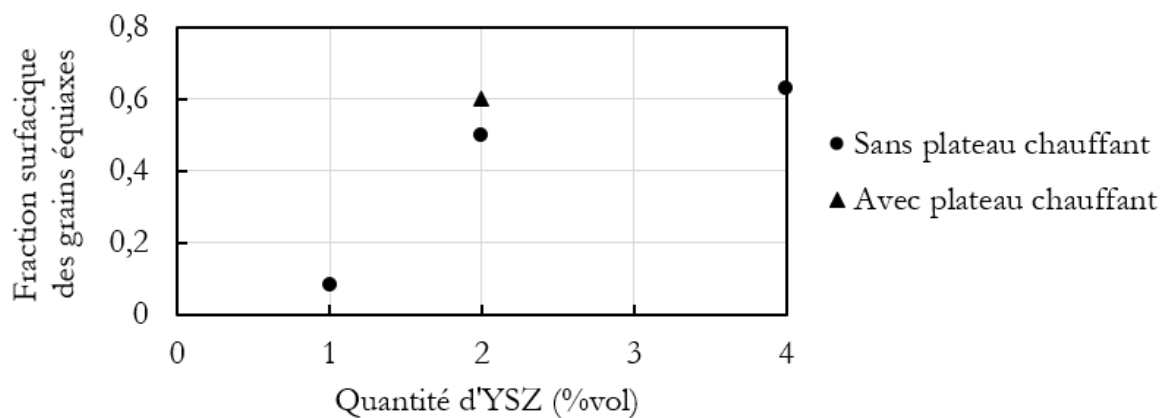


Figure 3-30 : Fraction des grains équiaxes en fonction du pourcentage volumique d'YSZ.

Cet effet constitue une belle perspective et mériterait d'être confirmé à des températures de préchauffage plus importantes.

#### 3.5.4.2 Influence de l'épaisseur de couche sur la solution trouvée

L'objectif de cette section est de vérifier si la solution est viable pour d'autres épaisseurs de couche, dans le but de pouvoir augmenter ce paramètre procédé et ainsi accroître la productivité.

Jusqu'à maintenant l'épaisseur de couche était de 20 $\mu\text{m}$ . Dans cette partie, elle est augmentée à 50 $\mu\text{m}$ . Comme illustré sur la Figure 3-31, la densification est moins bonne avec cette nouvelle épaisseur. Le pic de densification maximal se décale vers des plus hautes énergies.

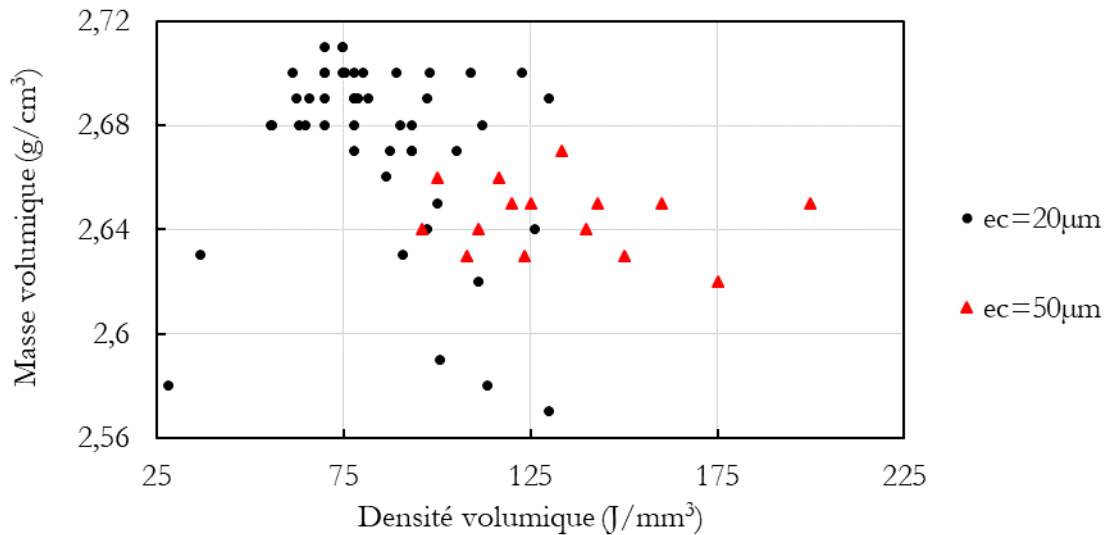


Figure 3-31 : Carte de densification de l'alliage 6061+2% vol YSZ 60nm en fonction de l'épaisseur de couche.

Lors de l'impression, de nombreuses fumées et éjectas sont visuellement observés au moment du lasage, de manière bien plus prononcée que lors d'une impression avec une épaisseur de couche de 20µm. La Figure 3-32 illustre les défauts liés à une plus grande épaisseur de couche. De grosses porosités de formes diverses et de taille supérieure à la centaine de micron apparaissent. Elles correspondent à une mauvaise fusion de la couche. On peut notamment trouver à l'intérieur de ces pores des particules in-fondues. À un grossissement plus important, les porosités sphériques induites par du gaz occlus sont retrouvées.

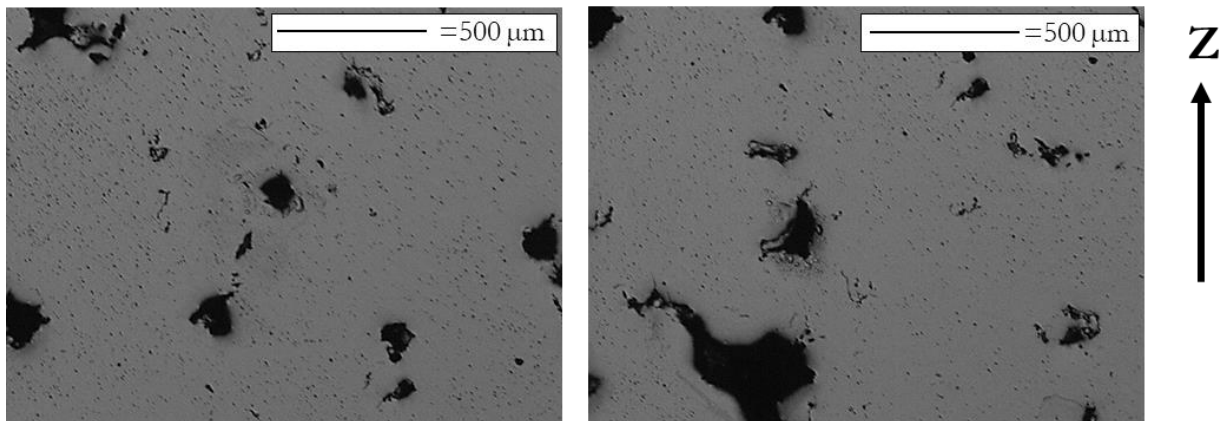


Figure 3-32 : Micrographies optiques d'échantillons polis 6061+2%vol YSZ dans le plan YZ et imprimés avec une épaisseur de couche de 50µm, une puissance de 216W et une vitesse de balayage de 750mm/s.

L'impact d'une grande épaisseur de couche semble étroitement lié à l'ajout de particules autour des poudres d'aluminium. En effet, un plateau de poudre pur 6061 s'imprime bien (modulo l'existence de fissures) même à 50µm, c'est-à-dire sans porosité de manque de fusion. Les particules d'ajout modifient probablement diverses grandeurs. Tout d'abord l'énergie du laser absorbée peut être affectée, mais aussi la propagation de la chaleur et la profondeur des piscines, créant des éjectas et de nombreux phénomènes de déstabilisation du bain liquide, débouchant sur de gros défauts. Un travail sur le procédé serait nécessaire pour optimiser la densification.

Néanmoins, malgré des problèmes de densification, la solution est également valable pour supprimer complètement les fissures. L'EBSD réalisé sur l'échantillon de la Figure 3-32 ne révèle aucune différence notable au niveau microstructural par rapport à une épaisseur de couche plus faible (Figure 3-33).

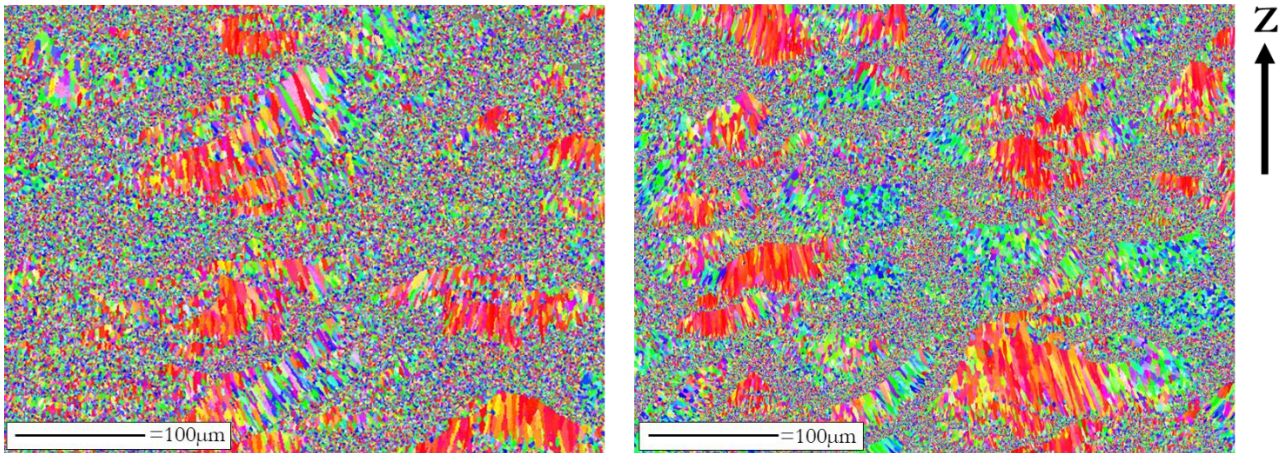


Figure 3-33 : EBSD IPF-Z au grossissement x250 dans le plan YZ d'un cube Al6061+2 vol% YSZ 60nm à gauche  $e_c=50\mu\text{m}$  et à droite  $e_c=20\mu\text{m}$ .

#### 3.5.4.3 Influence de la position du cube sur le plateau

Pour l'étude d'un traitement thermique adapté à ce nouvel alliage (cf chapitre 6, partie 6.4), 25 cubes sont imprimés avec le même jeu de paramètres ( $P_1=216\text{W}$ ,  $v_1=750\text{mm/s}$  et  $h=100\mu\text{m}$ ). L'influence de la position du cube sur le plateau sur sa densification est ici investiguée, le tout à épaisseur de couche donnée.

La Figure 3-34 illustre l'évolution de la masse volumique en fonction de la position du cube sur le plateau. Une tendance globale se dégage de cette cartographie : les cubes placés à gauche du plateau sont moins denses que ceux à droite. Cette tendance corrèle bien avec le sens du flux de gaz.



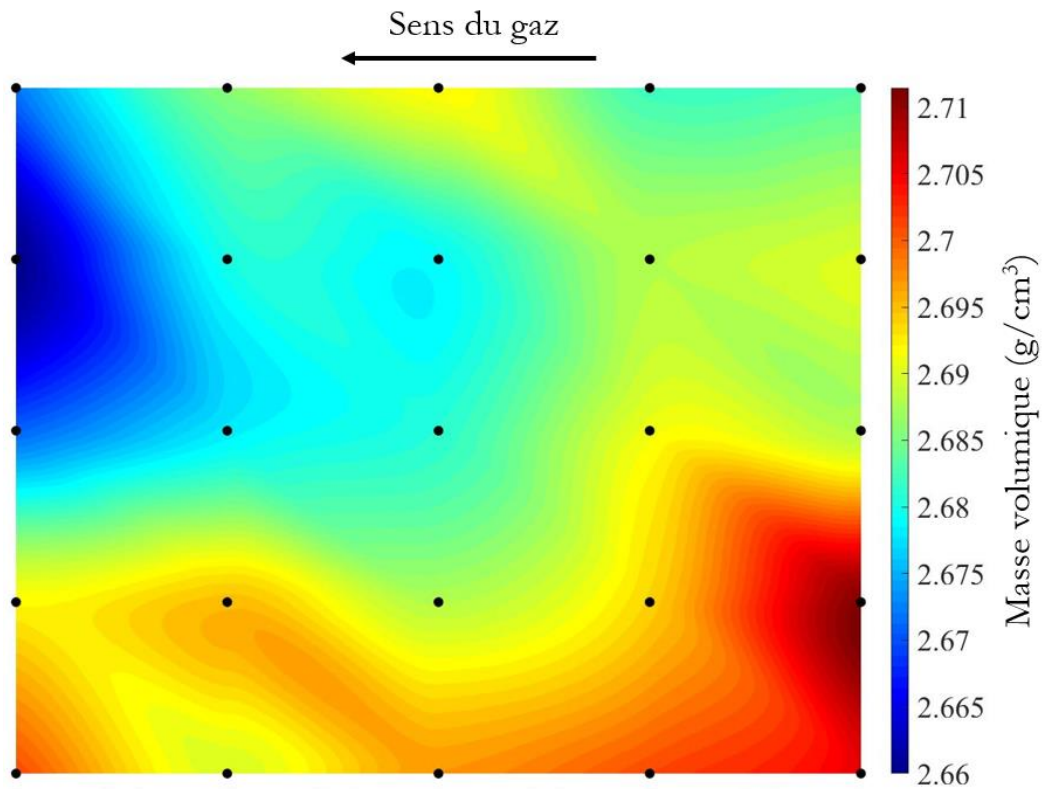


Figure 3-34 : Masse volumique des cubes en fonction de leur position sur le plateau.

Pour chaque couche, le laser commence par la colonne la plus à gauche et procède de haut en bas. Puis il continue avec la deuxième colonne de haut en bas, et ainsi de suite. L'hypothèse pour expliquer ces différences en termes de densification est que les éjectas/fumées créés au moment de l'impression des cubes de droite sont amenés sur les cubes de gauche. D'ailleurs, à la fin de chaque impression, un amas de particules particulièrement noires est présent à gauche du plateau. Cet amas est d'autant plus marqué lorsqu'une épaisseur de couche de  $50\mu\text{m}$  est utilisée. Reijonen et al., 2020, ont étudié en détail cet effet avec du 316L. Une des solutions proposée est d'augmenter la vitesse du gaz afin d'emporter plus loin les éjectas et ainsi limiter l'impact sur la construction de certains cubes, le risque étant d'entraîner des particules de poudre, d'autant plus que l'aluminium est léger.

### 3.5.5 Conclusion

Pour conclure cette partie sur le mélange à 2% volumique, cinq points majeurs ressortent :

- L'absence de particules d'YSZ dans les parties colonnaires et équiaxes confirment les résultats obtenus par DRX. Les agents d'ajout ont donc été dissous, fondus, ou ont réagi (à la chauffe ou au refroidissement).
- Dans les parties équiaxes, des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  de structure CFC ont été mises en évidence. Elles constituent les germes utiles à la croissance équiaxe de la phase  $\alpha_{\text{Al}}$  dans ces zones.
- Ces phases  $\text{Al}_3\text{Zr}$  semblent germiner de manière hétérogène sur des oxydes d'Al/Mg.
- Les parties colonnaires sont, elles, caractérisées par une absence de précipités riches en Zr.
- Des paramètres machine « secondaires » (autres que  $P_1$ ,  $v_1$  et  $h$ ) influent sur la densification lors de l'impression de ce mélange. Une augmentation de l'épaisseur de couche tend à diminuer la densification. Cette santé matière est également impactée par la position de la pièce sur le plateau.

## 3.6 Synthèse du chapitre

L'ajout de différentes quantités d'YSZ a permis d'obtenir un résultat particulièrement pertinent vis-à-vis de la problématique initiale du projet : remédier au phénomène de fissuration à chaud. Pour l'alliage 6061, un ajout de 2% volumique d'YSZ 60nm est nécessaire pour complètement supprimer les fissures. Avant cette quantité, la densité de fissures décroît avec la quantité d'YSZ, en bonne corrélation avec la diminution de la taille des grains. A partir d'1% volumique, une microstructure bimodale apparaît. A partir de 2% volumique, chaque piscine de fusion commence à se solidifier sous une structure équiaxe. Une première transition microstructurale (colonnaire à équiaxe) intervient dans ces zones. Puis très rapidement, une deuxième transition microstructurale (équiaxe à colonnaire) apparaît. Des grains colonnaires se développent alors en direction du centre des piscines. Cependant, à 1% volumique le raffinement n'est pas suffisant pour recouvrir chaque fond de piscine de fusion par une bande complète de grains équiaxes. Quelques grains colonnaires traversent une ou plusieurs piscines, favorisant l'amorçage et la propagation de fissures dans ces zones, de manière aléatoire à l'échelle de la pièce imprimée.

A partir de 2% volumique, les fond des piscines sont sur leur intégralité décorés de grains équiaxes. La largeur de cette bande augmente vers le centre des piscines pour le mélange à 4%. Autrement dit, la transition équiaxe-colonnaire arrive plus tard dans la solidification de la piscine. Des analyses TEM ont mis en évidence la présence de précipités riches en Zr de forme carrée au centre des grains équiaxes. Des clichés de diffraction ont permis d'attribuer ces particules à la structure CFC  $L1_2$  de la phase métastable  $Al_3Zr$ . Celle-ci est largement connue de la fonderie et du soudage comme un excellent germinant pour la phase  $\alpha_{Al}$ . Ces phases  $Al_3Zr$  semblent germer de manière hétérogène sur des spinelles (oxydes Al/Mg). Au contraire, aucun précipité riche en Zr n'est détecté dans les parties colonnaires, y compris à proximité des spinelles.

Les diverses caractérisations microstructurales ont apporté de nombreuses clés dans la compréhension du processus permettant le raffinement. Cependant, de nombreuses hypothèses sont à vérifier. Plus précisément, le rôle de l'yttrium, connu pour pouvoir raffiner l'aluminium (Lim, 2015) doit être clarifié. Dans cette continuité, il semble pertinent d'investiguer d'autres chimies de particules, pour observer d'éventuels comportements différents vis-à-vis du raffinement. Egalement, les particules d'YSZ ont-elles disparu sous le passage laser. Il paraît légitime de se demander si la taille des agents d'ajout modifie cette dernière conclusion. La dernière piste de réflexion pour le chapitre suivant porte sur une autre série d'aluminium. L'objectif sera d'appliquer la méthode présentée à une autre série d'aluminium (7075) pour vérifier si l'ajout d'YSZ est transposable à n'importe quel alliage d'aluminium sensible à la fissuration.

Tous ces expériences complémentaires permettront d'avoir une vision plus complète, confirmant ou non les hypothèses jusqu'alors émises. L'objectif final sera alors de proposer un scénario physique cohérent avec les observations microstructurales.

### 3.7 Références bibliographiques

- Andersen, S.J., Marioara, C.D., Vissers, R., Frøseth, A., Zandbergen, H.W., 2007. The structural relation between precipitates in Al–Mg–Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Mater. Sci. Eng. A* 444, 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.084>
- Evers, L., 2004. Non-local crystal plasticity model with intrinsic SSD and GND effects. *J. Mech. Phys. Solids* 52, 2379–2401. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.03.007>
- Hunt, J. D., 1984. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Mater. Sci. Eng.* 65.
- Li, Ruidi, Chen, Hui, Chen, Chao, Zhu, Hongbin, Wang, Minbo, Yuan, Tiechui, Song, Bo, 2019. Selective Laser Melting of Gas Atomized Al–3.02Mg–0.2Sc–0.1Zr Alloy Powder: Microstructure and Mechanical Properties. *Adv. Eng. Mater.* 21, 1800650. <https://doi.org/10.1002/adem.201800650>
- Lim, Ying Pio, 2015. Effect of Yttrium on the Microstructure of Gravity Die Cast.pdf. *Proc. World Congr. Mech. Chem. Mater. Eng.*
- Litynska, L., Abou-ras, D., Kostorz, G., Dutkiewicz, J., 2006. TEM and HREM study of Al<sub>3</sub>Zr precipitates in an Al–Mg–Si–Zr alloy. *J. Microsc.* 223.
- Reijonen, Joni, Revuelta, Alejandro, Riipinen, Tuomas, Ruusuvoori, Kimmo, Puukko, Pasi, 2020. On the effect of shielding gas flow on porosity and melt pool geometry in laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* 32, 101030. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101030>
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100976>
- Souza, Pedro Henrique Lamarão, Quaresma, José Maria do Vale, Oliveira, Carlos Augusto Silva de, 2017. Precipitation Evolution and Modeling of Growth Kinetics of L12-structured Al<sub>3</sub>Zr Particles in Al-0.22Zr and Al-0.32Zr (wt.%) Alloys Isothermally Aged. *Mater. Res.* 20, 1600–1613. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0481>
- Spierings, A.B., Dawson, K., Heeling, T., Uggowitzer, P.J., Schäublin, R., Palm, F., Wegener, K., 2017. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting. *Mater. Des.* 115, 52–63.
- Uddin, Syed Z., Murr, Lawrence E., Terrazas, Cesar A., Morton, Philip, Roberson, David A., Wicker, Ryan B., 2018. Processing and characterization of crack-free aluminum 6061 using high-temperature heating in laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* 22, 405–415. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.047>
- Weingarten, Christian, Buchbinder, Damien, Pirch, Norbert, Meiners, Wilhelm, Wissenbach, Konrad, Poprawe, Reinhart, 2015. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg. *J. Mater. Process. Technol.* 221, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013>

# **Chapitre 4**

**Influence de la taille / chimie  
des agents d'ajout**

—

**Transférabilité à une autre  
série d'alliage**

<b>4.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>111</b>
<b>4.2</b>	<b>Influence de la chimie des particules d'ajout .....</b>	<b>113</b>
4.2.1	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113
4.2.1.1	Mélanges .....	113
4.2.1.2	Carte de densification .....	114
4.2.1.3	Clichés optiques des mélanges imprimés .....	115
4.2.1.4	Caractérisation des fissures .....	116
4.2.1.5	EBSD et taille de grain .....	117
4.2.1.6	Conclusion.....	118
4.2.2	ZrSi <sub>2</sub> .....	118
4.2.2.1	Poudre utilisée.....	118
4.2.2.2	Mélanges .....	119
4.2.2.3	Carte de densification .....	119
4.2.2.4	Clichés optiques des mélanges imprimés .....	119
4.2.2.5	EBSD et taille de grain .....	120
4.2.2.6	Processus de raffinement .....	120
4.2.3	Comparaison YSZ / ZrSi <sub>2</sub> / Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	121
<b>4.3</b>	<b>Influence de la taille des particules d'ajout .....</b>	<b>124</b>
4.3.1	Influence de la taille des particules unitaires.....	124
4.3.1.1	Nouvelles particules d'ajout.....	124
4.3.1.2	Mélanges .....	125
4.3.1.3	Cartes de densification.....	126
4.3.1.4	Clichés optiques des mélanges imprimés .....	127
4.3.1.5	Caractérisation des fissures .....	129
4.3.1.6	EBSD et taille de grain .....	130
4.3.1.7	TEM.....	132
4.3.2	Influence de la taille des agglomérats .....	133
4.3.3	Conclusions .....	134
<b>4.4</b>	<b>Influence de la série d'alliage d'aluminium (cas de l'Al7075).....</b>	<b>135</b>
4.4.1	Clichés MEB des mélanges .....	135
4.4.2	Clichés optiques des mélanges imprimés .....	136
4.4.3	Caractérisation des fissures .....	137
4.4.4	EBSD et grain .....	138
4.4.5	Conclusion.....	140
<b>4.5</b>	<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>141</b>
<b>4.6</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>142</b>

## 4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de répondre à diverses questions soulevées dans le chapitre précédent. Les principales concernent l'effet de la chimie et taille des particules d'ajout.

Concernant le rôle de l'yttrium dans le processus de raffinement, des particules d'yttrine ( $Y_2O_3$ ) sont testées. Aussi, comme évoqué au chapitre 3 (partie 3.5.3.4), l'oxygène semble jouer un rôle important dans le processus de raffinement. En effet, les particules d' $Al_3Zr$  nécessaires à la croissance équiaxe semblent germer sur des oxydes Al/Mg. Par conséquent, afin de vérifier si l'oxygène est nécessaire et/ou limitant pour le raffinement, des particules de  $ZrSi_2$  sont utilisées. Cette chimie offre aussi l'avantage d'apporter du silicium, élément connu pour diminuer la sensibilité à la fissuration passé le pic de sensibilité (Zhao and Debroy, 2001). Par ailleurs, des auteurs ont montré qu'un ajout de Si suffit à lui seul pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud (Montero-Sistiaga et al., 2016). Néanmoins, des quantités massiques importantes sont nécessaires (au moins 4 wt%).

Une autre hypothèse soulevée dans le chapitre 3 porte sur le devenir des particules d'ajout, à savoir leur dissolution complète qui apparaît nécessaire pour la libération du Zr. Néanmoins, pour des particules de tailles différentes, divers aspects peuvent être modifiés : mise en œuvre du mélange (accroche), cinétique de dissolution et homogénéité dans le bain liquide. Afin d'investiguer cet aspect, des particules de  $ZrO_2$  de trois tailles (20nm, 80nm et  $4,5\mu m$ ) sont testées.

Enfin la dernière hypothèse porte sur la transférabilité de la méthodologie à d'autres séries d'alliage d'aluminium. Les expériences exposées ont démontré que la solution est basée sur la formation de particules d' $Al_3Zr$  au refroidissement. Il semble donc légitime que tout alliage contenant en majorité (>80wt% par exemple) de l'aluminium puisse être raffiné de la même manière que le 6061 par ajout de Zr. Pour vérifier cette hypothèse, le 7075, lui aussi connu pour être sensible à la fissuration à chaud, sera utilisé.

Les nouveaux mélanges associés à ce chapitre sont tous imprimés sur la SLM125.

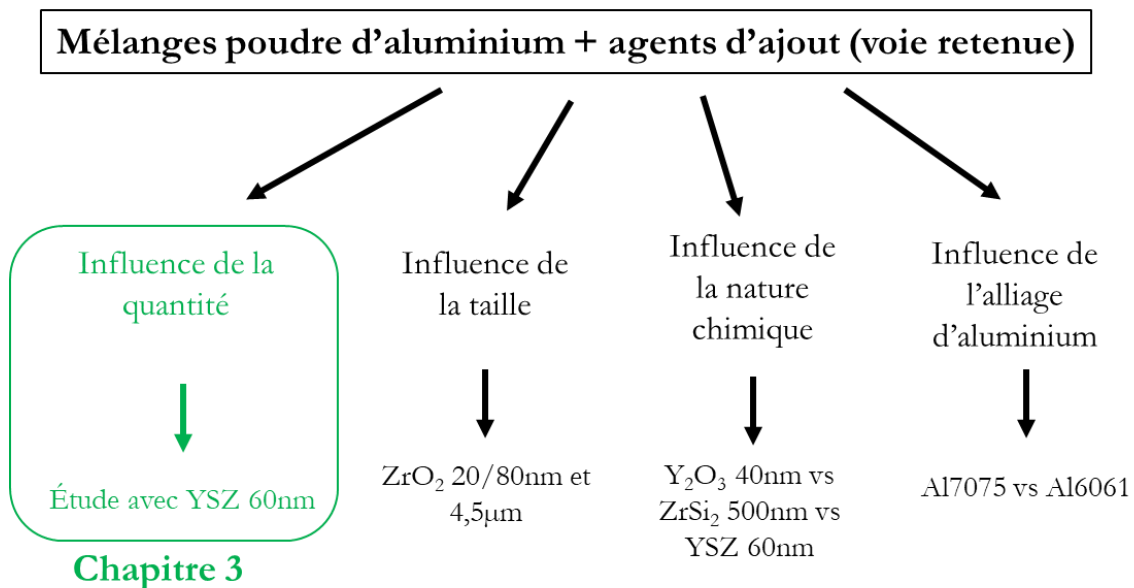


Figure 4-1 : Schéma récapitulant la démarche suivie au cours de la thèse.

Pour ce nouveau chapitre, se pose la question délicate de la mesure des quantités ajoutées à la poudre de base. Jusqu'alors, nous avons présenté les résultats en % volumique d'ajout. A partir de maintenant et pour les études sur le 6061, les quantités ajoutées seront exprimées en masse afin de comparer l'efficacité de raffinement de particules de chimie et de diamètre différents. A noter que ces valeurs ne seront donc pas des chiffres ronds car toute la thèse a été gouvernée jusqu'à maintenant par l'ajout volumique de particules d'YSZ, point de départ. Il convient d'insister sur le caractère quelque peu arbitraire de ce choix, mais l'idée était de pouvoir comparer les effets de l'Y et du Zr. Concernant les particules d'ajout YSZ et  $ZrO_2$  il est considéré dans la suite que des valeurs équivalentes en fraction massique d'ajout se traduisent par des quantités proches en termes de teneur en Zr dans l'alliage solidifié.

## 4.2 Influence de la chimie des particules d'ajout

Deux objectifs seront traités dans cette partie :

- Evaluer l'impact de l'yttrium dans le processus de raffinement au travers d'une poudre d'Yttrine ( $Y_2O_3$ ).
- Evaluer un apport de zirconium sans oxygène, au travers de particules de  $ZrSi_2$ .

### 4.2.1 $Y_2O_3$

L'yttrine utilisée est une poudre mono-dispersée autour de 40nm, commandée chez SSnano©. Son prix est de 338€/kg, soit environ 3 fois plus chère que l'YSZ. La Figure 4-2 présente une image MEB (fournie par le fabricant). Comme pour l'YSZ du chapitre précédent, les grains élémentaires se présentent sous forme d'agrégats.

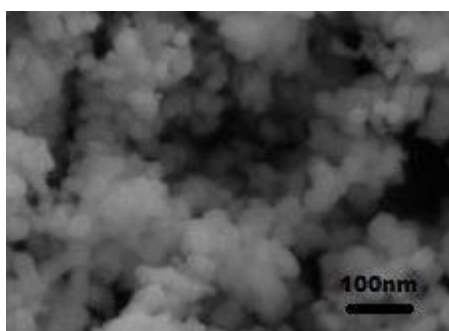


Figure 4-2 : Image MEB de la poudre d'yttrine (SSnano).

#### 4.2.1.1 Mélanges

Le Tableau 4-1 présente des images MEB des mélanges entre l'Al6061 et l'yttrine. A partir de 1.6% massique d'ajout, des amas de particules d'yttrine sont présents sur les poudres d'Al6061.

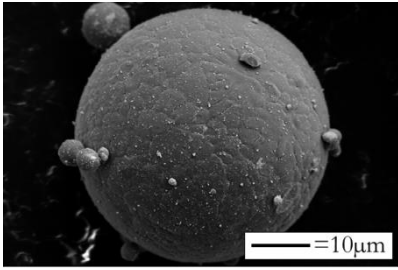
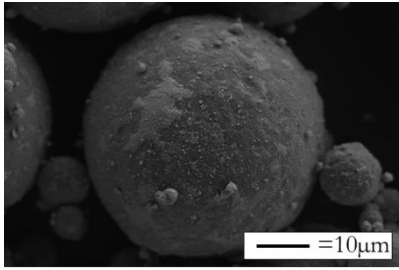
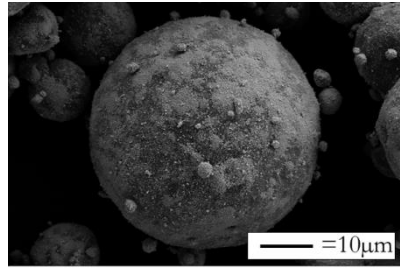
Al6061 + 0.4wt% Y2O3 40nm	Al6061 + 1.6wt% Y2O3 40nm	Al6061 + 3.2wt% Y2O3 240nm
		

Tableau 4-1 : Images MEB en électrons secondaires de trois mélanges Al6061+ $Y_2O_3$  40nm.

A noter que ces mélanges n'ont pas été caractérisés : le même protocole qu'avec l'YSZ est appliqué (chapitre 2, partie 2.3.1). Pour le mélange à 0.4wt%, le temps au Turbula® est de 10h, contre 20h pour les mélanges à 1.6 et 3.2wt%.



#### 4.2.1.2 Carte de densification

La Figure 4-3 présente les cartes de densification pour les trois mélanges réalisés sur la SLM125HL. Les jeux de paramètres testés étant différents d'un mélange à l'autre, il est délicat d'établir une conclusion. En effet, au cours des essais nous avons élargi la gamme en densité d'énergie volumique après la première impression à 0.4wt%. Néanmoins, deux tendances se dégagent : le pic de densification maximale se décale vers les hautes densités d'énergie avec l'augmentation de la teneur en yttrine, et la densification est fortement dégradée au-delà de 1.6% massique. Ce dernier résultat est d'autant plus évident qu'en masse volumique, la valeur obtenue (à densification identique) devrait être supérieure pour un mélange à 3.2wt% qu'à 1.6wt%. En effet, l'yttrine ( $\approx 5.01\text{g/cm}^3$ ) est deux fois plus dense que l'Al6061 ( $\approx 2.7\text{g/cm}^3$ ).

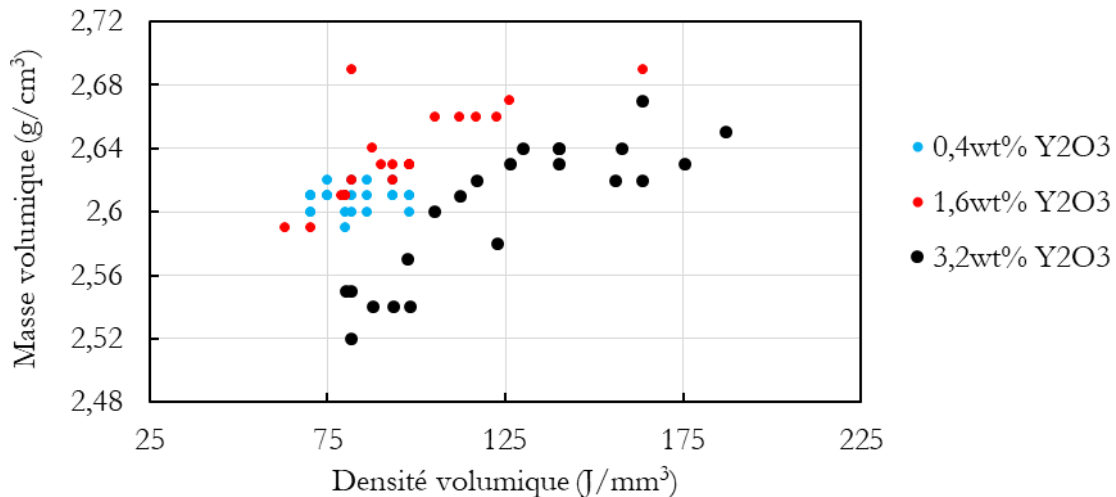


Figure 4-3 : Carte de densification pour trois mélanges 6061+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Entre 0.4 et 1.6wt%, la masse volumique des cubes augmente, ce qui est corrélé avec l'ajout de particules plus lourdes que l'alliage de base. A 3.2wt%, une diminution significative est observée, laissant présager une augmentation significative de la porosité. Diverses raisons peuvent expliquer ce résultat, la plupart liées à une modification de la zone de fusion pouvant conduire à une déstabilisation du bain liquide. Potentiellement, la couche d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée sur les poudres d'aluminium devient perturbante vis-à-vis de la quantité d'énergie absorbée par le mélange. Pour vérifier cette hypothèse des essais de réflectivité sont menés (Figure 4-4).

Les analyses sont réalisées sur un spectrophotomètre laser Lambda 950 (Perkin Elmer) sur une plage de longueur d'onde de 800 à 1200 nm, avec un pas de 5 nm. La réflexion totale de la poudre 6061 s'élève à 44,7 % à 1064 nm (longueur d'onde du laser de la SLM125). Cette réflectivité est impactée par :

- L'état de surface de la poudre : la rugosité peut modifier les diverses réflexions en surface.
- La chimie de la poudre (Tissot, 2018).

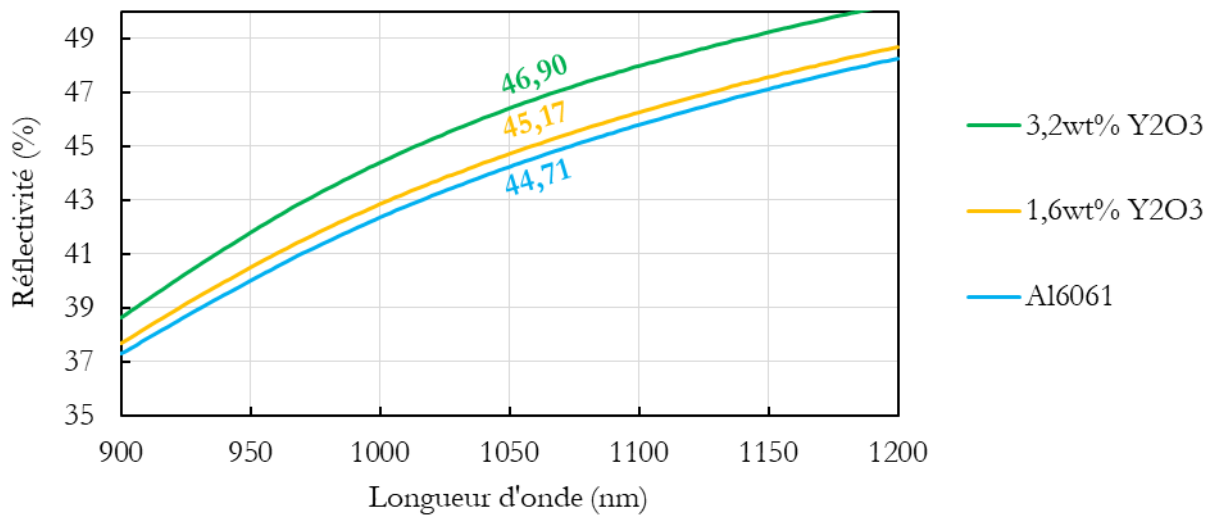


Figure 4-4 : Réflectivité autour de 1064nm de la poudre 6061 et de deux mélanges avec de l'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La réflectivité augmente légèrement avec la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui semble cohérent avec le décalage du pic de densification vers les hautes énergies. Néanmoins, la précision de la mesure étant de l'ordre de 1%, ce résultat ne suffit pas à lui seul pour expliquer le décalage de pic de densification avec l'ajout d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'autre hypothèse envisageable et qui semble être de premier ordre est la modification de la thermique locale au niveau de l'impact laser et dans le bain fondu. Un effet des particules d'ajout sur la conductivité thermique équivalente du lit de poudre est également possible. De manière factuelle, on observe une plus grande quantité d'éjectas lors de l'impression du plateau à 3.2% massique d'yttrine. D'autres résultats ont déjà illustré l'impact de l'ajout d'agents nanométriques sur la stabilité du bain liquide (cf chapitre 3 partie 3.5.4.2).

#### 4.2.1.3 Clichés optiques des mélanges imprimés

La Figure 4-5 présente les clichés optiques des cubes imprimés. Déjà mis en évidence par les cartes de densification, la masse volumique des mélanges imprimés se dégrade avec la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au-delà de 1.6%wt. A 3.2wt%, la taille et la quantité des pores augmentent.

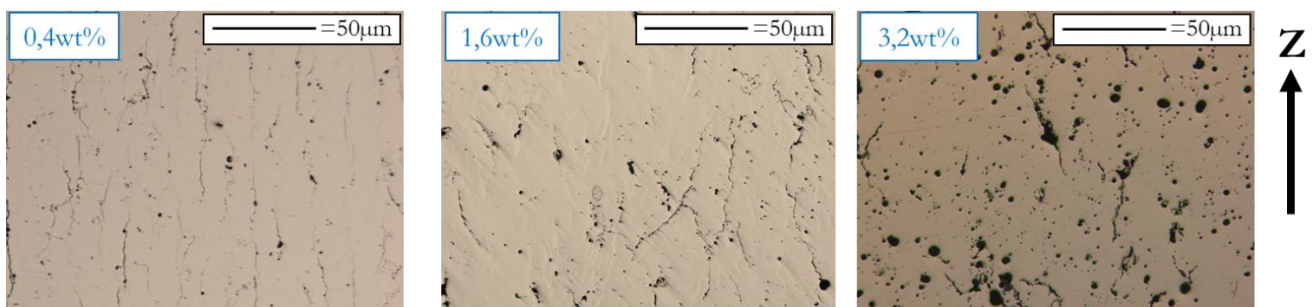


Figure 4-5 : Images optiques dans le plan YZ des microstructures obtenues suivant la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ajoutée.

Concernant les fissures, leur nombre semble diminuer avec la quantité d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 4-5). A 0.4% massique, elles semblent réparties de manière homogène, avec un espacement relativement régulier. Tout comme avec les ajouts d'YSZ (mais en plus faibles quantités), cet écart est proche d'un multiple de l'espace vecteur (chapitre 3, partie 3.3.2.2). A partir de 1.6wt% leur quantité diminue nettement. A 3.2% massique, leur densité devient faible mais pas nulle. Aller plus loin en termes de quantité d'ajout sortirait

de l'objectif de la thèse, qui doit limiter la modification chimique de l'alliage. De plus, des problèmes de densification encore plus marqués devraient apparaître.

#### 4.2.1.4 Caractérisation des fissures

Les fissures retrouvées après ajout de particules d'yttrine sont caractérisées selon la même procédure que celle présentée au chapitre 3 (partie 3.3), cf. Figure 4-6 et Figure 4-7. La longueur totale par unité de surface diminue fortement entre 0.4 et 1.6wt%, puis légèrement entre 1.6 et 3.2wt%. Un plateau semble atteint (Figure 4-6).

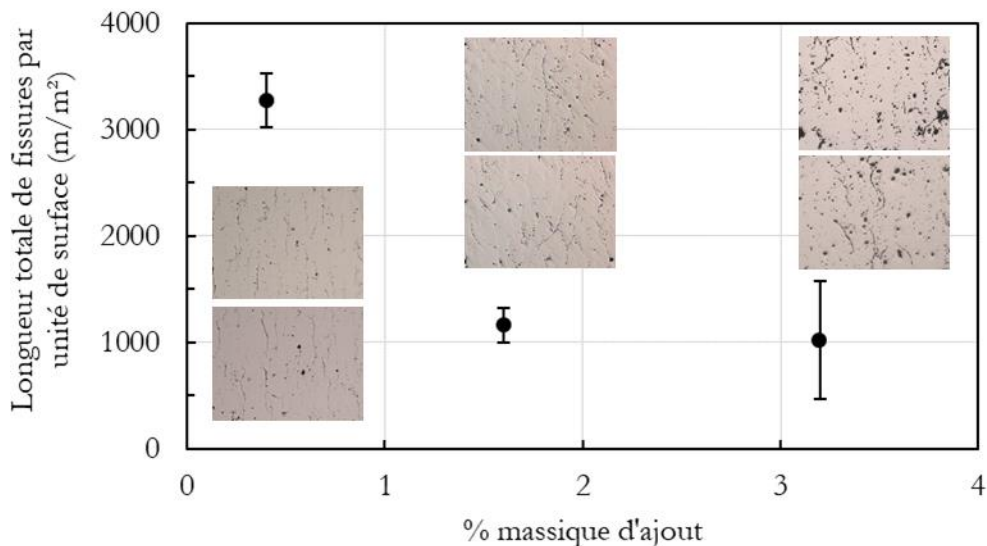


Figure 4-6 : Longueur totale par unité de surface pour les mélanges Al6061+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La distance inter-fissures augmente avec l'ajout d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 4-7). Elle devient importante à partir de 3.2% massique mais n'est toujours pas nulle. A noter que sur les images optiques à 3.2wt%, la présence d'un nombre conséquent de grosses porosités gêne la détection des fissures par le programme Matlab. Dernier point, l'augmentation de l'écart type avec la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est beaucoup moins marquée que dans le cas à 1% vol d'YSZ (chapitre 3 partie 3.3.3.3). Un comportement probabiliste pour la formation des fissures n'est ici pas évident, premier signe que le mécanisme de raffinement est distinct de celui observé pour YSZ.

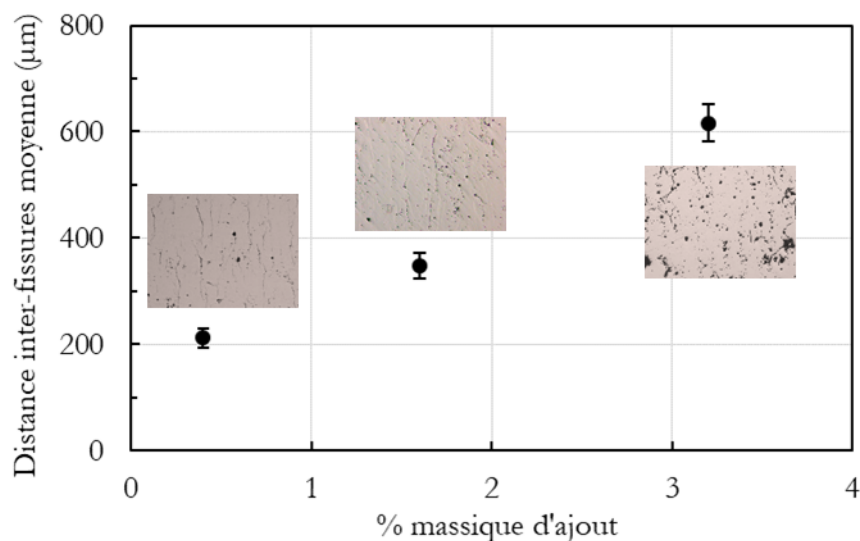


Figure 4-7 : Distance inter-fissures pour les mélanges Al6061+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.2.1.5 EBSD et taille de grain

La Figure 4-8 présente les EBSD IPF-Z dans le plan YZ des trois mélanges imprimés. Diverses remarques découlent de ces observations :

- L'ajout d' $Y_2O_3$  permet de raffiner la microstructure. Néanmoins aucun grain équiaxe n'est réellement indexé, y compris pour le mélange à 3.2wt%.
- Progressivement la texture  $\langle 100 \rangle$  des grains colonnaires orientés selon Z, encore fortement marquée pour le mélange à 0.4% massique, disparaît.
- Aucune structure bimodale n'est retrouvée comme c'était le cas avec l'YSZ (cf chapitre 3, partie 3.5.3).

A noter que la taille des grains sera comparée à l'YSZ 60nm dans la partie 4.2.3.

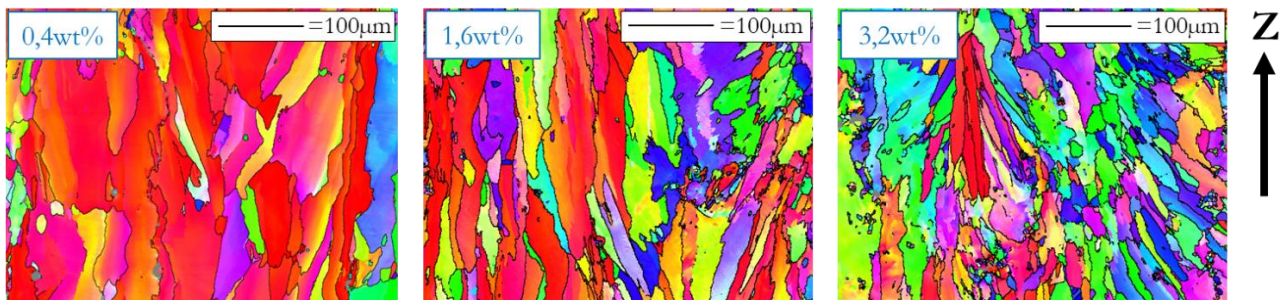


Figure 4-8 : EBSD IPF-Z au x250 dans le plan YZ de trois mélanges 6061 +  $Y_2O_3$ .

Aucune étude au TEM n'a été effectuée sur ces échantillons. Il est donc délicat de décrire l'évolution des particules d' $Y_2O_3$  sous le passage laser. Cependant, en comparaison avec l'YSZ, leur pouvoir de raffinement est nettement moins marqué. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Une première est basée sur le fait que les particules  $Y_2O_3$  sont restées intactes. On pourrait par exemple invoquer une meilleure stabilité de l'oxyde d'yttrium dans le bain liquide (Figure 4-9, Kochubey, 2005). Néanmoins, la température de fusion de l'yttrine ( $2425^\circ C$ ) est inférieure à celle de la zirconite ( $2715^\circ C$ ) ce qui ne va pas dans le sens de la préservation de l'intégrité des particules d'ajout.

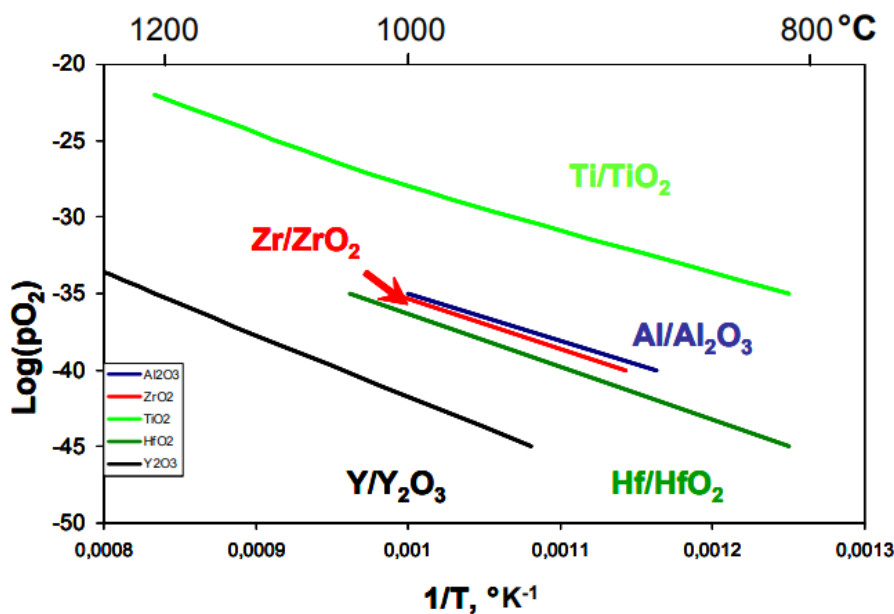


Figure 4-9 : Diagramme de stabilité d'oxydes calculé par méthode CALPHAD (Kochubey, 2005).

Dans l'hypothèse où l' $Y_2O_3$  se dissout et réagit pour former  $Al_3Y$ , cette phase a une grande différence de paramètre de maille (ou misfit) avec la matrice aluminium, ce qui pourrait expliquer l'absence de grain équiaxe. Le paramètre de maille d' $Al_3Y$  est de 4.32nm (Vasiliev et al., 2004), contre 4.05nm pour l'aluminium (Wang et al., 2014) soit 6% de misfit. En comparaison, le misfit entre l' $Al_3Zr$  et l' $\alpha_{Al}$  est de 0.7% soit 10 fois moins (Nes, 1972). A noter que Mair et al., 2021 ont montré qu'un misfit de 2,3% n'est pas rédhibitoire pour la germination de l'aluminium. Malgré tout, un faible raffinement est observé. Aussi, Lim, 2015, ont observé une tendance similaire en ajoutant de l'yttrium dans l'alliage d'aluminium A356 (en coulée par gravité). Un raffinement des grains a été mis en évidence, mais la structure dendritique ne s'est pas transformée en structure équiaxe.

#### 4.2.1.6 Conclusion

De par la stabilité de la phase yttrine et/ou d'une grande différence en paramètre de maille entre une potentielle phase  $Al_3Y$  et la phase aluminium, cette chimie de particule ne permet pas un raffinement efficace de l'aluminium.

## 4.2.2 $ZrSi_2$

Des particules de  $ZrSi_2$  sont utilisées pour mieux appréhender le rôle de l'oxygène dans le processus de raffinement. Comme détaillé dans le chapitre 3 (partie 3.5.3.4), cet élément semble primordial pour former des oxydes Al/Mg, servant de germes pour la précipitation hétérogène des particules d' $Al_3Zr$ .

L'objectif est ici de voir si l'apport d'oxygène par l'YSZ est la source primaire pour la précipitation des spinnelles, et par conséquent celle des  $Al_3Zr$ . Ou que l'apport natif d'oxygène dans la poudre de base est suffisant pour ne pas limiter le mécanisme de raffinement. L'avantage additionnel est l'augmentation de la quantité totale de silicium, bénéfique vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration à chaud. La quantité de Si dans la poudre de base est de 1.02wt%, composition la plus critique vis-à-vis de la sensibilité à la fissuration à chaud d'un alliage Al-Mg-Si (cf chapitre 1, partie 1.4.1.2).

#### 4.2.2.1 Poudre utilisée

Une poudre de  $ZrSi_2$  de taille moyenne 500nm est utilisée (fournisseur : Satnano©). Son prix est de 580€/kg, soit environ cinq fois celui de l'YSZ. L'image MEB de la poudre (Figure 4-10) montre une forme nettement plus anguleuse que la poudre d'YSZ ou yttrine.

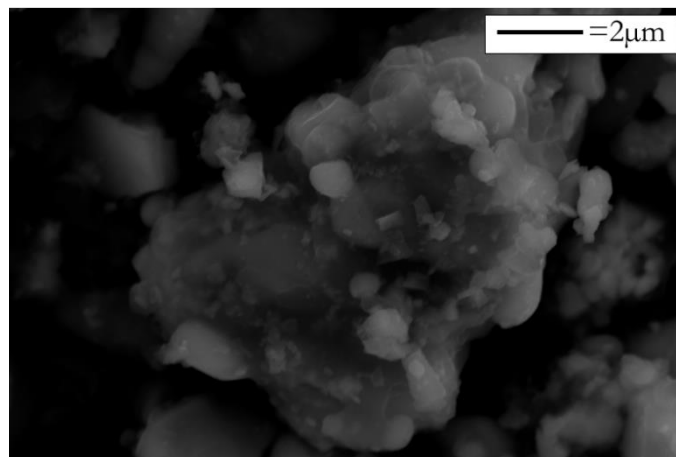


Figure 4-10 : Poudre  $ZrSi_2$  500nm de chez Satnano.

#### 4.2.2.2 Mélanges

La Figure 4-11 compare deux mélanges Al6061/ZrSi<sub>2</sub> (temps de mélange utilisé de 10h) avec un mélange Al6061/YSZ. Les particules de ZrSi<sub>2</sub> étant plus grosses que les particules d'YSZ, leur nombre est moins important pour la même masse d'ajout. Le même protocole de mélange que celui utilisé avec les ajouts d'YSZ est appliqué (chapitre 2, partie 2.3).

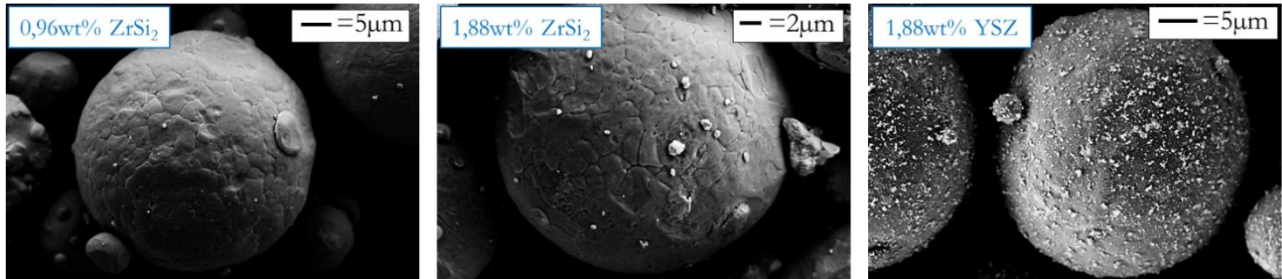


Figure 4-11 : Images MEB des deux mélanges imprimés avec l'ajout de ZrSi<sub>2</sub> à gauche, et un mélange avec de l'YSZ 60nm pour comparaison.

#### 4.2.2.3 Carte de densification

La Figure 4-12 présente la carte de densification pour les deux mélanges Al6061/ZrSi<sub>2</sub>. Les courbes apparaissent décalées. Les densités observées sur le mélange à 1,88wt% sont plus élevées que celles obtenues avec le mélange à 0,96wt%, ce qui peut au moins partiellement s'expliquer par l'effet de la masse volumique du ZrSi<sub>2</sub> ( $\rho_{\text{ZrSi}_2} \approx 4.88\text{g/cm}^3$ ).

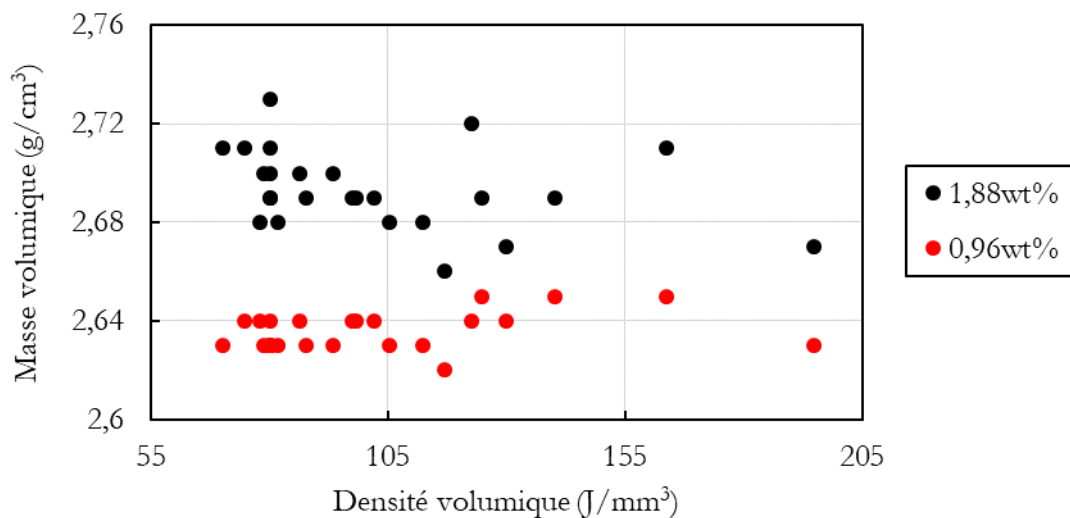


Figure 4-12 : Carte de densification pour deux mélanges 6061+ZrSi<sub>2</sub>.

#### 4.2.2.4 Clichés optiques des mélanges imprimés

Le mélange à 0,96 wt% apparaît fissuré, au contraire du mélange à 1,88% massique d'ajout (Figure 4-13). D'autres analyses (coupe dans un autre plan, tomographie rayons X, essais mécaniques etc) permettraient d'affirmer l'absence complète de fissures. Quelques défauts macroscopiques (>20-30µm) persistent au sein de la microstructure. Des porosités de gaz occlus sont également observées.

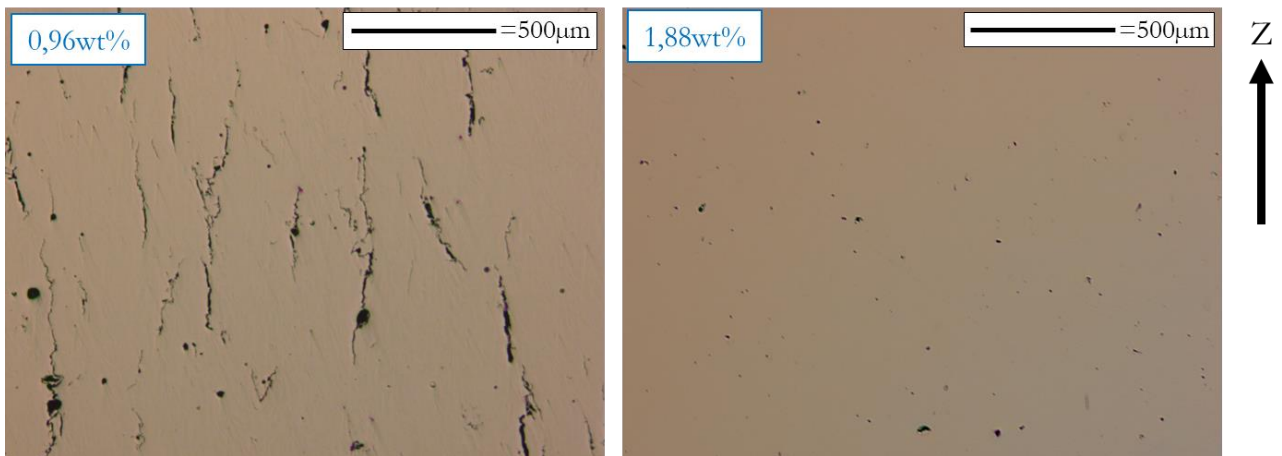


Figure 4-13 : Images optiques dans le plan YZ des microstructures obtenues suivant la quantité de  $ZrSi_2$  ajoutée.

#### 4.2.2.5 EBSD et taille de grain

Des EBSD dans le plan YZ des deux mélanges Al6061/ $ZrSi_2$  imprimés sont présentés Figure 4-14. Un comportement similaire à celui avec ajout d'YSZ est retrouvé. Avec 0.96% massique d'addition, un raffinement débute, avec des liserés de grains équiaxes en bord des piscines de fusion. Cependant, ces bandes ne recouvrent pas de manière continue l'intégralité du fond de chaque piscine. Un raffinement moins important est observé au centre des piscines qu'à leurs bords. A ce sujet, Griffiths et al., 2018 ont montré que le recouvrement entre deux cordons favorise la précipitation de phases germinantes  $Al_3Zr$ .

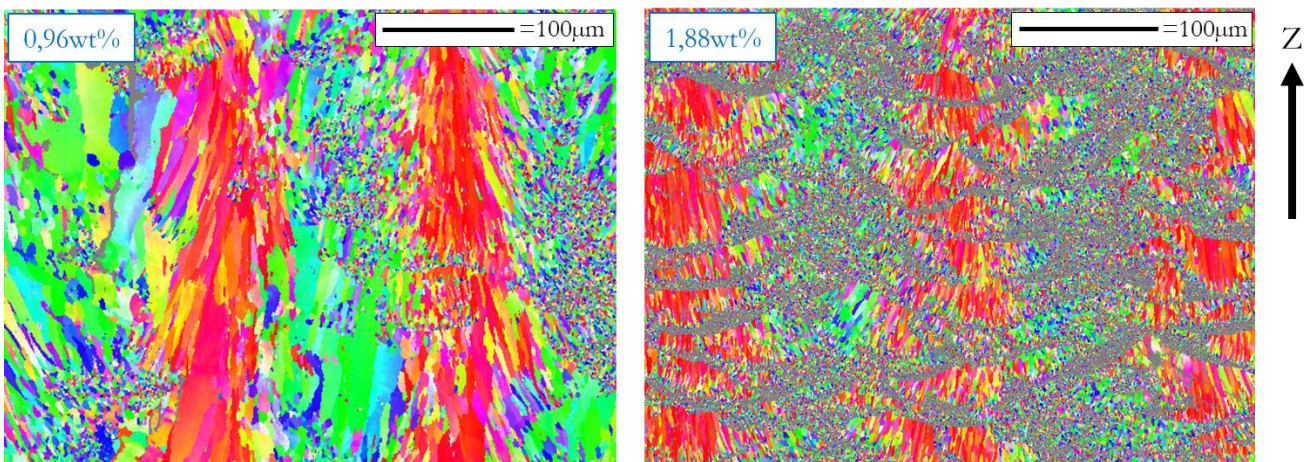


Figure 4-14 : EBSD IPF-Z au x250 dans le plan YZ de deux mélanges 6061 +  $ZrSi_2$ .

Pour le mélange comprenant 1.88 wt%  $ZrSi_2$ , les microstructures duplex sont retrouvées : chaque fond de piscine de fusion est recouvert par une bande de grains équiaxes, permettant de stopper la croissance colonnaire en reprise de bain. Tout comme pour la caractérisation des fissures, les tailles de grain seront directement comparées dans la partie 4.2.3.

#### 4.2.2.6 Processus de raffinement

Aucun TEM ni DRX n'a été effectué dans le cadre de cette étude. Cependant la cohérence des résultats expérimentaux permet d'avancer des hypothèses de scénario. En suivant le même schéma que l'YSZ, les particules de  $ZrSi_2$  réagissent sous le passager laser. Le zirconium libéré se recombine avec de l'aluminium pour former la phase germinante  $Al_3Zr$ . Egalement, ces résultats ont démontré que l'absence d'O dans la

poudre d'ajout n'est pas rédhibitoire pour la formation des oxydes Al/Mg (eux-mêmes utiles à la formation des  $\text{Al}_3\text{Zr}$ ).

### 4.2.3 Comparaison YSZ / $\text{ZrSi}_2$ / $\text{Y}_2\text{O}_3$

Il apparaît intéressant de comparer la longueur totale de fissures par unité de surface pour les trois chimies de particules d'ajout. Les résultats sont présentés en Figure 4-15 et mettent en évidence des similitudes de comportement, même si dans le cas de l'yttrine, un plateau est atteint à partir de 1.5-2wt%. De par les incertitudes, il semble plus délicat d'établir une conclusion stricte pour l'unique mélange avec  $\text{ZrSi}_2$  présentant des fissures. Mais un comportement relativement similaire à l'YSZ est observé.

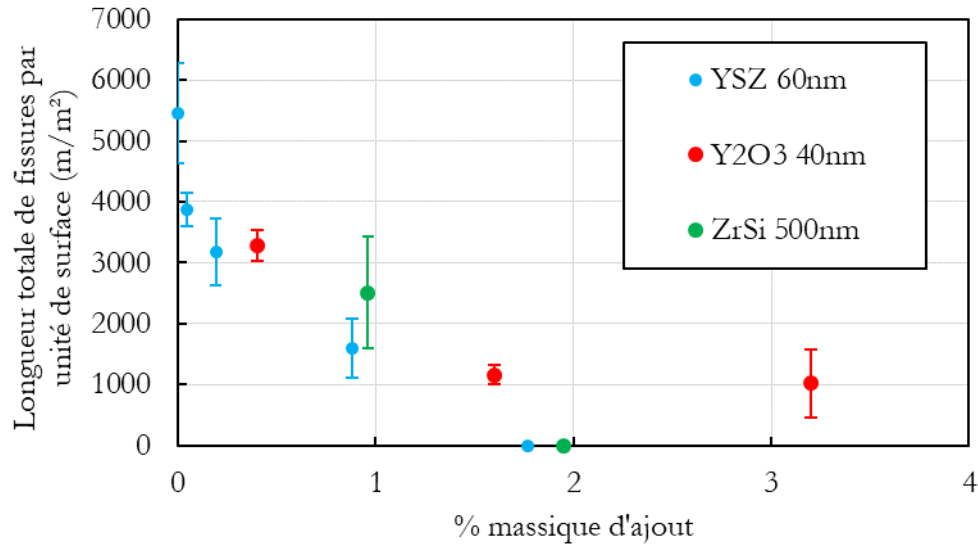


Figure 4-15 : Comparaison des longueurs totales de fissures par unité de surface pour les trois ajouts de chimie différente.

Ces mêmes conclusions sont déduites des distances inter-fissures calculées sous Matlab (Figure 4-16). Cette donnée pour le mélange fissurant de  $\text{ZrSi}_2$  colle bien avec celle du mélange avec l'YSZ 60nm. Par conséquent, il semble cohérent de proposer que le pouvoir raffinant de  $\text{ZrSi}_2$  est semblable à celui de l'YSZ et corrélé avec la teneur en Zr dans l'alliage solidifié. Concernant l'yttrine, la croissance de la distance inter-fissures est plus lente.

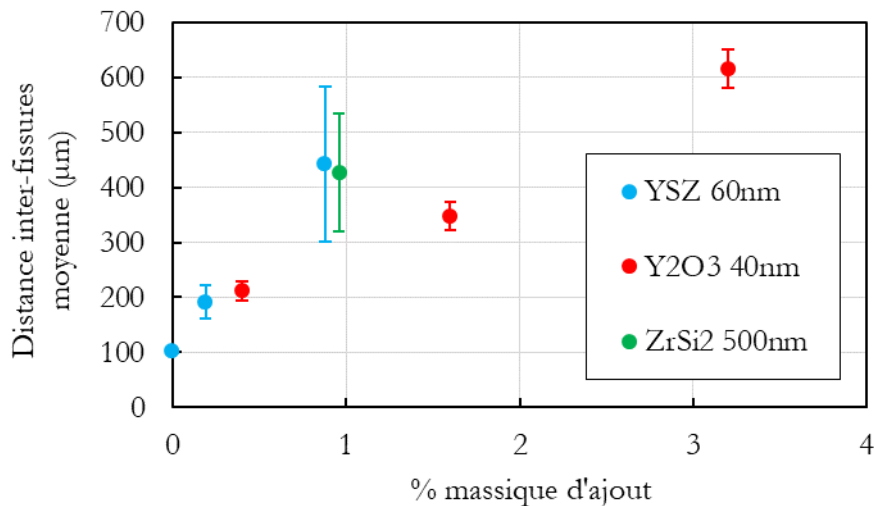


Figure 4-16 : Comparaison des distances inter-fissures pour les trois ajouts de chimie différente.



Les tailles des grains sont comparées dans la Figure 4-17. En cohérence avec tous les précédents résultats, les tailles des grains colonnaires (longueur et largeur) avec ajout d' $Y_2O_3$  sont largement supérieures à celles avec ajout d'YSZ/ $ZrSi_2$  (presque un ordre de grandeur de différence). Ainsi, tous ces résultats montrent une efficacité limitée de l'yttrine pour réduire la sensibilité à la fissuration, et induisent à penser que les mécanismes de raffinement sont fondamentalement différents. Les tailles des grains pour les deux particules d'ajout contenant du Zr sont, elles, proches.

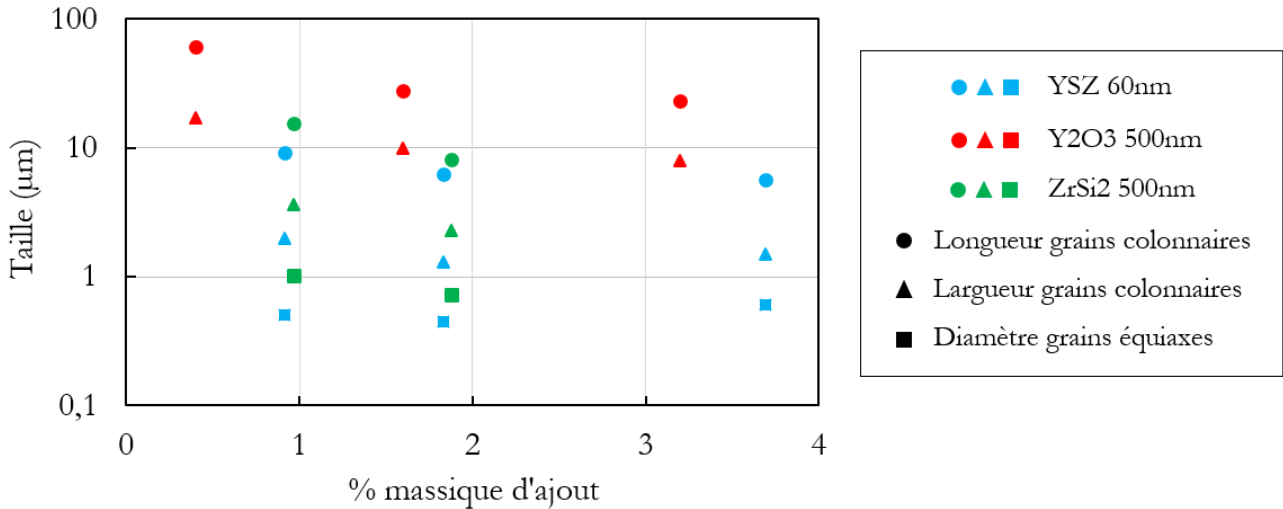


Figure 4-17 : Comparaison des tailles des grains pour les trois ajouts de chimie différente.

La légère différence observée entre l'YSZ et le  $ZrSi_2$  est comprise dans les incertitudes respectives (Figure 4-18).

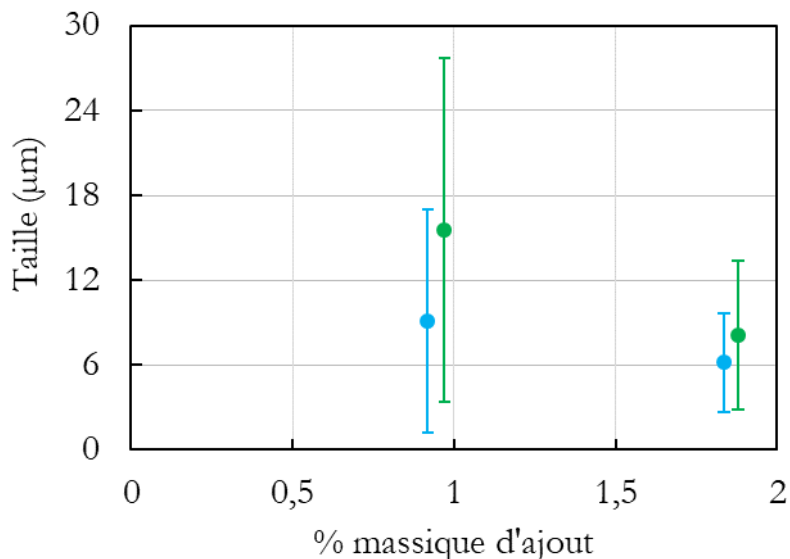


Figure 4-18 : Comparaison des incertitudes sur la longueur des grains colonnaires entre l'ajout d'YSZ et de  $ZrSi_2$ .

Concernant la taille des grains équiaxes, il est délicat de les comparer de par le faible nombre de pixels indexés dans chaque grain. Il aurait fallu réaliser des EBSD à très fort grossissement, ou utiliser des images TEM à faible grossissement.

Pour conclure, cette partie a permis de comparer trois chimies d'agent d'ajout. Les expériences ont montré les limites de l'yttrine pour raffiner l'Al6061. Le  $ZrSi_2$  semble être un raffineur aussi efficace que

l'YSZ. De surcroît, il offre l'avantage de ne pas apporter d'oxygène, élément souvent considéré comme fragilisant. Par rapport à la problématique de départ, trois conclusions peuvent être dressées :

- Même si l'yttrium permet une réelle diminution de la structure de grains, il ne conduit pas à la formation d'une structure équiaxe et n'est donc pas responsable du raffinement observé avec l'YSZ.
- Dans l'hypothèse où les mécanismes en jeu sont les mêmes, le niveau de raffinement peut être corrélé à la quantité effective ajoutée de Zr. Nous reviendrons en détail au chapitre 5 sur ce point.
- L'apport d'O au travers des particules d'YSZ n'est pas limitant pour la précipitation des oxydes Al/Mg (chapitre 3 partie 3.5.3.4) dans la mesure où l'ajout de  $ZrSi_2$  a montré des résultats similaires à ceux obtenus avec l'YSZ.

## 4.3 Influence de la taille des particules d'ajout

Cette partie étudie l'influence de la taille des particules d'ajout sur le processus de raffinement. Plus précisément, au-delà de l'apport global du Zr, une question subsiste sur la cinétique de réaction des particules d'ajout dans le bain liquide.

### 4.3.1 Influence de la taille des particules unitaires

Trois particules de  $ZrO_2$  sont comparées à l'YSZ. L'intérêt est double : étudier l'effet de la taille des particules unitaires, et également vérifier que les comportements de l'YSZ et de  $ZrO_2$  restent identiques.

#### 4.3.1.1 Nouvelles particules d'ajout

Trois nouvelles poudres de dioxyde de zirconium sont utilisées :

- Une poudre mono-dispersée de chez GetNanoMaterials© avec une taille de cristallites de 20nm (Figure 4-19, donnée fournisseur).

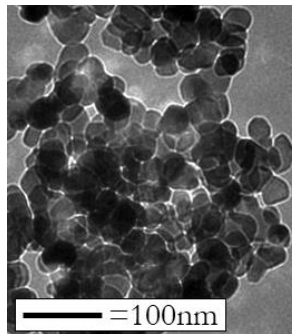


Figure 4-19 : Image TEM de la poudre  $ZrO_2$  20nm (GetNanoMaterials).

- Une poudre délivrée par US Research Nanomaterials©, de taille de cristallites 80nm (Figure 4-20, donnée fournisseur).

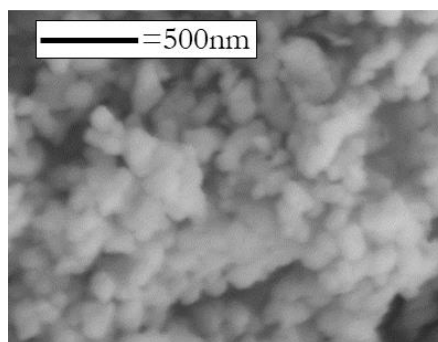


Figure 4-20 : Image TEM de la poudre  $ZrO_2$  (US nano).

- Une poudre de chez Arenas Minerales S.L© et de granulométrie centrée sur  $4,5\mu m$  (Figure 4-21).

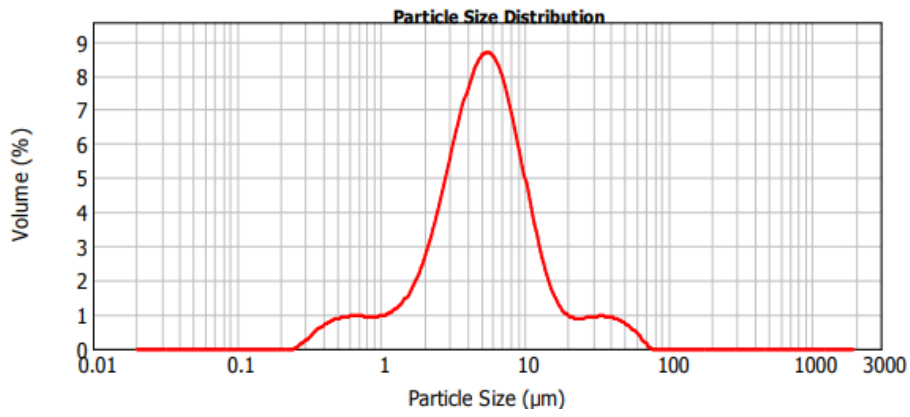


Figure 4-21 : Distribution granulométrique de la poudre  $ZrO_2$  4.5 $\mu m$  (mesure granulométrie laser).

Comme l'illustre l'image MEB (Figure 4-22), cette poudre est particulièrement anguleuse, au contraire des deux poudres nanométriques qui sont sphériques.

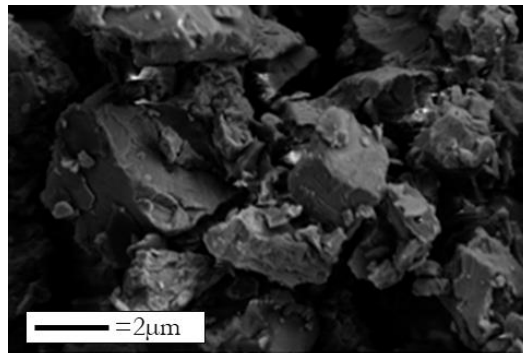


Figure 4-22 : Image MEB de la poudre  $ZrO_2$  4.5 $\mu m$  (fournisseur).

### 4.3.1.2 Mélanges

Le Tableau 4-2 présente une comparaison de quelques mélanges avec les quatre particules  $ZrO_2/YSZ$ .

<p>Al6061 + <math>ZrO_2</math> 20nm</p>		
<p>Al6061 + <math>ZrO_2</math> 80nm</p>		

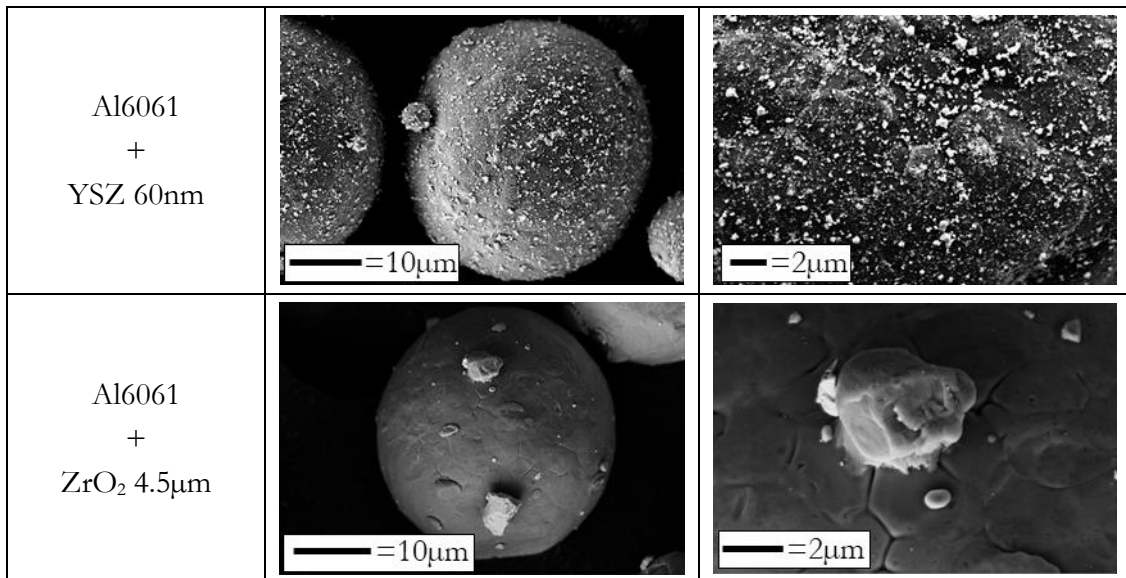


Tableau 4-2 : Images MEB en électrons secondaires de quatre mélanges à faible grossissement à gauche et fort grossissement à droite.

Les images MEB du mélange avec ZrO<sub>2</sub> 20nm montrent que toutes les particules ne sont pas totalement désagglomérées. Une optimisation de la procédure de mélange serait nécessaire pour chaque taille et quantité. Néanmoins, une bonne homogénéité des particules entre elles est relevée au MEB. Concernant le mélange avec le ZrO<sub>2</sub> 4.5µm, les particules blanches collées aux poudres d'Al6061 sont nettement plus grosses et moins nombreuses.

Pour les particules de ZrO<sub>2</sub> de 20 et 80nm, le temps au Turbula® est de 10 et 20h respectivement pour les mélanges à ≈0,9wt% et ≈1,8wt%. Une seule quantité est mélangée avec le ZrO<sub>2</sub> 4.5µm, pendant 10h.

#### 4.3.1.3 Cartes de densification

La Figure 4-23 présente les cartes de densification pour quatre mélanges permettant de supprimer les fissures: un avec du ZrO<sub>2</sub> 80nm, un avec du ZrO<sub>2</sub> 20nm, un avec du ZrO<sub>2</sub> 4.5µm et un avec de l'YSZ pour comparaison.

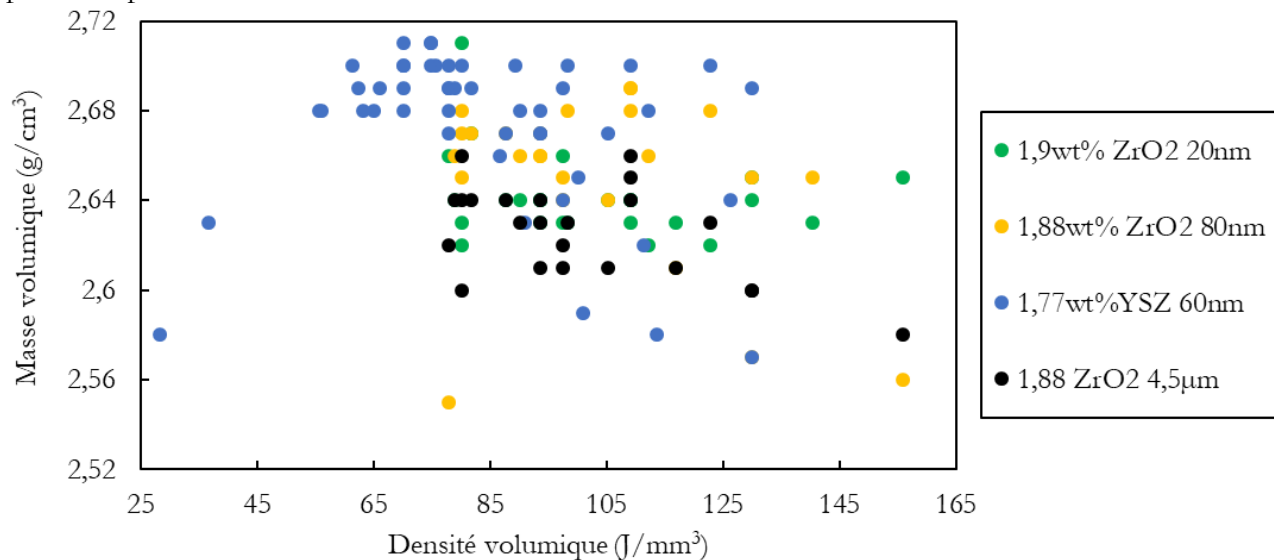


Figure 4-23 : Cartes de densification pour quatre mélanges avec de l'YSZ 60nm et du ZrO<sub>2</sub> 20/80nm et 4.5µm.

Globalement, une assez large fourchette de densités énergétiques de l'ordre de 65-125J/mm<sup>3</sup> permet d'atteindre des densités relativement satisfaisantes. Rappelons sur ce point que l'optimisation de la densification n'est pas l'objectif de cette thèse. Cependant, la densification obtenue avec l'YSZ semble être supérieure, résultat confirmé par les observations au microscope optique. Cette meilleure densification peut avoir diverses origines, discutées plus bas (4.3.1.4).

Avec le ZrO<sub>2</sub> 20 et 80nm, il reste délicat de départager avec la seule mesure de densification (Archimède) les mélanges supprimant le phénomène de fissuration ( $\approx 1.8-1.9\text{wt}\%$  d'ajout) des mélanges présentant encore des fissures ( $\approx 0.9\text{wt}\%$  d'ajout), comme l'illustre la Figure 4-24.

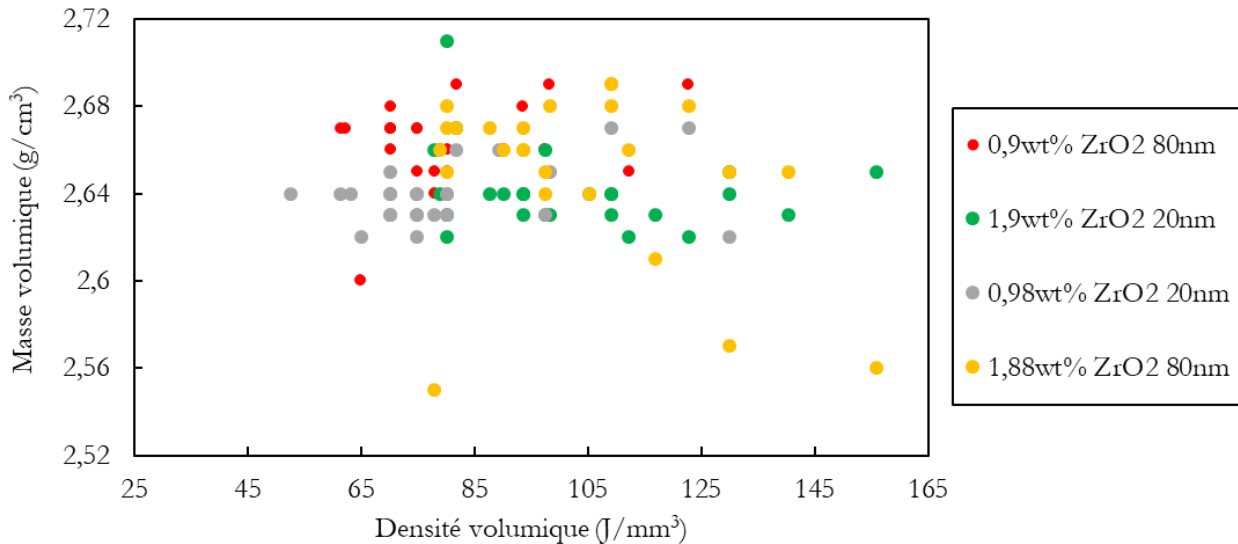


Figure 4-24 : Cartes de densification pour quatre mélanges avec du ZrO<sub>2</sub> 20 et 80nm.

#### 4.3.1.4 Clichés optiques des mélanges imprimés

Le Tableau 4-3 regroupe les images optiques dans le plan YZ des mélanges imprimés avec une puissance de 216W et une vitesse de lasage de 600mm/s. Pour les mélanges proches de 0.9-1wt%, des fissures sont présentes, et semblent réparties de manière aléatoire. Les mélanges proches de 1.7-1.9wt% ne présentent aucune fissure. La porosité est cependant nettement supérieure avec les particules de ZrO<sub>2</sub> quelle que soit leur taille. Il semble à priori délicat de dire s'il s'agit d'un véritable effet des agents d'ajout, de leur taille ou de l'influence de la machine 3D (système d'étalement ou sens du gaz par exemple) sur la stabilité du bain liquide.

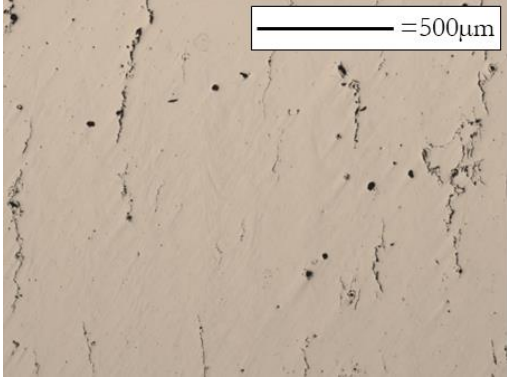
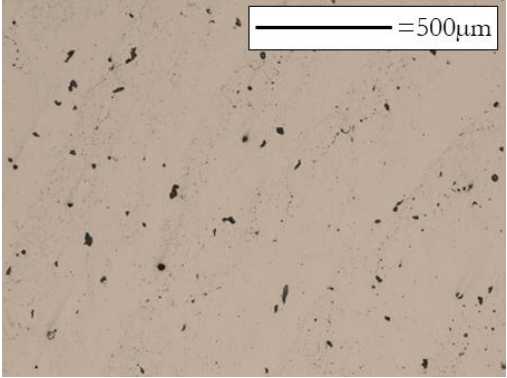
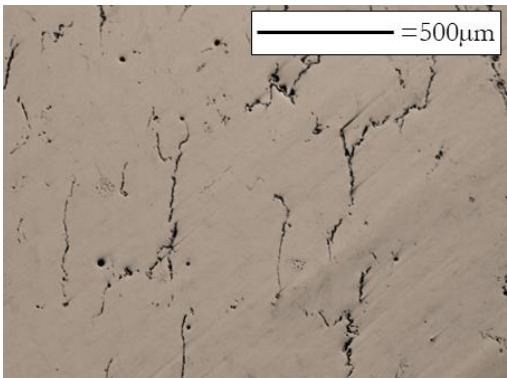
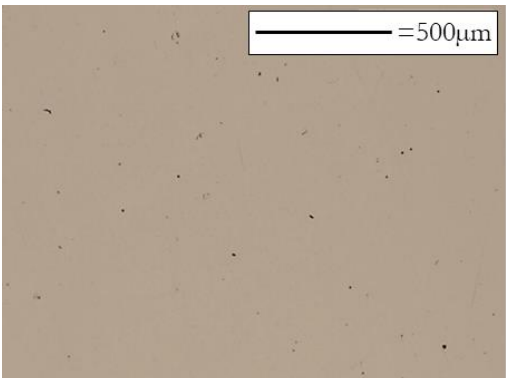
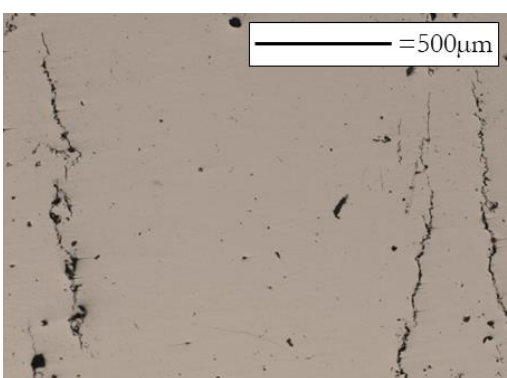
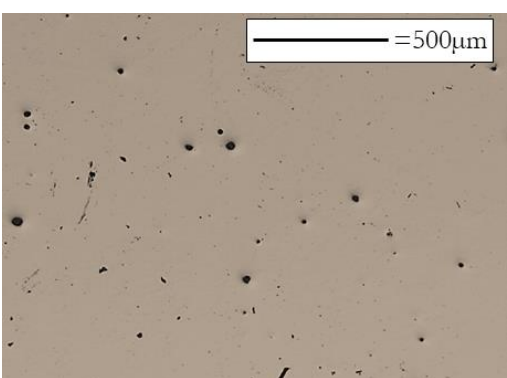
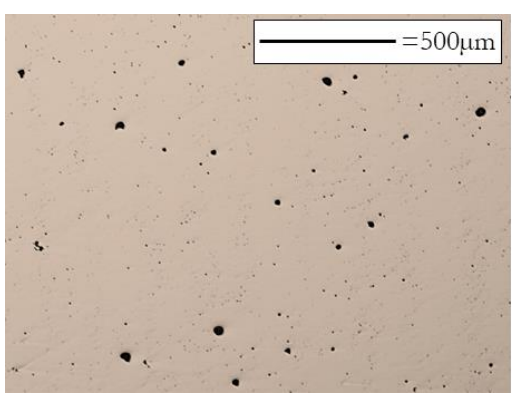
<p>Al6061 +0,98wt% ZrO<sub>2</sub> 20nm</p> 	<p>Al6061 +1,9wt% ZrO<sub>2</sub> 20nm</p> 
<p>Al6061+0,88wt% YSZ 60nm (1% vol)</p> 	<p>Al6061+1,77wt% YSZ 60nm (2% vol)</p> 
<p>Al6061+0,9wt% ZrO<sub>2</sub> 80nm</p> 	<p>Al6061+1,88wt% ZrO<sub>2</sub> 80nm</p> 
<p>Al6061+1.88wt% ZrO<sub>2</sub> 45µm</p> 	

Tableau 4-3 : Images optiques dans le plan YZ de six mélanges imprimés, Z étant selon la hauteur des images.

### 4.3.1.5 Caractérisation des fissures

La longueur totale de fissures par unité de surface pour les mélanges fissurants avec  $ZrO_2$  20 et 80nm est proche de celle mesurée pour l'YSZ 60nm (Figure 4-25). En effet, les incertitudes ne permettent pas de discriminer les trois points légèrement en dessous d'1% massique. Après environ 1.6-1.7wt% d'ajout, les quatre particules permettent de complètement supprimer les fissures. Ainsi, comme des valeurs équivalentes en fraction massique d'ajout se traduisent par des quantités proches en termes de teneur en Zr dans l'alliage solidifié pour  $ZrO_2$  et YSZ, la présente caractérisation constitue une première preuve concernant le rôle majeur de la quantité massique de Zr apportée dans le processus de raffinement.

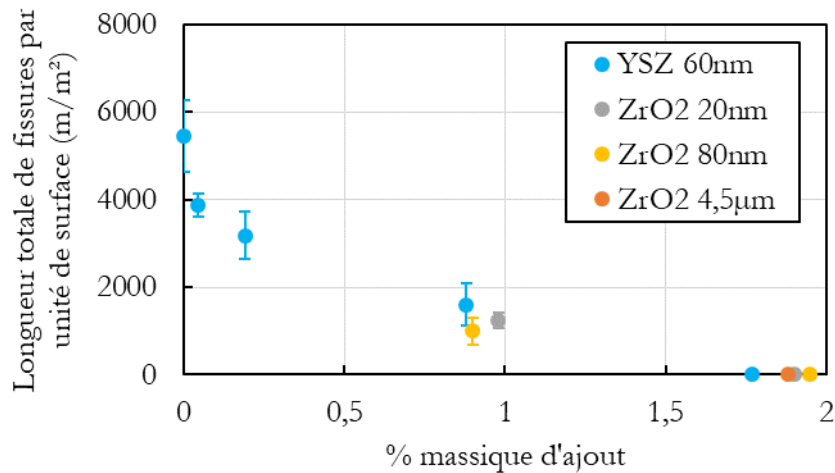


Figure 4-25 : Comparaison des longueurs totales de fissures par unité de surface pour quatre ajouts différents :  $ZrO_2$  20nm/80nm/4.5µm et YSZ 60nm.

Tout comme pour la précédente caractérisation, les distances inter-fissures sont très proches pour les trois particules d'ajouts (Figure 4-26). Cette caractérisation constitue une seconde preuve concernant le rôle majeur de la quantité massique de Zr apportée dans le processus de raffinement.

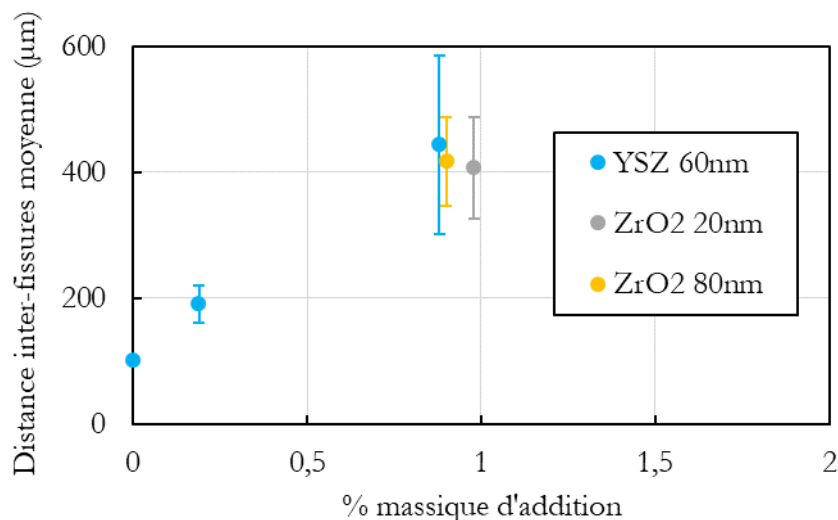


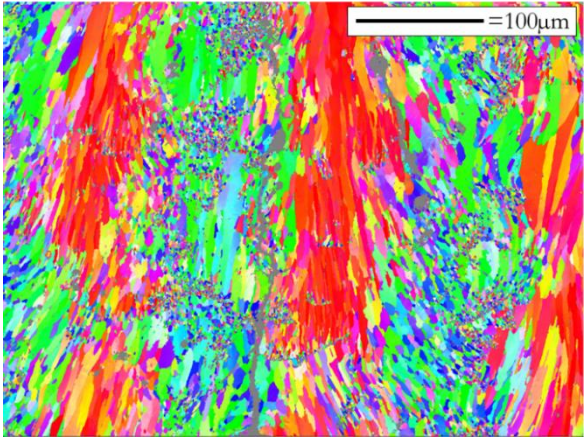
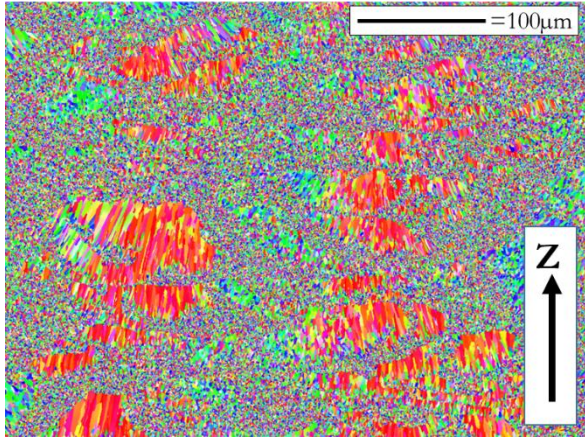
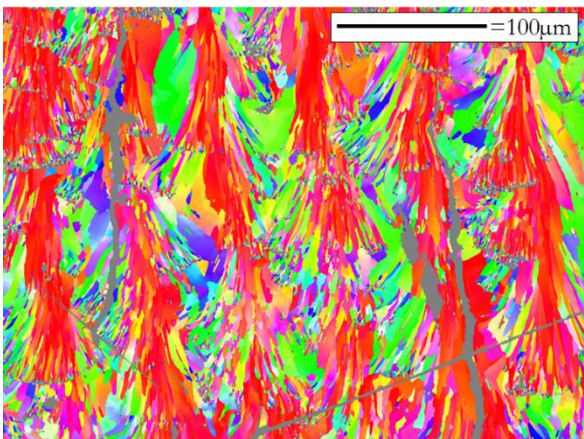
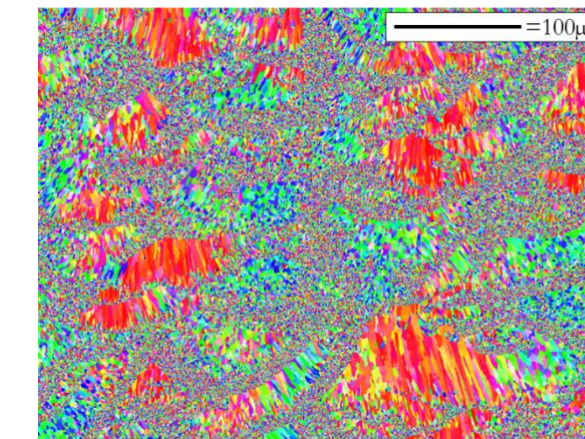
Figure 4-26 : Comparaison des distances inter-fissures pour trois ajouts différents :  $ZrO_2$  20 et 80nm et YSZ 60nm.

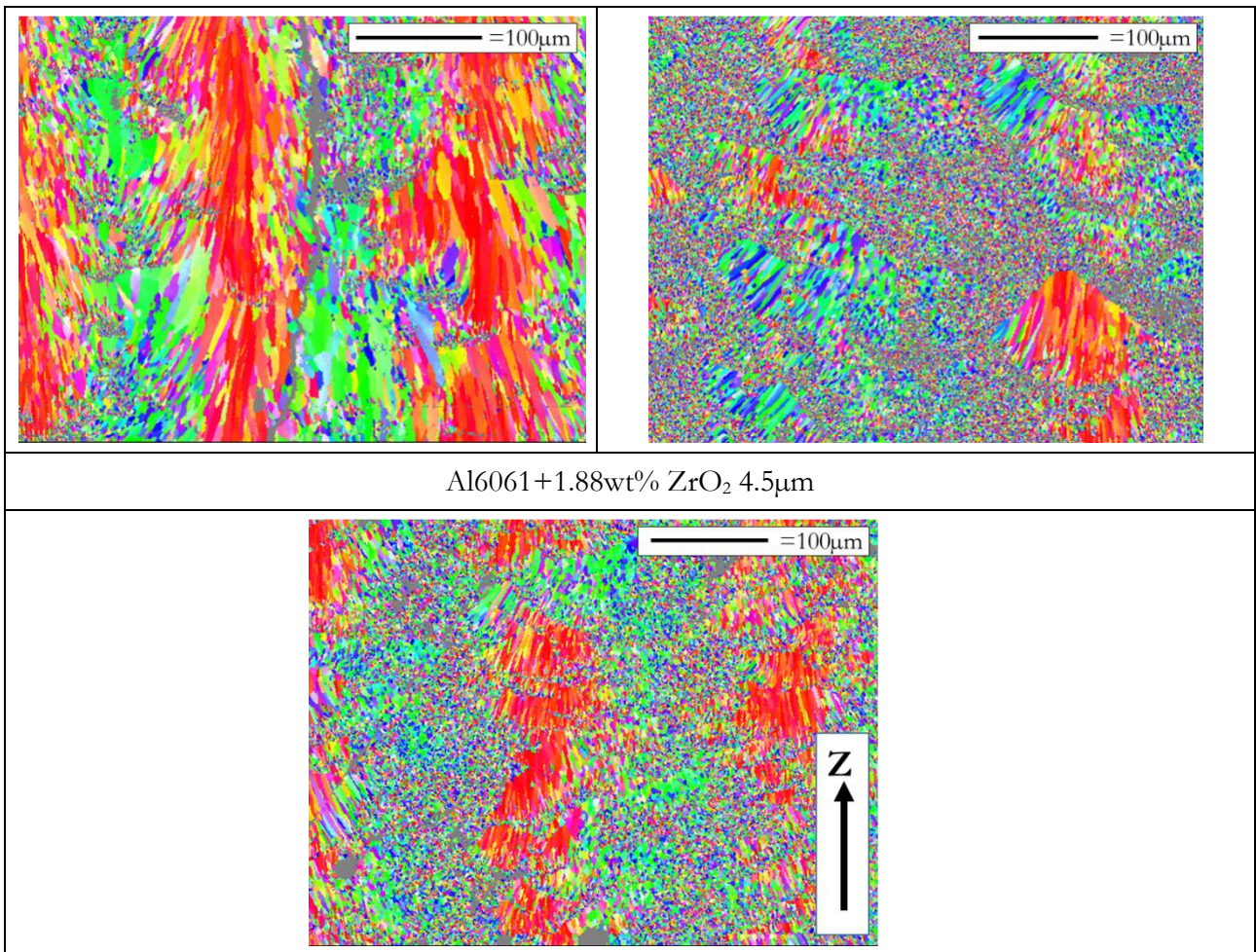


### 4.3.1.6 EBSD et taille de grain

Le Tableau 4-4 rassemble les EBSD IPF-Z des quatre particules d'ajout comparées. Pour les mélanges autour de 0.9% massique (images à gauche du tableau), des microstructures similaires ressortent. Au centre des piscines de fusion, des grains colonnaires sont orientés selon Z et texturés dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Dans ces zones, la solidification semble peu impactée par les divers ajouts. Sur les bords des piscines, des zones équiaxes sont présentes.

Pour les mélanges autour de 1.8% massique d'ajout (EBSDs à droite du tableau), des microstructures analogues sont également observées. Chaque fond de piscine de fusion est décoré par un liseré de grains équiaxes qui remonte vers les bords et permet de stopper la croissance colonnaire. Ces observations sont comparables à celles détaillées dans le chapitre précédent (chapitre 3, partie 3.5.3) mais aussi à celles avec ajout de  $ZrSi_2$ .

Al6061 +0,98wt% $ZrO_2$ 20nm	Al6061 +1,9wt% $ZrO_2$ 20nm
	
Al6061+0,88wt% YSZ 60nm	Al6061+1,77wt% YSZ 60nm
	
Al6061+0,9wt% $ZrO_2$ 80nm	Al6061+1,88wt% $ZrO_2$ 80nm



Al6061+1.88wt% ZrO<sub>2</sub> 4.5µm

Tableau 4-4 : EBSD IPF-Z dans le plan YZ de sept mélanges imprimés, Z étant vers le haut des acquisitions.

Concernant les tailles des grains, la Figure 4-27 illustre la proximité des longueurs et largeurs des grains colonnaires et le diamètre des grains équiaxes pour les quatre particules d'ajout ZrO<sub>2</sub>/YSZ.

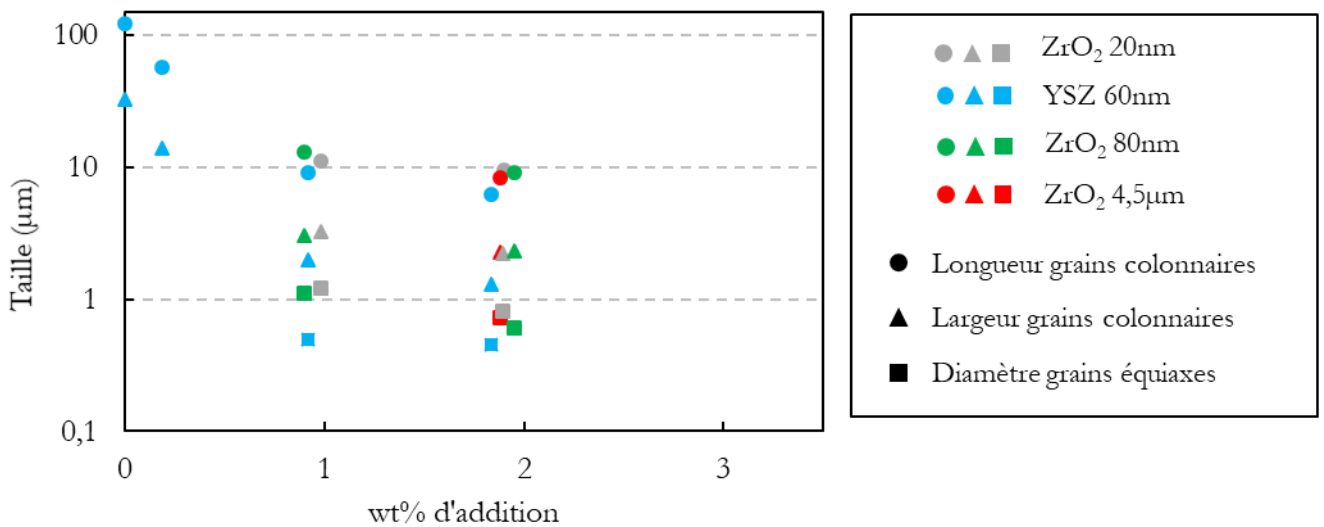


Figure 4-27 : Comparaison des tailles de grain pour les quatre ajouts de ZrO<sub>2</sub>/YSZ.

Ces dernières données apportent la troisième preuve concernant le rôle majeur de la quantité massique de Zr apportée dans le processus de raffinement.

Pour conclure, la présence d'une zone continue de grains équiaxes en fond de piscine, de largeur plus ou moins importante, est une conséquence directe de la quantité de Zr ajoutée.

#### 4.3.1.7 TEM

Par conséquent, pour cette sous partie et pour tout le chapitre 5, l'effet des particules d'ajouts contenant du Zr peut directement être comparé en termes de quantité effective de Zr ajoutée. Ces quantités sont déduites des mesures ICP. Pour fixer les idées, au-delà des différences de chimie, les mélanges autour de 0.9wt% de particules ajoutées correspondent à 0.6wt% Zr, et ceux autour de 1.8wt% correspondent à 1.2wt% Zr.

Une lame TEM est réalisée dans une zone équiaxe d'un mélange Al6061+0.6wt% Zr (issue du ZrO<sub>2</sub> 20nm). L'objectif de cette analyse est double :

- Comparer la taille/quantité des particules d'Al<sub>3</sub>Zr avec celle du mélange Al6061+1.2wt% Zr (issue de l'YSZ, cf chapitre 3, partie 3.5.3.4), afin d'apporter des éléments complémentaires pour proposer un scénario physico-chimique cohérent (chapitre 5).
- Confronter la taille de grain de ces deux zones équiaxes à deux teneurs en Zr.

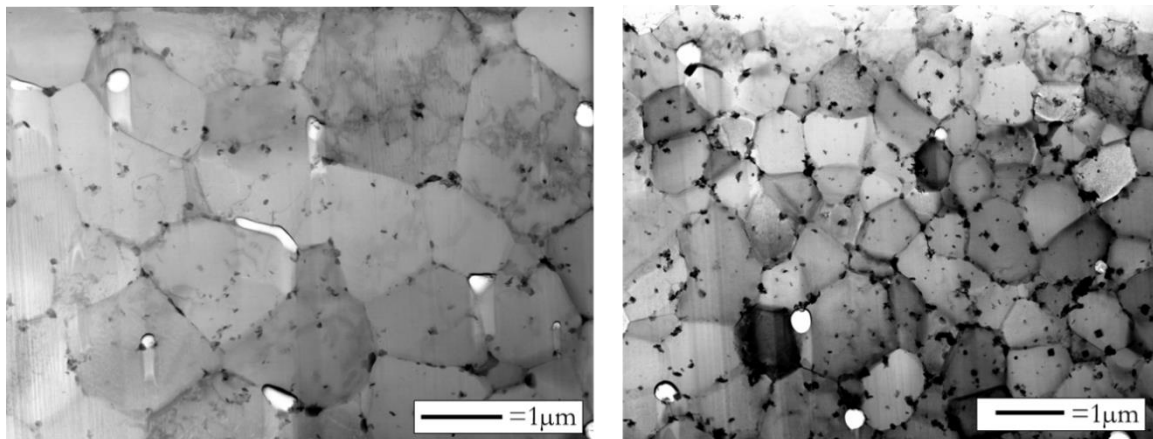


Figure 4-28 : Images en Bright Field de deux lames TEM préparées par FIB avec deux ajouts de Zr dans l'alliage différents : à gauche 0.6wt% et à droite 1.2wt% (données tirées de mesures ICP).

La Figure 4-28 illustre l'impact de la quantité d'apport en élément Zr (au travers d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>) sur une zone équiaxe. La taille des grains est significativement plus petite quand on augmente la quantité de Zr. Une rapide méthode des intercepts à la main (10 lignes dans le sens horizontal et 10 lignes dans le sens vertical) quantifie cette différence. Avec 1.2wt% Zr d'ajout, les grains équiaxes mesurent  $0.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$ , contre  $1.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$  pour ceux avec 0.6wt% d'ajout. De plus, la densité des particules sombres (première image de la Figure 4-28 et associées à des particules d'Al<sub>3</sub>Zr) est visuellement moins importante avec 1.2wt% Zr d'ajout.

Le 2<sup>ème</sup> résultat intéressant porte sur l'analyse chimique des précipités. La Figure 4-29 présente les cartes STEM des éléments Si, Fe, Zr, O et Mg dans un grain équiaxe d'un mélange à 0.6wt% Zr. Comme illustré, des conclusions similaires au chapitre 3 sont dressées :

- Les précipités carrés au centre des grains sont riches en Zr. Par conséquent, ils sont associés aux mêmes particules d'Al<sub>3</sub>Zr mises en évidence par cliché de diffraction dans le chapitre 3 (partie 3.5.3.4).
- Il existe une proximité nette de ces précipités avec des oxydes riches en Mg.

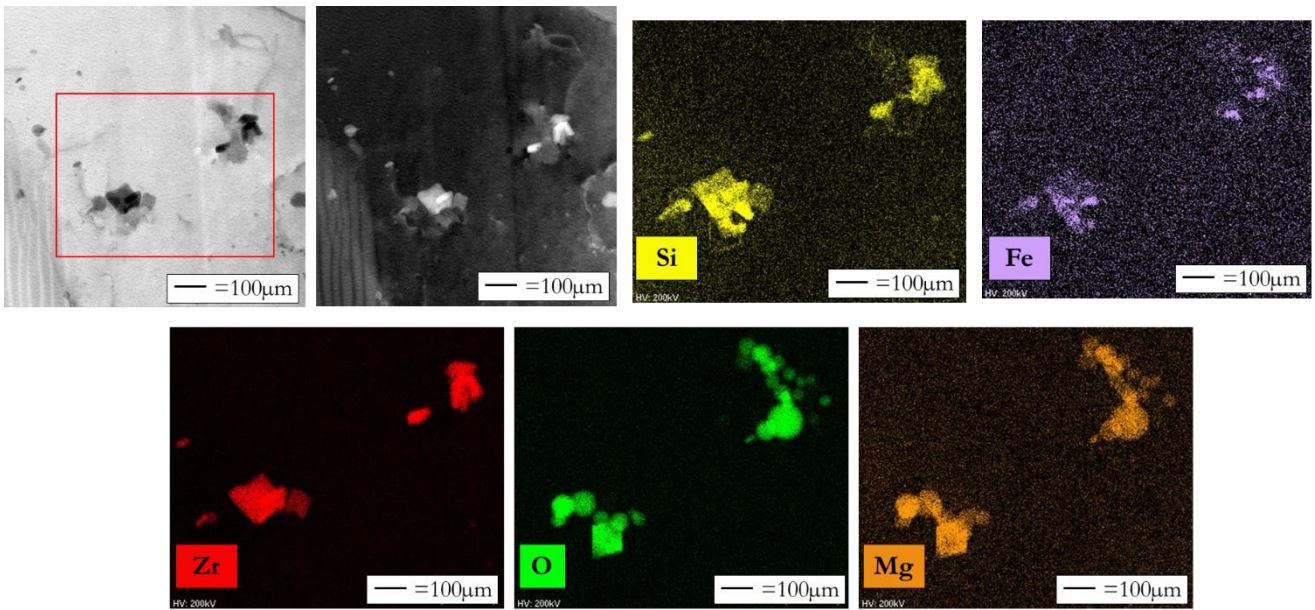


Figure 4-29 : Cartes STEM-EDX des éléments Si, Fe, Zr, O, et Mg montrant les précipités présents dans un grain équiaxe pour un mélange Al6061+0.6wt% Zr.

La taille des  $\text{Al}_3\text{Zr}$  semble proche de 100nm, comparable à celle du mélange 6061+1.2wt% Zr. Plus de données seraient un plus pour affirmer cette conclusion.

#### 4.3.2 Influence de la taille des agglomérats

Cette partie investigate l'impact de la taille des agglomérats de la poudre d'ajout. Dans l'optique d'éviter le risque nano, il semble pertinent de montrer que des particules d'ajout agglomérées à une taille micronique ne posent aucun problème, que ce soit à l'étape de mélange ou lors de l'impression.

La Figure 4-30 présente trois mélanges avec des particules de  $\text{ZrO}_2$  agglomérées à des tailles différentes. Les fournisseurs sont respectivement USnano pour les agglomérats à 100 et 800nm et TOSOH Corporation pour les agglomérats microniques.

Comme illustré, la taille d'agglomérat n'a aucune influence sur la qualité du mélange. Même en partant d'agglomérats microniques ( $\approx 50\mu\text{m}$ ), le recouvrement de la poudre d'Al6061 semble parfaitement uniforme. Il s'agit là d'un résultat important par rapport au risque nano.

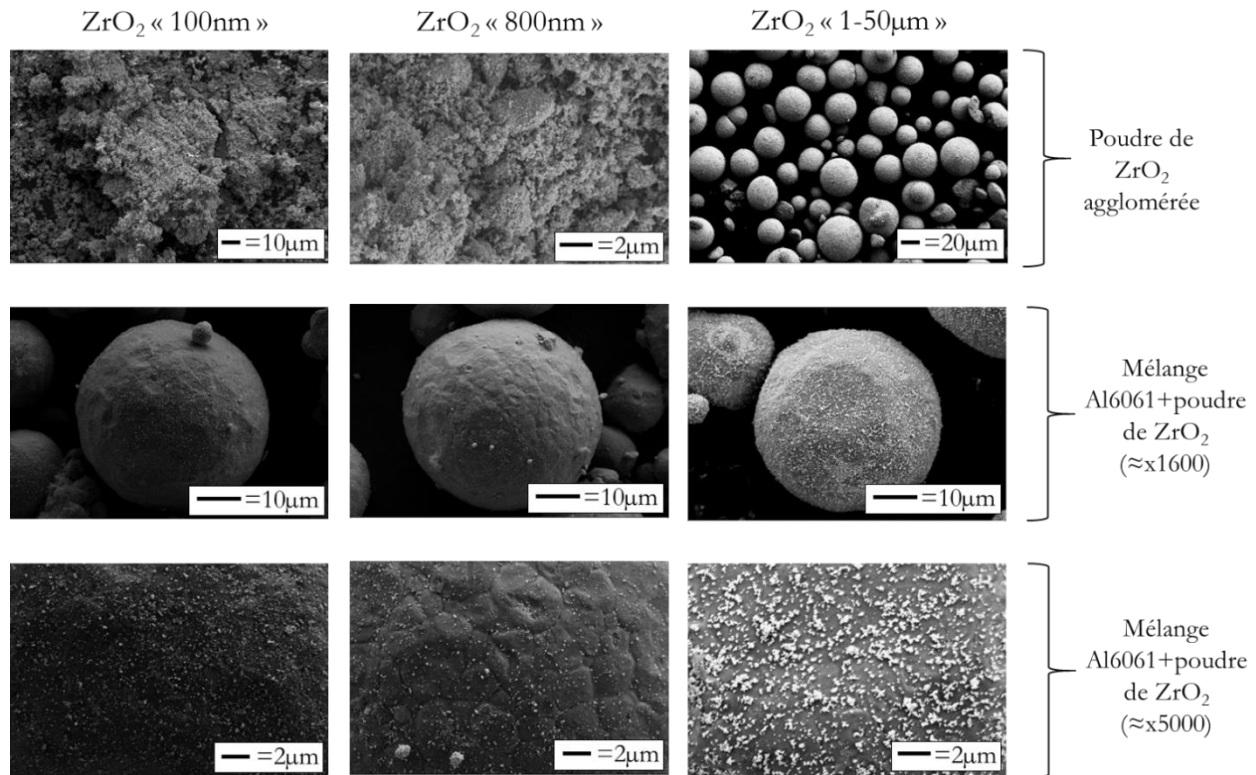


Figure 4-30 : Schéma illustrant plusieurs mélanges de ZrO<sub>2</sub> avec des tailles d'agglomérats différentes.

### 4.3.3 Conclusions

Diverses conclusions peuvent être dégagées de cette partie :

- Le ZrO<sub>2</sub> et l'YSZ ont un comportement similaire, alors que leur maille cristalline est bien différente, ce qui soutient l'hypothèse de dissolution/fusion/réaction des particules d'ajout.
- La taille des particules testées semble ne pas avoir d'influence. Le paramètre clé régissant le niveau de raffinement est uniquement la quantité de Zr ajoutée dans l'alliage, indépendamment de la chimie d'ajout YSZ/ZrO<sub>2</sub>/ZrSi<sub>2</sub>.
- L'augmentation de la teneur en Zr, par augmentation de la densité de particules germinantes Al<sub>3</sub>Zr, conduit à une réduction de la taille des grains équiaxes et à l'extension de la zone occupée dans les piscines.

## 4.4 Influence de la série d'alliage d'aluminium (cas de l'Al7075)

Afin de montrer la flexibilité de l'approche développée pour le 6061, une poudre d'alliage d'aluminium 7075, nuance connue pour être également fissurante, est investiguée. A noter que cette étude a été menée au travers d'un stagiaire de M2 que j'ai encadré. La comparaison avec le 6061 se fait en % volumique d'addition puisque la poudre d'YSZ ajoutée est la même que celle utilisée au chapitre 3.

La poudre 7075, fournie par TLS Technik© et atomisée au gaz, est adaptée pour le procédé LPB-F :

- Sa distribution granulométrique est de type Gaussienne élargie avec un  $d_{50}$  de 39, un  $d_{90}$  de 60 $\mu\text{m}$  et un  $d_{10}$  de 22  $\mu\text{m}$  (données en volume).
- Les particules sont aussi de forme sphérique (Figure 4-31), avec quelques satellites.

La composition chimique est mesurée par ICP-OES (Electrowerks). Elle est dans la norme EN 573-1 (Tableau 4-5).

	Al	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Cr	Ti	Mn
TLS	Bal	0.085	2.39	2.39	1.53	5.34	0.218	0.004	0.003
Norme	Bal	<0.4	2.1-2.9	<0.5	1.2-2	5.1-6.1	0.18-0.28	<0.2	<0.3

Tableau 4-5 : Comparaison de la composition chimique de la poudre Al7075 TLS avec la norme EN 573-1.

Tout comme pour le chapitre 3, plusieurs mélanges sont réalisés avec diverses quantités d'YSZ 60nm, selon les mêmes protocoles (*i.e.* 10h jusqu'à 2%vol puis 20h pour 4%vol).

### 4.4.1 Clichés MEB des mélanges

La Figure 4-31 compare la poudre TLS 7075 avec un mélange à 2 % volumique d'YSZ. Des petites particules sont présentes en surface de poudre 7075, correspondant à des oxydes de Zn/Mg (analyse EDX). Elles se forment probablement lors du processus d'atomisation.

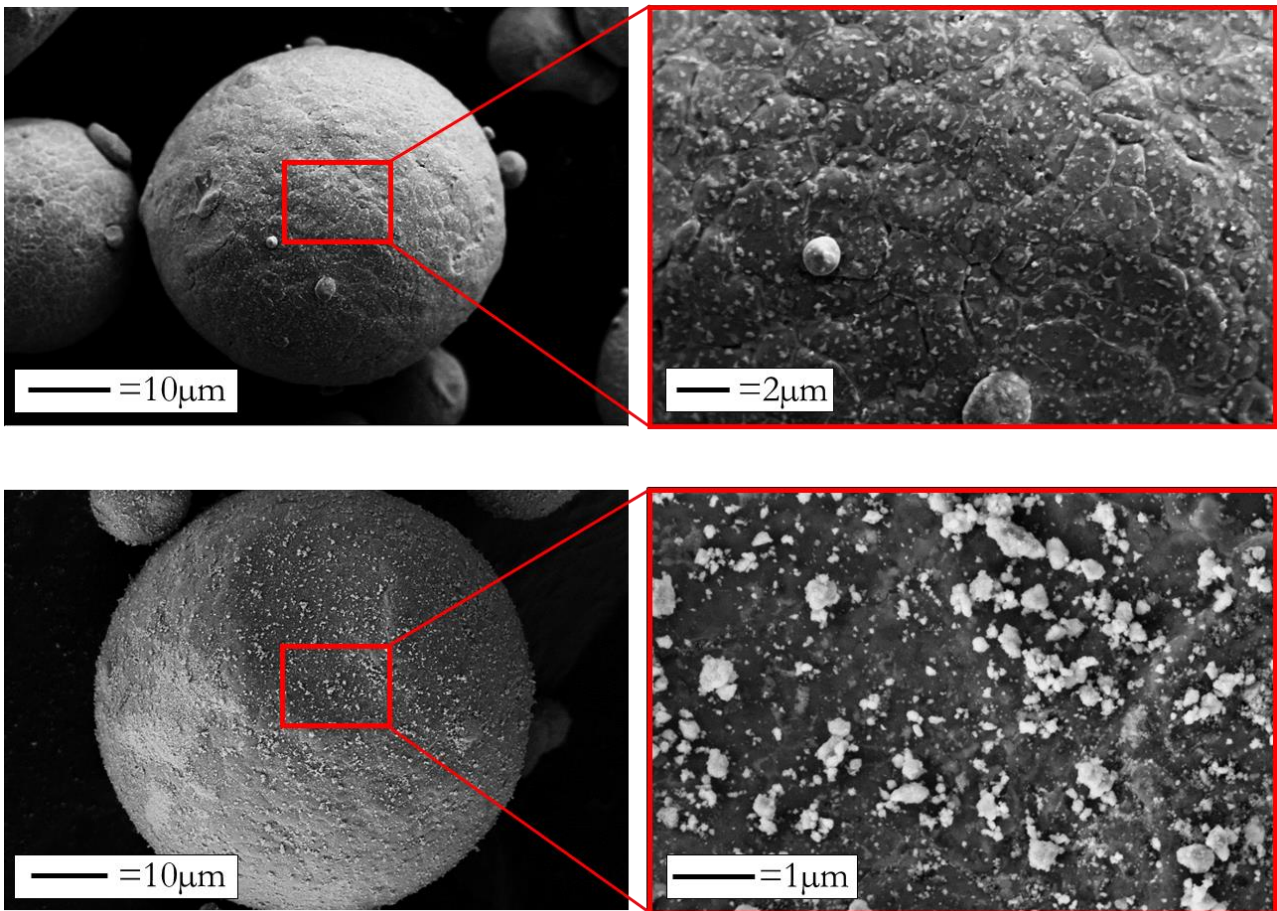


Figure 4-31 : Images MEB de la poudre 7075 (en haut) et de la poudre 7075+2%vol YSZ (en bas).

#### 4.4.2 Clichés optiques des mélanges imprimés

La Figure 4-32 compare les clichés optiques de deux mélanges 7075+YSZ imprimés à un cube 7075 dans le plan YZ (puissance de 300W et vitesse laser de 1000mm/s, jeu de paramètres émanant d'une étude paramétrique). Tout d'abord, pour la poudre 7075 imprimée, la distance inter-fissures semble plus grande que celle de la poudre 6061. Le mélange à 2%vol d'YSZ réduit nettement ces fissures. A 2.5%vol, plus aucune fissure n'est présente.

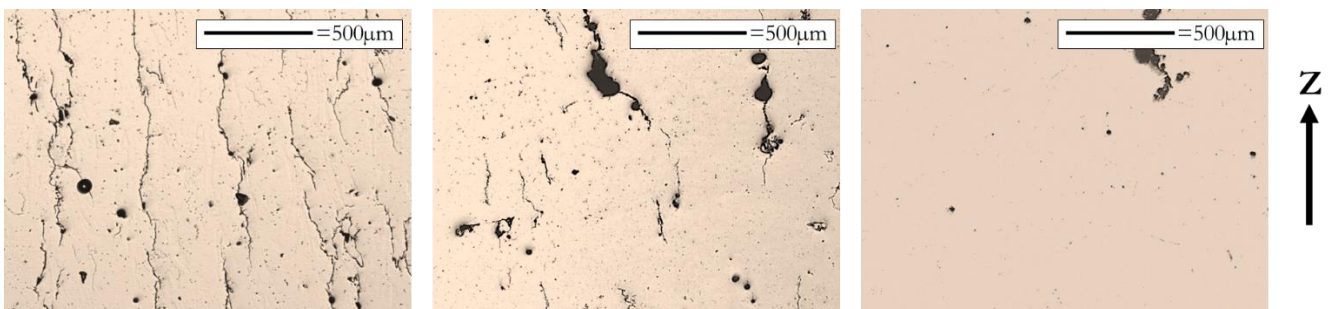


Figure 4-32 : Images optiques dans le plan YZ à gauche de la poudre 7075, au milieu du mélange 7075+2% vol YSZ et à droite du mélange 7075+2.5% vol YSZ, imprimés avec une puissance de 300W et une vitesse laser de 1000mm/s.

Par rapport à la densification des mélanges 6061+YSZ, les alliages 7075+YSZ s'impriment globalement moins bien. L'optimum d'énergie volumique reste proche ( $75 \text{ J/mm}^3$  pour l'Al6061 contre  $78 \text{ J/mm}^3$  pour l'alliage 7075, sur la SLM125). Le taux de porosité est lui plus important. Visuellement, la présence

d'éjectas et de fumées au cours d'une impression est plus marquée avec l'Al7075. Une des raisons possible est la présence d'une quantité massique importante d'éléments qui ont tendance à s'évaporer dans le 7075 (Mg et Zn).

### 4.4.3 Caractérisation des fissures

Dans cette partie, la densité de fissures est comparée aux mélanges 6061+YSZ. La longueur totale par unité de surface décroît de manière linéaire avec la quantité d'YSZ pour la poudre 7075 (Figure 4-33). La tendance globale n'est donc pas vraiment la même que la poudre 6061. En particulier le point de référence pour l'alliage de base sans ajout est significativement différent, presque deux fois supérieur à celui de la poudre 7075. Ce résultat peut traduire soit une moindre tendance à la fissuration pour le 7075, soit une dispersion intrinsèque de la mesure, du fait de la limitation de la surface étudiée. Une autre différence significative est la présence résiduelle de fissures pour le mélange à 2% vol avec la poudre 7075. Au-delà du point sur la représentativité des surfaces étudiées évoqué ci-dessus, ce fait peut témoigner soit d'une moindre efficacité d'YSZ comme agent raffinant, soit une plus grande complexité à maîtriser le processus de fabrication pour le 7075. C'est pour cela qu'il a été décidé de réaliser deux mélanges : un premier de 2.5%vol, qui a permis l'élimination totale des fissures, et un deuxième à 4% vol pour étudier l'évolution de la bande équiaxe.

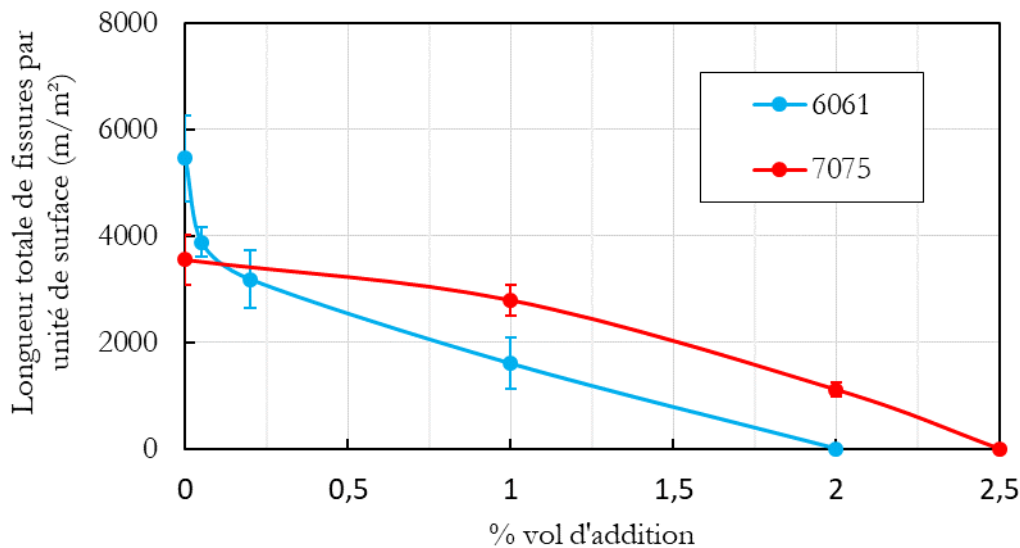


Figure 4-33 : Comparaison de la longueur totale par unité de surface des mélanges imprimés (plan YZ) Al6061+YSZ et 7075+YSZ.

Les conclusions sont similaires pour la distance inter-fissures (Figure 4-34). Sans ajout d'YSZ, cette distance vaut environ deux fois l'espace vecteur, et par la même occasion deux fois celle du 6061. Il semble délicat sans d'autres analyses poussées (microstructure, taille des grains, TEM) d'en expliquer la raison. Avec ajout, cette distance augmente linéairement.



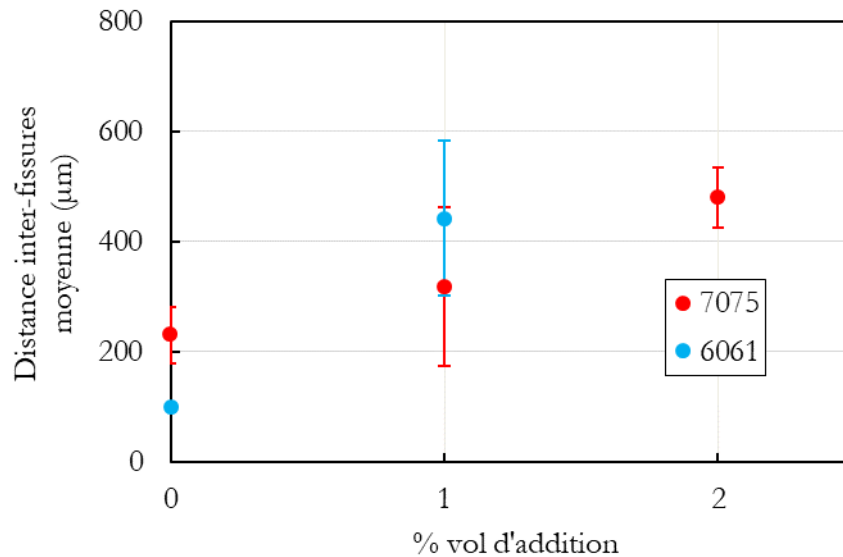


Figure 4-34 : Comparaison de la distance inter-fissures des mélanges imprimés (plan YZ) Al6061+YSZ et 7075+YSZ.

#### 4.4.4 EBSD et grain

Afin de corrélérer ces évolutions avec la microstructure, des EBSD IPF-Z sont réalisés dans le plan YZ (Figure 4-35 et Figure 4-36). Sans YSZ, des longs grains colonnaires sont observés, avec une très légère texturation selon la direction  $\langle 100 \rangle$ . Avec 2%vol d'addition, la microstructure duplex partielle est retrouvée. Cependant, la continuité de la bande équiaxe n'est pas suffisante pour empêcher la propagation de quelques grains colonnaires. Aucune acquisition EBSD à 2.5% vol n'a été réalisée. Néanmoins, un mélange à 4% vol a également été imprimé. Des acquisitions à plus fort grossissement pour ce mélange et celui à 2%vol sont présentées en Figure 4-36.

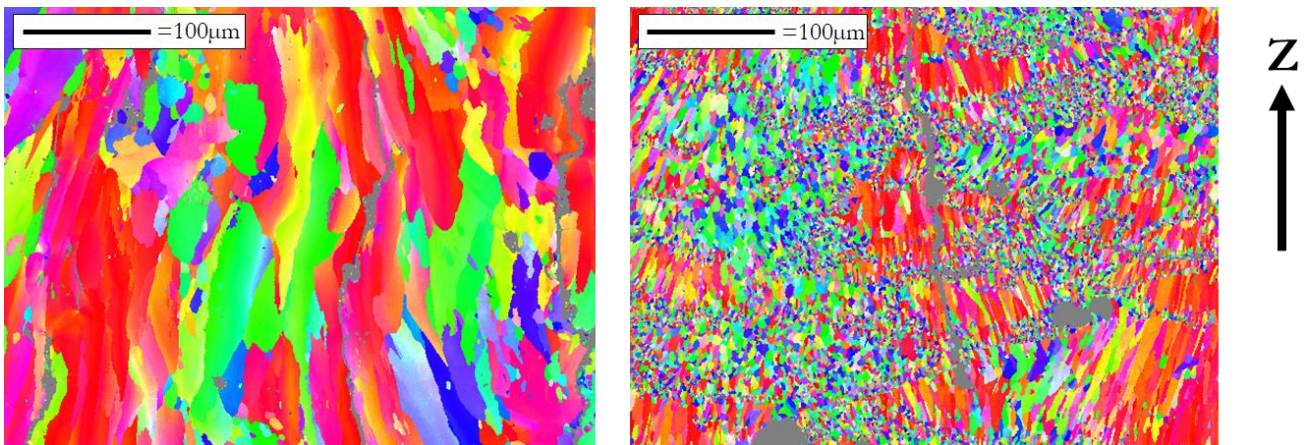


Figure 4-35 : EBSD IPF-Z au x250 dans le plan YZ de la poudre 7075 à gauche et du mélange 7075+2%vol YSZ à droite.

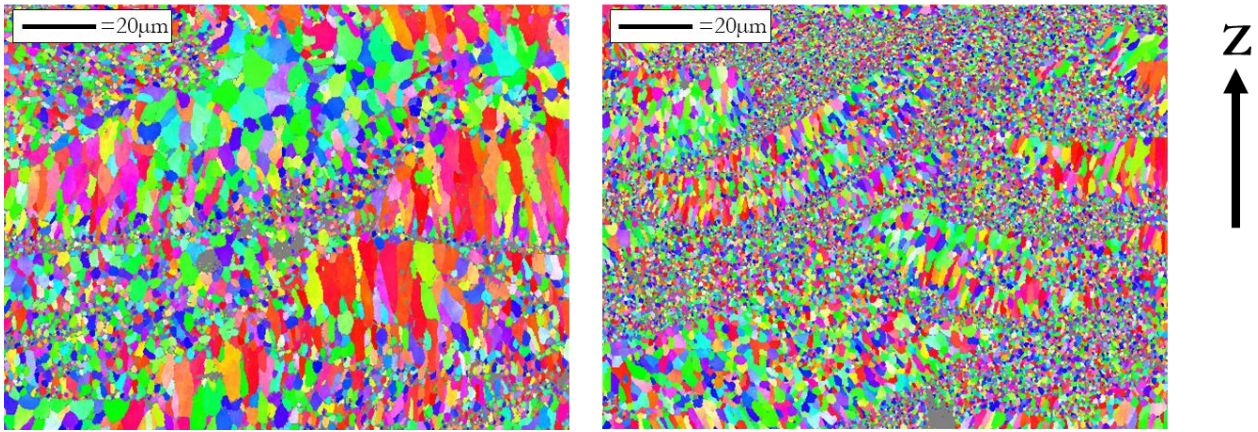


Figure 4-36 : EBSD IPF-Z au x750 dans le plan YZ du mélange 7075+2%vol YSZ à gauche et du mélange 7075+4%vol YSZ à droite.

Par ailleurs, lorsqu'on compare les EBSD IPF-Z des deux alliages d'aluminium avec 4%vol d'YSZ (Figure 4-37), le 7075 semble largement autant raffiné, preuve d'un comportement très proche des deux alliages et de l'effet d'YSZ sur leur solidification, au moins à partir d'une certaine quantité d'ajout de Zr.

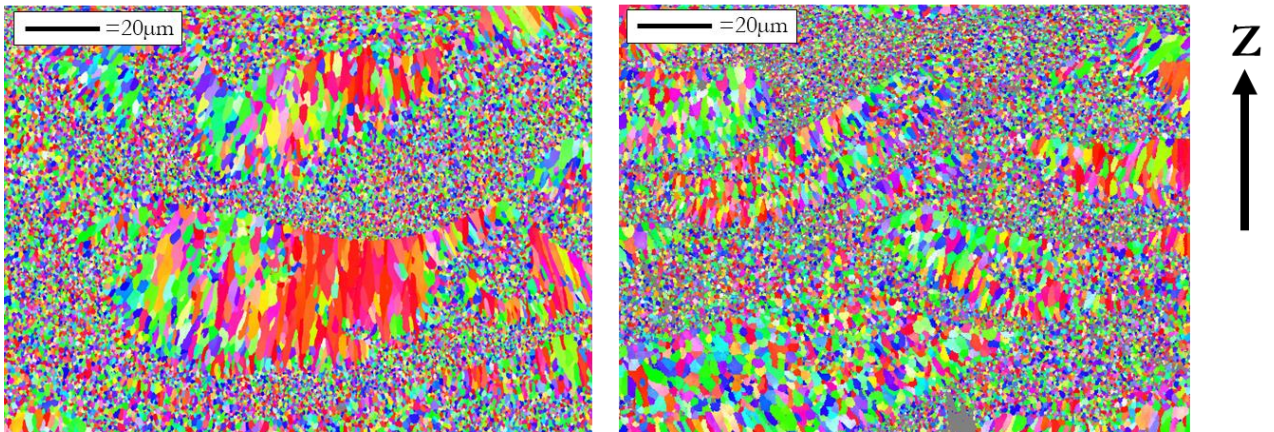


Figure 4-37 : EBSD IPF-Z d'un alliage 6061+4%vol YSZ à gauche et 7075+4%vol YSZ à droite.

Les éléments d'addition des alliages 6061 et 7075 étant qualitativement et quantitativement différents, les grandeurs impliquées dans le mécanisme de fissuration peuvent être affectées. L'état initial du 7075 semble moins sensible à la fissuration, il peut apparaître contre intuitif que la teneur d'ajout en Zr pour résoudre le phénomène de fissuration soit supérieure à celle du 6061.

Pour expliquer un tel résultat, l'hypothèse avancée est qu'une partie du Zr libéré se combine de manière préférentielle avec le zinc et non avec l'aluminium (Yuan et al., 2019). Yuan et al., ont démontré qu'un ajout de Zr dans un alliage Mg-Zn-Zr favorise la formation d'intermétalliques Zn-Zr, à des températures probablement plus élevées que pour la formation de particules d'Al<sub>3</sub>Zr. Par conséquent, la quantité d'Al<sub>3</sub>Zr qui peut potentiellement se former est inférieure dans l'alliage liquide 7075+YSZ (par rapport à l'alliage 6061+YSZ). Des analyses EDS au TEM seraient nécessaires pour confirmer ou réfuter cette hypothèse.

### 4.4.5 Conclusion

Pour conclure sur cette partie, l'ajout d'YSZ pour la résolution du phénomène de fissuration à chaud s'est montré adaptable à une autre série fissurante que le 6061. De légères différences sont à mentionner, qui nécessiteraient sans doute une plus grande quantité d'analyses et des observations au TEM pour mieux les appréhender. Cependant les similarités observées permettent de penser que les mécanismes de raffinement sont très proches et principalement liés à la teneur en Zr dans l'alliage. Il est intéressant de mentionner que des essais avec une épaisseur de couche plus importante (50 $\mu$ m) ont démontré l'absence de fissures mais des problèmes de densification liés aux éjections. Ce phénomène, déjà observé avec le 6061, a été plus largement présenté au chapitre 3.

## 4.5 Synthèse du chapitre

L'étude de l'ajout de particules de chimie et taille différentes apporte des résultats complémentaires pour la compréhension des mécanismes physico-chimiques engagés dans le processus de raffinement des alliages d'aluminium en LPB-F. Les résultats permettent également de confirmer différentes hypothèses émises au chapitre précédent. Les principales conclusions sont :

- L'yttrium ne joue aucun rôle majeur dans le raffinement observé dans le chapitre 3 avec l'YSZ. L'ajout d'yttrine permet de réduire la taille des grains colonnaires, cependant, aucun liseré de grains équiaxes en fond de piscine de fusion n'est observé. Par conséquent, la densité de fissures diminue avec la quantité d' $Y_2O_3$  mais n'est jamais nulle.
- Les autres particules d'ajout contenant du Zr, ie le  $ZrO_2$  et le  $ZrSi_2$  ont, à teneur équivalente en Zr dans l'alliage solidifié, montré des résultats comparables à ceux obtenus avec l'YSZ dans le chapitre précédent. Plus précisément, les mêmes comportements sont observés pour la densité de fissures, la microstructure duplex induite et les tailles de grain associées. Tous ces résultats étayent l'hypothèse selon laquelle le paramètre clé gouvernant le niveau de raffinement est l'élément zirconium. De plus, l'oxygène apporté par l'YSZ ou le  $ZrO_2$  ne semble pas limitant pour la précipitation des spinelles, particules primordiales pour la germination des  $Al_3Zr$ . Les autres sources possibles sont l'O natif dans les poudres d'aluminium ou la teneur résiduelle en  $O_2$  dans la chambre de fabrication ( $\approx 100$ ppm).
- L'étude de l'influence de la taille des particules de  $ZrO_2$  confirme deux autres hypothèses majeures. Tout d'abord, les particules d'YSZ/ $ZrO_2$  ne sont pas stables sous le passage laser et dans la limite étudiée leur taille n'impacte pas la cinétique de réaction. En effet, la densité de fissures, la microstructure duplex induite et les tailles de grain associées sont similaires pour les trois tailles testées (20nm/80nm/4.5 $\mu$ m). La nature de cette transformation chimique (fusion, dissolution, réaction en phase solide) sera discutée au chapitre suivant. Aussi, point très important, les bons résultats observés avec l'ajout de particules de taille micronique témoignent de l'homogénéité chimique du bain liquide, elle-même associée à l'existence d'un brassage convectif intense.
- Enfin, la solution développée dans le chapitre 3 est transférable à une autre série d'alliage d'aluminium fissurante : le 7075. Des échantillons sans fissures sont imprimés quand l'ajout de particules YSZ 60nm dépasse 2.5% vol. A noter que la quantité critique d'ajout nécessaire à la suppression des fissures n'est pas strictement identique au 6061, signe d'un éventuel effet des éléments d'addition sur la solution proposée au chapitre 3. Néanmoins il est probable que dans ses grands lignes la méthode développée soit transférable à d'autres séries d'alliages.

## 4.6 Références bibliographiques

- Griffiths, S., Rossell, M.D., Croteau, J., Vo, N.Q., Dunand, D.C., Leinenbach, C., 2018. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al-Mg-Zr alloy. *Mater. Charact.* 143, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.033>
- Kochubey, 2005. Effect of Ti, Hf and Zr additions and impurity elements on the oxidation limited lifetime of thick- and thin-walled FeCrAlY-components.
- Lim, Ying Pio, 2015. Effect of Yttrium on the Microstructure of Gravity Die Cast.pdf. *Proc. World Congr. Mech. Chem. Mater. Eng.*
- Mair, Philipp, Goettgens, Valerie Sue, Rainer, Tobias, Weinberger, Nikolaus, Letofsky-Papst, Ilse, Mitsche, Stefan, Leichtfried, Gerhard, 2021. Laser powder bed fusion of nano-CaB<sub>6</sub> decorated 2024 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 863, 158714. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158714>
- Montero-Sistiaga, Maria L., Mertens, Raya, Vrancken, Bey, Wang, Xiebin, Van Hooreweder, Brecht, Kruth, Jean-Pierre, Van Humbeeck, Jan, 2016. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting. *J. Mater. Process. Technol.* 238, 437–445.
- Nes, E., 1972. Precipitation of the metastable cubic Al<sub>3</sub>Zr phase in subperitectic Al-Zr alloys. *ACTA Metall.*
- Tissot, Nicolas, 2018. Amélioration du procédé LBM par nanostructuration de poudres d'aluminium.
- Vasiliev, A.L., Aindow, M., Blackburn, M.J., Watson, T.J., 2004. Phase stability and microstructure in devitrified Al-rich Al-Y-Ni alloys. *Intermetallics* 12, 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2003.11.007>
- Wang, Feng, Qiu, Dong, Liu, Zhi-lin, Taylor, John, Easton, Mark, Zhang, Ming-xing, 2014. Crystallographic study of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Nb as grain refiners for Al alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24, 2034–2040.
- Yuan, Ye, Huang, Yuan, Wei, Qiang, 2019. Effects of Zr Addition on Thermodynamic and Kinetic Properties of Liquid Mg-6Zn-xZr Alloys. *Metals* 9, 607. <https://doi.org/10.3390/met9050607>
- Zhao, H., Debroy, T., 2001. Weld metal composition change during conduction mode laser welding of aluminum alloy 5182. *Metall. Mater. Trans. B* 32, 163–172.

# Chapitre 5

## Mécanismes physico- chimiques mis en jeu

<b>5.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>145</b>
<b>5.2</b>	<b>Devenir des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub> .....</b>	<b>146</b>
5.2.1	Devenir spatial des particules d'YSZ/ZrO <sub>2</sub> .....	146
5.2.2	Devenir chimique des particules d'YSZ/ZrO <sub>2</sub> .....	146
5.2.2.1	Fusion des particules d'YSZ .....	146
5.2.2.2	Réaction de surface .....	147
5.2.2.3	Dissolution .....	147
5.2.3	Répartition chimique et spatiale des éléments libérés .....	148
<b>5.3</b>	<b>Modèle de germination.....</b>	<b>149</b>
5.3.1	Rappel des équations de base.....	149
5.3.1.1	Taux de germination en régime stationnaire .....	149
a)	Barrière énergétique de germination.....	149
b)	Pré-facteur .....	150
5.3.1.2	Taux de germination en régime transitoire.....	150
5.3.1.3	Du taux de germination à la formation de noyaux stables.....	151
5.3.2	Adaptation du modèle à notre environnement.....	151
5.3.2.1	Paramètres thermo-physiques.....	152
5.3.2.2	Temps et volume disponibles pour la germination .....	154
5.3.2.3	Produit Jv et condition de germination en L-PBF .....	155
<b>5.4</b>	<b>Transition microstructurales (CET et ECT).....</b>	<b>157</b>
5.4.1	Considérations théoriques.....	157
5.4.1.1	Croissance colonnaire attendue (fonderie) .....	157
5.4.1.2	Conditions pour une croissance équiaxe.....	157
5.4.2	Germination de particules d'Al <sub>3</sub> Zr.....	158
5.4.3	L-PBF et zone cinétiquement surfondue en avant de l'interface liquide/solide.....	160
5.4.4	Cinétique de croissance de l' $\alpha_{Al}$ .....	161
5.4.5	Retour de la croissance colonnaire.....	163
<b>5.5</b>	<b>Sensibilité des paramètres utilisés .....</b>	<b>164</b>
5.5.1	Sensibilité des paramètres de germination.....	164
5.5.1.1	Energie d'interface / Angle de mouillage .....	164
5.5.1.2	Enthalpie de fusion .....	164
5.5.1.3	Diffusivité / viscosité considérées pour les calculs.....	165
5.5.1.4	Densité de sites de germination.....	166
5.5.2	Sensibilité des choix du modèle de germination et des paramètres procédé.....	166
5.5.3	Résumé du modèle et comparaison avec la littérature .....	168
<b>5.6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>170</b>
<b>5.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>172</b>

## 5.1 Introduction

Les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres 3 et 4 ont permis de montrer qu'il était possible de résoudre le phénomène de fissuration à chaud. Plus précisément, des chimies différentes mais contenant du Zr ont montré des comportements similaires. Egalement, la taille des particules d'ajout ( $<4.5\mu\text{m}$ ) ne semble pas jouer sur la microstructure induite. Les microstructures duplex rencontrées s'expliquent par une variation de densité de germes d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  dans la profondeur des bains. En effet, aucun germe n'est présent dans les parties colonnaires. Cette variation est bien connue de la littérature, que ce soit avec l'ajout de Zr ou de Sc (Aboulkhair et al., 2019, p. 33; Griffiths et al., 2018; Jia et al., 2019a, 2019b; Martin et al., 2017; Opprecht et al., 2020; Spierings et al., 2018, 2017). L'explication de cette transition colonnaire/équiaxe, ainsi que celle de la transition inverse à l'abord du sommet de la piscine, est l'objet de ce chapitre.

Certains auteurs proposent divers scénarios, la plupart basés sur l'évolution des conditions thermiques dans la profondeur de la piscine de fusion. Spierings et al., 2017, suggèrent que la largeur de la bande équiaxe correspond à l'isotherme de dissolution des particules  $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ . Au-delà de  $800^\circ\text{C}$  (ie en allant vers le centre de la piscine de fusion), les germes se dissolvent et ne permettent pas le raffinement de  $\alpha_{\text{Al}}$ . Griffiths et al., 2018, corrélient l'évolution de la densité de germes avec le piégeage du Zr en solution solide suite à l'augmentation de la vitesse de solidification en direction du haut de la piscine. L'objectif de la présente partie est de proposer un modèle physico-chimique permettant d'expliquer les transitions colonnaire / équiaxe (CET) et équiaxe / colonnaire (ECT). Pour ce faire, nous allons :

- Tout d'abord discuter du devenir des particules d'YSZ/ $\text{ZrO}_2$  sous le passage du laser afin de connaître la répartition chimique des espèces dans le bain avant le refroidissement et la solidification de l'alliage.
- Rappeler les bases des modèles classiques de germination avec un focus sur leur adaptation à la L-PBF.
- Investiguer la transition colonnaire-équiaxe apparaissant au fond des piscines de fusion, au travers de la germination d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  puis de la croissance d' $\alpha_{\text{Al}}$ , étapes nécessaires à l'apparition d'une croissance équiaxe.
- Utiliser le modèle pour rendre compte de la transition équiaxe-colonnaire observée en remontant vers le haut de la piscine de fusion, à différentes localisations suivant la teneur d'ajout en Zr.
- Enfin, discuter la sensibilité des divers paramètres choisis, que ce soit les constantes thermo-physiques, les conditions thermiques rencontrées en L-PBF ou encore le choix des hypothèses du modèle.



## 5.2 Devenir des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>

Cette partie discute du devenir spatial (ie la position dans la piscine) et chimique des particules d'ajout lors du passage du laser.

### 5.2.1 Devenir spatial des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>

La question d'une possible sédimentation des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub> en fond de bain liquide peut être une explication plausible de la présence de la bande équiaxe en fond de piscine. Pour cela l'équation de Stokes permet de calculer la vitesse ultime de chute d'une sphère de rayon R dans un liquide de viscosité  $\eta$ .

$$v_{sedimentation} = \left(\frac{2}{9}\right) \times \frac{\Delta\rho \times g \times R^2}{\eta} \quad \text{Eq. 5-1}$$

En prenant une différence de densité ( $\Delta\rho$ ) de 3000kg/m<sup>3</sup> entre l'YSZ/ZrO<sub>2</sub> et l'aluminium liquide, un rayon de 30nm de la particule, et une viscosité liquide pour l'aluminium de 1.38mPa.s (Dinsdale and Quested, 2004), la vitesse de chute d'une particule d'YSZ de diamètre 60nm dans de l'aluminium liquide est d'environ 4x10<sup>-9</sup>m/s, soit plusieurs ordres de grandeur en dessous de la vitesse de convection dans le bain liquide, pour sa part probablement de l'ordre du m/s. Elle passe à 10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>/s pour les particules de ZrO<sub>2</sub> de 4.5 $\mu$ m.

### 5.2.2 Devenir chimique des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>

Pour commencer, il est important de rappeler que les résultats TEM et DRX s'accordent sur un point : aucune trace évidente des particules d'YSZ n'a été retrouvée, que ce soit dans les parties colonnaires ou équiaxes. La plupart des particules d'YSZ n'ont, semble-t-il, pas survécu au passage laser. Plusieurs hypothèses sont envisageables : fusion (les particules YSZ/ZrO<sub>2</sub> passent à l'état liquide), dissolution (les particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub> se dissolvent par réaction avec l'aluminium liquide ou d'autres éléments d'additions) ou réaction de surface.

#### 5.2.2.1 Fusion des particules d'YSZ

La température maximale du bain liquide en L-PBF est difficile à estimer. Sous le laser, elle est probablement très élevée. Néanmoins, il peut être assumé que chaque point d'une piscine de fusion ne voit pas une température supérieure à 3000K ( $T_f$  d'YSZ). Cela posé, on pourrait *a priori* invoquer un effet de taille sur la température de fusion d'une particule (effet Gibbs Thomson, évoqué au chapitre 1, partie 1.3 figure 1-18)). La Figure 5-1 présente l'influence du diamètre d'une particule d'YSZ sur sa température de fusion (calculée à partir de Jacome et al., 2013, et Kurz and Fisher, 1992).

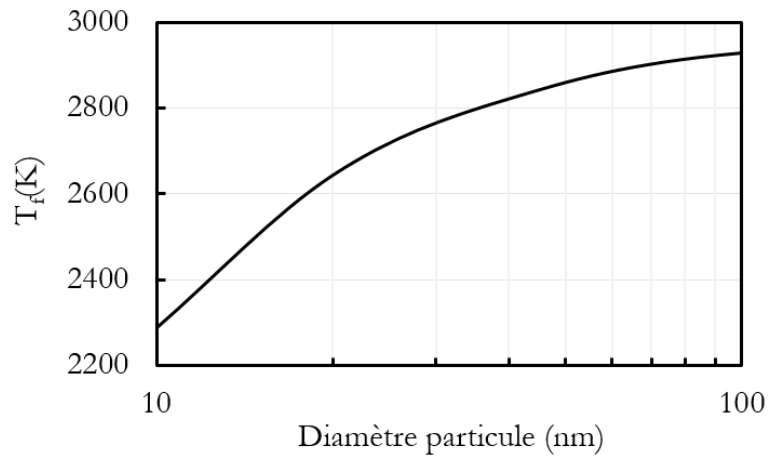
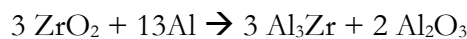


Figure 5-1 : Température de fusion en fonction du diamètre de la particule.

Un effet significatif de la température de fusion n'apparaît qu'en dessous de 40nm. Par conséquent, comme les particules d'YSZ ont un diamètre d'environ 60nm, l'hypothèse de leur fusion dans l'ensemble du bain semble peu probable.

### 5.2.2.2 Réaction de surface

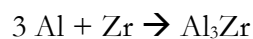
Une réaction de surface lors de la chauffe est également envisageable au niveau des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>. Plus précisément, une réduction de la zircone en Al<sub>3</sub>Zr pourrait expliquer la présence de ces particules dans les zones équiaxes :



Cette réaction est par exemple observée lors de l'aluminothermie entre l'aluminium et la zircone. Cependant, aucune structure de type cœur-coquille (cœur en ZrO<sub>2</sub> et coquille en Al<sub>3</sub>Zr) n'a été retrouvée pour les ajouts testés. Aucune analyse TEM n'ayant été réalisée sur les particules microniques, la possibilité ne peut être exclue *a priori*, mais la cohérence des résultats en termes de microstructure n'incite pas à le penser. De plus, la taille des précipités Al<sub>3</sub>Zr observés au TEM, environ 100nm, ne correspond ni à la taille initiale des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>, ni à leur forme.

### 5.2.2.3 Dissolution

Indépendamment d'une possible réaction de surface ayant lieu à la chauffe, il est évident, à la vue des analyses TEM, que du Zr est disponible lors du refroidissement pour la précipitation de particules d'Al<sub>3</sub>Zr. Il se recombine avec l'aluminium selon la réaction :



Dans ce scénario qui apparaît comme le plus probable, les particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub> sont dissoutes au cours de la chauffe et libèrent du zirconium pour la précipitation de la phase Al<sub>3</sub>Zr au refroidissement.

En accord avec ces résultats expérimentaux, la phase Al<sub>3</sub>Zr semble germer sur un oxyde Al/Mg (spinelles). Parmi tous les éléments d'addition, le magnésium est le plus réducteur. Cet élément va donc être capable de capter l'oxygène provenant des particules d'ajout (dans le cas d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>), de la poudre d'aluminium (éventuelle couche d'oxyde ou présence native dans la poudre) ou de l'oxygène présent dans la chambre de fabrication. Par ailleurs, le paramètre de maille de certains spinelles (comme MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Spierings et al., 2017) étant proche de celui d'Al<sub>3</sub>Zr (Shou-Yong et al., 2000), la barrière énergétique de germination peut être supposée comme très faible.

Pour résumer, le scénario retenu est celui d'une dissolution des particules d'YSZ/ZrO<sub>2</sub>, et d'une association du Zr libéré avec l'aluminium pour précipiter de manière hétérogène sur des spinelles, les particules Al<sub>3</sub>Zr, servant de germes pour la matrice aluminium ( $\alpha_{Al}$ ).

### 5.2.3 Répartition chimique et spatiale des éléments libérés

La répartition du Zr dans le bain liquide est à apprécier vis-à-vis des mécanismes de diffusion. L'échelle de temps nécessaire pour homogénéiser par diffusion sur une distance  $d$ , peut être exprimée par  $d^2/D$ , avec  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce considérée. En prenant  $d = 100 \mu\text{m}$  et une valeur typique  $D = 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$  elle serait de l'ordre de la seconde, et donc très supérieure à la durée de vie du bain. Sous cette hypothèse la présence de gradients de composition dans le bain ne pourrait être exclue. Cependant ce problème d'homogénéité doit également s'apprécier avec la convection. Pour cela, le nombre de Péclet permet de quantifier le transport de masse, défini comme :

$$Pe = \frac{v_{convection} \times \text{profondeur de la piscine de fusion}}{D_s} \quad \text{Eq. 5-2}$$

En considérant une même valeur typique  $D=10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ , une vitesse de convection de l'ordre du m/s (compatible avec une force motrice liée aux gradients de pression ou à l'effet Marangoni), et une profondeur de  $50\mu\text{m}$ , l'ordre de grandeur du nombre de Péclet est  $5 \times 10^3$ . Cette valeur, largement supérieure à 1, justifie une répartition homogène du Zr dans le bain liquide.

Pour conclure sur cette partie, les particules d'YSZ sont tout d'abord réparties de manière homogène dans la piscine de fusion, de par leur bonne accroche sur les poudres. Elles se dissolvent et le Zr libéré est lui, grâce principalement à la forte convection dans le bain, disponible partout dans la piscine pour la précipitation des germes Al<sub>3</sub>Zr. Par conséquent, le fait d'observer une structure colonnaire en haut de la piscine ne peut pas être expliqué par un manque local de Zr. Par extrapolation, il paraît justifié de proposer des conclusions similaires pour l'ajout de ZrSi<sub>2</sub>, même si dans ce cas la température de fusion beaucoup plus faible (1620°C) ne rend pas nécessaire une réaction de dissolution (leur fusion est peut-être plus probable).

## 5.3 Modèle de germination

L'hypothèse émanant de la précédente partie est la répartition homogène dans le bain fondu du Zr, élément clé pour la germination des phases  $Al_3Zr$ . Afin d'étudier l'influence des conditions thermiques sur la germination de ces particules, les équations des modèles classiques sont rappelées. Puis les constantes thermo-physiques ainsi que les autres données d'entrée du modèle et son interprétation seront détaillées. Pour certaines, une adaptation à notre environnement expérimental est nécessaire. Pour rappel, il est considéré ici que la formation des spinelles utiles à la précipitation des germes n'est pas limitante. Elle ne sera pas étudiée ici.

A noter que toutes les équations utiles et les étapes de calcul associées sont détaillées en Annexe 1.

### 5.3.1 Rappel des équations de base

Dans les systèmes métalliques, la formation d'une particule solide, ou germe, susceptible de croître dans un environnement liquide surfondu est largement étudiée depuis les travaux pionniers de D. Turnbull and J. C. Fisher, 1949. Ces études, valables pour les éléments purs, se sont ensuite développées autour des alliages (Klein and Herlach, 2013; Liu et al., 2009; Shao and Tsakirooulos, 1994; Thompson and Spaepen, 1983), de l'effet des transitoires (Deschamps and Brechet, 1999; Kashchiev, 1969; Kelton and Greer, 1986; Shao and Tsakirooulos, 1994), et des diverses modélisations numériques, que ce soit par la méthode Monte Carlo (Clouet et al., 2004) ou par dynamique moléculaire (Orihara et al., 2020).

La surfusion est le paramètre clé gouvernant l'étape de germination. Elle correspond à la différence de température entre le liquidus de l'alliage considéré,  $T_l$ , et la température locale,  $T$ . L'apport énergétique associé à la surfusion compense le surcoût lié à la création de l'interface solide/liquide lors de la formation du germe. Au vu des résultats expérimentaux (TEM), seule la germination hétérogène (*i.e.* sur une phase solide existante dans le liquide) est considérée.

#### 5.3.1.1 Taux de germination en régime stationnaire

Pour devenir un germe, un cluster (ou regroupement d'embryons cristallins) doit dépasser un rayon critique associé à la barrière énergétique d'activation  $\Delta G^*$ . Dans sa forme conventionnelle, le taux de germination hétérogène en régime stationnaire ( $J_s$ ) par unité de temps et de volume s'exprime comme le produit d'un pré-facteur  $A$  et de l'exponentielle de la barrière énergétique normalisée :

$$J_s = A \times \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \times T}\right) \quad \text{Eq. 5-3}$$

Avec  $k$  la constante de Boltzmann.

#### a) Barrière énergétique de germination

Pour la germination hétérogène, la barrière énergétique critique s'exprime comme (Kurz and Fisher, 1992):

$$\Delta G^* = \frac{16 \times \pi}{3} \times \frac{\sigma^3 \times T^2}{(T - T_l)^2 \times \Delta H_f^2} \times f(\theta) \quad \text{Eq. 5-4}$$

Avec  $\sigma$  l'énergie d'interface solide/liquide de la phase en cours de germination et  $\theta$  l'angle de mouillage entre le germe et son substrat solide. La fonction  $f(\theta)$ , associée à la germination hétérogène, reflète la réduction du coût énergétique de création d'interface. En effet, de par la proximité cristallographique

(notamment) entre le germe et son substrat solide, l'énergie d'interface associée est très faible. Le coût énergétique de l'interface liquide-solide à créer se voit alors réduit.  $\Delta H_f$  correspond à l'enthalpie de fusion de la phase germinante. A cette barrière énergétique correspond un rayon critique  $r^*$  pour le germe.

### b) Pré-facteur

Le pré-facteur du taux de germination ( $A$ ) dépend principalement de la densité de sites disponibles pour la germination hétérogène, et de la facilité d'ajout d'une unité structurale au cluster critique. Cette dernière étape est notamment gouvernée par la diffusivité en phase liquide. La formule suivante (Appolaire et al., 2005; Deschamps and Brechet, 1999; Shao and Tsakirooulos, 1994) est utilisée pour l'expression de  $A$  :

$$A = N_0 \times Z \times \beta^* \quad \text{Eq. 5-5}$$

Avec  $N_0$  le nombre de sites disponibles pour la formation du germe.  $Z$  est le facteur de Zeldovich et  $\beta^*$  le facteur de fréquence. Ce paramètre se définit comme :

$$\beta^* = \frac{D}{a^2} \times 2\pi \times r^{*2} \times x_{l,eff} \times \frac{(1-\cos(\theta))}{a^2} \quad \text{Eq. 5-6}$$

Avec  $a$  une distance interatomique caractéristique, et  $D$  le coefficient de diffusivité dans la phase liquide.  $2\pi \times r^{*2} \times (1-\cos(\theta))/a^2$  représente le nombre de sites disponibles pour l'attachement des atomes,  $D/a^2$  la fréquence de succès des sauts atomiques et  $x_{l,eff}$  la fraction molaire d'unités structurales disponibles dans l'état liquide proche de l'interface. Dans une approche qui se veut centrée sur les mécanismes, les éventuelles différences de distances interatomiques dans l'état liquide et solide ne sont pas prises en compte et la distance  $a$  se calcule comme Shao and Tsakirooulos, 1994:

$$a = \left( \frac{W_m}{N_A \times \rho} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 5-7}$$

Avec  $W_m$  le poids molaire d'une mole de la phase considérée,  $\rho$  sa masse volumique et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Le préfacteur du taux de germination en régime stationnaire peut alors s'exprimer comme :

$$A = N_0 \times \frac{D}{a} \times x_{l,eff} \times (1-\cos(\theta)) \times \sqrt{\frac{\sigma}{k \times T \times f(\theta)}} \quad \text{Eq. 5-8}$$

#### 5.3.1.2 Taux de germination en régime transitoire

Le taux de germination en régime stationnaire suppose qu'une distribution de clusters de taille critique en équilibre thermodynamique dans le liquide est établie (Kurz and Fisher, 1992). Cependant, pour des conditions de solidification très rapides, cet état peut ne plus être atteint (Kashchiev, 1969; Kelton and Greer, 1986; Shao and Tsakirooulos, 1994). Le taux de germination doit alors prendre en compte un terme transitoire (Appolaire et al., 2005; Bréchet et al., 2013; Shao and Tsakirooulos, 1994):

$$J = J_s \times \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad \text{Eq. 5-9}$$

Avec  $\tau$  le temps d'incubation nécessaire à la formation des clusters, et  $t$  le temps disponible pour l'étape de germination. Quand  $t \gg \tau$  le taux de germination est égal à celui du régime stationnaire. A contrario, si  $t < \tau$ , le taux de germination est alors fortement réduit.

Le taux d'incubation se définit comme (Shao and Tsakirooulos, 1994):

$$\tau = \frac{16 \times k \times f(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \times \frac{1}{a^2 \times x_{l,eff}} \times \frac{\sigma \times T}{D \times \Delta G_v} \quad \text{Eq. 5-10}$$

Avec  $\Delta G_v$  l'enthalpie de fusion de la phase germinante déduite avec la chaleur latente ( $\Delta H_f$ ).

### 5.3.1.3 Du taux de germination à la formation de noyaux stables

Pour rappel, le taux de germination s'exprime par unité de temps et de volume. Afin de confronter cette donnée à la réalité expérimentale, il est nécessaire de multiplier ce taux par le volume dans lequel la germination peut se produire (V), et le temps disponible pour cette étape (t).

Certains travaux considèrent la condition  $JVt=1$  comme suffisante pour effectivement germiner dans la zone surfondue (Klein and Herlach, 2013; Perepezko, 1984; Vinet et al., 2002; Zhang and Tsukamoto, 1999), d'autres choisissent  $JVt=100$  (Hirth, 1978). Cependant, il s'agit de configurations où le volume liquide est relativement important et où les cinétiques de refroidissement sont souvent lentes. Une adaptation de ce paramètre aux conditions particulières du procédé L-PBF est nécessaire.

Le temps disponible pour la germination est souvent déduit de la surfusion ( $T_l - T$ ) et de la vitesse de refroidissement (Klein and Herlach, 2013). Notre choix, par la suite justifié, est basé sur l'utilisation de distributions expérimentales des événements de germination, ainsi que sur une vitesse de refroidissement issue de modélisations.

Les principales équations utiles pour le calcul du taux de germination ont été présentées. Cependant, de nombreux paramètres doivent être déduits des résultats expérimentaux, certaines équations devant également être adaptées au procédé L-PBF.

## 5.3.2 Adaptation du modèle à notre environnement

Les études qui suivent sont basées sur trois cas, correspondant aux trois quantités d'ajout de Zr (0.6wt%, 1.2wt% et 2.4wt%), avec les microstructures associées et rappelées dans la Figure 5-2. A noter que les quantités de Zr correspondantes aux additions de  $ZrO_2/YSZ$  sont déduites de mesures ICP sur des cubes imprimés.

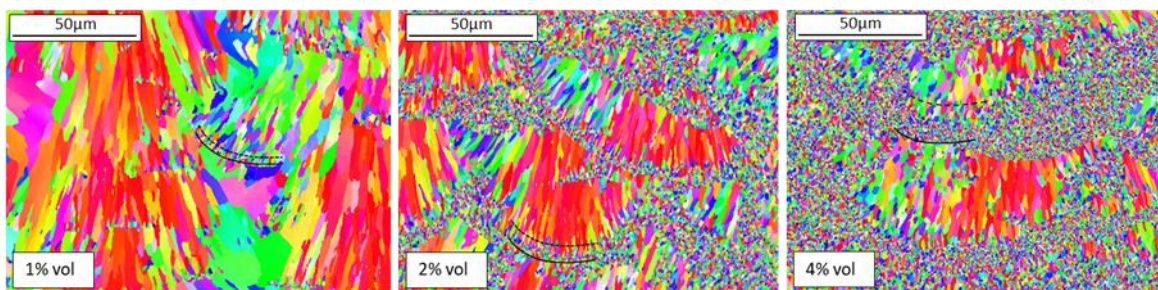


Figure 5-2 : Evolution de la largeur de la bande équiaxe en fonction de la quantité de Zr (EBSD projetés selon Z).

### 5.3.2.1 Paramètres thermo-physiques

a) Température de liquidus  $T_l$

Le diagramme binaire Al-Zr est considéré pour déterminer la surfusion de germination ( $T_l - T$ ) associée aux trois quantités d'ajout en Zr. Par conséquent, l'effet des éléments d'addition de l'alliage 6061 est négligé pour la modélisation de la germination des particules d' $Al_3Zr$ . Cette hypothèse reste probablement pertinente d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, nous verrons que d'un point de vue cinétique (transport d'espèce) les éléments d'addition peuvent grandement influencer la germination. La température du liquidus est relevée sur la binaire Al-Zr. Elle varie de  $T_l = 1105K$  à  $T_l = 1301K$  pour des concentrations massiques respectives de 0.6% et 2.4% Zr.

b) Energie d'interface  $\sigma$

La mesure expérimentale de l'énergie d'interface est particulièrement délicate. Les données sur les intermétalliques sont rares. Ainsi, de nombreuses corrélations sont données dans la littérature (Thompson and Spaepen, 1983) :

$$\sigma = \alpha \times \frac{\Delta S_f \times T}{(N_a \times V_m^2)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{Eq. 5-11}$$

Avec  $V_m$  le volume molaire et  $\Delta S_f$  l'entropie de fusion de la particule germinante. Cette dernière grandeur est déduite de l'enthalpie de fusion, prise égale à  $1.27 \times 10^9 J/m^3$  pour l' $Al_3Zr$  (Kahveci et al., 2019).

Diverses valeurs sont proposées dans la littérature pour le paramètre  $\alpha$  :

- Klein and Herlach, 2013, le définissent comme le rapport de l'entropie de fusion sur la constante des gaz parfaits. Cette formule porte l'énergie d'interface à  $0.9 J/m^2$  pour l' $Al_3Zr$ .
- Liu et al., 2009, relie ce paramètre à un facteur de nature cristallographique, 0.86 pour la structure FCC. L'énergie d'interface d' $Al_3Zr$  vaut alors  $0.22 J/m^2$ .

Une autre expression proposée par Turnbull et utilisée par Orihara et al., 2020 s'écrit :

$$\sigma = \alpha \times \Delta H_f \times \rho_n^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 5-12}$$

Avec  $\rho_n$  la densité atomique des cristaux (atomes/ $m^3$ ) et  $\alpha$  le coefficient de Turnbull, pris égal à 0.55 pour les structures FCC. Une énergie d'interface de  $0.29 J/m^2$  est obtenue avec cette formule pour la phase  $Al_3Zr$ .

Ainsi, toutes ces valeurs sont fortement dispersées, alors qu'il s'agit d'un paramètre important, intervenant au cube dans l'exponentielle du taux de germination. De plus, les valeurs présentées prévalent pour le cas où  $Al_3Zr$  est en contact avec son propre liquide. Pour les trois cas étudiés dans ce chapitre, la phase solide est en contact avec un liquide contenant majoritairement de l'aluminium.

L' $Al_3Zr$  étant connu comme un excellent germinant pour l' $\alpha_{Al}$ , l'énergie d'interface entre l' $Al_3Zr$  solide et l' $\alpha_{Al}$  solide est supposée très faible. Il apparaît alors justifié de considérer l'énergie d'interface entre l'aluminium liquide et solide. Pour celle-ci, des valeurs comprises entre  $0.158 J/m^2$  (Eustathopoulos et al., 1976) et  $0.093 J/m^2$  (Turnbull, 1950) sont proposées. Dans la pratique et de par la grande disparité de ces diverses valeurs,  $\sigma$  sera traité comme un paramètre que nous nous autoriserons à faire varier dans une gamme raisonnable. Une analyse sur sa sensibilité sera conduite en partie 5.5.1.1.

c) Angle de mouillage  $\theta$ 

L'angle de mouillage  $\theta$  est dans un premier temps considéré comme un paramètre fixe. Toutes les analyses TEM réalisées dans les parties équiaxes ont montré que l'angle de mouillage entre la phase carrée  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et le spinelle le plus proche (oxyde  $\text{Al}/\text{Mg}$ ) était proche de  $90^\circ$ .

d) Nombre de sites disponibles  $N_0$ 

Le nombre de sites de germination disponibles est évalué à partir d'une analyse TEM-EDS (cf Figure 5-3 dans la partie encadrée en vert, intérieur d'un grain colonnaire). Ce nombre est supposé constant dans toute la hauteur de la piscine de fusion grâce à l'excellente convection déjà justifiée. Environ 3 sites par  $\mu\text{m}^2$  sont mesurés (9 spinelles dans la zone en vert), soit 6 par  $\mu\text{m}^3$ . Puis la surface de ces particules considérées sphériques et de diamètre 50nm est divisée par la surface d'un site prise comme égale au carré de la distance interatomique d'un  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Cette distance interatomique est de nouveau calculée à partir de l'Eq. 5-7 (Shao and Tsakirooulos, 1994).

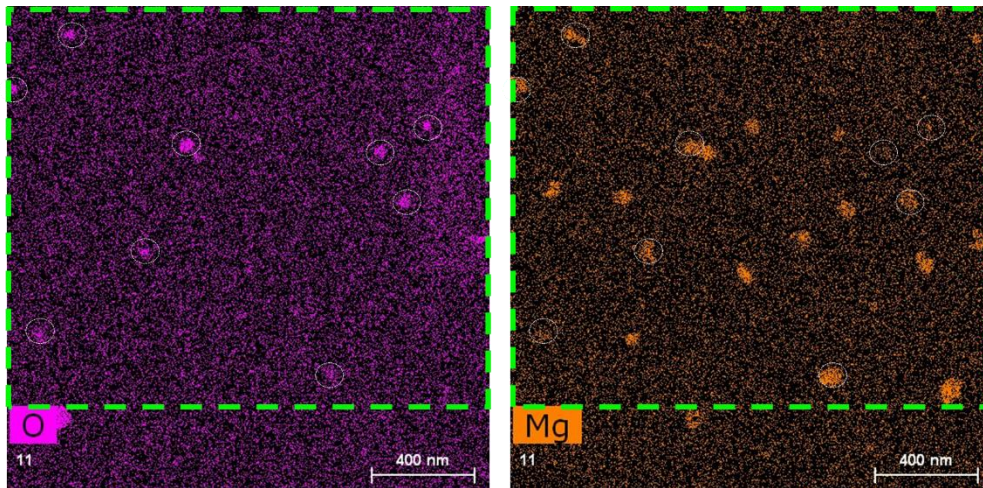


Figure 5-3 : STEM-EDS des éléments O et Mg dans un grain colonnaire du mélange imprimé à 1.2wt% Zr.

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  :  $W_m=142.3\text{g/mol}$  et  $\rho=3,58\text{g/cm}^3$  soit une distance inter-atomique de 3.9Å.

Le nombre de sites disponibles par particule de spinelle est donc d'environ  $5 \times 10^4$ , soit une densité de sites de germination par unité de volume de  $3.1 \times 10^{23}\text{m}^{-3}$ . L'idée est ici de proposer une première valeur, sa sensibilité étant par la suite investiguée.

e) Quantité effective d' $\text{Al}_3\text{Zr}$   $x_{l,\text{eff}}$ 

Cette grandeur reflète la fraction molaire d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  disponible à l'interface. Pour la calculer, il est pertinent de tracer le diagramme quasi-binaire  $\text{Al}-\text{Al}_3\text{Zr}$ , à partir du diagramme binaire  $\text{Al}-\text{Zr}$ .

La première étape consiste à calculer la quantité molaire correspondante à la quantité massique de Zr ajoutée. Le point de départ est la quantité massique effectivement ajoutée de Zr. Puis la quantité correspondante d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  dans le binaire  $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$  est déduite en raisonnant sur une mole du mélange  $\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}$ . Il est alors possible de tracer l'évolution de  $x_{l,\text{eff}}$  en fonction de la température.



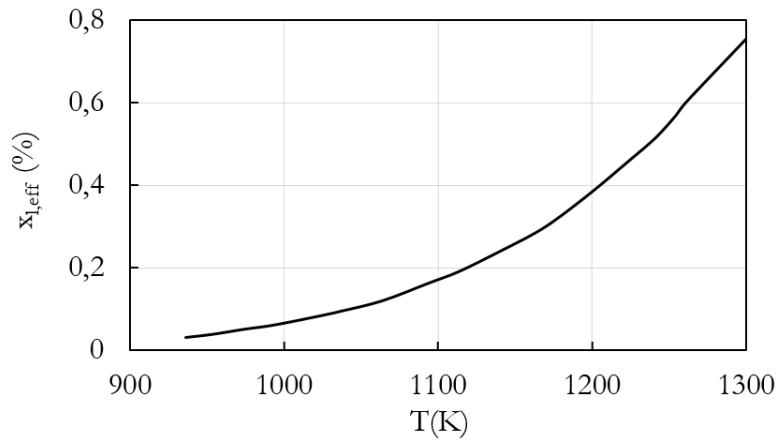


Figure 5-4 : Variation de la concentration molaire effective de la phase Al<sub>3</sub>Zr dans le quasi-binaire Al<sub>3</sub>Zr/Al en fonction de la température.

#### f) Diffusivité D/ viscosité $\eta$

Tout comme  $\sigma$ , le coefficient de diffusivité en phase liquide est un paramètre difficile à mesurer expérimentalement, surtout dans un liquide surfondu. Ainsi, pour la suite du chapitre, tout comme de nombreuses études (Kelton and Greer, 1986; Klein and Herlach, 2013; Shao and Tsakirooulos, 1994), la relation de Stokes-Einstein est utilisée:

$$\frac{\eta \times D}{T} = \frac{k}{6 \times a} \quad \text{Eq. 5-13}$$

La viscosité liquide s'exprime elle, en Pa.s selon (Thompson and Spaepen, 1983):

$$\eta = 10^{-4,3} \times \exp\left(3,34 \times \frac{T_l}{T - 0,25 \times T_l}\right) \quad \text{Eq. 5-14}$$

Comme il sera vu par la suite, le coefficient de diffusivité joue un rôle prépondérant dans les mécanismes associés à l'étape transitoire de la germination. Par conséquent, les valeurs déduites de l'Eq 5-13 seront aussi discutées par la suite.

#### 5.3.2.2 Temps et volume disponibles pour la germination

Il est expérimentalement observé que la germination se produit dans un intervalle de température donné autour d'une valeur moyenne  $T_{\text{mean}}$ , c'est-à-dire entre  $T_{\text{mean}} - \Delta T_{\sigma}/2$  et  $T_{\text{mean}} + \Delta T_{\sigma}/2$ ,  $\Delta T_{\sigma}$  représentant l'intervalle de germination, souvent compris entre 10 et 20K (Klein and Herlach, 2013; Morton et al., 1998). Le temps disponible à la germination peut être déduit de cet intervalle et de la vitesse de refroidissement  $v_r$  (Klein and Herlach, 2013).

$$t = \frac{\Delta T_{\sigma}}{v_r} \quad \text{Eq. 5-15}$$

Dans un premier temps, une valeur déduite de l'étude expérimentale de la germination dans un liquide surfondu de particules de PdZr<sub>2</sub> (Klein and Herlach, 2013) est utilisée.  $\Delta T_{\sigma}$  sera donc pris égal à 15K pour commencer (extrait de la figure 2 de Klein and Herlach, 2013).

Pour la vitesse de refroidissement, les résultats proposés par Loh et al., 2015, sont utilisés. Il s'agit d'une modélisation éléments finis prenant en compte la transition poudre à matériau solide. Additionnellement, le matériau d'étude est le même alliage 6061 que celui utilisé dans ce travail de thèse. La vitesse de

refroidissement évolue de  $10^6\text{K/s}$  au fond de la piscine de fusion à  $3 \times 10^7\text{K/s}$  en surface. A noter que ces valeurs sont comparées à celles obtenues avec le modèle de Rosenthal (solution analytique développée pour le soudage) dans l'Annexe 3.

Le deuxième paramètre à déterminer pour calculer le produit  $JVt$  est le volume de germination, défini comme :

$$V = S \times \frac{\Delta T_\sigma}{G_{th}} \quad \text{Eq. 5-16}$$

La surface correspond à la moitié arrière de l'interface liquide-solide de la piscine de fusion, ie celle où la croissance a lieu (surface d'un quart de sphère, cf Figure 5-5). L'épaisseur de cette couche de germination se calcule grâce à  $\Delta T_\sigma$  et au gradient thermique  $G_{th}$ . Ce dernier est dans un premier temps gardé constant avec la profondeur de la piscine, ce choix sera justifié par la suite. A noter que la piscine de fusion est approximée par une demi-sphère de rayon  $80\mu\text{m}$  (profondeur moyenne de la dernière piscine de fusion observée sur un cube imprimé en 3D, ie celle en top surface). Par conséquent, le volume considéré est d'environ  $3 \times 10^{-13}\text{m}^3$ .

Le Tableau 5.1 résume les valeurs initiales utilisées pour les paramètres thermo-physiques nécessaires au calcul du produit  $JVt$ .

$N_0$	3,1E+23	( $\text{m}^{-3}$ )	$V_r$	1,0E+06	(K/s)
$\theta$	$\pi/2$	rad	$G_{th}$	1,0E+06	K/m
$f(\theta)$	0,5		$\Delta T_\sigma$	15	(K)
$\Delta H_f$	1,27E+09	( $\text{J}/\text{m}^3$ )	S	7,8E-09	( $\text{m}^2$ )
$T_i$	1105	(K)	t	1,5E-05	(s)

Tableau 5.1 : Tableau récapitulant les valeurs initiales utilisées pour le modèle de germination.

### 5.3.2.3 Produit $JVt$ et condition de germination en L-PBF

La dernière étape consiste à définir la valeur  $JVt$  critique à partir de laquelle le nombre de germes permet d'effectivement bloquer la croissance colonnaire. A cette fin, le cas à 1.2wt% Zr est considéré, un ajout de 0,6%wt ne permettant pas de complètement paver l'interface. Les analyses TEM ont permis de mesurer une taille moyenne de grain équiaxe d'environ  $0.6\text{-}0.7\mu\text{m}$  (pour le cas à 1.2wt%). Conscient que ce critère devrait être adapté à chaque quantité de Zr ajoutée, une taille unique est dans un premier temps utilisée. Ainsi, un évènement dans chaque  $(0.6\mu\text{m})^3$  du volume de germination est requis pour la croissance équiaxe. Autrement dit, le nombre d'évènements doit être de  $1 \times 10^6$  dans le volume de germination. Ce critère de  $JVt$  permet de définir la température de germination et d'un point de vue pratique de fixer la valeur de l'énergie d'interface.

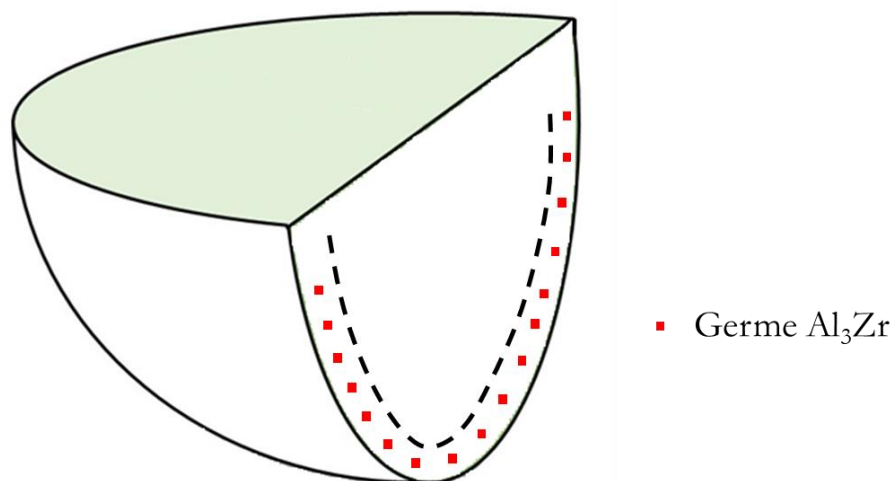


Figure 5-5 : Schéma représentant la surface à paver (1/4 de sphère, partie de la piscine de fusion en refroidissement) avec des particules germinantes et distantes du diamètre des grains équiaxes.

Une adaptation des équations de la théorie classique de germination à notre environnement expérimental a permis d'aboutir à une condition de germination avec une valeur critique pour le produit  $JVt$ . L'objectif est maintenant de vérifier si ces équations peuvent expliquer les résultats expérimentaux jusqu'alors présentés.

## 5.4 Transition microstructurales (CET et ECT)

A partir de 0.6wt% d'addition de Zr, la majorité des fonds de piscine de fusion débute par une croissance équiaxe en reprise sur des grains colonnaires. Cette première transition nécessite trois conditions détaillées en partie 5.4.1.2.

### 5.4.1 Considérations théoriques

#### 5.4.1.1 Croissance colonnaire attendue (fonderie)

Les modèles développés pour la fonderie et présentés dans le premier chapitre (Hunt, 1984, Greer et al., 2000) ne couvrent pas les conditions rencontrées lors d'une fabrication par L-PBF. Par exemple, les vitesses de solidification ainsi que les gradients thermiques diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Cela étant dit, prolonger ces modèles loin de leur ordre de grandeur d'étude reste intéressant pour appréhender le problème. En effet notre assertion est que la plupart des mécanismes physico-chimiques impliqués restent les mêmes. Les modèles existants peuvent donc être utilisés, au moins pour apporter une compréhension qualitative.

Par exemple, en prolongeant les cartes de solidification développées par HUNT avec sa très connue transition colonnaire-équiaxe, le gradient thermique rencontré en L-PBF (de l'ordre de  $10^5$ - $10^6$  K/m) favorise une croissance complètement colonnaire. Seule une forte augmentation du nombre de sites de germination permet de traverser la transition colonnaire équiaxe. Une réduction drastique du gradient thermique est la deuxième option. Pour cela, l'utilisation d'un plateau chauffant constitue une perspective, comme par ailleurs partiellement illustré dans les résultats du chapitre 3 (partie 3.5.4.1).

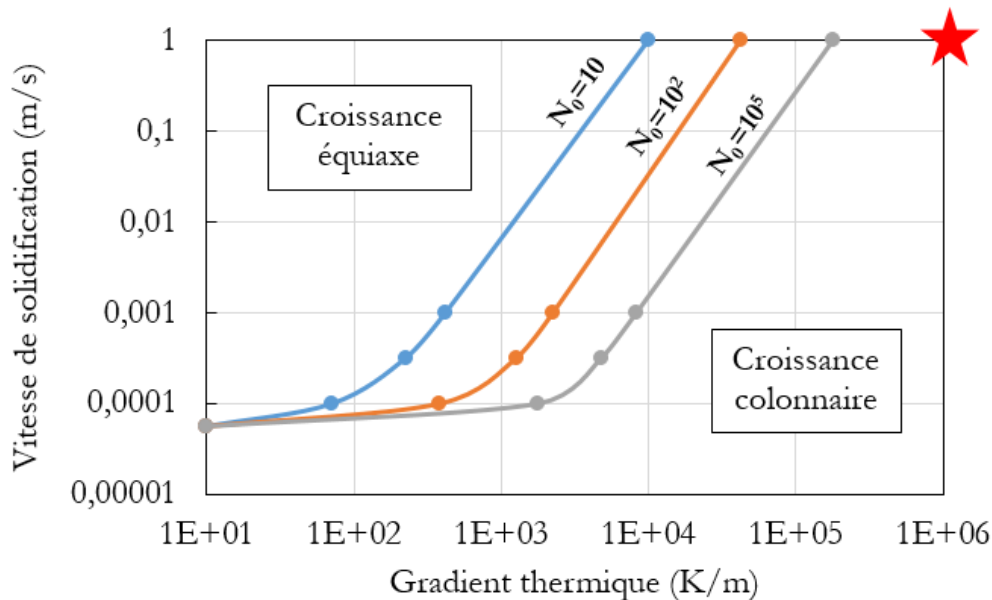


Figure 5-6 : Vitesse de solidification en fonction du gradient thermique pour un alliage Al-3wt%Cu (extrait de la figure 5 de Hunt, 1984,  $N_0$  étant en  $\text{cm}^{-3}$ ).

#### 5.4.1.2 Conditions pour une croissance équiaxe

Une croissance équiaxe requiert trois conditions résumées en Figure 5-7 et détaillées par la suite:

- La présence de germes en avant de l'interface liquide solide. Dans le présent cadre, il s'agit des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Les conditions affectant leur germination sont discutées en 5.4.2.

- La présence d'une zone surfondue (*i.e.* liquide en dessous de la température de fusion du matériau en cours de croissance) également en avant de l'interface. Son origine est discutée dans la partie 5.4.3.
- Enfin, une croissance de la matrice ( $\alpha_{Al}$  dans notre cas) sur une distance suffisante pour bloquer le front colonnaire est nécessaire. Cet aspect sera traité dans la partie 5.4.4.

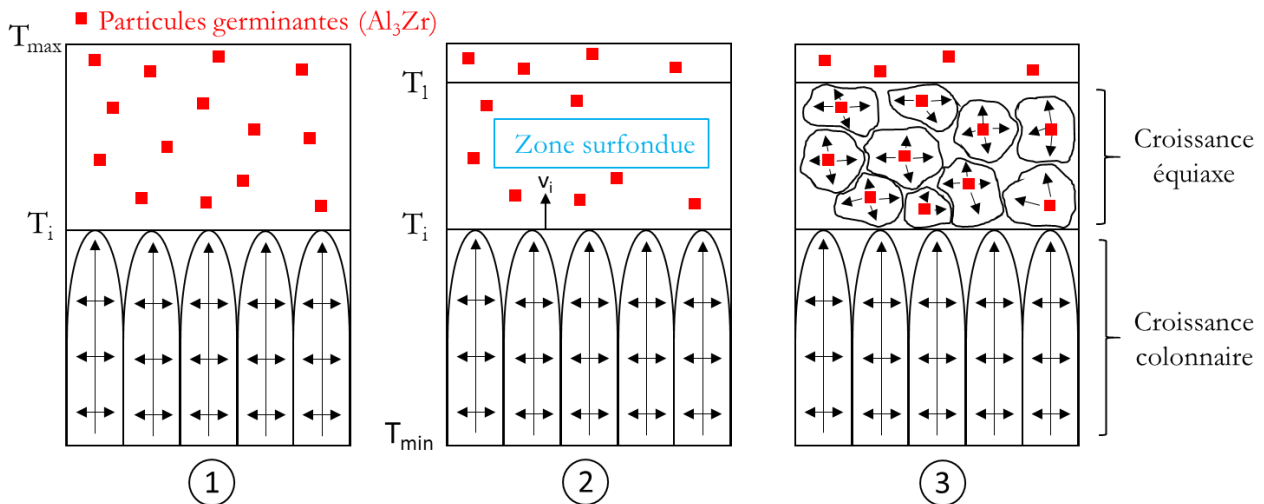


Figure 5-7 : Schéma des trois conditions nécessaires pour la croissance équiaxe (inspiré de la figure 1 de J. D. HUNT, 1984).

Pour commencer des germes  $Al_3Zr$  doivent être présents en quantité suffisante en avant de l'interface liquide-solide.

## 5.4.2 Germination de particules d' $Al_3Zr$

La vitesse de refroidissement et le gradient thermique en fond de piscine de fusion sont pris égaux à  $10^6 K/s$  et  $10^6 K/m$  (cf 5.3.2.2).

Afin de déterminer une valeur adéquate pour l'énergie d'interface, le cas à 0.6wt% de Zr est utilisé. En effet, pour cette quantité, une très fine couche de grains équiaxes est observée. Notre choix sera donc d'imposer le critère de germination introduit pour la L-PBF ( $JVt=1 \times 10^6$ ) à une température proche du liquidus de l' $Al6061$ , *i.e.* 925K (Wang et al., 2013). Pour rappel, la croissance des particules d' $Al_3Zr$  est par ce choix négligée. Cependant, cette étape n'apparaît pas comme limitante dans le processus de raffinement de l'aluminium (cf. 3.5.2.4).

La Figure 5-8 représente l'évolution du produit  $JVt$  à 925K en fonction de l'énergie d'interface. Une chute drastique du taux de germination avec l'augmentation de  $\sigma$  corrèle avec sa présence au cube dans l'exponentiel du régime stationnaire. Ainsi, pour coller à la condition  $JVt=1 \times 10^6$  à 925K, une valeur de  $\sigma \approx 96 mJ/m^2$  est nécessaire (point vert Figure 5-8). Ce résultat est très proche de celui proposé par Turnbull pour l'énergie d'interface liquide/solide de l'aluminium (Turnbull, 1950). Par ailleurs, cette proximité semble concorder avec le très bon mouillage de l'aluminium sur la phase solide  $Al_3Zr$ . En ce sens, l'énergie d'interface de l'aluminium liquide sur l' $Al_3Zr$  solide est très proche de celle de l'aluminium liquide sur l'aluminium solide, et en tous cas très inférieure à celles modélisées pour l' $Al_3Zr$ . Pour rappel, les corrélations calculées dans la partie 5.3.2.1b) sont toutes supérieures à  $0.2 J/m^2$ . De telles valeurs d'énergie d'interface rendraient impossible la germination des particules  $Al_3Zr$  et par conséquent la croissance équiaxe observée.

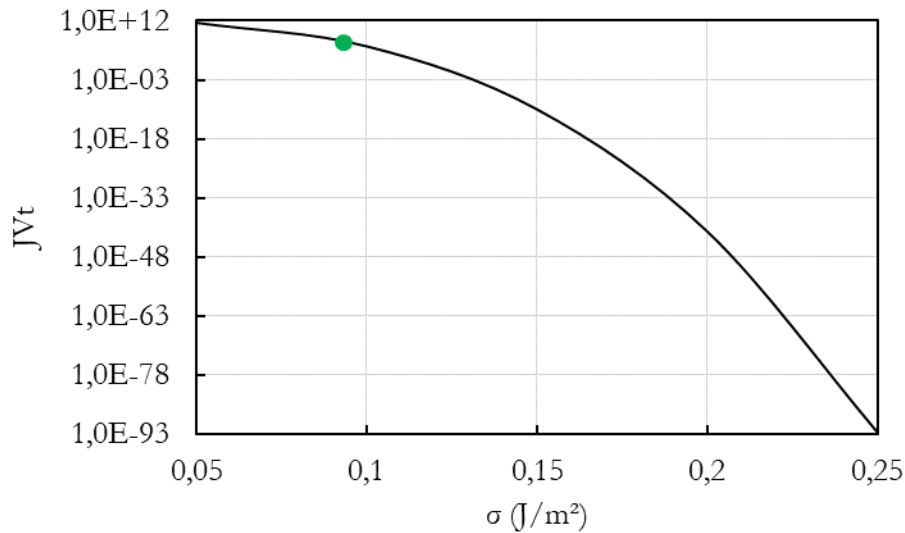


Figure 5-8 : Evolution du produit  $Jv_t$  en fonction de l'énergie d'interface  $\sigma$  (J/m<sup>2</sup>) pour le cas à 0.6wt% Zr.

La Figure 5-9 présente l'évolution de la température de germination, *i.e.* la température à laquelle le critère  $Jv_t=1 \times 10^6$  est respecté, pour les trois quantités d'ajout de Zr.

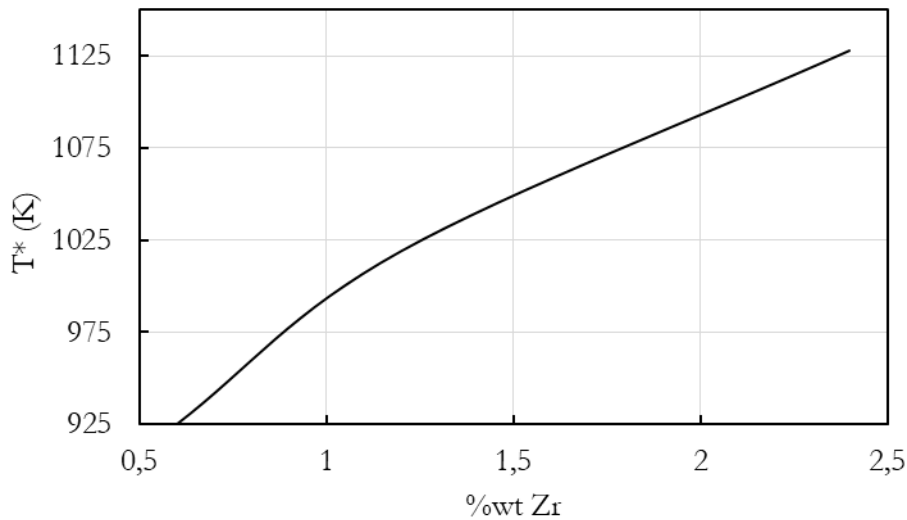


Figure 5-9 : Evolution de la température de germination en fonction de la quantité massique de Zr ( $\sigma=0.096$ J/m<sup>2</sup> et  $\theta=\pi/2$ ).

La température du liquidus de l'alliage binaire Al-Zr augmente avec le % massique de Zr, décalant la fenêtre pour la germination vers des plus hautes températures. Même en prenant en compte l'aspect statistique intrinsèque à la germination, cette tendance laisse plus de temps pour la précipitation des particules  $Al_3Zr$ , mais aussi pour les diverses étapes qui suivent (croissance d' $Al_3Zr$ , germination et croissance d' $\alpha_{Al}$ ). Ce temps est également propice à l'extension de la croissance équiaxe d'une part sur toute la largeur du fond de la piscine de fusion, et d'autre part en direction du centre de la piscine, là où les conditions deviennent moins favorables. Ces dernières observations corrélient bien avec les analyses TEM. Pour rappel, un nombre de particules d' $Al_3Zr$  nettement plus important a été observé pour l'alliage à 1,2wt% Zr par rapport à l'alliage à 0,6wt% Zr.

Ainsi, nous avons ici :

- Identifié l'énergie d'interface adéquate pour la germination des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  à partir d'un liquide riche en aluminium.
- Expliqué l'évolution de la densité des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  dans la zone équiaxe en fonction de la teneur en Zr.

Une population suffisante de particules germinantes pouvant être considérée comme acquise, la deuxième condition pour la croissance équiaxe est la présence d'une zone surfondue en avant de l'interface liquide-solide.

### 5.4.3 L-PBF et zone cinétiquement surfondue en avant de l'interface liquide/solide

L'étendue de cette zone s'apprécie avec le gradient thermique au niveau de l'interface liquide/solide. Toute la question réside dans la compréhension de l'origine de cette surfusion dans le cas de la L-PBF. Trois sources de surfusion déjà discutées dans le chapitre 1 (partie 1.3) sont possibles.

#### a) La surfusion chimique

Source majeure en fonderie et soudage, cette contribution est considérée dans le modèle de Hunt, 1984. Pour des alliages possédant de grandes quantités de soluté, cette surfusion peut atteindre plusieurs dizaines de degrés. Cependant, pour l'alliage 6061, son amplitude est relativement faible, environ 7K (Greer et al., 2000), en raison des quantités limitées et du faible facteur de restriction de croissance des éléments d'addition (Greer et al., 2000). De plus, l'étendue de cette zone, qui dépend des propriétés convecto-diffusives des éléments dans le bain liquide doit aussi être considérée. En régime de transport purement diffusif, cette zone s'étend sur une dizaine de nanomètres (en considérant un coefficient de diffusivité relativement élevé,  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s, et une vitesse de solidification d'1m/s). Par conséquent, elle ne peut expliquer la surfusion nécessaire à la croissance équiaxe observée expérimentalement.

#### b) La surfusion capillaire

Cette surfusion peut être facilement écartée de par les dimensions de croissance en  $\mu\text{m}$  des grains colonnaires en L-PBF. Pour cet ordre de grandeur, l'effet Gibbs Thomson, permettant de calculer la contribution capillaire, est négligeable.

#### c) La surfusion cinétique

Cette contribution toujours ignorée dans les procédés classiques de solidification est pertinente à prendre en compte dans notre cas.

G.H. Rodway and J.D. Hunt ont expérimentalement investigué la surfusion cinétique pour du plomb. En extrapolant leurs résultats (figure 3 de Rodway and Hunt, 1991) jusqu'à une vitesse d'avancée d'interface de 1m/s, une surfusion cinétique de 4K est attendue (pour leur matériau d'étude). Un second papier intéressant à mentionner est celui de Peteves and Abbaschian, 1991. Ils s'intéressent à la cinétique de croissance des interfaces en gallium. En considérant le modèle de croissance développé par H.A. Wilson, 1900 et J. Frenkel, 1932, consistant en une interface rugueuse avec des sites équivalents en probabilité de germination, il est possible de déduire une loi linéaire pour la croissance :

$$v_i = K_C \times \Delta T_k \quad \text{Eq. 5-17}$$

Avec  $K_c$  un coefficient cinétique (quelques centimètres par seconde et par kelvin pour la plupart des métaux) et  $\Delta T_k$  la surfusion cinétique.

En prenant une valeur raisonnable de  $K_c$  de  $3\text{-}4 \text{ cm s}^{-1}\text{K}^{-1}$  et une vitesse de solidification d' $1 \text{ m/s}$ , la quantité de surfusion cinétique induite pour ce matériau est de  $25\text{-}35\text{K}$ , et s'étend donc sur  $25\text{-}35\mu\text{m}$  (en considérant un gradient thermique de  $10^6\text{K/m}$ ).

Nous ne prétendons pas que les valeurs ci-dessus soient totalement représentatives de notre configuration expérimentale, ne serait-ce que par la nature des matériaux. Cependant, elles apparaissent comme raisonnables, et le mécanisme de surfusion cinétique comme la source la plus probable de la surfusion nécessaire à la croissance équiaxe.

Cependant, nous sommes conscients que cette hypothèse n'est pas applicable à d'autres procédés d'impression 3D. Par exemple, Wang et al., 2021, ont utilisé le modèle de Hunt pour décrire la transition colonnaire équiaxe observée lors de l'impression d'un alliage Al-Mg-Mn-Zr-Sc par dépôt de matière sous énergie concentrée. Néanmoins, ce procédé induit des vitesses de solidification nettement plus faibles, ce qui réduit à la fois la surfusion cinétique, mais permet aussi à la couche solutale de s'étendre sur une distance plus importante.

En extrapolant les articles précédemment cités, des surfusions allant de quelques kelvins à plusieurs dizaines de kelvin sont attendues. Notre assertion est que ces quantités peuvent suffire pour réunir les conditions nécessaires à la croissance équiaxe observée.

Par conséquent, la question de l'origine de la surfusion levée, la troisième et dernière condition nécessaire pour expliquer la transition colonnaire-équiaxe observée en fond de piscine de fusion porte sur la cinétique de croissance de la phase  $\alpha_{Al}$  sur les particules d' $Al_3Zr$ .

#### 5.4.4 Cinétique de croissance de l' $\alpha_{Al}$

L'étape de germination de la phase  $\alpha_{Al}$  est délibérément ignorée de par la très faible tension interfaciale de l' $\alpha_{Al}$  solide avec les particules d' $Al_3Zr$  solide. En effet, les résultats TEM ont souligné la très bonne cohérence entre ces deux phases, signe d'une bonne qualité d'interférence.

Contrairement à la partie sur la germination, les températures de liquidus, d'interface et de surfusion sont ici associées à la phase  $\alpha_{Al}$ .

Il nous faut revenir sur la notion d'interface idéalement rugueuse, sur laquelle tous les sites sont équivalents pour l'ajout d'unités structurales (Frenkel, 1931; Wilson, 1900). Dans ce cas particulier, la loi de croissance peut s'écrire sous forme linéaire (cf Peteves and Abbaschian, 1991) :

$$v_i = K \times (T_l - T) \quad \text{Eq. 5-18}$$

Avec  $T_l - T$  la surfusion locale et  $K$  le coefficient cinétique, dont les valeurs varient autour de  $1\text{-}10\text{cm/sK}$  (Peteves and Abbaschian, 1991). Il est important de comprendre que cette formule est autant valable au niveau du front colonnaire à la vitesse de solidification  $v_s$  et à la surfusion  $\Delta T_{CF} = T_l - T_{CF}$ , qu'au niveau des particules d' $Al_3Zr$ , lieu de croissance des grains  $\alpha_{Al}$ .

Afin de vérifier si la croissance colonnaire peut être stoppée par une zone équiaxe déjà existante, considérons une particule d' $Al_3Zr$  localisée à une distance  $L_0$  de l'interface. La distance de croissance de la phase  $\alpha_{Al}$  dans le temps  $t_0 = L_0/v_s$ , avant l'arrivée du front colonnaire, se calcule comme :



$$d = \int_0^{t_0} K \times (T_l - T(t')) \times dt' \quad \text{Eq. 5-19}$$

Une hypothèse supplémentaire est de supposer linéaire la variation de la température dans la zone surfondue. Autrement dit, le gradient thermique est pris constant dans cette zone. A une localisation donnée, la température diminue à une vitesse  $v_r$ . La longueur maximale solidifiée peut être estimée au niveau de la distance maximale au front colonnaire (ie  $L_0=L_{\max}=\Delta T_{CF}/G_{th}$ ) :

$$d = \frac{K \times \Delta T_{CF}^2}{2 \times v_r} \quad \text{Eq. 5-20}$$

Cette formule est obtenue en utilisant la relation cinétique  $v_r=G_{th}v_s$ . En considérant une croissance de la phase  $\alpha_{Al}$  sur environ  $0,3\mu\text{m}$  (rayon des grains équiaxes pour  $1,2\text{wt}\%$  Zr d'ajout), il est possible de calculer la surfusion critique de  $\alpha_{Al}$  au niveau du front colonnaire ( $\Delta T_{CF,C}$ ) en fonction de la vitesse de refroidissement, pour plusieurs coefficients cinétiques K (Figure 5-10).

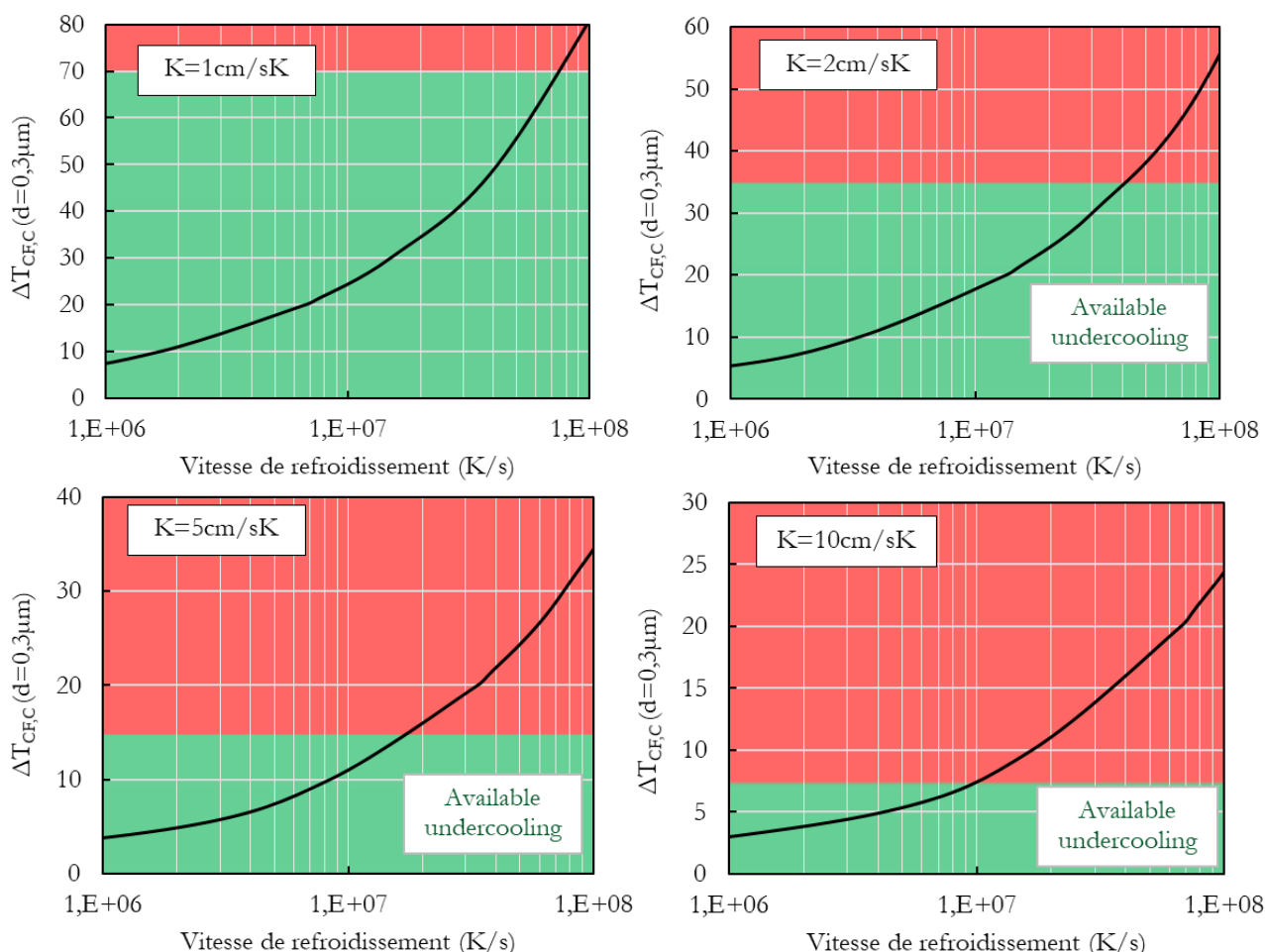


Figure 5-10 : Surfusions cinétique critique pour la croissance de l'aluminium sur  $0,3\mu\text{m}$  en fonction de la vitesse de refroidissement pour différents coefficients cinétiques (la frontière entre les arrières plans vert et rouge représente la surfusion cinétique disponible en considérant une vitesse de solidification de  $0,7\text{m/s}$  et l'Eq 5-17).

Pour  $K=2\text{cm/sK}$  et pour une forte vitesse de refroidissement ( $3 \times 10^7 \text{K/s}$ , ie la  $v_r$  proche de la surface d'après les simulations de Loh et al., 2015), la surfusion critique pour une croissance  $\alpha_{Al}$  sur  $0,3\mu\text{m}$  est de  $35\text{K}$ . A partir de l'Eq. 5-17, la surfusion cinétique disponible est également d'environ  $35\text{K}$  (en considérant

une vitesse de solidification égale à la vitesse de déplacement du laser, ie 700mm/s). Ainsi, la quantité de surfusion disponible est proche de celle nécessaire pour la croissance équiaxe avant l'arrivée du front. Cependant, avec ce facteur cinétique, le maintien de la croissance équiaxe n'est pas contraint par la cinétique de croissance de la phase  $\alpha_{Al}$ . D'un autre côté, en considérant un facteur cinétique de 10cm/sK, la surfusion disponible est inférieure à la surfusion nécessaire à partir de  $9 \times 10^6$  K/s. Dans ce cas précis, même si une quantité de germes suffisante en avant de l'interface du front colonnaire est disponible, ces particules ne pourront pas croître jusqu'à une taille suffisante et seront absorbées par l'avancée du front.

L'observation d'une bande équiaxe qui s'étend presque jusqu'en haut du bain de piscine pour des grandes quantités d'ajout de Zr nous conduit à penser que le facteur cinétique est inférieur à 10cm/sK. Par ailleurs, pour des valeurs faibles de coefficient cinétique (*i.e.*  $< 2$ cm/sK) des surfusions de croissance colonnaire très élevées (*i.e.* 70K pour  $K=1$ cm/sK) seraient nécessaires, ce qui semble peu probable. Par conséquent, notre hypothèse est que le coefficient cinétique est compris entre 2 et 5cm/sK.

Pour conclure cette partie, la germination des particules d' $Al_3Zr$  pilote la structure duplex, la cinétique de croissance de la phase  $\alpha_{Al}$  n'étant pas limitante.

### 5.4.5 Retour de la croissance colonnaire

L'objectif est désormais d'appréhender les conditions interrompant la précipitation des particules d' $Al_3Zr$ . Comme déjà évoqué, les grandeurs thermiques, et plus particulièrement la vitesse de refroidissement évoluent dans la profondeur de la piscine de fusion.

La Figure 5-11 présente l'influence de la vitesse de refroidissement sur la contribution transitoire du taux de germination de l' $Al_3Zr$  pour le cas à 0,6wt%Zr ( $\sigma=0.096$ J/m<sup>2</sup> et  $\theta=\pi/2$ ). Avant  $10^6$ K/s, l'effet de la vitesse de refroidissement est plutôt limité. La contribution transitoire diminue progressivement à partir de  $10^6$ K/s puis fortement dès  $10^7$ K/s. Cette évolution tend à empêcher la précipitation des  $Al_3Zr$  favorisant ainsi la transition équiaxe à colonnaire.

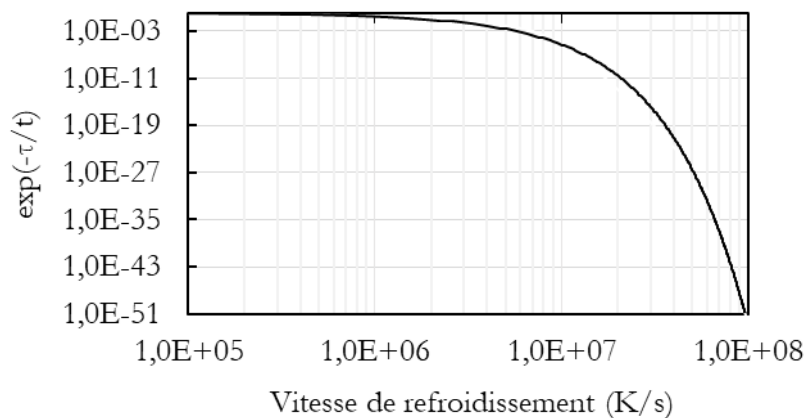


Figure 5-11 : Evolution de la contribution transitoire du taux de germination en fonction de la vitesse de refroidissement (cas 0.6wt% Zr,  $\sigma=0.096$ J/m<sup>2</sup> et  $\theta=\pi/2$ ).

Pour résumer, la vitesse de refroidissement, au travers de son impact sur le temps de germination, réduit fortement la formation des clusters. Les particules d' $Al_3Zr$  n'ont alors plus le temps de se former et le Zr se retrouve piégé en solution solide. Par conséquent, comme observé expérimentalement en partie supérieure des piscines, l'absence de germes et un gradient thermique élevé (*i.e.*  $> 10^5$ - $10^6$ K/m) redonnent des conditions favorables à la croissance colonnaire. La concordance entre la largeur de la bande équiaxe et l'effet de la vitesse de refroidissement sera discutée en partie 5.5.

## 5.5 Sensibilité des paramètres utilisés

Il est maintenant primordial de tester la sensibilité des diverses hypothèses émises. Cette étude démarre avec les paramètres présents dans l'exponentielle ayant une très forte influence sur le taux de germination stationnaire.

### 5.5.1 Sensibilité des paramètres de germination

#### 5.5.1.1 Energie d'interface / Angle de mouillage

L'énergie d'interface déduite dans la partie 5.4.2 est valable pour un angle de mouillage de 90 degrés. En considérant désormais une énergie d'interface de  $0,22\text{J/m}^2$ , la plus petite valeur déduite de la littérature pour l' $\text{Al}_3\text{Zr}$ , l'évolution du produit  $JVt$  est représenté en Figure 5-12.

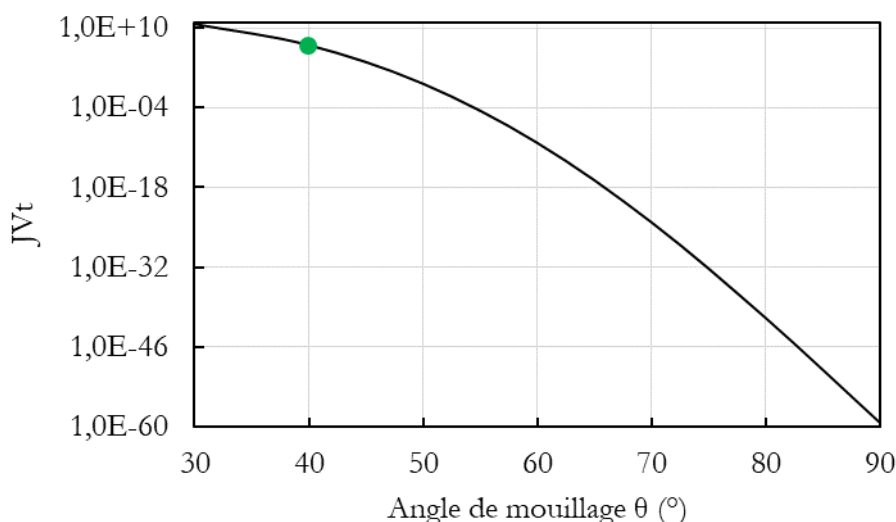


Figure 5-12 : Evolution du produit  $JVt$  avec l'angle de mouillage ( $\sigma=0.22\text{J/m}^2$ , cas 0.6wt% Zr).

Un angle de mouillage de 40 degrés serait nécessaire pour respecter la condition  $JVt=1 \times 10^6$  (point vert Figure 5-12) et ainsi paver l'interface de germes. Un si faible angle n'a jamais été observé au TEM. Ainsi, pour la suite, une énergie d'interface de  $0.096\text{J/m}^2$  et un angle de mouillage de 90 degrés seront conservés.

#### 5.5.1.2 Enthalpie de fusion

Tout comme  $\sigma$  et  $\theta$ , le taux de germination est particulièrement sensible à l'enthalpie de fusion (Figure 5-13). En dessous de  $10^9\text{J/m}^3$ , le produit  $JVt$  chute. Au-dessus de  $10^9\text{J/m}^3$ , il augmente légèrement. Cependant, ce paramètre physique est facilement mesurable comparé à  $\sigma$ . Par conséquent, la valeur choisie ( $\Delta H_f=1.27 \times 10^9\text{J/m}^3$ ) semble pertinente.

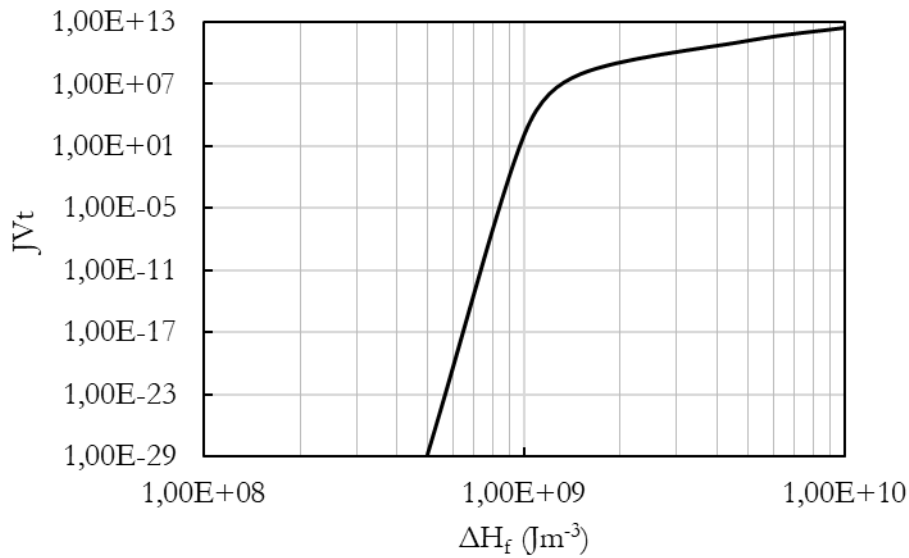


Figure 5-13 : Evolution du produit  $Jv_t$  avec l'enthalpie de fusion ( $\sigma=0.096\text{J/m}^2$ , cas 0.6wt% Zr).

### 5.5.1.3 Diffusivité / viscosité considérées pour les calculs

Dans l'optique de représenter l'importance primordiale des phénomènes de transport, la Figure 5-14 illustre l'évolution de la contribution transitoire du taux de germination avec la diffusivité, pour trois vitesses de refroidissement (celle en fond de piscine, une intermédiaire et celle proche de la surface d'après Loh et al., 2015). Pour des faibles diffusivités ( $i_e < 4 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ) et des vitesses de refroidissement élevées ( $i_e > 10^7 \text{K/s}$ ), la contribution transitoire chute. Pour rappel, les diffusivités calculées à 925K à partir de l'Eq. 5-13 vont de  $5.6 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  (cas 0.6wt% Zr) à  $1.2 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  (cas 2.4wt% Zr, points en vert sur la Figure 5-14).

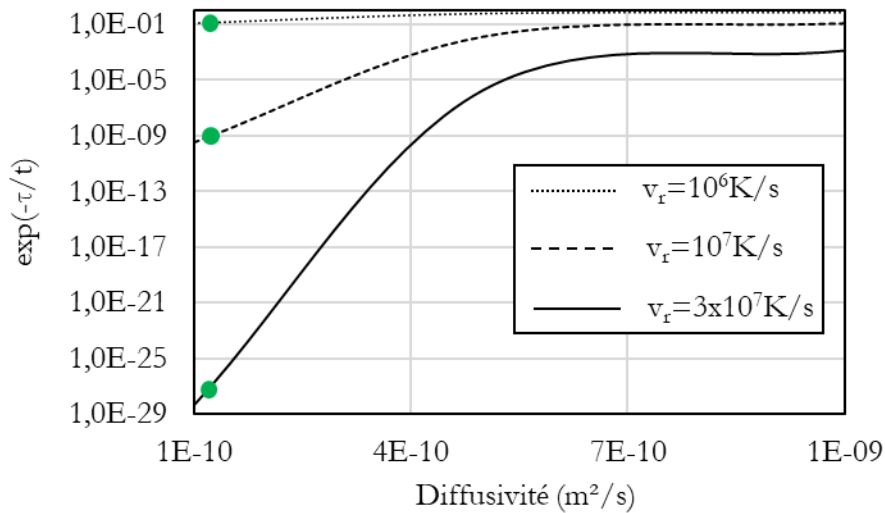


Figure 5-14 : Evolution de la contribution transitoire du taux de germination en fonction de la diffusivité pour trois vitesses de refroidissement avec  $\sigma=0.096\text{J/m}^2$ ,  $\theta=\pi/2$  et  $\Delta T_\sigma=15\text{K}$  (cas 2.4wt% Zr).

A  $1.2 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ , la germination est fortement réduite même pour des vitesses de refroidissement relativement modérées ( $i_e 10^7 \text{K/s}$ ), ce qui reviendrait à compromettre fortement la possibilité d'une germination d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  et donc de la transition colonnaire équiaxe. De plus, cette valeur apparaît comme très faible en comparaison avec des valeurs de diffusivité dans l'aluminium liquide. Par exemple, Du et al., 2003, ont proposé des valeurs pour plusieurs éléments. La diffusivité du titane dans l'aluminium

liquide à 925K, de l'ordre de  $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ , peut être prise comme référence (Ti et Zr ont la même valence). Zr étant plus large que Ti, il semble logique que la diffusivité du Zr dans l'aluminium soit légèrement plus faible que celle du Ti. De plus, les éléments d'addition présents dans le 6061 peuvent également diminuer la diffusivité du Zr dans l'Al6061 liquide. A contrario des valeurs de diffusivité trop élevées conduiraient à ne pas rendre possible le blocage cinétique de la germination d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  et autoriseraient une croissance équiaxe sur toute la hauteur de la piscine.

Dans la même idée, il est à noter que la viscosité dynamique calculée pour le cas à 0.6wt% Zr (Eq. 5-14) à 925K ( $1.38 \times 10^{-2} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) est environ un ordre de grandeur plus élevée que la viscosité de l'aluminium pur ( $1.38 \times 10^{-3} \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Dinsdale and Quedsted, 2004).

De par les faibles concentrations de Zr utilisées expérimentalement, il peut être admis que la viscosité du bain liquide n'est pas affectée au premier ordre, dans la mesure où un atome de Zr ne voit très majoritairement que des atomes d'Al autour de lui. Des analyses Boltzmann-Matano sur des profils de concentration (alliage Al-Ni) ont expérimentalement démontré l'absence d'influence de la concentration en éléments d'addition sur le coefficient de diffusion de l'alliage (jusqu'à au moins 2.5wt%, Garandet et al., 2004). L'absence de données spécifiques nous pousse à n'utiliser qu'une seule valeur de diffusivité pour les trois quantités d'ajout de Zr. Celle calculée pour le cas à 0.6wt% est retenue à partir de la Figure 5-14. Il importe de noter que ce choix n'affecte que très peu la température de germination des deux autres quantités d'ajout. Si nous revenons sur la Figure 5-9, où la viscosité était calculée en fonction de la quantité massique de Zr (au travers du  $T_1$ ), un décalage limité à 5-6K a été observé pour la température de germination pour les cas à 1.2wt% Zr et 2.4wt% Zr.

Pour conclure, la valeur de diffusivité est gardée constante pour les trois quantités d'ajout de Zr. Celle du cas à 0.6wt% Zr est retenue de par sa cohérence en comparaison avec la viscosité des éléments d'addition dans l'aluminium, et également car elle apparaît comme un compromis entre des valeurs trop faibles ou trop élevées qui ne permettraient pas de rendre compte des résultats expérimentaux.

#### 5.5.1.4 Densité de sites de germination

De par son effet linéaire sur la densité de sites de germination disponibles ( $N_0$ ) n'impacte que peu le produit  $JVt$  en comparaison de  $\sigma$  et  $\theta$ . De ce fait, l'hypothèse d'un  $N_0$  constant dans la profondeur est une hypothèse raisonnable.

### 5.5.2 Sensibilité des choix du modèle de germination et des paramètres procédé

Concernant le régime transitoire, une autre formule est parfois proposée dans la littérature (Bréchet et al., 2013; Feder, 1966) pour le modèle de germination:

$$J/J_S = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{Eq. 5-21}$$

Cette expression est mathématiquement différente d' $\exp(-\tau/t)$ . Cette partie n'a pas pour vocation de contribuer aux discussions en cours depuis des décennies sur les bases théoriques des modèles de germination. Néanmoins, avec une telle formule, la consistence avec les résultats expérimentaux semble très délicate. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la contribution transitoire décroît certes, mais très légèrement, de 1 ( $v_r=10^5\text{K/s}$ ) à  $\approx 10^{-2}$  ( $v_r=10^8\text{K/s}$ ) en utilisant l'Eq 5-21. En comparaison, elle passe de 1 ( $v_r=10^5\text{K/s}$ ) à  $\approx 10^{-53}$  ( $v_r=10^8\text{K/s}$ ) en utilisant l'Eq 5-9. Comme une nette réduction du taux de

germination est nécessaire pour expliquer la transition équiaxe à colonnaire dans l'épaisseur de la piscine, l'expression 5-21 ne semble pas adaptée au procédé L-PBF.

La sensibilité de l'intervalle de germination ( $\Delta T_\sigma$ ) doit également être traitée. La Figure 5-15 présente son influence sur la contribution transitoire du taux de germination pour trois vitesses de refroidissement. Tout comme pour la discussion précédente, des valeurs trop élevées, telles que celles qu'on obtiendrait en prenant la surfusion comme intervalle de référence dans l'équation 5-15 réduiraient fortement l'impact de la vitesse de refroidissement sur le régime transitoire, et ne permettraient pas d'expliquer le piégeage du Zr en solution solide et la transition équiaxe colonnaire. De ce fait, le choix d'un intervalle de germination de l'ordre de 15K apparaît cohérent.

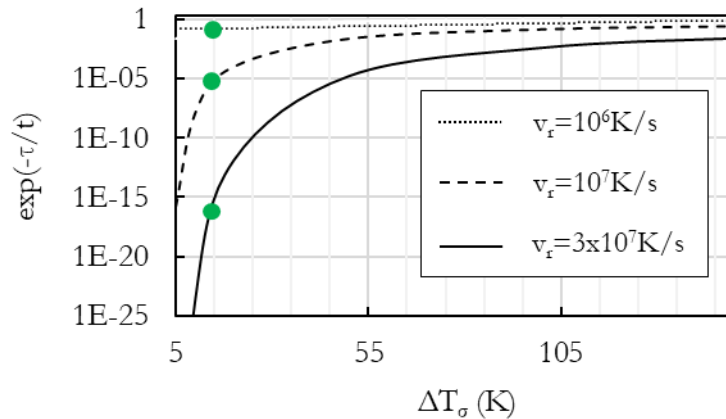


Figure 5-15 : Evolution de la contribution transitoire du taux de germination en fonction de l'intervalle de germination pour trois vitesses de refroidissement avec  $\sigma=0.096\text{J}/\text{m}^2$  et  $\theta=\pi/2$  (cas 0.6wt% Zr).

Par ailleurs, un point clé de ce travail repose sur la définition d'un nouveau critère  $JVt$ , devant être supérieur à  $1 \times 10^6$  pour assurer une germination suffisamment massive pour bloquer l'interface colonnaire. En principe, ce critère évolue avec la quantité de Zr dans le liquide puisque la taille des grains équiaxes est elle-même directement liée à cette teneur en Zr. Par exemple, une taille de grain deux fois plus grande (de 0.6 à 1.2 $\mu\text{m}$ ) réduit le critère  $JVt$  de  $1 \times 10^6$  à  $2 \times 10^5$ . Une légère adaptation de l'énergie d'interface à 0.1J/m<sup>2</sup> (au lieu de 0.096J/m<sup>2</sup>) permet de conserver une température de germination à 925K pour le cas à 0.6wt%. Pour des plus fortes teneurs en Zr, la température de germination ne se retrouve modifiée que de quelques degrés. On peut donc considérer que même si les hypothèses faites sont discutables, elles sont là encore relativement robustes.

Le dernier point à discuter porte sur l'évolution des conditions thermiques dans la profondeur de la piscine de fusion. La Figure 5-11 illustre bien la très grande dépendance du régime transitoire à la vitesse de refroidissement. Le gradient thermique, utilisé dans le calcul du volume de germination, impacte linéairement le produit  $JVt$ . Par exemple, changer le gradient thermique de  $10^5$  à  $10^7\text{K}/\text{m}$  porte la température de germination de 942 à 905K pour le cas à 0.6wt% Zr (pour rappel elle est de 925K pour  $G_{th}=10^6\text{K}/\text{s}$ ). Considérer un gradient thermique de  $10^7\text{K}/\text{m}$  nécessite un léger ajustement de  $\sigma$ , plus précisément 0.09J/m<sup>2</sup> au lieu de 0.096J/m<sup>2</sup>, afin de tenir compte de la transition colonnaire équiaxe en fond de piscine de fusion. A la vue de ces ajustements peu significatifs, nous proposons que le gradient thermique, malgré son lien étroit avec  $v_r$  (au travers de la relation  $v_r = G_{th}v_s$ ) ne joue pas au premier ordre dans le processus de germination.

Le dernier aspect porte sur la sensibilité des résultats à la profondeur de la piscine de fusion, qui peut fluctuer au cours d'une impression. La surface de solidification  $S$  (en considérant une piscine demi sphérique) apparaît à la fois dans le nombre de germes nécessaires pour bloquer la croissance colonnaire

(5.3.1.3) et dans le nombre d'évènements dans le volume et le temps considéré ( $JVt$ , Eq 5-16). Dans les deux cas, la dépendance en  $S$  est linéaire. L'effet de la profondeur de la piscine se voit annulé, si bien que l'énergie d'interface adéquate pour respecter la condition  $JVt$  (associée à la profondeur) à 925K n'est pas affectée par les dimensions de la piscine de fusion.

### 5.5.3 Résumé du modèle et comparaison avec la littérature

Tout le long de ce chapitre, de nombreux paramètres ont été déduits de la littérature ( $D$ ,  $\Delta T_0$ ). Fort heureusement, d'autres reposent sur des résultats expérimentaux ( $\Delta H_f$ ,  $\theta$ ,  $N_0$ ), tout comme l'évolution de la largeur de la bande équiaxe avec la quantité de Zr. Ils permettent de réajuster le modèle. La gamme dans laquelle les résultats expérimentaux peuvent être expliqués reste très fine pour certains paramètres. Par exemple, pour expliquer la transition colonnaire équiaxe, fixer l'angle de mouillage à 90 degrés (observations TEM) contraint l'énergie d'interface dans une gamme très resserrée. De la même manière, la tolérance pour l'intervalle de germination est plutôt limitée, autour de 15K. Cette quantité reste heureusement cohérente avec des références de la littérature (Klein and Herlach, 2013; Morton et al., 1998).

Pour finir, il semble pertinent de corrélérer l'effet de la vitesse de refroidissement sur le terme transitoire avec l'évolution de la largeur de la bande équiaxe. Pour cela, le critère  $JVt=1 \times 10^6$  doit être atteint à 925K. Comme discuté plus haut, la diffusivité du cas à 0.6%wt Zr est utilisée. Pour 1.2wt% Zr, la vitesse de refroidissement critique pour la transition équiaxe colonnaire est de  $8.7^E6$ K/s, permettant une extension de la zone équiaxe vers le centre de la piscine. Pour 2.4wt% d'addition, la valeur critique est portée à  $1.9 \times 10^7$ K/s, autorisant une croissance équiaxe sur pratiquement toute la piscine. Ces deux derniers résultats sont cohérents avec les observations expérimentales. En effet, pour le cas à 2,4wt%, la bande équiaxe se prolonge presque jusqu'au haut de la piscine de fusion. Enfin, nos résultats peuvent se comparer (cf. Figure 5-16) avec une étude de la littérature portant sur la cinétique de précipitation des particules d' $Al_3Zr$  à partir d'alliages Al-Zr, en fonction de la vitesse de refroidissement.

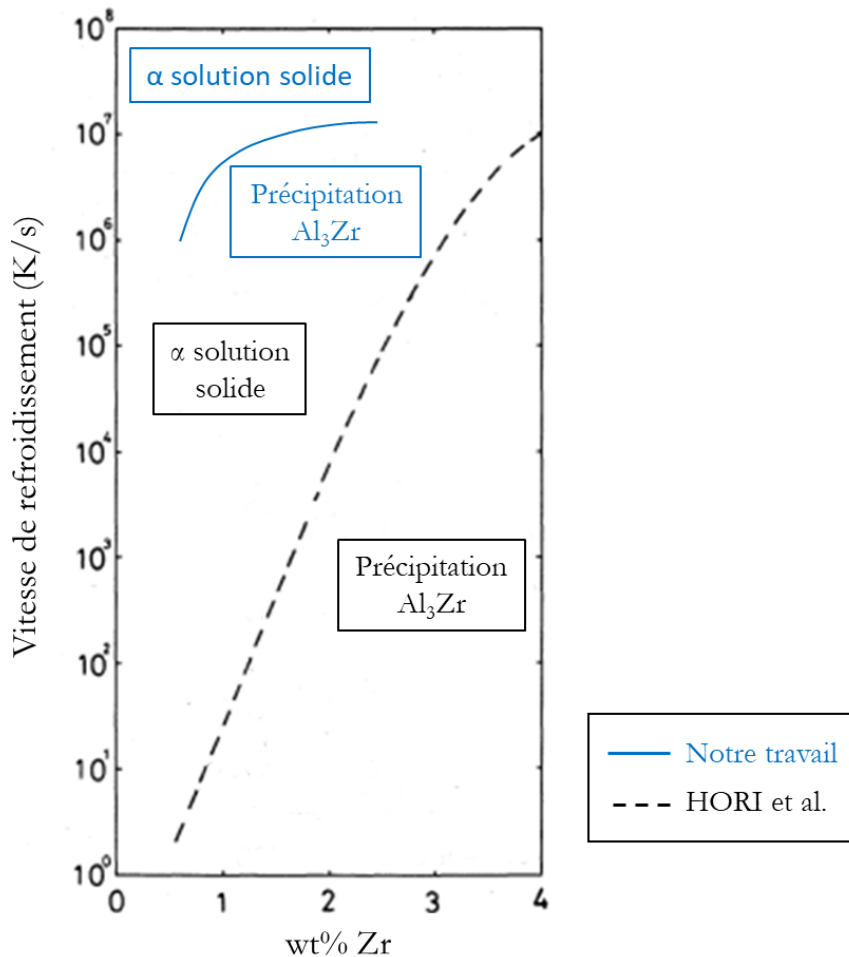


Figure 5-16 : Vitesse de refroidissement critique pour la précipitation d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  en fonction de la quantité massique de Zr pour deux environnements : le nôtre en bleu ( $JVt=1 \times 10^6$ ), et celui de Hori et al., 1981.

La transition entre le Zr piégé en solution solide et la germination des  $\text{Al}_3\text{Zr}$  est décalée vers des plus grandes vitesses de refroidissement pour notre environnement. Néanmoins, la tendance reste similaire. Par ailleurs, le critère  $JVt$  adéquat à l'étude de Hori et al., 1981, est probablement différent. Egalement, leur travail se focalise sur l'addition de Zr à de l'aluminium pur, autre différence importante par rapport à notre alliage 6061.

Pour conclure, une adaptation du modèle classique de germination a permis d'expliquer les deux transitions microstructurales observées dans chaque piscine de fusion lors d'ajout contenant au moins 0,6wt% de Zr. L'évolution de la vitesse de refroidissement dans la profondeur de la piscine permet d'expliquer l'absence de germes dans la partie supérieure des bains de fusion, et par conséquent le retour de la croissance colonnaire.



## 5.6 Conclusion

L'impression L-PBF d'alliages d'aluminium structuraux modifiés induit très souvent des microstructures dites duplex. Dans chaque piscine de fusion, deux transitions microstructurales sont directement liées à l'évolution de la densité de particules germinantes à l' $\alpha_{Al}$  ( $Al_3Zr$ ) dans la profondeur du bain liquide. Afin d'en comprendre l'origine, les équations de la germination ont été adaptées au procédé L-PBF. Les nombreuses expériences des deux précédents chapitres (3 et 4) ont permis d'affirmer des hypothèses. La plus importante porte sur le paramètre clé contrôlant tout le processus de raffinement : la quantité d'élément zirconium dans le bain liquide. Les divers scénarios étudiés convergent vers une libération du Zr par dissolution, et par suite à sa disponibilité dans toute la piscine de manière homogène. Cet élément s'associe par la suite avec de l'aluminium, germinant ainsi de manière hétérogène sur des spinelles (oxydes Al/Mg) sous forme d' $Al_3Zr$ , quand les conditions thermiques l'autorisent. A noter que ce scénario ne dépend ni de la taille de la particule d'ajout (jusqu'à  $4,5\mu m$ , au moins), ni de sa chimie (tant qu'elle contient du Zr, parmi les chimies testées). Ce cadre étant posé, les paramètres thermo-physiques et les grandeurs thermiques en L-PBF ont été discutées. A partir des résultats de ce chapitre, diverses conclusions ressortent :

- Les résultats expérimentaux permettent d'estimer certains paramètres comme la densité de sites de germination  $N_0$  ou l'angle de mouillage  $\theta$ . Pour d'autres paramètres, les valeurs initiales ont été prises dans la littérature (l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ , le coefficient de diffusivité, et la composition à l'interface  $x_{l,eff}$ ). Seule l'énergie d'interface a été indirectement déduite des résultats expérimentaux par manque de cohérence au sein des modèles fournis par la littérature. Fort heureusement, le modèle de germination étant très sensible à ce paramètre physique, une valeur précise a pu être déduite.
- L'environnement L-PBF nécessite une redéfinition du temps et du volume de germination. Dans cette étude, l'intervalle de germination, le gradient thermique, la vitesse de refroidissement et un  $\frac{1}{4}$  de sphère pour la surface sont utilisés pour calculer ces deux paramètres. De plus, un nouveau critère de valeur critique pour le produit  $JVt$  est proposé ( $1 \times 10^6$ ), loin de la classique valeur  $JVt=1$  rencontrée classiquement dans la littérature.
- Les conditions favorisant la précipitation des particules d' $Al_3Zr$  et respectant le critère  $JVt$  ont été investiguées afin d'expliquer la transition colonnaire équiaxe. De manière intéressante, il ressort que l'énergie d'interface permettant de tenir compte des résultats expérimentaux est très proche de celle entre l'aluminium liquide et solide. De surcroît, l'augmentation de la quantité de Zr décale la température de germination vers des plus grandes valeurs. Ce résultat est en bonne corrélation avec l'augmentation du nombre de particules germinantes observée au TEM. Il colle également avec l'extension de la bande équiaxe vers le centre des piscines observée en EBSD, même lorsque les conditions thermiques deviennent moins favorables à la précipitation des particules d' $Al_3Zr$ .
- Les deux autres conditions nécessaires à la transition colonnaire équiaxe ont ensuite été discutées. Tout d'abord, les grandes vitesses de solidification rencontrées en L-PBF limitent fortement la contribution chimique à la surfusion, de par l'étendue très limitée de la couche solutale. Au contraire, la contribution cinétique permet d'apporter plusieurs dizaines de kelvins de surfusion nécessaires pour la croissance de l' $\alpha_{Al}$  sur les germes  $Al_3Zr$  avant l'arrivée du front colonnaire. La cinétique de croissance de l'aluminium dans une zone cinétiquement surfondue a alors été étudiée. Le facteur cinétique permettant une croissance de l'aluminium sur une distance suffisante pour bloquer les grains colonnaires semble critique. Une valeur comprise entre 2 et  $5\text{cm/sK}$  permet

de rendre compte des résultats expérimentaux. Ainsi, les trois conditions nécessaires à la transition colonnaire équiaxe sont remplies.

- En allant vers le centre de la piscine de fusion, l'augmentation de la vitesse de refroidissement réduit drastiquement le terme transitoire du taux de germination. Les clusters  $\text{Al}_3\text{Zr}$  n'ont alors plus le temps de se former, empêchant leur germination. Tout logiquement, la croissance colonnaire reprend puisqu'aucun germe n'est présent en avant de l'interface liquide solide.
- La dernière partie a étudié la sensibilité des diverses hypothèses du modèle. Il en ressort la très forte influence de  $\sigma$  et  $\theta$  pour le régime stationnaire, et de  $D$  et  $\Delta T_\sigma$  pour le régime transitoire sur le taux de germination. Au contraire, l'impact de  $N_0$  et  $G_{th}$  sur le modèle reste limité. Le modèle a aussi permis de déterminer la vitesse de refroidissement critique en fonction de la quantité de Zr permettant de corrélérer avec la largeur de la bande équiaxe.

Pour conclure, l'objectif initial portant sur l'explication des deux transitions microstructurales au sein de chaque piscine de fusion est rempli. Cependant, des améliorations sont envisageables. Tout d'abord, certaines étapes ont été volontairement ignorées, par choix justifié au travers d'hypothèses. On retrouve principalement la germination et la croissance des spinelles, la croissance des germes  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , et la germination de la phase  $\alpha_{\text{Al}}$ , avec l'influence des conditions thermiques sur chacune de ces étapes. Ainsi dans la pratique, la température de germination dans cette étude fixée à 925K pour le cas à 0,6wt% Zr devrait probablement être prise plus haute, laissant du temps aux particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  de croître sur environ 100nm (cf TEM). Une seconde amélioration porte sur la prise en compte des éléments d'addition du 6061. Le présent travail s'est focalisé sur le binaire Al-Zr, négligeant par-là les effets de transport des éléments d'addition.

## 5.7 Références bibliographiques

- Aboulkhair, Nesma T., Simonelli, Marco, Parry, Luke, Ashcroft, Ian, Tuck, Christopher, Hague, Richard, 2019. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. *Prog. Mater. Sci.* 106, 100578. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>
- Appolaire, Benoît, Hélicher, Ludovic, Aeby-Gautier, Elisabeth, 2005. Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys – Isothermal treatments. *Acta Mater.* 53, 3001–3011. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.014>
- Bréchet, Yves, Philibert, Jean, Vignes, Alain, Combrade, Pierre, 2013. *Métallurgie du minerai au matériau*, Dunod. ed.
- Clouet, Emmanuel, Nastar, Maylise, Sigli, Christophe, 2004. Nucleation of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in aluminum alloys: From kinetic Monte Carlo simulations to classical theory. *Phys. Rev. B* 69, 064109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.064109>
- Deschamps, A, Brechet, Y, 1999. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy II: Modeling of precipitation kinetics and yield stress 13.
- Dinsdale, A. T., Quested, P. N., 2004. The viscosity of aluminium and its alloys—A review of data and models. *J. Mater. Sci.* 39, 7221–7228. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000048735.50256.96>
- Du, Yong, Chang, Y.A, Huang, Baiyun, Gong, Weiping, Jin, Zhanpeng, Xu, Honghui, Yuan, Zhaohui, Liu, Yong, He, Yuehui, Xie, F.-Y, 2003. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation. *Mater. Sci. Eng. A* 363, 140–151. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00624-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00624-5)
- Eustathopoulos, N., Coudurier, L., Joud, J.C., Desré, P., 1976. Tension interfaciale solide-liquide des systèmes Al-Sn, Al-In et Al-Sn-In. *J. Cryst. Growth* 33, 105–115. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90085-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90085-3)
- Feder, J., 1966. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours. *Adv. Phys.* 15.
- Frenkel, J., 1931. On the Transformation of Light into Heat in Solids. II. *Phys. Rev.* 37, 1276–1294.
- Garandet, J. P., Mathiak, G., Botton, V., Lehmann, P., Griesche, A., 2004. Reference Microgravity Measurements of Liquid Phase Solute Diffusivities in Tin- and Aluminum-Based Alloys. *Int. J. Thermophys.* 25, 249–272. <https://doi.org/10.1023/B:IJOT.0000022338.21866.f9>
- Greer, A.L, Bunn, A.M, Tronche, A, Evans, P.V, Bristow, D.J, 2000. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al–Ti–B. *Acta Mater.* 48, 2823–2835.
- Griffiths, S., Rossell, M.D., Croteau, J., Vo, N.Q., Dunand, D.C., Leinenbach, C., 2018. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al-Mg-Zr alloy. *Mater. Charact.* 143, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.033>
- Hirth, J. P., 1978. Nucleation, undercooling and homogeneous structures in rapidly solidified powders. *Metall. Trans. A* 9, 401–404. <https://doi.org/10.1007/BF02646391>
- Hori, Shigenori, Saji, Shigeoki, Takehara, Akira, 1981. Metastable phase and grain refinement in rapidly solidified Al-Zr alloys. *J. Jpn. Inst. Light Met.* 31, 793–797.
- Hunt, J. D., 1984. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Mater. Sci. Eng.* 65.
- Jácome, Paulo André Dias, Paraski, Natalie Von, Ferreira, Alexandre Furtado, Garcia, Amauri, Ferreira, Ivaldo Leão, 2013. Evolution of surface tension and gibbs thomson coefficient during aluminium alloys solidification 7.
- Jia, Qingbo, Rometsch, Paul, Cao, Sheng, Zhang, Kai, Wu, Xinhua, 2019a. Towards a high strength aluminium alloy development methodology for selective laser melting. *Mater. Des.* 174, 107775.
- Jia, Qingbo, Rometsch, Paul, Kürsteiner, Philipp, Chao, Qi, Huang, Aijun, Weyland, Matthew, Bourgeois, Laure, Wu, Xinhua, 2019b. Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms. *Acta Mater.* 171, 108–118.
- Kahveci, Osman, Çadirli, Emin, Ari, Mehmet, Tecer, Hicran, Gündüz, Mehmet, 2019. Measurement and Prediction of the Thermal and Electrical Conductivity of Al-Zr Overhead Line Conductors at Elevated Temperatures. *Mater. Res.* 22, e20180513. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0513>

- Kashchiev, D., 1969. Nucleation at existing cluster size distributions. *Surf. Sci.* 18, 389–397. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90181-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90181-2)
- Kelton, K.F., Greer, A.L., 1986. Transient nucleation effects in glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 79, 295–309. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90229-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90229-2)
- Klein, S., Herlach, D. M., 2013. Crystal nucleation in undercooled melts of PdZr<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 114, 183510. <https://doi.org/10.1063/1.4829903>
- Kurz, W., Fisher, D. J., 1992. *Fundamentals of solidification*, Third edition. ed. Trans Tech Publ, Aedermannsdorf.
- Liu, N., Liu, F., Yang, G.C., Chen, Y.Z., Yang, C.L., Zhou, Y.H., 2009. Nucleation and phase selection in undercooled Fe–Co melt. *J. Alloys Compd.* 467, L11–L15. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.058>
- Loh, Loong-Ee, Chua, Chee-Kai, Yeong, Wai-Yee, Song, Jie, Mapar, Mahta, Sing, Swee-Leong, Liu, Zhong-Hong, Zhang, Dan-Qing, 2015. Numerical investigation and an effective modelling on the Selective Laser Melting (SLM) process with aluminium alloy 6061. *Int. J. Heat Mass Transf.* 80, 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.014>
- Martin, John Hunter, Yahata, Brennan D., Hundley, Jacob M., Mayer, Justin A., Schaedler, Tobias A., Pollock, Tresa M., 2017. 3D printing of high-strength aluminium alloys. *Nature* 549, 365–369.
- Morton, C.W., Hofmeister, W.H., Bayuzick, R.J., Rulison, A.J., Watkins, J.L., 1998. The kinetics of solid nucleation in zirconium. *Acta Mater.* 46, 6033–6039. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00285-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00285-7)
- Opprecht, Mathieu, Garandet, Jean-Paul, Roux, Guilhem, Flament, Camille, Soulier, Mathieu, 2020. A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting. *Acta Mater.* 197, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.015>
- Orihara, Shunsuke, Shibuta, Yasushi, Mohri, Tetsuo, 2020. Molecular Dynamics Simulation of Nucleation from Undercooled Melt of Nickel–Aluminum Alloy and Discussion on Polymorphism in Nucleation. *Mater. Trans.* 61, 750–757. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019353>
- Perepezko, John H., 1984. Nucleation in undercooled liquids. *Mater. Sci. Eng.* 65, 125–135. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(84\)90206-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90206-4)
- Peteves, S. D., Abbaschian, Reza, 1991. Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical. *Metall. Trans. A* 22, 1271–1286. <https://doi.org/10.1007/BF02660659>
- Rodway, G.H., Hunt, J.D., 1991. Thermoelectric investigation of solidification of lead I. Pure lead. *J. Cryst. Growth* 112, 554–562. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90334-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90334-2)
- Shao, G., Tsakirooulos, P., 1994. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory. *Acta Metall. Mater.* 42, 2937–2942. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90391-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90391-3)
- Shou-Yong, Jing, Li-Bin, Lin, Ning-Kang, Huang, Jin, Zhang, Yong, Lu, 2000. Investigation on lattice constants of Mg–Al spinels 3.
- Spierings, A.B., Dawson, K., Heeling, T., Uggowitzer, P.J., Schäublin, R., Palm, F., Wegener, K., 2017. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys processed by selective laser melting. *Mater. Des.* 115, 52–63.
- Spierings, A.B., Dawson, K., Uggowitzer, P.J., Wegener, K., 2018. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al<sub>3</sub>Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zr-modified Al–Mg alloys. *Mater. Des.* 140, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.053>
- Thompson, C.V., Spaepen, F., 1983. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts. *Acta Metall.* 31, 2021–2027. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90019-6)
- Turnbull, D., 1950. *J Chem Phys* 18.
- Turnbull, D., Fisher, J.C., 1949. Rate of Nucleation in Condensed Systems. *J Chem Phys* 17.
- Vinet, Bernard, Magnusson, Lena, Fredriksson, Hasse, Desré, Pierre Jean, 2002. Correlations between Surface and Interface Energies with Respect to Crystal Nucleation. *J. Colloid Interface Sci.* 255, 363–374. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8627>

- Wang, H.Q., Sun, W.L., Xing, Y.Q., 2013. Microstructure Analysis on 6061 Aluminum Alloy after Casting and Diffuses Annealing Process. *Phys. Procedia* 50, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.11.013>
- Wang, Zihong, Lin, Xin, Tang, Yao, Kang, Nan, Gao, Xuehao, Shi, Shuoqing, Huang, Weidong, 2021. Laser-based directed energy deposition of novel Sc/Zr-modified Al-Mg alloys: columnar-to-equiaxed transition and aging hardening behavior. *J. Mater. Sci. Technol.* 69, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.08.003>
- Wilson, H.A., 1900. On the velocity of solidification and viscosity of super-cooled liquids. *Phil Mag* 50, 238.
- Zhang, Xuezhi, Tsukamoto, Susumu, 1999. Theoretical calculation of nucleation temperature and the undercooling behaviors of Fe-Cr alloys studied with the electromagnetic levitation method. *Metall. Mater. Trans. A* 7.

# Chapitre 6

**Etude du comportement  
mécanique de l'alliage  
6061+2%YSZ 60nm**

<b>6.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>177</b>
<b>6.2</b>	<b>Propriétés mécaniques à l'état brut issu de L-PBF .....</b>	<b>179</b>
6.2.1	Dureté Vickers .....	179
6.2.2	Propriétés en traction.....	179
6.2.2.1	Eprouvettes horizontales.....	179
6.2.2.2	Faciès de rupture .....	180
6.2.2.3	Influence du recyclage .....	181
6.2.2.4	Influence de la direction de construction .....	181
6.2.3	Propriétés en résilience .....	183
<b>6.3</b>	<b>Etude après un traitement thermique T6 .....</b>	<b>185</b>
6.3.1	Microstructure après T6 .....	185
6.3.1.1	EBSD .....	185
6.3.1.2	TEM.....	186
6.3.2	Dureté Vickers .....	188
6.3.3	Propriétés en traction.....	189
<b>6.4</b>	<b>Etude d'un traitement thermique adapté à l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> .....</b>	<b>190</b>
6.4.1	Dureté Vickers de divers traitements .....	191
6.4.2	Revenu à 175°C .....	191
6.4.3	Revenu à 300°C .....	192
6.4.4	Revenu à 400°C .....	193
6.4.4.1	Evolution de la taille des grains.....	193
6.4.4.2	Traitement 2H-400°C : microstructure.....	194
6.4.4.3	Traitement 2H-400°C : propriétés en traction.....	195
<b>6.5</b>	<b>Contributions à la limite d'élasticité.....</b>	<b>197</b>
6.5.1	Théorie .....	197
6.5.1.1	Taille de grain.....	197
6.5.1.2	Solution solide.....	197
6.5.1.3	Dislocations.....	198
6.5.1.4	Précipités.....	199
6.5.2	Etat brut de L-PBF.....	200
6.5.3	Etat traité thermiquement 400°C-2H.....	202
<b>6.6</b>	<b>Synthèse du chapitre .....</b>	<b>203</b>
<b>6.7</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>204</b>

## 6.1 Introduction

D'un point de vue plus applicatif, le manuscrit se termine avec une étude préliminaire des propriétés mécaniques (micro-dureté Vickers, essais de traction et essais Charpy) d'un alliage 6061 modifié chimiquement par ajout de 2%vol d'une poudre YSZ de 60nm et de l'effet de traitements thermiques. L'objectif sera de trouver un traitement favorisant le durcissement par précipitation, durcissement le plus couramment employé et maîtrisé. La concentration massique en Zr de cet alliage (Al6061+2%vol YSZ) une fois imprimé est de 1,2 wt% (cf chapitre 3, partie 3.5.2). Pour faciliter la lecture, il sera par la suite appelé 6061-Zr<sub>1,2</sub>.

Pour les mesures de micro-dureté, un micro-duromètre Matsuzawa MMT-X7B est utilisé. La mesure est réalisée avec une force de 2 N (masse de 200 g) pendant 15 secondes, au milieu d'un cube (poli jusqu'au disque SiC 4000), dans le plan YZ. De telles mesures sont classiquement normées avec un polissage poli-miroir, ce qui n'est pas le cas ici. Par conséquent, les résultats présentés seront potentiellement légèrement surestimés du fait de la présence d'une couche écrouie résiduelle en surface. Cependant, dans une démarche comparative, le même protocole est appliqué pour tous les essais. Les mesures sont réalisées sur des cubes imprimés avec une stratégie en lignes parallèles, sans aller-retour et sans rotation entre couche, avec les paramètres suivants :  $P_1=216W$ ,  $v_1=700mm/s$  et  $h=100\mu m$ .

Pour les essais en traction des éprouvettes de dimensions de  $12x60x12mm^3$  lorsqu'elles sont horizontales (c'est-à-dire avec l'axe de traction dans le plan XY de fabrication) et  $12x12x60mm^3$  lorsqu'elles sont verticales (c'est-à-dire avec l'axe de traction dans le plan Z de fabrication) sont imprimées sur la SLM125. Elles sont ensuite usinées en  $\varnothing 4M8$ , c'est-à-dire que le diamètre utile est de 4mm alors que le diamètre au niveau des mors est de 8mm (Figure 6-1). Les essais sont réalisés selon la norme EN ISO 6892-1.

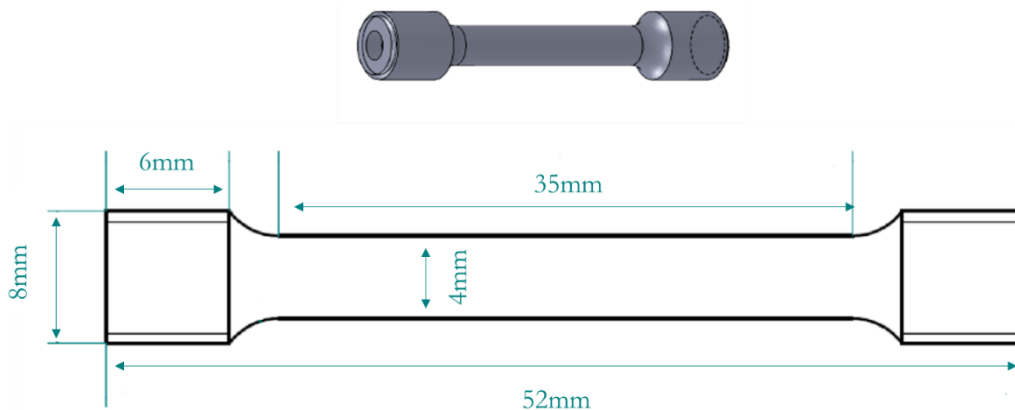


Figure 6-1 : Géométrie utilisée pour les éprouvettes de Charpy.

Pour les essais de Charpy, des éprouvettes horizontales de dimensions  $10x55x10mm^3$  sont imprimées. La norme EN ISO 148-1 est utilisée, dont l'entaille est en V (Figure 6-8).

Pour toutes les éprouvettes (traction et Charpy), une nouvelle stratégie de lasage en damier est utilisée (Figure 6-2). Cette stratégie, classiquement utilisée industriellement, permet d'homogénéiser la thermique au cours de l'impression d'une pièce. Des hexagones de 5mm de côté sont lasés. Ils sont placés aléatoirement d'une couche à l'autre. Dans un damier, le lasage se fait en aller-retours, avec un recouvrement de  $200\mu m$  entre chaque carré. La puissance utilisée est de 216W, une vitesse de 700mm/s pour un espace vecteur de  $100\mu m$ .



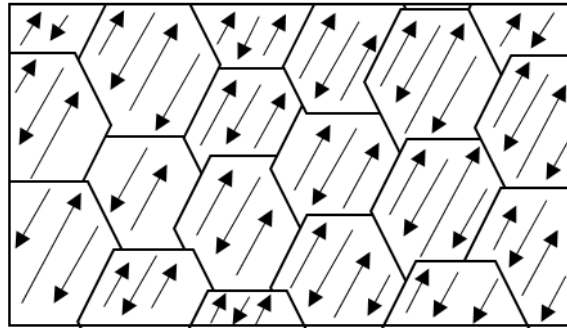


Figure 6-2: Stratégie utilisée pour l'impression des éprouvettes de traction et Charpy.

A noter que tous les essais mécaniques sont sous-traités chez l'APAVE, tout comme l'usinage des éprouvettes.

Le chapitre commence par l'étude des propriétés mécaniques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut de L-PBF, en passant par la micro-dureté Vickers, les propriétés en traction en fonction de la direction d'impression, ou encore l'influence du recyclage de la poudre. Puis l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> brut d'impression sera traité thermiquement, au travers d'un T6 classiquement appliqué en fonderie sur le 6061 (remise en solution / trempe / revenu). Le but sera de vérifier si ce TT est également approprié à la microstructure en sortie d'impression 3D. Pour cela, des analyses EBSD et TEM permettront d'appréhender les transformations microstructurales induites. L'étude se poursuit avec la mise au point d'un traitement thermique adapté à l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>. Le traitement le plus pertinent vis-à-vis de la dureté sera appliqué sur des éprouvettes pour essais de traction afin de comprendre l'évolution des différentes contributions aux propriétés mécaniques par rapport à l'état brut de fabrication.

Les propriétés mécaniques obtenues seront comparées à la norme ASM (Aerospace Specification Metals Inc.) pour l'alliage 6061 (corroyé). Les caractéristiques de l'alliage 6061 corroyé à l'état brut et à l'état T6 ont été présentées au chapitre 1 (partie 1.1.2.3).

## 6.2 Propriétés mécaniques à l'état brut issu de L-PBF

La microstructure de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut a largement été détaillée au chapitre 3 (partie 3.5.3). Cette partie présente ses propriétés mécaniques (dureté, réponse en traction et réponse Charpy).

### 6.2.1 Dureté Vickers

A l'état brut, la dureté moyenne de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> ( $90 \pm 2$ HV) est largement supérieure à celle de l'Al6061 forgé (30HV, *ASM Handbook*, 1995). Cette amélioration est probablement due, au premier ordre, à la microstructure très fine obtenue par L-PBF, mais également à la présence d'une forte densité de dislocations. Une bonne homogénéité des mesures dans le plan YZ selon la hauteur de l'échantillon témoigne d'une microstructure homogène.

### 6.2.2 Propriétés en traction

#### 6.2.2.1 Eprouvettes horizontales

Le Tableau 6-1 résume les cinq essais de traction réalisés à l'état brut, pour les éprouvettes imprimées horizontalement. Comme illustré, les variations sur les contraintes élastique et maximale restent très faibles ( $\pm 2$ MPa). Concernant l'allongement, la variation est plus significative ( $\pm 2,3\%$ ). Par ailleurs, ce résultat apporte une nouvelle preuve de l'absence totale de fissures avec cette teneur en Zr.

	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (Mpa)	A (%)
1	239	266	19
2	239	267	19,5
3	242	266	15
4	244	266	14,5
5	242	266	18
Moyenne	241,2	266,2	17,2
Variation	$\pm 2,2$ MPa	$\pm 0,5$ MPa	$\pm 2,3\%$
Norme ASM	55	124	25

Tableau 6-1 : Essais de traction réalisés sur l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut, en comparaison avec la norme ASM de l'alliage corroyé (*ASM Handbook*, 1995).

Par rapport au 6061 corroyé, les contraintes élastique et maximale sont nettement améliorées, au détriment de l'allongement qui est inférieur. La nette augmentation de la contrainte élastique par rapport au matériau forgé sera investiguée dans la partie 6.5, aux travers des différentes contributions mécaniques.

La Figure 6-3 présente, à titre illustratif, une courbe de traction de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut en comparaison avec un matériau 6061 forgé.

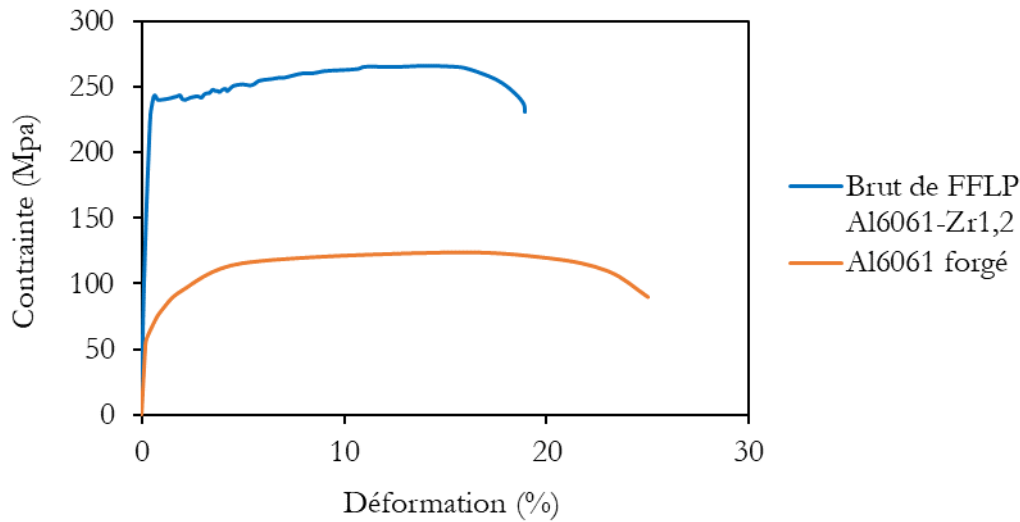


Figure 6-3 : Courbe de traction obtenue avec l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut, en comparaison avec un alliage 6061 forgé à l'état brut.

La forme peu conventionnelle de la courbe de traction pour l'alliage Al6061-Zr<sub>1,2</sub> a déjà été observée pour d'autres alliages d'aluminium imprimés par L-PBF (Jia et al., 2019; Zhou et al., 2019). Le plateau de contrainte en sortie de domaine élastique peut être attribué à la propagation de bandes de Lüders (Reyne et al., 2019). Ces bandes sont favorisées par l'effet Portevin-Le Chatelier, créant des dentelures dans le domaine plastique (Reyne et al., 2019). Dans le cas de la L-PBF et des microstructures duplex observées pour certains alliages d'aluminium, de tels effets s'expliquent par le relâchement de dislocations (principalement dans les parties colonnaires) à partir des atomes en solution solide (ou potentiellement des précipités), autour desquels les dislocations ont ségrégué au cours du refroidissement (Jia et al., 2019). En conséquence, une courbe de traction irrégulière dans le domaine plastique (déformation plastique locale) est observée.

### 6.2.2.2 Faciès de rupture

Le faciès de rupture observé sur l'essai de la courbe en Figure 6-3 semble majoritairement ductile comme en témoignent les images MEB (Figure 6-4), avec la présence de nombreuses cupules. Aucune zone de clivage proche de défauts de fabrication n'a été observée. Comme évoqué par d'autres auteurs (Zhao et al., 2021), des précipités sont parfois observés au fond des cupules.

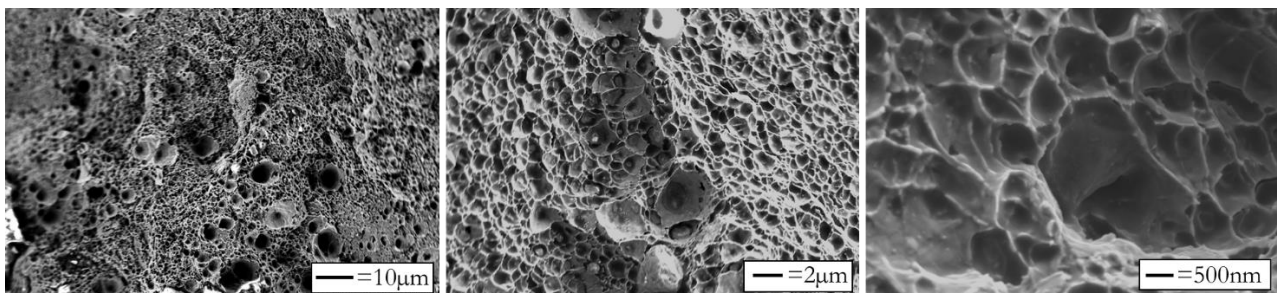


Figure 6-4 : Images MEB en électrons secondaires du faciès de rupture à trois grossissements.

L'étude de l'impact du recyclage doit confirmer un des principaux avantages de l'impression 3D, *i.e.* la réduction de la perte de matière.

### 6.2.2.3 Influence du recyclage

Des éprouvettes de traction sont imprimées horizontalement avec de la poudre recyclée. Plus précisément, de la poudre 6061-Zr<sub>1,2</sub> est tamisée après une impression (à l'aide d'un tamis à 75µm). La Figure 6-5 présente une image MEB de la poudre en sortie de mélange au Turbula© (à gauche) et après tamisage (à droite). Elle illustre la bonne accroche électrostatique des particules d'YSZ sur la poudre 6061 même après les nombreuses étapes inhérentes à l'impression et au tamisage (transfert sur le tamis, vibration du tamis, récupération de la poudre < 75µm).

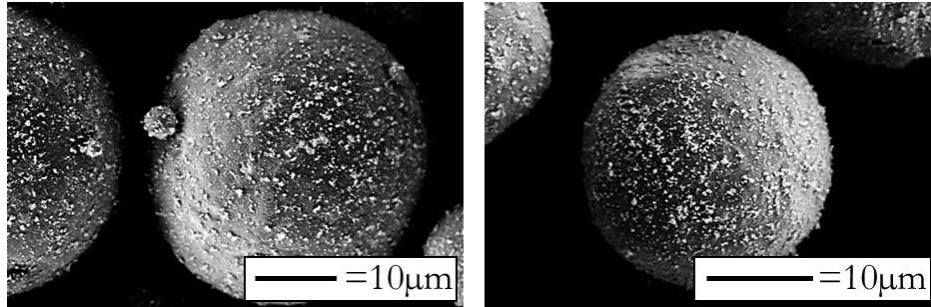


Figure 6-5 : Mélange 6061-Zr<sub>1,2</sub> à gauche en sortie de Turbula© et à droite après impression puis tamisage.

Trois éprouvettes de traction sont imprimées horizontalement (Tableau 6-2) avec la poudre recyclée (1 cycle). Aucune diminution des contraintes (élastique / rupture) ou de l'allongement n'est observée. Par ailleurs, cette conclusion semble cohérente avec les observations au MEB de la poudre tamisée.

	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (Mpa)	Δ (%)
1	244	268	19
2	243	267	17
3	245	268	19,5
Moyenne	244,0	267,7	18,5
Variation	±0,9MPa	±0,5MPa	±1,2%
Moyenne poudre non recyclée	241,2	266,2	17,2

Tableau 6-2 : Comparaison entre trois essais de traction réalisés sur l'alliage recyclé 6061-Zr<sub>1,2</sub> avec l'alliage non recyclé 6061-Zr<sub>1,2</sub>.

### 6.2.2.4 Influence de la direction de construction

Une question à traiter est celle de l'anisotropie de la microstructure, puisque pour certaines applications, une réponse similaire quel que soit l'axe de sollicitation est considérée comme nécessaire. Pour vérifier cette propriété, des éprouvettes sont imprimées verticalement. A noter que de la poudre recyclée est ici utilisée, sans impact matériau sur les propriétés des pièces comme illustré dans la précédente partie.

La Figure 6-6 illustre l'impression d'éprouvettes de traction verticales, sur 63mm de haut (afin de prendre en compte les pertes liées à la découpe du plateau), confirmant par ailleurs l'imprimabilité de la poudre sur des grandes hauteurs avec cet alliage.



Figure 6-6 : Photo du plateau des éprouvettes imprimées verticalement.

A cette occasion, une acquisition EBSD tout en haut d'une éprouvette de traction permet de vérifier l'homogénéité de la microstructure selon la hauteur de la pièce solidifiée. En effet la chaleur s'évacue principalement dans les parties solidifiées, les variations de gradient thermique au cours du procédé auraient pu conduire à des différences observables en termes de microstructure. Mais ça n'est pas le cas, aucune différence significative n'est relevée (Figure 6-7), au moins en termes de taille de grain. Concernant la texture, une proportion légèrement plus importante de grains recristallisés (en vert ou bleu, selon les directions  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ ) est observée dans le bas de l'échantillon. Néanmoins, ces faibles différences ont probablement une influence limitée sur les propriétés en traction.

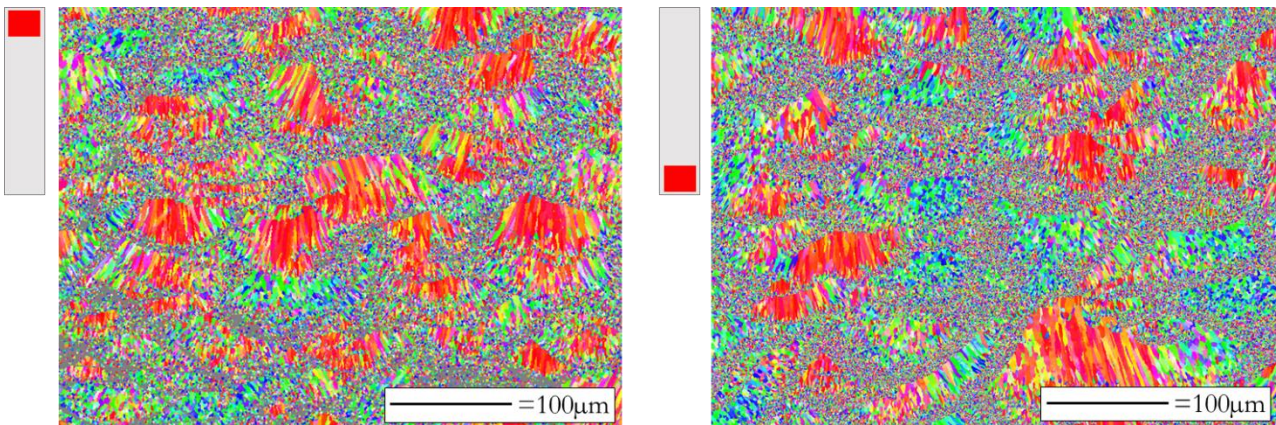


Figure 6-7 : EBSD IPF-Z à fort grossissement (x250) dans le plan YZ, à gauche en bas, à droite en haut d'une éprouvette verticale 6061-Zr<sub>1,2</sub>.

Le Tableau 6-3 compare les propriétés en traction des éprouvettes imprimées verticalement et horizontalement. Tout d'abord, comme observé pour les éprouvettes imprimées horizontalement, une très bonne reproductibilité est retrouvée. Une limite d'élasticité légèrement plus faible pour les éprouvettes imprimées verticalement est constatée (-20 MPa soit -8%). Cet écart peut être dû soit à un alignement des défauts, soit à la présence des grains colonnaires colinéaires avec la direction de traction. Un effet de texture peut aussi participer à cette différence. Néanmoins, comme aucun alignement de pores n'a été observé en tomographie rayons X, l'orientation des grains colonnaires semble expliquer les différences observées sur la contrainte élastique. La direction de construction n'a, au contraire, aucun impact sur la contrainte à rupture et l'allongement. Ainsi, la microstructure de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> peut être qualifiée de quasi-isotrope.

	Rp <sub>0,2</sub> (Mpa)	R <sub>m</sub> (Mpa)	A (%)
1	226	264	19,5
2	224	263	18
3	223	264	17
Moyenne	224	264	18
Variation	±1,7MPa	±0,6MPa	±1,3%
Ep horizontales	244	267,666667	18,5

Tableau 6-3 : Comparaison entre trois essais de traction réalisés sur des éprouvettes imprimées verticalement, avec la moyenne des éprouvettes imprimées horizontalement.

### 6.2.3 Propriétés en résilience

La résilience permet de caractériser le comportement plus ou moins fragile d'un alliage en présence d'un choc. Elle se mesure via des essais de Charpy pour les alliages métalliques et correspond à la valeur de l'énergie absorbée pour rompre l'éprouvette, exprimée en Joules par unité de surface. L'idée des essais est de pré-fragiliser une éprouvette (parallélépipède) par une encoche (Figure 6-8), et de venir appliquer un choc de l'autre côté à l'aplomb de l'encoche.

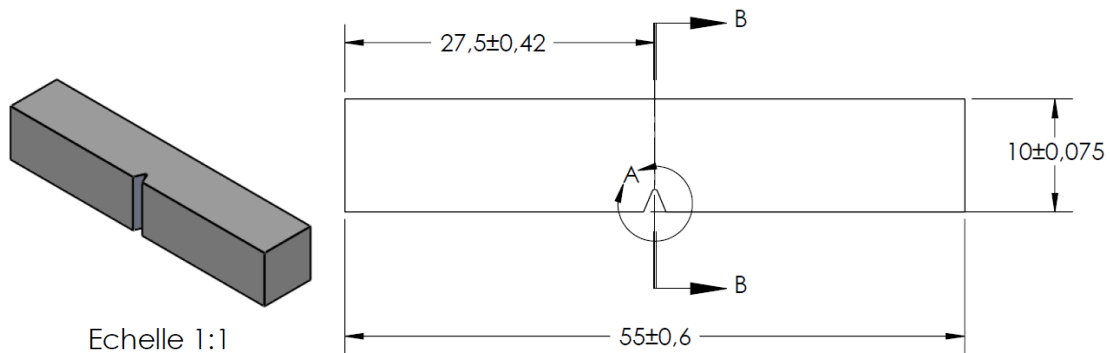


Figure 6-8 : Géométrie utilisée pour les éprouvettes de Charpy.

Pour imprimer les éprouvettes, de la poudre non recyclée est utilisée. Le Tableau 6-4 illustre la faible variation de résilience observée entre les cinq essais.

	1	2	3	4	5	Moyenne	Ecart type
Résilience (J/cm <sup>2</sup> )	18	15	17	18	17	17	7,2%

Tableau 6-4 : Essais de Charpy réalisés selon la norme EN ISO 148-1, avec la moyenne et l'écart type associés.

Ce résultat témoigne à la fois d'une bonne homogénéité des éprouvettes sur le plateau de fabrication, ainsi qu'une bonne santé matière (quantité limitée de défauts), la résilience étant très sensible à la densité de défauts. Les valeurs obtenues ( $\approx 17$  J/cm<sup>2</sup>) sont largement acceptables, voire meilleures que celles rencontrées dans la littérature (à titre illustratif 12.8 J/cm<sup>2</sup> pour l'alliage Al6061-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kumar et al., 2019).

Les propriétés en traction de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état brut de fabrication ont été présentées. Les essais Charpy et les faciès de rupture en traction ont confirmé la bonne ductilité de l'alliage. L'alliage 6061 faisant partie des alliages dits à durcissement structural, l'effet d'un traitement thermique T6 (comprenant une remise en solution, une trempe et un revenu, cf chapitre 1, partie 1.1.2.3) est par la suite investigué sur l'Al6061-Zr<sub>1,2</sub>.

## 6.3 Etude après un traitement thermique T6

On pourrait penser que la L-PBF, au vu des vitesses de refroidissement atteintes, offre un état de trempé encore meilleur qu'après une remise en solution / trempé à l'eau. Et pourtant, des précipités relativement riches en Mg et Si ( $Mg_2Si$ ) sont observés dans les parties colonnaires en sortie de L-PBF (cf chapitre 3 Figure 3-23). Par conséquent, l'objectif est de vérifier si une remise en solution est nécessaire pour cet alliage imprimé. Ce traitement thermique (TT) T6 sera également l'occasion de vérifier la précipitation des phases durcissantes  $\beta''$  classiquement rencontrées avec un Al6061 forgé et traité thermiquement.

Pour ce TT, un four Vertical Pyrox avec un tube en quartz (température maximale sous vide de 1200°C) est utilisé. La remise en solution est réalisée sous argon, suivie d'une trempé dans l'eau.

### 6.3.1 Microstructure après T6

#### 6.3.1.1 EBSD

La microstructure obtenue après le traitement T6 est présentée en Figure 6-9. Ces deux EBSDs à faible (à gauche) et fort (à droite) grossissement témoignent du grossissement des grains qui a lieu pendant la phase de remise en solution. Plus précisément on distingue deux zones :

- Des gros grains équiaxes (10-50 $\mu m$ ).
- Des zones colonnaires persistantes et texturées selon  $\langle 100 \rangle$  pour les grains orientés selon Z. Dans ces zones, les tailles des grains sont similaires à celles observées avant recuit sur des échantillons de même type.

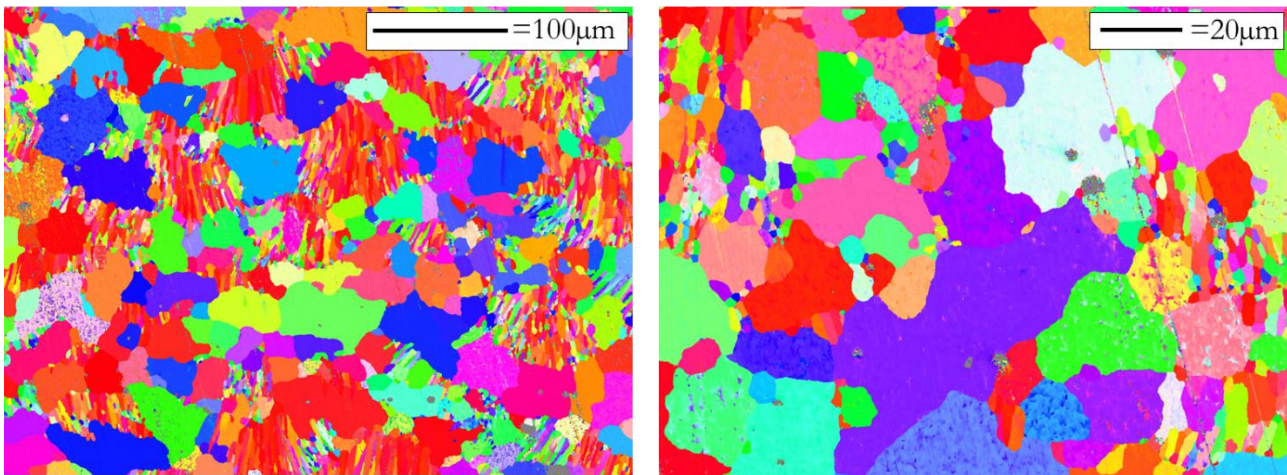


Figure 6-9 : EBSD dans le plan YZ de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> après un traitement T6, à deux grossissements.

Par rapport à la microstructure à l'état brut (Figure 6-10), le traitement T6 efface partiellement la microstructure duplex. Les petits grains équiaxes de taille inférieure au micron ont disparu. Les grains colonnaires ne semblent eux pas recristallisés partout. Cette tendance est cohérente avec le mûrissement d'Ostwald (Mohammadi et al., 2020). En prenant une diffusivité de l'ordre de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (Karg et al., 2017) la distance potentielle de croissance pendant l'étape de remise en solution (530°C pendant 5h) est d'environ 20 $\mu m$  (en considérant au premier ordre que cette distance est proportionnelle à  $\sqrt{Dt}$ ).



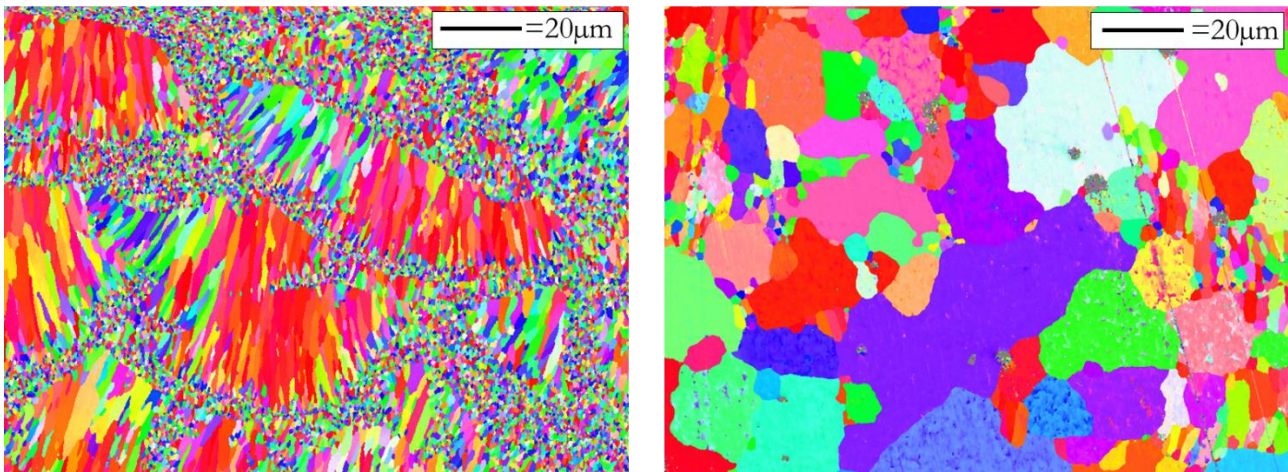


Figure 6-10 : EBSD dans le plan YZ de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à gauche brut d'impression, à droite après un traitement T6.

Afin d'éviter un grossissement des grains, un traitement T6' est appliqué. L'étape de remise en solution est réduite à 15 min (au lieu de 5h). Aucune amélioration de la dureté n'est observée après ce T6'. Par ailleurs, le grossissement persistant d'une fraction des grains équiaxes témoigne de la forte cinétique de croissance de la phase  $\alpha_{Al}$  à la température de remise en solution.

### 6.3.1.2 TEM

Une lame FIB a été réalisée dans l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état T6 (Figure 6-11). Une densité importante de précipités submicroniques, de taille et forme diverses est observée.

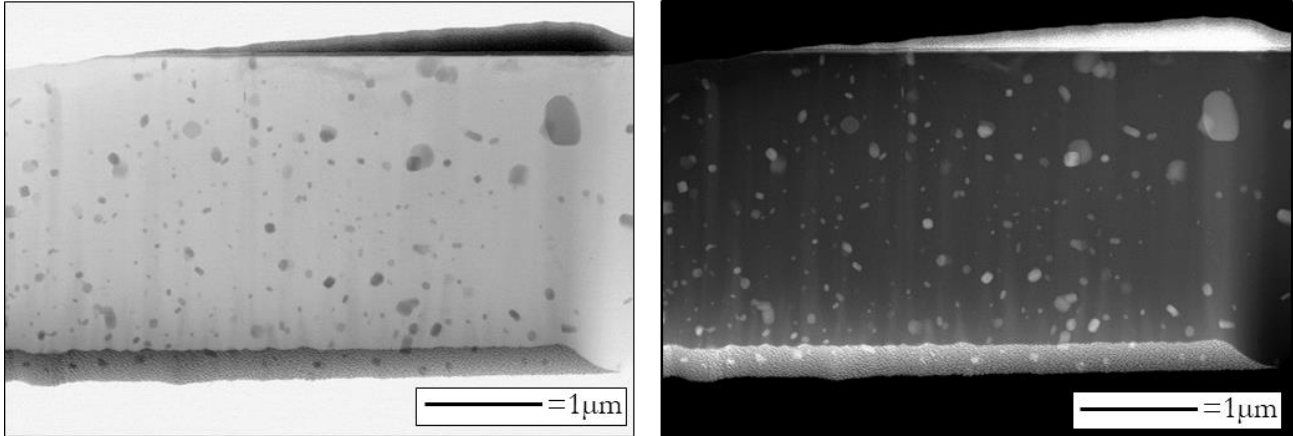


Figure 6-11 : Lame FIB observée au TEM dans un grain équiaxe de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> après T6.

Des analyses STEM-EDX (Figure 6-12) mettent en évidence :

- de nombreux précipités (ZrSi) de forme et taille différentes. Ils témoignent de l'affinité du Zr pour le Si présent dans le 6061. Cette affinité est confirmée par les enthalpies de formation des intermétalliques Si-Zr, toutes plus négatives que celle de la phase Mg<sub>2</sub>Si (Fries and Jantzen, 1998). Par conséquent, contrairement au 6061 sans ajout de Zr, la teneur en Si utilisée pour précipiter ces particules (Zr-Si) n'est plus disponible pour la formation des phases durcissantes  $\beta''$ .
- des petits précipités (<50nm-100nm) riches en Mg, Cu et Si autour des précipités de Zr. A noter que la grille support de la lame est en cuivre, la teneur de cet élément chimique est donc probablement surestimée.
- également des oxydes riches en Mg/Al (flèches blanches), utiles à la germination des particules d'Al<sub>3</sub>Zr.

- enfin, des dispersoïdes à l'Al, Cr, Fe, Si, classiquement rencontrés dans l'état T6 de l'Al6061 forgé (Flament, 2015).

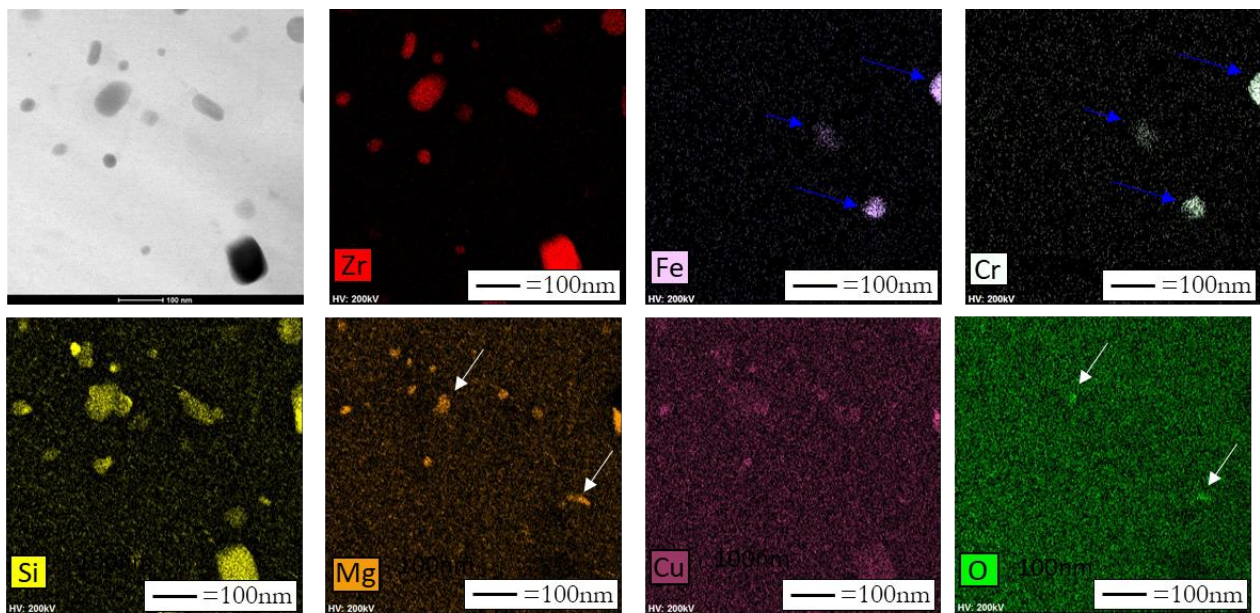


Figure 6-12 : STEM-EDX des éléments Zr, Fe, Cr, Si, Mg, Cu, et O dans un gros grain équiaxe d'un échantillon 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état T6.

A noter que d'autres analyses EDX ont mis en lumière quelques autres précipités dont notamment une particule riche en Y et Si (un peu de Mg), un précipité que nous n'avions jusque-là jamais observé. Egalement, un gros dispersoïde ( $\approx 500\text{nm}$ ) riche en Cr, Fe et Mn et facetté, a été observé, avec des précipitations de petites phases à son interface.

La Figure 6-13 présente des images BF-TEM et DF-TEM en orientant la lame selon l'axe de zone  $\langle 100 \rangle$  de la matrice d'aluminium. Des nano-précipités de type aiguilles  $\beta''$  sont observés après traitement thermique T6, en forte densité et avec une direction de croissance selon  $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ . L'image en champ sombre permet de mettre en évidence, sans réserve, la présence de ces nano-précipités. Leur nature chimique est confirmée par l'analyse STEM-EDX présentée en dessous, avec un net enrichissement en Mg et Si. La taille de ces aiguillettes est de 25nm de long pour 5nm de large environ. Ces précipités cohérents contribuent à l'augmentation du  $\text{RP}_{0.2}$  et du  $\text{R}_m$ .

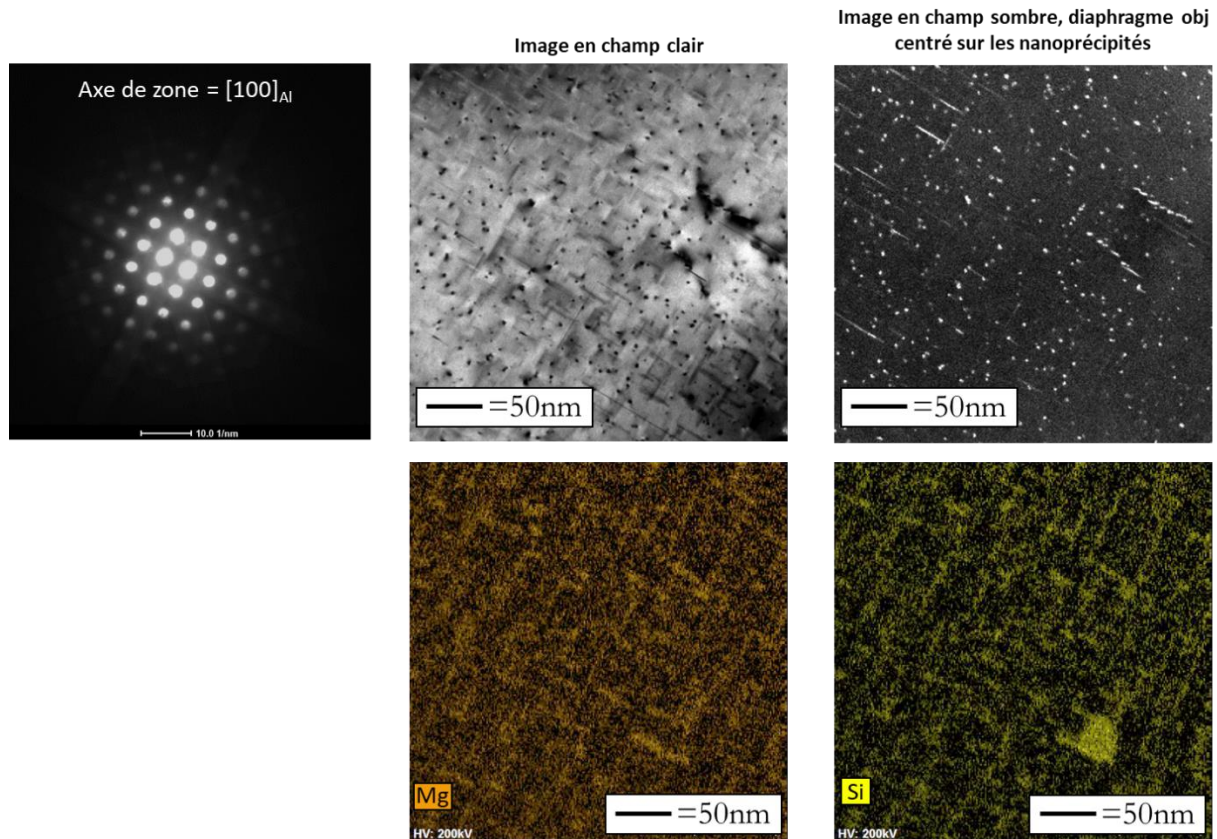


Figure 6-13 : Figure de diffraction de la matrice orientée selon l'axe de zone  $\langle 100 \rangle$ , images BF-TEM et HAADF d'un échantillon 6061-Zr<sub>1,2</sub> T6 dans un gros grain équiaxe, avec en dessous les cartes STEM-EDX des éléments Mg et Si.

Malgré un pavage qualitativement conséquent de ces précipités dans la matrice deux points pouvant réduire leur densité par rapport à un 6061 de fonderie doivent être mentionnés :

- Tout d'abord comme illustré dans la Figure 6-12, une partie du Si combine avec le Zr pour former de nombreux précipités Zr-Si.
- De plus, l'évaporation d'une fraction du Mg sous le passage laser (cf chapitre 3 partie 3.5.2) réduit également la teneur disponible pour la précipitation des  $\beta''$ .

### 6.3.2 Dureté Vickers

Dix mesures de dureté sont réalisées dans le plan YZ selon la hauteur de l'échantillon. La faible dispersion des mesures témoigne d'une microstructure homogène. La valeur moyenne mesurée est de  $123.8 \pm 4.4$  HV, soit une augmentation d'environ 38% par rapport à l'état brut. Cette augmentation est probablement liée à la précipitation des nano- $\beta''$ .

Al6061 forgé	Al6061-Zr <sub>1,2</sub> L-PBF	Al6061 forgé T6	Al6061-Zr <sub>1,2</sub> L-PBF T6
30 HV (ASM Handbook, 1995)	$90 \pm 2$ HV	95 HV (ASM Handbook, 1995)	$124 \pm 4$ HV

Tableau 6-5: Comparaison de la micro-dureté Vickers à l'état brut et après un T6 de l'alliage Al6061-Zr<sub>1,2</sub> L-PBF avec un Al6061 forgé.

### 6.3.3 Propriétés en traction

Le Tableau 6-6 résume les cinq essais de traction réalisés à l'état T6 pour l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>. Tout comme pour l'état brut de L-PBF, les variations sur les contraintes élastique et maximale restent faibles témoignant de la bonne homogénéité des éprouvettes sur le plateau.

	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (Mpa)	A(%)
1	293	334	14
2	288	331	12,5
3	293	333	11
4	282	325	12
5	287	327	13
Moyenne	288,6	330	12,5
Variation	±4,6MPa	±3,9MPa	±1,1%
Norme ASM T6	276	310	17
Moyenne état brut	224	264	18

Tableau 6-6 : Résumé des cinq essais de traction réalisés sur l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état T6 et une comparaison avec les normes ASM (ASM Handbook, 1995).

Par rapport aux normes de fonderie pour l'état T6, l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> présente une meilleure limite d'élasticité (+5%) une meilleure contrainte à rupture (+6%) mais une moins bonne ductilité (-24%). La figure ci-dessous présente un exemple de courbe de traction.

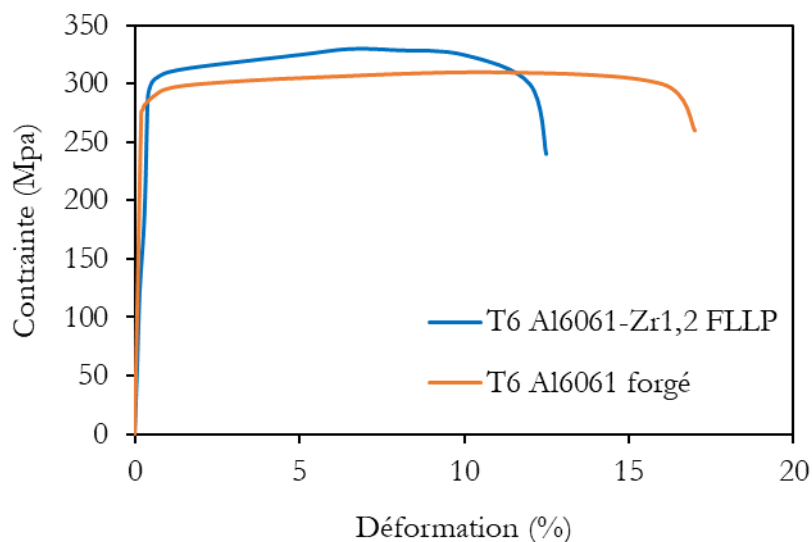


Figure 6-14 : Courbe de traction obtenue avec l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> à l'état T6, en comparaison avec un alliage 6061 forgé à l'état T6.

Cette partie a permis d'illustrer l'influence d'un traitement T6 sur la microstructure et les propriétés en traction de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>. Néanmoins, afin de profiter du Zr ajouté dans l'alliage 6061 et également éviter le grossissement des grains, un traitement thermique adapté au 6061-Zr<sub>1,2</sub> est par la suite investigué.

## 6.4 Etude d'un traitement thermique adapté à l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>

Comme déjà illustré, la microstructure de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> en sortie de L-PBF est nettement différente d'un alliage 6061 forgé :

- Tout d'abord la taille de grain est considérablement plus petite, et par conséquent très sensible aux traitements thermiques haute température.
- Ensuite, la grande difficulté d'imprimer par 3D l'Al6061 sans fissure (Sonawane et al., 2021) nous a poussé à ajouter un élément chimique : le Zr. Cet élément n'est pas présent dans l'alliage 6061 forgé.

Par conséquent, il semble pertinent d'explorer de nouveaux traitements thermiques afin d'essayer de mettre à profit le Zr encore disponible en solution solide dans les parties colonnaires. De précédents auteurs ont déjà montré qu'un traitement à 400°C permet la précipitation de nanoparticules d'Al<sub>3</sub>Zr durcissantes dans un alliage Al-Mg-Zr imprimé par L-PBF (cf Figure 6-15, Croteau et al., 2018). Ces nano-précipités possèdent deux avantages :

- Durcir la matrice d'environ 40% (Croteau et al., 2018).
- Améliorer la tenue en température de l'alliage, de par la faible diffusivité du Zr dans les solides Al-Mg (Croteau et al., 2018).

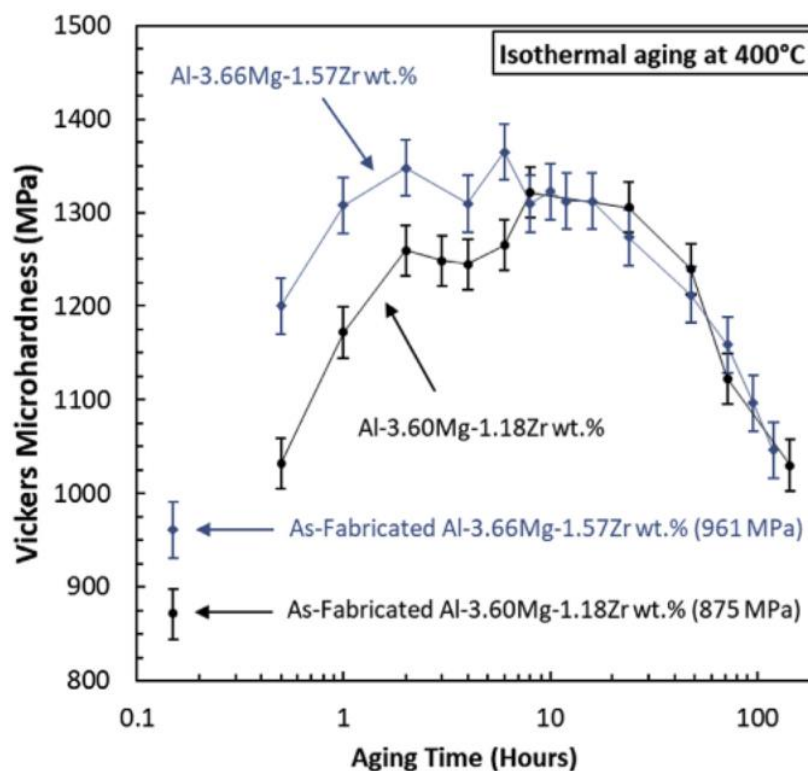


Figure 6-15 : Evolution de la dureté pendant un recuit à 400°C de deux alliages Al-Mg-Zr (Croteau et al., 2018)

Cependant il est d'ores et déjà pertinent de préciser qu'une compétition peut apparaître avec la séquence de précipitation Mg-Si. Par conséquent, afin d'avoir une meilleure vue d'ensemble, trois températures sont investiguées :

- 400°C, avec comme cible la formation des nanos-Al<sub>3</sub>Zr.
- 175°C, correspondant à la température de recuit du T6, température adéquate pour la formation des phases durcissantes β''.
- Et une température intermédiaire : 300°C.

Ces trois températures de recuit restent inférieures à la température de remise en solution du T6, l'objectif étant d'éviter un grossissement des grains pour conserver la fine microstructure induite par la L-PBF. Pour cette partie un four tubulaire est utilisé, avec des recuits sous argon et un refroidissement naturel.

### 6.4.1 Dureté Vickers de divers traitements

La Figure 6-16 résume les duretés Vickers obtenues en fonction de la température et du temps de recuit.

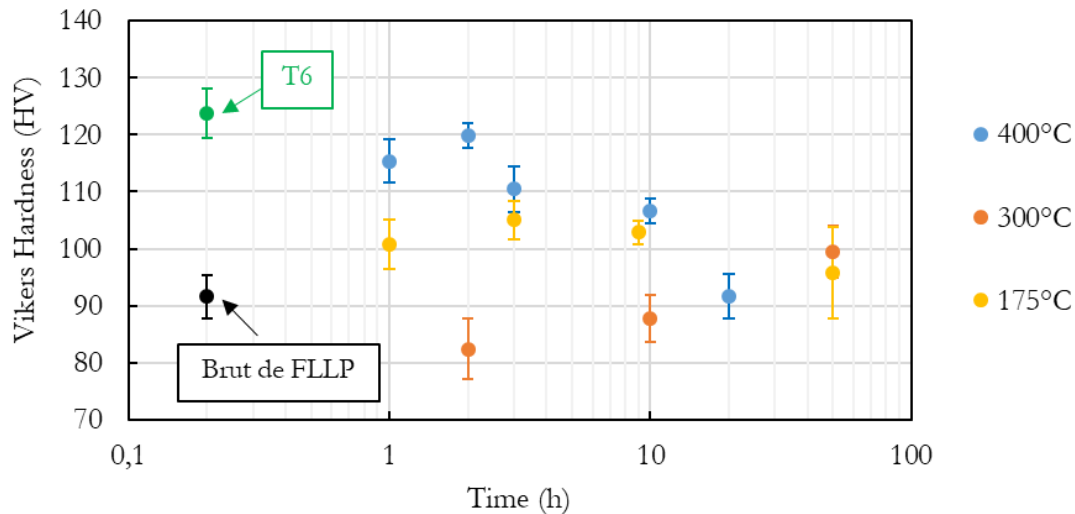


Figure 6-16 : Influence de trois températures de recuit sur la dureté Vickers en fonction du temps de revenu, avec les références de l'état brut et de l'état T6 de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>.

### 6.4.2 Revenu à 175°C

A cette température de recuit, un pic de dureté est observé au bout de 3h mais sans atteindre des valeurs très élevées. L'expérience de la littérature laisse penser que l'augmentation est principalement liée à la précipitation des phases  $\beta''$ . Par ailleurs, la courbe à 175°C est en bon accord avec l'évolution de la dureté du 6061 corroyé (Tan and Said, 2009). Passé le pic de dureté, les phases  $\beta''$  se transforment probablement en  $\beta'$  voir  $Mg_2Si$ , des phases moins durcissantes, et pour  $Mg_2Si$  plus du tout cohérente avec la matrice (Fang et al., 2010; Tan and Said, 2009). Par ailleurs, à cette température, aucune précipitation liée à l'apport de Zr n'est attendue (Clouet et al., 2005).

De par les grandes vitesses de refroidissement rencontrées en L-PBF, on pouvait s'attendre à piéger tout le Mg et le Si en solution solide. Or deux résultats vont contre cette affirmation :

- Tout d'abord, pour rappel, la présence de nombreux précipités relativement grossiers et riches en Mg et Si (probablement  $Mg_2Si$ ) dans les parties colonnaires du brut de L-PBF (Figure 6-17).

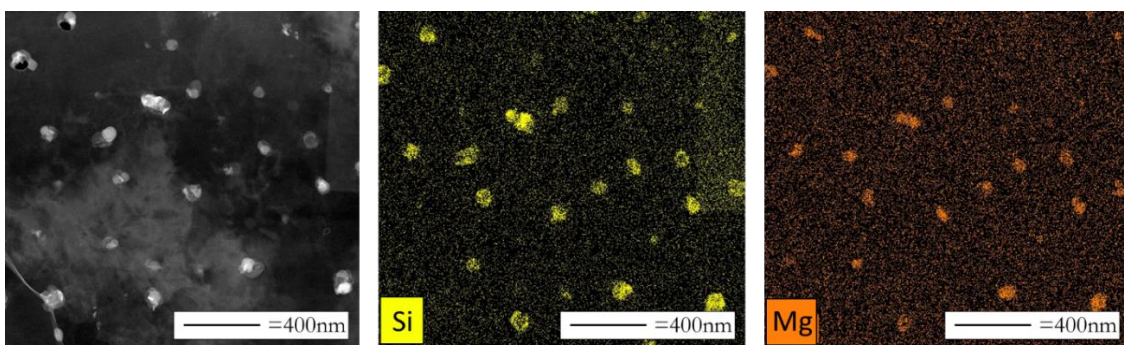


Figure 6-17 : Cartes STEM-EDX des éléments Si et Mg montrant les précipités présents dans un grain colonnaire ( $Mg_2Si$  probablement) en sortie de L-PBF.

- Egalement, la faible amélioration en dureté après un traitement thermique à 175°C en sortie de L-PBF. En effet, si le Si et le Mg étaient intégralement en solution solide, une augmentation plus importante de la dureté pourrait éventuellement être observée, d'un niveau au moins égal à celui d'un T6 sur un forgé. Lors d'un traitement T6 la seule remise en solution sans remontée en température permet probablement de piéger plus de Si et de Mg en solution solide pour la précipitation des  $\beta''$ . Bien que l'ajout de Zr et l'évolution de la densité de dislocations lors de la remise en solution puissent modifier cette affirmation, la haute dureté obtenue après un T6 (environ 123HV) semble corrélérer avec une quantité disponible de Si et Mg plus importante. En contraste, la quantité de Mg et de Si piégée en solution solide dans l'état brut de L-PBF reste limitée.

La question intéressante suite à ce dernier résultat porte sur l'origine de la précipitation des  $Mg_2Si$  de manière in-situ au cours de la fabrication. Une hypothèse avancée renvoie aux différentes remontées en température, que ce soit d'une ligne à l'autre ou d'une couche à l'autre. Une analyse MEB/MET dans les derniers grains colonnaires solidifiés (couche supérieure d'un cube) permettrait de vérifier cette hypothèse.

En complément, une simulation éléments finis pourrait venir confirmer l'histoire globale thermique dans les différentes couches et ainsi la présence de précipitation in-situ.

Egalement, comme un peu plus détaillé dans les perspectives, la quantité disponible de Mg, en plus d'être limitée par la formation de précipités grossiers riches en Mg pendant l'impression, est réduite par l'évaporation d'une fraction de cet élément lors du passage laser. En vue d'une mise en œuvre par L-PBF, une augmentation de sa teneur au-delà de la norme pendant l'étape d'atomisation peut sembler pertinente pour favoriser la précipitation d'une quantité plus importante de  $\beta''$  au cours d'un post traitement thermique.

### 6.4.3 Revenu à 300°C

Cette température exploratoire est connue pour faire chuter la dureté de l'alliage 6061 forgé (Tan and Said, 2009), de par la précipitation très rapide de phases  $\beta'$  voire  $Mg_2Si$ . Sur notre alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>, le pic de dureté n'est toujours pas atteint même après 50h de recuit (Figure 6-16). A faible temps de traitement, la dureté est détériorée par rapport à l'état brut de L-PBF. L'hypothèse retenue renvoie à la précipitation rapide de phases non durcissantes  $\beta'$  et  $Mg_2Si$  (Andersen, S.J. et al., 2007; Fang et al., 2010; Tan and Said, 2009). Pour des temps de revenu plus longs (>20-30 heures), la dureté augmente progressivement. Cette tendance peut être attribuée à la précipitation lente de nano-précipités d' $Al_3Zr$ . Cependant, la température n'est pas suffisante pour permettre une cinétique rapide, du fait de la faible diffusivité du Zr dans la matrice. A titre illustratif Clouet et al., 2005, ont modélisé la cinétique de précipitation des phases  $Al_3Zr$  et  $Al_3Sc$  dans de l'aluminium. A une température de 300°C, la cinétique de croissance d' $Al_3Sc$  (probablement proche de celle d' $Al_3Zr$ ) reste limitée jusqu'à  $10^4$ - $10^5$  (s), Figure 6-18. Une température de 400°C semble plus adaptée, décalant potentiellement le pic de dureté vers des temps bien plus courts. Afin de vérifier cette hypothèse, un traitement de 100h voir 200h à 300°C serait nécessaire, afin de vérifier si le pic de dureté est similaire à celui à 400°C (en HV). Mais il est clair que de telles durées n'auraient pas de sens du point de vue industriel.

A noter que toutes les discussions de ces paragraphes (6.4.2 et 6.4.3) restent des hypothèses puisqu'aucun TEM n'a été réalisé sur les échantillons traités à 175 et 300°C.

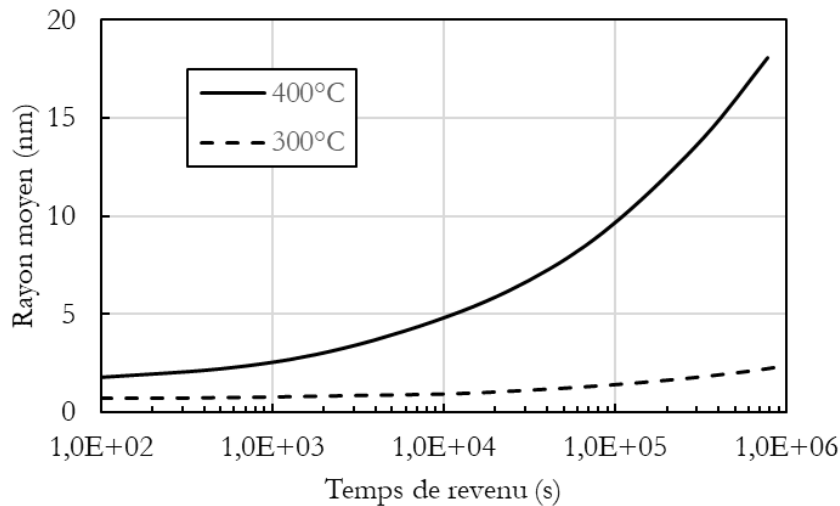


Figure 6-18 : Rayon moyen d'un précipité  $\text{Al}_3\text{Sc}$  en fonction du temps de revenu et de la température, pour une composition d'alliage Al-Sc de  $x_{\text{Sc}}=0.18\text{at}\%$  et extrait de Clouet et al., 2005.

#### 6.4.4 Revenu à 400°C

Ce traitement reste le plus pertinent à analyser de par la haute dureté qu'il permet d'obtenir. Pour des temps de revenu très courts ( $<2\text{H}$ ), la dureté augmente, sans doute grâce à la précipitation de nano-précipités  $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Après un pic à 2H (point par la suite détaillé), elle diminue. Cette tendance est associée à la croissance de ces particules, qui deviennent moins durcissantes (Figure 6-16). Par ailleurs, nous verrons par la suite que la densité de dislocations n'évolue peu voire pas à 400°C (6.5.2 et 6.5.3). Ainsi cette température apparaît comme un compromis.

##### 6.4.4.1 Evolution de la taille des grains

La Figure 6-19 représente des acquisitions EBSD après 2H et 20H de traitement thermique à 400°C. Comme illustré, aucun grossissement de grain n'est observé, ce qui peut apparaître surprenant, 400°C restant une haute température pour l'aluminium.

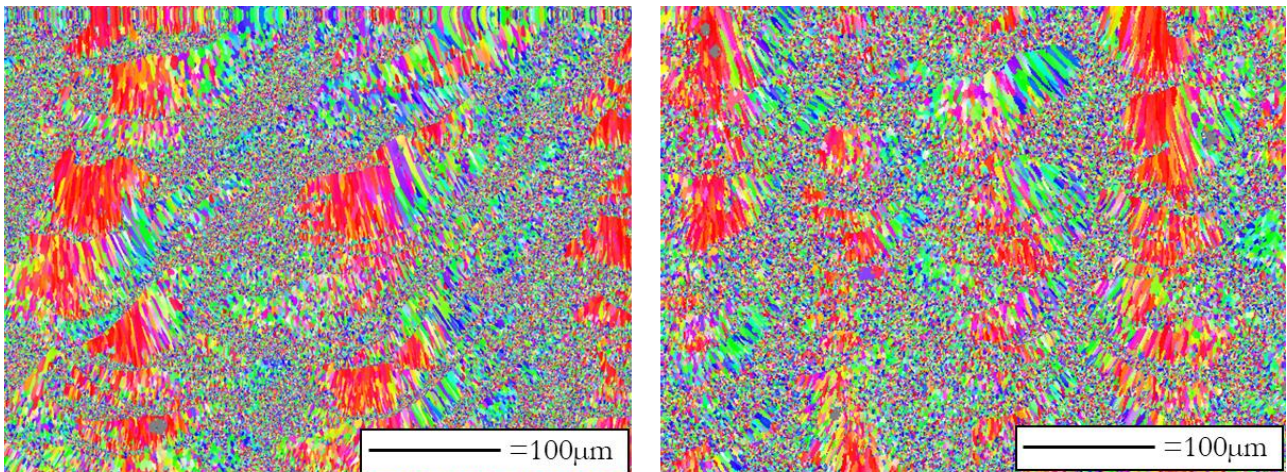


Figure 6-19 : EBSD dans le plan YZ de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> après un traitement à 400°C pendant 2h à gauche et 20h à droite.



#### 6.4.4.2 Traitement 2H-400°C : microstructure

Le traitement thermique à 400°C pendant 2H correspond au plus haut pic de dureté de tous les TT investigués dans cette partie. Par conséquent, une lame FIB est préparée pour analyse TEM (Figure 6-20). Des grains à la fois colonnaires et équiaxes sont observés sur le prélèvement. Une densité importante de dislocations dans les grains colonnaires est retrouvée. Néanmoins, les dislocations SSDs (ou forêts de dislocations) semblent regroupées par rapport à l'état brut (cf chapitre 3, figure 3-24).

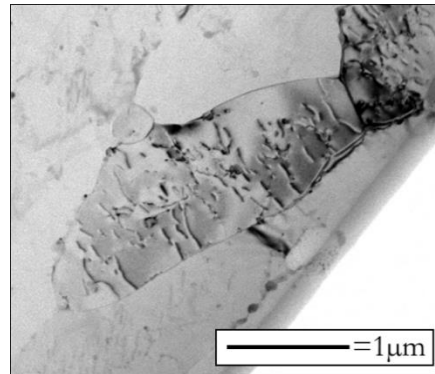


Figure 6-20 : Lame FIB observée au TEM dans un grain colonnaire de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> après T6.

A faible grossissement, une grande variété de précipités est présente (Figure 6-21). Des grosses particules (>300 nm) riches en Mg/Si (probablement Mg<sub>2</sub>Si) corrélient avec une température de revenu élevée vis-à-vis de la diffusion du Mg et du Si (Fang et al., 2010). Tout comme après le T6, le Si semble à nouveau se combiner avec le Zr. Enfin, des spinelles (oxydes Al/Mg) sont encore présents, prouvant leur bonne résistance à la température.

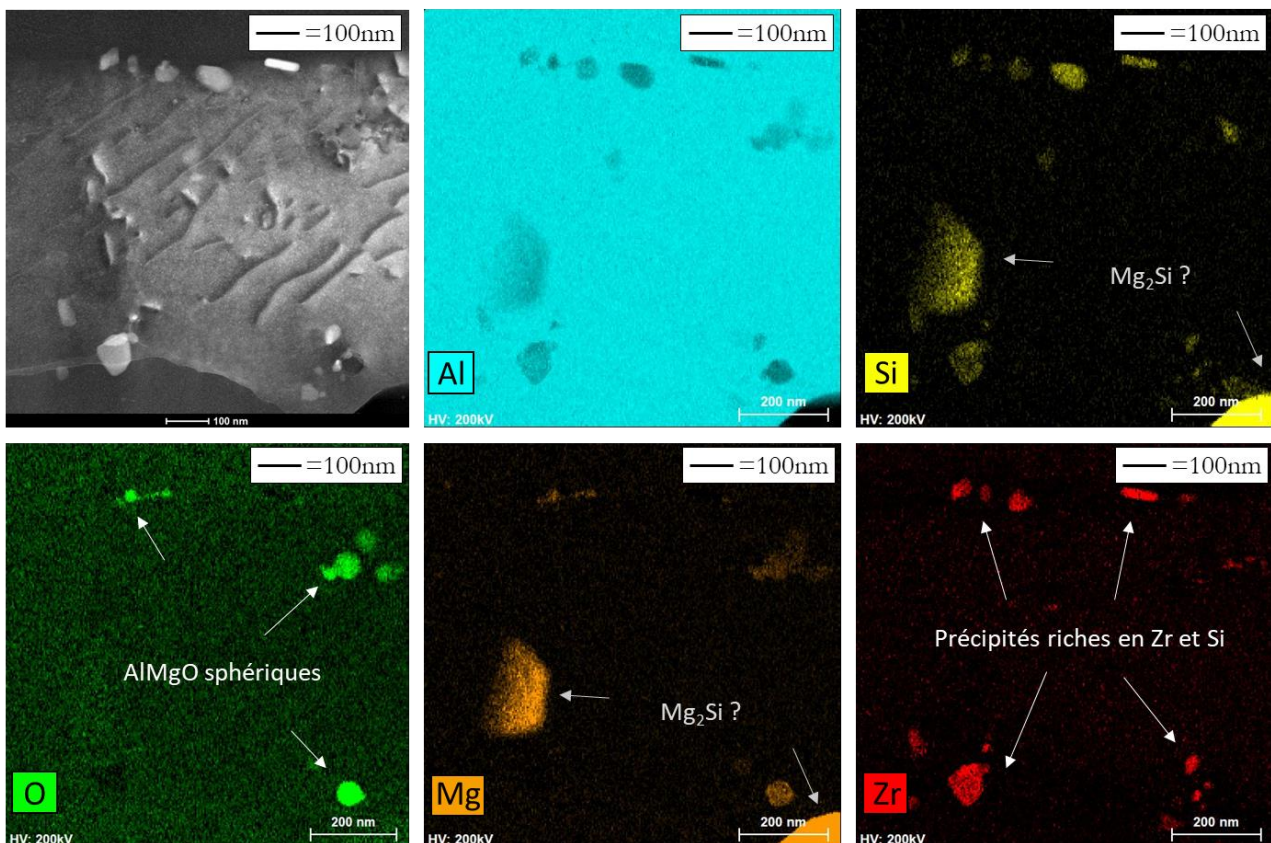


Figure 6-21 : STEM-EDX des éléments Al, Si, O, Mg, et Zr dans un gros grain colonnaire d'un échantillon 6061-Zr<sub>1,2</sub> traité thermiquement (2H-400°C).

A plus fort grossissement, des nanoparticules semblent uniformément réparties dans la matrice. La Figure 6-22 présente un cliché de diffraction de la phase  $\alpha_{Al}$  dans la direction  $\langle 100 \rangle$ . Des spots positionnés au milieu des points associés à l'Al ( $1/2 d_{hkl}$ ) sont observés. Ces points peuvent être associés aux nano-précipités  $L1_2 Al_3Zr$ . Les images suivantes correspondent à des acquisitions en champ sombre avec le diaphragme objectif centré sur les points en  $1/2 d_{hkl}$  de  $\alpha_{Al}$ . Un tapis de précipités blancs (donc plus lourds que la matrice  $\alpha_{Al}$ ) ressort. Ces précipités, ayant une taille moyenne de 2-3nm, semblent cohérents avec la matrice (cf image en haute résolution en haut à droite). Par ailleurs, une analyse STEM-EDX confirme la nature chimique de ces nano-précipités. Ils possèdent une bonne stabilité en température (en comparaison aux phases  $\beta''$ ) en raison de la faible diffusivité du Zr dans l'Al solide (Croteau et al., 2018). En conséquence, la réponse en température et la résistance au grossissement de grain est améliorée (Jia et al., 2019, 2012; Jones and Humphreys, 2003).

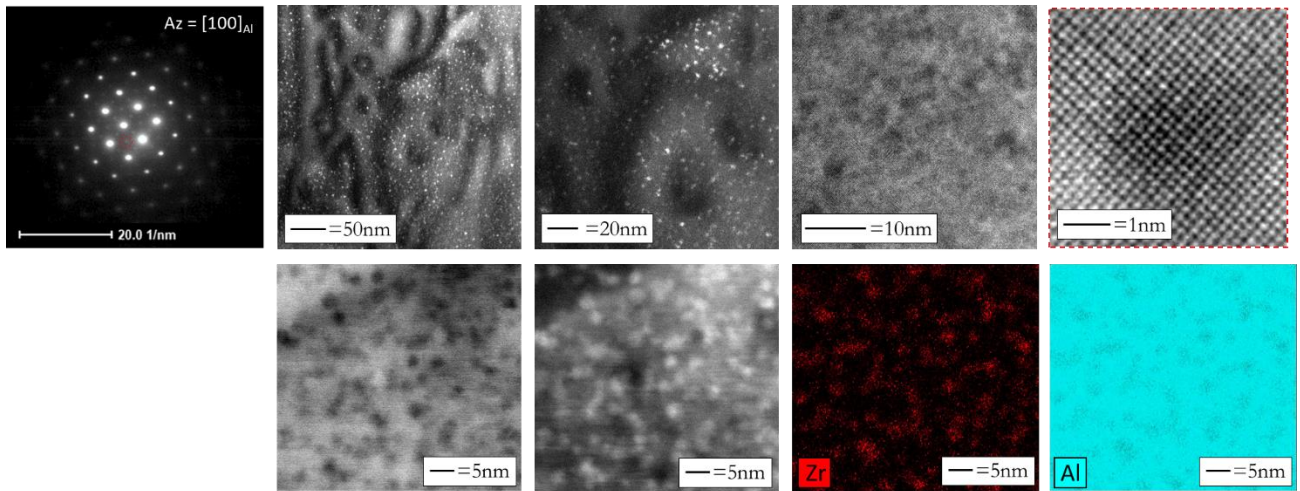


Figure 6-22 : Images en champ sombre (avec le diaphragme objectif centré sur les spots de diffraction des précipités : cercle rouge) avec une analyse EDS associée et montrant la présence de précipités  $Al_3Zr$  qui sont cohérents avec la matrice (relation d'orientation  $\langle 100 \rangle_{Al} // \langle 100 \rangle_{Al_3Zr}$ ).

Par ailleurs, pour cette température de revenu, la taille des  $Al_3Zr$  ( $\approx 2-3nm$ ) semble cohérente avec les prédictions de la cinétique de croissance de la phase  $Al_3Sc$  (proche de la phase  $Al_3Zr$ ),  $\approx 4nm$  (Figure 6-18).

Enfin il semble pertinent de préciser qu'aucune phase  $\beta''$  n'a été observée lors de cette analyse TEM. Tout le Si et le Mg ont précipité sous forme de  $Mg_2Si$  ou ont combiné avec d'autres éléments.

#### 6.4.4.3 Traitement 2H-400°C : propriétés en traction

Le Tableau 6-7 résume les essais de traction sur les échantillons traités thermiquement à 400°C pendant 2H.

	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (Mpa)	A (%)
1	340	349	13,2
2	339	348	10,2
3	340	350	10,4
Moyenne	339,7	349	11.3
Ecart type	± 1MPa	± 1MPa	±2%
Brut	241,2	266,2	17,2
T6	288,6	330	12,5

Tableau 6-7 : Résumé des trois essais de traction réalisés sur l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> traité thermiquement (400°C-2H) et une comparaison avec le brut et le T6.

Par rapport à un échantillon brut de L-PBF, les contraintes élastique et maximale sont nettement améliorées, au détriment de l'allongement. Cet écart s'explique probablement par la présence des nanos-Al<sub>3</sub>Zr. Par rapport à l'état T6, la perte d'allongement reste limitée par rapport au gain en limite d'élasticité. La Figure 6-23 résume les courbes de traction des trois états de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> étudiés au cours du projet. Tout comme pour l'état brut de fabrication, un décroché en sortie de domaine élastique et associé à la formation de bandes de Lüders est observé pour l'état traité thermiquement à 400°C pendant 2H. Par la suite, la diminution de l'écroutissage peut éventuellement être associée à la dissolution des nanoprécipités L<sub>12</sub> Al<sub>3</sub>Zr. A titre illustratif, Bréchet and Louchet, 1989 ont démontré que des petits précipités cohérents L<sub>12</sub> peuvent se dissoudre par application d'une contrainte locale forte. Il reste important d'insister sur le caractère hypothétique de cette dernière affirmation.

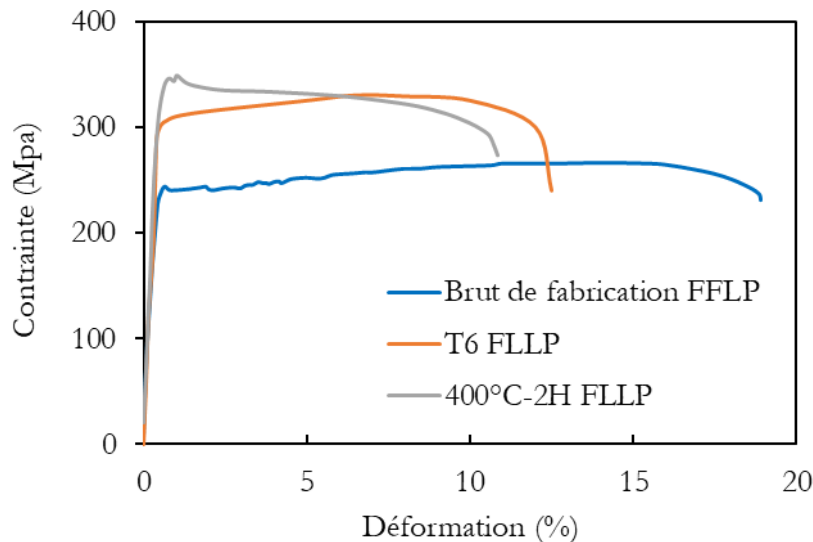


Figure 6-23 : Comparaison des courbes de traction des trois états de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> étudiés au cours du projet.

Maintenant que toutes les propriétés en traction des divers états du 6061-Zr<sub>1,2</sub> ont été présentées, les diverses contributions à la limite d'élasticité sont discutées. L'objectif de cette partie est avant tout d'identifier, dans la mesure du possible, les contributions dominantes. En l'absence de données TEM permettant d'accéder aux entrées du modèle, l'état T6 ne sera pas traité.

## 6.5 Contributions à la limite d'élasticité

La limite d'élasticité  $RP_{0.2}$  ( $\sigma_{YS}$ ) est classiquement approximée par une combinaison de différentes contributions associées aux mécanismes permettant de durcir un alliage que nous allons maintenant examiner (Eq. 6-1). Par rapport à la démarche menée au chapitre 5, notre objectif n'est pas de faire évoluer les modèles existants, nous allons dans la suite principalement nous appuyer sur les travaux de Bréchet et al., 2013. Au-delà de la contrainte de base de Peierls-Nabarro, une sommation linéaire est utilisée pour la contribution de la taille de grain et de la solution solide. Une sommation quadratique est appliquée pour la contribution des dislocations et des précipités, (Deschamps and Brechet, 1999), (Starink and Wang, 2003) :

$$\sigma_{YS} = \sigma_0 + \sigma_{gb} + \sigma_{ss} + \sqrt{\sigma_{ps}^2 + \sigma_{ds}^2} \quad \text{Eq. 6-1}$$

Avec :

- $\sigma_0$  la contrainte de Peierls-Nabarro [MPa].
- $\sigma_{gb}$  la contribution de la taille des grains [MPa].
- $\sigma_{ds}$  la contribution des dislocations [MPa].
- $\sigma_{ss}$  la contribution des éléments en solution solide [MPa].
- $\sigma_{ps}$  la contribution des précipités [MPa].

La contrainte de Peierls-Nabarro est prise égale à 10MPa pour de l'aluminium à l'ambiante (Deschamps and Brechet, 1999; Thangaraju et al., 2012). Elle correspond à la limite d'élasticité d'un monocristal d'aluminium.

### 6.5.1 Théorie

#### 6.5.1.1 Taille de grain

La loi de Hall-Petch (Hall, 1951; Petch, 1953) relie la limite d'élasticité à la taille de grain. Elle s'exprime comme:

$$\sigma_{HP} = \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \text{Eq. 6-2}$$

Avec  $k$  le coefficient de Hall-Petch exprimé en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  et  $d$  le diamètre moyen des grains. Dans le cas des alliages d'aluminium, Thangaraju et al., 2012, ont démontré qu'une valeur autour de  $0.06 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  semble adaptée pour des tailles de grain comprises entre 50nm et  $70\mu\text{m}$ .

#### 6.5.1.2 Solution solide

Les éléments en solution solide dans la matrice d'aluminium peuvent participer au durcissement de l'alliage en créant une distorsion du réseau cristallin inhibant le mouvement des dislocations dans le matériau. Pour cette contribution, seuls les atomes de Zr sont considérés. Le Zr est élément pour lequel les résultats expérimentaux peuvent nous donner une idée de la quantité effectivement piégée en solution solide. En effet les analyses TEM ont montré que les atomes de Zr sont entièrement piégés en solution solide dans les parties colonnaires (pour rappel ces zones représentent 50% en surface de la microstructure). Pour les autres éléments d'addition, les analyses TEM n'étant que qualitatives, il semble délicat d'avancer une fraction effectivement piégée en solution solide. La formule proposée par (Bréchet et al., 2013) prenant en compte uniquement un effet de taille est utilisée :

$$\sigma_{ss} = M \times 2^{1/3} \times \mu \times \left(\frac{\eta}{10}\right)^{4/3} \times c^{2/3} \quad \text{Eq. 6-3}$$

Avec  $M$  le facteur de Taylor, pris égal à 3.06 pour les métaux FCC (Nartu et al., 2020; Zhang et al., 2019). Dans la pratique, un effet de module est aussi à prendre en compte.

$\mu$  est le facteur de cisaillement et s'exprime comme :

$$\mu = \frac{E}{2 \times (1 + \xi)} \quad \text{Eq. 6-4}$$

Avec  $\xi$  le coefficient de poisson, pris égal à 0.33 pour l'Al6061 (Selva Babu et al., 2020).  $E$ , le module d'Young, est mesuré sur une courbe de traction (entre 50 et 150 MPa, partie linéaire). Il vaut 68.8GPa, portant le module de cisaillement à 25.9GPa, proche des 26GPa rencontrés dans la littérature (Cao et al., 2020).  $\eta$  représente la déformation de la maille cristalline due aux atomes de Zr en solution solide, et s'exprime comme :

$$\eta = \frac{3}{c_{Zr}} \times \frac{da}{a} \quad \text{Eq. 6-5}$$

Avec  $da/a$  le misfit de paramètre de maille entre l'Al6061 et l'Al6061-Zr<sub>1,2</sub> ( $a$  étant le paramètre de maille de l'Al6061-Zr<sub>1,2</sub>). Afin de calculer ce misfit, une DRX d'un cube 6061 imprimé par L-PBF est comparée à une DRX d'un cube 6061-Zr<sub>1,2</sub>. Une option est disponible sur le logiciel EVA pour connaître le décalage de paramètre de maille, pris aux grands angles pour plus de précision. Un misfit de 0.03% est mesuré.

### 6.5.1.3 Dislocations

Pour les alliages métalliques imprimés par FA, trois types de dislocations peuvent contribuer au durcissement structural :

- Les dislocations SSDs (Statistically Stored Dislocations), réparties de manière homogène et aussi appelées dislocations de forêt. Elles ralentissent les dislocations mobiles lors d'un essai en traction en créant des points d'ancrage.
- Les dislocations GNDs (Geometrically Necessary Dislocations) réparties de manière hétérogène aux endroits où il est nécessaire d'accommoder des différences d'orientation :
  - Sous forme de joint de grains (pris en compte au travers de la contribution de Hall-Petch dans le calcul des contributions).
  - Sous forme de sous-joint de grains (ou parfois appelés joint de cellules).

Le calcul de la densité exacte des dislocations sort du cadre de ce projet. Néanmoins, une densité effective des GNDs (sous-joint de grains) est évaluée au travers de la méthode KAM (Kernel angle misorientation). Comme cette méthode se concentre sur les petits angles de désorientation, les joints de grains ne sont pas inclus dans la mesure des GNDs. Plus précisément, elle consiste à étudier la désorientation d'un pixel à partir de la moyenne des désorientations des pixels voisins. A partir de cette valeur moyenne, la quantité effective de dislocations ( $\rho_0$  en  $m^{-2}$ ) s'exprime comme (Fressengeas et al., 2018) :

$$\rho_0 = \frac{2\sqrt{3}}{3} \times \frac{\theta}{bh} \quad \text{Eq. 6-6}$$

Avec  $\theta$  l'angle moyen de désorientation,  $b$  le vecteur de Burgers (0,284nm) et  $h$  la taille du pas d'acquisition. Pour le calcul de  $\theta$ , un post-traitement sur le logiciel Brüker à partir d'un cliché EBSD dans le plan YZ est utilisé. La méthode KAM nécessite une image à fort grossissement (x750 dans notre cas), avec un pas d'acquisition le plus petite possible (100nm) afin d'avoir une mesure la plus précise possible. La densité effective des dislocations peut alors être reliée à leur contribution à la limite élastique grâce à la formule (Deschamps and Brechet, 1999; Nartu et al., 2020; Peyrouzet et al., 2019):

$$\sigma_{ds} = M \times \alpha \times \mu \times b \times \sqrt{\rho_0} \quad \text{Eq. 6-7}$$

Avec  $\alpha$  un facteur géométrique, pris égal à 0.27 (Deschamps and Brechet, 1999).

Il est important de rappeler que cette méthode KAM ne prend pas en compte les SSD, des dislocations présentes au sein de nos échantillons, au moins à l'état brut de L-PBF.

#### 6.5.1.4 Précipités

Deux types de précipités permettent de durcir la matrice (Bréchet et al., 2013):

- Les précipités cohérents dont le réseau est en continuité avec celui de la matrice (petits précipités).
- Les précipités incohérents (gros précipités).

Nous ne considérerons dans la suite des calculs uniquement les précipités d' $Al_3Zr$ . Les autres précipités ( $Mg_2Si$  et autres) ont probablement une contribution négligeable (cf chapitre 1 partie 1.1.2.3). Deux mécanismes permettent aux dislocations de franchir ces obstacles :

- Le cisaillement des précipités cohérents : la dislocation pénètre dans le précipité et le traverse.
- Le contournement des précipités incohérents (contournement d'Orowan) : la dislocation reste à l'extérieur.

Au cours d'un traitement de revenu, les précipités grossissent (à fraction volumique constante). Au-delà d'un rayon critique, il devient plus facile de les contourner que de les cisailier. Ce rayon s'exprime comme (Bréchet et al., 2013):

$$R_c = \sqrt{\frac{3}{2}} \times \frac{\Gamma}{\gamma_{APB}} \times (1 + 1,5 \times \sqrt{\frac{f}{\pi}}) \quad \text{Eq. 6-8}$$

Avec  $\Gamma$  la tension de ligne ( $\mu b^2/2$ ) et  $\gamma_{APB}$  l'énergie d'antiphase (Bréchet et al., 2013). Lors du cisaillement d'un précipité, le passage d'une dislocation crée une surface de désordre chimique appelée « paroi d'antiphase ».  $\gamma_{APB}$  correspond donc à l'énergie associée à la création de cette paroi. Numériquement, sa valeur est prise égale à  $0,445 \text{ J/m}^2$  pour l' $Al_3Zr$  (Lefebvre et al., 2014).

La fraction volumique  $f$  est déduite de la fraction massique d' $Al_3Zr$  :

$$\%vol Al_3Zr = \frac{wt\% Al_3Zr}{wt\% Al_3Zr + \frac{\rho_{Al_3Zr}}{\rho_{Al}} \times (100 - wt\% Al_3Zr)} = 0.72\%vol \quad \text{Eq. 6-9}$$

La quantité massique d' $Al_3Zr$  (0.6wt%) correspond à la moitié de la teneur en Zr. En effet, il est considéré que la moitié du Zr est déjà précipité sous forme de particules carrés d' $Al_3Zr$  dans les parties équiaxes à l'état as-built ( $\approx 100\text{nm}$ ). L'autre moitié (celle dans les parties colonnaires) est alors disponible pour la précipitation de nano- $Al_3Zr$  après un traitement à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2H. Le rayon critique pour les précipités  $Al_3Zr$  calculé à partir de l'Eq. 6-8 est d'environ  $3,8\text{nm}$ .

Si le rayon des  $Al_3Zr$  dépasse cette valeur, la formule de contournement doit être utilisée. Pour des fractions volumiques faibles, elle s'écrit comme (Deschamps and Brechet, 1999) :

$$\sigma_{ps} = M \times 0,5 \times \frac{\mu \times b}{\sqrt{\pi}} \times \sqrt{f} \times \frac{1}{R} \quad \text{Eq. 6-10}$$

Avec  $R$  le rayon des précipités.

Si le rayon des  $Al_3Zr$  est inférieur à  $R_c$ , les précipités sont cisailés. Trois contributions participent alors au durcissement:

- Un effet de cohérence et de module quand les dislocations sont proches du précipité.
- Un effet d'ordre (ou chimique) quand les précipités sont cisailés.

Zhou et al., 2019 ont démontré que dans l'intervalle 1-4nm, l'effet chimique est prédominant pour le durcissement des nano-précipités  $Al_3Zr$  ordonnés chimiquement. La contribution s'exprime alors comme (Ardell, A.J., 1985; Nartu et al., 2020; Zhou et al., 2019):

$$\sigma_{ps} = 0,81 \times M \times \frac{\gamma_{APB}}{2b} \times \sqrt{\frac{3\pi f}{8}} \quad \text{Eq. 6-11}$$

Les équations précédemment présentées vont maintenant être utilisées pour calculer les contributions à la limite d'élasticité dans l'état brut de fabrication et l'état traité thermiquement à 400°C pendant 2H.

## 6.5.2 Etat brut de L-PBF

Concernant la taille de grain, une méthode a été proposée au chapitre 3 pour séparer les grains colonnaires des grains équiaxes. Cette méthode est utilisée pour calculer le nombre de joints de grains dans le sens de l'essai de traction (Figure 6-24). Lorsque l'essai de traction est réalisé dans le sens horizontal, la taille de grain moyenne utile pour la loi de HP se détermine comme :

$$d = \frac{\text{moyenne diamètre grains équiaxes} + \text{moyenne largeur grains colonnaires}}{2} \quad \text{Eq. 6-12}$$

Les moyennes des grains respectifs sont divisées par deux en conséquence de la fraction des grains équiaxes mesurée sur une acquisition EBSD ( $\approx 50\%$ ). A noter que dans ce sens, la largeur des grains colonnaires est prise en compte, bien qu'une petite fraction des grains colonnaires ne soit pas dirigée parfaitement selon Z (Figure 6-24). Ces mesures sont réalisées dans le plan YZ car aucun grain à proprement parler colonnaire n'est détectable dans le plan XY.

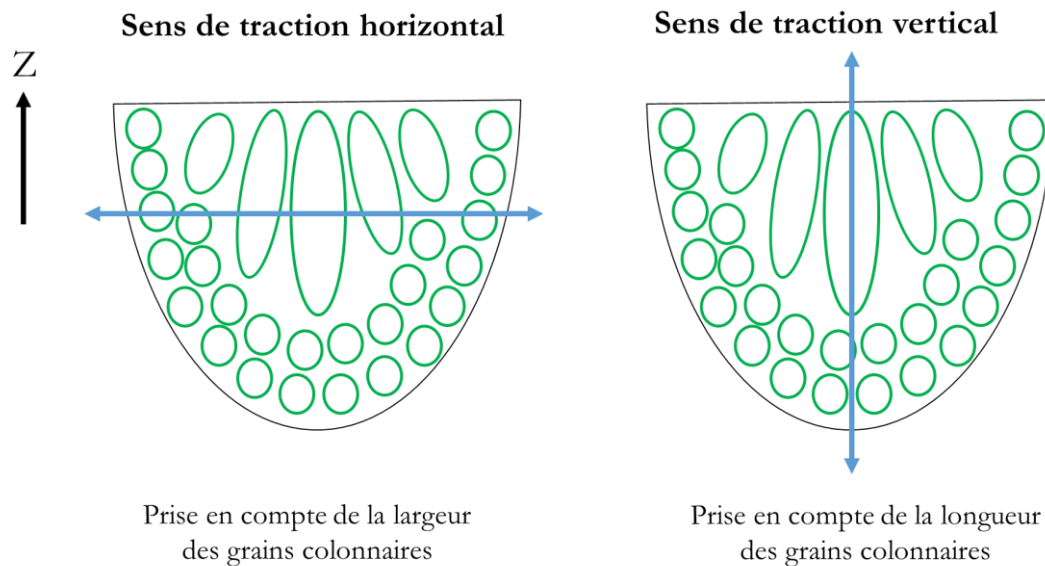


Figure 6-24 : Schéma illustrant la prise en compte de la largeur ou de la longueur des grains colonnaires suivant l'axe de traction pour la loi de Hall-Petch.

Pour les essais dans la direction horizontale, la contribution HP (Eq. 6-2) est portée à 64MPa ( $d=0.875\mu\text{m}$ ). Elle est de 34MPa en prenant en compte la longueur des grains colonnaires (sens de traction vertical,  $d=3.325\mu\text{m}$ ). Expérimentalement une différence de 20MPa est observée entre les éprouvettes horizontales et verticales ce qui reste globalement en bon accord. Dans la réalité, une certaine fraction des grains colonnaires ne sont pas orientés selon Z, pouvant expliquer la légère surestimation de l'écart entre la contrainte élastique suivant Z ou suivant XY. Sans surprise, la fine microstructure obtenue par L-PBF contribue à un durcissement significatif de la matrice. Néanmoins cette contribution n'apparaît pas dominante pour l'alliage imprimé par L-PBF.

Concernant la contribution des éléments en solution solide, une hypothèse forte est que seul le Zr est considéré, piégé dans les parties colonnaires en raison de la trop grande vitesse de refroidissement. Une grosse hypothèse est ici émise. Comme la fraction des grains colonnaires est environ de 50%, la teneur en Zr piégée en solution solide est prise égale à moitié de la quantité détectée en ICP pour un cube de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> (soit 0.6wt%). En utilisant l'Eq. 6-3, la contribution au durcissement des atomes de Zr en solution solide est portée à 9MPa. A cette contribution s'ajoute celle des autres éléments en solution solide. Par exemple, les résultats expérimentaux ont montré que malgré la présence de précipités Mg<sub>2</sub>Si dans les grains colonnaires, il reste une certaine fraction de ces deux éléments chimiques en solution solide. Cependant, cette fraction n'étant pas connue, leur contribution n'est pas calculée.

Concernant le durcissement provoqué par les dislocations, la première étape consiste à appliquer la méthode KAM (décrite en 6.5.1.3) pour déterminer une densité effective. La Figure 6-25 illustre une cartographie EBSD post-traitée (à droite) afin de connaître la répartition des désorientations locales (histogramme à gauche).

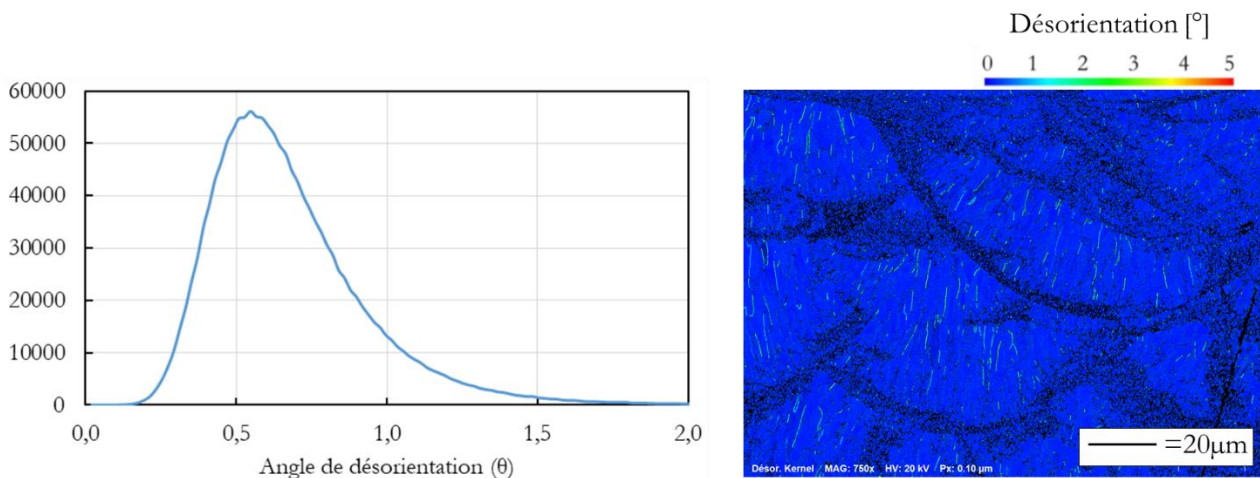


Figure 6-25 : Répartition des désorientations locales sur une EBSD de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> réalisé au x750.

L'angle de désorientation médian est de 0.6°, portant la densité de dislocations à 5<sup>E</sup>14m<sup>-2</sup>. A noter que cette valeur est classiquement rencontrée pour les alliages métalliques imprimés par L-PBF (Peyrouzet et al., 2019). Le durcissement par dislocations est alors d'environ 130MPa, contribution largement dominante et permettant d'expliquer en partie les différences avec le matériau forgé.

La contribution au durcissement des particules d'Al<sub>3</sub>Zr est par la suite calculée. Pour l'état brut de fabrication, seuls des précipités de rayon ≈50nm sont observés dans les parties équiaxes. Par conséquent, le mécanisme d'Orowan semble adapté. A partir de l'Eq. 6-10 la contribution au durcissement est portée à environ 11MPa.

Le Tableau 6-8 résume les différentes contributions au durcissement calculées théoriquement pour l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> brut d'impression L-PBF. Le mécanisme de durcissement par dislocations prévaut largement dans cet alliage. En 2<sup>ème</sup> position, la fine taille des grains participe également à la contrainte élastique de manière significative. A noter que la contrainte élastique théorique est légèrement inférieure à celle obtenue expérimentalement. Cette différence peut avoir plusieurs origines :

- Le durcissement lié à des précipités intra et inter-granulaires autres que les Al<sub>3</sub>Zr.
- Le durcissement lié aux autres éléments en solution solide (une fraction du Si et du Mg notamment).
- La densité de dislocations sous-estimée par la méthode KAM (non prise en compte des dislocations SSDs).



$\sigma_0$	$\sigma_{HP}$	$\sigma_{ss}$	$\sigma_{ds}$	$\sigma_{ps}$	$\sigma_{YS}$ (théorique)	$\sigma_{YS}$ (expérimental)
10	34-64	9	130	11	183-213	224-244

Tableau 6-8 : Comparaison entre la limite élastique de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> brut d'impression calculée théoriquement à partir des différentes contributions et la contrainte élastique moyenne obtenue lors des essais de traction.

### 6.5.3 Etat traité thermiquement 400°C-2H

Pour l'état traité thermiquement à 400°C pendant 2H, seule une contribution liée aux nano-précipités Al<sub>3</sub>Zr est à ajouter en substitution de celle des atomes de Zr en solution solide. En effet, la taille de grain n'évolue pas. Aussi, une mesure KAM dans les mêmes conditions d'acquisition EBSD que celle réalisée sur l'état brut a mis en évidence un angle de désorientation équivalent. Sur ce point, il est important d'insister que malgré un tel résultat, la répartition des dislocations a probablement évolué au cours du traitement thermique comme déjà évoqué au 6.4.4.2 : les dislocations de forêts semblent s'être réarrangées.

Concernant le durcissement des précipités, la contribution des nano-Al<sub>3</sub>Zr est à ajouter à celle des Al<sub>3</sub>Zr carrés observés dans les parties équiaxes (brut), supposés identiques après ce recuit. La fraction volumique des nanos-Al<sub>3</sub>Zr est calculée en considérant que tout le Zr piégé en solution solide dans les grains colonnaires à l'état brut de fabrication (0.6wt%) sert à précipiter ces phases. Dans la réalité, seule une fraction du Zr piégé en solution solide le permet, dans la mesure où nous avons vu qu'une partie du Zr disponible se combine avec le Si (cf Figure 6-21). La contribution des nano-Al<sub>3</sub>Zr est portée à 178MPa (cisaillement, Eq. 6-11). En ajoutant la contribution des particules carrées déjà comptabilisées à l'état brut de fabrication, la contribution totale des Al<sub>3</sub>Zr pour l'état traité thermiquement est de 189MPa. Ainsi, la contribution théorique est portée à 303 MPa, légèrement inférieure à la valeur expérimentale, les nanos-Al<sub>3</sub>Zr et les dislocations contribuant majoritairement à cette limite élastique.

$\sigma_0$	$\sigma_{HP}$	$\sigma_{ds}$	$\sigma_{ps}$	$\sigma_{YS}$ (théorique)	$\sigma_{YS}$ (expérimental)
10	64	130	189	303	340

Tableau 6-9 : Comparaison entre la limite élastique de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> traité thermiquement (400°C-2H) calculée théoriquement à partir des différentes contributions et la contrainte élastique moyenne obtenue lors des essais de traction.

Pour conclure sur cette partie, que ce soit à l'état brut de fabrication ou à l'état traité thermiquement, l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> présente une bonne limite d'élasticité. A l'état brut de fabrication, la taille de grain et les dislocations restent les contributions dominantes. Une fois traité thermiquement, l'apparition des nano-précipités Al<sub>3</sub>Zr explique l'augmentation de 100MPa observée lors des essais de traction. Néanmoins il doit être rappelé que ces divers calculs sont avant tout réalisés à titre comparatif de manière à déterminer les contributions dominantes, et n'ont aucunement pour objectif de parfaitement coller aux valeurs expérimentales.

## 6.6 Synthèse du chapitre

La réponse mécanique de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> a été investiguée au cours de ce chapitre. Le tableau ci-dessous résume les propriétés des différents états (brut et traité thermiquement, sens horizontal et vertical, poudre recyclée), en comparaison avec le 6061 forgé (norme ASM).

	$\sigma_y$	$\sigma_{UTS}$	A
Al6061 forgé (ASM Handbook, 1995)	55	124	25
Al6061 forgé T6 (ASM Handbook, 1995)	276	310	17
Al6061-Zr <sub>1,2</sub> brut de fabrication (horizontal)	241	266	17
Al6061-Zr <sub>1,2</sub> brut de fabrication (vertical)	224	268	18.5
Al6061-Zr <sub>1,2</sub> brut de fabrication (horizontal) avec poudre recyclée	244	268	18.5
Al6061-Zr <sub>1,2</sub> T6 (horizontal)	289	330	12.5
Al6061-Zr <sub>1,2</sub> 400°C-2H (horizontal)	340	349	11

Tableau 6-10 : comparaison de la réponse mécanique pour différents états de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>, comparée à celle du 6061 forgé.

Diverses conclusions se dégagent :

- L'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> présente un comportement quasi-isotrope, cohérent avec la microstructure duplex induite par la combinaison de l'ajout d'1.2wt% de Zr et des conditions de refroidissement imposées par le procédé. De plus, la possibilité d'utiliser de la poudre recyclée sans détériorer les propriétés mécaniques a été démontrée.
- A l'état brut de fabrication, les contraintes élastique et maximale sont meilleures que l'Al6061 forgé. L'étude des contributions à la contrainte élastique a montré que la forte densité de dislocations et la microstructure fine sont les principales causes d'une telle différence.
- Un traitement T6, incluant une remise en solution, une trempe et un revenu a permis l'amélioration des contraintes élastique et maximale, associée à la précipitation des phases  $\beta''$  durcissantes et bien connues de la littérature du 6061. Néanmoins, un grossissement de grain est observé (et inévitable) lors de la remise en solution.
- Afin d'éviter de ce dernier point et profiter du Zr piégé en solution solide dans les parties colonnaires, trois températures de revenu sans remise en solution ont été investiguées. Cette étude a permis :
  - De démontrer que des recuits in-situ ont lieu pendant l'impression d'une pièce, réduisant la quantité de Si et Mg piégée en solution solide, éléments utiles à la précipitation des phases  $\beta''$ .
  - D'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> lors d'un traitement à 400°C pendant 2H. Une forte contrainte élastique ( $\sigma_y=340\text{MPa}$ ) résulte de la précipitation de nanoparticules d'Al<sub>3</sub>Zr ordonnées, cohérentes et durcissantes.

## 6.7 Références bibliographiques

- Andersen, S.J., Marioara, C.D., Vissers, R., Frøseth, A., Zandbergen, H.W., 2007. The structural relation between precipitates in Al–Mg–Si alloys, the Al-matrix and diamond silicon, with emphasis on the trigonal phase U1-MgAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Mater. Sci. Eng. A* 444, 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.084>
- Ardell, A.J., 1985. Precipitation hardening. *Metall. Trans. A* 16A.
- ASM Handbook, 10th ed, 1995. , Metals handbook.
- Bréchet, Y., Louchet, F., 1989. Microscopic Investigation of Shearing and By-passing of Coherent Ordered δ' Precipitates in Al-Li Alloys. *Strength Met. Alloys* 515–520.
- Bréchet, Yves, Philibert, Jean, Vignes, Alain, Combrade, Pierre, 2013. *Métallurgie du minerai au matériau*, Dunod. ed.
- Cao, M.Y., Hu, H., Jia, X.D., Tian, S.J., Zhao, C.C., Han, X.B., 2020. Mechanism of ultrasonic vibration assisted upsetting of 6061 aluminum alloy. *J. Manuf. Process.* 59, 690–697. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.070>
- Clouet, E, Barbu, A, Lae, L, Martin, G, 2005. Precipitation kinetics of AlZr and AlSc in aluminum alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Mater.* 53, 2313–2325. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.038>
- Croteau, Joseph R., Griffiths, Seth, Rossell, Marta D., Leinenbach, Christian, Kenel, Christoph, Jansen, Vincent, Seidman, David N., Dunand, David C., Vo, Nhon Q., 2018. Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting. *Acta Mater.* 153, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.053>
- Deschamps, A, Brechet, Y, 1999. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy II : Modeling of precipitation kinetics and yield stress 13.
- Fang, Song, Li, Du, 2010. Precipitation sequence of an aged Al-Mg-Si alloy. *J Min Met. Sect B-Met.* 46, 171–180.
- Flament, Camille, 2015. Etude des évolutions microstructurales sous irradiation de l'alliage d'aluminium 6061-T6. Université Grenoble Alpes.
- Fressengeas, Claude, Beausir, Benoît, Kerisit, Christophe, Helbert, Anne-Laure, Baudin, Thierry, Brisset, François, Mathon, Marie-Hélène, Besnard, Rémy, Bozzolo, Nathalie, 2018. On the evaluation of dislocation densities in pure tantalum from EBSD orientation data. *Matér. Tech.* 106, 604. <https://doi.org/10.1051/mattech/2018058>
- Fries, Suzana G, Jantzen, Tatjana, 1998. Compilation of 'CALPHAD' formation enthalpy data Binary intermetallic compounds in the COST 507 Gibbsian database. *Thermochim. Acta* 12.
- Hall, E O, 1951. The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* 64, 747–753. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
- Jia, Qingbo, Rometsch, Paul, Kürsteiner, Philipp, Chao, Qi, Huang, Aijun, Weyland, Matthew, Bourgeois, Laure, Wu, Xinhua, 2019. Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms. *Acta Mater.* 171, 108–118.
- Jia, Zhi-hong, Røyset, Jostein, Solberg, Jan Ketil, Liu, Qing, 2012. Formation of precipitates and recrystallization resistance in Al–Sc–Zr alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 1866–1871. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61399-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61399-X)
- Jones, M.J, Humphreys, F.J, 2003. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium. *Acta Mater.* 51, 2149–2159. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00002-8)
- Karg, Michael, Ahuja, Bhriugu, Wiesenmayer, Sebastian, Kuryntsev, Sergey, Schmidt, Michael, 2017. Effects of Process Conditions on the Mechanical Behavior of Aluminium Wrought Alloy EN AW-2219 (AlCu6Mn) Additively Manufactured by Laser Beam Melting in Powder Bed. *Micromachines* 8, 23. <https://doi.org/10.3390/mi8010023>
- Kumar, T Vijaya, Indu, M, Gopal, A Sai, Krishna, A Vamsi, Reddy, D Venkat, 2019. Microstructure Study and Mechanical Testing of Al 6061-Si3n4 Metal Matrix Composites. *Met. Matrix Compos.* 8, 5.

- Mohammadi, Hossein, Eivani, Ali Reza, Seyedein, Seyed Hossein, Ghosh, Manojit, 2020. Modified Monte Carlo approach for simulation of grain growth and Ostwald ripening in two-phase Zn–22Al alloy. *J. Mater. Res. Technol.* 9, 9620–9631. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.017>
- Nartu, Mohan Sai Kiran Kumar Yadav, Alam, Talukder, Dasari, Sriswaroop, Mantri, Srinivas Aditya, Gorsse, Stephane, Siller, Hector, Dahotre, Narendra, Banerjee, Rajarshi, 2020. Enhanced tensile yield strength in laser additively manufactured Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy. *Materialia* 9, 100522. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100522>
- Petch, N.J., 1953. The Cleavage Strength of Polycrystals. *Iron Steel Inst Lond.* 173.
- Peyrouzet, Florian, Hachet, Dorian, Soulas, Romain, Navone, Christelle, Godet, Stéphane, Gorsse, Stéphane, 2019. Selective Laser Melting of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi High-Entropy Alloy: Printability, Microstructure, and Mechanical Properties. *JOM* 71, 3443–3451. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03715-1>
- Reyne, Baptiste, Manach, Pierre-Yves, Moës, Nicolas, 2019. Macroscopic consequences of Piobert–Lüders and Portevin–Le Chatelier bands during tensile deformation in Al–Mg alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 746, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.009>
- Selva Babu, B., Sathiyaraj, S., Ramesh, Anantha Krishnan P., Afridi, B.A., Kristo Varghese, K., 2020. Investigation of machining characteristics of aluminium 6061 by wire cut EDM process. *Mater. Today Proc.* S2214785320383218. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.698>
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100976>
- Starink, M J, Wang, S C, 2003. A model for the yield strength of overaged Al–Zn–Mg–Cu alloys. *Acta Mater.* 20.
- Tan, Chee Fai, Said, Mohamad R, 2009. Effect of Hardness Test on Precipitation Hardening Aluminium Alloy 6061-T6. *Chiang Mai J Sci* 12.
- Thangaraju, Shanmugasundaram, Heilmaier, Martin, Murty, Budaraju Srinivasa, Vadlamani, Subramanya Sarma, 2012. On the Estimation of True Hall-Petch Constants and Their Role on the Superposition Law Exponent in Al Alloys. *Adv. Eng. Mater.* 14, 892–897. <https://doi.org/10.1002/adem.201200114>
- Zhang, Shasha, Zhu, Haihong, Zhang, Luo, Zhang, Wenqi, Yang, Huanqing, Zeng, Xiaoyan, 2019. Microstructure and properties in QCr<sub>0.8</sub> alloy produced by selective laser melting with different heat treatment. *J. Alloys Compd.* 800, 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.018>
- Zhao, Yonghao, Liu, Jizi, Topping, Troy D., Lavernia, Enrique J., 2021. Precipitation and aging phenomena in an ultrafine grained Al–Zn alloy by severe plastic deformation. *J. Alloys Compd.* 851, 156931. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156931>
- Zhou, Le, Hyer, Holden, Park, Sharon, Pan, Hao, Bai, Yuanli, Rice, Katherine P., Sohn, Yongho, 2019. Microstructure and mechanical properties of Zr-modified aluminum alloy 5083 manufactured by laser powder bed fusion. *Addit. Manuf.* 28, 485–496. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.027>



# Conclusion

Au cours de cette thèse, une solution pour résoudre le problème de fissuration à chaud des alliages d'aluminium imprimés par procédé L-PBF a été développée. Parmi les diverses approches rencontrées dans la littérature, la voie du mélange en voie sèche entre les poudres d'alliage d'aluminium et des agents d'ajout a été sélectionnée. La méthode développée au cours de cette thèse vise à augmenter la densité de germes au cours de la solidification, permettant in-fine le raffinement de la microstructure de l'alliage d'aluminium (Al6061 pour la majorité de la thèse). A partir des différents résultats expérimentaux et de modélisations, différentes conclusions peuvent être dressées :

- Résolution du phénomène de fissuration à chaud

Un ajout de particules d'YSZ/ $ZrO_2$ / $ZrSi_2$  permet la réduction progressive de la quantité de fissures. Pour les trois particules d'ajout, un raffinement similaire avec la quantité globale de Zr dans l'alliage a été observé. Il permet de complètement bloquer l'amorce et la propagation des fissures à partir d'une certaine quantité d'ajout. A partir de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, il semble possible d'affirmer que les particules d'ajout contenant du Zr se dissolvent, le Zr libéré se réassociant avec l'aluminium pour former des particules d' $Al_3Zr$  particulièrement germinantes à l' $\alpha_{Al}$ . L'affirmation suivante peut être établie : un ajout d'au moins 0,7wt% de Zr permet de suffisamment raffiner la microstructure pour éviter le phénomène de fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par FLLP.

- Robustesse d'un mélange permettant la suppression complète des fissures

Le mélange Al6061+2%volumique d'YSZ (60nm), permettant de complètement supprimer les fissures, a été caractérisé. Des analyses au morpho-granulomètre optique ont montré une bonne accroche des particules à partir de 10H de mélange, accroche confirmée par des observations au MEB. Des analyses ICP dans la profondeur du pot de mélange ont apporté une preuve concernant l'homogénéité du mélange à l'échelle du prélèvement. Egalement, des observations MEB du mélange en sortie de Turbula® et après un cycle de recyclage (poudre non utilisée lors d'une impression et tamisée) ont confirmé l'excellente accroche. De manière plus générale, les diverses observations microstructurales post-impression soulignent une bonne homogénéité dans la répartition des éléments apportés par l'YSZ (principalement le Zr), apportant une preuve supplémentaire quant à la qualité et la robustesse du mélange. Les essais mécaniques ont entériné ces affirmations. Enfin, il est pertinent de rappeler le faible surcoût associé à l'ajout d'YSZ.

- Souplesse de la solution

Des expériences avec ajout d' $Y_2O_3$  n'ont pas permis la suppression complète des fissures, illustrant l'importance d'apporter soit directement des particules efficaces à la germination de l' $\alpha_{Al}$ , soit amenant des éléments capables de se recombinaison pour former des particules germinantes, le premier critère étant la proximité cristallographique. Aucun effet marqué de la taille des particules d'ajout n'a été relevé. De 20nm à 4,5 $\mu$ m, les particules semblent se dissoudre et participer au raffinement de l'aluminium. Néanmoins, des problèmes d'inhomogénéité pourraient éventuellement apparaître quand les particules d'ajout sont trop grosses. Enfin, la solution proposée a été transférée à l'alliage 7075. Une quantité légèrement supérieure de Zr est nécessaire pour complètement supprimer les fissures. Néanmoins, cette étude a prouvé la transférabilité de la solution à une autre série d'alliage d'aluminium. On peut également envisager d'utiliser cette approche sur des alliages autres que d'aluminium, en prenant soin de bien sélectionner les particules d'ajout.

- Microstructure induite par la solution développée

A partir d'au moins 0,7wt% d'ajout de Zr, une microstructure complètement duplex apparaît. Une bande de grains équiaxes recouvre le fond de chaque piscine de fusion, bloquant l'amorce et la propagation d'une fissure d'une piscine à l'autre. Puis une croissance colonnaire reprend vers le centre de la piscine. Par conséquent, deux transitions microstructurales interviennent dans chaque piscine de fusion : colonnaire à équiaxe au fond, puis équiaxe à colonnaire à partir d'une certaine hauteur. La fraction des grains équiaxes s'étend avec la quantité de Zr ajoutée. La raison physique expliquant ces transitions renvoie à l'évolution de la densité de particules  $\text{Al}_3\text{Zr}$  dans la profondeur de la piscine. Au fond des piscines, les conditions thermiques sont favorables à leur précipitation : des particules carrées de type  $L1_2$  de 100nm sont observées au centre des grains équiaxes. Dans les parties colonnaires, le Zr est détecté en solution solide, piégé par des conditions thermiques trop rapides. Nous n'avons pas investigué en détail la formation de ces particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$ . Dans nos conditions expérimentales, il semble que la présence d'oxydes Al/Mg (spinelles) dans le bain liquide avant la température de germination des  $\text{Al}_3\text{Zr}$  soit nécessaire. Le Zr libéré par les particules d'ajout se recombine avec l'Al pour former des phases  $\text{Al}_3\text{Zr}$  qui germinent de manière hétérogène sur les spinels. Par la suite, la phase  $\alpha_{\text{Al}}$  germine et croît sur ces particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

- Extension du modèle classique de germination à la FLLP

Afin d'expliquer l'évolution de la quantité de germes ( $\text{Al}_3\text{Zr}$ ) dans la profondeur de la piscine de fusion, les équations de la théorie classique de la germination ont été utilisées. Une adaptation du critère  $JVt$  au procédé FLLP a permis de déterminer la vitesse de refroidissement critique pour la germination des particules d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  en fonction de la teneur en Zr. Une bonne corrélation avec l'évolution de la fraction équiaxe a été mise en évidence. Le modèle développé reste très sensible à certains paramètres difficilement mesurables expérimentalement (diffusivité, énergie d'interface, écart type surfusion), mais présente en même temps un certain degré de robustesse. Ces résultats, couplés à un modèle simplifié de croissance de la phase  $\alpha_{\text{Al}}$ , ont permis d'expliquer les deux transitions microstructurales observées lors de l'ajout de particules apportant du Zr.

- Propriétés mécaniques de l'alliage 6061+2%volumique d'YSZ

Le dernier axe traité dans la thèse porte sur l'étude des propriétés mécaniques d'un alliage permettant de complètement supprimer les fissures (Al6061+2%volumique d'YSZ). Grâce principalement à la fine microstructure et à une forte densité de dislocations, les propriétés de cet alliage brut de FLLP sont meilleures (contraintes élastique et maximale) que celles de l'Al6061 forgé. Des traitements thermiques ont permis l'amélioration de ces contraintes grâce à la précipitation de nano-précipités  $\beta''$  (traitement T6 classique) ou  $\text{Al}_3\text{Zr}$  (400°C-2H, développé au cours de la thèse). Par ailleurs, ces travaux ont permis de souligner l'importance de développer de nouveaux traitements thermiques en meilleur adéquation avec la microstructure induite par le procédé.

En conclusion générale, ce travail a permis de montrer qu'il est possible de remédier au problème de fissuration à chaud par ajout de Zr dans l'alliage Al6061. Les résultats prometteurs obtenus avec l'Al7075 tendent à prouver qu'elle pourrait être étendue à d'autres séries encore. D'un point de vue pratique, que ce soit du développement d'alliage, de la résolution du phénomène de fissuration à chaud, ou plus largement de l'ajustement de composition chimique, l'approche mélange se révèle particulièrement pertinente, en étant à la fois facile à mettre en place et très souple. Il a également été démontré qu'en plus de résoudre le phénomène de fissuration à chaud, la solution développée offre de belles perspectives pour l'obtention de très bonnes propriétés mécaniques (meilleures que celles de l'Al6061 forgé).

---

# Perspectives :

- Transfert vers une autre série et verrou technologique

Comme illustré, la solution permettant de pallier le problème de fissuration à chaud a été transférée à une autre série d'alliage d'aluminium : le 7075. Malgré des résultats prometteurs, nombreuses questions restent en suspens. Tout d'abord la campagne mécanique limitée réalisée mérite d'être approfondie. On peut supposer que des traitements thermiques post impression améliorent les propriétés obtenues à l'état brut. Cette série a également permis de soulever un verrou technologique non traité dans la thèse : les défauts de densification apparaissant lors de l'utilisation d'une plus grande épaisseur de couche. Le problème a également été observé pour l'Al6061, mais dans des proportions plus faibles. L'hypothèse émise renvoie à la forte proportion d'éléments qui s'évaporent facilement, perturbant la stabilité du bain liquide et débouchant sur de gros défauts de densification. Une fois les ajustements notamment en termes de composition des poudres effectués, l'atomisation d'une nouvelle composition, si elle est réalisable, peut s'avérer pertinente. Cependant, la présence de nanoparticules en surface de poudre d'aluminium peut également jouer sur d'autres paramètres d'impression importants (réflectivité et coulabilité) qui pourraient nécessiter des études approfondies.

- Modèle de germination / transitions microstructurales

Le modèle proposé au chapitre V, s'appuyant sur les équations de la germination et expliquant les deux transitions microstructurales observées au sein des piscines de fusion à partir d'une certaine quantité massique de Zr peut être amélioré. Tout d'abord, certaines étapes (par manque de données ou par choix justifié) ont été négligées. Entre autres, la croissance de la phase  $Al_3Zr$  et la germination de la phase aluminium peuvent être ajoutées au modèle. Pour l'état brut de fabrication, les observations TEM ont montré que les particules d' $Al_3Zr$  dans les parties équiaxes atteignent des tailles proches de 100nm. Par conséquent, la température de germination prise égale à 925K dans le cas à 0,6wt% d'addition de Zr est probablement supérieure dans la réalité. D'un point de vue plus global, la chimie de l'alliage 6061 n'a pas (ou très peu) été considérée. Le travail s'est en effet principalement appuyé sur le binaire Al-Zr. Là aussi, l'étude de la sensibilité des paramètres diffusifs a montré que les éléments d'addition peuvent avoir un impact fort sur la germination, au travers des propriétés de transport.

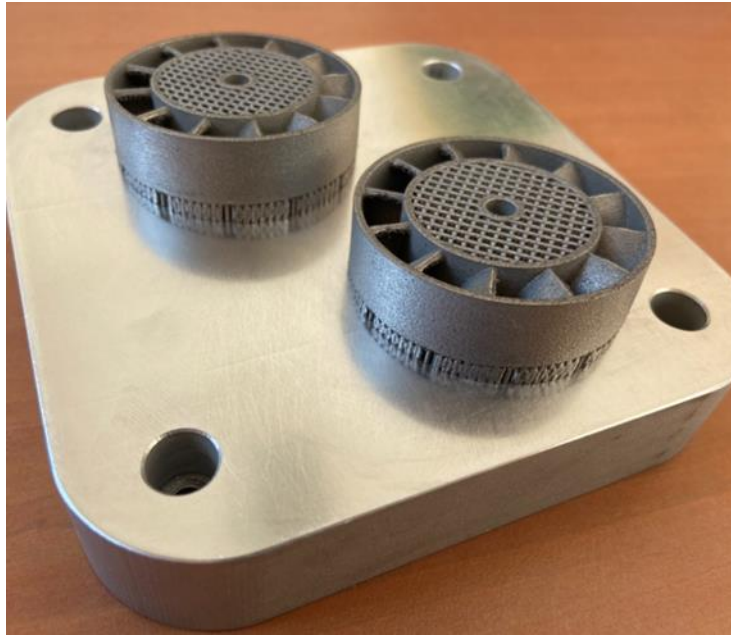
- Propriétés de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>

Des améliorations sur les propriétés mécaniques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> restent possibles. Par exemple, l'augmentation la teneur en Zr peut rendre plus isotrope la réponse mécanique, en conséquence de l'extension de la fraction des grains équiaxes vers le centre de la piscine de fusion. Néanmoins, une quantité plus faible de Zr sera piégée en solution solide, limitant la contribution des nanos- $Al_3Zr$ . Également, un autre volet concerne l'influence des paramètres procédés sur la microstructure et donc sur les propriétés mécaniques. A titre uniquement illustratif, des études préliminaires ont montré que la présence d'un recouvrement entre les damiers peut influencer sur la réponse mécanique de l'alliage brut de FLLP. Enfin, un dernier axe identifié renvoie à une modification chimique de la poudre pour contrebalancer les éléments s'évaporant au cours du passage laser. Par exemple, pour le 6061, environ 30-40% du Mg disparaît au cours de l'impression, pénalisant la formation de phases  $\beta''$  lors d'un post-traitement secondaire. Ces aspects peuvent être pris en compte directement lors de l'étape d'atomisation de la poudre, et de manière plus générale pour tous les éléments ayant une haute pression de vapeur saturante (Zn par exemple pour l'alliage 7075).



Pour l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>, de nombreuses autres propriétés physiques méritent une étude poussée. Tout d'abord la résistance à la corrosion est une propriété très importante pour le domaine aérospatial. Par exemple, pour être qualifiés (norme ESA), les alliages doivent répondre à un critère de fissuration par corrosion sous contrainte lors d'une immersion dans du NaCl (3.5%) sous charge constante. Une investigation plus poussée des propriétés thermiques et électriques semble également être un volet intéressant pour certaines applications.

Pour terminer ce manuscrit signalons que nous avons aussi réalisé une pièce complexe à partir de la poudre 6061+2%volumique d'YSZ (cf figure ci-dessous), une belle preuve de concept avec des états de surface et des précisions dimensionnelles très satisfaisants.



Exemple de réalisation d'une pièce complexe en Al6061-Zr<sub>1,2</sub>.

# **ANNEXES**

<b>ANNEXES .....</b>	<b>211</b>
<b>Annexe 1 : Théorie classique de la germination .....</b>	<b>213</b>
1.1 Taux de germination en régime stationnaire .....	213
1.1.1 Barrière de germination.....	213
1.1.2 Pré-facteur.....	215
1.2 Taux en régime transitoire.....	218
1.3 Taux de germination .....	218
1.4 Adaptation des équations à notre système d'étude.....	218
<b>Annexe 2 : Taille de grain et fissuration.....</b>	<b>221</b>
2.1 Désorientation en fonction de la quantité d'YSZ 240nm .....	221
2.2 Environnement autour des grains colonnaires.....	221
<b>Annexe 3 : Modèle de Rosenthal.....</b>	<b>223</b>
3.1 Recalage de l'absorptivité à partir de la taille de piscine .....	223
3.2 Déplacement du point source selon x .....	224
3.3 Détermination des grandeurs thermiques avec la profondeur de la piscine de fusion.....	225
3.4 Critique du modèle.....	225
<b>Annexe 4 : Propriétés thermiques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> .....</b>	<b>227</b>

# Annexe 1 : Théorie classique de la germination

La formation d'un agrégat solide susceptible de croître au sein d'un liquide reste un problème fort complexe. Cette partie ne constitue en aucun cas un cours de croissance cristalline en phase liquide. Pour plus d'informations sur le sujet, le lecteur intéressé pourra consulter l'ouvrage de Kurz and Fisher, 1992. L'objectif est ici reprendre les équations de la germination afin de détailler certains aspects rapidement introduits et utilisés au chapitre 5 (barrière de germination, facteur de Zeldovich, temps d'incubation, calcul de  $x_{i,eff}$ , etc).

## 1.1 Taux de germination en régime stationnaire

Le phénomène clé pour déterminer le taux de germination est la distribution des fluctuations de densité au sein de la phase liquide, qui permettent de donner naissance à un noyau stable. A noter que nous discuterons des problèmes de stabilité des phases à partir du concept d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ), les variables de température et de pression étant *a priori* les plus importantes pour le suivi de la transformation liquide-solide.

Le régime stationnaire correspond à l'initiation de la croissance de la phase solide, ie à la germination des clusters dont leur rayon devient supérieur au rayon critique. En effet, nous considérons uniquement les clusters d'énergie critique  $\Delta G^*$ , i.e. ceux dont l'enthalpie libre pourra baisser par adjonction d'une unité structurale supplémentaire. La distribution de clusters à  $n$  atomes suit une loi d'Arrhenius fonction de leur enthalpie libre de formation (Eq 1). Le taux de germination en régime stationnaire ( $J_s$ ) s'exprime sous la forme :

$$J_s = A \times \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \times T}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $A$  le pré-facteur de la germination,  $k$  la constante de Boltzmann et  $\Delta G^*$  la barrière de germination hétérogène à franchir pour que la variation d'enthalpie libre du volume compense l'énergie nécessaire à la formation d'une interface solide/liquide. Ce saut permet l'initiation de la croissance de la phase solide dans un régime dit stationnaire. Le paramètre prépondérant pour le franchissement de cette barrière énergétique est la surfusion. Ce concept correspond à la différence entre la température locale et la température de fusion de l'alliage en question.

### 1.1.1 Barrière de germination

Le premier point à aborder est celui de la stabilité d'un agrégat solide, destiné à devenir le noyau d'un germe cristallin. On pourrait penser que se placer au-dessous de la température de fusion du matériau suffit à garantir la stabilité de la phase solide, mais il ne faut pas oublier de considérer le coût énergétique associé à l'existence d'une tension d'interface liquide-solide  $\sigma_{SL}$ . Pour calculer la barrière de germination, le point de départ est l'expression de la variation de l'enthalpie libre du système liée à la formation d'un embryon solide sphérique de rayon  $r$ . Deux termes sont à prendre en compte : un terme volumique, négatif pour  $T < T_f$ , et un terme lié à la création d'une surface liquide/solide, toujours positif et constituant un frein à la germination (Kurz and Fisher, 1992).

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma\right) \times f(\theta) \quad \text{Eq. 2}$$

Avec  $\Delta G_v$  la variation d'enthalpie libre par unité de volume et  $\sigma$  l'énergie d'interface en  $\text{Jm}^{-2}$ . Nous considérons ici directement le cas d'une germination hétérogène, c'est-à-dire une germination sur un substrat existant dans la phase liquide. Dans notre cas les oxydes Al/Mg jouent ce rôle comme l'ont montré les analyses TEM. Ainsi le paramètre  $\theta$  correspond à l'angle de mouillage entre la phase germinante  $\text{Al}_3\text{Zr}$  et le substrat (oxyde Al/Mg). Le paramètre  $f(\theta)$  permet de prendre en compte le gain

énergétique associé au remplacement d'une partie de l'interface liquide solide par une interface de faible énergie (entre le germe et son substrat). Cette fonction évolue entre 0 et 1 avec  $\theta$ . Son expression mathématique est donnée ci-dessous :

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \times \cos(\theta) + \cos(\theta)^3}{4} \quad \text{Eq. 3}$$

$\Delta G_v$ , la variation d'enthalpie libre par unité de volume est directement proportionnelle à la surfusion,  $T - T_1$  (avec  $T_1$  la température du liquidus pour un alliage) et à l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  (ou chaleur latente, libérée lors du passage de l'état liquide à solide). Elle peut s'exprimer sous la forme :

$$\Delta G_v = \frac{T_l - T}{T_l} \times \Delta H_f \quad \text{Eq. 4}$$

En traçant la variation de  $\Delta G$  (cf Figure 1 et Eq. 2) en fonction du rayon de l'agrégat à une température  $T < T_f$ , deux tendances se dégagent :

- pour les faibles dimensions, le terme de surface en  $r^2$  est dominant, ce qui se traduit par une augmentation de l'enthalpie libre du système.
- en revanche, aux dimensions plus élevées, le terme de volume en  $r^3$  devient prépondérant, et l'enthalpie décroît. Il existe donc une barrière énergétique  $\Delta G^*$ , correspondant à un noyau critique de rayon  $r^*$ .

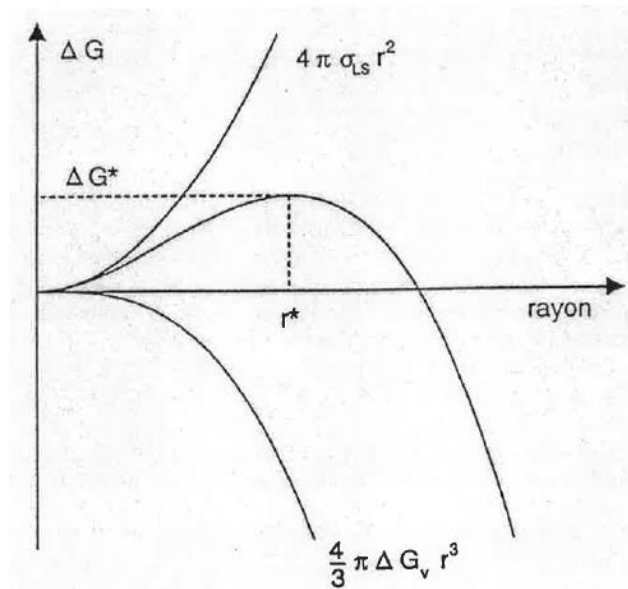


Figure 1 : Variation de l'enthalpie libre en fonction du rayon de l'embryon. Le maximum de la courbe, atteint au rayon critique  $r^*$ , représente la barrière  $\Delta G^*$  à franchir pour initier la croissance de la phase solide.

En calculant  $d\Delta G/dr$  il est possible d'exprimer le rayon de ce noyau critique ( $d\Delta G/dr=0$ ) :

$$r^* = -\frac{2 \times \sigma}{\Delta G_v} \quad \text{Eq. 5}$$

$J_s$  correspond au nombre effectif de germes dépassant ce rayon critique par unité de volume et de temps. La barrière énergétique associée à ce rayon critique se déduit de l'Eq. 2 et de l'Eq. 5:

$$\Delta G^* = \frac{16 \times \pi}{3} \times \frac{\sigma^3 \times T_l^2}{(T - T_l)^2 \times \Delta H_f^2} \times f(\theta) \quad \text{Eq. 6}$$

Dans notre système d'étude,  $T_1$  varie avec la teneur en Zr. Elle est calculée à partir du diagramme binaire Al-Zr (Figure 2).

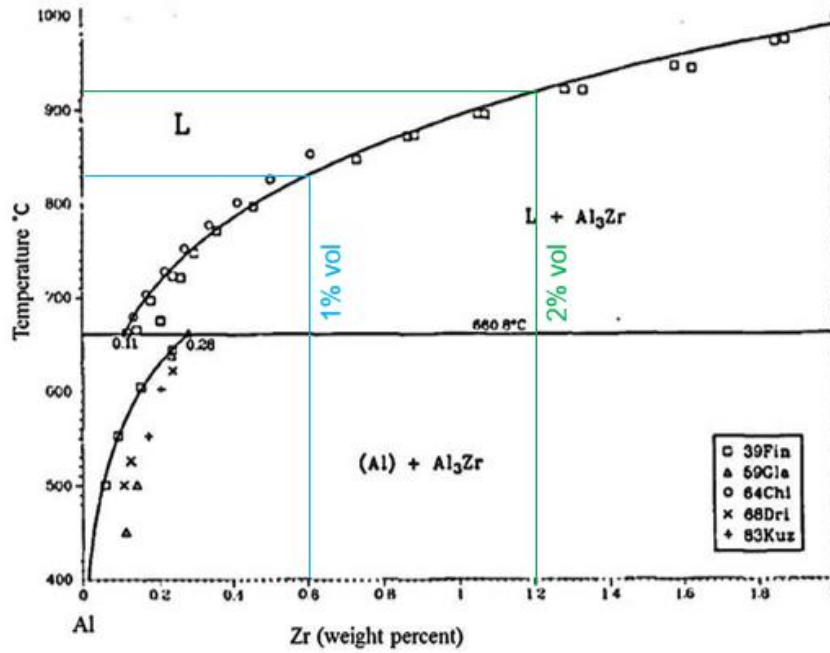


Figure 2 : Diagramme binaire Al-Zr dans la partie riche en Al (Muna Khushaim, 2015).

Toutes les analyses TEM réalisées dans les parties équiaxes ont montré un angle de mouillage  $\theta$  proche de  $90^\circ$  entre la phase carrée riche en Zr et l'oxide Al/Mg le plus proche (Figure 3).

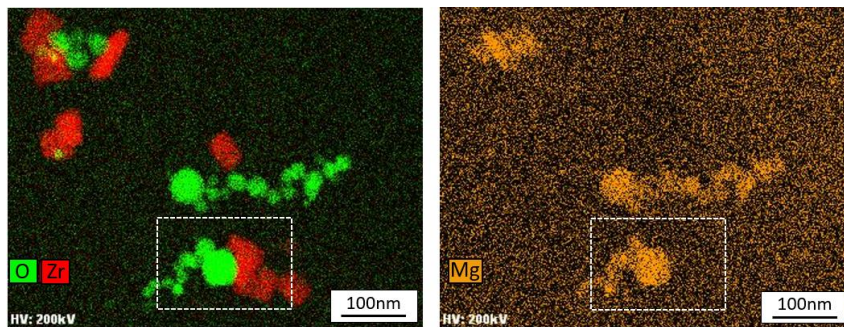


Figure 3 : Cartes STEM-EDX des éléments Zr, O et Mg dans un grain équiaxe (alliage Al6061+0.98wt% ZrO<sub>2</sub>).

### 1.1.2 Pré-facteur

Dans la littérature, plusieurs écritures du pré-facteur pour la germination hétérogène existent ((Kurz and Fisher, 1992; Shao and Tsakirooulos, 1994), (Thompson and Spaepen, 1983), (Klein and Herlach, 2013)). Nous utiliserons celle de la loi standard de Becker-Döring (Deschamps and Brechet, 1999; Russell, 1980; Shao and Tsakirooulos, 1994):

$$A = N_0 \times Z \times \beta^* \quad \text{Eq.7}$$

Avec  $N_0$  le nombre de sites de germination disponibles,  $Z$  le facteur de Zeldovich donnant la probabilité qu'un nucleus proche de la barrière énergétique forme un germe plutôt que se dissoudre (autrement dit ce facteur reflète la planéité de la variation de  $\Delta G$  au voisinage de  $r^*$ ), et  $\beta^*$  la fréquence à laquelle un atome est absorbé par un nucleus critique.

Le facteur de Zeldovich s'exprime comme (Deschamps and Brechet, 1999; Russell, 1980; Shao and Tsakirooulos, 1994):

$$Z = \left( -\frac{1}{2\pi kT} \times \left( \frac{d^2(\Delta G)}{dn^2} \right)_{n=n^*} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.8}$$

Avec  $n$  le nombre d'atomes par cluster. Pour le calculer, il nous faut ré-exprimer l'énergie libre du système (Eq. 2) en fonction du nombre d'atomes, et non en fonction du rayon du cluster. Il est possible d'exprimer la relation du nombre d'atomes  $n$  dans un volume de rayon  $r$  par :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times f(\theta) = nV \quad \text{Eq. 9}$$

Avec  $V$  le volume atomique. La fonction  $f(\theta)$  permet de ne pas considérer une sphère complète (cas de la germination homogène), mais uniquement la fraction en contact avec liquide.

Il vient alors :

$$\Delta G = An + Bn^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec  $A=V\Delta G_v$  et  $B=\sigma(36\pi V^2 f(\theta))^{1/3}$ .

En calculant  $\frac{dG}{dn} = 0$ , on peut en déduire que :

$$n^* = \frac{-32\pi f(\theta)}{3V} \times \left(\frac{\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \quad \text{Eq. 11}$$

Et donc que :

$$\left(\frac{d^2(\Delta G)}{d^2n}\right)_{n=n^*} = -\frac{V^2 \times \Delta G_v^4}{32\pi f(\theta)\sigma^3} \quad \text{Eq. 12}$$

Le facteur de Zeldovich s'exprime alors comme :

$$Z = \frac{V \times \Delta G_v^2}{\sqrt{k \times T \times f(\theta)} \times 8\pi \times \sigma^{3/2}} \quad \text{Eq. 13}$$

$\beta^*$  représente le taux auquel un atome est absorbé par un nucléus critique. Il se compose du produit :

- De la fréquence de sauts réussis des atomes de l'état liquide à l'état solide,  $D/a^2$ , avec  $D$  le coefficient de diffusivité et  $a$  la distance inter-atomes. A noter qu'on fera l'approximation d'une distance inter-atomes identique dans le liquide et dans le solide. Cette distance est calculée à partir de la formule :

$$a = \left(\frac{W_m}{N_a \times \rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 14}$$

Avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $W_m$  la masse molaire et  $\rho$  la masse volumique prise égale à celle de l'aluminium (car l'aluminium est l'élément largement majoritaire). La distance inter-atomes vaut 2.55Å.

- Du nombre d'atomes disponibles à l'interface liquide solide.
- De  $x_{\text{eff}}$ , qui exprime la fraction molaire d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  disponible à l'interface côté liquide.

L'équation complète de  $\beta^*$  est donnée ci-dessous :

$$\beta^* = \frac{D}{a^2} \times 2\pi \times r^{*2} \times x_{\text{eff}} \times \frac{(1 - \cos(\theta))}{a^2} \quad \text{Eq. 15}$$

Le terme  $2\pi \times r^{*2} \times \frac{(1 - \cos(\theta))}{a^2}$  correspond au nombre de sites disponibles pour l'attachement des atomes sur la surface du cluster. Pour avoir le nombre de nucléus effectifs disponibles à l'interface, il est nécessaire de pondérer cette grandeur par  $x_{\text{eff}}$ , qui exprime la fraction molaire d' $\text{Al}_3\text{Zr}$  disponible à l'interface. Pour la calculer, il est nécessaire de faire le lien entre la fraction molaire de Zr dans le binaire Al-Zr et la fraction molaire en  $\text{Al}_3\text{Zr}$  dans le quasi-binaire Al- $\text{Al}_3\text{Zr}$ .

La première étape consiste à calculer la quantité molaire correspondante à la quantité massique de Zr ajoutée. A noter que pour le mélange à 2% vol d'YSZ, la quantité après impression de Zr mesurée par ICP est de 1.2wt%, et nous garderons cette valeur pour en déduire les valeurs des mélanges à 1 et 4%vol (ie 0,6wt% et 2,4 wt%). Puis la quantité molaire d'Al<sub>3</sub>Zr dans le diagramme quasi-binaire Al<sub>3</sub>Zr-Al est déterminée à partir du calcul d'une mole de mélange Al-Zr :

$$y^{Zr} + (1 - y)^{Al} = 1 \quad \text{Eq. 16}$$

$$y^{Zr} + 3y^{Al} + (1 - 4y)^{Al} = 1 \quad \text{Eq. 17}$$

Avec  $y$  la fraction molaire de Zr dans le binaire Al-Zr. Le nombre de mole total dans le système quasi-binaire Al<sub>3</sub>Zr-Al est donc de  $1-3y$ .

D'où la fraction molaire en Al<sub>3</sub>Zr disponible à l'interface liquide/solide:

$$x_{l,eff} = \frac{y}{1 - 3y} \quad \text{Eq. 18}$$

A partir de cette relation il est possible de tracer la concentration effective d'Al<sub>3</sub>Zr dans le quasi-binaire Al-Al<sub>3</sub>Zr et correspondant au  $x_{eff}$  de l'équation 18 en fonction de la température (Figure 4).

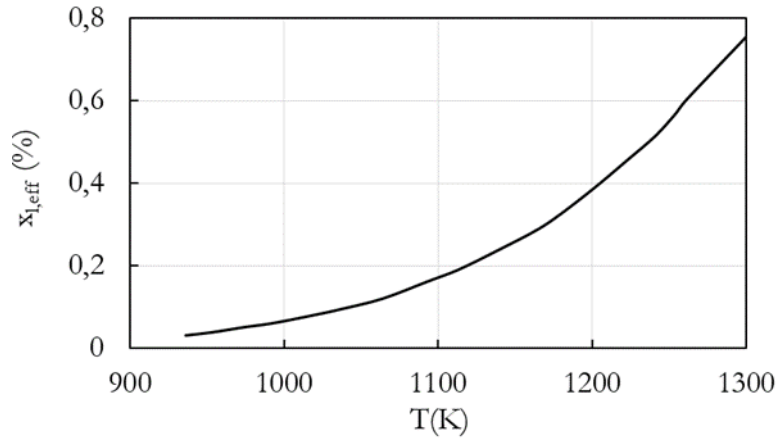


Figure 4 : Evolution de la concentration effective de la phase Al<sub>3</sub>Zr dans le diagramme quasi-binaire Al-Al<sub>3</sub>Zr.

A noter que pour l'expression de la fréquence de saut, une valeur de diffusivité est nécessaire, en fonction de la température. Tout comme (Shao and Tsakirooulos, 1994), l'équation de Stokes Einstein est utilisée :

$$D = \frac{kT}{6\eta a} \quad \text{Eq. 19}$$

Avec  $k$  la constante de Boltzmann, et  $\eta$  en Pa.s la viscosité du liquide déterminée par (Thompson and Spaepen, 1983):

$$\eta = 10^{-4.3} \times \exp\left(3.34 \times \frac{T_l}{T - 0.25 \times T_l}\right) \quad \text{Eq. 20}$$

Finalement, le pré-facteur du taux de germination hétérogène en régime stationnaire s'écrit comme:

$$A = N_0 \times \frac{D}{a} \times x_{eff} \times (1 - \cos(\theta)) \times \sqrt{\frac{\sigma}{k \times T \times f(\theta)}} \quad \text{Eq. 21}$$

Tous les éléments du régime stationnaire ont été présentés. Il est maintenant nécessaire d'introduire le régime transitoire qui permet la mise en place des clusters, prémices des germes.



## 1.2 Taux en régime transitoire

L'initiation de la croissance de la phase solide dans un régime dit stationnaire nécessite la présence d'amas d'atomes appelés clusters (regroupement d'atomes ayant un rayon compris entre 0 et  $r^*$ ). La théorie classique de la germination considère un équilibre déjà atteint pour la distribution de clusters. Suivant le système étudié, il est nécessaire de prendre en compte un régime préalable appelé par la suite transitoire. Tout comme d'autres auteurs (Appolaire et al., 2005; Deschamps and Brechet, 1999; Russell, 1980; Shao and Tsakiroopoulos, 1994), nous utiliserons une loi standard Becker-Döring pour l'expression du taux de germination transitoire :

$$J_t = \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad \text{Eq. 22}$$

Le temps d'incubation  $\tau$  correspond au temps nécessaire à la formation de ces clusters, qu'on divise par le temps disponible en fonction des conditions procédé. On peut alors distinguer trois cas :

- Quand  $t$  est petit devant  $\tau$ , les atomes n'ont pas le temps de se regrouper et de s'arranger, le taux de germination tend vers 0.
- Quand  $t$  devient proche de  $\tau$ , le taux de germination est affecté par les phénomènes transitoires.
- Quand  $t$  devient supérieur à  $\tau$ , le régime transitoire n'influe plus, il y a assez de clusters formés pour que le taux de germination soit égal au taux stationnaire ( $J=J_s$ ).

Avant de se transformer en germes, des regroupements d'atomes doivent permettre la formation de clusters. Le temps d'incubation nécessaire pour cette étape peut être approximée par (Feder, 1966; Shao and Tsakiroopoulos, 1994):

$$\tau = \frac{-4kT}{\beta^* \times \left(\frac{d^2(\Delta G)}{d^2n}\right)_{n=n^*}} \quad \text{Eq. 23}$$

En utilisant l'Eq. 12 et l'Eq 15, il vient que :

$$\tau = \frac{16 \times k \times f(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \times \frac{1}{a^2 \times x_{eff}} \times \frac{\sigma \times T}{D \times \Delta G_v^2} \quad \text{Eq. 24}$$

## 1.3 Taux de germination

Le taux de germination global (stationnaire + transitoire) s'exprime alors comme (Appolaire et al., 2005; Deschamps and Brechet, 1999; Russell, 1980; Shao and Tsakiroopoulos, 1994):

$$J = J_s * \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad \text{Eq. 25}$$

Les bases utiles du modèle de germination utilisé sont maintenant posées, avec les grandeurs physiques déduites, pour la plupart, des résultats expérimentaux. Il est maintenant nécessaire de définir un moyen de les interpréter, en se basant sur notre environnement de travail.

## 1.4 Adaptation des équations à notre système d'étude

Pour interpréter le taux de germination, la formule communément utilisée (Klein and Herlach, 2013), (Hirth, 1978) consiste à calculer le taux de germination (Eq. 25) dans le volume et le temps disponibles, soit le produit  $JVt$ . Tant que  $JVt$  reste inférieur à une certaine valeur, on considère qu'il n'y a pas d'évènement de germination. Le temps  $t$  est le même que celui utilisé dans le taux de germination en régime transitoire.

Ce temps, aussi utile pour la formation des clusters, se définit dans cette étude comme :

$$t = \frac{\Delta T_{\sigma}}{V_r} \quad \text{Eq. 26}$$

A noter que dans Klein and Herlach, 2013 et Hirth, 1978, cette quantité est prise comme la surfusion de germination ( $T_i - T$ ). Pour le début de l'étude, le  $\Delta T_{\sigma}$ , qui correspond à l'intervalle de germination, est pris égal à celui déterminé expérimentalement par Klein and Herlach, 2013, soit environ 15K (cf figure 2 de Klein and Herlach, 2013). La valeur de la vitesse de refroidissement est quant à elle déduite de la figure 14 de Loh et al., 2015, cf Figure 5.

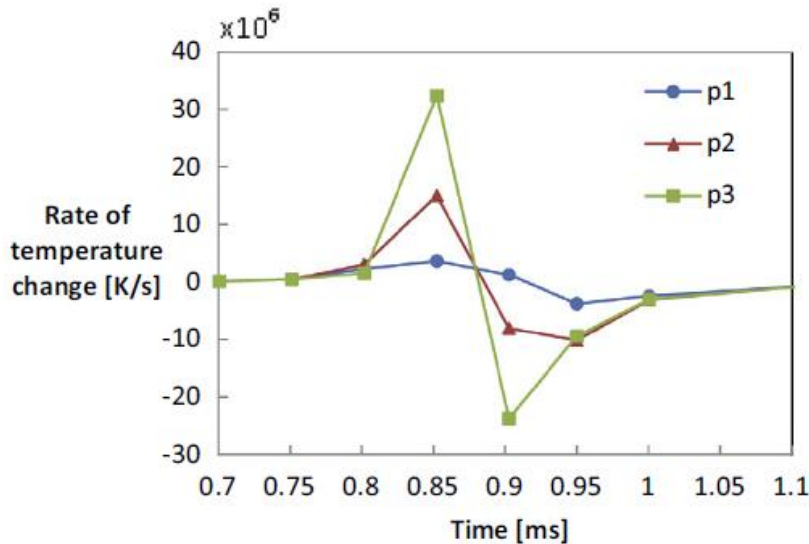


Figure 5 : Evolution dans la profondeur de la vitesse de refroidissement en fonction du temps,  $P_1=150\text{W}$  et  $v_f=1140\text{mm/s}$  (Loh et al., 2015).

P1 correspondant au fond de la piscine de fusion, nous prendrons pour les premiers résultats une vitesse de refroidissement de  $10^6\text{K/s}$ .

Le volume dans notre système d'étude est calculé comme suivant:

$$V = S \times \frac{\Delta T_g}{G_{th}} \quad \text{Eq. 27}$$

Avec  $G_{th}$  le gradient thermique déduite de Loh et al., 2015. La vitesse étant dans cette étude de  $1140\text{mm/s}$ , nous prendrons un gradient d'environ  $10^6\text{K/m}$  (utilisation de la relation cinétique  $V_r=G \cdot v_s$ , valable à l'interface de croissance).

La surface peut être estimée en considérant le quart d'une sphère d'une piscine de fusion. L'hypothèse derrière est que la piscine est parfaitement demi-sphérique, ce qui n'est pas forcément représentatif mais au premier ordre donne une première valeur pertinente. On ne considère que la moitié arrière de cette demi-sphère, qui est en phase de refroidissement, alors que le  $\frac{1}{4}$  de sphère en avant est en chauffe.

La profondeur de la piscine de fusion étant autour de  $80\mu\text{m}$  (cf. Annexe 3), la surface est d'environ  $7.8 \times 10^{-9}\text{m}^2$ . En utilisant l'Eq. 27 et un gradient thermique de  $10^6\text{K/m}$ , le volume considéré pour le début des calculs est donc de  $3^E-13\text{m}^3$ . Pour déterminer la valeur limite en  $JVt$  qui reflète le passage de l'état d'absence de germination à l'état initiation de la croissance de germes, nous utilisons un résultat expérimental. Pour bloquer le front colonnaire en reprise de bain de fusion, il est nécessaire que des germes pavent l'interface liquide-solide. Or les résultats expérimentaux ont montré que la distance inter-germes dans les parties équiaxes est d'environ  $0,6\mu\text{m}$ , ce qui correspond d'ailleurs au diamètre moyen des grains équiaxes. Il faut donc 1 germe par  $(0,6^3)\mu\text{m}^3$  dans le volume de germination  $V$ , soit un nombre d'évènement d'environ  $1 \times 10^6$  au voisinage de l'interface de solidification. Ainsi, le  $JVt$  de transition permettant de paver une interface liquide-solide en germes dans notre étude est de  $1 \times 10^6$ .

## Références bibliographiques

- Appolaire, Benoît, Héricher, Ludovic, Aeby-Gautier, Elisabeth, 2005. Modelling of phase transformation kinetics in Ti alloys – Isothermal treatments. *Acta Mater.* 53, 3001–3011. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.014>
- ASM Handbook, 10th ed, 1995. , Metals handbook.
- ASM Material Data Sheet, n.d.
- Deschamps, A, Brechet, Y, 1999. Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg alloy II: Modeling of precipitation kinetics and yield stress 13.
- Feder, J., 1966. Homogeneous nucleation and growth of droplets in vapours. *Adv. Phys.* 15.
- Hirth, J. P., 1978. Nucleation, undercooling and homogeneous structures in rapidly solidified powders. *Metall. Trans. A* 9, 401–404. <https://doi.org/10.1007/BF02646391>
- Klein, S., Herlach, D. M., 2013. Crystal nucleation in undercooled melts of PdZr<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 114, 183510. <https://doi.org/10.1063/1.4829903>
- Kurz, W., Fisher, D. J., 1992. Fundamentals of solidification, Third edition. ed. Trans Tech Publ, Aedermannsdorf.
- Loh, Loong-Ee, Chua, Chee-Kai, Yeong, Wai-Yee, Song, Jie, Mapar, Mahta, Sing, Swee-Leong, Liu, Zhong-Hong, Zhang, Dan-Qing, 2015. Numerical investigation and an effective modelling on the Selective Laser Melting (SLM) process with aluminium alloy 6061. *Int. J. Heat Mass Transf.* 80, 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.014>
- Muna Khushaim, 2015. Investigation of the Precipitation Behavior in Aluminum Based Alloys. Taibah University.
- Narayanasamy, P., Selvakumar, M., Ramkumar, T., Mohanraj, M., Pillai, G. Pitchayya, 2020. Characterization of mechanical, electrical and thermal properties of Ag nanoparticle-reinforced Al6061 alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.* <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09834-1>
- Promoppatum, Patcharapit, Yao, Shi-Chune, Pistorius, P. Chris, Rollett, Anthony D., 2017. A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion. *Engineering* 3, 685–694.
- Rappaz, M., Drezet, J.-M., Gremaud, Met, 1999. A new hot-tearing criterion. *Metall. Mater. Trans. A* 30, 449–455.
- Rosenthal, 1958. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatment.
- Rosenthal, D., 1946. The Theory of Moving Sources of Heat and Its Application of Metal Treatments. *Trans ASME* 68, 849–866.
- Russell, Kenneth C., 1980. Nucleation in solids: The induction and steady state effects. *Adv. Colloid Interface Sci.* 13, 205–318. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(80\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0001-8686(80)80003-0)
- Shao, G., Tsakiroopoulos, P., 1994. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory. *Acta Metall. Mater.* 42, 2937–2942. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90391-3](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90391-3)
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100976>
- Sun, Z., Tan, X.P., Descoins, M., Mangelinck, D., Tor, S.B., Lim, C.S., 2019. Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy via selective laser melting. *Scr. Mater.* 168, 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.036>
- Thompson, C.V., Spaepen, F., 1983. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts. *Acta Metall.* 31, 2021–2027. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90019-6)
- Zare, Reza, 2019. Investigating the effect of SiC particles on the physical and thermal properties of Al6061/SiCp composite. *J. Alloys Compd.* 9.

## Annexe 2 : Taille de grain et fissuration

Même si l'apparition d'une zone équiaxe permet de limiter la croissance des grains colonnaires entre les piscines, une question subsiste. Dans nos structures duplex, des grains colonnaires sont toujours présents, et pourtant, aucune fissure n'est observée dans ces zones. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat.

### 2.1 Désorientation en fonction de la quantité d'YSZ 240nm

L'étude de Sonawane et al., 2021 a montré qu'il existe un lien entre la désorientation inter-granulaire et la sensibilité à la fissuration à chaud. Plus précisément, des grains fortement désorientés sont plus sensibles. Cependant, l'ajout d'YSZ ne semble pas avoir une influence majeure sur la distribution des désorientations (Figure 6). En effet, aucune diminution significative de la proportion des grains fortement désorientés n'est observée après ajout d'YSZ. A noter que ces données traitées sont déduites du logiciel Brüker.

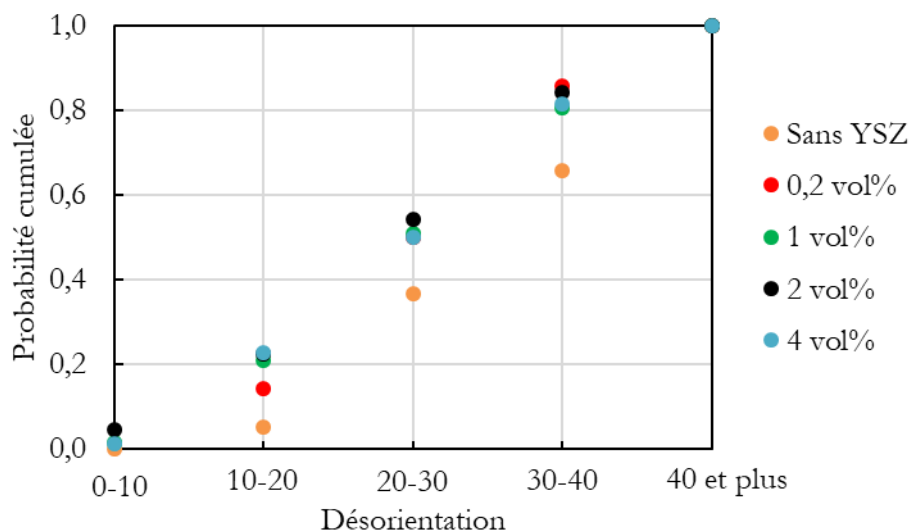


Figure 6 : Probabilité cumulée de la désorientation entre les grains (en degré) en fonction de la quantité d'ajout d'YSZ.

### 2.2 Environnement autour des grains colonnaires

A partir de 2% volumique, chaque grain colonnaire est globalement entouré (en haut et en bas) par des grains équiaxes. Cet environnement permet très probablement une meilleure relaxation des contraintes. De plus, les dimensions des grains colonnaires sont plus faibles pour le mélange à 2%vol. Sun et al., 2019, ont étudié l'influence de la taille des grains colonnaires sur la sensibilité à la fissuration à chaud (Figure 7), grâce au modèle de Rappaz et al., 1999.

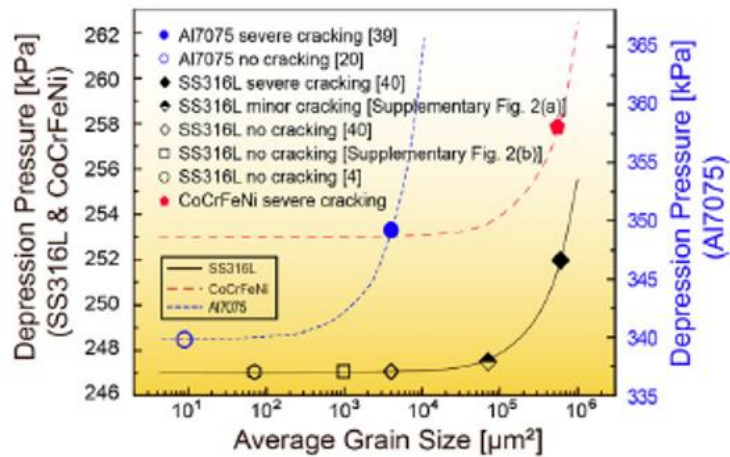


Figure 7 : Comportement à la fissuration en fonction de la taille de grain pour trois alliages différents (Sun et al., 2019).

La chute de pression témoigne d'une diminution de la sensibilité à la fissuration avec la taille de grain (Sun et al., 2019). Pour les trois alliages étudiés, elle décroît fortement à partir d'une certaine taille (en  $\mu\text{m}^2$ ), signe d'une forte baisse de la sensibilité à la fissuration à chaud. Par extrapolation, il est permis de penser qu'à partir de 2% volumique, la taille des grains colonnaires est inférieure à une valeur « critique » vis-à-vis de la fissuration à chaud.

## Références bibliographiques

- Rappaz, M., Drezet, J.-M., Gremaud, Met, 1999. A new hot-tearing criterion. *Metall. Mater. Trans. A* 30, 449–455.
- Sonawane, Akash, Roux, Guilhem, Blandin, Jean-Jacques, Despres, Arthur, Martin, Guilhem, 2021. Cracking mechanism and its sensitivity to processing conditions during laser powder bed fusion of a structural aluminum alloy. *Materialia* 15, 100976. <https://doi.org/10.1016/j.mta.2020.100976>
- Sun, Z., Tan, X.P., Descoins, M., Mangelinck, D., Tor, S.B., Lim, C.S., 2019. Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy via selective laser melting. *Scr. Mater.* 168, 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.036>

## Annexe 3 : Modèle de Rosenthal

Le modèle de Rosenthal (Rosenthal, 1958, 1946) propose une solution analytique en régime permanent d'une source de chaleur (point source) se déplaçant à une vitesse constante sur une plaque solide semi-infinie. Ce modèle est principalement utilisé pour le domaine du soudage. De par sa relative simplicité d'implémentation, il a été mis en œuvre au cours du projet. Néanmoins, bien que des auteurs aient déjà montré l'adéquation entre ce modèle analytique et des simulations EF plus complètes (Promoppatum et al., 2017) pour simuler le procédé FLLP, la question reste ouverte. En effet, il n'est pas aisé d'affirmer que les nombreuses hypothèses associées au modèle n'aient pas d'impact de premier ordre sur les grandeurs thermiques calculées. L'objectif de cette partie sera de comparer l'évolution de la vitesse de refroidissement dans la profondeur de la piscine de ce modèle avec le modèle EF proposé par Loh et al., 2015 et utilisé au chapitre 5.

L'équation donnant le champ de température s'exprime comme :

$$T(x, y, z) = T_0 + \frac{\eta \times P}{2 \times \pi \times k \times \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \times e^{\frac{v \times (x - \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})}{2 \times \alpha}} \quad \text{Eq. 28}$$

Avec  $T$  la température à la position  $(x, y, z)$ ,  $T_0$  la température initiale de la plaque solide,  $P$  la puissance du laser,  $v$  sa vitesse selon la direction  $x$ ,  $\eta$  l'absorptivité,  $k$  la conductivité thermique et  $\alpha$  la diffusivité thermique.

Cette équation est implémentée sous COMSOL sur un parallélépipède. De nombreux aspects divergent entre cette solution analytique et le procédé fusion laser sur lit de poudre :

- Tout d'abord une seule conduction thermique est considérée dans le modèle, qui ne fait pas de distinction entre les phases liquide et solide. Les aspects de convection et rayonnement ne sont pas pris en compte.
- La plaque sur laquelle évolue le laser est solide. Aucune notion liée au lit de poudre n'est prise en compte.
- Aucun changement d'état (poudre à liquide puis liquide à solide) n'est considéré vis-à-vis des propriétés physiques et de la chaleur latente. Plus largement, les grandeurs physiques sont supposées indépendantes de la température.

Malgré tout cela, certains auteurs ont montré la bonne adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux, au moins du point de vue des ordres de grandeur (Promoppatum et al., 2017). C'est pourquoi il semble pertinent de rapidement balayer le modèle afin de savoir si une estimation des ordres de grandeur de la vitesse de refroidissement est atteignable avec ce modèle.

### 3.1 Recalage de l'absorptivité à partir de la taille de piscine

Le tableau ci-dessous regroupe les grandeurs physiques nécessaires à l'implémentation du modèle :

- Les grandeurs associées au laser correspondent au jeu de paramètres permettant de maximiser la densification (cf chapitre 3).
- Les grandeurs thermiques, supposées indépendantes de la température, sont prises égales à la norme (*ASM Handbook*, 1995).

Vitesse du laser	700 mm/s	
Puissance du laser	216 W	
Température initiale	300 K	
Conductivité thermique	167 W/(mK)	( <i>ASM Handbook</i> , 1995)
Capacité thermique massique	897 J/(kgK)	( <i>ASM Handbook</i> , 1995)
Masse volumique	2700 kg/m <sup>3</sup>	( <i>ASM Handbook</i> , 1995)
Diffusivité thermique	6,9x10 <sup>-5</sup> m <sup>2</sup> /s	( <i>ASM Handbook</i> , 1995)

Tableau 1 : Grandeurs thermiques utilisées dans le modèle de Rosenthal.

Le dernier paramètre manquant et nécessaire est l'absorptivité. Il est ajusté à partir des résultats expérimentaux, de manière à ce que la piscine de fusion simulée grâce au modèle Rosenthal se rapproche le plus possible de celle observée expérimentalement. Plus précisément, la profondeur d'une piscine de fusion avec le set de paramètres 216W-700mm/s est estimée sur 10 piscines en top surface, i.e. les piscines sans recouvrement selon Z. Une profondeur moyenne de 80µm est mesurée (Figure 8). Une absorptivité de 35% permet de simuler, avec Rosenthal, une piscine de profondeur 80µm. L'absorptivité de la poudre d'Al6061 est plus proche de 55% (cf chapitre 4 partie 4.2.1). Néanmoins, on peut supposer qu'une surface solide d'Al6061 absorbe moins ( $\approx 41\%$ , cf thèse de Sonawane A., 2021, partie 5.4.2). Le modèle de Rosenthal s'appliquant sur une plaque solide, ce dernier résultat (41%) reste proche de la valeur déduite de notre calibration (35%).

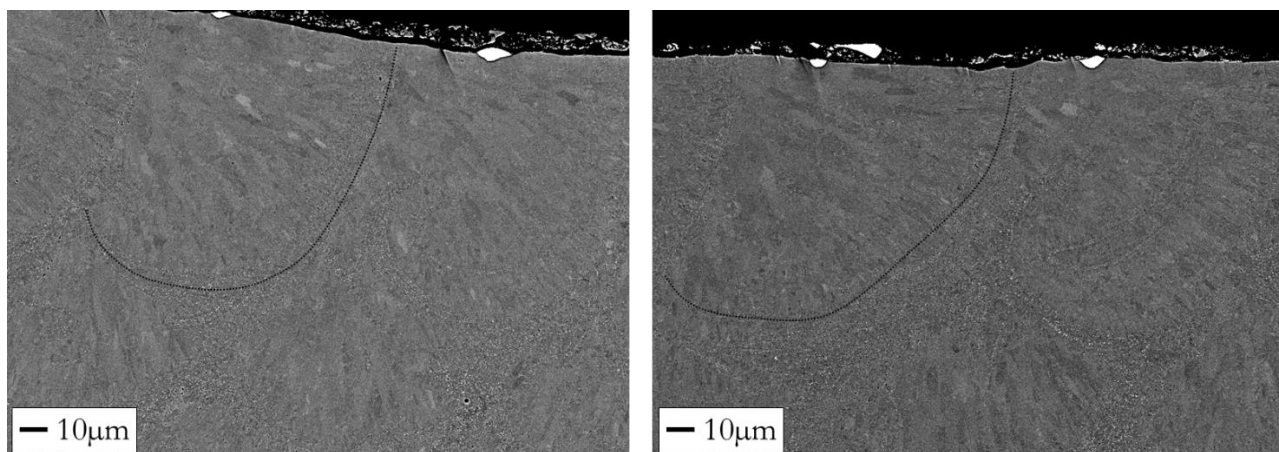


Figure 8 : Images MEB en électrons rétrodiffusés du top d'un cube d'Al6061+2%vol YSZ imprimé par FLLP (plan YZ), montrant la profondeur des dernières piscines de fusion pour le jeu de paramètres 216W-700mm/s.

### 3.2 Déplacement du point source selon x

Afin d'accéder à la vitesse de refroidissement (qui dépend du temps) le point source est déplacé à une vitesse  $v_{laser}$  selon x au travers de la fonction :

$$dpl(x)=x + v_{laser} \times t \quad \text{Eq. 29}$$

### 3.3 Détermination des grandeurs thermiques avec la profondeur de la piscine de fusion

La vitesse de refroidissement est calculée à partir de la formule :

$$V_r = \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. 30}$$

Au fond de la piscine de fusion (cf point 1 de la Figure 9), la vitesse de refroidissement est de  $10^5\text{K/s}$ . Elle augmente en remontant vers le haut de la piscine de fusion pour atteindre  $3 \times 10^6\text{K/s}$  en top surface (cf point 2 de la Figure 9). Le rapport entre les vitesses de refroidissement est donc cohérent avec les résultats numériques. Néanmoins, par rapport aux travaux de Loh et al., 2015 utilisés au chapitre V, les valeurs absolues diffèrent d'un ordre de grandeur. Cet écart, bien que conséquent n'est pas nécessairement surprenant. Il découle certainement des nombreuses hypothèses à la fois du modèle de Rosenthal, mais aussi du modèle EF développé par Loh et al. En prenant une vitesse de refroidissement de  $10^3\text{K/s}$  en fond de piscine de fusion, une énergie d'interface de  $103\text{mJ/m}^2$  permet de rendre compte de la transition colonnaire équiaxe pour un ajout de  $0,6\text{wt\% Zr}$ . Une légère adaptation de  $\Delta T_0$  serait néanmoins nécessaire pour que la transition équiaxe colonnaire ait lieu avant  $3 \times 10^6\text{K/s}$  pour un ajout de  $1,2$  et  $2,4 \text{ wt\% Zr}$ .

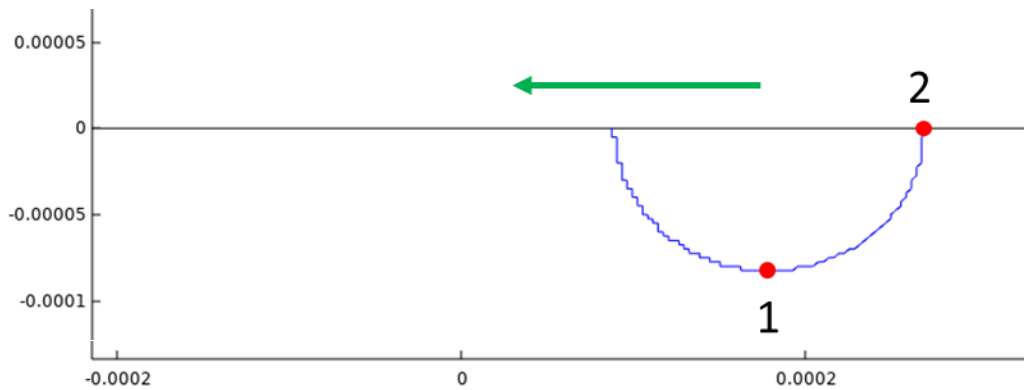


Figure 9 : Schéma représentant le point source (solution analytique) se déplaçant suivant l'axe x à une vitesse  $V_{\text{laser}}$ .

### 3.4 Critique du modèle

Le modèle de Rosenthal présente certaines limites. A titre illustratif, les isothermes de température sont demi-sphériques. Par conséquent, les grandeurs thermiques restent constantes le long de ces isothermes. Or, comme l'illustre la Figure 10, la microstructure est nettement plus colonnaire au centre des piscines de fusion, lieu où les conditions thermiques sont probablement plus rudes (absence de germes pour l' $\alpha_{\text{Al}}$ ).



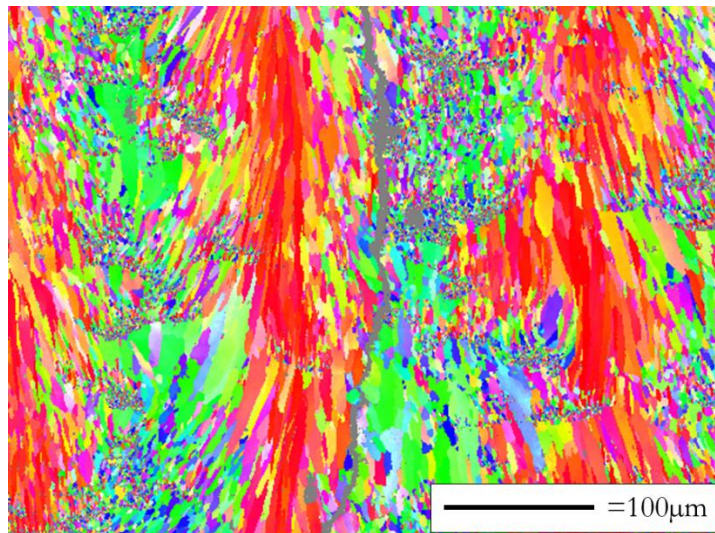


Figure 10 : EBSD dans le plan YZ d'un mélange 6061 + ZrO<sub>2</sub> imprimé par FLLP.

Ainsi, une conclusion tranchée sur la pertinence du modèle de Rosenthal appliqué à la FLLP reste compliquée. Certaines précautions doivent être prises quant à son utilisation. Cette étude a démontré que l'évolution des grandeurs thermiques avec la profondeur de la piscine de fusion semble cohérente (en tendance à minima).

## Références bibliographiques

- ASM Handbook, 10th ed, 1995. , Metals handbook.
- Loh, Loong-Ee, Chua, Chee-Kai, Yeong, Wai-Yee, Song, Jie, Mapar, Mahta, Sing, Swee-Leong, Liu, Zhong-Hong, Zhang, Dan-Qing, 2015. Numerical investigation and an effective modelling on the Selective Laser Melting (SLM) process with aluminium alloy 6061. *Int. J. Heat Mass Transf.* 80, 288–300. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.014>
- Promoppatum, Patcharapit, Yao, Shi-Chune, Pistorius, P. Chris, Rollett, Anthony D., 2017. A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion. *Engineering* 3, 685–694.
- Rosenthal, 1958. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatment.
- Rosenthal, D., 1946. The Theory of Moving Sources of Heat and Its Application of Metal Treatments. *Trans ASME* 68, 849–866.

## Annexe 4 : Propriétés thermiques de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>

L'alliage 6061 est également reconnu pour sa bonne diffusivité thermique ( $\approx 60 \text{ mm}^2/\text{s}$ ). Par conséquent des essais préliminaires ont été réalisés sur l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub> afin d'investiguer l'impact de l'ajout de Zr sur les propriétés thermiques. La diffusivité est mesurée grâce à un diffusimètre LFA 457 de Netzsch entre 100°C et 300°C. L'incertitude de l'appareil est de 3%. Les mesures sont faites ponctuellement à 100, 200 et 300°C, avec trois mesures par température (Figure 11).

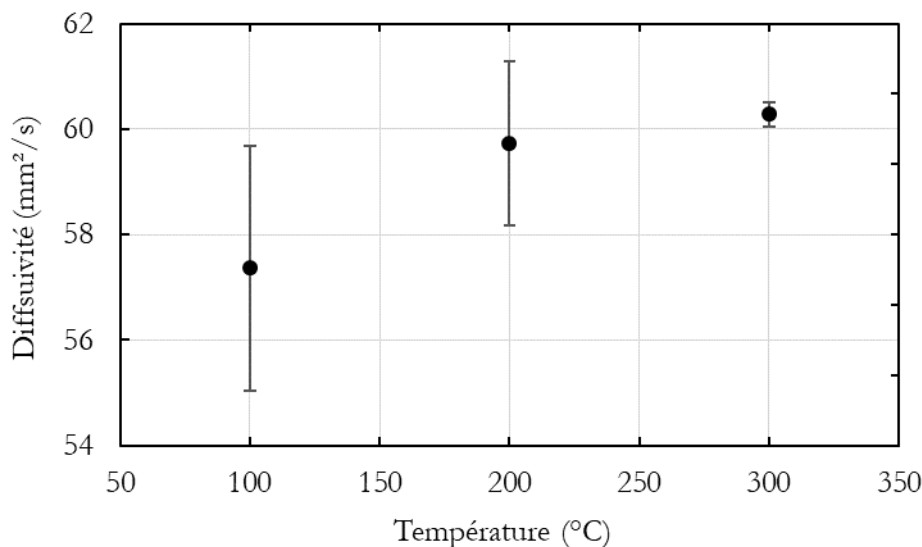


Figure 11 : Evolution de la diffusivité thermique en fonction de la température de l'alliage 6061-Zr<sub>1,2</sub>.

A 100°C, la diffusivité mesurée avoisine les  $58 \text{ mm}^2/\text{s}$ , une valeur cohérente avec celles proposées dans la littérature (Zare, 2019, poudre d'Al6061 pressée à chaud, et Narayanasamy et al., 2020, Al6061, « mechanical stirring »).

### Références bibliographiques

- Narayanasamy, P., Selvakumar, M., Ramkumar, T., Mohanraj, M., Pillai, G. Pitchayya, 2020. Characterization of mechanical, electrical and thermal properties of Ag nanoparticle-reinforced Al6061 alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.* <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09834-1>
- Zare, Reza, 2019. Investigating the effect of SiC particles on the physical and thermal properties of Al6061/SiCp composite. *J. Alloys Compd.* 9.