



**HAL**  
open science

# Rôle du procédé SLM sur la microstructure, la santé métallurgique et les propriétés de superélasticité de l'alliage NiTi

Emmanuel Nigito

► **To cite this version:**

Emmanuel Nigito. Rôle du procédé SLM sur la microstructure, la santé métallurgique et les propriétés de superélasticité de l'alliage NiTi. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2022. Français. NNT : 2022EMAC0003 . tel-03728046

**HAL Id: tel-03728046**

**<https://theses.hal.science/tel-03728046>**

Submitted on 20 Jul 2022

**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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

en vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Emmanuel NIGITO

le 31 Janvier 2022

### Rôle du procédé SLM sur la microstructure, la santé métallurgique et les propriétés de superélasticité de l'alliage NiTi

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

**Unité de recherche :**

Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

**Directeur de thèse :**

Franck DIEMER, Professeur, Université Paul Sabatier Toulouse

**Autres membres du jury :**

Philippe BERTRAND, Professeur, ENI Saint-Etienne (*Président*)

Shabnam ARBAB CHIRANI, Professeure, ENI Brest (*Rapporteure*)

Stéphane GODET, Professeur, Université Libre de Bruxelles (*Rapporteur*)

Arnaud VOTIÉ, Ingénieur & Directeur Innovation, Freyssinet Aéroéquipement Couffouleux (*Invité*)

Farhad RÉZAÏ-ARIA, Professeur retraité, IMT Mines Albi (*Invité*)





---

# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée au sein de l'institut Clément Ader et de l'IMT Mines-Albi. Je tiens à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travailler de près ou de loin.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir examiné mes travaux et pour les échanges intéressants au cours de la soutenance.

Merci à Cathy et Christel pour l'organisation et la logistique de la soutenance.

Je souhaite dire un grand merci à mon directeur de thèse Farhad Rézaï-Aria. Comme avait dit un ancien de tes doctorants, "tu as le don de multiplier les questions, mais pas les réponses", ce qui ne facilite pas l'avancement d'une thèse. Mais il est difficile de te le reprocher, car tu es un vrai passionné des Matériaux et partager cette passion avec toi fut un réel plaisir.

Merci aussi à mon co-directeur Franck Diemer. Nous nous sommes peu vus, mais tu étais toujours là quand j'avais besoin de toi. Merci.

Je veux aussi remercier tous les enseignants et techniciens du laboratoire pour toutes les discussions et/ou les essais réalisés pour ma thèse. Un clin d'oeil à la plateforme Mimausa, où j'ai aussi passé beaucoup de temps.

Merci aux meilleurs, les doctorants bien sûr ! Tout d'abord, le bureau des \*\*\*\*\*, dit "V1" ou "des anciens" qui m'a accueilli au début de la thèse : Rémi (merci pour tes petits dessins), Théo, Julien, Quentin et Lilian (sans rancune), c'était un bon bureau. Puis il y a eu le bureau "V2", beaucoup plus féminin, où tous les anciens sont partis et je me suis retrouvé seul entouré de fille....c'était cool aussi ! La meilleure, Camille (juste pour savoir, est-ce que Pierre est là ce week-end?!), Phuong (j'avoue, j'aimais bien t'embêter !) et Jennifer de temps en temps. Merci à toutes les trois. Et enfin, un merci à mon bureau adoptif du rez-de-chaussée, où j'y ai passais les étés et ma fin de thèse, car apparemment « les paresseux descendent des arbres en été pour trouver de la fraîcheur ». Merci à Laurie pour cette info animalière, celle qui ne mange jamais plus d'un carré de chocolat à la fois sinon c'est trop ! Il y avait aussi Morgane (pardon d'avoir autant squatté ton fauteuil), Florian (la tour de contrôle) et Hamdi (le pro de

## Remerciements

---

l'IA). Une dédicace spéciale à ma promo, Benjamin et Fatna. Une mention honorable pour le « vénérable » Tarek. Un grand merci aussi à tous ceux dont je ne cite pas le nom, que ce soit les anciens, les nouveaux ou les rapsodiens (spéciale dédicace à vous), car une thèse c'est dur mais sans les doctorants, ça le serait encore plus. Merci à vous.

Pour terminer, je fais un coucou à ma famille qui m'a encouragé tout au long de ce périple et un bisou à Laura qui m'a supporté tous les jours et surtout pendant la période de rédaction. Un grand merci à toi pour tout ce que tu as fait.



# Sommaire

---

Remerciements . . . . .	iii
Sommaire . . . . .	v
<hr/>	
Introduction générale . . . . .	1
1 Etat de l'art . . . . .	3
1.1 Introduction générale en endodontie . . . . .	5
1.2 Les instruments endodontiques . . . . .	5
1.3 La fabrication additive . . . . .	8
1.4 Procédé de fusion laser sur lit de poudre . . . . .	11
1.5 La fusion par faisceau d'électron EBM . . . . .	19
1.6 La construction laser additive directe (CLAD) . . . . .	20
1.7 Comparaison des procédés additifs : fusion laser/faisceau d'électron/CLAD . . . . .	21
1.8 Les contraintes internes (résiduelles) générées en fusion laser . . . . .	23
1.9 Solidification . . . . .	24
1.10 L'interaction laser - matière . . . . .	29
1.11 Le Nitinol : Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> . . . . .	30
1.12 Conclusion générale . . . . .	43
2 Poudre, procédé de fabrication et démarche expérimentale . . . . .	45
2.1 Etude de la poudre . . . . .	46
2.2 Caractéristiques techniques du procédé de fabrication et élaboration des échantillons . . . . .	54
2.3 Préparation des échantillons . . . . .	57
2.4 Techniques de caractérisations et échantillons associés . . . . .	58
3 Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur la santé métallurgique et la microstructure . . . . .	61
3.1 Etude de la porosité en fonction des paramètres du procédé . . . . .	62
3.2 Stratégie de fabrication et sa microstructure associée . . . . .	87

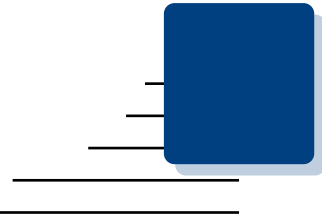
3.3	Analyse mésoscopique de la microstructure SLM . . . . .	88
4	Impact des paramètres procédés sur les phases, les transformations de phases et les précipités . . . . .	105
4.1	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les phases et les précipités à température ambiante . . . . .	106
4.2	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les températures de transformations de phases . . . . .	119
4.3	Conclusion . . . . .	125
5	Effet des conditions de fabrication SLM sur le comportement superélastique du NiTi et comparaison avec des fils tréfilés . . . . .	127
5.1	Comportement superélastique à température ambiante de fils NiTi tréfilés . . . . .	128
5.2	Comportement superélastique à température ambiante de NiTi-SLM en traction cyclique . . . . .	143
5.3	Conclusion . . . . .	153
	Conclusion générale & Perspectives . . . . .	155
<hr style="width: 10%; margin: 20px auto;"/>		
A	Method of making decorative articles ? . . . . .	161
B	Définition et importance du maillage du fichier CAO de fabrication . . . . .	163
C	Techniques expérimentales . . . . .	165
C.1	Mesure de la réflectance par la méthode de la sphère intégrante . . . . .	166
C.2	Essais de Hall&Carney . . . . .	166
D	Diagramme de phase Nickel/Titane . . . . .	167
E	Résultats des essais mécaniques . . . . .	169
E.1	Résultats issus de la littérature . . . . .	169
E.2	Traction cyclique à amplitude de déformation croissante . . . . .	170
E.3	Fractographie et rugosité . . . . .	171
F	Mécanismes responsables de la mémoire de forme et de la super-élasticité . . . . .	175
G	Certification fournisseur de la poudre . . . . .	177
H	Détermination du pourcentage de nickel dans le NiTi en fonction de ses températures de transitions de phases (DSC) . . . . .	179
I	Evolution de la morphologie des pores . . . . .	181
I.1	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur le taux et la morphologie des porosités . . . . .	181
I.2	Formation d'une porosité selon le mécanisme de "keyhole" . . . . .	185
I.3	Formation d'une porosité selon le mécanisme de "balling" . . . . .	186
J	Données du modèle d'un milieu semi-inifini avec flux surfacique imposé . . . . .	187
J.1	Paramètres de fit des courbes Profondeur en fonction de la Vitesse . . . . .	187
J.2	Estimation de la profondeur du bain de fusion . . . . .	190
K	Etude géométrique de la microstructure . . . . .	191
K.1	Mesure des patches représentatif du hatching . . . . .	192
K.2	Mesure des grains inter-patches . . . . .	194

---

K.3	Microstructure selon le plan perpendiculaire au laser (XY) . . . . .	194
K.4	Microstructure selon le plan parallèle au laser (XZ/YZ) . . . . .	198
L	Résultats DSC en fonction de la puissance et de la vitesse laser . . . . .	199
	Table des figures . . . . .	203
	Liste des tableaux . . . . .	211
	Bibliographie . . . . .	215







# Introduction générale

---

Depuis les années 1990, les outils endodontiques utilisés par les dentistes ont évolué de l'acier vers des alliages de nickel et titane (NiTiInol) biocompatibles pour exploiter leurs propriétés particulières de superélasticité et de mémoire de forme. Ces outils très fins sont soumis à des contraintes mécaniques complexes (fatigue en traction/compression, torsion, usure, etc.) qui les endommagent très rapidement et provoquent leur rupture prématurée. La nature consommable de ces outils nécessite donc un coût de production abordable pour assurer les soins. Actuellement, ces outils sont fabriqués par usinage de fils tréfilés (diamètre  $< 2$  mm) provoquant un grand nombre de rebuts et limitant la liberté sur les géométries fabriquées. Il est nécessaire d'améliorer leur comportement cyclique et leur durée de vie cyclique (fatigue) et d'apporter plus de liberté dans leur conception pour obtenir des formes d'outils "à la demande" adaptés à la morphologie de chaque patient.

La fabrication additive, en particulier la fusion laser sélective (Selective Laser Melting, SLM) est devenue un procédé très prometteur pour concevoir des pièces de formes complexes qui ne peuvent être réalisées par les procédés conventionnels classiques d'enlèvement de matière. La fusion laser est donc un excellent candidat pour personnaliser la forme, mais aussi pour fournir de nouvelles microstructures qui pourraient améliorer la durée de vie en fatigue de ces outils. Cependant, des barrières technologiques et scientifiques doivent encore être surmontées, ne serait-ce que pour garantir une santé métallurgique acceptable, comme par exemple, un taux de porosité contrôlé. Le NiTi est un alliage difficile à fabriquer par les procédés mécaniques conventionnels, en raison de sa très grande capacité à se déformer de manière élastique. Ses propriétés thermo-mécaniques et ses transformations de phase sont très sensibles à la composition chimique et apportent une difficulté supplémentaire à sa fabrication par SLM. Il est donc nécessaire de comprendre l'impact des paramètres du procédé SLM sur les transformations de phases et le comportement mécanique des alliages NiTi, afin de pouvoir les fabriquer de manière industrielle et à terme d'éviter les recours aux traitements thermiques de post-fabrication en assurant leurs propriétés mécaniques directement à l'état in-situ de fabrication. En effet, le procédé SLM peut fortement affecter la composition chimique

en redistribuant les éléments atomiques à l'état liquide ou gazeux, lors de la fusion et ou de l'évaporation du matériau.

Cette thèse s'attachera à comprendre les relations entre les paramètres du procédé SLM, la microstructure et les propriétés mécaniques du NiTi-SLM, afin d'identifier des paramètres de fabrication optimaux et évaluer les propriétés matériaux à l'état brut de fabrication. Ce manuscrit s'articulera autour des 5 chapitres suivants :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les conditions opératoires subies par les outils endodontiques (contraintes mécaniques, environnement, etc.) et les différents procédés de fabrication additive pouvant être utilisés pour leur fabrication. Les différents phénomènes physiques entrant en jeu, tels que les mécanismes de fusion/solidification dans les alliages métalliques, l'interaction laser/matière ou la transformation de phase responsable de la superélasticité seront abordés.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description des caractéristiques de la machine de fabrication SLM utilisée, des techniques expérimentales et à la préparation des échantillons. Une caractérisation avancée de la poudre (composition, taille, réflectance, coulabilité, etc.) à l'état de réception est également présentée.
- Le troisième chapitre est l'étude détaillée de l'influence des paramètres de fabrication SLM sur la microstructure. Un intervalle optimum de fusion dit "acceptable", est décrit avec l'étude de la taille des grains et des profondeurs des micro-bains de fusion. Une approche analytique considérant la conduction thermique de la chaleur est utilisée pour estimer la profondeur de ces bains et pour prédire les paramètres optimaux de fusion.
- Le quatrième chapitre décrit l'influence des paramètres de fabrication sur les phases, les transformations de phases et les précipitations présentes dans le matériau. Une cartographie des phases en fonction de la puissance et de la vitesse laser y est présentée.
- Le cinquième chapitre compare les propriétés mécaniques des échantillons NiTi-SLM à des échantillons issus de fil NiTi-tréfilés conventionnels, en traction monotone et en traction cyclique sous des amplitudes de déformation croissantes. La superélasticité, le taux d'amortissement et les mécanismes d'endommagement et de rupture des deux procédés y sont étudiés.

Ce travail est financé par la région Occitanie et l'école IMT Mines Albi. Des collaborations ont été ouvertes avec le laboratoire Metals Industry Research and Development Center (MIRDC, Taïwan) et l'Université des sciences et technologies Kwame Nkrumah (KNUST, Taïwan).

# Etat de l'art

1.1	Introduction générale en endodontie . . . . .	5
1.2	Les instruments endodontiques . . . . .	5
1.2.1	Matériaux et efforts appliqués aux outils . . . . .	5
1.2.2	Géométrie des instruments . . . . .	6
1.2.3	Procédé de fabrication conventionnel . . . . .	6
1.2.4	Traitements de post-fabrication . . . . .	7
1.3	La fabrication additive . . . . .	8
1.3.1	Introduction . . . . .	8
1.3.2	Définition normée et familles de procédés de la fabrication additive . . . . .	9
1.3.3	Les grands axes d'utilisation . . . . .	10
1.4	Procédé de fusion laser sur lit de poudre . . . . .	11
1.4.1	Description générale . . . . .	11
1.4.2	Procédé à déposition de poudre unidirectionnelle . . . . .	12
1.4.3	Procédé à déposition de poudre bidirectionnelle . . . . .	13
1.4.4	Description des paramètres machines usuels . . . . .	14
1.4.5	Le "micro-bain de fusion", les "débris de fusion" et la protection contre l'oxydation . . . . .	15
1.4.6	Paramètres de procédé impactant la micro-fusion . . . . .	16
1.4.7	Densité d'énergie transmise par un faisceau laser . . . . .	17
1.4.8	Avantages et verrous technologiques de la fusion laser . . . . .	17
1.5	La fusion par faisceau d'électron EBM . . . . .	19
1.5.1	Description générale du procédé . . . . .	19
1.5.2	Avantages et inconvénients du procédé EBM . . . . .	19
1.6	La construction laser additive directe (CLAD) . . . . .	20
1.6.1	Description générale du procédé . . . . .	20
1.6.2	Avantages et inconvénients du procédé CLAD . . . . .	20
1.7	Comparaison des procédés additifs : fusion laser/faisceau d'électron/CLAD . . . . .	21
1.8	Les contraintes internes (résiduelles) générées en fusion laser . . . . .	23
1.9	Solidification . . . . .	24

1.9.1	Introduction . . . . .	24
1.9.2	Microstructure obtenue par fonderie en moule . . . . .	25
1.9.3	Surfusion et vitesse de refroidissement en fusion laser . . . . .	26
1.9.4	Microstructures générées en fonction de la vitesse de solidification et du gradient thermique . . . . .	27
1.9.5	Cas des matériaux eutectiques . . . . .	28
1.10	L'interaction laser - matière . . . . .	29
1.11	Le Nitinol : Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> . . . . .	30
1.11.1	Les structures cristallographiques du NiTi . . . . .	30
1.11.1.1	La phase B2 ou "Austénite" . . . . .	30
1.11.1.2	La phase B19' ou "Martensite" . . . . .	30
1.11.1.3	La R-phase . . . . .	31
1.11.2	Les transformations de phases . . . . .	31
1.11.2.1	La transformation martensitique B2 $\rightleftharpoons$ B19' . . . . .	31
1.11.2.2	Influence des précipités et de la distorsion rhomboédrique sur les températures de transition de phase . . . . .	33
1.11.2.3	Diagramme de phase et importance de la composition chimique sur les transitions de phases et la précipitation . . . . .	34
1.11.3	Le comportement mécanique du NiTi . . . . .	37
1.11.3.1	Le comportement superélastique . . . . .	37
1.11.3.2	Influence de la température sur le comportement mécanique . . . . .	38
1.11.3.3	La mémoire de forme . . . . .	39
1.11.4	Microstructure d'un NiTi obtenu par coulée conventionnelle à différentes vitesses de refroidissement . . . . .	40
1.11.5	Microstructure d'un NiTi obtenu par fusion laser . . . . .	41
1.12	Conclusion générale . . . . .	43

## 1.1 Introduction générale en endodontie

L'odontologie, qui vient du grec *odous* "**dent**" et de *logos* "**science**", concerne l'étude des dents et des tissus environnants comme l'os maxillaire, les glandes salivaires et les gencives.

L'endodontie qui vient du grec *endon* "**dedans**" est une sous discipline de l'odontologie qui traite des maladies affectant la pulpe dentaire, communément appelée "**la racine**" (Figure 1.1).

Les maladies de l'endodonte (parties intérieures de la dent) se manifestent par une inflammation ou une infection du système canalaire ("**une rage de dent**"). Il faut alors traiter chimiquement et/ou mécaniquement le canal dentaire afin d'éliminer toutes les bactéries et tous les tissus infectés et nécrosés. Le traitement mécanique est effectué à l'aide d'outils endodontiques.

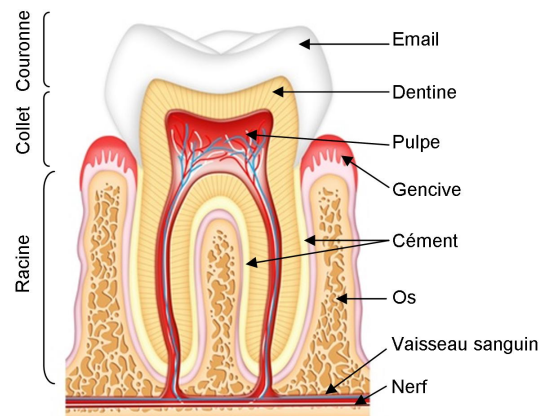


Figure 1.1 – Schéma en coupe d'une dent [Gaudillière]

## 1.2 Les instruments endodontiques

Les instruments endodontiques sont des forets de petites tailles utilisés pour retirer la pulpe dentaire et nettoyer les canaux dentaires. Ils doivent être très souples pour suivre les courbures des canaux dentaires et minimiser la détérioration des tissus environnants (dentine), tout en possédant des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour éviter leurs ruptures prématurées. Il est aussi important de bénéficier d'une excellente résistance à la corrosion. En effet, les fluides corporels peuvent être corrosifs et la création de débris intracorporels pourrait entraîner des complications lors de la chirurgie dentaire. Des exemples d'outils endodontiques sont présentés en Figure 1.2.

### 1.2.1 Matériaux et efforts appliqués aux outils

Les premiers outils endodontiques étaient fabriqués en acier inox [Kazemi+2000]. Ils étaient rigides et l'endommagement de la dent était important. En 1988, pour la première fois, Harmeet Walia a démontré clairement les avantages de l'alliage Nickel-Titane ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ , ou **Nitinol**), par rapport aux aciers inox pour l'endodontie. Il a



**Figure 1.2** – Exemple d'instruments endodontiques [Berutti+2011].

mis en avant les excellentes propriétés de torsion et de flexion (souplesse) du NiTi [Walia+1988]. De plus, le NiTi présente une excellente tenue à la corrosion et une bonne biocompatibilité. A la suite de ces travaux, dans les années 90, le NiTi a progressivement remplacé l'acier inox et s'est imposé comme le matériau de référence pour ce type d'outillage.

L'outil fonctionne à des vitesses de rotation faibles et moyennes, respectivement de 100 à 400 tours/minute, générant des contraintes mécaniques de traction-compression très importantes (500 - 600 MPa) dans les zones courbées des canaux dentaires, comme le démontre [Montalvão+2014]. Il est donc requis d'avoir un matériau souple, ayant une résistance mécanique suffisante, afin d'éviter sa rupture dans la dent et un intervalle de déformation élastique étendu (large domaine élastique) pour éviter que la déformation plastique ne transforme l'outil en "hameçon". Le NiTi répond parfaitement à ces exigences grâce à son comportement mécanique dit super-élastique (cf Chapitre 1.11).

## 1.2.2 Géométrie des instruments

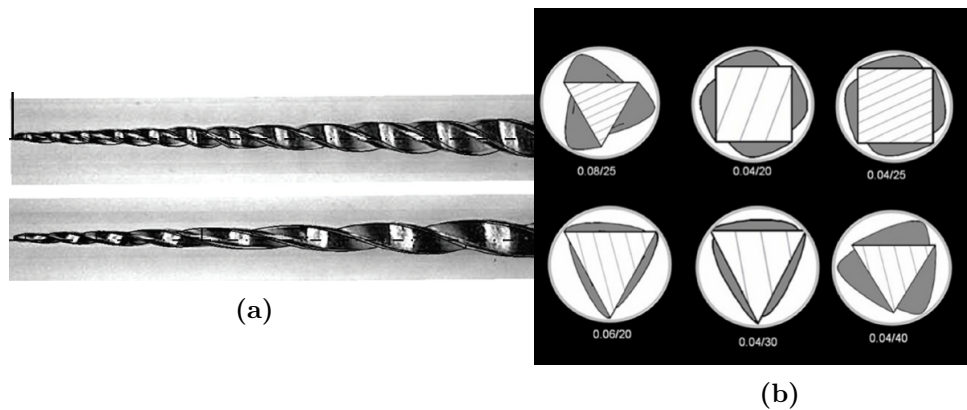
La géométrie de l'instrument est très variable, cependant, elle respecte des règles dans sa conception. L'outil dans sa partie coupante a une longueur minimum d'environ 16 mm. Sa géométrie de base est conique, avec une conicité comprise entre 2% et 12%. Le diamètre à la base de l'outil est aux environs de 2 mm et le diamètre en pointe peut atteindre 60  $\mu\text{m}$  [AFNOR2019].

L'outil peut comporter différentes sections (triangle, rectangle, carré) et un pas sur l'arête de coupe variable (Figure 1.3a), afin d'apporter différentes fonctionnalités lors de la découpe, du nettoyage, du perçage, etc... ([Poggio+2015], [Saleh+2015]). Un exemple de section d'outil, extrait de [Poggio+2015], est présenté en Figure 1.3b. Il y apparaît que quel que soit la forme testée, la propreté particulière reste médiocre.

## 1.2.3 Procédé de fabrication conventionnel

Les instruments endodontiques sont usinés dans des fils millimétriques obtenus par tréfilage de lingot de fonderie. L'usinage de ces pièces est particulièrement difficile à cause de :

- la géométrie complexe des forets et leur taille millimétrique ou micrométrique,
- la formation de bavures et de copeaux lors de l'usinage,
- l'usure rapide des outils de coupe (phénomène commun pour l'usinage des alliages de titane),



**Figure 1.3** – Exemples (a) d'outils avec des pas différents sur l'arête de coupe et (b) de sections typiques utilisées pour les instruments endodontiques [Poggio+2015].

— la création de contraintes "résiduelles" en surface pouvant entraîner des déformations plastiques diminuant les propriétés mécaniques de l'outil.

L'ensemble de ces effets conduisent régulièrement à la ruine de l'outil (rebuts) et donc à une augmentation des coûts. Un nouveau procédé, telle que la fabrication additive pourrait peut-être surmonter ces difficultés de fabrication. De plus, la fabrication additive permet une plus grande souplesse pour concevoir des outils avec des formes ou des sections adaptables à souhait et avec des délais de production plus courts.

### 1.2.4 Traitements de post-fabrication

Actuellement, les outils nitinol sont d'abord traités thermiquement, puis subissent un électropolissage ou un micro-billage pour améliorer leurs états de surface [Sinan+2010].

Le traitement thermique conventionnel utilisé est un maintien à 450°C pendant 30 à 60 minutes (Tableau 1.1). Une mise en solution préalable à 950°C est réalisée dans les cas où l'alliage est riche en nickel ( $> 50\%_{atm}$  de nickel), étant donné le domaine de solubilité plus large du nickel dans le NiTi à cette température. Une trempe à l'eau peut être privilégiée pour empêcher l'apparition de précipités qui détériorent les propriétés mécaniques du matériau.

Les traitements de surfaces (polissage), dont l'objectif consiste à abaisser la rugosité pour augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion, peuvent être réalisés sans diminuer les propriétés mécaniques, comme par exemple la durée de vie en fatigue [Cheung+2007]. De plus, l'amélioration de l'état de surface permet d'obtenir un outil qui génère un minimum de débris sous forme de particules métalliques, lors de son utilisation dans la dent.



**Table 1.1** – Traitements thermiques conventionnels pour les outils endodontiques en NiTi.

Composition chimique (% atomique)	Traitement thermique		Référence
	Mise en solution	Vieillessement	
50.8 Ni / 49.2 Ti	950°C - 5h	350°C - 18h	[Saedi+2016]
49.9 Ni / 50.1 Ti	400/450°C - 1h	/	[Mukunda+2016]
/	450°C - 30min + trempe	/	[Chang+2013]
51 Ni / 49 Ti	430 /440°C - 30 min	/	[Zinelis+2007]
50.8 Ni / 49.2 Ti	600/900°C	350/450°C	[Jordan+2015]

## 1.3 La fabrication additive

### 1.3.1 Introduction

L'invention de la "fabrication additive" ou "impression 3D" remonte à 1984, quand deux équipes française et américaine travaillaient en parallèle sur un nouveau principe de fabrication qui révolutionnera plus tard le monde de l'industrie. En juillet 1984, Jean-Claude André, Alain le Méhauté et Olivier de Witte déposent un brevet ([Andre+1984], France) pour un procédé de fabrication, qui polymérise en volume des monomères à l'aide d'un laser. Le terme de "fabrication additive" sera pour la première fois utilisé. En août 1984, Charles Hull dépose également un brevet ([Hull1984], Etats-Unis) pour un procédé de fabrication, qui polymérise en surface des monomères à l'aide d'un laser. Le terme de "StereoLithography Apparatus" sera pour la première fois utilisé. Cependant, l'entreprise Alcatel qui détenait le brevet français, cessa de payer son maintien et seuls le nom de Charles Hull et de son entreprise 3D Systems seront retenus par l'histoire... mais peut-être n'étaient-ils pas les premiers (Annexe A).

Depuis 1984, la fabrication additive n'a pas cessé de se diversifier en une multitude de procédés possédant chacun leurs particularités. Du moyen de chauffage (buse, faisceau UV, laser, électron), à l'alimentation en matière (fils, poudres, monomères liquides) ou également à la classe de matériau utilisée (polymères, métaux, céramiques), la fabrication additive est un procédé avancé en constant progrès. Dans les années 90, le développement de machine concerne surtout les matériaux polymères. Les autres classes de matériaux (métaux, céramiques) apparaissent timidement au début des années 2000.

Les travaux entrepris, principalement dans les petites entreprises et les milieux de la recherche, ont permis dans les années 2010 de faire connaître au grand public et aux grands groupes industriels, le potentiel de l'impression 3D (polymère) avec des machines dites de "salon" ou de "bureau". Très rapidement, la fabrication additive s'est fortement développée et a fait l'objet d'un regain industriel, scientifique et médiatique (particulièrement fort), car elle démontre clairement les nouvelles perspectives de conception de pièces (géométries difficiles, ajout de nouvelles fonctions, réduction des assemblages, etc...), de gain de temps total de fabrication d'une pièce et de proximité entre le concepteur, le fabricant et le client.

Actuellement, un premier retour d'expérience des laboratoires de recherche et des entreprises a permis de valoriser le potentiel de la fabrication additive, qui s'est traduit par un très fort développement au niveau des grands groupes (Airbus, Safran, General Electric) ou des PME (Fusia Aeroadditive) avec notamment de plus en plus de pièces "Additives" montées sur avion dans le domaine de l'aéronautique ou de l'aérospace. Cependant, le manque de caractérisations des propriétés des matériaux et le manque de compréhension sur le contrôle de procédé (répétabilité des pièces) empêchent encore les grands groupes d'utiliser cette technologie à grande échelle ou pour des pièces (aéronautiques) de criticité élevée. Les exemples les plus anciens en terme d'activité concrète en fabrication additive, ne datent que de 2015 avec la fabrication en très petites séries de composants satellites par le groupe THALES [GROUP] ou du lancement en 2016 de la société Addup (Fives & Michelin), spécialisée dans la conception de machines et de pièces "additives".

De plus, l'efficacité des traitements de post-fabrication (thermiques, chimiques, surfaces) et le contrôle de procédé actuel n'est pas suffisant pour assurer la qualité "de surface" des pièces fabriquées additivement. D'où un effort grandissant sur la thématique de l'impression 3D pour toutes les classes de matériaux.

### 1.3.2 Définition normée et familles de procédés de la fabrication additive

La définition suivante est issue de la norme ASTM M52900 [ASTM2018].

La fabrication additive est :

*« Un procédé consistant à assembler des matériaux pour fabriquer des pièces à partir de données de modèle 3D, en général couche après couche, à l'inverse des méthodes de fabrication soustractive et de fabrication mise en forme »*

En effet, l'impression 3D est en rupture technologique avec les techniques de fabrication dites classiques/soustractives (forge, fonderie, usinage) par sa capacité à fabriquer des pièces par l'ajout de matière.

Les procédés additifs actuels permettent la fabrication de la plupart des matériaux [LAVERNE+2017]. A ce jour, la technologie est la plus mature pour les polymères avec notamment la possibilité de faire des multi-matériaux. Viennent ensuite les métaux, où les procédés de fabrication commencent à obtenir une certaine maturité (très petites pièces et petites séries). Les céramiques sont aussi fabriquées [Monneret2004]. Cependant, même si toutes les classes de matériaux sont accessibles, ils existent encore peu de choix dans les nuances de matière, même si dans les années à venir cela devrait changer avec l'essor de la technologie.

La fabrication additive peut se segmenter en sept grandes familles de procédés [AF-NOR2016] listées ci-après en Tableau 1.2 :

**Table 1.2** – Grands procédés de fabrication additive [AFNOR2016].

Méthode	Description
<b>Photo-polymérisation en cuve ou stéréolithographie</b>	Un laser (généralement Ultra-Violet) polymérise de façon sélective un photo-polymère liquide contenu dans une cuve. La plateforme de fabrication peut s'élever (construction par le dessous) ou s'abaisser (construction par le dessus).
<b>Projection de matière</b>	Une tête d'impression de type jet d'encre est combinée avec une source UV ou thermique pour déposer directement des gouttelettes de polymères ou de photo-polymères.
<b>Projection de liant</b>	Agent de liaison liquide projeté via une tête d'impression de type jet d'encre, afin d'agglomérer les particules d'un lit de poudre par réticulation du liant. La pièce est ensuite frittée pour consolider la poudre et éliminer le liant. Un colorant peut être inséré dans le liant pour colorer les pièces fabriquées. C'est un procédé à température ambiante. Il évite toutes les déformations d'origines thermiques. Ce procédé peut être employé avec tous les types de matériaux.
<b>Extrusion de matière</b>	Un fil de matière est fondu puis extrudé à travers une buse chauffée. Ce procédé peut être employé avec des polymères ou des métaux.
<b>Dépôt sous énergie concentrée</b>	Utilisation d'une source d'énergie thermique, généralement un laser infra-rouge, pour fondre un fil ou de la poudre, qui sont projetés par une buse d'injection sous gaz comprimé. Ce procédé est utilisé pour les métaux et parfois pour les céramiques.
<b>Fusion d'un lit de poudre</b>	Une source d'énergie thermique, généralement un laser infra-rouge ou un faisceau d'électrons, fond sélectivement les particules d'un lit de poudre. Ce procédé convient à tous les types de matériaux.
<b>Strato-conception</b>	Collage ou soudage sélectif de "feuilletés" pour former un objet en 3 dimensions. Ce procédé convient aux matériaux métalliques et polymères.

### 1.3.3 Les grands axes d'utilisation

Ces sept procédés sont répartis selon cinq grands axes d'utilisation [Molinari2017] :

#### ✓ Le prototypage rapide

Les techniques d'impression 3D permettent de passer très rapidement de la phase de conception à la réalisation de prototype. D'une part, les opérations de conception et de réalisation peuvent être centralisées au sein d'une même équipe, et d'autre part, l'absence d'opérations intermédiaires pour la réalisation du prototype (fabrication de moules) permet de gagner un temps considérable sur le temps total de cette phase. Il est ainsi possible de mettre en place un cycle de conception de type itératif, basé sur des cycles très courts.

### ✓ La production de petites séries

L'impression 3D permet d'envisager la production de petites séries qui peuvent être très coûteuses. Là-encore, la relation directe entre la phase de conception et celle de fabrication est un élément qui rend économiquement viable la production en quantité limitée.

### ✓ L'optimisation topologique

L'optimisation topologique des pièces est connue depuis un certain temps, mais a toujours été difficile à employer, car elle génère des géométries de pièces qui peuvent être extrêmement complexes et donc très difficiles à fabriquer par des procédés conventionnels. Cependant avec l'impression 3D, son potentiel est très fortement exploitable. En effet dans certains secteurs industriels comme l'aéronautique, ce type d'optimisation est de plus en plus employé pour diminuer le poids des pièces (consommation de kérosène réduite). Ce type d'optimisation est doublement avantageux, car il diminue la quantité de matière utilisée et réduit les coûts.

### ✓ La personnalisation des objets

La production rapide permet de rapprocher la création des objets et les désirs des consommateurs en leur proposant la personnalisation des objets. Un des exemples les plus classiques est aujourd'hui la personnalisation des objets décoratifs qui peuvent être imprimés à la demande en intégrant des motifs et des couleurs décidés par le client. Ces nouvelles capacités de production "cassent" la frontière habituelle entre les activités de conception et de production et permettent à l'ensemble des équipes d'une entreprise d'interagir autour d'un prototype concret.

### ✓ L'outillage rapide

La fabrication additive a permis de développer des nouvelles formes d'outils et en petites séries bien plus rapidement (20 à 40 % plus rapide) que d'autres techniques. Ainsi, il est plus aisé de commander des outils spéciaux lorsqu'on désire faire du prototypage par usinage par exemple. La fabrication additive semble prometteuse pour réaliser des outils endodontiques, car elle a montré son potentiel pour des applications de type outillage et elle permet la recherche de nouvelles formes (amélioration de la coupe de l'outil).

## 1.4 Procédé de fusion laser sur lit de poudre

### 1.4.1 Description générale

La fusion laser sur lit de poudre, communément appelée "fusion laser" est l'un des procédés de fabrication additive le plus utilisé actuellement de par sa maturité, sa rentabilité industrielle grandissante et sa précision dimensionnelle pour fabriquer des pièces métalliques [Pillot2017].

Le principe fondamental du procédé est la micro-fusion sélective d'un lit de poudre métallique, grâce à un faisceau laser infrarouge ou un faisceau d'électron, dans une enceinte à atmosphère contrôlée (vide ou basse pression sous gaz neutre), couche après couche. Le terme "fusion sélective" signifie que le déplacement du laser, aussi appelé stratégie de balayage laser, a été préalablement défini puis généré à l'aide d'un modèle numérique, en tranchant (discrétisation) une pièce dessinée par CAO (Conception Assistée par Ordinateur).

La fusion laser métallique opère de la manière suivante (Figure 1.4) :

- La pièce est conçue numériquement par CAO ou générée par un nuage de point obtenu par un scanner laser, dans le cas de reproduction de pièces déjà existantes. Un fichier "objet 3D" est ainsi généré dans un format CAO classique de type : .STL, .CATpart, .STP, etc...
- L'objet 3D est maillé pour respecter au mieux la géométrie de la pièce. Un fichier "maillage" est créé, généralement dans un format .OBJ.
- La pièce est ensuite virtuellement découpée/tranchée en couches d'épaisseurs prédéfinies (dizaines de micromètres à 100  $\mu\text{m}$ ).
- Le maillage est "réparé" pour corriger les erreurs créées lors de la découpe de la pièce (éléments de maillage coupés en deux).
- La stratégie de balayage du laser (cf Chapitre 1.4.4) est insérée sur chaque couche, ainsi que les paramètres du procédé, à savoir la puissance et la vitesse laser. Cette stratégie peut être différente pour chaque couche. Le fichier est enregistré en format .SLM (format machine) et chargé dans la machine.
- La fabrication commence. Le racleur s'approvisionne en poudre dans un réservoir de stockage et étale une première couche sur le plateau de fabrication. Le surplus de poudre est envoyé dans des bacs de récupération (vidange).
- Le spot laser se déplace suivant la stratégie de balayage. Il fusionne à la fois la poudre étalée et une partie des couches précédemment fondues. Dans le cas des toutes premières couches, le laser fond la poudre et une partie du plateau de fabrication.
- Le racleur étale une seconde couche et la fusion se répète ainsi de suite, jusqu'à la dernière couche déposée.
- Lorsque la fabrication de la pièce est finie, elle est détachée du plateau de fabrication en découpant ses supports (zones sacrificielles comprises dans la pièce).
- Il peut y avoir un post-traitement ou post-achèvement (usinage, traitements thermiques, etc. . . ) et/ou un contrôle dimensionnel de la pièce.

La définition et l'importance de la qualité du maillage sont reportées en Annexe B.

## 1.4.2 Procédé à déposition de poudre unidirectionnelle

La chambre de fabrication est constituée de 5 parties (Figure 1.5). **Le plateau de fabrication** constitue la zone d'étalement de la poudre, communément appelé le lit de poudre, où la fusion a lieu. La surface du plateau conditionne la taille maximale de la pièce. Lorsque la fusion d'une couche est finie, le plateau descend d'une hauteur prédéfinie et égale à l'épaisseur de couche. Le plateau peut être chauffé. **Les réservoirs**

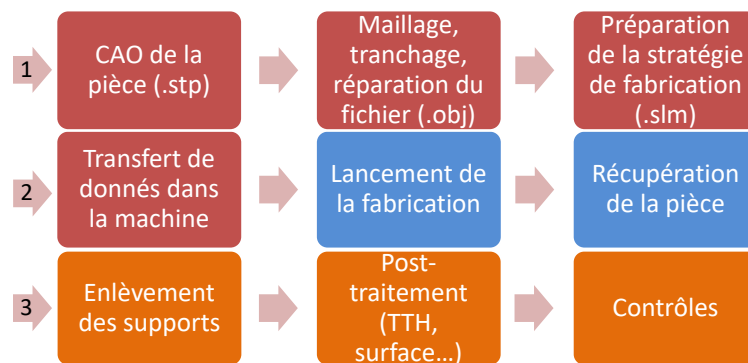


Figure 1.4 – Etapes lors d’une fabrication par fusion laser

**de poudre** (stockage) sont utilisés pour permettre l’étalement de la poudre sur la zone de fabrication (plateau de fabrication ou couches précédemment fusionnées) et récupérer l’excédent (vidange). **Le bras racleur** étale la poudre sur la zone de fabrication et rejette le surplus dans la vidange puis retourne à sa position initiale. **Le laser et le miroir** composent le système optique permettant de diriger le faisceau laser pour venir balayer et fondre la poudre. **Un courant de gaz** lamellaire et inerte (argon ou azote) balaye la surface de la zone de fabrication pour protéger la fusion d’une oxydation excessive et aussi empêcher les débris de fusion de retomber sur le lit de poudre.

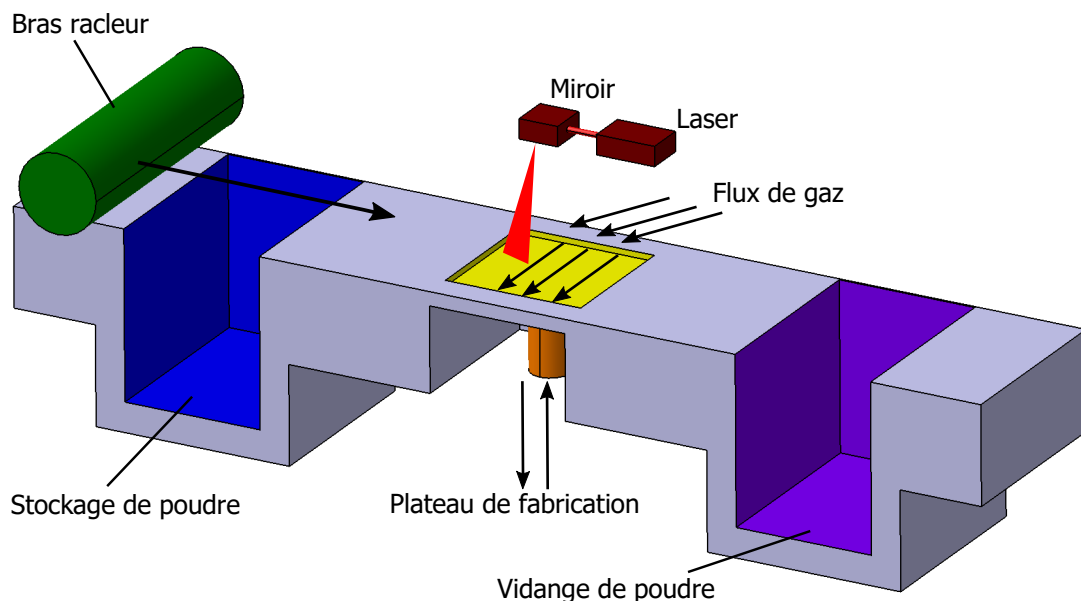


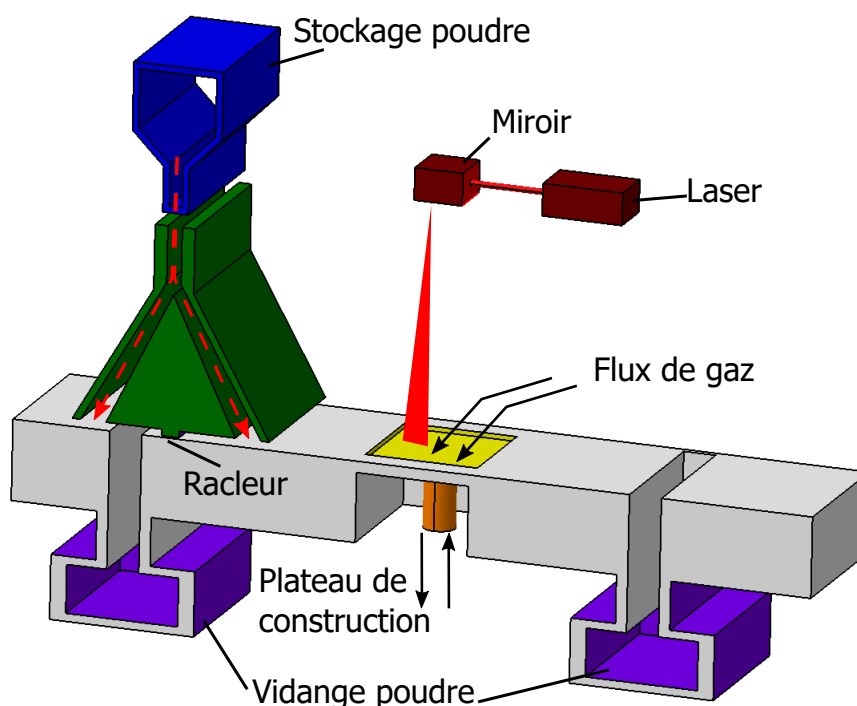
Figure 1.5 – Schéma de fonctionnement de la fusion laser à déposition unidirectionnelle

### 1.4.3 Procédé à déposition de poudre bidirectionnelle

Le procédé décrit ci-après (Figure 1.6) est utilisé dans cette thèse. Les caractéristiques techniques de la machine seront données en Chapitre 2.2.1. Ce procédé opère de la même manière que celui à étalement unidirectionnel à deux exceptions près :

- La poudre chute par gravité devant le racleur, depuis un réservoir situé au-dessus.
- La poudre est étalée à l'aller et au retour du racleur.

Ce type d'approvisionnement (par le dessus) requiert de la poudre des propriétés spécifiques. Celle-ci doit être la plus sphérique possible et avoir une très bonne coulabilité pour faciliter son écoulement depuis le réservoir vers le racleur (écoulement de billes dans une canalisation). Cet approvisionnement en aller et en retour permet de gagner en productivité en diminuant le temps d'étalement, qui représente parfois une part non négligeable du temps total de fabrication.



**Figure 1.6** – Schéma de fonctionnement de la fusion laser à dépôt bidirectionnelle. La poudre arrive depuis le réservoir de stockage (bleu) et approvisionne les deux chambres du racleur (vert). Les deux réservoirs de vidange (violet) récupèrent le surplus de poudre.

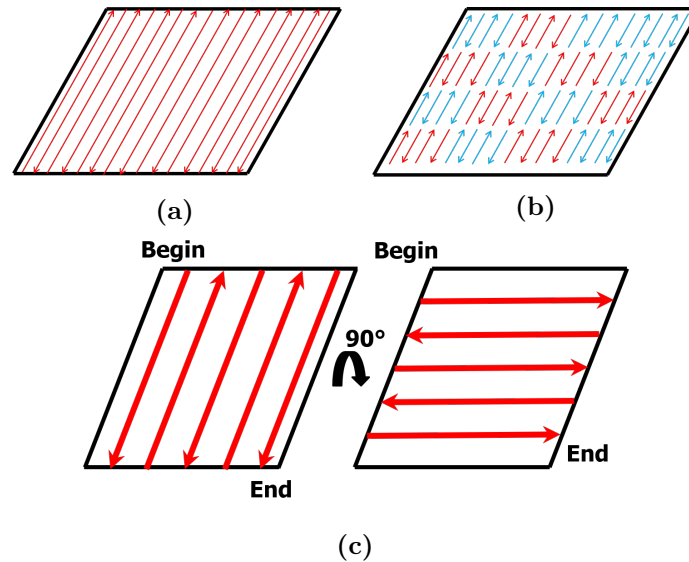
#### 1.4.4 Description des paramètres machines usuels

Il est listé ci-dessous les paramètres machines usuels :

- La vitesse du laser,  $V$  : vitesse de déplacement du faisceau laser, généralement en  $\text{mm.s}^{-1}$ .
- La puissance du laser,  $P$  : l'énergie nominative déposée à la surface de la poudre en  $W$  ou  $J.s^{-1}$ .
- L'épaisseur de couche,  $e$  : l'épaisseur de chaque couche de poudre déposée, généralement en  $\mu\text{m}$ . Nous parlons parfois de "mise en couche".
- Le "hatching",  $h$  : la distance entre deux passages consécutifs du laser. Il peut être en bandes ou en damier (Figure 1.7a et 1.7b), généralement en  $\mu\text{m}$ .

- L'angle de rotation,  $\theta$  : angle de rotation en  $^{\circ}$  du faisceau laser entre deux couches consécutives (Figure 1.7c).
- La température du plateau de fabrication,  $T_p$ , en  $^{\circ}\text{C}$ .

La combinaison de  $\theta$  et de  $h$  représente la **stratégie de balayage du laser**.



**Figure 1.7** – Stratégie de balayage en (a) bandes et en (b) damier. (c) Représentation de l'angle  $\theta$  entre deux couches consécutives.

### 1.4.5 Le "micro-bain de fusion", les "débris de fusion" et la protection contre l'oxydation

Le "**micro-bain de fusion**" représente la goutte de liquide (matériau fondu) formée directement sous le faisceau laser. Il est généralement plus grand que le diamètre du faisceau laser.

Le "**débris de fusion**" représente une "gouttelette" éjectée du micro-bain de fusion sous la forme d'étincelles, par le changement brutal de l'état solide vers l'état liquide ou gazeux. Ce débris, une microparticule, peut alors atterrir sur le lit de poudre entourant le micro-bain de fusion et causer des défauts. Il est généralement emporté par le flux de gaz protégeant le lit de poudre.

La micro-fusion génère du liquide dans un micro-creuset, dont la température peut largement dépasser la température de fusion de l'alliage, ce qui peut rendre très réactif le liquide en fusion avec l'atmosphère environnante. En effet, l'oxygène et l'azote peuvent former des précipités ou des nouvelles phases qui peuvent modifier les propriétés du matériau (mécaniques, chimiques, thermiques, etc. . .).

L'atmosphère de l'enceinte de fabrication doit donc être contrôlée pour éviter l'oxydation et/ou la nitruration des matériaux, notamment avec les alliages base titane [David+1979] et nickel ([Reed2006], [Young2016]), dont l'affinité avec l'oxygène et/ou l'azote est importante ([Bell+1986],[Lavisse+2007],[György+2003],[Polmear1989]). Le procédé EBM (Electron Beam Melting), dont l'environnement est un vide secondaire, peut être bénéfique pour la fabrication des alliages très réactifs, en particulier le titane,



avec l'oxygène. C'est pourquoi, l'argon et l'azote sont les gaz les plus utilisés, car ils peuvent réduire considérablement l'oxydation sans toutefois la supprimer totalement. L'argon est utilisé pour les matériaux sensibles à la nitruration, alors que l'azote est employé dans les autres cas en raison de son coût plus faible.

De plus, il est reporté que la nature de l'atmosphère utilisée (argon, azote, hydrogène ou hélium) impacte également la microstructure fabriquée [Zhang2013]. En effet, il semble que le couplage entre le plasma généré lors de l'interaction gaz/laser et les propriétés thermiques des gaz, notamment la conductivité, peut modifier les vitesses de refroidissement du bain de fusion [Le Neindre1998] et par conséquent la microstructure obtenue.

### 1.4.6 Paramètres de procédé impactant la micro-fusion

La fusion laser est un procédé complexe en raison de la multitude de paramètres entrant en jeu lors de la fabrication. L'impact de ces paramètres n'est pas encore totalement maîtrisé. Des efforts sont menés pour mieux identifier/proposer des paramètres de fabrication optimisés en fonction du matériau ([Cesbron+2019], [Koutiri+2018]), afin d'assurer une bonne santé matière et/ou des propriétés d'usage acceptables selon les critères exigés pour le matériau fabriqué.

Les paramètres les plus souvent examinés sont :

— **La puissance et la vitesse de balayage du faisceau laser :**

En fonction de ces deux paramètres, la température atteinte dans le bain de fusion, le temps de refroidissement entre deux passages successifs du faisceau, la vitesse de solidification et la vitesse de refroidissement sont différents [Farshidianfar+2016]. La microstructure générée et donc les propriétés mécaniques sont différentes pour chaque jeu de paramètres utilisés [Yang+2019b].

— **L'épaisseur de couche fusionnée :**

L'épaisseur de couche impacte directement la résolution dimensionnelle des pièces à fabriquer. Si l'épaisseur diminue, la résolution selon l'axe de fabrication (perpendiculaire au plateau de fabrication) augmente. Des défauts de fusion (pores par exemple) peuvent apparaître, si le couple épaisseur/puissance laser/vitesse laser n'est pas optimum. En effet, l'énergie utilisée pour créer une micro-fusion pendant une période très courte sera, soit insuffisante (non-fusion de la poudre et des sous-couches) ou en excès (évaporation des éléments d'alliage du bain de fusion).

— **La réflectance de la poudre :**

Une réflectance importante de la poudre (absorbance faible) imposera l'utilisation d'une source laser plus puissante pour compenser l'énergie dissipée par réflexion. La poudre doit suffisamment absorber le rayonnement laser pour être totalement et correctement fondue. De plus amples explications sur l'interaction laser/matière sont disponibles en Chapitre 1.10.

— **La granulométrie de la poudre :**

La granulométrie de la poudre doit être cohérente avec l'épaisseur de couche déposée. Par exemple, fusionner de manière satisfaisante une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  avec une taille minimum de particule de 60  $\mu\text{m}$  sera impossible. Une distribution de taille de particules aux environs de l'épaisseur de couche facilitera l'obtention d'un lit de poudre homogène et compacte très proche de l'épaisseur envisagée.

— **La coulabilité et la sphéricité de la poudre :**

La coulabilité et la sphéricité de la poudre doivent être suffisantes pour assurer son étalement sur la zone de fabrication. La coulabilité dépend entre autre de la morphologie des particules, de la distribution de taille, du taux d'humidité, des interactions de Van der Waals, etc...[Tea2015]. En effet, des poudres plus sphériques s'étaleront mieux, des particules de très petites tailles ou humides seront davantage agglomérées (interactions faibles).

— **Le débit du flux de gaz :**

Le gaz a pour objectif d'éviter l'oxydation et de souffler les débris de fusion en dehors du plateau de fabrication. Il est important de contrôler le débit afin qu'il soit suffisamment élevé pour protéger la poudre, mais tout en évitant de souffler la poudre présente sur la zone de fabrication.

Tous ces paramètres peuvent directement impacter la santé matière en provoquant entre autres, des changements significatifs sur les mécanismes de solidification, la microstructure, le taux de porosité ou encore le taux d'impureté (oxygène, azote, etc...) ([Frenzel+2010], [Frenzel+2007],[Hongjie+2013], [Kurz+1986]).

### 1.4.7 Densité d'énergie transmise par un faisceau laser

Un paramètre important en fusion laser est la quantité d'énergie délivrée par le laser à la surface de la poudre. En effet, en fonction de la quantité d'énergie délivrée, la poudre peut s'échauffer, fondre et/ou se vaporiser. Or, les paramètres procédés en fusion laser étant très nombreux, il a été proposé et souvent employé, d'utiliser la densité d'énergie volumique ( $\text{J.mm}^{-3}$ ) décrite en Equation 1.1 ([Meier+2008],[Walker+2016], [Saedi+2016], [Bormann+2014],[Yang+2019a]), afin de faciliter l'interprétation et la comparaison des résultats obtenus. Toutefois, la simplicité de cette équation ne décrit pas toujours parfaitement la physique mise en jeu lors de la fabrication.

$$\omega = \frac{P}{V.h.e} \quad (1.1)$$

Où

- P = Puissance laser en Watt
- V = Vitesse de balayage laser en  $\text{mm.s}^{-1}$
- h = "hatch spacing" ou "hatching" en millimètre
- e = Epaisseur de couche en millimètre
- $\omega$  = Densité d'énergie volumique en  $\text{J.mm}^{-3}$
- Note :  $1 \text{ W} = 1 \text{ J.s}^{-1}$

### 1.4.8 Avantages et verrous technologiques de la fusion laser

La fusion laser est parfois présentée comme un procédé capable de résoudre toutes les difficultés liées à l'usinage ou à la mise en forme des métaux (fonderie, forge). Toutefois, il est préférable de voir cette technologie comme une voie différente de production apportant avec elle de nouvelles solutions, mais aussi de nouvelles limites.

Les gains et les verrous technologiques principaux rencontrés sont :

— **Les règles de conception :**

La majorité des pièces actuellement réalisées par fusion laser ont été conçues pour être fabriquées par usinage, forge ou fonderie. Il est dans la majorité des cas, nécessaire de modifier la forme de la pièce pour la rendre fabricable par fusion laser. Cette méconnaissance dans les règles de conception limite encore la mise en production de pièces.

De plus, pour bénéficier au maximum du potentiel de la technique, il faudrait développer de nouvelles pièces "pensées" fusion laser dès le début de leur conception. Or pour l'instant, des hésitations persistent encore et investir du "temps" et de l'argent dans le développement/redéveloppement de nouvelles pièces pour la fusion laser est "risqué", surtout s'ils apportent un gain minime en termes de performance/coût sur les pièces.

— **Les dimensions et les géométries des pièces :**

Elles sont limitées par la dimension du plateau de fabrication et donc par la dimension de la machine. Cependant l'évolution de la technologie tend à permettre la fabrication de pièces toujours plus grandes (l'ordre du mètre pour certaines machines, [SLMsolutions]).

La fabrication de très grandes pièces (plusieurs mètres) doit peut-être se tourner vers des techniques plus adaptées comme le dépôt de fil, où d'importants progrès ont été réalisés en terme de volumes d'impressions. L'impression du bateau "3DIRIGO" (7.6 m et 2.3t) [UMaine2019] est un exemple marquant.

L'ajout de matière est le principal atout de la fabrication additive. Il lui permet de réaliser des pièces avec des géométries plus complexes ou d'ajouter des fonctions qui lui sont propres. Cette particularité la différencie par rapport aux autres techniques "conventionnelles" de fabrication, comme l'enlèvement de matière (usinage, électroérosion, découpe par jet d'eau, etc...), la mise en forme par déformation plastique (forge, laminage, etc..) ou par fusion des matériaux (fonderie, injection, etc.).

— **Les gammes de matière :**

La forte croissance de la fabrication additive a causé une forte croissance de la demande en poudre et l'absence partielle d'une supply-chain robuste pour les fournir. Lorsqu'il s'agit d'alliages moins utilisés et en faible quantité, le prix de la poudre peut augmenter drastiquement, ce qui limite grandement le nombre de nuances de matériaux peu usuels en fabrication additive, comme les alliages NiTi (étudiés dans ces travaux), Cu, Au, etc...

Les principaux matériaux actuellement utilisés (TA6V, Inconel718, AS7G06, 316L, CoCr, etc...) sont issus des alliages conventionnels. Toutefois, la composition chimique de ces nuances méritent d'être ajustée pour répondre aux besoins et aux contraintes de la fabrication additive.

— **La santé matière du matériau fabriqué :**

Malgré le premier retour d'expérience grandissant sur la fusion laser, il reste encore beaucoup de zones à approfondir pour décrire plus précisément les phénomènes physiques ayant lieu pendant la fabrication (interaction rayon/matière, solidification, refroidissement, etc...) et l'impact des paramètres machines (puissance/vitesse laser, etc...) sur le matériau. Or, la maturité sur le contrôle d'un procédé peut se mesurer par la qualité des modélisations/simulations numériques qui lui sont associées, qualité qui n'est pas toujours acquise aujourd'hui et qui

traduit parfaitement ce manque de données matériaux (microstructure, loi de comportement, propriétés mécaniques, etc...) et le manque de confiance que les industriels peuvent encore avoir pour utiliser des pièces additives.

Un exemple fréquent, mais non exhaustif, des progrès à faire dans le domaine des matériaux, est le traitement thermique non approprié appliqué aux pièces de fusion laser. Ces traitements proviennent, dans la majorité des cas, de la forge ou de la fonderie. Ces traitements ne sont pas toujours adaptés à la fabrication additive et il est donc nécessaire de mettre au point des nouveaux traitements dédiés à ce procédé.

— **L'état de surface :**

La fusion laser génère, pour l'instant, des rugosités plus élevées que les procédés conventionnels. Il faut donc continuer à progresser en termes de contrôle de procédé pour la diminuer au maximum, mais également mieux comprendre son impact sur les performances du matériau.

- **Les outillages :** Ce procédé ne nécessite pas un outillage consommable et cher, comme c'est le cas en usinage (fraise, taraud, etc...) ou de moules comme en fonderie, ce qui permet de diminuer fortement les coûts et en particulier le délai de fabrication, le stockage, etc...

## 1.5 La fusion par faisceau d'électron EBM

### 1.5.1 Description générale du procédé

Le principe de fonctionnement de la fusion par faisceau d'électron ou Electron Beam Melting (EBM) est équivalent à la fusion laser à quelques exceptions près. Le laser est remplacé par un faisceau d'électron, les miroirs par des lentilles magnétiques et l'atmosphère inerte par un vide secondaire [ARCAM]. Ces différences modifient cinq grands points décrits ci-après.

### 1.5.2 Avantages et inconvénients du procédé EBM

- La **vitesse de balayage laser** est très rapide : jusqu'à  $8000 \text{ m.s}^{-1}$ . En effet, les lentilles magnétiques (contrôle électrique) permettent de diriger le faisceau d'électron beaucoup plus rapidement que les miroirs (contrôle mécanique) en fusion laser ( $10\text{-}20 \text{ m.s}^{-1}$ ). Cette vitesse extrême permet de laser l'ensemble du plateau quasi-instantanément et ainsi préchauffer la poudre avant de la fusionner. La pièce est maintenue à haute température pendant toute la fabrication et sort de production sans contraintes résiduelles (ou très faibles). La vitesse offre aussi un gain évident en productivité.
- **L'enceinte est sous vide** pour éviter de dévier et/ou affaiblir la puissance du faisceau d'électron. Cette condition évite aussi tous les phénomènes d'oxydation des métaux.
- La **puissance du faisceau** incident est très importante (3000 W). Elle permet d'atteindre des plus hautes températures, plus rapidement et donc la possibilité de fabriquer à plus haute vitesse.

- Le **matériau** doit avoir une **conduction électrique** suffisante, car l'électron est une particule chargée. Cet inconvénient est une des raisons majeures qui limite le nombre de matériaux fabricables par ce procédé.
- La **taille des poudres** (généralement  $> 50 \mu\text{m}$ ) sont plus grandes que la taille standard en fusion laser (20-30  $\mu\text{m}$ ). La rapidité de balayage du faisceau combinée à une très forte puissance, pulvérise/éjecte les poudres de petit diamètre et rendent impossible la fabrication avec des épaisseurs de couches aussi fines que la fusion laser.

## 1.6 La construction laser additive directe (CLAD)

### 1.6.1 Description générale du procédé

Le CLAD (Figure 1.8) est une variante de la fusion laser, où la poudre est injectée à haute vitesse directement dans le faisceau laser. C'est une technique de dépôt sous énergie concentrée.

Un ensemble buse d'injection/laser, est combiné avec un système de déplacement trois ou cinq axes (selon les machines) pour pulvériser de la poudre dans toutes les directions de l'espace contre une plaque/substrat de fabrication. Le CLAD peut être utilisé selon trois configurations différentes pour deux types d'applications

La première configuration consiste à maintenir la buse fixe et à déplacer le substrat. Dans la seconde, la buse se déplace et le substrat reste fixe. La troisième configuration est le mouvement simultané de la buse et du substrat. Ces trois configurations permettent de réaliser une très grande gamme de géométries.

La première application consiste à fabriquer une pièce dans son ensemble en la soudant au substrat. La seconde, permet de réaliser des réparations, des ajouts de fonctions ou d'appliquer un revêtement sur une pièce déjà existante. Dans ce cas, le substrat est remplacé par la pièce et la buse d'injection projette la poudre directement sur la pièce.

### 1.6.2 Avantages et inconvénients du procédé CLAD

L'avantage principal de ce procédé est, pour la première fois, la capacité d'ajouter de la matière sur des pièces existantes (ajouts de fonctions & réparations). Son second avantage est sa productivité élevée ( $\text{cm}^3$  de matière par heure), de par l'épaisseur de poudre projetée par la buse qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres [Do-Sik+2016], à l'opposé de la fusion laser et de ses quelques dizaines de micromètres d'épaisseur.

Cependant, ce rendement élevé se réalise au détriment d'une faible résolution géométrique et d'une rugosité élevée, qui sont les points forts de la fusion laser.

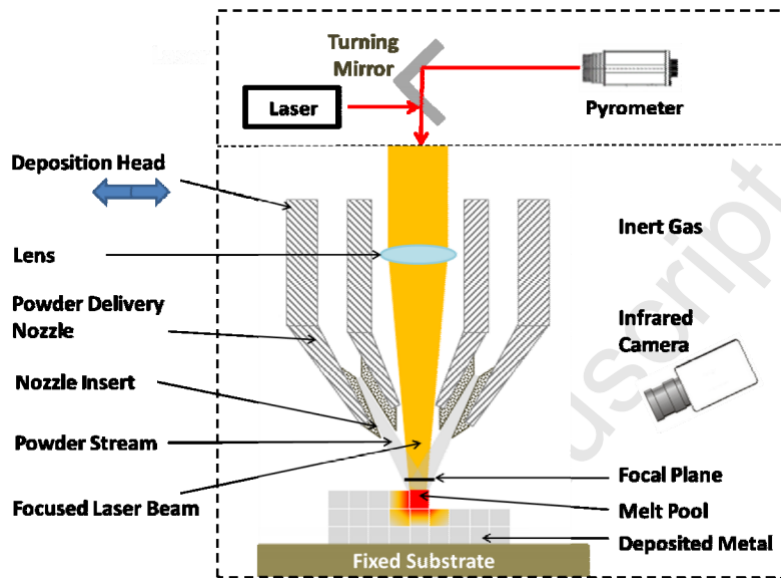


Figure 1.8 – Schéma de la construction laser additive directe : le CLAD [Thompson+2015]

## 1.7 Comparaison des procédés additifs : fusion laser/faisceau d'électron/CLAD

Le tableau 1.3 compare et résume les caractéristiques des trois techniques de fabrication additive métallique citées ci-dessus.

Le faisceau d'électron permet une cadence de production très élevée grâce à une vitesse de balayage en milliers de mètres par seconde et une température de maintien élevée, effaçant toutes contraintes internes pendant la fabrication. Ses points faibles sont la nécessité d'avoir un matériau électriquement conducteur, une enceinte sous vide et une résolution spatiale plus faible que la fusion laser.

Le CLAD possède une résolution dimensionnelle plus faible que les deux autres techniques, mais il se démarque par sa simplicité à ajouter ou réparer des fonctions sur une pièce déjà existante. En effet, la buse d'injection de poudre peut être pilotée via 3 ou 5 axes, lui permettant ainsi de se déplacer dans l'espace autour de la pièce et de commencer la fusion à l'endroit souhaité.

La fusion laser possède la plus grande résolution spatiale avec une épaisseur de couche minimale et un diamètre de faisceau inférieur à la centaine de micromètres. Malgré, l'ajout de contraintes internes et la nécessité d'avoir une poudre absorbante dans l'infrarouge, cette technique se présente comme le meilleur compromis pour la fabrication d'outils endodontiques millimétriques et ou micrométriques. De plus, la petite taille des outils représente une surface fondue faible et donc limite le taux de contrainte généré pendant la fabrication. Ainsi le principal défaut de ce procédé devrait être évité en raison de la taille des outils.

**Table 1.3** – Tableau comparatif : fusion laser - faisceau d'électron - CLAD  
 [ARCAM], [BeAM], [Rigo+2013], [SLMsolutions]

	<b>Fusion laser</b>	<b>Faisceau d'électron</b>	<b>CLAD</b>
<b>Résolution géométrique</b>	<u>+++</u>	++	+
<b>Puissance émise (W)</b>	1000	<u>3000</u>	2000
<b>Diamètre de faisceau (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<u>&lt;100</u>	>100	>100
<b>Epaisseur de couche (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<u>&gt;20</u>	>45	800- 1200
<b>Environnement de l'enceinte</b>	Argon Azote	<u>Vide</u>	Argon
<b>Température de chauffage du plateau (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<200	<u>&lt;700</u>	Ambiant
<b>Vitesse de balayage du faisceau (<math>\text{m.s}^{-1}</math>)</b>	$\approx 20$	<u><math>\approx 8000</math></u>	0.1
<b>Rugosité (Ra en <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<u><math>\approx 20</math></u>	$\approx 30$	/
<b>Nuances de matériaux</b>	Restreint	Très restreint	Restreint
<b>Volume de fabrication (<math>\text{m}^3</math>)</b>	<1	<1	<u>&gt;1</u>
<b>Utilisations</b>	Fabrication Prototypage	Fabrication Prototypage	Fabrication Réparation Ajout de fonction
<b>Contraintes internes</b>	Présence	<u>Aucune</u>	Présence
<b>Prérequis pour la poudre</b>	Absorbance maximum	Conduction électrique	Absorbance maximum

## 1.8 Les contraintes internes (résiduelles) générées en fusion laser

Une déformation/contrainte résiduelle peut avoir trois origines différentes [Barra-lis+2017] :

- **Thermique** : un gradient thermique peut occasionner des différences de dilatation libre dans le matériau, créant des zones de traction-compression, en particulier lorsqu'il y a des régimes transitoires rapides.
- **Mécanique** : une déformation plastique du matériau génère des défauts (dislocations, distorsions, etc...) qui peuvent créer des contraintes dans le réseau cristallographique.
- **Structurale** : si le matériau est multi-phasé, il peut y avoir des contraintes à l'interface des différentes phases, si leur coefficient d'expansion thermique est très différent ou si les paramètres de mailles cristallographiques empêchent l'imbrication parfaite des réseaux cristallins (déformations de comptabilité dans l'interface des phases). Un changement de phase en température avec modification du volume peut aussi engendrer des déformations et contraintes internes.

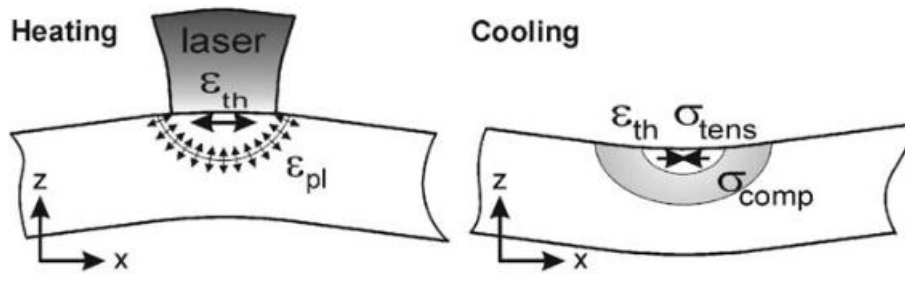
Les contraintes résiduelles, selon leurs natures, peuvent être bénéfiques ou préjudiciables. Si elles sont de compression (en particulier en surface), elles peuvent retarder l'amorçage et la propagation des fissures. Au contraire, une contrainte de traction les facilitera.

Lors du passage successif du spot laser, un volume donné de matière situé dans une région de la pièce subit un grand nombre de fois des cycles rapides de chauffage/refroidissement tout au long de la fabrication, y compris lors de la phase finale de refroidissement jusqu'à la température ambiante. La température dans une pièce oscille "localement" entre une température minimale ( $T_{min}$ ) et une température maximale ( $T_{max}$ ). L'amplitude de variation de la température ( $T_{max}-T_{min}$ ) et la vitesse de montée et/ou de descente en température n'étant pas constante tout au long de la fabrication à cause de forts gradients thermiques, des contraintes internes importantes (souvent appelées "contraintes résiduelles") apparaissent dans la pièce.

Lors du passage du laser, la matière est fusionnée sur une certaine profondeur. Un micro-bain de liquide se forme lorsque la température atteint et dépasse la température de fusion,  $T_f$ , du matériau considéré. Ce micro-bain de fusion et le milieu l'entourant peut être considéré comme un "micro-moule métallique". Des gradients thermiques spatio-temporels s'établissent entre le micro-bain et les parois du micro-moule qui se situent à des températures plus faibles. La différence de dilatation entre le liquide et les parois solides limite l'expansion du liquide et le contraint en compression. Au contraire, lors du refroidissement, le liquide se rétracte davantage que le solide et des contraintes de traction apparaissent dans celui-ci. D'après cette théorie, la couche fusionnée est en traction et la couche précédente en compression.

Le schéma présenté en Figure 1.9, proposé par [Kruth+2004], suggère la provenance de ces contraintes.





**Figure 1.9** – Mécanisme de création de contraintes en fusion laser, d'après [Kruth+2004].

## 1.9 Solidification

### 1.9.1 Introduction

Lors de la fabrication SLM, les matériaux métalliques sont fondus puis solidifiés un grand nombre de fois. La compréhension de la fusion/solidification est nécessaire pour améliorer la santé métallurgique et l'homogénéité microstructurale d'une pièce à l'état brut de fabrication, afin de diminuer au maximum le nombre de défauts de solidification, le nombre de post-traitements thermomécaniques et l'utilisation de l'usinage. L'objectif étant de diminuer les coûts et le temps total entre la fabrication et la mise en marche de la pièce.

La solidification et la microstructure des matériaux SLM sont principalement contrôlées par la composition chimique, la structure cristallographique de l'alliage, le gradient thermique ( $K \cdot mm^{-1}$ ) entre le liquide (bain de micro-fusion) et le solide (micro-creuset) et la vitesse d'avancée du front de solidification à l'interface liquide/solide ( $mm \cdot s^{-1}$ ) [Ochin2010]; elle-même déterminée par la vitesse de refroidissement du micro-bain liquide ( $K \cdot s^{-1}$ ). Ces grandeurs essentielles déterminent la ou les directions d'extraction de la chaleur dans le micro-bain et seront à l'origine des formes de solidifications (colonnaire, équiaxe, etc...). Comme bien des matériaux, l'alliage NiTi présente une structure cubique centrée, dont la direction privilégiée de solidification des grains est  $\langle 001 \rangle$ . Dans le cas du SLM, la solidification s'effectue sur des grains "partiellement" refondus, issus des couches précédemment déposées. Ces grains s'apparentent donc d'une certaine manière à des "germes", pouvant influencer et déterminer la direction de croissance des grains qui se solidifieront au sein du micro-bain en préservant notamment des relations d'épitaixie.

De manière générale, une vitesse de solidification faible ou très faible permet une solidification dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Au contraire, des vitesses de solidification élevées provoquent des transitions thermiques instables et forment des phases hors-équilibres. Il en est de même pour la forme des grains (équiaxe, colonnaire, etc...) et la finesse de la microstructure solidifiée (cellulaire, dendritique, etc...). En général lorsque la vitesse de solidification est faible, des gros grains se forment et la longueur des branches dendritiques primaires et secondaires augmentent. La solidification dendritique génère de la micro-ségrégation chimique par départition localisée des éléments chimiques et peut aboutir à des microstructures biphasées. L'augmentation de la vitesse

de solidification génère davantage des microstructures plus fines et limite la diffusion des éléments. C'est pourquoi, la microstructure des poudres et des matériaux SLM est généralement plus fine que dans d'autres procédés, comme par exemple en fonderie. En effet, l'une des raisons du développement de la métallurgie des poudres était et demeure de former, entre autres, des microstructures homogènes dans des alliages présentant une forte répartition des éléments chimiques lors de la solidification (difficulté à allier deux éléments).

## 1.9.2 Microstructure obtenue par fonderie en moule

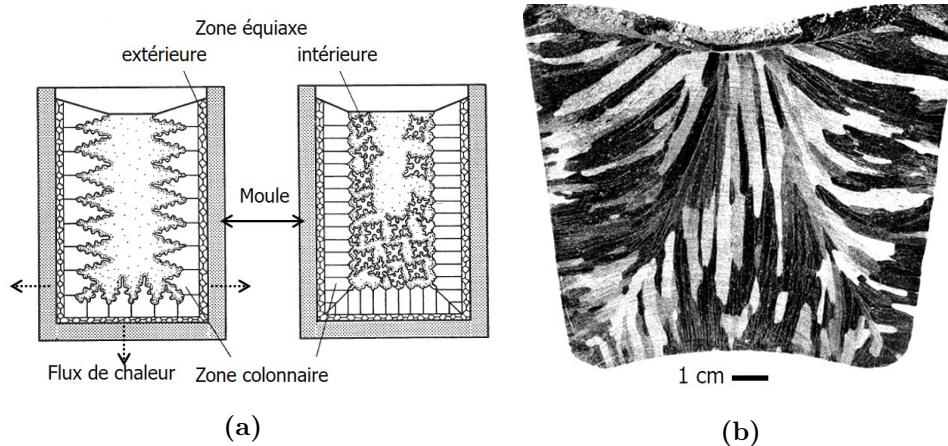
La microstructure conventionnelle d'un lingot métallique de fonderie est fortement influencée par la forme et les propriétés physiques du moule (métal, sable, céramique) et sa surface. En effet, les échanges thermiques entre les parois du moule (refroidies ou non) et le liquide et la direction du gradient thermique principal sont fortement dépendants des résistances thermiques locales de contact qui sont liées entre autres, à la nature (moule revêtu ou vierge, poteyage, etc...) et à l'état de surface du moule (rugosité, surface plane ou singularité géométrique).

La Figure 1.10a montre schématiquement les différentes microstructures formées dans un lingot "idéalisé/simplifié" de fonderie en moule. La vitesse de refroidissement pour ce type de procédé conventionnel est de l'ordre de  $1 \text{ à } 10^2 \text{ K.s}^{-1}$ . La microstructure simplifiée finale est composée de 3 zones, se formant successivement lors de la solidification du métal en fusion :

- **La zone extérieure/départ** représente l'interface entre le moule et le métal en fusion. Elle est constituée de grains équiaxes très fins. Au début de la solidification, un très grand nombre de germes (multi-sites) se forment aléatoirement sur les aspérités du moule. La tortuosité/rugosité de la surface du moule couplée à une taille infinitésimale de ces germes et à un gradient thermique très fort (moule froid et liquide chaud), favorise une extraction très rapide et aléatoire de la chaleur dans les trois dimensions, ce qui provoque l'apparition d'un grand nombre de petits grains équiaxes.
- **La zone colonnaire/intermédiaire** est constituée de longs grains colonnaires qui se forment à partir des petits grains équiaxes de la zone extérieure. Une compétition en croissance, dirigée par des échanges thermiques et chimiques entre les grains équiaxes et le liquide, se crée et empêche la croissance de certains grains. Les grains s'orientent alors selon le gradient thermique (colonne), c'est à dire perpendiculairement à la surface du moule, là où l'extraction de la chaleur est maximale (résistance thermique de contact minimum). Les grains dont l'orientation cristallographique locale coïncide au mieux avec cet axe d'extraction de la chaleur croissent au dépend des autres. Dans le cas des structures cristallographiques cubiques, la direction de solidification privilégiée est la direction  $\langle 001 \rangle$ . La croissance de ces grains colonnaires peut s'accompagner d'échanges et donc de mouvements des éléments chimiques dans le liquide (migration/diffusion), s'il y a de la ségrégation chimique au cours du processus de solidification (mise en solution d'éléments dans le liquide). La différence spatio-temporelle en température et en composition chimique dans le liquide engendre des mouvements liquides de convections dans le moule et modifie la microstructure.

- **La zone intérieure/centrale** représente le liquide restant à la fin de la solidification. Elle est généralement constituée de petits grains équiaxes entourés de grains colonnaires provenant de la zone intermédiaire. A la fin de la solidification, le gradient thermique devient de plus en plus "symétrique" sur l'ensemble du lingot. La direction préférentielle d'extraction de la chaleur disparaît et une microstructure de type équiaxe se forme. Cette zone de transition est nommée "Columnar Equiaxed Transition" (CET) et permet de délimiter ces deux domaines.

Cette figure de solidification bien connue démontre parfaitement l'influence du gradient thermique (solide/liquide) sur l'orientation de la solidification et donc sur la microstructure finale. Elle démontre aussi que le front de solidification se déplace parallèlement et en sens opposé au flux thermique responsable de l'extraction de la chaleur. Ce type de solidification est facilement observable sur les éléments purs, tels que l'aluminium ou le cuivre ou dans des alliages monophasés (Figure 3.23a).



**Figure 1.10** – (a) Microstructure schématique d'un lingot de fonderie [Kurz+1986] et (b) image d'un lingot de fonderie d'aluminium pur [Rézaï-Aria].

### 1.9.3 Surfusion et vitesse de refroidissement en fusion laser

La surfusion est un état métastable, hors-équilibre de la matière, où un matériau peut rester liquide au-dessous de sa température de solidification ( $T_s$ ). Ce phénomène est expliqué par une absence de germination dans le liquide, qui empêche la solidification de se produire. En effet, à l'état liquide, si les amas d'atomes n'atteignent pas un rayon critique, ils ne peuvent pas se stabiliser et la croissance des grains est interdite. La surfusion peut être augmentée en diminuant le taux d'impureté (site de germination) et en évitant d'avoir des mouvements dans le liquide (création d'amas d'atomes). Toutefois, au-delà d'un certain gradient de température critique, la solidification a tout de même lieu. La surfusion peut atteindre  $100^\circ$  pour les matériaux métalliques [Schüllli+2010], et ainsi faciliter des vitesses de solidification extrêmement rapides.

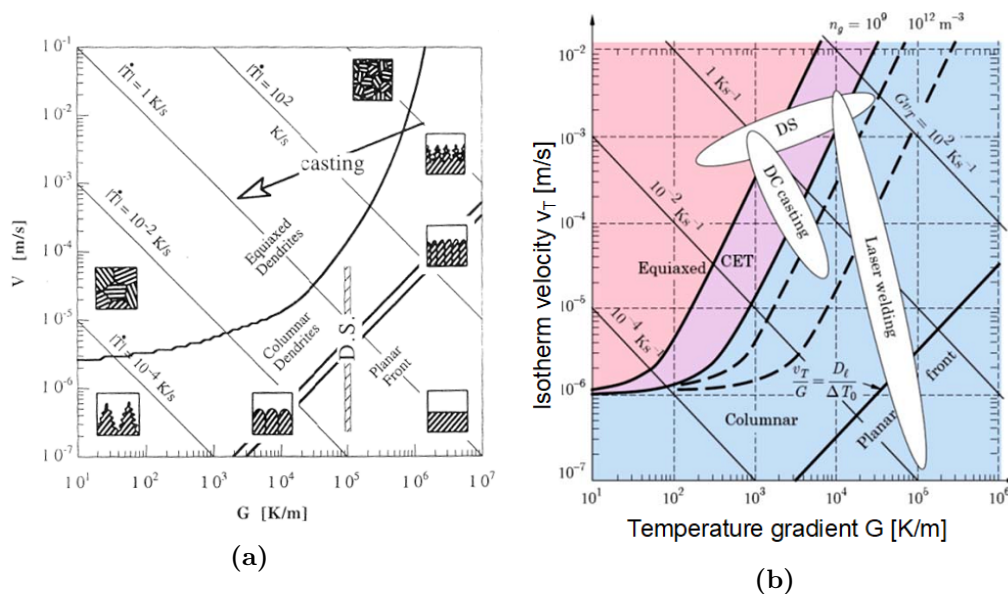
Dans le procédé SLM, un spot laser micrométrique concentre une importante quantité d'énergie sur une surface micrométrique, ce qui permet de fusionner la poudre et les sous-couches et de refroidir quasi-instantanément le bain liquide formé. Hooper & al. [Hooper2018] et Qian & al. [Qian+2005] ont relevé des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $10^4$  à  $10^7$   $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  et des gradients thermiques de l'ordre de  $10^6$  à  $10^7$   $\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$ ,

qui peuvent provoquer des surfusions importantes et donc des vitesses de solidification élevées. Des chocs thermiques brutaux peuvent avoir lieu et sont certainement à l'origine des importantes déformations/contraintes résiduelles présentes en général dans les pièces de fusion laser.

### 1.9.4 Microstructures générées en fonction de la vitesse de solidification et du gradient thermique

Des travaux importants, réalisés par [Kurz+1986] et approfondis par [Rappaz+2009], ont permis de modéliser la solidification en fonction de la vitesse d'avancée du front de solidification ( $V$  ou  $V_T$ ) et d'un gradient thermique ( $G$ ), afin de prédire la forme du front de solidification et par conséquent la microstructure associée. Kurz et Rappaz ([Kurz+1986],[Rappaz+2009]) ont proposé une cartographie des microstructures théoriques, d'après trois morphologies principales de front de solidification : équiaxe, colonnaire et planaire. Ces morphologies sont schématisées sur la Figure 1.11. Une lecture du diagramme en diagonale, à partir du coin supérieur droit, permet d'observer le raffinement d'une morphologie pour différentes vitesses de refroidissement  $|\dot{T}|=V \cdot G$ . Par exemple, le grossissement des grains équiaxes, lorsque la vitesse de refroidissement diminue. La lecture selon l'autre diagonale permet d'observer l'évolution de la morphologie du front de solidification.

Les initiales D.S signifient "Directional Solidification" pour solidification dirigée. Comme son nom le précise, ce type de solidification permet de former une orientation préférentielle de croissance des grains. C'est la technique permettant d'obtenir un matériau monocristallin ou des grains colonnaires parallèles.



**Figure 1.11** – Cartographie des morphologies des fronts de solidification théoriques en fonction d'un gradient thermique ( $G$ ) et d'une vitesse d'avancée du front de solidification ( $V$  ou  $V_T$ ), d'après (a) Kurz et al. [Kurz+1986] et (b) Rappaz et al. [Rappaz+2009].

DC Casting signifie "Direct Chill Casting" pour coulée directe avec refroidissement rapide. C'est la technique traditionnelle de fabrication de lingots ou de plaques. Le

lingot précédemment montré (Figure 3.23a) correspond parfaitement à la description apportée par le diagramme de Rappaz.

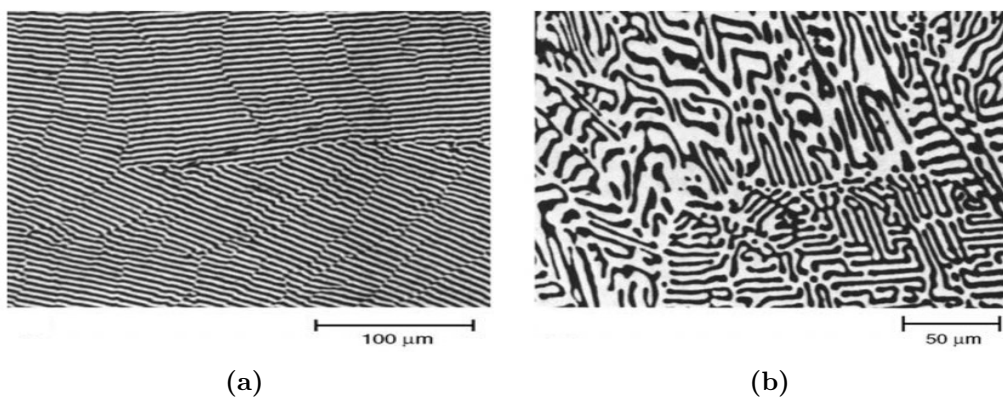
Laser welding signifie soudage laser. C'est une technique conventionnelle de soudage très utilisée, car elle présente une pénétration et une vitesse de soudure très importante. Elle se rapproche de la fusion laser au niveau microscopique par la création d'une goutte de liquide sous le laser. Cependant l'environnement macroscopique étant très différent (soudure de deux solides/fusion d'une poudre), les deux techniques sont fortement distinguables.

Les courbes CET, "Columnar to Equiaxed Transition", modélisent la transition colonnaire/équiaxe en prenant en compte divers paramètres, tels que la densité ( $n_g$ ) et le volume des grains présents dans le liquide. Un liquide très pur avec peu d'impuretés (germes) présentera une courbe CET décalée vers des gradients plus faibles et préférera une solidification colonnaire. En effet, un nombre important de grains tend à diminuer la croissance, car les grains se bloquent entre eux.

La fusion laser, au regard des vitesses de refroidissement ( $10^4/10^7$  K.s<sup>-1</sup>) et des gradients thermiques ( $10^6/10^7$  K.m<sup>-1</sup>) présentés en Chapitre 1.9.3, se situe dans une zone éloignée des procédés conventionnels, où les phénomènes de solidification peuvent être différents de ceux présentés ici. Cependant, le prolongement des différentes frontières des cartographies de Kurz et Rappaz suggère une solidification de type colonnaire.

### 1.9.5 Cas des matériaux eutectiques

Les points eutectiques des diagrammes de phase sont spécifiques, car ils présentent une solidification particulière, où la totalité du liquide se solidifie, simultanément en deux phases distinctes, l'une riche en élément A et l'autre en élément B. Cette caractéristique met en jeu le phénomène de ségrégation des éléments lors de la solidification. Une phase riche en élément A va se former et rejeter dans le liquide environnant majoritairement l'élément B, qui va ensuite se solidifier autour de l'élément A. Simultanément, une phase riche en élément B va se former à l'inverse de la phase A. Cette ségrégation des éléments, propre aux points eutectiques, génère dans la majorité des cas, une microstructure caractéristique en lamelle présentée en Figure 1.12. Ce type de solidification est assimilable à la solidification de deux éléments "purs" se solidifiant l'un dans l'autre.



**Figure 1.12** – Image d'alliage eutectique (a) Al/Al<sub>2</sub>Cu et (b) Mg/Mg<sub>2</sub>Sn [Doru+2004].

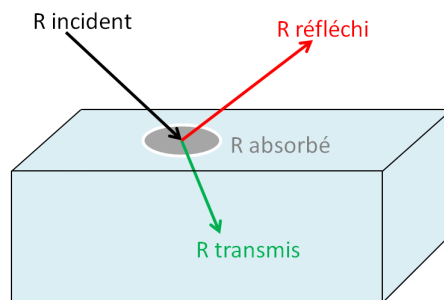
## 1.10 L'interaction laser - matière

Le laser utilisé en fusion laser est généralement de type Nd-YAG pour Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet. Il émet un rayonnement électromagnétique dans l'infra-rouge de longueur d'onde proche de 1070 nanomètres. Il est utilisé pour irradier le matériau et le fondre. L'énergie apportée par le laser, le rayon incident ( $R_i$ ), se définit en trois composantes (Figure 1.13) :

- Le rayon absorbé ( $R_a$ ) : le rayonnement absorbé par la matière, responsable de l'échauffement.
- Le rayon réfléchi ( $R_r$ ) : une partie du rayonnement incident "rebondit" à la surface de l'échantillon.
- Le rayon transmis ( $R_t$ ) : une partie du rayonnement traverse la matière sans aucune interaction.

Par conservation de l'énergie ( $E$ ), l'équation 1.2 suivante est considérée :

$$E_{Ri} = E_{Ra} + E_{Rr} + E_{Rt} \quad (1.2)$$



**Figure 1.13** – Schéma de l'interaction rayonnement – matière.

Ces trois grandeurs sont interdépendantes de la nature du matériau et de la longueur d'onde du laser. Il est donc important d'étudier le couple laser/matériau. La partie absorbée du laser doit être la plus importante possible pour obtenir un échauffement maximum de la matière. Quelques valeurs d'absorbance sont citées en Tableau 1.4.

**Table 1.4** – Absorbance de métaux communs à l'état de poudre [Tolochko+2000].

Matériau	Absorbance	Absorbance
	Laser Nd-YAG $\lambda = 1060 \text{ nm}$	Laser CO <sub>2</sub> $\lambda = 10600 \text{ nm}$
Titane	0.77	0.59
Cuivre	0.59	0.26
Fer	0.64	0.45
Alliage NiCr <sub>15</sub>	0.72	0.51

Dans le cas des métaux la partie transmise est négligeable, car ce sont des matériaux très opaques, au contraire des verres. L'énergie incidente est alors divisée en une partie

absorbée (Absorbance) et une partie réfléchi (Réflectance). La quantité de rayonnement absorbée est décrite en Equation 1.3 :

$$\text{Absorbance} + \text{Réflectance} = 1 \text{ ou } 100 \% \text{ du rayonnement} \quad (1.3)$$

Généralement, l'absorbance est la valeur utilisée dans les discussions, mais expérimentalement, elle est déterminée via la réflectance et le système des sphères intégrantes (Annexe C.1). L'absorbance et la réflectance dépendent de différents paramètres, dont certains sont présentés ci-dessous :

- L'état de surface : l'augmentation de la rugosité, augmente l'absorbance. En effet, le faisceau laser "ricoché" entre les pics de rugosités et multiplie les interactions avec la surface. Ainsi la quantité de rayons réfléchis diminue au dépend de l'augmentation de la partie absorbée.
- Le degré d'oxydation : si celui-ci change, le nuage électronique autour des atomes se modifie et altère les propriétés électromagnétiques de l'espèce chimique considérée. Celle-ci ne réagit donc plus de la même manière face au rayonnement, qui lui, est resté constant.

Ces deux paramètres sont susceptibles de changer pendant la fabrication SLM, car la rugosité va dépendre de l'agencement des poudres sur le plateau de fabrication et il est possible que le matériau s'oxyde, même s'il est protégé par une atmosphère inerte. Or, si l'absorbance est modifiée, la température du bain de liquide va se modifier et par conséquence la microstructure. Une fois de plus, la fusion laser démontre sa complexité, de par son très grand nombre de paramètres qui sont tous aussi importants les uns que les autres.

## 1.11 Le Nitinol : Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>

### 1.11.1 Les structures cristallographiques du NiTi

#### 1.11.1.1 La phase B2 ou "Austénite"

La phase dite "austénitique" ou "mère", est stable à haute température et à l'ambiante. Elle possède une structure de type **cubique B2** présentée en Figure 1.14. Il s'agit de l'imbrication de deux réseaux cubiques simples décalés selon la grande diagonale du cube.

#### 1.11.1.2 La phase B19' ou "Martensite"

La phase dite "martensitique" ou "fille", est stable à basse température et possède une structure de type **monoclinique B19'** ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \gamma = 90^\circ$   $\beta \neq 120^\circ$ ) présentée en Figure 1.15. Cette phase se forme par nucléation, puis croissance de plaquettes de martensite sur la phase austénitique, selon un plan cristallographique commun.

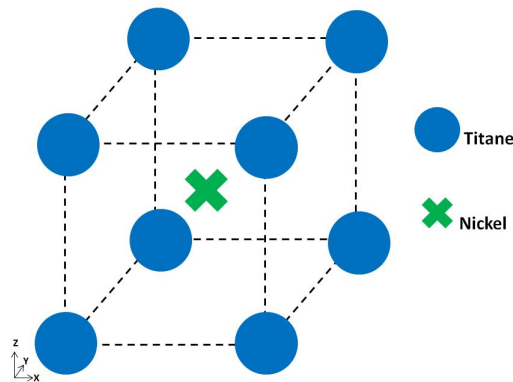


Figure 1.14 – Structure de l'austénite cubique B<sub>2</sub>.

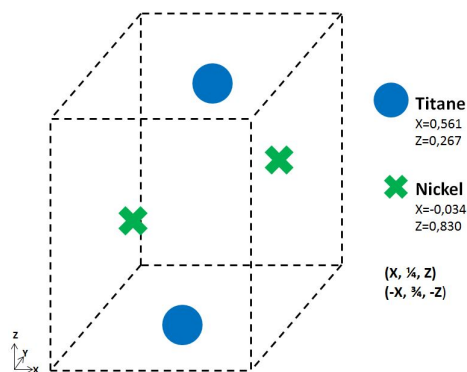


Figure 1.15 – Structure de la martensite monoclinique B19' d'après [Buhrer+1983].

### 1.11.1.3 La R-phase

Dans certaines conditions, il est possible d'obtenir une troisième phase intermédiaire entre la B2 et la B19', appelée **R-phase**. L'austénite (structure cubique) subit une distorsion rhomboédrique ( $a=b=c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ), c'est à dire une élongation selon la direction des grandes diagonales et une contraction selon les petites diagonales. Cette déformation se produit aléatoirement sur une des quatre grandes diagonales pour former une des quatre variantes de R-phase. Nous parlons de distorsion rhomboédrique, car la structure finale n'est pas un rhomboèdre parfait.

L'apparition de la R-phase est favorisée par la présence de précipité, en particulier les Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>. En effet, il a été montré que la R-phase se formait toujours autour de ces précipités [Bataillard+1998]. Cela est dû à une correspondance des plans cristallographiques entre la structure R et la structure du Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>; un changement de phase intermédiaire dû à une enthalpie de transformation plus faible pour la transformation de phase B2 et B19'=>R que B2<=>B19'.

## 1.11.2 Les transformations de phases

### 1.11.2.1 La transformation martensitique B2 $\rightleftharpoons$ B19'

Le NiTi est un matériau à transformation de phase de type martensitique. Guénin [Guénin1996] donne la définition suivante pour caractériser cette transformation :



« La transformation martensitique est une transformation displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée principalement par un cisaillement ».

**Transformation displacive** : c'est un déplacement collectif et collaboratif des atomes, sur une distance inférieure à la distance interatomique et sans phénomène de diffusion. Il y a modification de la structure du matériau (distorsion du cristal), sans variation de la stoechiométrie. On parle alors, d'une phase mère, l'austénite (B2), et d'une phase fille, la martensite (B19').

Dans le cas du NiTi, la transformation est thermo-mécaniquement activée. L'activation thermique de la transformation est déterminée par une température de transition et l'activation mécanique est déterminée par une contrainte d'initiation. Les deux peuvent intervenir simultanément, en particulier lorsque le matériau traverse des régimes transitoires rapides. La température et la contrainte de transformation de phase sont liées par l'équation 1.4 de Clausius-Clapeyron, où  $\sigma$  est la contrainte appliquée,  $H_0$  la chaleur latente de transformation à contrainte nulle,  $\varepsilon_t$  la déformation liée à la transformation et  $T_0$  la température de transition [Duerig2012]. Selon les traitements appliqués au NiTi, la pente  $\frac{d\sigma}{dT}$  varie entre 4 et 15 MPa.K<sup>-1</sup>.

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta H_0}{\varepsilon_t T_0} \quad (1.4)$$

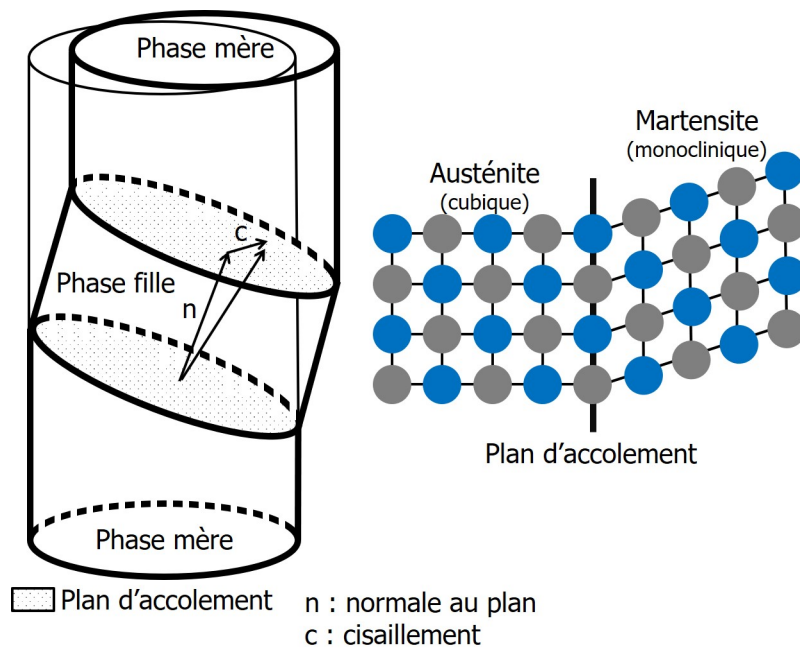
Lors du changement de phase, la phase fille se crée par cisaillement, à partir de la phase mère suivant un plan cristallographique commun à la phase mère et à la phase fille, appelé le **plan d'habitat** ou **d'accolement**. Des plaquettes de martensite vont alors se former selon une orientation cristallographique, précise et imposée, par ce plan d'habitat (Figure 1.16). Dans le cas du NiTi, il existe 24 variantes auto-accommodées pour la structure monoclinique [Madangopal+1990]. Ces variantes sont communément appelées les martensites "twinning". Il se crée alors un lien direct entre les deux phases via ces plans communs ("twins"), qui seront à l'origine des propriétés de mémoire de forme et de superélasticité du matériau, que nous traiterons en Chapitre 1.11.3.3.

Cette transformation de phase est dirigée par la loi énergétique de Gibbs à l'équilibre (Equation 1.5) :

$$\Delta G^{A-M} = -\Delta G_{ch}^{A-M} + \Delta G_{nch}^{A-M} = 0 \quad (1.5)$$

A-M représente la transformation de l'Austénite vers la Martensite. Les indices "ch" et "nch" sont les parties chimiques et non chimiques de l'enthalpie libre.

Si la transformation était parfaite, seule la contribution chimique serait à conserver ("le changement de phase") et la transition aurait lieu à une température T. Cependant, à la création de cette seconde phase, le système monophasé devient alors biphasé et des défauts de type cristallographique (incompatibilité des réseaux cristallins) apparaissent autour de l'interface, malgré le plan d'accolement. Ces défauts modifient l'équilibre thermodynamique et cette contribution, dite non chimique, doit être compensée par un abaissement plus important de la température [Bataillard+1998]. Ce phénomène



**Figure 1.16** – Représentation schématique de la transformation **Austénite – Martensite** par cisaillement de la phase mère d'un point de vue macroscopique et microscopique.

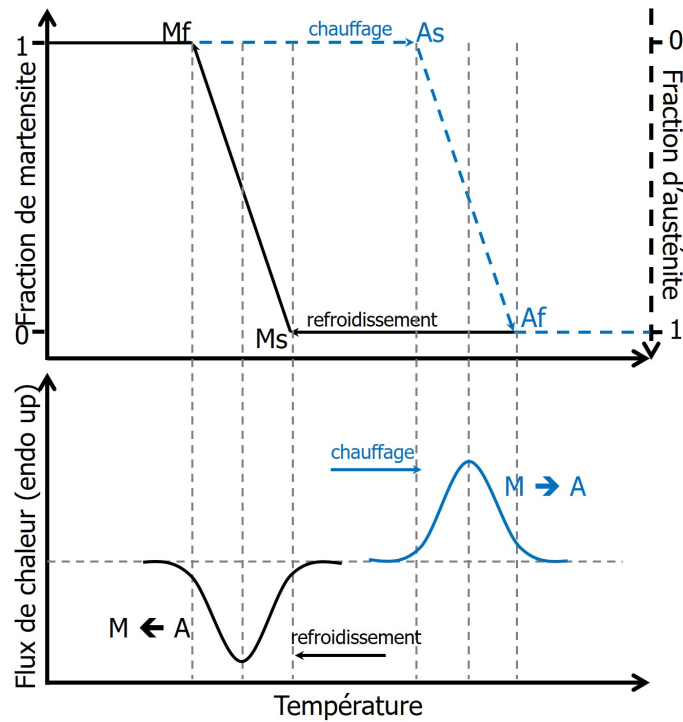
est appelé le sur-refroidissement. Il provoque l'apparition d'une boucle d'hystérésis en température lors de la transition de phase. La Figure 1.17 relie les températures de transformation de phase et les flux de chaleur associés obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La transformation est décrite par les températures caractéristiques suivantes :

1. As : Austenite start, les premiers grains d'austénite (B2) apparaissent.
2. Af : Austenite finish, le matériau est monophasé austénitique.
3. Ms : Martensite start, les premiers grains de martensite (B19') apparaissent.
4. Mf : Martensite finish, le matériau est monophasé martensitique.

### 1.11.2.2 Influence des précipités et de la distorsion rhomboédrique sur les températures de transition de phase

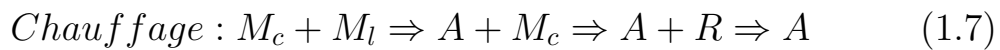
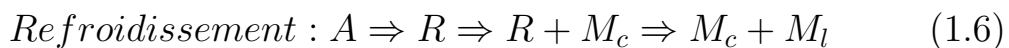
La R-phase, est directement observable en DSC par la présence d'un second pic lors du refroidissement et parfois lors du chauffage [Jordan+1995]. En effet, cette phase se forme à partir d'une phase cubique par une distorsion rhomboédrique. Il est alors facile de transformer B<sub>2</sub> (cubique) ⇒ R, par rapport à B<sub>19'</sub> (monoclinique) ⇒ R.

La R-phase se forme lorsque des précipités de type Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> sont présents. Ces précipités génèrent un champ de contrainte restreint autour d'eux. La matrice du matériau (B<sub>2</sub> ou B<sub>19'</sub>) est alors soumise à un gradient de contrainte, dont le maximum se situe autour des précipités. La matrice est alors divisée en deux parties : la matrice libre et la matrice sous contrainte. Cette différence de contrainte est à l'origine de la martensite, dite "précontrainte" (M<sub>c</sub>), apparaissant à plus haute température, et la martensite



**Figure 1.17** – Evolution schématique du pourcentage d'austénite et de martensite en fonction de la température et le flux de chaleur schématisé associé à la transformation de phase [Duerig2012].

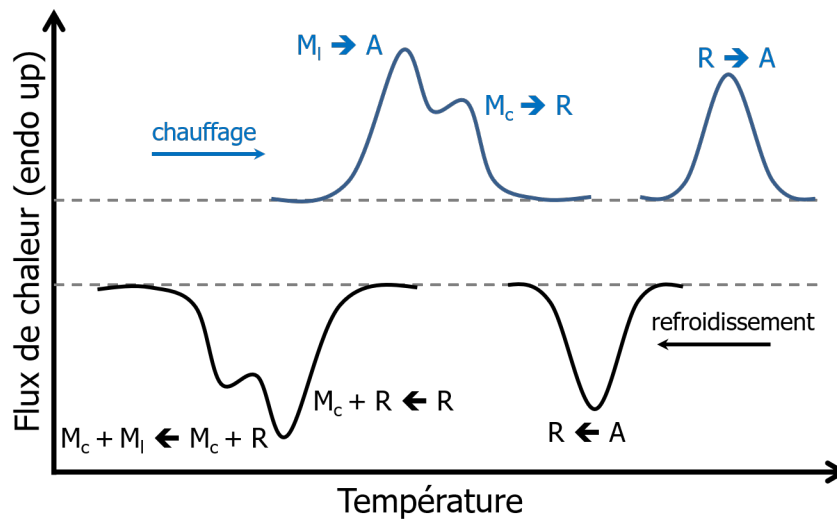
classique dite "libre" ( $M_l$ ) [Bataillard+1998]. Il est possible d'observer ces deux types de martensite en DSC, par l'apparition d'un troisième pic. Le bilan des transformations de phases au refroidissement et au chauffage est donné respectivement, en Equation 1.6 et 1.7 et schématisé en Figure 1.18.



Les températures de transition de phases sont très variables, lorsque des précipités sont présents dans la matrice, car le nombre de précipités influence la fraction volumique de matrice sous contrainte et donc la fraction volumique de martensite sous contrainte. Ces différences de fractions volumiques se répercutent directement sur la forme et la température des pics observés en DSC [Jordan+1995].

### 1.11.2.3 Diagramme de phase et importance de la composition chimique sur les transitions de phases et la précipitation

Le NiTi est un alliage à 50% atomique de nickel et 50% atomique de titane, soit 55% massique en nickel et 45% massique en titane. Le NiTi de structure  $B_2$  se forme pour une composition molaire stricte de 50%Ni/50%Ti. Tout écart à cette stoechiométrie fait



**Figure 1.18** – DSC schématique de la transformation de phase multi-étapes du NiTi [Bataillard+1998]  
( $M_c$  : Martensite contrainte -  $M_l$  : Martensite libre - R : R-phase - A : Austénite)

apparaître des phases riches en titane  $Ti_2Ni$  ou en nickel  $TiNi_3$ ,  $Ti_2Ni_3$  ou  $Ni_4Ti_3$ . Les frontières du diagramme de phase du NiTi n'ont pas encore été clairement déterminées, comme le démontre les trois diagrammes de phase disponibles en Annexe D, rendant difficile de connaître les conditions exactes (composition, température) dans lesquelles les précipités peuvent apparaître. Le diagramme de phase le plus récent est présenté en Figure 1.19.

Les différences de température observées entre les diagrammes de phase peuvent être expliquées par la sensibilité de la phase NiTi au pourcentage de nickel. En effet, les températures de transition de phases précédemment mentionnées varient de  $8.3^\circ$  par 0.1% de nickel [Frenzel+2010], lorsque la concentration molaire en nickel dépasse les 50% dans l'alliage (Figure 1.20). Une faible variation entre la composition réelle et mesurée du matériau modifie donc sensiblement les diagrammes tracés.

La fusion laser est un procédé de fabrication par solidification rapide. Le matériau est considéré comme "instantanément" fusionné, puis refroidi par une trempe à l'air ou par un gaz neutre. D'après les diagrammes de phase à l'équilibre thermodynamique, pour une composition proche de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, il est envisageable d'obtenir une matrice composée principalement de NiTi avec des précipités de Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni et des traces de TiNi<sub>3</sub>. Or les vitesses de refroidissement lors de la fabrication sont extrêmement rapides ( $10^4/10^7$  K.s<sup>-1</sup>), il est donc probable que les phases à hautes températures soient figées à l'ambiante. Le domaine de solubilité du nickel dans le NiTi étant large à 1150°C, jusqu'à Ni<sub>57</sub>Ti<sub>43</sub> avec une structure de type B<sub>2</sub>, il est probable que les phénomènes de précipitations soient inhibés et que le matériau présente une phase unique de NiTi, enrichie en nickel à température ambiante.

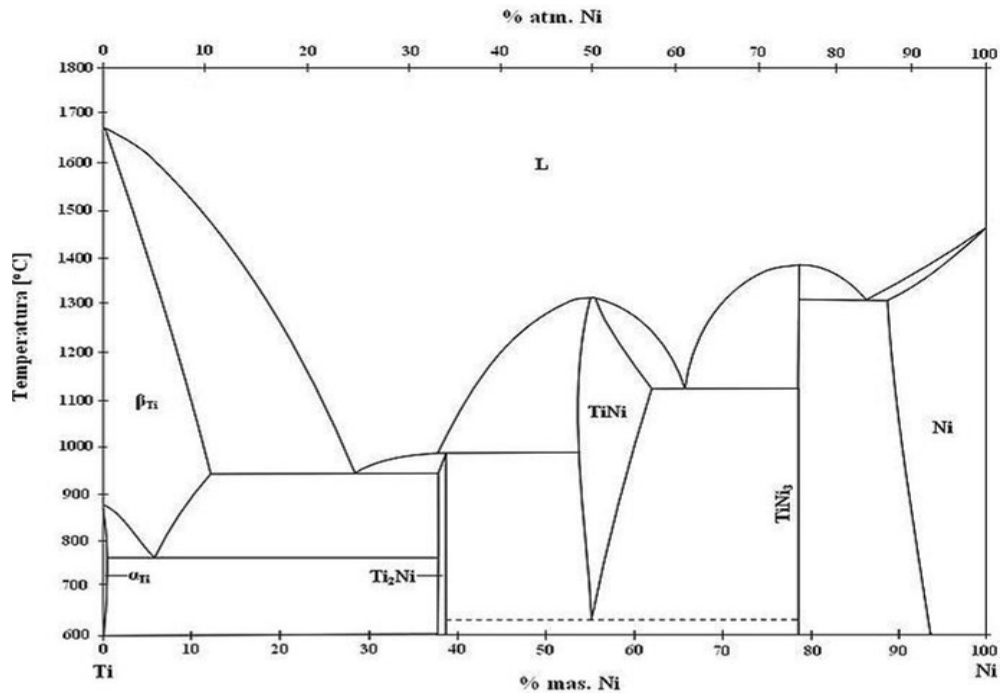


Figure 1.19 – Diagramme de phase NiTi d'après [Massalski+1986].

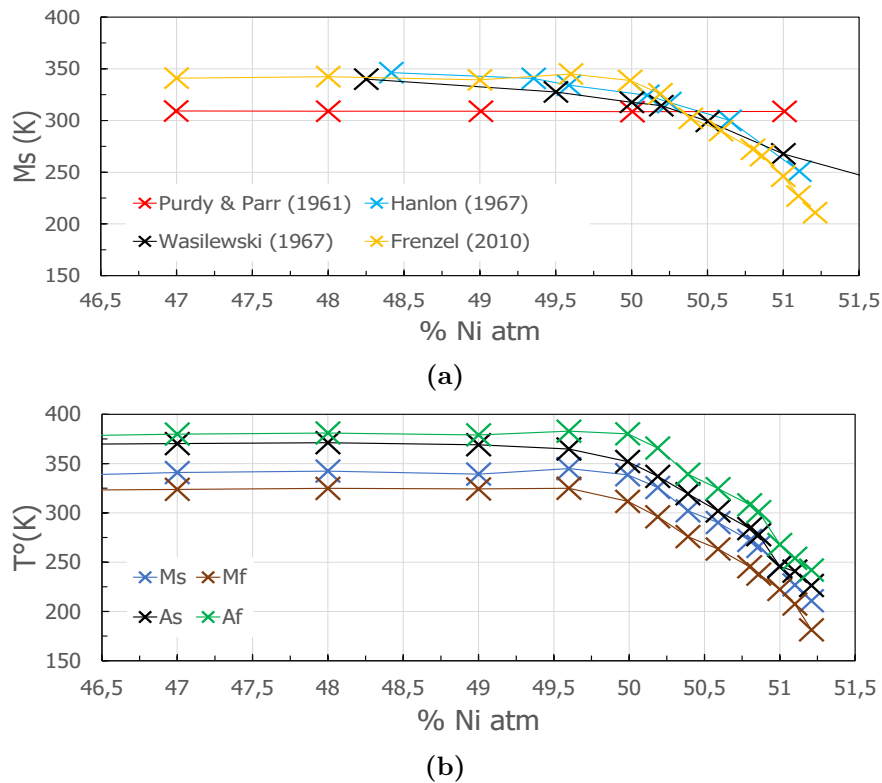


Figure 1.20 – Influence du %Ni sur (a) la température Ms et (b) sur toutes les températures de transitions de phase de [Frenzel+2010], [Purdy+1961], [Hanlon+1967], [Wasilewski+1967].

### 1.11.3 Le comportement mécanique du NiTi

#### 1.11.3.1 Le comportement superélastique

La superélasticité du NiTi est une propriété qui rend cet alliage si particulier. En effet, il est capable de se déformer de manière élastique, donc réversible, sur de très grandes déformations. Le mécanisme de cette propriété est expliqué à l'aide d'une courbe de traction schématisée en Figure 1.21.

La superélasticité est la conséquence de la transition de phase ( $B_2/B_{19'}$ ), lorsqu'elle est activée mécaniquement. Le matériau, dans sa structure  $B_2$ , se déforme élastiquement ( $\varepsilon_{el-A}$ ), puis la phase  $B_{19'}$  se forme sous ces 24 variantes possibles (twinning). Ce mécanisme remplace l'étape classique d'écroutissage et le matériau gagne en déformation totale ( $\varepsilon_{tw-M}$ ). C'est le plateau de transformation de la phase  $B_2$  en  $B_{19'}$ , qui constitue la source principale de la superélasticité. Finalement, la phase  $B_{19'}$  est déformée élastiquement ( $\varepsilon_{el-M}$ ) et plastiquement jusqu'à la rupture. Cependant, si la contrainte est relâchée avant le début de la plasticité de  $B_{19'}$ , alors la transition de phase inverse ( $B_{19'} \rightarrow B_2$ ) a lieu et le matériau revient à son état initial, c'est à dire à une déformation nulle.

La déformation en fin de plateau de transformation est de l'ordre de 7% et la déformation élastique de la phase  $B_{19'}$  est de l'ordre de 10 à 12% dans les meilleurs cas ([Michael+2016], [Šittner+2014]). Les données matériaux sont disponibles en Annexe E.1.

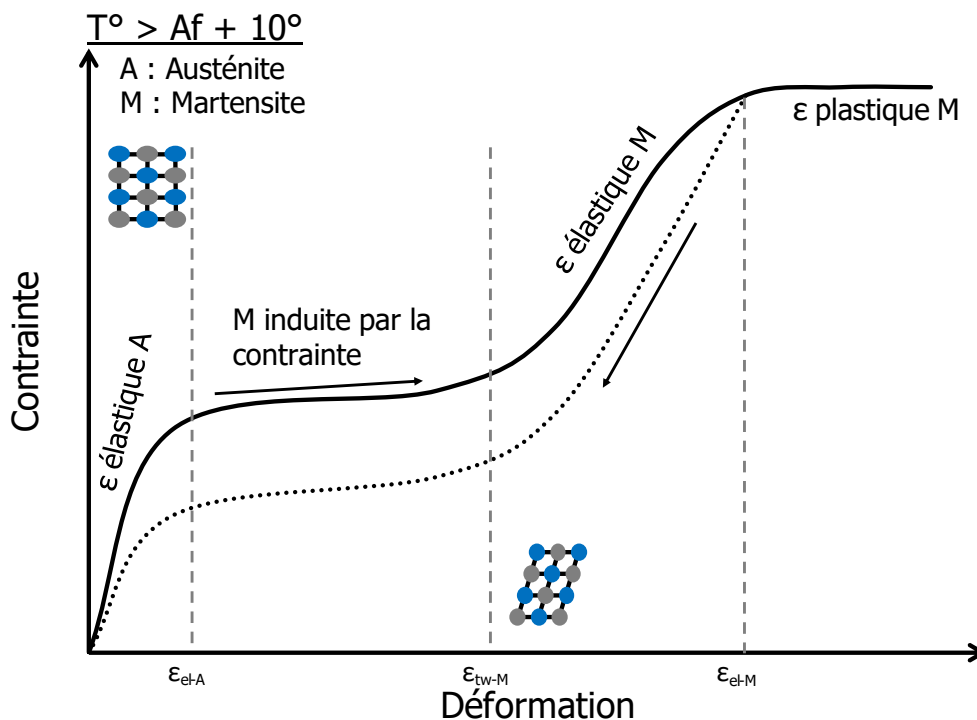
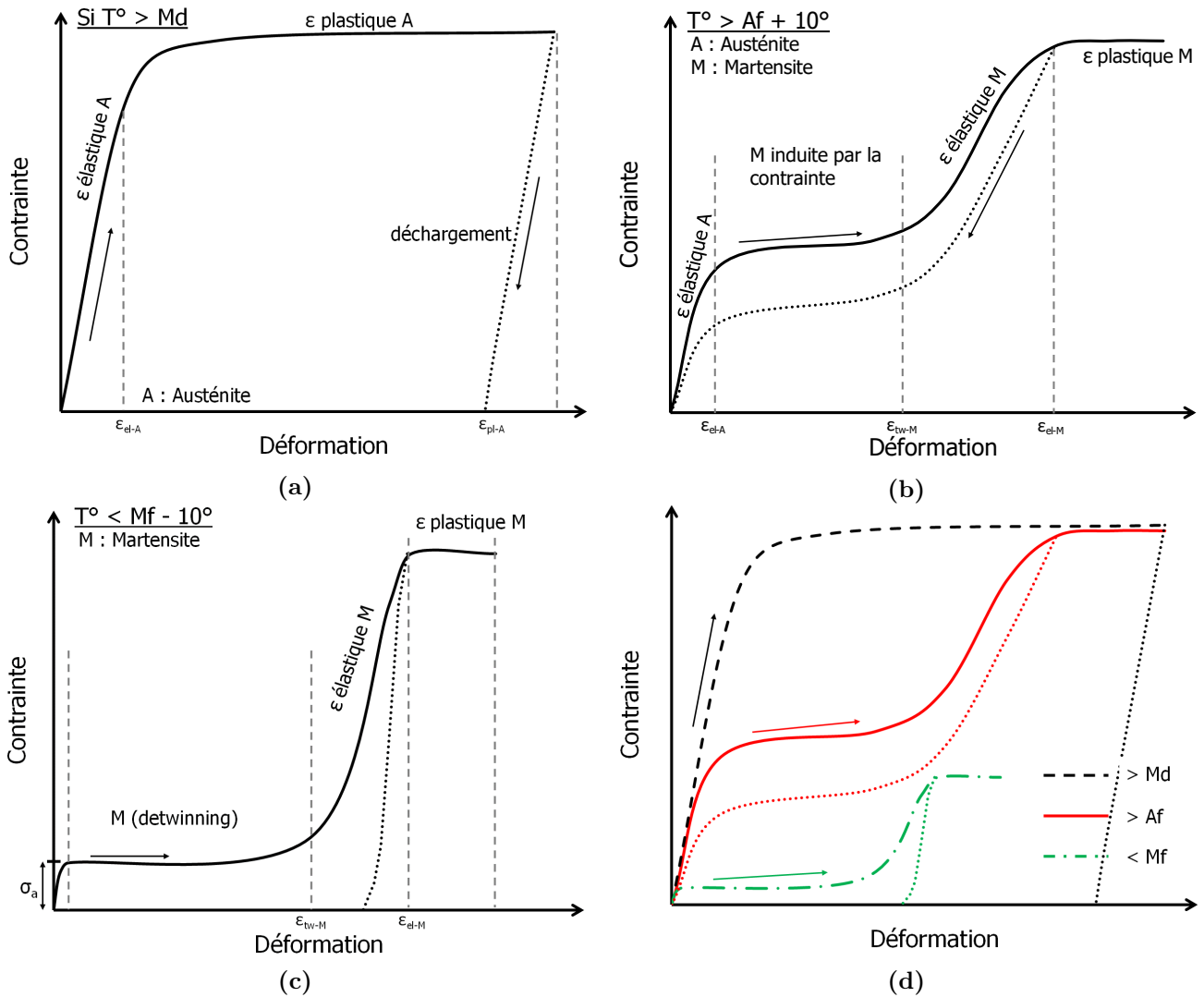


Figure 1.21 – Essais de traction sur du NiTi à  $T^\circ = A_f + 10^\circ$ .

### 1.11.3.2 Influence de la température sur le comportement mécanique

Le comportement mécanique du NiTi est très sensible à la température, du fait de la transformation martensitique ( $B_2/B_{19'}$ ), qui est fonction de la température et de la contrainte. La Figure 1.22 résume les divers comportements mécaniques en fonction de la température.

A haute température (Figure 1.22a), d'après l'équation de Clapeyron (Equation 1.4), la contrainte d'activation de la phase  $B_{19'}$  devient supérieure à la limite d'élasticité de la phase  $B_2$  : la phase  $B_2$  se déforme plastiquement avant que la transformation de phase en  $B_{19'}$  ait lieu. Le matériau se comporte alors comme un matériau classique avec un domaine élastique, un durcissement pendant la transition entre la déformation élastique et la déformation plastique, suivi d'une plasticité avec un faible niveau d'érouissage qui peut être considéré comme un "plastique parfait". Ce comportement est obtenu pour une température caractéristique  $M_d$ .



**Figure 1.22** – Influence de la température sur le comportement mécanique du NiTi à (a) haute température, (b) température ambiante, (c) basse température.

Lorsque la température est inférieure à  $M_d$  et supérieure à  $M_s$  (Martensite start), le comportement mécanique est superélastique (Figure 1.22b). La transformation de phase  $B_2 \rightarrow B_{19'}$  a lieu.

Lorsque la température est inférieure à  $M_f$  (Martensite finish), la transformation de phase activée mécaniquement n'a pas lieu, car l'état final ( $B_{19'}$ ) est déjà atteint à cette température (Figure 1.22c). La martensite ainsi générée (thermiquement) s'auto-accomode selon 24 variantes, comme expliqué précédemment. Au début du chargement mécanique, un très faible domaine élastique apparaît. Il correspond à la contrainte d'activation ( $\sigma_a$ ) du "detwinning", au-delà de laquelle les 24 variantes de martensite s'alignent selon la direction du chargement. Ce detwinning n'est pas instantané et se traduit du point de vue mécanique par un long plateau de déformation à contrainte constante sur la courbe de traction. Lorsque le matériau est "détwinné", la martensite se déforme alors élastiquement puis plastiquement. Cependant, si le matériau est déchargé avant le début du domaine plastique, la déformation diminue mais ne retourne pas à zéro, car l'alignement des variantes de martensite se traduit par une déformation résiduelle macroscopique non nulle. Nous sommes ici dans un comportement atypique, où le matériau n'a pas plastifié, malgré une déformation après déchargement non nulle. Cette déformation résiduelle sera à l'origine de la propriété de mémoire de forme explicitée dans la partie suivante.

### 1.11.3.3 La mémoire de forme

La transition de phase ( $B_2/B_{19'}$ ), si elle est activée thermiquement, peut engendrer une seconde propriété de mémoire de forme. Il s'agit de la capacité d'un matériau à pouvoir se déformer, puis de retrouver sa forme initiale, par action de la température. Le mécanisme de cette propriété est schématisé en Figure 1.23.

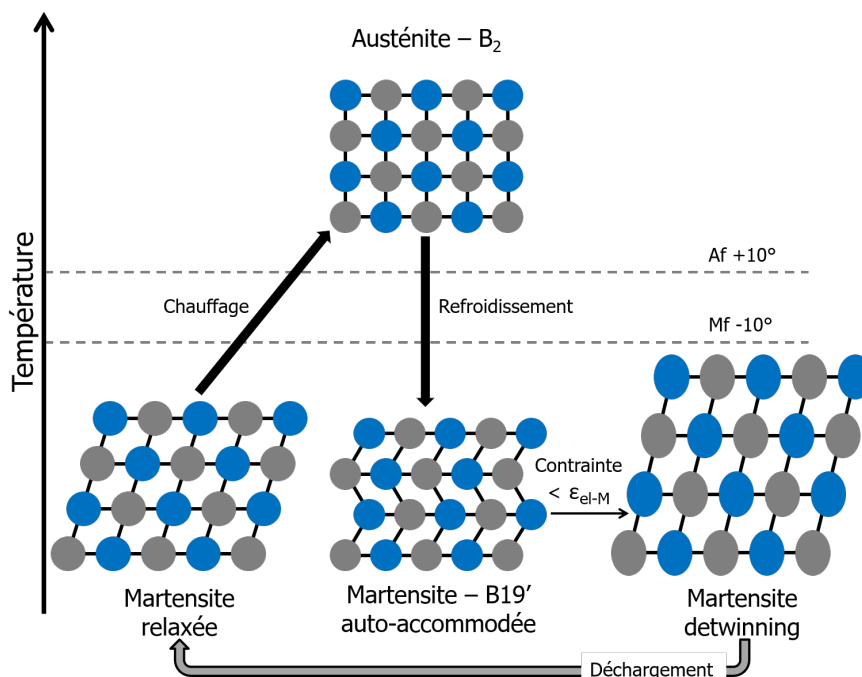


Figure 1.23 – Schématisation du mécanisme de la mémoire de forme.



Le matériau est refroidi et chargé de la même manière que le cas  $T^{\circ} < Mf-10^{\circ}$  mentionné précédemment : la martensite refroidit s'auto-accomode en 24 variantes (twinning), puis les mailles monocliniques s'alignent (detwinning) sous l'effet d'une contrainte. Finalement la charge est relâchée avant d'atteindre le domaine plastique. Le matériau est ensuite chauffé pour atteindre le domaine de stabilité de la phase  $B_2$  et activer la mémoire de forme induite par la transition  $B_{19'} \rightarrow B_2$ .

La mémoire de forme s'explique par le plan commun d'accolement entre l'austénite et la martensite. La martensite se génère à partir de l'austénite et l'austénite à partir de la martensite. La formation de la martensite, son orientation et donc sa forme, est "conditionnée" par l'orientation de l'austénite et celle de l'austénite est "conditionnée" de la même manière par la martensite. Lors du chauffage, la martensite va se "souvenir" à partir de quel plan d'accolement elle avait été formée, pour retrouver la forme austénitique dont elle provient. Ainsi le matériau déformé retrouve sa forme initiale par action de la température. Un second schéma résumant la superélasticité et la mémoire de forme est disponible en Annexe F.1.

#### **1.11.4 Microstructure d'un NiTi obtenu par coulée conventionnelle à différentes vitesses de refroidissement**

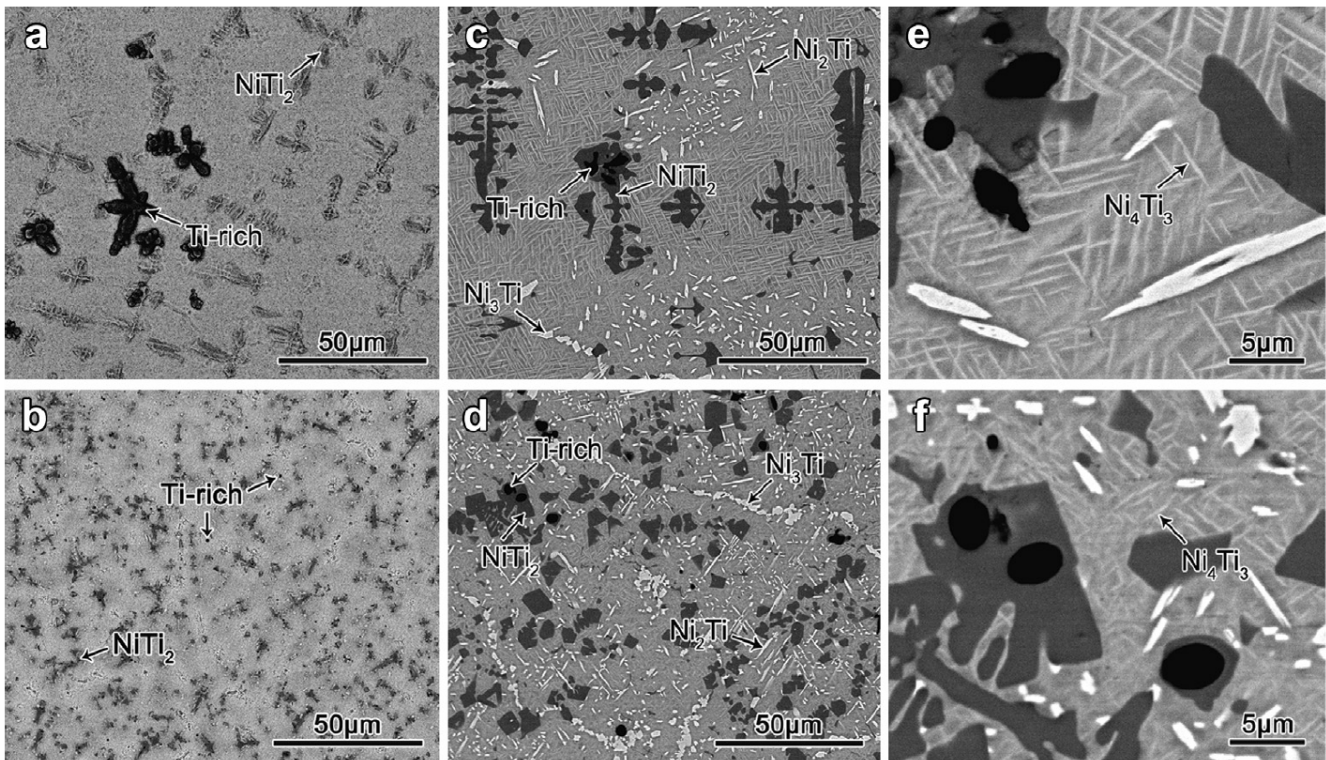
L'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure d'un NiTi obtenu par coulée conventionnelle (refroidissement lent,  $50 \text{ K.s}^{-1}$ ) et coulée sous aspiration ou "vacuum suction casting" (refroidissement rapide et contrôlé,  $10e^4 \text{ K.s}^{-1}$ ) a été reporté par [Hongjie+2013]. Les deux lingots sont ensuite traités à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant 8h, refroidis dans le four à  $450^{\circ}\text{C}$  puis trempés à l'eau. Les microstructures sont présentées en Figure 1.24.

L'alliage  $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$  est obtenu via un mélange de poudre de nickel pur et de titane pur, puis fondu par fusion par arc sous vide ; une technique classique pour allier des éléments entre eux. Le refroidissement est réalisé soit dans un moule classique pour simuler la coulée conventionnelle, soit dans un moule avec un système d'aspiration pour forcer le refroidissement.

Les deux matériaux bruts (Figure 1.24a et 1.24b) présentent une microstructure avec une matrice de NiTi, des précipités  $\text{NiTi}_2$  et une phase riche en  $\beta$  titane. Les précipités sont plus petits et répartis de façon homogène pour la coulée sous aspiration, car la forte vitesse de refroidissement limite la diffusion des éléments et la formation de cluster, comme pour la coulée conventionnelle.

A l'état traité thermiquement (Figure 1.24c-e et 1.24d-f), des précipités  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (aiguilles blanches),  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (plaques blanches) et  $\text{Ni}_2\text{Ti}$  apparaissent dans les deux matériaux. De la même manière, la microstructure est plus fine et homogène dans le cas de la coulée sous aspiration.

Le matériau de la coulée sous aspiration présente une meilleure résistance en traction et un domaine de superélasticité plus large que celui de coulée conventionnelle. Les auteurs expliquent ce gain de résistance mécanique par la finesse de la microstructure et la répartition plus homogène de la matrice NiTi dans le matériau. Les gros clusters de précipités ou de titane sont des éléments bloquants la transformation de phase du NiTi ( $B_2/B_{19'}$ ) et réduisant le domaine de superélasticité du matériau.



**Figure 1.24** – Image MEB en contraste chimique sur du NiTi obtenu par coulée classique en moule et par coulée sous aspiration, respectivement à l'état brut de coulée (a-b), traités thermiquement (c-d). (e-f) est un grossissement de (c-d) [Hongjie+2013].

### 1.11.5 Microstructure d'un NiTi obtenu par fusion laser

Des microstructures brutes de fabrication et traitées thermiquement de NiTi fabriquées par fusion laser sont présentées en Figure 1.25 ([Dadbakhsh+2016], [Saedi+2017]). Les paramètres de fabrication sont détaillés en Tableau 1.5.

**Table 1.5** – Composition des alliages NiTi et leurs paramètres de fabrication SLM.

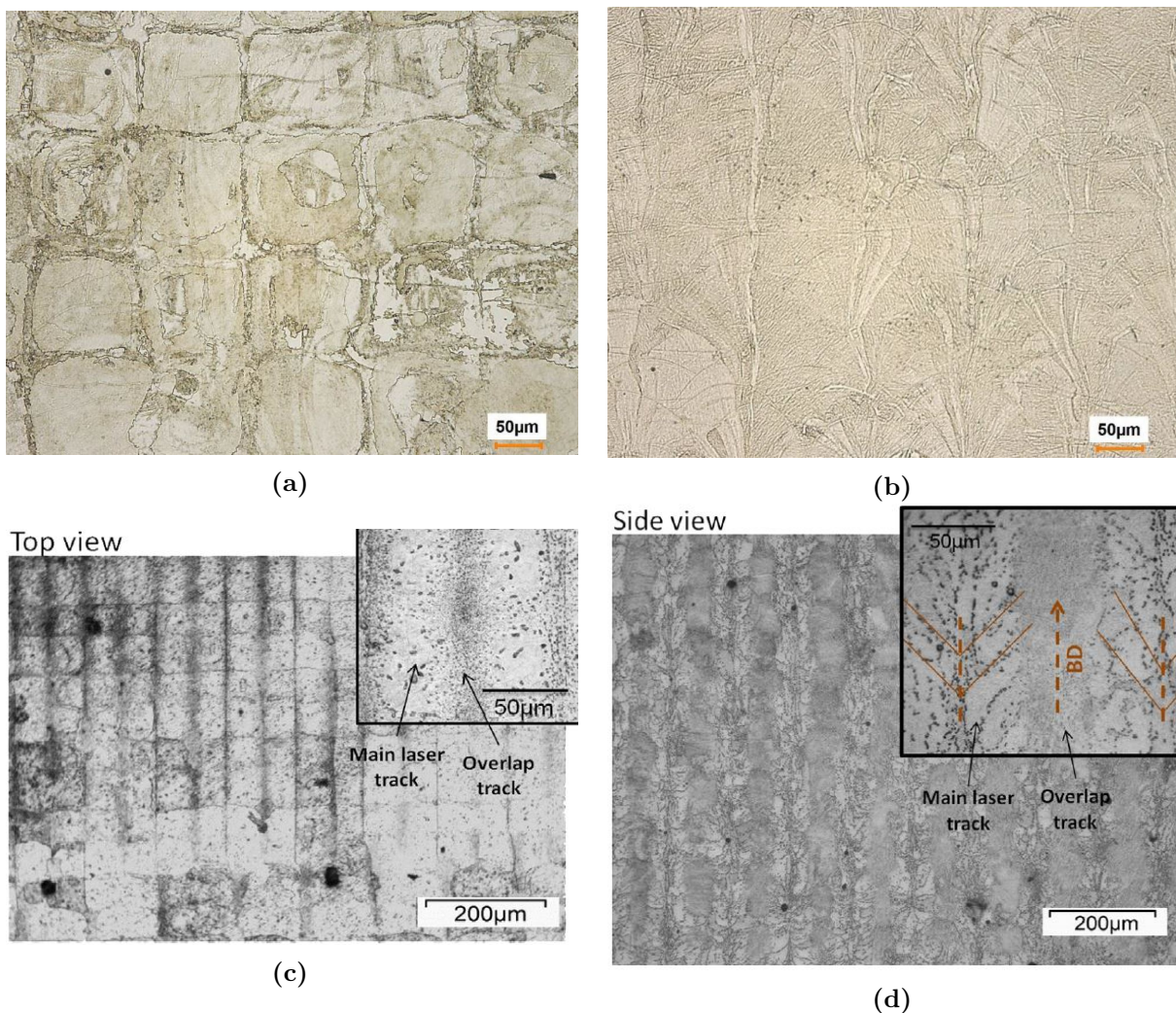
Référence	Composition atomique	P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	e (μm)	h (μm)	θ (°)	Traitement thermique
[Saedi+2017]	Ni <sub>50.8</sub> Ti <sub>49.2</sub>	250	1250	30	120	90	aucun
[Dadbakhsh+2016]	Ni <sub>50.2</sub> Ti <sub>49.8</sub>	250	1100	30	60	90	830°C/25 min

Les deux publications font état d'une microstructure fortement dépendante de la stratégie de balayage du laser. La forme de patch observée dans la direction de fabrication est liée à la rotation de 90° utilisée entre deux couches successives (Figure 1.25a et 1.25c). La largeur et la longueur d'un patch sont égales au hatching. Les grains à l'intérieur des patches sont de formes circulaires. Le contour des patches est constitué de petits grains (fins liserets inter-patches), situés au centre du spot laser. Selon la direction perpendiculaire à la direction de fabrication (Figure 1.25b et 1.25d), de longs grains colonnaires orientés selon la direction du laser sont visibles. La longueur de ces grains

est supérieure à l'épaisseur de couche déposée, ce qui sous-entend une croissance des grains inter-couches. La microstructure globale est hétérogène, ce qui devrait se traduire par un comportement mécanique anisotrope.

Le matériau brut de fabrication est monophasé NiTi (Figure 1.25a et 1.25b), alors que le matériau traité thermiquement contient des précipités micrométriques. Les vitesses de refroidissement élevées en fusion laser semblent bloquer toutes précipitations, alors que le traitement thermique permet la diffusion des éléments et la précipitation de nouvelles phases. Cette précipitation est d'autant plus remarquable, car elle apparaît dans le matériau avec la stoechiométrie la plus proche de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, qui est la composition chimique qui devrait présenter le moins de précipités d'après le diagramme de phase NiTi.

Ces microstructures, même décrites partiellement, montrent que le NiTi obtenu par fusion laser semble présenter des phases hors équilibre thermodynamique (cf diagramme de phase).



**Figure 1.25** – Microstructure d'un (a-b) Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub> [Saedi+2017] et d'un (c-d) Ni<sub>50.2</sub>Ti<sub>49.8</sub> traités thermiquement [Dadbakhsh+2016] selon (a-c) la direction de fabrication et (b-d) perpendiculairement à la direction de fabrication.

## 1.12 Conclusion générale

Le NiTi ou Nitinol, est un alliage métallique très utilisé en endodontie pour ses propriétés de superélasticité, de mémoire de forme et sa biocompatibilité. L'outil, lors de son utilisation, peut subir une importante contrainte cyclique de traction-compression, aux environs de 500 à 600 MPa. Cet effort couplé à une rotation peut aussi engendrer des efforts de types flexion et torsion, traduisant un environnement mécanique extrême et la nature consommable de l'outil. L'amélioration des propriétés mécaniques pourrait ainsi amener à la fabrication d'un outil durable. L'usinage, le procédé actuel de fabrication de ces instruments, provoque un nombre de rebuts importants à cause de la petitesse de l'outil et de la mauvaise usinabilité du matériau. La fusion laser a su démontrer, depuis une vingtaine d'années, son potentiel pour la fabrication de formes complexes et la finesse avec laquelle elle les réalise. Cette technique innovante est tout indiquée pour la fabrication de tels outils. Une diminution des rebuts est attendue et donc une diminution des coûts de fabrication. La fusion laser étant encore "nouvelle" pour ce type de matériau, l'impact de ce procédé sur la microstructure et les propriétés mécaniques n'est pas encore clairement décrit dans la littérature. Cependant, ce chapitre a mis en évidence certains points importants à retenir : une forte anisotropie microstructurale entre les plans XY et YZ (Z direction du laser), une croissance de grains colonnaires inter-couches et une microstructure fortement dépendante de la stratégie de balayage laser employée. Il a été mis en évidence la complexité du procédé de fusion laser de par ces nombreux paramètres machines et par le nombre de phénomènes physiques mis en jeu lors d'une fabrication. En effet, la poudre ne sera pas fondue à l'identique en fonction de la nature du laser et de la taille de la poudre (interaction rayon/matière, absorbance). Le couple vitesse et puissance laser va directement piloter la température du bain liquide (gradient thermique, vitesse de solidification). Le bain liquide est soumis à une convection forcée (flux de gaz), qui refroidira différemment le liquide en fonction du débit et de la nature du gaz. Des phénomènes d'oxydation à haute température peuvent intervenir, changeant la nature du matériau et la nature des diverses interactions citées précédemment. La fusion laser est un procédé complexe qui génère une microstructure complexe, dont la compréhension peut être améliorée par l'étude des phénomènes de solidification intervenant dans le bain de liquide. Le NiTi est un matériau présentant des transformations de phases et des propriétés thermomécaniques uniques et complexes. Il a été montré, que ces propriétés évoluent sensiblement en fonction du pourcentage du nickel dans le NiTi, du taux de précipité et de la microstructure. La réalisation d'outils endodontiques ou la simple fabrication de NiTi en fusion laser est un vrai challenge, de par le couplage d'un procédé complexe encore mal contrôlé et d'un matériau avec des propriétés extrêmement sensibles à son histoire de fabrication. La reproductibilité d'un échantillon à l'autre devra être importante afin de séparer au mieux tous les phénomènes présents lors d'une fabrication.



## Poudre, procédé de fabrication et démarche expérimentale

2.1	Etude de la poudre . . . . .	46
2.1.1	Poudre AP&C . . . . .	46
2.1.2	Distribution de taille de la poudre à l'état initial . . . . .	46
2.1.3	Etude morphologique et coulabilité de la poudre à l'état initial . . . . .	47
2.1.4	Composition chimique et phases de la poudre à l'état initial . . . . .	48
2.1.5	Mesure de la réflectance et calcul de l'absorbance sur la poudre à l'état initial . . . . .	52
2.1.6	Etude de la réutilisation de la poudre . . . . .	53
2.2	Caractéristiques techniques du procédé de fabrication et élaboration des échantillons . . . . .	54
2.2.1	Machine de fabrication . . . . .	54
2.2.2	Référentiel de construction et méthode de fabrication des échantillons . . . . .	55
2.3	Préparation des échantillons . . . . .	57
2.3.1	Enrobage et polissage mécanique . . . . .	57
2.3.2	Attaque chimique . . . . .	57
2.4	Techniques de caractérisations et échantillons associés . . . . .	58
2.4.1	Calorimétrie différentielle à balayage . . . . .	58
2.4.2	Observation microscopique . . . . .	58
2.4.3	Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) . . . . .	59
2.4.4	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	59
2.4.5	Microsonde de Castaing . . . . .	59

## 2.1 Etude de la poudre

### 2.1.1 Poudre AP&C

Une poudre NiTi de taille nominale 15/45  $\mu\text{m}$  a été achetée auprès d'AP&C au Canada. Son coût élevé (840  $\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a limité la quantité achetée à 10 kg.

La poudre est fabriquée par une technologie propre au fournisseur basée sur l'atomisation au plasma (APA<sup>TM</sup>) [APC]. Cette technique est reconnue pour produire des poudres très sphériques et de très petites tailles ([Kazybek+2020], [Park+2020]). Elle consiste à insérer un fil métallique au sein d'une torche à plasma. La caractérisation nominale de la poudre par le fournisseur est disponible en Annexe G.

### 2.1.2 Distribution de taille de la poudre à l'état initial

La granulométrie de la poudre a été mesurée à la réception (état initial) à l'IMT Mines Albi, sur un granulomètre laser mastersizer 3000 (MalvernInstruments) en dispersion sèche avec une pression de dispersion de 3,5 bars. Les résultats sont présentés en Figure 2.1 et Tableau 2.1. Les diamètres  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  sont respectivement de 22  $\mu\text{m}$ , 33  $\mu\text{m}$  et 48  $\mu\text{m}$  à  $\pm 1$   $\mu\text{m}$ . Les données du fournisseur (20/34/45  $\mu\text{m}$ ) sont en accord avec les mesures effectuées. Une distribution de taille de 15/45  $\mu\text{m}$  avait été demandée pour centrer la taille des poudres sur 30  $\mu\text{m}$ , qui est l'épaisseur de couche la plus utilisée lors de cette thèse.

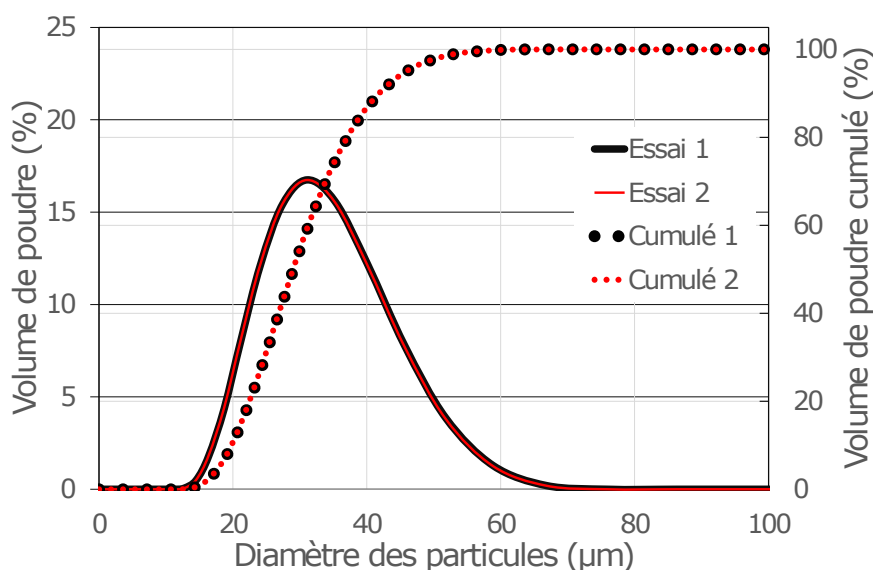


Figure 2.1 – Granulométrie de la poudre à l'état initial.

Tableau 2.1 – Caractéristiques dimensionnelles de la poudre à l'état initial.

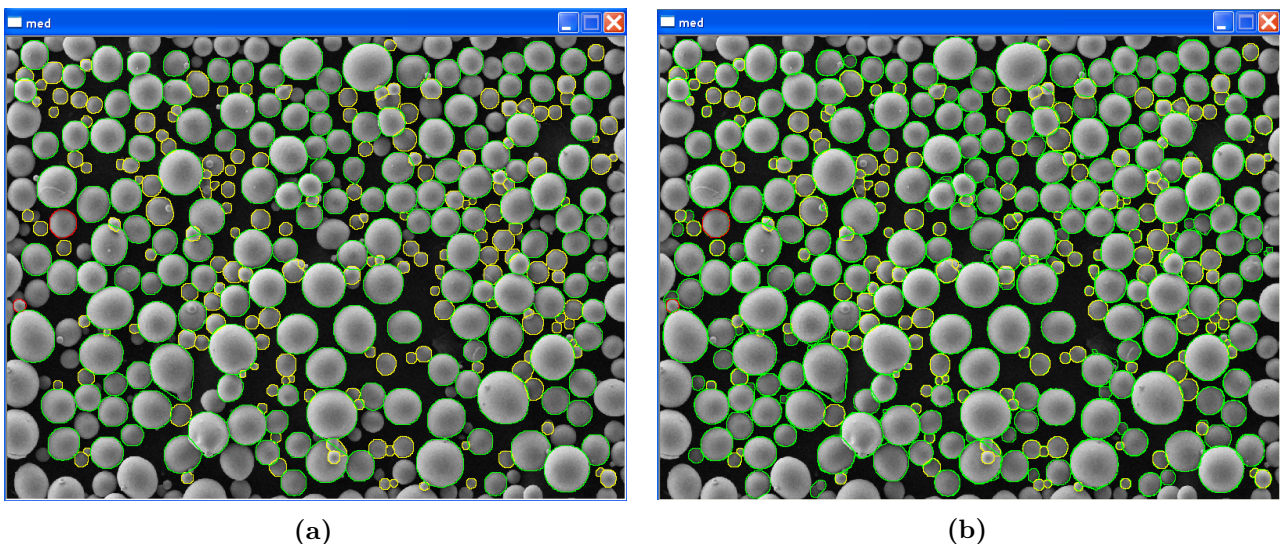
Min ( $\mu\text{m}$ )	Max ( $\mu\text{m}$ )	$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
13	67	22	33	48

### 2.1.3 Etude morphologique et coulabilité de la poudre à l'état initial

La morphologie de la poudre a été caractérisée par analyse d'image sur 1313 particules différentes. Une méthode de séparation et d'identification des particules à partir d'image MEB a été mise au point en utilisant le logiciel Aphélon. Un exemple de séparation de particules est présenté en Figure 2.2. Les particules en contact avec le bord de l'image n'ont pas été prises en compte dans les mesures effectuées pour améliorer la précision de l'analyse morphologique et la quantification.

Une fraction du contour des petites particules (contour jaune, Figure 2.2a) est généralement non visible, car elle est cachée par des particules accolées ou chevauchantes. La totalité du contour est alors interpolée à partir de la portion visible du contour sur ladite particule. La séparation des particules accolées ou chevauchantes présentant en plus un contraste faible a été traitée via la méthode de la ligne de partage des eaux, une méthode connue et éprouvée en analyse d'image pour ce genre de séparation (Figure 2.2b).

La séparation des grandes particules (contour vert) n'est pas problématique, car le contour est clairement visible.



**Figure 2.2** – Séparation des particules de poudres (a) sans et (b) avec la méthode de la ligne de partage des eaux.

Les facteurs de forme d'élongation et de circularité ont été utilisés pour caractériser chacune des particules et sont décrits respectivement en Equation 2.1 et 2.2, pour le cas d'un cercle parfait ([Russ1995], [Coster1989]). Ces deux filtres mathématiques ont été combinés pour affiner les résultats obtenus, car un seul ne permet pas de décrire parfaitement un cercle, comme par exemple le cas du carré qui présente une élongation de zéro, mais également une circularité de 0.78. Les résultats de ces mesures sont présentés en Figure 2.3.

95% des particules présentent une élongation inférieure à 0.235 et une circularité supérieure à 0.916. Ces deux filtres mathématiques nous indiquent une morphologie de particule très proche de celle d'un cercle. De plus, les images présentées attestent de la

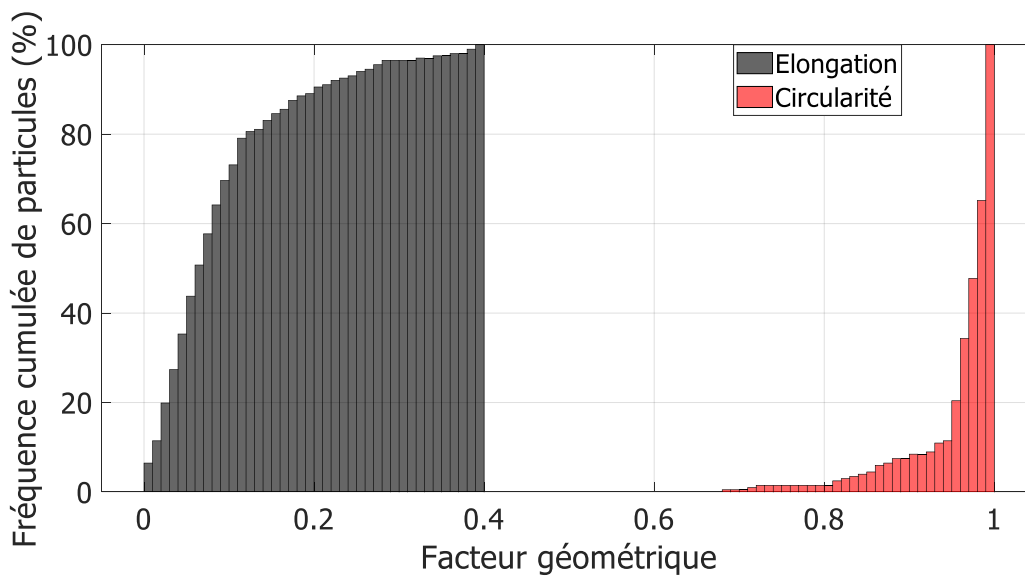


très grande circularité de la poudre. L'étalement de la poudre pendant les fabrications devrait donc être correct.

$$Elongation = E = \frac{D_{Fmax} - D_{Fmin}}{D_{Fmax} + D_{Fmin}} = 0 \quad (2.1)$$

$$Circularité = C = \frac{4\pi A}{P^2} = 1 \quad (2.2)$$

Avec A, l'aire, P, le périmètre de Crofton, et  $D_{Fmax}$  et  $D_{Fmin}$  respectivement les diamètres de Féret maximum et minimum [Souchier1998], [Russ1995]. L'aire correspond au nombre de pixels comptabilisés sur une particule.



**Figure 2.3** – Fréquence cumulée des particules en fonction des facteurs d'élongation et de circularité sur de la poudre NiTi à l'état initial. Une classe de mesure est large de 0.01.

La coulabilité a été mesurée selon la méthode de Hall & Carney (Annexe C.2) et comparée à un lot de poudre de TA6V "initial" régulièrement utilisé au sein du laboratoire et dont la coulabilité est satisfaisante. Les résultats sont présentés en Tableau 2.2.

Les essais de Hall ne peuvent pas être comparés entre les deux matériaux en raison d'un écoulement discontinu de la poudre de TA6V, qui peut être expliqué entre autres par de l'humidité ou des agglomérats. L'essai Carney a révélé une très bonne coulabilité du NiTi avec un rapport des temps d'écoulement entre les deux familles de poudre de 1.89 ( $\frac{t_{TA6V}}{t_{NiTi}}$ ), assurant donc un bon écoulement de la poudre NiTi lors des fabrications.

### 2.1.4 Composition chimique et phases de la poudre à l'état initial

Les compositions chimiques de la poudre et de ses précipités ont été déterminées par EDS et microsonde de Castaing. Les mesures EDS ont été réalisées sur la poudre à l'état

**Table 2.2** – Caractéristique de coulabilité, d’après l’essai Hall & Carney sur des poudres de NiTi et TA6V à l’état initial.

Essais	Matériau	Temps d’écoulement (s)	Ecart-type	Écoulement
Hall	NiTi	16,34	0,10	continu
	TA6V	36,91	0,32	discontinu
Carney	NiTi	2,86	0,10	continu
	TA6V	5,40	0,11	continu

initial et la microsonde après 33 mois de délai. Les rapports de pourcentage atomique du Nickel et du Titane sont calculés sans prendre en compte la présence de l’oxygène et du carbone. Les résultats sont présentés en Tableau 2.3. La mesure du fournisseur de poudre (AP&C) y est également reportée pour comparaison.

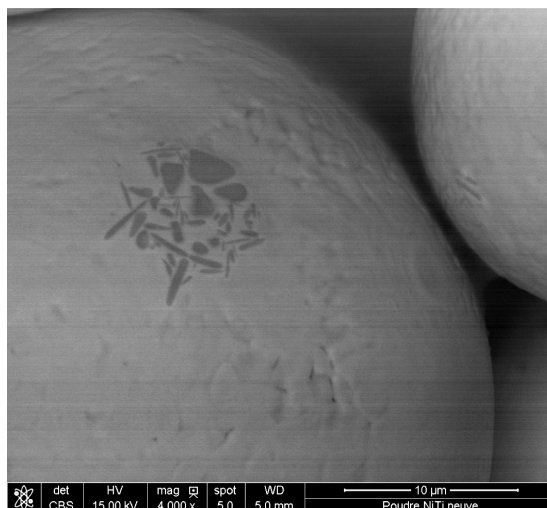
Selon le fournisseur, le pourcentage en Nickel est de 50.66 %at. La mesure EDS révèle un pourcentage en Nickel de 50.78 %at, alors que la microsonde révèle une composition pauvre en Nickel à 49.89 %at. L’incertitude sur les mesures du fournisseur étant inconnue et celle de l’EDS étant de  $\pm 5\%$ , il est actuellement impossible de déterminer avec plus de précision la composition de la poudre.

La mesure par microsonde révèle un taux élevé d’oxygène (2.86 %at) par rapport à celui du fournisseur. Cela pourrait être expliqué par une prise en oxygène par la poudre durant les 33 mois de séjour à l’air du laboratoire.

La composition chimique mesurée par EDS sur les précipités présents à la surface de la poudre (cellules grises foncées, Figure 2.4) est très riche en Titane (80.2 %at). L’alliage utilisé en forme de solide divisé semble donc déjà présenter de la micro-ségrégation des éléments lors de la solidification des poudres, qui formerait de nouvelles phases.

**Table 2.3** – Composition chimique moyenne de la poudre et de ses précipités.  
Nm = Non mesuré.

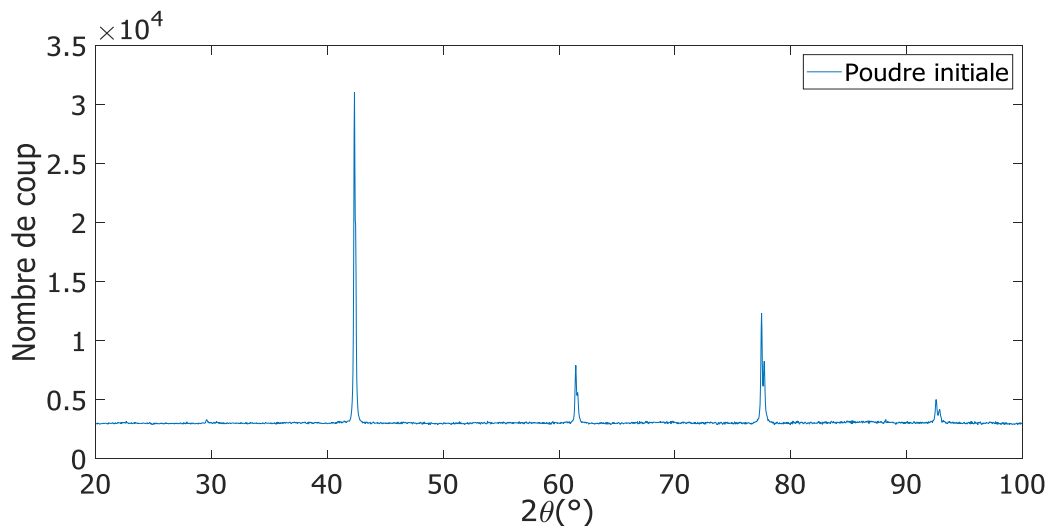
Méthode	Élément	Date	% at Ti	% at Ni	% at O	% at C	Ratio Ni/(Ti+Ni)	Ecart- type	Nbre analyse
AP&C	Poudre neuve	T0	49,30	50,63	0,07	0,15	50,66	Inconnu	Inconnu
EDS	Poudre neuve	T0	47,12	48,58	0,00	4,30	50,78	2,21	3
Microsonde sans ref O	Poudre neuve	T0+ 33 mois	50,11	49,89	Nm	Nm	49,89	0,11	10
Microsonde avec ref O	Poudre neuve	T0+ 33 mois	48,69	48,45	2,86	Nm	49,88	0,21	10
EDS	Précipités sur poudre neuve	T0	75,86	18,37	0,00	5,77	19,80	14,22	10



**Figure 2.4** – Poudre observée au MEB, dont la surface présente des précipités riches en titane.

La DRX et la DSC sur la poudre à l'état initial sont respectivement présentées en Figure 2.5 et Figure 2.6.

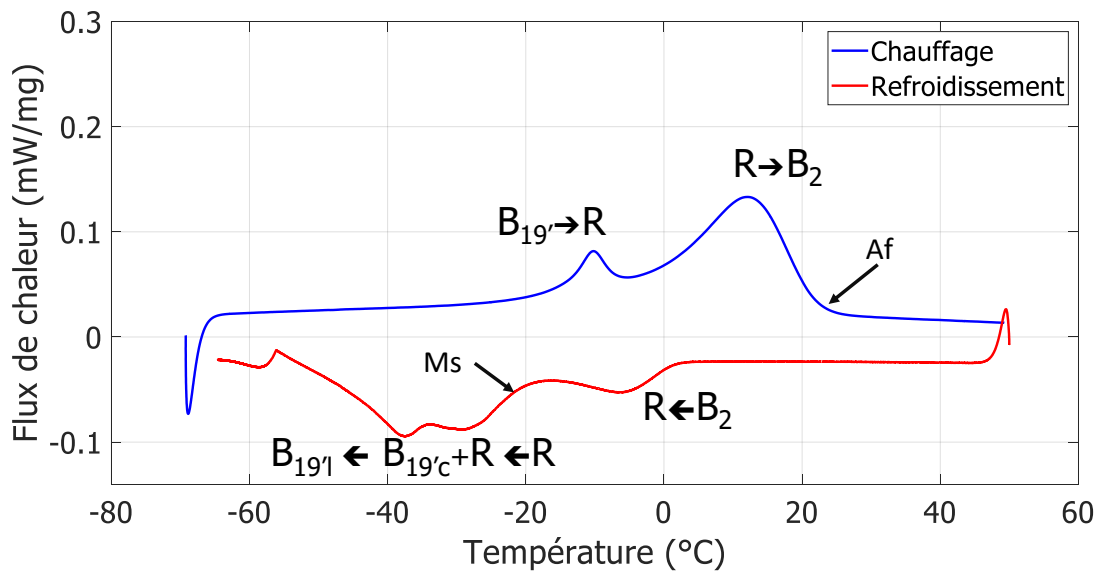
Ce diffractogramme révèle une phase unique de NiTi de type cubique  $B_2$ , qui constitue la phase stable à température ambiante de l'alliage NiTi à l'état d'équilibre thermodynamique.



**Figure 2.5** – DRX de la poudre à l'état initial présentant une phase unique de NiTi cubique  $B_2$ .

La DSC révèle deux pics au chauffage dont les maximums se situent à  $-10.27^\circ\text{C}$  et  $12.24^\circ\text{C}$ , qui correspondent à la transition de phase classique  $B_{19'} \Rightarrow R \Rightarrow B_2$ . L'apparition de R-phase est généralement provoquée par la présence de précipités dans la matrice de NiTi, pouvant parfois avoir aussi des proportions volumiques très faibles ([Bataillard+1998],[Favier+1993]) et rendant difficile leur détection par la DRX employée.

Le refroidissement présente trois pics dont les maximums se situent à  $-6.66^{\circ}\text{C}$ ,  $-29.38^{\circ}\text{C}$  et  $-37.44^{\circ}\text{C}$ . Le premier pic illustre la transformation habituelle  $B_2 \Rightarrow R$ . La présence du 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> pic, est inhabituelle et peu d'articles citent ce phénomène. Cependant, Bataillard et al. [Bataillard+1998] ont suggéré que la présence de champs de contraintes dans le matériau, notamment à cause de précipités, provoquerait l'apparition de deux variantes de phases  $B_{19'}$ , une première sous contrainte à  $-29^{\circ}\text{C}$  et une seconde libre de contrainte à  $-37^{\circ}\text{C}$ . L'apparition des pics multiples en DSC révèle des transitions de phases multi-étapes, traduisant la présence de précipités et de champs de contraintes dans la poudre. La présence de précipités est avérée par l'image MEB (Figure 2.4), mais leurs proportions doivent être toutefois très faibles, car ils sont invisibles sur la DRX (Figure 2.5).



**Figure 2.6** – DSC sur la poudre à l'état initial.

Frenzel & al. [Frenzel+2010] ont déterminé des courbes de variation des températures de transformation de phase du NiTi (Austénite Start (As), Austénite Finish (Af), Martensite Start (Ms), Martensite Finish (Mf)) en fonction du pourcentage atomique de nickel pour un alliage biphasé  $B_2/B_{19'}$ , en prenant en compte le taux d'oxygène et de carbone (Annexe H). En effet, l'oxygène et le carbone peuvent modifier les proportions du nickel et du titane dans la matrice NiTi (phase  $B_2$ ) en formant des précipités. Il est possible d'utiliser directement des lois décrivant les courbes de Frenzel [Frenzel+2010] pour estimer la teneur en nickel dans la matrice NiTi, à condition que l'échantillon ne présente pas de phase intermédiaire R. Or, la poudre étudiée présente cette phase qui empêche théoriquement de connaître les températures caractéristiques As, Ms, etc., car la transformation observée débute ou se termine en phase R. L' $A_f$  correspond ici, à la fin de la formation de la phase  $B_2$  à partir de la phase R au lieu de la phase  $B_{19'}$ . La présence de la phase R retarde donc la formation des phases  $B_2$  et  $B_{19'}$  et se traduit par un déplacement des As et Af vers de plus hautes températures et des Ms et Mf vers des températures plus basses [Dadbakhsh+2014]. L'As et l' Af sont donc surévaluées, entraînant une sous-évaluation de la teneur en Nickel obtenue par la méthode proposée par Frenzel & al., car l'augmentation de la teneur en nickel est inversement proportionnelle aux températures de transition de phase. A l'inverse, la

Ms et la Mf sont sous-évaluées, entraînant une surévaluation de la teneur en nickel. Cependant, la combinaison des températures de transition Af et Ms peut permettre de définir un intervalle de teneur en nickel et de le comparer aux mesures précédemment obtenues par EDS.

Af et Ms sont respectivement mesurées à 21.96°C au chauffage et -19.85°C au refroidissement. Elles correspondent respectivement à une sous-estimation de la teneur en nickel atomique de la matrice NiTi de 50.85 %at et une surévaluation de 50.95 %at, selon la méthode de Frenzel & al. [Frenzel+2010] (Tableau 2.4). Les teneurs atomiques réelles globales estimées selon la méthode de Frenzel (prise en compte de l'oxygène et du carbone) sont respectivement de 50.69 %at et de 50.79 %at pour la poudre neuve et sont proches de la composition fournie par AP&C (50.63 %at).

L'accord entre les teneurs fournies par le fournisseur et la méthode Frenzel & al. donne une composition globale moyenne de nickel dans la poudre d'environ 50.74 %at et de nickel dans la matrice NiTi d'environ 50.90 %at. La valeur obtenue par la microsonde est finalement non retenue bien que cette technique soit plus précise que l'EDS. L'écart de mesure par microsonde pourrait être expliqué par la difficulté d'obtenir des mesures précises pour les éléments titane et oxygène.

**Table 2.4** – Températures de transitions de phases expérimentales et % de nickel associés.

Transition	Température expérimentale	Ni global % at	O % at	C % at	Ni Matrice NiTi % at
AP&C	/	50,63	0,0007	0,0015	50,78
Ms	-19,85	50,79	0,0007	0,0015	50,95
Af	21,96	50,69	0,0007	0,0015	50,85

### 2.1.5 Mesure de la réflectance et calcul de l'absorbance sur la poudre à l'état initial

La réflectance de la poudre a été mesurée par la méthode de la sphère intégrante (Chapitre 1.10 et Annexe C.1), afin de calculer l'absorbance de la poudre. La mesure a été réalisée sur des longueurs d'ondes proches de celle du laser de la machine d'impression SLM Solution 125HL (1074 nm). Il est nécessaire de connaître le rayonnement laser réellement absorbé par la poudre pour affiner au mieux les calculs thermiques d'estimation de la profondeur du micro-bain de fusion détaillés en Chapitre 3.1.5. Les résultats sont présentés en Tableau 2.5.

La poudre NiTi présente une absorbance de 0.766 pour une longueur d'onde de 1074 nm. Cette valeur est proche des alliages à base de titane ou de nickel "facilement" imprimables présentant des absorbances aux environs de 0.8 [Tolochko+2000].

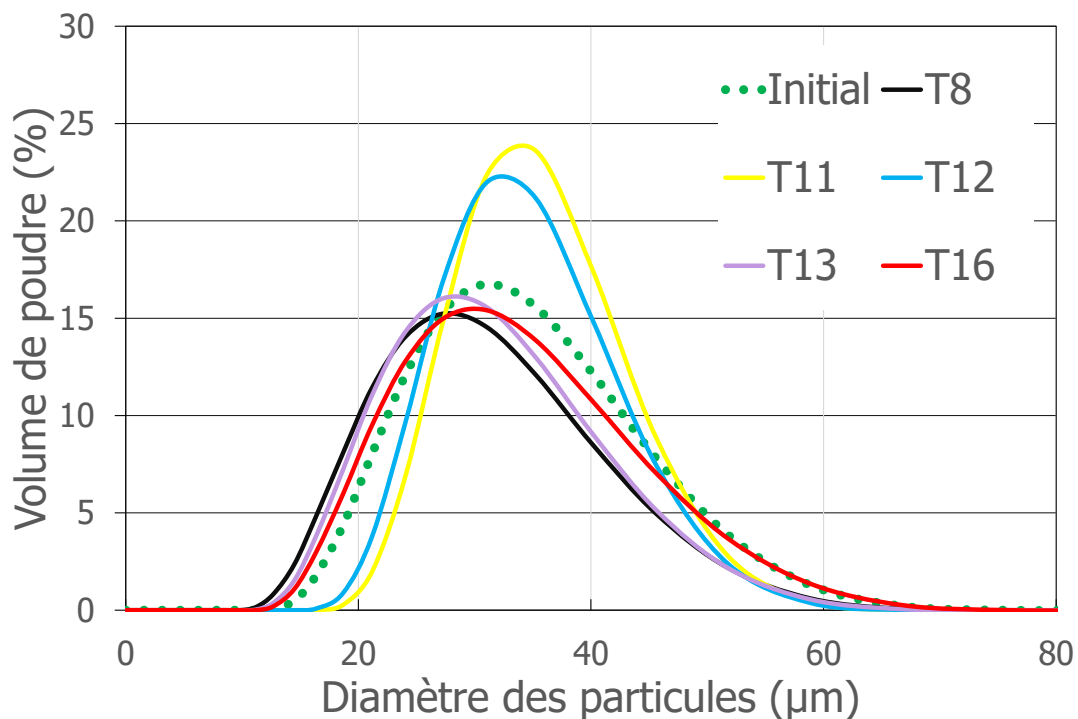
**Table 2.5** – Réflectance et absorbance de la poudre initiale.

Matériau	Longueur d'onde (nm)	Réflectance mesurée (Rm)	Réflectance Infragold (Ri)	Réflectance absolue (Rm*Ri)	Absorbance (1-(Rm*Ri))
Poudre NiTi	1074	0,249	0,94	0,234	0,766

### 2.1.6 Etude de la réutilisation de la poudre

La poudre utilisée est tamisée avec un tamis retenant les particules avec un diamètre supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , après chaque fabrication pour extraire les éventuels débris formés lors de fusion. L'effet du nombre de réutilisation sur la taille des poudres a été suivi par granulométrie à différentes étapes d'utilisation du lot de poudre. La poudre est prélevée systématiquement dans le tamisat (en sortie du tamiseur).

La figure 2.7 compare la distribution de taille en volume ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) de la poudre initiale et celles obtenues après 8, 11, 12, 13 et 16 passages dans le tamiseur. Les distributions de taille, exceptées pour les tamisats n°11 et n°12, sont très proches de celle de la poudre initiale. Les tamisats n°11 et n°12 correspondent à des fabrications qui ont échoué et où un très grand nombre de débris de fusion (pièces arrachées) sont restés dans la poudre. Leur distribution de taille révèlent une nette augmentation de la quantité de particules avec un diamètre aux environs de 35  $\mu\text{m}$ , qui disparaît ensuite lors du tamisage n°13. L'étude de ce phénomène n'a pas été poursuivie, mais démontre l'importance d'un tamisage régulier.



**Figure 2.7** – Distribution de taille de poudre pour des nombres de tamisages (T) différents.

L'évolution des  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  a été tracée en fonction du nombre de tamisage en Figure 2.8. Les tamisats n°11 et n°12 ont été exclus, car ils ne sont pas représentatifs des débris habituellement retrouvés lors d'une fabrication. L'ensemble des résultats présente des diamètres moyens quasi-constants en fonction du nombre de tamisages. La faible dispersion des résultats peut s'expliquer par la limitation de taille apportée par le calibre du tamis. En effet, les débris de fusion de grandes tailles ( $>100 \mu\text{m}$ ) qui pourraient grandement modifier le diamètre moyen des poudres sont extraits grâce au tamisage. Après 16 fabrications (réutilisations), la distribution de taille de la poudre est quasi-identique à celle de la poudre initiale. La poudre est donc toujours conforme aux exigences de la machine/procédé pour être réutilisée dans des fabrications d'épaisseurs  $30 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$ .

La morphologie des particules qui a pu se modifier à cause d'une fusion partielle, n'a pas été étudiée ici. Il serait cependant intéressant de la caractériser, car elle pourrait jouer un rôle important dans la coulabilité et donc dans l'étalement des poudres lors de la fabrication.

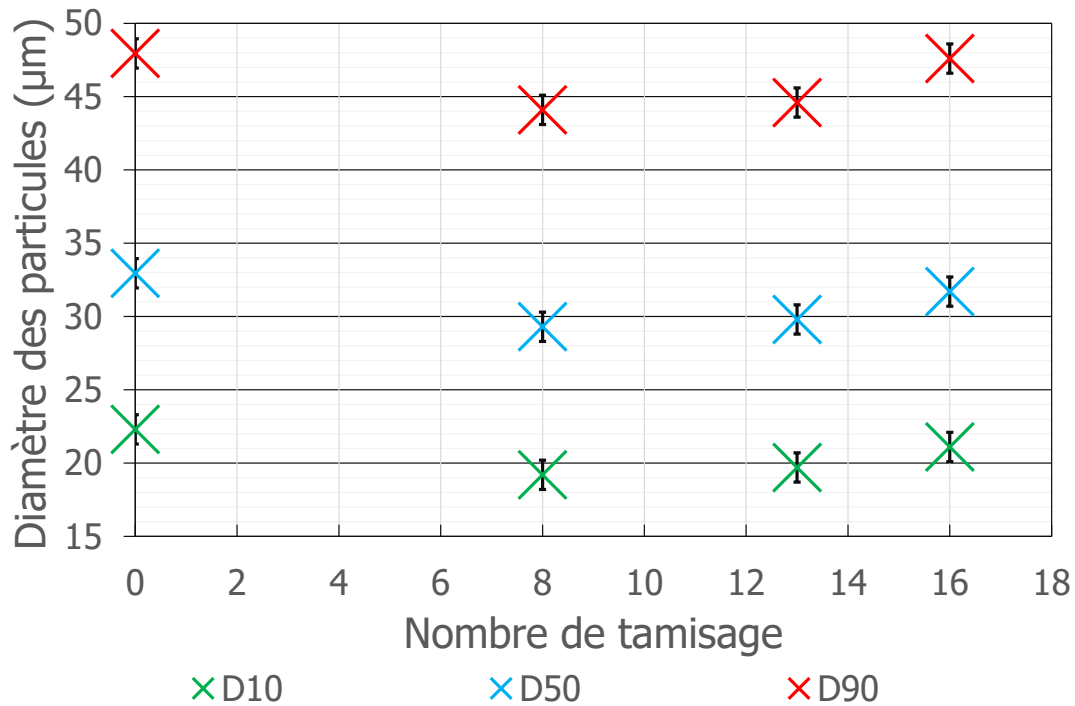


Figure 2.8 – Evolution des  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$  en fonction du nombre de tamisage.

## 2.2 Caractéristiques techniques du procédé de fabrication et élaboration des échantillons

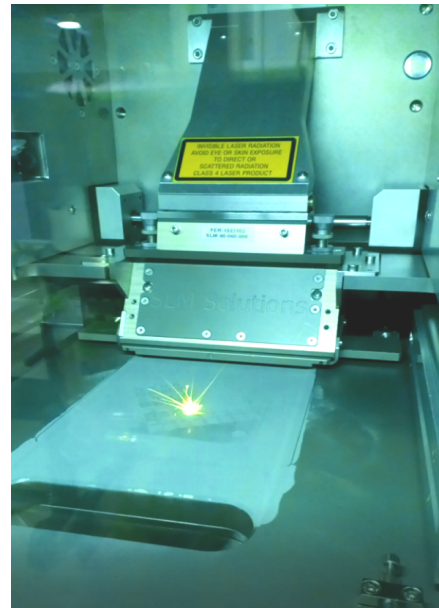
### 2.2.1 Machine de fabrication

La machine de fusion laser sur lit de poudre métallique, SLM SOLUTIONS 125 HL, du fabricant SLM Solutions a été utilisée (Figure 2.9). Son schéma technique a été précédemment présenté en Chapitre 1.4.3.

La résolution dimensionnelle maximum de la machine donnée par le fournisseur est de 140  $\mu\text{m}$ . Elle dispose d'un plateau de fabrication de 125\*125 mm, ajustable sur une hauteur de 125 mm et pouvant être chauffé jusqu'à 200°C. La poudre est étalée par un racleur en caoutchouc alimenté par le haut et la par chute des poudres, qui nécessite un temps de coulabilité de l'ordre de 5 s. Les épaisseurs de fabrication sont comprises entre 20  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ . Le laser Nd-YAG est continu avec une longueur d'onde de 1074 nm. Sa puissance maximale est de 400 W. Le diamètre du spot laser est compris entre 70  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ . La vitesse de balayage maximum du faisceau laser est de 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'enceinte de fabrication est inertée avec de l'argon pour protéger le liquide du micro-bain de fusion de l'oxydation et de la nitruration.



(a)



(b)

**Figure 2.9** – (a) Machine de fabrication SLM SOLUTIONS 125 HL et (b) sa chambre de fabrication.

## 2.2.2 Référentiel de construction et méthode de fabrication des échantillons

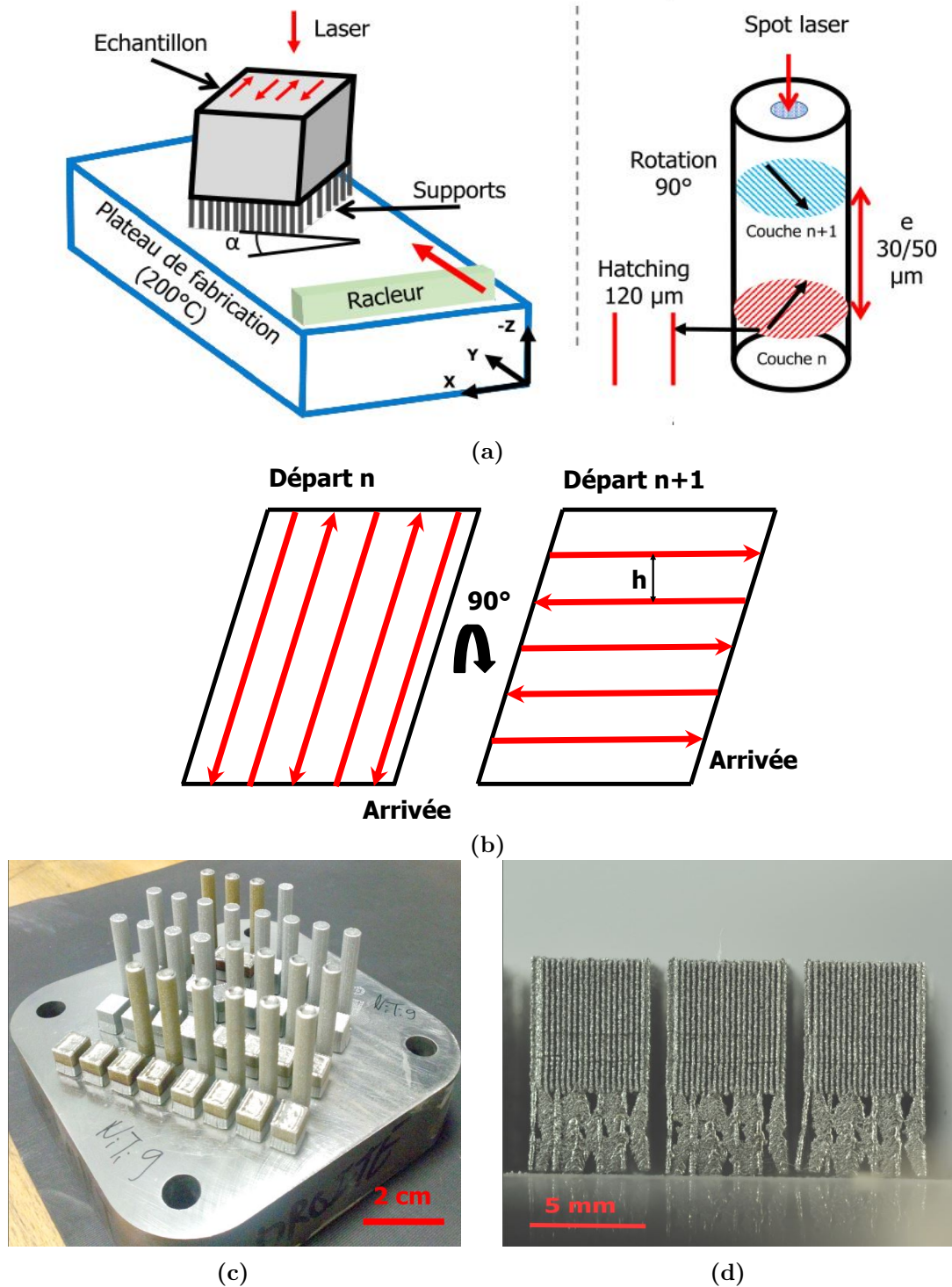
Le référentiel de construction pour identifier les plans de fabrication, notamment pour les observations métallurgiques, est indiqué sur la Figure 2.10a. Les axes Z, Y et X représentent respectivement la direction du laser, le déplacement du racleur et l'inverse du flux d'argon. Le plan XY est appelé le **plan de fabrication** et les plans XZ et YZ sont appelés **plan du laser**.

La stratégie de balayage laser en bandes est employée avec un hatching ( $h$ ) fixé à 120  $\mu\text{m}$  et une rotation du sens de balayage ( $\theta$ ), entre deux couches successives, fixée à 67° ou à 90° (Figure 2.10b).

Un angle,  $\alpha$ , de 30° est inséré entre l'échantillon et l'axe X pour minimiser la force des chocs entre le racleur et le contour des échantillons, afin d'éviter leur arrachement du plateau de fabrication (Figure 2.10c). Tous les échantillons ont été fabriqués sur des



supports de 5 mm de hauteur optimisés pour être détachables à la main (Figure 2.10d). La température du plateau de fabrication est toujours maintenue à 200°C. L'épaisseur de couche ( $e$ ) est fixée à 30  $\mu\text{m}$  ou 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure 2.10** – (a) Méthode de fabrication et de supportage des échantillons et (b) stratégie de balayage laser en bandes et rotation de 90° sur deux couches successives.(c-d) Exemples d'échantillons fabriqués.

## 2.3 Préparation des échantillons

### 2.3.1 Enrobage et polissage mécanique

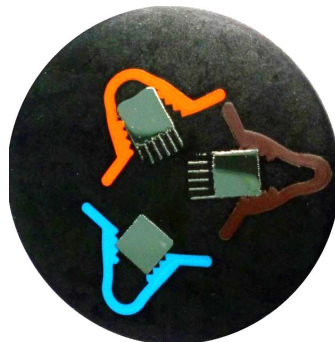
Les échantillons sont enrobés dans une résine conductrice pour éviter les phénomènes de charges lors des observations microscopiques. Ils sont ensuite polis mécaniquement par polissage automatique en suivant la méthode classique de polissage des alliages de titane. La tête de polissage et le tapis de polissage tournent dans le même sens. Un premier polissage est réalisé avec des grades croissants (80-1200/201-15.3  $\mu\text{m}$ ) de papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC) et avec une lubrification à l'eau pour dégrossir la surface (Tableau 2.6). Un second polissage de finition est réalisé avec des suspensions diamantées polycristallines décroissantes de 6, 3 et 1  $\mu\text{m}$  sur des feutres de polissage non lubrifiés (Tableau 2.7). Les temps de polissage pour la seconde étape sont indicatifs, car ils varient d'un échantillon à un autre, notamment si les conditions de fabrications (puissance, vitesse) sont différentes. Le polissage est terminé lorsque l'état de surface est poli-miroir et que très peu de rayures sont observables au microscope optique (Figure 2.11).

**Table 2.6** – Conditions de polissage mécanique primaire des échantillons.

Temps (s)	Force (livre)	Rotation tête (tr.min <sup>-1</sup> )	Rotation échantillon (tr.min <sup>-1</sup> )	Papier SiC (Grade)				
90	5	60	150	80	180	320	600	1200

**Table 2.7** – Conditions de polissage mécanique de finition des échantillons.

Temps (s)	Force (livre)	Rotation tête (tr.min <sup>-1</sup> )	Rotation échantillon (tr.min <sup>-1</sup> )	Suspension diamantées polycristallines ( $\mu\text{m}$ )		
180-1800	4	60	150	6	3	1



**Figure 2.11** – Echantillons poli-miroirs enrobés dans de la résine conductrice.

### 2.3.2 Attaque chimique

Une attaque chimique pour révéler la microstructure du NiTi a été élaborée durant cette thèse (Tableau 2.8) sur la base des réactifs de Kroll, de Keller et de l'eau Régal,

qui sont des attaques classiques pour les alliages de titane et de nickel. Les attaques chimiques présentes dans la littérature sont très différentes d'un auteur à un autre et se sont toutes révélées inefficaces pour les échantillons étudiés ([El-Bagoury2016], [Bahador+2017], [Dadbakhsh+2016], [Mahmoudi+2018]). De plus, le procédé de fusion laser de par ses paramètres très impactants, comme la puissance et la vitesse laser, peut générer des "nouvelles microstructures" nécessitant une attaque chimique adaptée à chaque vitesse et/ou puissance laser utilisées. C'est pourquoi, il a été difficile de déterminer un temps précis pour l'ensemble des paramètres. Un temps court (30 sec) est préférable pour les observations en microscopie optique, alors qu'un temps long (60-120 sec) est recommandé pour les observations en microscopie électronique.

**Table 2.8** – Condition d'attaque chimique utilisée pour les observations microscopiques.

Temps (s)	HCL (mL)	HNO3 (mL)	HF (mL)
30 - 120	35	15	5

## 2.4 Techniques de caractérisations et échantillons associés

### 2.4.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Les essais de Differential Scanning Calorimetry (DSC) ou calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisés sur une machine Perkin-Elmer 8000 à puissance compensée.

Les rampes de chauffage et de refroidissement ont été fixées à  $10^{\circ}.\text{min}^{-1}$ , car elles sont adaptées à la cinétique des transitions de phases associées au NiTi et sont très utilisées dans la littérature. L'intervalle de mesure est choisi entre  $-90^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  avec une zone d'étude entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $60^{\circ}\text{C}$ . En début d'essais, l'échantillon est refroidi et maintenu à  $-90^{\circ}\text{C}$  jusqu'à ce que la DSC se stabilise, puis le cycle de chauffage/refroidissement commence.

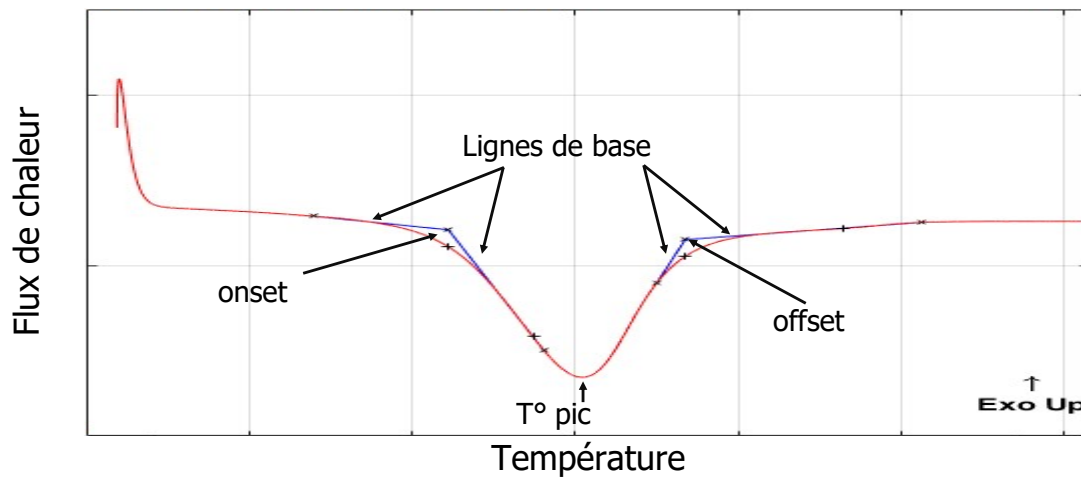
Les températures des pics correspondent au maximum du flux de chaleur. Les températures de début de pic (onset) et de fin (offset) correspondent à l'extrapolation de l'intersection entre la ligne de base et la pente du pic (Figure 2.12).

Les échantillons étudiés sont des fines pastilles de quelques dizaines de milligrammes découpées dans des cylindres bruts de fabrication de 5 mm de diamètre et de 40 mm de hauteur.

### 2.4.2 Observation microscopique

Les observations métallurgiques ont été réalisées sur un microscope optique inversé (grande planéité du champ d'observation) LEICA Reichert MEF4M et un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Nova Nano SEM 450 FEG doté d'un détecteur à Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) Edax Appolo XL 30 mm<sup>2</sup> précis à  $\pm 5\%$ .

Les échantillons étudiés ont un état de surface poli-miroir et ont été attaqués chimiquement ou non.



**Figure 2.12** – Exemple d’interpolation des températures d’on/offset et de pics en DSC.

### 2.4.3 Electron Back Scattered Diffraction (EBSD)

Ces essais ont été réalisés au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing (Toulouse) sur un MEB JEOL JSM-7100TTLS LV à champ d’émission, doté d’un capteur Aztec Advanced Nordlys Nano EBSD.

Les échantillons étudiés ont un état de surface poli-miroir et sont attaqués chimiquement pendant 3 secondes.

### 2.4.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante sur une machine PANalytical X’Pert PRO, en configuration  $\theta/\theta$  (montage Bragg-Brentano), avec un rayonnement Cu-K $_{\alpha}$  de 0.154060 nm.

La diffraction est mesurée sur un angle  $2\theta$  compris entre 20° et 100°. Le pas de mesure est de 0.033° et le temps de mesure est de 100 secondes pour un temps moyen d’essai de 32 minutes. Les échantillons étudiés ont été grossièrement polis au papier SiC (1200) pour assurer la planéité de la zone irradiée.

### 2.4.5 Microsonde de Castaing

Ces investigations ont été réalisées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing (Toulouse), sur une microsonde électronique CAMECA SXFive, dont la précision de mesure est de l’ordre de 0.1 % massique. Les essais ont été conduits sous une charge de 10 kV et 15 kV pour des zones d’intérêts de diamètres respectifs de 1  $\mu\text{m}$  et de 800 nm. Les pourcentages atomiques et massiques d’oxygène, de titane et de nickel ont été quantifiés. L’oxygène et le titane sont des éléments difficiles à analyser. Il n’existe pas de référence solide pour l’oxygène et sa teneur doit être calculée théoriquement à partir d’une référence comprenant un oxyde, dans notre cas le TiO $_2$ . La précision de mesure sur le titane est aussi limitée, car il est difficile de conserver une référence de titane pur, du fait que celui-ci s’oxyde très rapidement à l’air ambiant, faussant ainsi la référence titane. Les échantillons étudiés ont un état de surface poli-miroir.



# Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur la santé métallurgique et la microstructure

---

3.1	Etude de la porosité en fonction des paramètres du procédé . . . . .	62
3.1.1	Etude morphologique des pores . . . . .	62
3.1.2	Discussion & Conclusion sur la morphologie . . . . .	65
3.1.3	Mesure du taux de porosité . . . . .	66
3.1.4	Conclusion sur la porosité . . . . .	75
3.1.5	Estimation de la vitesse maximale de balayage laser pour obtenir un matériau de densité maximum . . . . .	77
3.1.5.1	Estimation de la profondeur du bain de fusion . . . . .	77
3.1.5.2	Résultats & Discussions . . . . .	80
3.1.6	Conclusion . . . . .	85
3.2	Stratégie de fabrication et sa microstructure associée . . . . .	87
3.3	Analyse mésoscopique de la microstructure SLM . . . . .	88
3.3.1	Microstructure au coeur des échantillons . . . . .	89
3.3.1.1	Microstructure selon le plan de fabrication (XY) . . . . .	89
3.3.1.2	Microstructure selon le plan parallèle au faisceau laser (XZ ou YZ) . . . . .	94
3.3.2	Microstructure proche de la surface des échantillons SLM . . . . .	97
3.3.3	Evolution de la taille du bain de fusion et des grains en fonction d'une puissance linéique . . . . .	99
3.3.4	Conclusion . . . . .	102

## 3.1 Etude de la porosité en fonction des paramètres du procédé

### 3.1.1 Etude morphologique des pores

Le taux de porosité et la morphologie des pores ont été mesurés sur des échantillons fabriqués avec différentes puissances lasers, vitesses de balayage laser, angles de rotation du faisceau laser entre deux couches successives et épaisseurs de couches déposées. Les paramètres machine pour les fabrications n°1 et n°2 sont détaillés respectivement en Tableau 3.1 et 3.2. Le contour des échantillons de la fabrication n°1 est fabriqué avec une puissance de 100 W et une vitesse de balayage de 350 mm.s<sup>-1</sup>.

**Table 3.1** – Paramètres machine de la fabrication n°1, utilisés pour l'étude de la morphologie des pores et du taux de porosité. Le contour des échantillons est fabriqué.

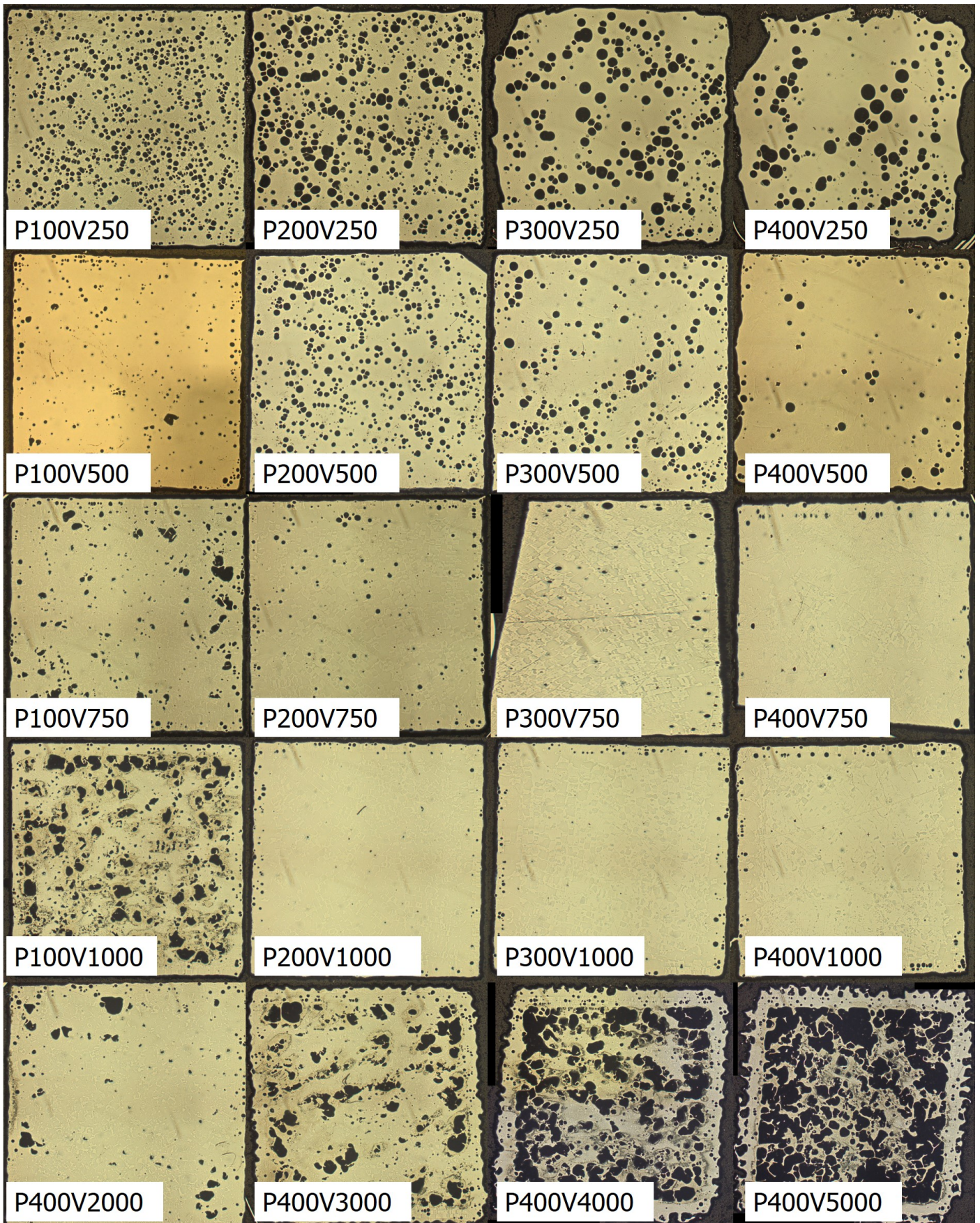
Puissance laser (W)	Vitesse de balayage laser (mm.s <sup>-1</sup> )								e (µm)	θ (°)	h (µm)
	250	500	750	1000	2000	3000	4000	5000			
400	X	X	X	X	X	X	X	X	50	67	120
300	X	X	X	X							
200	X	X	X	X							
100	X	X	X	X							

**Table 3.2** – Paramètres machine de la fabrication n°2, utilisés pour l'étude du taux de porosité.

Puissance laser (W)	Vitesse de balayage laser (mm.s <sup>-1</sup> )				e (µm)	θ (°)	h (µm)
	1000	1250	1500	1750			
300			X	X	30	90	120
250	X	X	X	X			
150	X	X	X	X			
100	X	X	X	X			

La morphologie des pores des échantillons de la fabrication n°1 a été caractérisée par analyse d'image sur des images obtenues par microscopie optique (Figure 3.1). L'ensemble des résultats, ainsi qu'un exemple d'analyse d'image est disponible en Annexe I.1. La définition de l'élongation et de la circularité a été précédemment donnée en Equation 2.1 et 2.2 (p48).

90% des pores contenus dans le matériau avec les paramètres P100V250 ont des elongations inférieures à 0.38 et des circularités supérieures à 0.85 (Tableau 3.3). De plus, les observations microscopiques (Figure 3.1) montrent une circularité élevée des pores pour toutes les fabrications réalisées avec des paramètres de fortes densités d'énergie ; c'est-à-dire aux vitesses les plus faibles (< V500). Par ailleurs, une diminution du nombre



**Figure 3.1** – Evolution de la morphologie des pores en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser pour la fabrication n°1.



de pores et une augmentation de la taille des pores sont observées pour ces gammes de densités d'énergies, lorsque la puissance augmente de P100 à P400. Ce phénomène est clairement visible pour la vitesse V250 et dans une moindre mesure pour la vitesse V500.

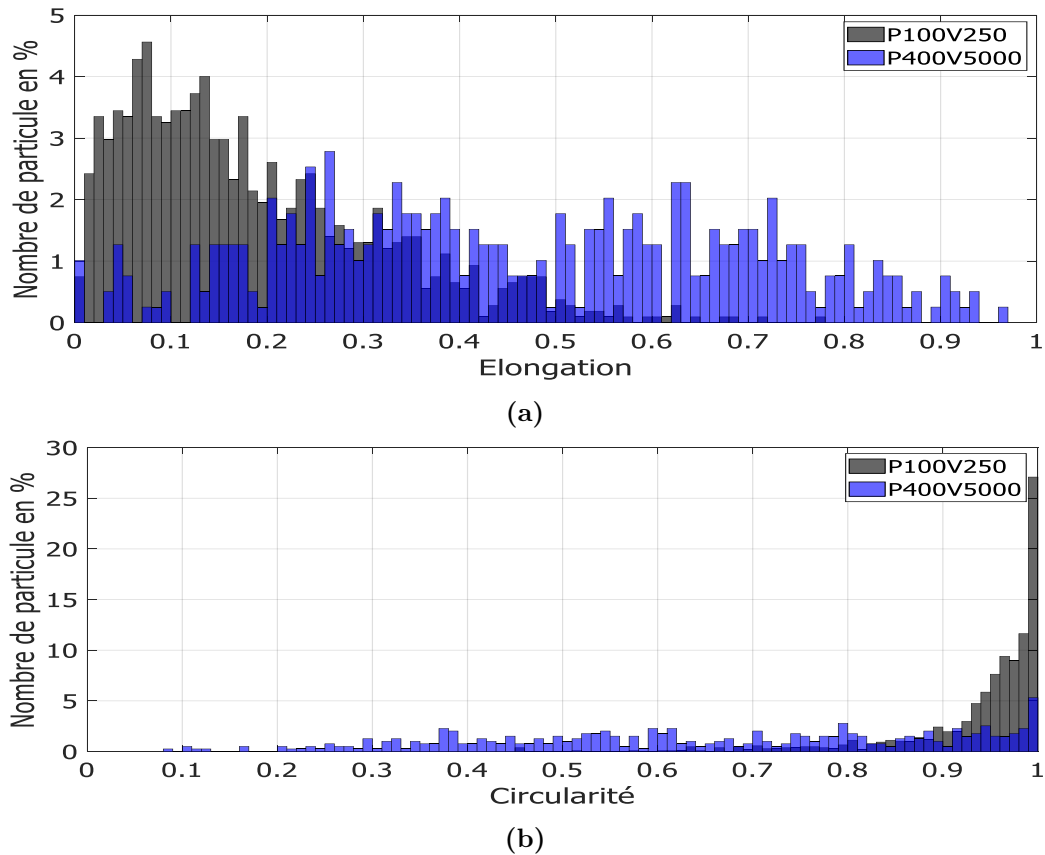
90% des pores contenus dans le matériau avec les paramètres P400V5000 ont des élongations inférieures à 0.77 et des circularités supérieures à 0.34 (Tableau 3.3). De plus, les observations microscopiques (Figure 3.1) montrent une circularité faible des pores pour toutes les fabrications réalisées avec des paramètres de faibles densités d'énergie ; à savoir les vitesses les plus élevées ( $> V2000$ ). Par ailleurs, une évolution de la morphologie des pores de types "ovoïdes" à P400V2000, vers des morphologies diverses à P400V5000 est observée, ainsi qu'une augmentation de la taille et du nombre de pores, lorsque la vitesse augmente (P400V2000  $\rightarrow$  P400V5000).

**Table 3.3** – Etude morphologique des pores aux faibles (P400V5000) et aux hautes densités d'énergie (P100V250) de la fabrication n°1.

N° fabrication	P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	P/V (J.mm <sup>-1</sup> )	Circularité $>$ ( $> 90\%$ particule)	Elongation $<$ ( $>90\%$ particule)
1	100	250	0.4	0.85	0.38
1	400	5000	0.08	0.34	0.77

L'ensemble des images de la Figure 3.1 révèle une évolution de la morphologie des pores, de type circulaire aux densités d'énergie élevées ( $< V500$ ), à des formes diverses aux densités d'énergie faibles ( $> V2000$ ). Les deux types de porosité sont séparés par un plateau/ensemble de paramètres (puissance/vitesse), où le nombre de porosité est quasi-nulle : P300V750, P400V750, P200V1000, P300V1000, P400V1000.

La distribution en nombre des pores en fonction de la circularité et de l'élongation est présentée en Figure 3.2 pour des paramètres machines à faibles et hautes densités d'énergie linéiques (P/V) : 0.08 J.mm<sup>-1</sup> (P400V5000) et 0.4 J.mm<sup>-1</sup> (P100V250). La distribution des pores en fonction de l'élongation (Figure 3.2a) révèle pour le paramètre P100V250 des pores resserrés autour d'une élongation de 0.1, ce qui est très proche de la valeur théorique des pores parfaitement circulaires (0). Le paramètre P400V5000 révèle quant à lui une distribution en nombre des élongations quasi-homogène entre 0 et 1. La distribution des pores en fonction de la circularité (Figure 3.2b) révèle pour le paramètre P100V250 des pores resserrés autour de 0.95, ce qui est très proche de la valeur théorique des pores parfaitement circulaires (1). Le paramètre P400V5000 révèle quant à lui une distribution en nombre des circularités quasi-homogène entre 0 et 1. Une distribution de morphologie resserrée signifie que tous les pores sont de formes similaires, alors qu'une distribution homogène signifie que les pores sont de toutes les formes. Ces résultats ainsi que les images présentées (Figure 3.1 et 3.2) montrent clairement trois tendances morphologiques en fonction de la densité d'énergie linéique avec : des pores très circulaires aux énergies élevées, "sans ou très peu" de pores aux énergies moyennes et avec des pores de toutes formes aux énergies faibles.



**Figure 3.2** – Elongation (a) et circularité (b) des pores contenus dans les échantillons de la fabrication n°1.

### 3.1.2 Discussion & Conclusion sur la morphologie

Ces résultats mettent en évidence que le couple puissance/vitesse laser impacte directement la santé métallurgique du matériau, avec notamment deux mécanismes de formations de porosités distincts. Les porosités circulaires se forment davantage quand les densités d'énergies linéiques sont élevées (vitesses faibles et puissances élevées). Cette grande circularité rappelle le phénomène de formation des "Keyholes" (cf Annexe I.3) souvent observé dans le soudage laser. Il s'agit de la formation de porosités sphériques provoquée par l'évaporation des éléments sous forme de bulles, généralement au centre du micro-bain de liquide ([Lin+2017] [Courtois+2014]), lorsque la densité d'énergie employée est trop importante. De plus, il est rapporté [Rai+2007] que les formes du bain de fusion et des porosités sont principalement dépendantes de la diffusivité thermique et de la tension superficielle (convection Marangoni) du matériau en fusion. Un changement important de la température pourrait fortement modifier les propriétés physiques mentionnées ci-dessus et ainsi modifier la forme des pores. L'augmentation de la puissance pourrait traduire une forte augmentation de la température du bain de fusion et donc une modification de la forme ou de la taille des pores; dans notre cas une augmentation de leurs tailles. L'accroissement de la densité d'énergie linéique apportée au bain de fusion à  $e$  et  $h$  constants, pourrait alors amplifier la quantité de matière évaporée et donc accroître la taille des bulles de gaz formées. Ce type de pores

se situe dans un domaine que nous nommons **domaine de sur-fusion**, caractérisé par un apport d'énergie trop important et des pores très circulaires .

En revanche, une densité d'énergie linéique faible, se traduirait par la non-fusion ou la fusion partielle de la poudre et/ou de la couche précédemment fondue. Il est suggéré que la profondeur du bain de fusion serait inférieure à l'épaisseur de poudre déposée et que le recouvrement inter-couche soit insuffisant pour souder correctement la couche n et la couche n-1. La porosité serait alors générée par le matériau (en particulier la poudre) non/partiellement fondu, ce qui pourrait expliquer les formes aléatoires observées expérimentalement. En effet, Gong & al. [Gong+2014] évoquent que les poudres non fondues capturées à la surface du bain liquide peuvent être à l'origine de pores. Yadroitsev & al. ([Yadroitsev+2007] [Yadroitsev+2010]) présentent un second effet de "Balling" (cf Annexe I.4), qui se forme aux vitesses les plus élevées et génère un cordon de fusion discontinu lorsque la mouillabilité entre le liquide et le substrat est insuffisante. Ces pores de formes variées se situent dans un domaine que nous nommons **domaine de fusion partielle**, caractérisé par un apport d'énergie insuffisant pour fondre la totalité de la poudre et de la couche précédemment déposée.

Ces deux domaines sont séparés par un troisième, caractérisé par un apport d'énergie optimum permettant l'obtention d'un matériau 100% dense, considéré comme une santé métallurgique "acceptable" à l'état brut de fabrication. Ce domaine est appelé **domaine de fusion acceptable**.

### 3.1.3 Mesure du taux de porosité

Le taux de porosité a été mesuré via deux méthodes :

- L'analyse d'image permet de caractériser simultanément la morphologie des pores et de mesurer un taux de porosité surfacique, assimilé à un taux volumique.
- La méthode d'Archimède consiste à "double peser" un échantillon dans l'air et dans un liquide de masse volumique connue, dans notre cas l'eau, pour déterminer sa masse volumique ( $\rho$ ) et estimer sa densité relative ( $D_r$ ) selon le rapport suivant :

$$D_r = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} * 100$$

Le désavantage de ces deux techniques est de ne pas prendre en compte les porosités débouchantes (surestimation des valeurs). Cependant, les valeurs et les intervalles d'erreurs obtenus sur ces deux méthodes se corroborent et peuvent donc être utilisés conjointement pour estimer expérimentalement la densité relative des pièces SLM fabriquées.

L'analyse d'image est une approche expérimentale puissante et pertinente pour déterminer la morphologie et le taux de porosité, mais elle est très chronophage et conditionnée par la qualité et l'agrandissement de l'image. Elle a donc été employée uniquement sur les échantillons, dont la morphologie des pores a aussi été caractérisée. La méthode de la double pesée a été utilisée sur les autres échantillons permettant ainsi un gain de temps non négligeable tout en conservant des mesures fiables. Par la suite, la densité relative,  $D_r$ , est utilisée à la place du taux de porosité pour faciliter la compréhension des résultats ; 100% équivalant à 100% de matière ou à 0% de porosité.

Deux tendances sont constatées, lorsque la puissance laser augmente (Figure 3.3a) :

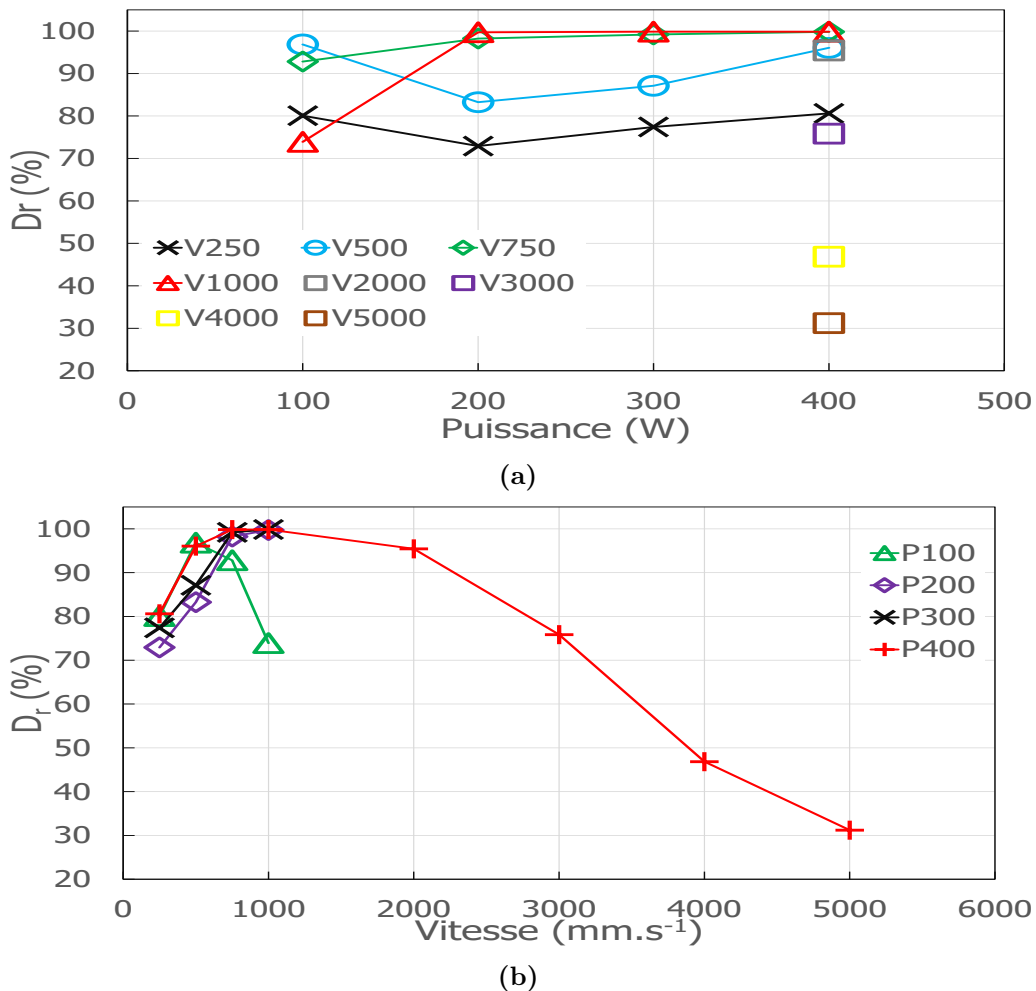
- Pour  $V \leq 500$ , la densité relative diminue, puis augmente. L'incertitude des mesures expérimentales peut laisser penser que la densité relative est constante, mais son évolution étant similaire pour V250 et V500, il est difficile de conclure de manière irréfutable si elle l'est.
- Pour  $V \geq 750$ , la densité relative augmente pour atteindre environ 100% pour une puissance de 200 watts. La limite entre les domaines de fusion partielle et de stabilité, expliqués précédemment, est observable ici. Un phénomène de sur-fusion accompagné par une baisse de la densité est attendu pour les puissances dépassant les 400 watts, mais la limitation de la machine n'a pas permis d'explorer au delà de cette puissance.

L'influence de la puissance est complexe à appréhender, car elle est difficilement dissociable de l'influence de la vitesse de balayage laser. Cependant, les résultats révèlent que l'augmentation de la puissance dans le domaine de la surfusion ( $V \leq 500$ ), peut faire augmenter la densité relative, ce qui est surprenant, car la sur-fusion devrait en principe la faire diminuer par la formation de bulles (évaporation).

Divers auteurs ([Gunenthiram2018], [Morgan+2004], [Meier+2008]) abordent les mécanismes de formation des porosités, liés entre autres, au temps de maintien du micro-bain de fusion à l'état liquide, à son volume fondu, à sa forme ou encore au volume de liquide évaporé. De plus, l'ensemble de ces phénomènes est relié à deux paramètres machines importants que sont la puissance et la vitesse de balayage laser. Or dans notre étude, l'intervalle de paramètre machine est très étendue (P100-P400 et V250-V5000), ce qui doit fortement modifier l'ensemble des paramètres de formation des porosités cités ci-avant. Il faut aussi rappeler que les propriétés physico-chimiques de l'alliage, telles que la tension superficielle, la réactivité avec l'oxygène/carbone/azote (précipitation) ou encore les changements locaux dans la composition chimique à l'état liquide (ou à l'interface liquide/solide), pourraient également influencer les processus de solidification et la forme du micro-bain et in fine la formation des porosités. Les auteurs cités ci-avant font état d'une baisse de la densité relative lorsque la densité d'énergie augmente, mais n'observent pas d'augmentation de la densité relative aux très fortes énergies, comme cela a été constaté dans notre étude.

La cause de ce phénomène est difficile à appréhender et pourrait être comparée au processus de formation des porosités "Keyhole". En effet, la formation de Keyhole est liée à la viscosité importante du liquide (état pâteux au cours de solidification) et à la pression d'expansion générée par la formation de gaz (évaporation) au fond du micro-bain. Cette pression est insuffisante pour contrebalancer la pression de compression exercée par le liquide ce qui empêche le gaz de s'échapper totalement ou partiellement du liquide. Le bilan entre ces deux pressions internes (gaz  $\rightarrow$  liquide) et externes (liquide  $\rightarrow$  gaz) à l'interface des "bulles" déterminerait la dimension des poches de gaz. L'augmentation de la puissance va dans le sens d'une augmentation de la pression gazeuse interne et de l'augmentation de la taille des Keyholes. A l'inverse, la diminution de la puissance diminuerait les dimensions des Keyholes. Dans notre cas, aux très fortes énergies, comme par exemple P400V250, il est raisonnable de considérer que le volume de gaz généré est plus important qu'à P100V250, car la puissance est multipliée par quatre. L'évaporation, l'agitation thermique accrue des atomes et la température du micro-bain en résultant pourraient augmenter la pression interne suffisamment haute pour permettre l'évacuation en continue de la poche de gaz par l'explosion du liquide, à l'instar d'un volcan en éruption, diminuant ainsi la taille du Keyhole et du taux de

porosité final. Il est probable que les intervalles de puissance/vitesse étudiés (< 100 watts) par les auteurs cités soient trop faibles pour créer une sur-fusion et donc le phénomène de Keyhole. Nos observations respectives seraient alors complémentaires et non contradictoires.



**Figure 3.3** – Variation de la densité surfacique relative en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser pour la fabrication n°1.

Il est aussi raisonnable de penser que la température du bain de fusion augmente lorsque la puissance laser augmente. Le volume de solide thermiquement affecté serait alors plus important avec des températures plus élevées. L'augmentation du volume chauffé, combiné à une température plus élevée, pourrait activer des phénomènes de frittage en phase liquide ou solide sur un nombre plus important de sous-couches. La refusion générée par le laser, provoquerait alors un phénomène additionnel de frittage dans la zone thermiquement affectée, permettant ainsi de diminuer la taille des pores créés lors de la fusion.

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage laser révèle que (Figure 3.3b) :

- lorsque la vitesse augmente, la densité relative des paramètres P100 et P400 augmente jusqu'à atteindre un palier de densité s'approchant des 100%, puis

diminue aux vitesses les plus élevées. L'abaissement de la densité relative aux vitesses faibles et aux vitesses élevées est liée respectivement à une sur-fusion (surexposition au laser) et à une fusion partielle (sous-exposition au laser) du micro-bain. Ces deux puissances sont un bon exemple pour décrire l'importance du paramètre temps dans le procédé SLM.

- l'étendue du domaine de vitesse avec une densité relative proche de 100% pour P100 est limitée à la seule vitesse V500. Pour une puissance élevée (P400), ce domaine s'étend sur  $600 \text{ mm.s}^{-1}$ , compris entre des vitesses de 750 et  $\approx 1350 \text{ mm.s}^{-1}$ .
- pour P200 et P300, lorsque la vitesse augmente, la densité relative augmente jusqu'à atteindre un palier s'approchant des 100%. Ces deux puissances confirment la tendance observée sur P100 et P400. Les vitesses de balayage supérieures à  $1000 \text{ mm.s}^{-1}$  n'ont pas été explorées pour ces deux puissances. Cependant, il est raisonnable de penser que leurs densités relatives suivront la même tendance que pour P100 et P400.

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage laser sur la densité relative met clairement en évidence une zone de faible densité pour les vitesses faibles ( $< 500 \text{ mm.s}^{-1}$ , hautes énergies) expliquée par une surexposition au laser, la sur-fusion, suivi d'un palier de stabilité (densité 100%) pour des vitesses moyennes ( $750\text{-}1350 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et d'une chute brusque de la densité aux grandes vitesses ( $> 2000 \text{ mm.s}^{-1}$ , faibles énergies) expliquée par une sous-exposition au laser, la fusion partielle.

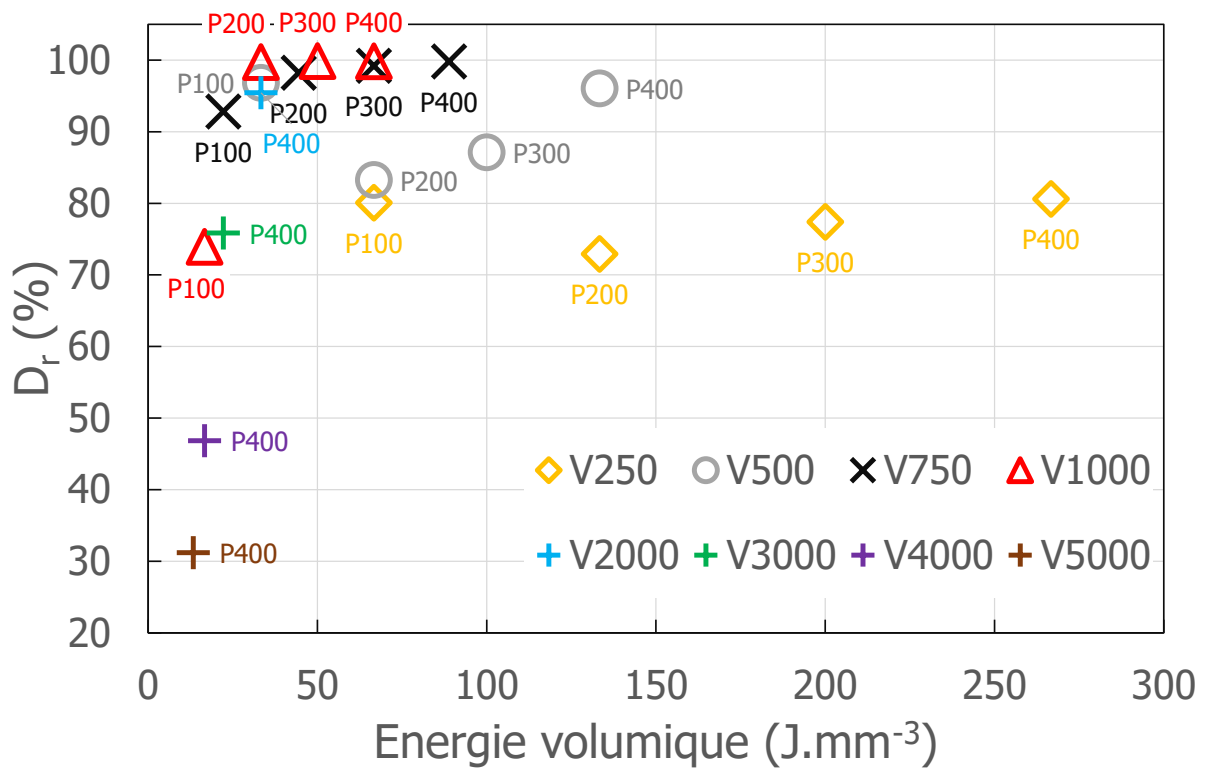
Le résultat de la normalisation des paramètres machines (P,V,e,h) par l'équation de la densité d'énergie volumique proposée par [Meier+2008] (cf Chapitre 1.4.7) est présenté en Figure 3.4a :

- pour  $P \leq 200 \text{ W}$ , quel que soit la vitesse de balayage laser, la densité relative est inférieure à 96.8% (P100V500), à l'exception des deux conditions suivantes : P200V1000 (99.7%) et P200V750 (98.2%).
- pour  $200 \text{ W} \leq P \leq 400 \text{ W}$ , la densité relative est supérieure à 95.4% (P400V2000) pour des vitesses comprises entre 750 et  $2000 \text{ mm.s}^{-1}$ . Pour des vitesses inférieures à  $500 \text{ mm.s}^{-1}$ , la densité relative peut fortement baisser en dessous des 73% (P200V250).
- pour  $V \geq 2000 \text{ mm.s}^{-1}$ , la densité relative diminue drastiquement jusqu'à 31% pour la vitesse la plus élevée (P400V5000).

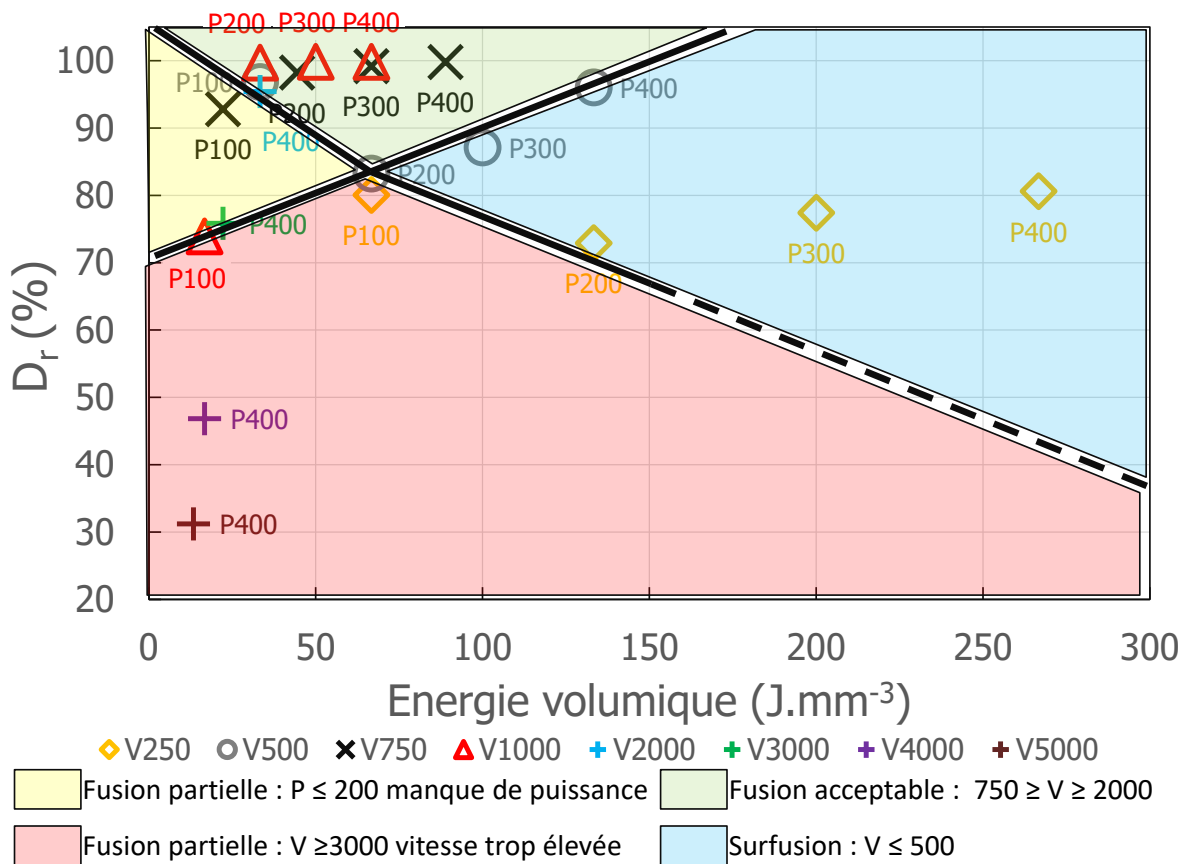
La normalisation des paramètres machines met en évidence les trois domaines de fusion cités précédemment et permet de les classer avec un terme énergétique de la manière suivante (Figure 3.4b) :

- Fusion partielle (P100V500) :  $0 \text{ J.mm}^{-3} \leq F_p \leq 33 \text{ J.mm}^{-3}$
- Fusion acceptable (P400V750) :  $33 \text{ J.mm}^{-3} \leq F_a \leq 88 \text{ J.mm}^{-3}$
- Sur-fusion (P400V750) :  $88 \text{ J.mm}^{-3} \leq S_f \leq \text{non déterminable}$

Des auteurs ([Walker+2016], [Moghaddam+2019]) ont déterminé respectivement des densités d'énergies volumiques optimales de  $55.5 \text{ J.mm}^{-3}$  et  $83 \text{ J.mm}^{-3}$ , qui sont



(a)



(b)

**Figure 3.4** – Densité relative en fonction de l'énergie volumique pour la fabrication n°1 ( $e_{50} \mu m$ ).

comprises dans l'intervalle de fusion "acceptable" évoqué ci-dessus. Les auteurs évoquent/déterminent généralement un paramètre optimum unique pour une fabrication acceptable. L'ensemble des résultats présentés dans cette étude montre qu'il convient plutôt d'évoquer et de rechercher un domaine optimal, constitué de plusieurs jeux de paramètres et non d'un unique.

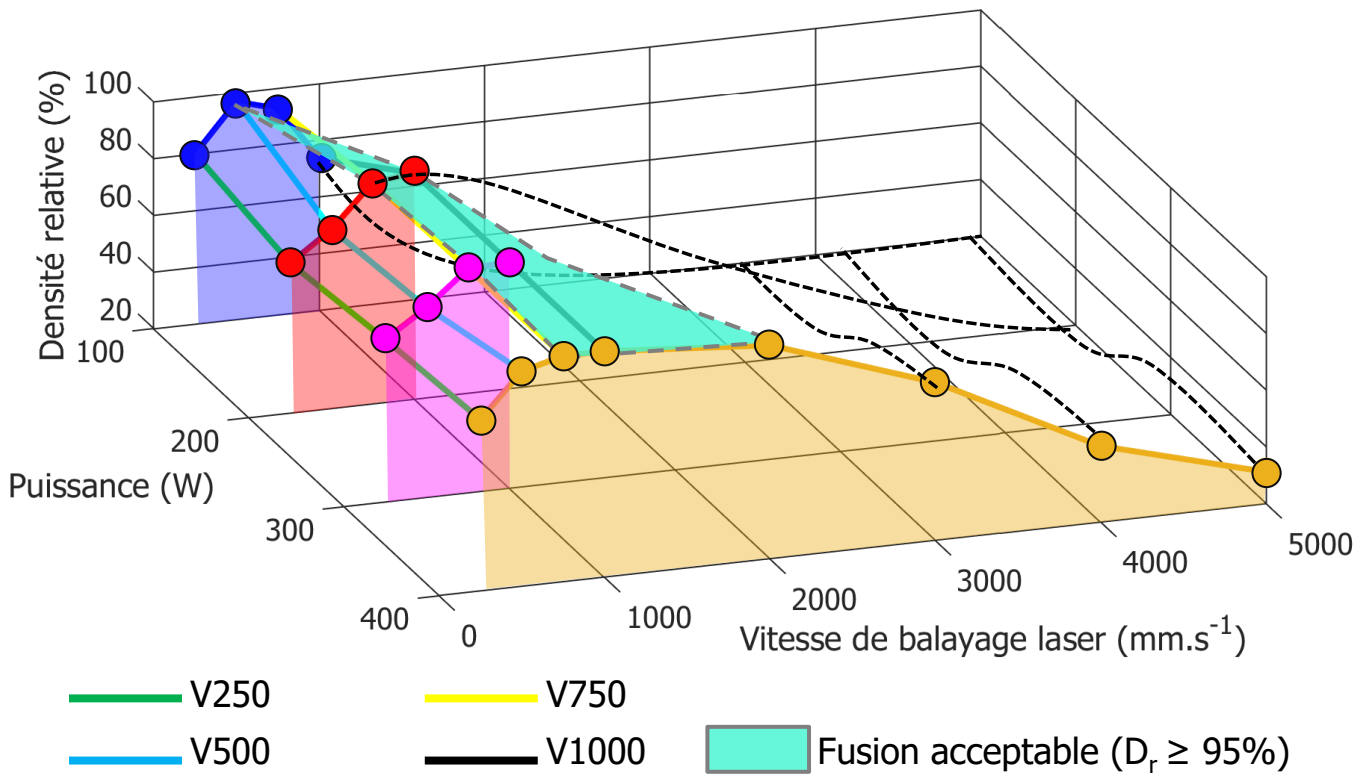
Cependant, les paramètres P100V250, P200V500, P300V750 et P400V1000 ont tous une densité d'énergie volumique de  $66.66 \text{ J.mm}^{-3}$ , qui est comprise dans l'intervalle de fusion acceptable et présente des valeurs de densités relatives respectives de 80.07%, 83.25%, 99.20% à 99.84%. Seules les conditions P300V750 et P400V1000 correspondent au domaine acceptable avec une densité relative avoisinant les 100%. Ce résultat met en évidence que seul le terme énergétique n'est pas suffisant pour décrire cet intervalle optimal. Toutes les densités relatives inférieures à 85%, correspondent à une vitesse inférieure à  $500 \text{ mm.s}^{-1}$ . La vitesse semble donc être un facteur très critique dans la bonne fusion et fabrication du matériau SLM. Il est possible de transposer la vitesse de balayage en un temps d'exposition, durant lequel la poudre et le future micro-bain seront irradiés par le faisceau laser. Une faible vitesse correspondant à un temps d'exposition long et une vitesse élevée à un temps court. Un temps long ira dans le sens d'une surexposition/sur-fusion et d'une dégradation de la densité du matériau. Il est possible de penser qu'il existe un temps d'exposition maximum ou une vitesse de balayage laser minimum, au-delà de laquelle une fusion aboutissant à une santé métallurgique acceptable serait impossible. Dans notre étude, cette vitesse minimum se situe entre  $500$  et  $750 \text{ mm.s}^{-1}$  pour une épaisseur de couche de  $50 \mu\text{m}$ .

Une meilleure compréhension/visualisation des résultats peut être obtenue avec un diagramme à 3 dimensions : Puissance, Vitesse, Densité relative. La Figure 3.5 présente l'ensemble des résultats obtenus pour une épaisseur de couche déposée de  $50 \mu\text{m}$  (Figure 3.5a) et de  $30 \mu\text{m}$  (Figure 3.5b), ainsi que des données extraites de la littérature pour l'épaisseur de  $30 \mu\text{m}$  ([Walker+2016]).

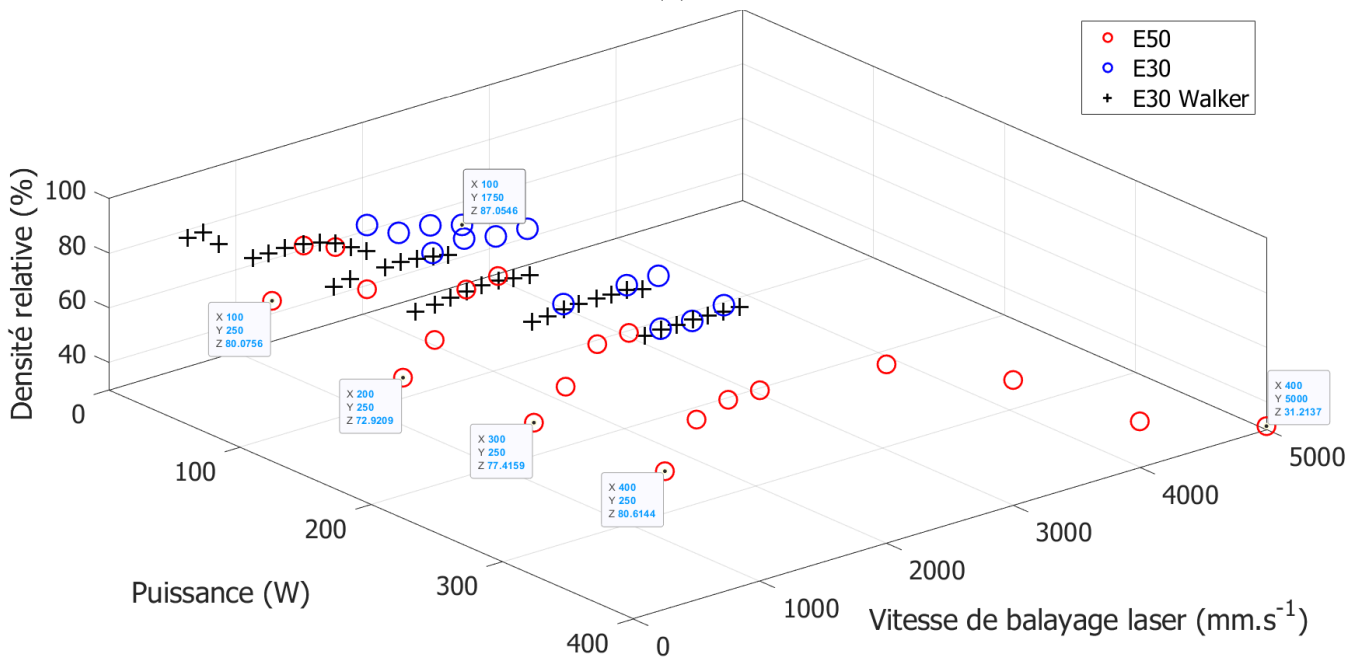
Une zone turquoise (Figure 3.5a) représentant le domaine de fusion acceptable a été tracée sur les résultats à  $50 \mu\text{m}$  pour une densité relative supérieure à 95%. La diminution de la puissance diminue l'intervalle de vitesse où la fusion est acceptable, jusqu'à obtenir un point unique (intervalle très restreint) pour une puissance de 100 watts et une vitesse de  $500 \text{ mm.s}^{-1}$ . Toutefois, déterminer cet intervalle de vitesse avec une grande précision devient délicat pour les vitesses de balayages faibles ( $< 750 \text{ mm.s}^{-1}$ ), car la densité relative se détériore rapidement. En revanche pour les vitesses élevées ( $> 1500 \text{ mm.s}^{-1}$ ), celui-ci est "facile" à identifier, car la densité relative diminue progressivement.

Nos résultats pour une épaisseur de  $30 \mu\text{m}$  corroborent majoritairement avec les données issues de la littérature (Figure 3.5b). Une différence importante est cependant constatée pour la puissance P100, en particulier pour la condition P100V1000, avec deux densités de 88% selon [Walker+2016] et de 98% d'après ce travail. La littérature se différencie de nos résultats par : sa machine (Phenix-PXM SLM-Phenix Systems/SLM 125HL-SLM Solutions), sa taille de poudres ( $25\text{-}75/15\text{-}45 \mu\text{m}$ ) et son diamètre de spot laser ( $80/85\text{-}100 \mu\text{m}$ ). Il est connu que l'absorbance est une propriété extrinsèque du matériau, qui varie notamment en fonction de la granulométrie, de la morphologie ou encore de l'état d'oxydation de la poudre. En effet, la diminution de la taille de la poudre est proportionnelle à l'augmentation de sa surface spécifique et donc à l'augmentation de la surface irradiée par le faisceau laser par rapport à une taille de poudre plus importante; une poudre de petite taille à une absorbance plus élevée.





(a)



(b)

**Figure 3.5** – Diagramme 3D : Puissance, Vitesse, Densité relative pour des épaisseurs de couche de (a-b) 50  $\mu\text{m}$  et (b) 30  $\mu\text{m}$ .

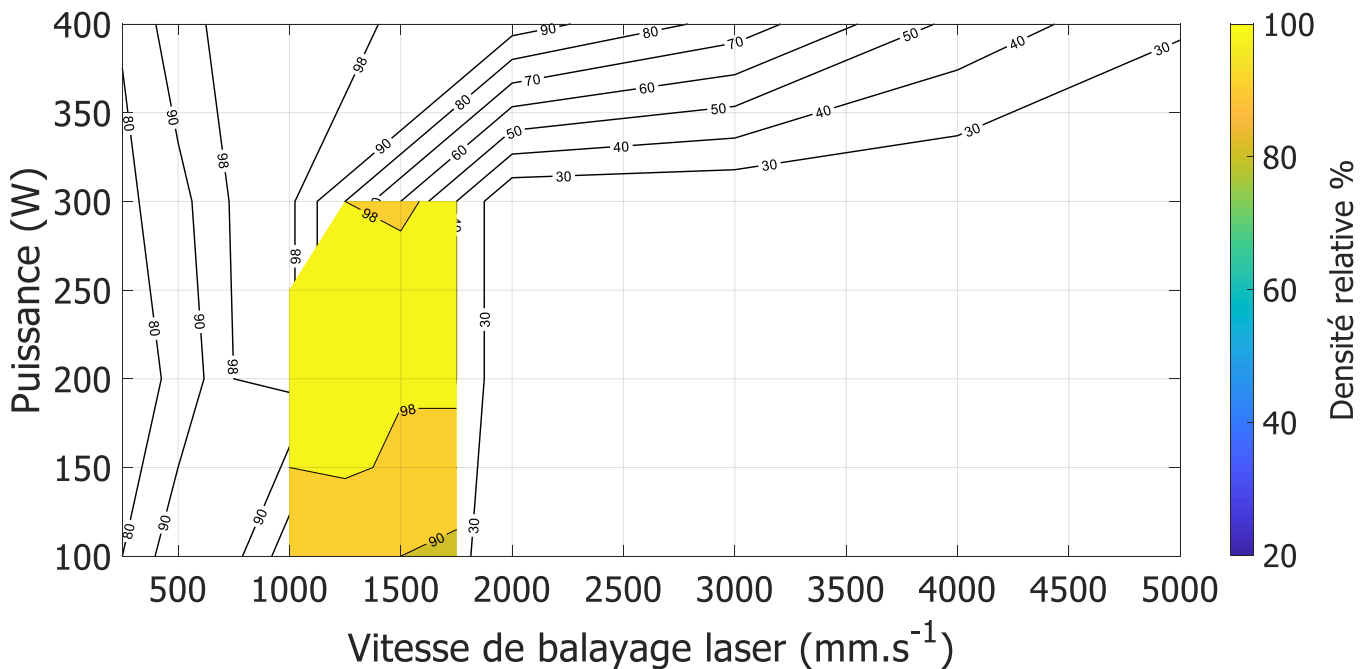
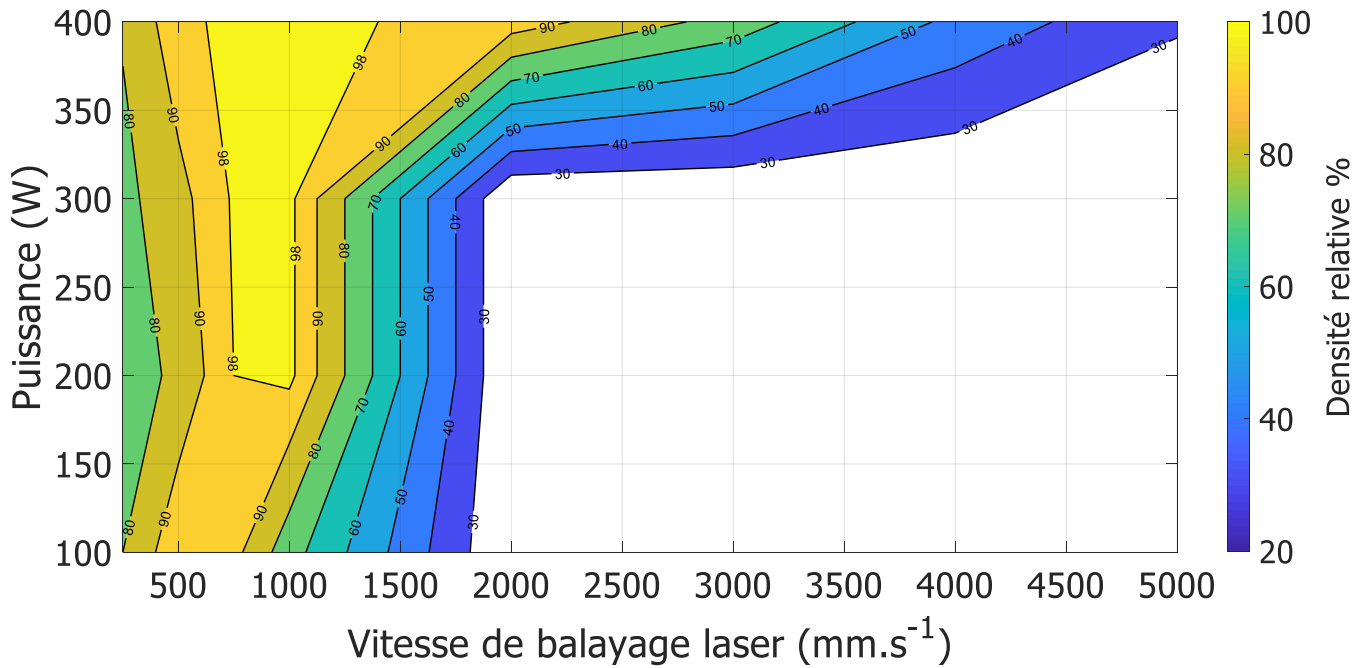
Une poudre fine aurait donc théoriquement besoin d'une densité d'énergie moindre pour fondre, car elle absorbe davantage d'énergie à densité d'énergie égale. La poudre utilisée dans cette étude ( $\varnothing$  30  $\mu\text{m}$ ) devrait donc fondre plus "rapidement/facilement", que celle employée dans Walker & al. [Walker+2016] ( $\varnothing$  50  $\mu\text{m}$ ).

En effet, la condition P100V1000 de notre étude a une densité relative supérieure à celle obtenue par Walker & al. Une valeur d'absorbance de la poudre de Walker & al. permettrait de confirmer que la différence constatée entre les deux études est liée à la granulométrie/absorbance des poudres. Par conséquent, la taille des poudres impacte de manière non négligeable la densité relative du matériau fabriqué. A posteriori, il serait judicieux d'investiguer les rapports entre les absorbances, les tailles de poudre et peut-être les longueurs d'onde des lasers utilisés et de les rapprocher de la densité d'énergie volumique, qui est actuellement utilisée pour normaliser les paramètres machines, afin d'aboutir "empiriquement" à une normalisation des paramètres procédés en prenant en compte les spécificités de la poudre. La différence de densité relative entre les travaux de Walker & al. et nos travaux n'est pas observée pour des puissances plus élevées ( $> 100$  watts). Toutefois, l'absence de fabrication pour des vitesses supérieures à 1750  $\text{mm.s}^{-1}$  empêche de faire une conclusion. Cependant, il a été démontré que l'étendue du domaine de fusion acceptable est très étroite pour P100 (point unique) et donc que le bain de fusion doit être instable en oscillant entre la sur-fusion et la fusion partielle. Ce point (P100) semble donc être très particulier, mais il n'a pas été davantage étudié.

La taille et la forme du spot laser conditionnent l'énergie apportée et donc la formation du micro-bain de fusion. La machine de Walker & al. dispose d'un spot laser de diamètre de 80  $\mu\text{m}$  et la taille moyenne de ses poudres est de 50  $\mu\text{m}$ , soit un rapport de taille de 1.6 pour 1 et un rapport de surface de 2,56. Ces rapports sont respectivement de 3 et 9.5 dans nos travaux (spot 85-100  $\mu\text{m}$  et poudre 15-45  $\mu\text{m}$ ). Le nombre de poudres irradiées peut être considéré comme le nombre de gouttelettes qui se formeront au moment du changement d'état solide/liquide et qui coalesceront pour former le futur bain de fusion, avec la fusion d'une partie des sous-couches déjà déposées. La coalescence des gouttelettes est un phénomène détaillé dans la littérature, qui mène à l'accroissement de la densification du matériau. Il s'agit d'un processus dépendant du temps, du rayon de la poudre considéré sphérique, de la tension superficielle et de la viscosité du matériau, ainsi que de la disposition des poudres entre elles ([Defauchy2013], [Mackenzie+1949], [Nandy+2021]). Une taille de poudre différente changerait donc la coalescence des gouttelettes et in fine la densification du matériau. De plus, pour une puissance donnée si le diamètre de spot laser est modifié, la densité d'énergie surfacique réelle transmise est différente. Or ce paramètre n'est pas pris en compte dans l'équation normalisée de la densité d'énergie volumique, alors qu'il impacte la fusion du micro-bain.

Des courbes à isodensité, extraites du diagramme 3D, sont présentées pour des épaisseurs de poudre de 50  $\mu\text{m}$  (Figure 3.6a) et de 30  $\mu\text{m}$  (Figure 3.6b). L'intervalle de fusion acceptable est décrit par une zone jaune, dont la densité relative est supérieure à 98%. Lorsque l'épaisseur de mise en couche diminue, l'intervalle de la vitesse acceptable se déplace vers des valeurs plus élevées ( $\geq 1750$   $\text{mm.s}^{-1}$ ) et son étendue s'élargit. L'intervalle de la puissance acceptable se déplace quant à lui, vers des valeurs  $\geq 150$  W et il semble que son étendue se restreint. Ce déplacement vers les hautes vitesses et les puissances plus faibles pourrait être expliqué par l'équation de la densité d'énergie volumique. Le hatching étant constant, la conservation de la densité d'énergie acceptable ne peut se faire que par l'ajustement du couple puissance/vitesse/épaisseur. En effet, il

semble logique que si la puissance reste constante et que l'épaisseur diminue alors la vitesse de balayage doit augmenter.



**Figure 3.6** – Courbe d'isodensité de la densité relative pour des épaisseurs de poudre de (a) 50 µm et (b) 30 µm. Les isodensités à 50 µm sont insérées en arrière plan des résultats à 30 µm.

L'augmentation de l'intervalle de fusion acceptable des couples puissance/vitesse apporte de la souplesse au contrôle du procédé, de par une variabilité plus faible de la santé métallurgique. D'un point de vue industriel, il permettrait d'obtenir une meilleure répétabilité dans la fabrication des pièces. En termes de rentabilité industrielle, diminuer l'épaisseur de poudre augmentera le temps de la fabrication de la pièce désirée, si la vitesse de balayage reste inchangée. Toutefois, étant donné que pour une puissance de laser sélectionnée, la même santé métallurgique et la même densité relative peuvent être obtenues dans un intervalle donné de vitesse de balayage laser plus large, alors le temps de fabrication peut être contrôlé, voir diminué en augmentant la vitesse de la fabrication. Par exemple, pour des épaisseurs de poudres de 50  $\mu\text{m}$  et de 30  $\mu\text{m}$  et pour une densité relative recherchée supérieure à 98%, les vitesses optimales sont de 750 et 1500  $\text{mm.s}^{-1}$ , d'après la Figure 3.6. Le rapport de ces deux épaisseurs est d'environ 1.66 (50/30) et celui des vitesses est de 2 (1500/750). Il est nécessaire d'étaler et de fondre 1.66 fois plus de couches de poudres pour une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ , mais la vitesse de balayage y est 2 fois plus rapide. La vitesse pourrait amener un gain de temps global de lasage d'environ 20.5% ( $2/1.66 \approx 1.2$ ). Cependant, ce temps "gagné" est à mettre en relief avec le temps supplémentaire nécessaire à l'étalement des poudres, qui peut représenter une part importante du temps total de la fabrication. Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer le gain ou la perte de temps sur le temps total de la fabrication.

La diminution de l'épaisseur de poudre à déposer peut donc être "récompensée" par l'augmentation de la vitesse de balayage et constituer ainsi une voie alternative pour augmenter la productivité, notamment dans le cas des machines possédant des sources lasers à faible puissance.

### 3.1.4 Conclusion sur la porosité

Il a été démontré que le domaine de fusion acceptable du matériau est possible sur un "intervalle" ou une "fenêtre" de paramètres de puissance et de vitesse de balayage laser et non pas sur un couple unique. Une densité d'énergie volumique a été identifiée pour obtenir une densité relative supérieure à 98% ( $33\text{-}88 \text{ J.mm}^{-3}$ ). Des couples de puissances/vitesses reportés par la littérature sont en accord avec l'intervalle de fusion déterminé dans ce travail. Il a été mis en évidence que le paramètre énergétique peut parfois aboutir à des couples puissances/vitesses donnant des densités relatives faibles (< 81%). Un second terme lié à la vitesse de balayage, le temps d'exposition au laser, a été ajouté pour compléter l'approche du terme énergétique. Une vitesse minimum comprise entre 500 et 750  $\text{mm.s}^{-1}$  est nécessaire pour rester dans le domaine de fabrication acceptable quel que soit la puissance laser.

La comparaison entre nos résultats et ceux de la littérature, pour une épaisseur de poudre déposée constante, semble montrer que des poudres plus fines permettraient d'étendre l'intervalle de fusion acceptable et ainsi d'améliorer le contrôle de procédé et la répétabilité des pièces fabriquées du point de vue de la santé métallurgique. Les résultats ont révélé un déplacement et un élargissement de l'intervalle de fusion acceptable avec une densité relative supérieur à 98% vers des vitesses plus élevées, lorsque l'épaisseur de poudre diminue de 50  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$ .

Une estimation simplifiée du temps de fabrication a été faite et semble montrer que la diminution de l'épaisseur de la mise en couche de poudre, associée à l'augmentation de

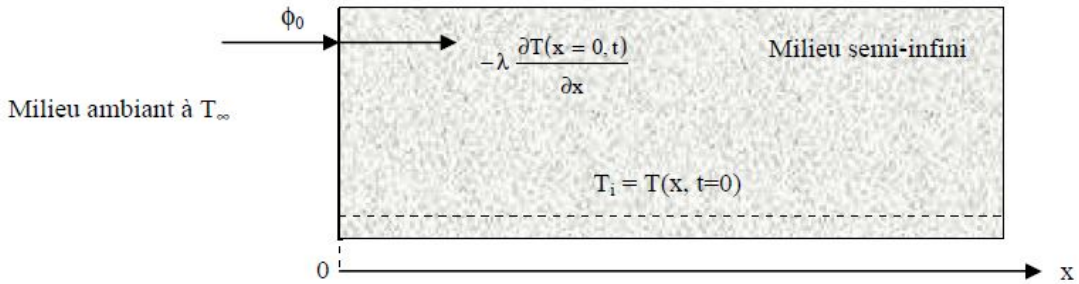
## Influence puissance/vitesse de balayage laser sur la santé métallurgique/microstructure

la vitesse de balayage, pourrait le diminuer fortement. Cependant, le temps d'étalement de la poudre n'a pas été pris en compte, or il est parfois non négligeable sur le temps total de fabrication.

### 3.1.5 Estimation de la vitesse maximale de balayage laser pour obtenir un matériau de densité maximum

#### 3.1.5.1 Estimation de la profondeur du bain de fusion

L'estimation de la profondeur du bain de fusion a été calculée en utilisant le modèle d'un flux de chaleur (laser) imposé à la surface d'un milieu solide semi-infini, selon la condition de Neumann (Figure 3.7). Ce modèle permet de calculer la température pour un temps et une profondeur donnés. Les conditions aux limites suivantes (Equation 3.1) et la méthode de la "transformée intégrale de Laplace sur le temps et inversion par les tables" permet d'écrire une expression analytique de l'équation de la chaleur présentée en Equation 3.2, 3.3 et 3.4 [Jannot+2014]. Les grandeurs suivantes sont utilisées :  $T$  (température, K),  $x$  (profondeur, m),  $T_i$  (température initiale, K),  $t$  (temps d'exposition, s),  $\lambda$  (conductivité thermique,  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\phi_0$  (flux de chaleur,  $\text{W.m}^{-2}$ ),  $P$  (Puissance laser, W),  $S$  (surface irradiée,  $\text{m}^2$ ),  $a$  (diffusivité thermique,  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\rho$  (masse volumique,  $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $C_p$  (capacité thermique,  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $\pi$  (pi). Le flux de chaleur est corrigé par un facteur d'absorbance de la poudre,  $A$ , pour une longueur d'onde de 1074 nm (laser), afin de faire correspondre davantage le modèle et les phénomènes physiques ayant lieu dans le bain de fusion (Equation 3.5)



**Figure 3.7** – Schéma d'un milieu semi-infini avec flux surfacique imposé [Jannot+2014].

$$\begin{cases} T(x, 0) = T_i \\ T(\infty, t) = T_i \\ -\lambda \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = \phi_0 \end{cases} \quad (3.1)$$

$$\phi_0 = \frac{P}{S} ; a = \frac{\lambda}{\rho C_p} ; u = \left( \frac{x}{2\sqrt{at}} \right) \quad (3.2)$$

$$ierfc(u) = \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} * e^{-u^2} \right] - u[1 - erf(u)] \quad (3.3)$$

$$T(x, t) = 2 \frac{\phi_0}{\lambda} \sqrt{at} * ierfc \left( \frac{x}{2\sqrt{at}} \right) + T_i \quad (3.4)$$

$$T(x, t) = 2 \frac{(\phi_0 * \mathbf{A})}{\lambda} \sqrt{at} * ierfc \left( \frac{x}{2\sqrt{at}} \right) + T_i \quad (3.5)$$

Ce modèle est valide pour un matériau solide, or il est recherché ici la profondeur d'un bain de fusion liquide. Pour estimer cette profondeur, la température de fusion du NiTi (1583 K) est utilisée pour délimiter un isotherme équivalent à l'interface liquide/solide.

La conductivité thermique est calculée selon la relation apportée par [Zanotti+2010] (Equation 3.6) et confirmée par [Delobelle2012] pour une température égale à  $T = 1583$  K.

$$\lambda = 0.0136 * T + 7.4997 \quad (3.6)$$

La valeur de la capacité thermique est plus difficile à obtenir. Zanotti et al. [Zanotti+2010] ont mesuré une valeur de  $498 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante et l'ont étendue jusqu'à 1400 K via l'équation 3.7. Delobelle & al. [Delobelle2012] ont mesuré une valeur de  $520 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  constante entre la température ambiante et 400K. Ces deux auteurs sont en accord sur la valeur de la capacité thermique à température ambiante, mais sont en désaccord sur son évolution en température. Une étude de la sensibilité de la profondeur du bain de fusion à la capacité thermique a été menée dans notre travail en prenant en compte les deux valeurs extrêmes reportées par la littérature, 480.85 et  $572.19 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivement les valeurs à 0 et 1583 K, d'après l'équation 3.7.

$$Cp = 0.0577 * T + 480.85 \quad (3.7)$$

La masse volumique,  $\rho$ , est considérée constante en fonction de la température et égale à  $6450 \text{ kg.m}^{-3}$ .

La température initiale,  $T_i$ , est fixée à 298 K.

La surface, S, est calculée en considérant un spot laser circulaire de diamètre  $D_1=85 \mu\text{m}$  ou de  $D_2=100 \mu\text{m}$ . Ces deux valeurs sont issues du constructeur de la machine.

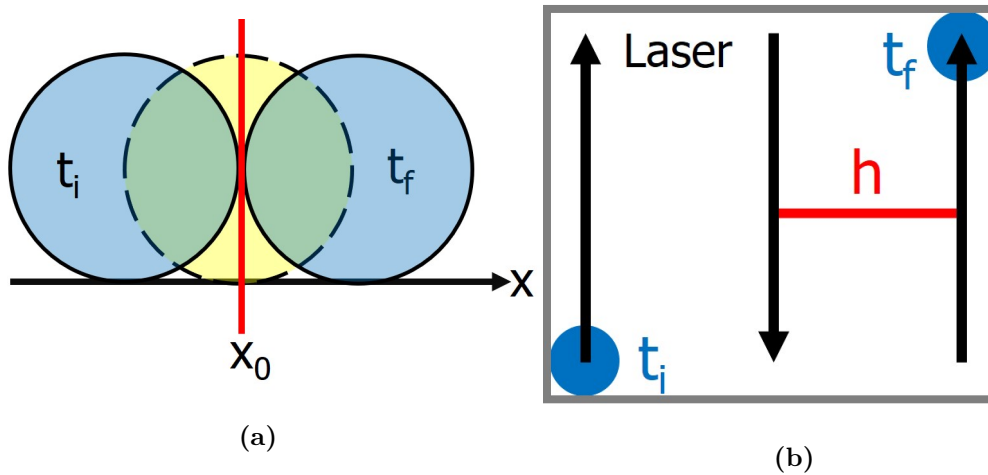
Le flux de chaleur,  $\phi_0$ , est considéré constant sur la totalité de la surface du spot laser. Quatre puissances sont considérées dans les calculs (100-200-300-400 W).

L'absorbance de la poudre, A, est de 0.7657 (cf Chapitre 2.1.5, Figure 2.5).

Le temps d'exposition au laser, t, est calculé selon deux méthodes. La première méthode dite du "Diamètre", prend en compte le temps nécessaire pour que le spot du laser se déplace d'une distance égale à son diamètre (Figure 3.8a). La seconde méthode dite de la "Surface" consiste à calculer le rapport entre le temps nécessaire pour fondre une surface égale à la surface du spot laser et le temps nécessaire pour fondre la totalité de la surface d'une couche de poudre (Figure 3.8b). Cette surface totale est prise égale à la surface des échantillons fabriqués. Cette deuxième méthode permet d'incorporer la distance du hatching dans le calcul du temps d'exposition.

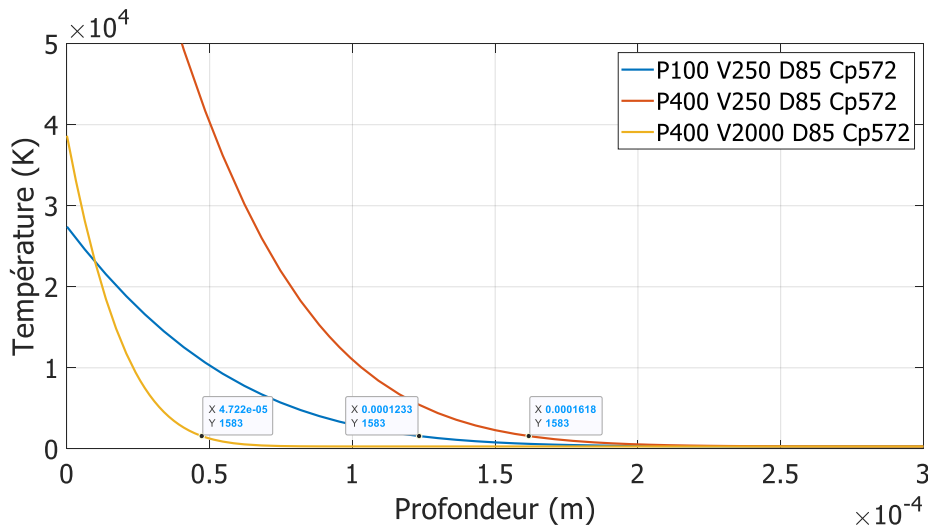
Le couple flux de chaleur et temps d'exposition reflète l'effet de la puissance laser et de la vitesse de balayage laser sur la fusion de la poudre.

Dans un premier temps, l'évolution de la température en fonction de la profondeur est calculée pour différents temps d'expositions et différents flux de chaleurs. Une courbe correspondant à un couple donné de vitesse/puissance laser est tracée, afin de pouvoir extraire la profondeur du micro-bain de fusion, lorsque la température de fusion du NiTi (1583 K) est atteinte. Trois exemples, selon la méthode du diamètre, sont donnés



**Figure 3.8** – Méthode (a) du "Diamètre" et (b) de la "Surface" employée pour déterminer le temps d'exposition au laser entre le temps initial ( $t_i$ ) et le temps final ( $t_f$ ).

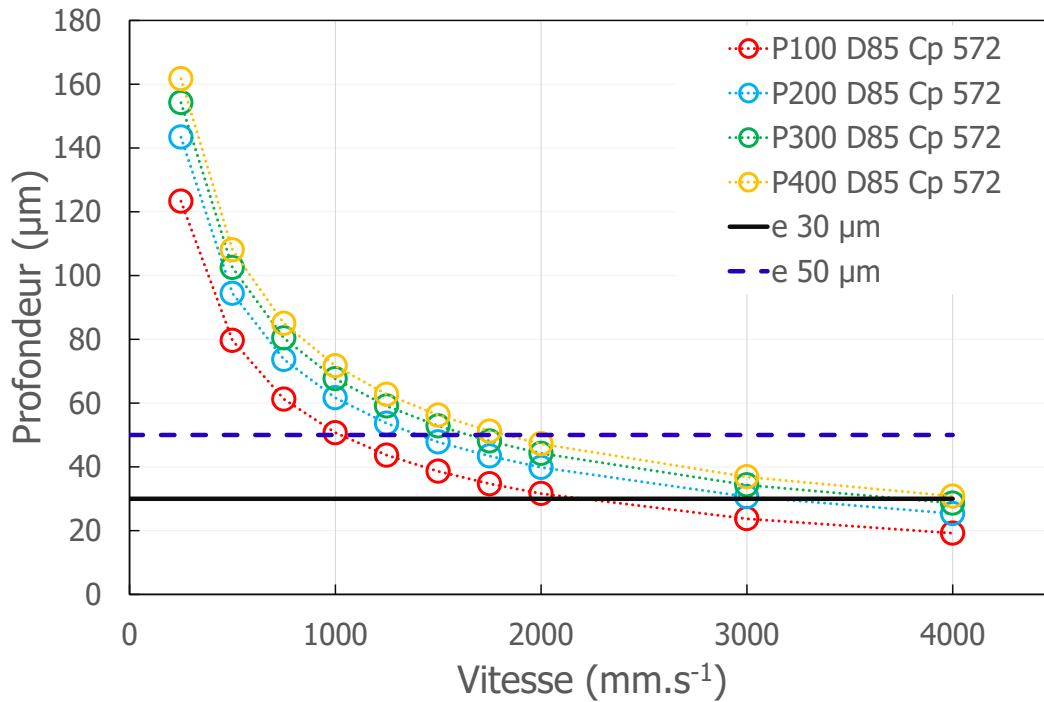
en Figure 3.9. La vitesse indiquée est représentative du temps d'exposition utilisé dans le modèle. Les étiquettes de données insérées sur la Figure 3.9 correspondent à la profondeur du micro-bain de fusion pour une température proche de 1583K. L'extrême surface ( $0.1e^{-4}$  m) qui est "en contact" avec le laser présente des températures très élevées dépassant les 50 000 K. Ces hautes températures sont expliquées par la nature du modèle qui ne prend pas en compte le changement d'état solide/liquide (pas d'enthalpie de transformation). L'énergie est "mathématiquement" utilisée pour élever la température du matériau, alors qu'elle devrait être employée pour le changement d'état.



**Figure 3.9** – Exemple de courbes de variation de la température en fonction de la profondeur selon le modèle du milieu semi-infini avec un flux surfacique imposé, d'après la méthode du "Diamètre". P : Puissance, V : Vitesse, D : Diamètre, Cp : Capacité thermique.



Dans un second temps, les profondeurs atteignant la température de fusion sont extraites et tracées en fonction de la vitesse de balayage laser pour chacune des puissances étudiées (Figure 3.10). Des courbes de tendances de type puissance sont tracées,  $y = aX^b$ , pour récupérer les vitesses correspondantes aux épaisseurs de poudre déposées de 50  $\mu\text{m}$  et de 30  $\mu\text{m}$ . Ces vitesses sont appelées "**vitesses maximales**" et assurent la jonction (soudure) de deux couches successives. Les courbes de tendances sont disponibles en Annexe J.1.



**Figure 3.10** – Exemple de courbes Profondeur/Vitesse issues de l'extraction de données depuis les courbes Température/Profondeur selon la méthode du "diamètre". P : Puissance, V : Vitesse, D : Diamètre, e : épaisseur, Cp : Capacité thermique.

Finalement, les vitesses "maximales" sont tracées en fonction de la puissance pour obtenir un couple de paramètre machine (puissance/vitesse) permettant de fusionner un matériau dense (Figure 3.11 et 3.13).

### 3.1.5.2 Résultats & Discussions

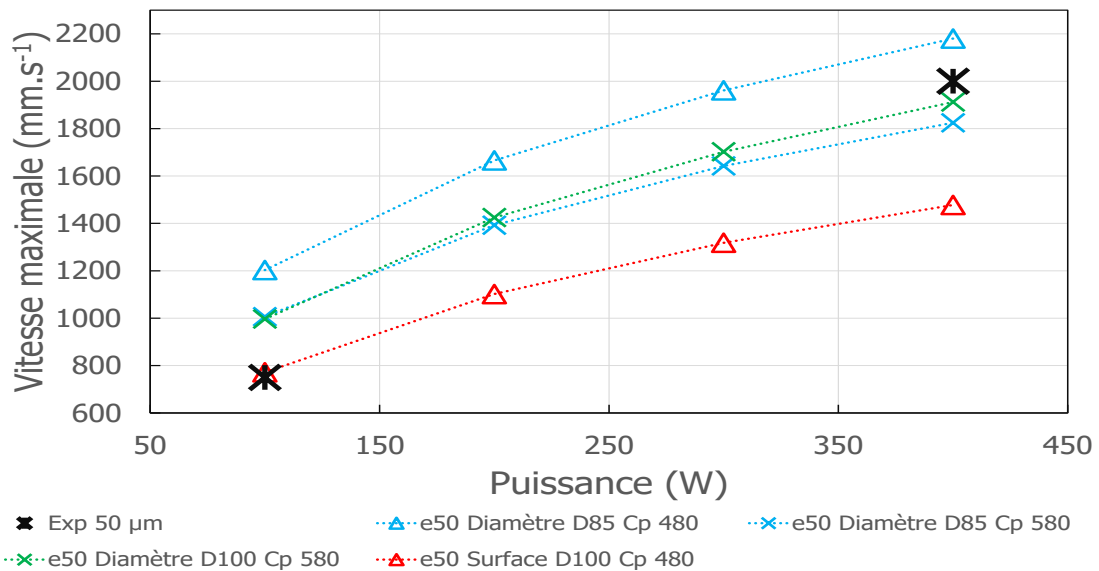
Les différents paramètres du modèle : la capacité thermique ( $480/572 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), le diamètre du spot laser ( $85/100 \mu\text{m}$ ), le temps d'exposition (méthode "Diamètre"/"Surface") et l'épaisseur de couche ( $30/50 \mu\text{m}$ ) ont donné lieu à de nombreux résultats exposés en Annexe J.2. Les résultats les plus probants sont présentés en Figure 3.11 et 3.13. Les astérisques noirs représentent les points expérimentaux, lorsque le domaine de fusion partielle débute. Ils sont estimés d'après les mesures de densité relative ( $>95\%$ ) et les micrographies associées. Les points expérimentaux à 50  $\mu\text{m}$  (Figure 3.11) sont une approximation d'après les images P100V750 et P400V2000 vues en Figure 3.1. De même, les points correspondant à 30  $\mu\text{m}$  représentent les conditions P100V1250 et P150V1750 (Figure 3.13).

Les quatre paramètres apportant les meilleures corrélations entre l'expérimental et le modèle pour une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  sont reportés en Tableau 3.4 et tracés en Figure 3.11.

**Table 3.4** – Paramètres du modèle donnant les meilleures corrélations entre l'expérimental et la modélisation pour une épaisseur de couche de 50  $\mu\text{m}$ .

Méthode	Diamètre spot ( $\mu\text{m}$ )	Cp ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Diamètre	85	480	50
Diamètre	85	572	50
Diamètre	100	572	50
Surface	100	480	50

Il apparaît que la méthode du diamètre avec un spot laser de 85  $\mu\text{m}$  et une capacité thermique de 480  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  surestime fortement la vitesse minimum à 100 watts et dans une moindre mesure à 400 watts. Les méthodes du diamètre pour des spots lasers de 85 et 100  $\mu\text{m}$  et une capacité thermique de 572  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  surestiment la vitesse minimum à 100 watts, mais la sous-estiment à 400 watts. La méthode de la surface avec un spot laser de 100  $\mu\text{m}$  et une capacité thermique de 480  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  corrèle très fortement avec l'expérimental pour une puissance de 100 watts, mais sous-estime fortement la vitesse à 400 watts. Cependant, en considérant les micrographies apportées précédemment (Figure 3.1), le changement de domaine de fusion, d'acceptable à partielle, intervient entre 750 et 1000  $\text{mm.s}^{-1}$  pour une puissance de 100 watts et en dessous des 2000  $\text{mm.s}^{-1}$  pour une puissance de 400 watts. Les points calculés sont donc situés dans l'incertitude des points expérimentaux.

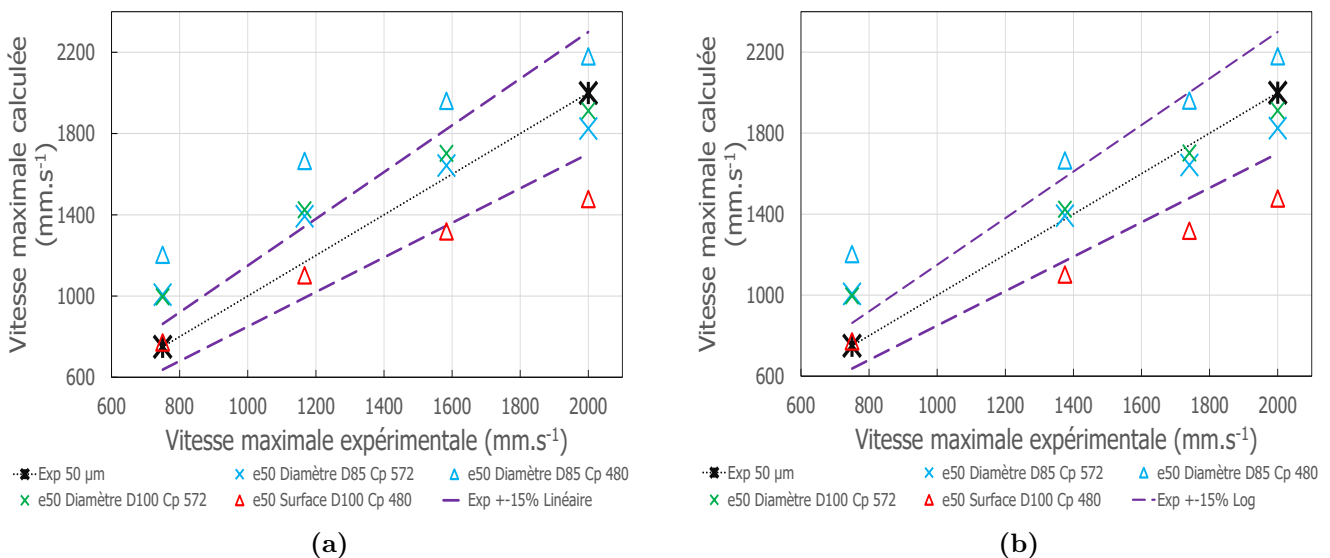


**Figure 3.11** – Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux des vitesses maximales de balayage laser estimées en fonction de la puissance pour une épaisseur de mise en couche de 50  $\mu\text{m}$ .

Afin d'estimer la robustesse des estimations, les vitesses calculées ont été tracées en fonction des vitesses expérimentales (Figure 3.12). Le faible nombre de points expérimentaux (seulement deux) ne permet pas d'évaluer correctement l'erreur sur l'ensemble des puissances étudiées. Il a donc été choisi de décrire les points expérimentaux avec une courbe de tendance de type linéaire et de type logarithmique (Figure 3.12a et 3.12b) entre 100 et 400 W, afin d'obtenir une vitesse dite "expérimentale" (pointillés noirs) pour les puissances 200 et 300 W. Une barre d'erreur (pointillés violets) est générée en ajoutant et/ou en soustrayant  $\pm 15\%$  à cette courbe de tendance.

La Figure 3.12a présente l'estimation de la différence pour l'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  en considérant une évolution expérimentale linéaire. La méthode du diamètre pour un  $\phi 85$  et un Cp480 (triangle bleu) présente une différence supérieure à  $+15\%$ , sauf pour les vitesses très élevées ( $>1600 \text{ mm.s}^{-1}$ ). La méthode du diamètre pour un  $\phi 85$  (croix bleue) et un  $\phi 100 \mu\text{m}$  (croix verte) et un Cp572 présente une différence supérieure à  $+15\%$  pour les vitesses faibles ( $<1100 \text{ mm.s}^{-1}$ ), puis une différence inférieure à  $-15\%$  pour des vitesses supérieures à  $1200 \text{ mm.s}^{-1}$ . La méthode de la surface pour un  $\phi 100$  et un Cp480 présente une différence inférieure à  $-15\%$  jusqu'à  $1600 \text{ mm.s}^{-1}$ , puis supérieure à  $-15\%$  au-delà de  $1600 \text{ mm.s}^{-1}$ .

La Figure 3.12b présente l'estimation de la différence pour l'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  en considérant une évolution expérimentale logarithmique. La méthode du diamètre pour un  $\phi 85$  et un Cp480 (triangle bleu) présente une différence supérieure à  $+15\%$  pour les vitesses faibles et moyennes ( $<1400 \text{ mm.s}^{-1}$ ), puis inférieure à  $+15\%$  au-delà de  $1400 \text{ mm.s}^{-1}$ . La méthode du diamètre pour un  $\phi 85$  (croix bleue) et un  $\phi 100$  (croix verte) et un Cp572 présente la même tendance, mais avec une différence négative très faible pour les vitesses moyennes et élevées ( $>1400 \text{ mm.s}^{-1}$ ). La méthode de la surface pour un  $\phi 100$  et un Cp480 présente une différence inférieure à  $-15\%$  jusqu'à  $1400 \text{ mm.s}^{-1}$ , puis supérieure à  $-15\%$  au-delà de  $1400 \text{ mm.s}^{-1}$ .



**Figure 3.12** – Estimation de la différence entre les vitesses maximales calculées et expérimentales, selon une tendance (a) linéaire et (b) logarithmique pour une épaisseur de mise en couche de 50  $\mu\text{m}$ .

Il apparaît que la méthode du diamètre avec un Cp572 et un  $\phi 85$  ou  $\phi 100$  et la méthode de la surface avec un Cp480 et un  $\phi 100$  sont les paramètres les plus robustes pour corréler le modèle et les données expérimentales, lorsque la variation expérimentale est considérée linéaire. Si la variation est considérée logarithmique, seule la méthode du diamètre avec un Cp572 et un  $\phi 85$  ou  $\phi 100$  est robuste. Il apparaît aussi que l'estimation selon la méthode de la "Surface" donne toujours une meilleure corrélation pour un Cp480 aux faibles vitesses ( $<1100 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et la méthode du "Diamètre" pour un Cp572 aux vitesses élevées ( $>1600 \text{ mm.s}^{-1}$ ) et cela quelle que soit la régression linéaire ou logarithmique. Pour des faibles énergies, le volume de bain liquide et la température du liquide sont moindres et il est compréhensible que les propriétés thermiques, telle que la capacité thermique de Cp480, à basse température permet de mieux estimer les mesures expérimentales. De plus, la différence entre la méthode de la "Surface" et du "Diamètre" réside dans l'estimation du temps d'exposition au laser, avec un temps en moyenne 1.79 fois plus long dans le cas du diamètre. Un Cp572 (haute température) couplé à un temps d'exposition long (méthode "Diamètre") est donc adapté pour décrire le bain de fusion aux hautes énergies. Au contraire, un Cp480 (basse température) couplé à un temps d'exposition court (méthode "Surface") est adapté pour décrire le bain de fusion aux densités d'énergies faibles ( $<1200 \text{ mm.s}^{-1}$ ).

Il apparaît aussi qu'une variation logarithmique, permet une meilleure corrélation entre les estimations du modèle thermique et les mesures expérimentales. Cependant, en l'absence de données expérimentales pour les puissances 200 et 300 W, il n'est pas possible de conclure plus précisément.

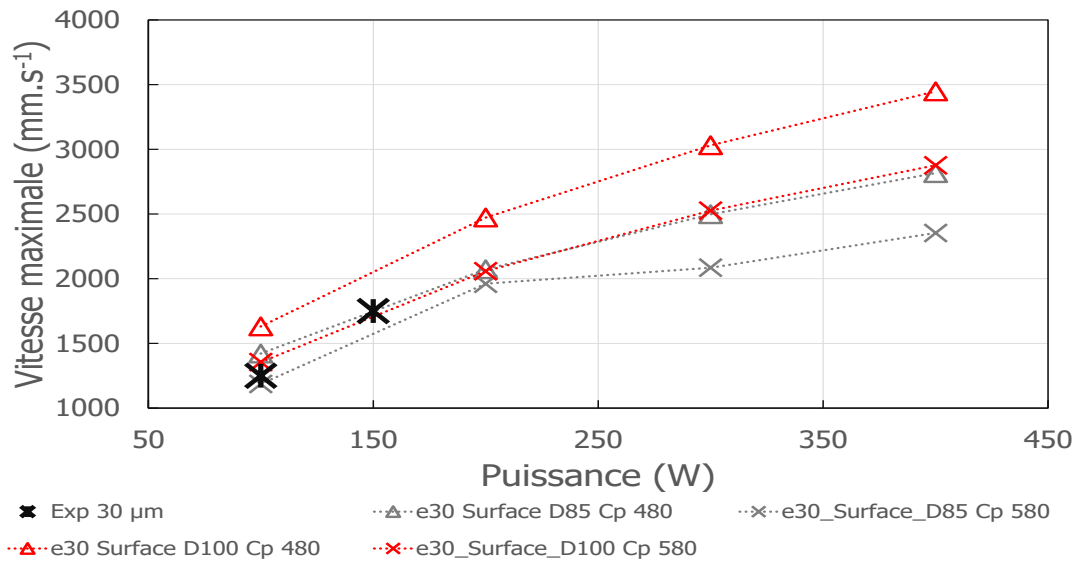
Les quatre paramètres apportant les meilleures corrélations entre les données expérimentales et le modèle pour une épaisseur de mise en couche de 30  $\mu\text{m}$  sont décrits en Tableau 3.5 et tracés en Figure 3.13.

**Table 3.5** – Paramètres du modèle donnant les meilleures corrélations entre l'expérimental et la modélisation pour une épaisseur de couche de 30  $\mu\text{m}$ .

Méthode	Diamètre spot ( $\mu\text{m}$ )	Cp ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Surface	85	480	30
Surface	85	572	30
Surface	100	480	30
Surface	100	572	30

La méthode de la "Surface" avec un  $\phi 100$  et un Cp480 surestime la vitesse maximale quelle que soit la puissance laser employée. Les estimations de la méthode de la "Surface" avec un  $\phi 85$  et un Cp480 et un  $\phi 100$  et un Cp572 sont très proches des données expérimentales pour les puissances 100 W et 150 W. La méthode de la "Surface" avec un  $\phi 85$  et un Cp572 sous-estime la vitesse maximale quelle que soit la puissance laser.

La robustesse des calculs a été vérifiée par la même méthode que précédemment en traçant les vitesses calculées en fonction des vitesses expérimentales.(Figure 3.14). De même, des courbes de tendance linéaire et logarithmique (pointillés noirs) ont été tracées pour les données expérimentales (Figure 3.14a et 3.14b) entre 100 et 400 W avec une barre d'erreur de  $\pm 15 \%$  (pointillés violet) . L'estimation de l'erreur est plus difficile



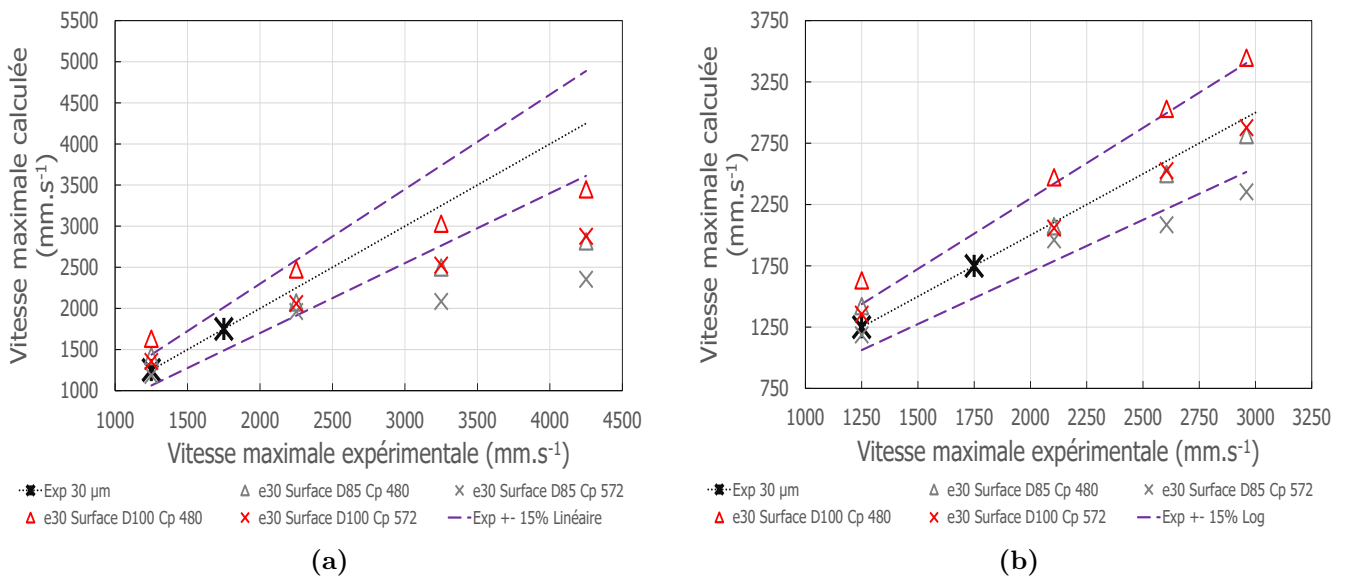
**Figure 3.13** – Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux des vitesses maximales de balayage laser estimées en fonction de la puissance pour une épaisseur de mise en couche de 30 µm.

dans ce cas, étant donné le faible nombre de données expérimentales (seulement deux) et un intervalle de puissance resserré (100 W et 150 W).

La Figure 3.14a présente l'estimation de la différence modèle/expérience pour l'épaisseur de 30 µm, avec une variation expérimentale linéaire. La méthode de la surface pour un  $\phi 100$  et un Cp480 (triangle rouge) présente une différence supérieure à  $\pm 15\%$  sur ces extremums, alors que les vitesses moyennes présentent une différence inférieure à  $\pm 15\%$ . Les méthodes de la "Surface" pour un  $\phi 85$  et un Cp480 (triangle gris) et pour un  $\phi 100$  et un Cp572 (croix rouge) présentent une différence quasi-identique inférieure à  $\pm 15\%$  pour des vitesses inférieures à 2250 mm.s<sup>-1</sup>. Au-delà, les deux méthodes présentent une différence supérieure à -15%. La méthode de la "Surface" pour un  $\phi 85$  et un Cp572 (croix grise) présente une différence supérieure à  $\pm 15\%$  pour des vitesses inférieures à 2250 mm.s<sup>-1</sup>. Au-delà, la méthode présente une différence très supérieure à -15%.

Si une variation logarithmique est utilisée (Figure 3.14b), la majorité des points calculés sont compris dans l'intervalle d'erreur de  $\pm 15\%$ . La méthode de la "Surface" pour un  $\phi 100$  et un Cp480 (triangle rouge) présente une différence d'environ +15%, sauf pour la vitesse 1250 mm.s<sup>-1</sup>, où elle y est supérieure. La méthode de la "Surface" pour un  $\phi 85$  et un Cp480 (triangle gris) et pour un  $\phi 100$  et un Cp572 (croix rouge) présentent des résultats similaires avec une différence moyenne de 5.1% sur l'ensemble des points. La méthode de la "Surface" pour un  $\phi 85$  et un Cp572 (croix grise) présente une différence d'environ -6.8% pour les vitesses inférieures à 2100 mm.s<sup>-1</sup> et une différence plus importante ( $\approx -20\%$ ) pour les vitesses plus élevées.

Pour l'épaisseur de 30 µm, la variation linéaire décrit médiocrement les données expérimentales, alors que la variation logarithmique les décrit qualitativement. De plus, la méthode de la "Surface" semble présenter de meilleures estimations que la méthode du "Diamètre". Il est possible que l'épaisseur de couche utilisée soit trop faible pour que le modèle puisse décrire convenablement la thermique mise en jeu. En effet, le



**Figure 3.14** – Estimation de la différence entre les vitesses maximales calculées et expérimentales, selon une tendance (a) linéaire et (b) logarithmique pour une épaisseur de mise en couche de 30 µm.

modèle considère un flux de chaleur sur une surface sans changement d'état, ce qui implique une température extrême ( $10e^4$  K) à l'extrême surface ( $10e^{-5}$  m). Comme décrit précédemment, ce surplus d'énergie (température extrême) peut être amoindri en utilisant un temps d'exposition plus court (méthode de la "Surface"). Le modèle thermique employé atteint certainement ses limites pour estimer des profondeurs de bains de fusion très faibles, c'est à dire des zones très proches de la surface ( $\approx 30$  µm), bien que certaines estimations (triangle gris et croix rouge) corrént qualitativement le modèle et l'expérience. Une meilleure corrélation modèle/expérience en fonction de la valeur de la capacité thermique aux énergies faibles (Cp480) et élevées (Cp572) n'est pas visible ici, car le temps d'exposition obtenu par la méthode de la surface est sensible au diamètre utilisé et contre balance l'effet du Cp sur la vitesse maximale calculée. Finalement, le modèle peut être considéré comme robuste uniquement pour des vitesses inférieures à  $1750$  mm.s<sup>-1</sup>, car au-delà les estimations devront être appuyées par des données expérimentales supplémentaires.

### 3.1.6 Conclusion

Un modèle thermique analytique dérivé de l'équation de la chaleur a été utilisé pour estimer la profondeur du micro-bain de fusion, afin de déterminer une vitesse maximale de balayage en fonction de la puissance laser employée. L'objectif est de délimiter le domaine de fusion acceptable du domaine de fusion partielle par un couple vitesse/puissance laser. Différents paramètres (temps d'exposition au laser, surface exposée, capacité thermique) ont été examinés pour obtenir la meilleure corrélation entre le modèle et les mesures expérimentales pour des épaisseurs de couches de poudre de 30 µm et 50 µm.

Il a été conclu qu'une unique valeur de capacité thermique était insuffisante pour corréler correctement l'expérience et le modèle sur l'ensemble des vitesses examinées. En effet, une capacité thermique faible ( $T^\circ$  ambiante,  $480$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) décrit correctement les

densités d'énergie faibles présentant des températures faibles ( $\approx T^{\circ}\text{fusion}$ ), alors qu'une capacité thermique élevée ( $T^{\circ}\text{fusion}$ ,  $572 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), décrit davantage les densités d'énergie élevées présentant des températures élevées ( $> T^{\circ}\text{fusion}$ ). Ces observations ont été reliées à de très forts gradients de température dans le matériau entre les fabrications réalisées avec des densités d'énergies faibles et fortes. Il est donc important de connaître la température lors de la fabrication pour ajuster au mieux la valeur des propriétés thermiques dans le modèle.

Le temps d'exposition estimé par les méthodes du "Diamètre" et de la "Surface" (Figure 3.8) est un paramètre impactant grandement le calcul de la vitesse maximale, qui doit être employé lors d'une fabrication. En effet, selon l'épaisseur de mise en couche visée, la méthode du "Diamètre" pour  $e=50\mu\text{m}$  ou de la "Surface" pour  $e=30\mu\text{m}$  corrélient mieux les estimations et les données expérimentales. Il est supposé que le modèle atteint ses limites lorsque la profondeur du micro-bain de fusion devient très faible ( $\leq 30 \mu\text{m}$ ), car l'apport d'énergie est extrêmement important à la surface et le modèle ne prend pas en compte le changement d'état liquide/solide. Dans ces conditions, la température à l'extrême surface devient très élevée ( $10e^4 \text{ K}$ ) et l'estimation de la profondeur du micro-bain très difficile. Le passage de la méthode du "Diamètre" à la méthode de la "Surface" pour l'épaisseur de  $30 \mu\text{m}$  permet de diminuer "artificiellement" le temps d'exposition au laser et ainsi de diminuer la quantité d'énergie reçue par la poudre pour atteindre des températures en surface plus "probables".

Des régressions linéaires et logarithmiques ont été tracées sur les résultats expérimentaux entre les deux puissances extrêmes de l'étude (100-400 watts) pour outrepasser le faible nombre de mesures expérimentales. La régression logarithmique permet dans tous les cas étudiés, une meilleure corrélation entre les vitesses calculées et expérimentales. La méthode du "Diamètre" pour un  $\phi 100 \mu\text{m}$  et un  $C_p 572 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  estime le plus qualitativement les données expérimentales pour une épaisseur de poudre de  $50 \mu\text{m}$ , lorsqu'une régression logarithmique est employée. La méthode de la "Surface" pour un  $\phi 85 \mu\text{m}$  et un  $C_p 480 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et pour un  $\phi 100 \mu\text{m}$  et un  $C_p 572 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  estime le plus qualitativement les données expérimentales pour une épaisseur de poudre de  $30 \mu\text{m}$ , lorsqu'une régression logarithmique est employée.

## 3.2 Stratégie de fabrication et sa microstructure associée

Deux stratégies de fabrication ont été employées pour étudier l'impact de la trajectoire laser sur la microstructure. Un ensemble de puissance laser, de 100 à 400 watts, et de vitesse de balayage laser, de 250 à 5000 mm.s<sup>-1</sup> a été exploré pour des épaisseurs de poudres de 30 µm et 50 µm. Les microstructures observées les plus représentatives selon le plan de fabrication XY sont présentées à titre d'exemple en Figure 3.15. Les paramètres machines correspondant à ces microstructures sont détaillés en Tableau 3.6. La fabrication n°1 utilise des paramètres optimisés de fabrication préconisés par le constructeur de la machine pour un alliage TA6V. La fabrication n°2 utilise des paramètres machines propres à la thèse.

**Table 3.6** – Paramètres de fabrication employés pour l'étude de l'impact de la stratégie de balayage laser sur la microstructure.

N° Fabrication	P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	h (µm)	e (µm)	θ (°)	T° plateau (°C)
1	200	1000	120	50	67	200
2	250	1000	120	30	90	200

Les deux séries de fabrication ont été réalisées avec des puissances lasers proches de 200 W et de 250 W et des vitesses de balayage laser fixées à 1000 mm.s<sup>-1</sup>. Nous considérons que la faible différence entre les puissances laser employées impacte peu la microstructure. L'effet de l'épaisseur de mise en couche (30 et 50 µm) est négligé, car nous avons observé les microstructures selon le plan de fabrication XY. Le dernier paramètre impactant est celui de l'angle de rotation du laser, qui est de 67° dans la fabrication n°1 et de 90° dans la n°2.

La Figure 3.15a et 3.15c révèlent des cordons de types ovoïdes représentés par des lignes continues en figure 3.15b et 3.15d. La projection du centre de ces ovoïdes (pointillés) permet de mesurer les angles entre les cordons (Tableau 3.7). Les cordons de l'échantillon n°1 ne présentent jamais le même angle. L'angle de rotation du laser de 67° est recommandé par le constructeur de la machine (SLM Solutions) pour éviter d'obtenir deux fois la même exposition au laser et pour favoriser l'isotropie de la microstructure et des propriétés mécaniques. Les angles mesurés entre les cordons ovoïdes de l'échantillon n°2 sont compris entre 89 et 91° et correspondent à la stratégie de balayage laser de 90°.

**Table 3.7** – Mesures d'angles entres les cordons.

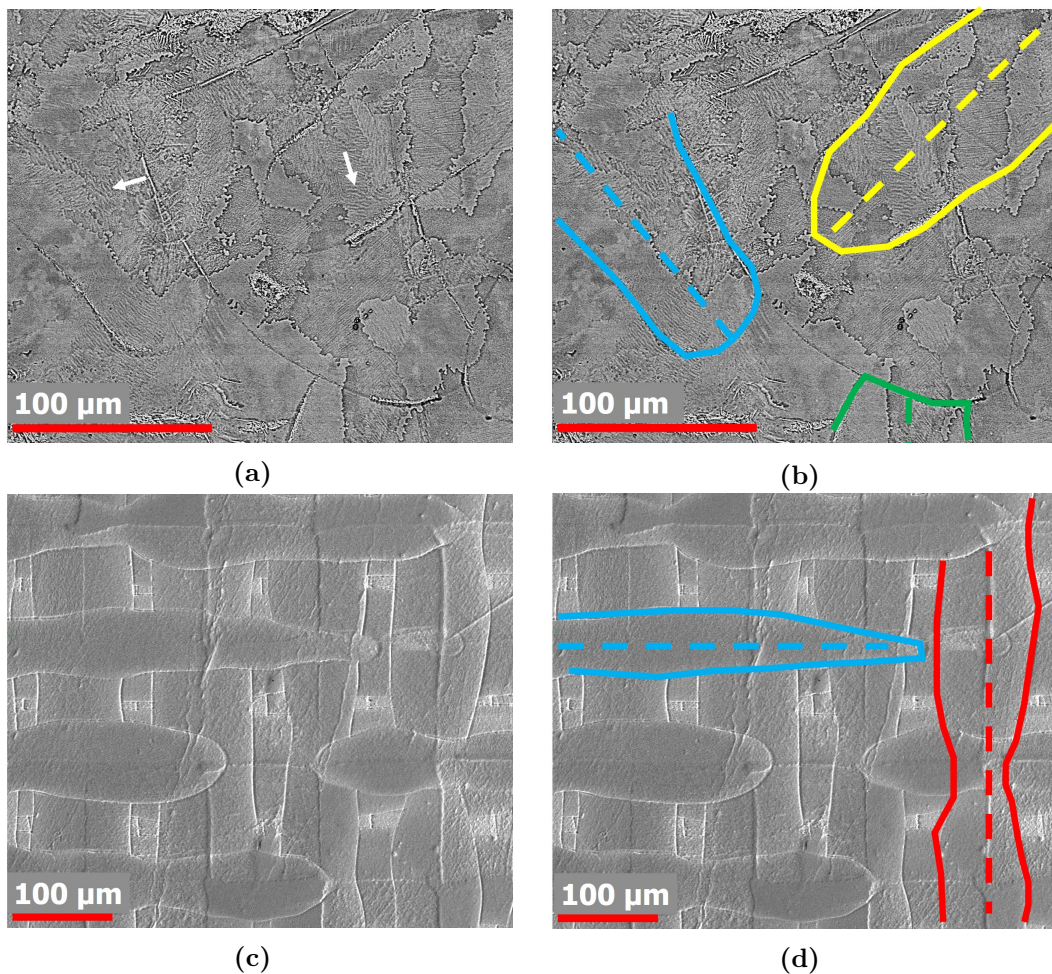
N° fabrication	Rotation laser (°)	Mesure n°1 (°)	Mesure n°2 (°)	Mesure n°3 (°)	Mesure n°4 (°)
1	67	76,9	133,9	33,9	88,9
2	90	89,1	89,2	89,9	91

L'analyse brève de la microstructure des échantillons à 67° et 90° a mis en évidence l'impact fort de la stratégie de balayage laser sur la microstructure. Il apparaît que la



stratégie de balayage laser à  $67^\circ$  génère une microstructure plus complexe composée de cordons répartis dans toutes les directions, constitués de plaques, elles-mêmes constituées de fines lamelles (voir flèches). La microstructure à  $90^\circ$  est "simplifiée". Elle est constituée de cordons orthogonaux ( $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) facilement distinguables. Des grains fins semblent être présents au centre de ces cordons.

La lisibilité apportée par la stratégie de fabrication à  $90^\circ$  sera gardée par la suite pour l'étude détaillée de la microstructure. Le choix de l'orientation à  $90^\circ$  engendrera probablement davantage d'anisotropie dans les microstructures générées et les propriétés mécaniques associées, mais l'objectif recherché dans nos travaux n'est pas d'étudier l'impact de la stratégie de la fabrication.



**Figure 3.15** – Impact de la stratégie de balayage laser sur la microstructure obtenue avec une rotation laser de  $67^\circ$  (a-b) et  $90^\circ$  (c-d).

### 3.3 Analyse mésoscopique de la microstructure SLM

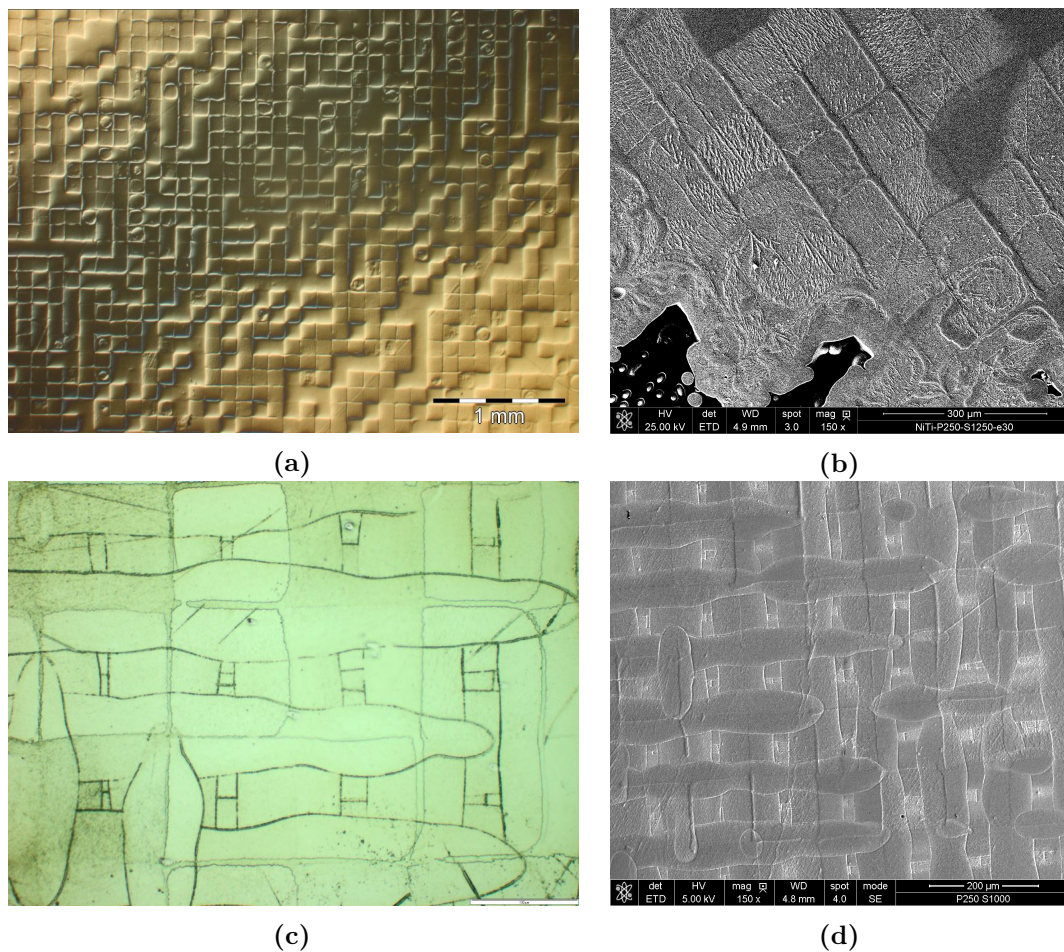
Les différents résultats présentés ci-dessous ont été extraits sur divers échantillons ne présentant pas les mêmes conditions de puissance laser, vitesse de balayage laser et

épaisseur de poudre. En effet, ces paramètres influent sur la microstructure (par exemple taille des grains, etc...), mais pas sur sa forme. Une étude de la taille des grains sera présentée en fin de cette partie. L'orientation laser et le hatching sont respectivement fixés à  $90^\circ$  et  $120 \mu\text{m}$

### 3.3.1 Microstructure au coeur des échantillons

#### 3.3.1.1 Microstructure selon le plan de fabrication (XY)

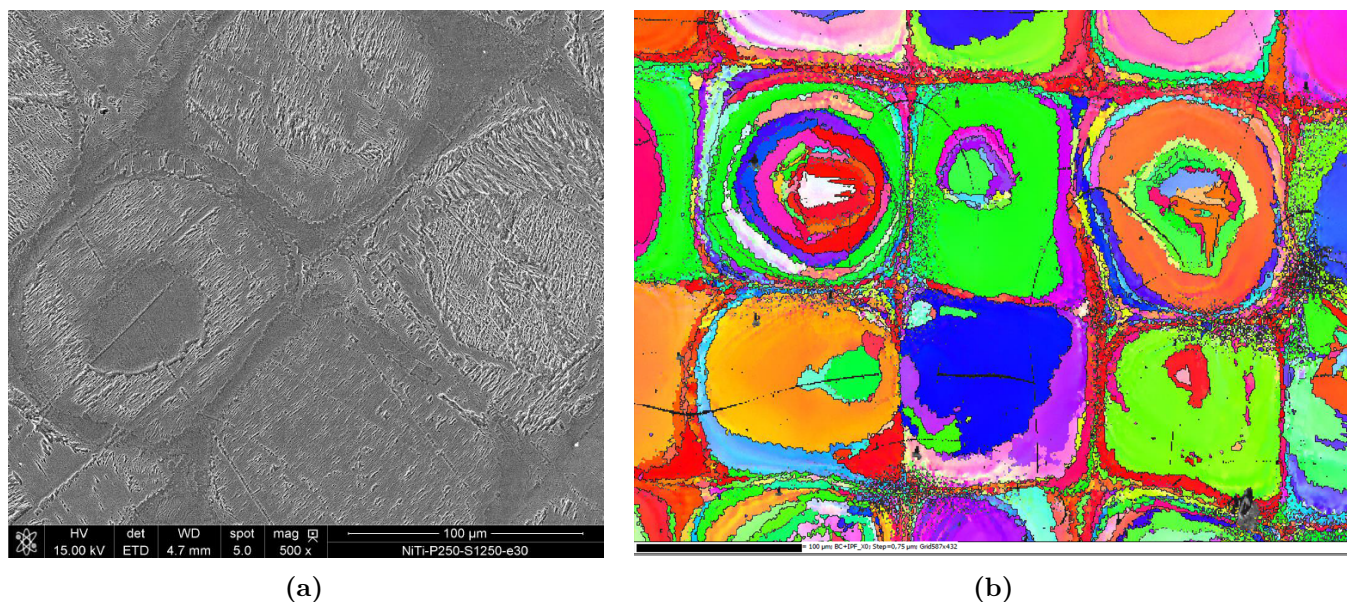
La microstructure présente une multitude de patches carrés de  $120 \mu\text{m}$  de côté (Figure 3.16a), délimités par des fins liserés d'épaisseur inférieure à  $10 \mu\text{m}$  (Figure 3.16b), quelles que soient les conditions de puissance et de vitesse de balayage laser employées. Cette structure en "grille" est causée par la rotation du balayage laser de  $90^\circ$  et le choix du hatching à  $120 \mu\text{m}$ . Les mesures dimensionnelles sont reportées en Annexe K.1.



**Figure 3.16** – Observation (a) des patches séparés par (b) des fins liserés et (c-d) des cordons de soudures. (a-b-c) Condition P250V1250e30#90h120 et (d) P250V1000e30#90h120.

Les cordons ovoïdes identifiés comme les cordons de soudure sont centrés sur les liserés (Figure 3.16c et 3.16d). Cette structure fine en forme de "grille" indique précisément le passage du centre du spot laser. De petits rectangles, représentant les divers passages du laser sur les couches précédemment déposées sont visibles au centre des patches.

L'intérieur des patchs est constitué, soit de quelques larges grains en forme d'îlot, soit de plusieurs grains en formes de disques inscrits les uns dans les autres (Figure 3.17), particulièrement révélés par l'imagerie EBSD (Figure 5.15c). La structure en "grille" est révélée sous la forme d'un liseré rouge qui est lui-même constitué de plusieurs grains très fins, entourant les patchs carrés.



**Figure 3.17** – Observation de grains en îlots ou disques en (a) imagerie électronique et par (b) EBSD sur la condition P250V1250e30/90h120.

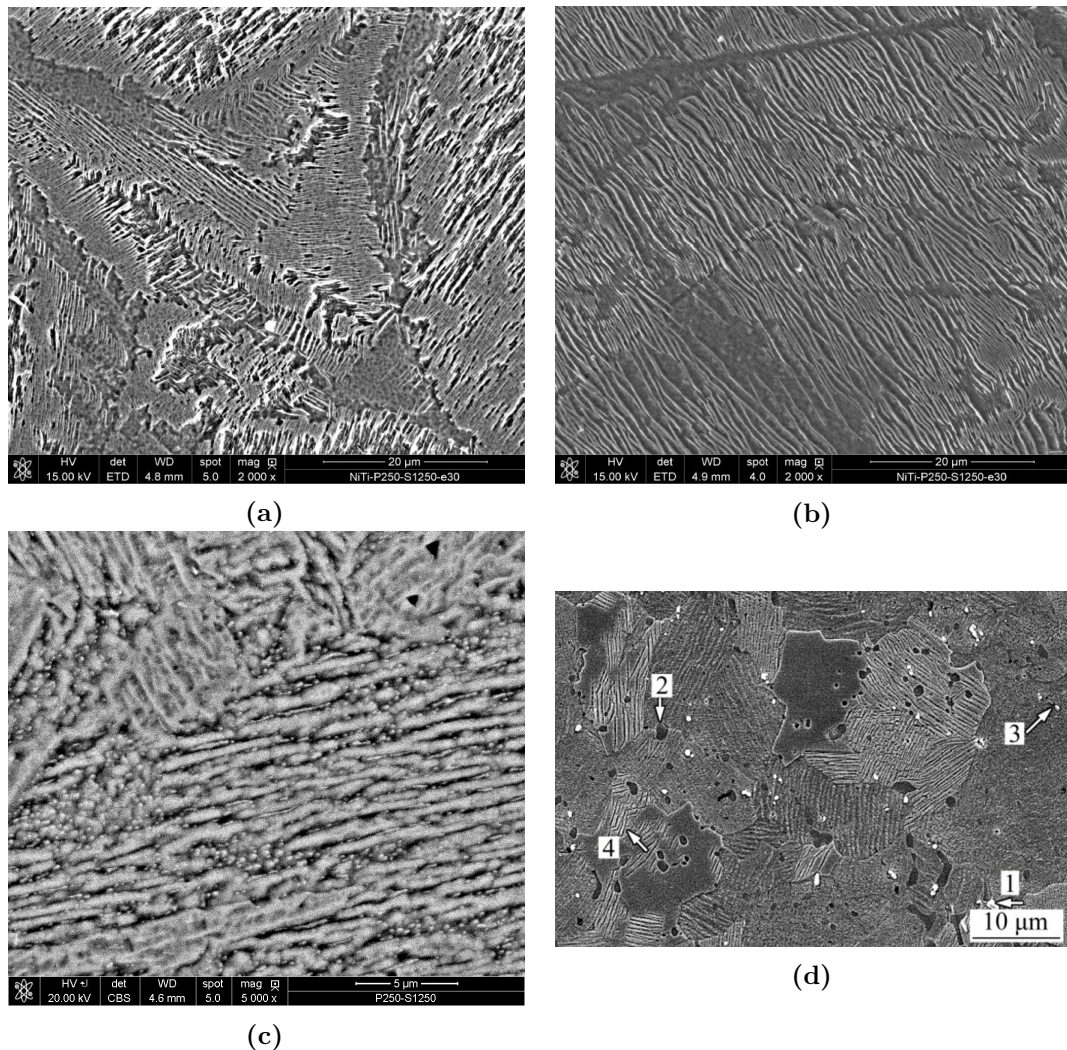
A fort grossissement, de fines lamelles blanches micrométriques sont révélées à l'intérieur des grains (Figure 3.18a et 3.18b). Cette structure lamellaire rappelle les structures eutectiques classiques, tels que l'Al/Al<sub>2</sub>Cu [Guisen+2020]. Cette microstructure suggérerait une ségrégation des éléments Ni et Ti pendant la solidification. En effet, le diagramme de phase NiTi à l'équilibre thermodynamique ([Bastin+1974]-[Wasilewski+1971]) permet une décomposition du NiTi en Ti<sub>2</sub>Ni et Ni<sub>3</sub>Ti à température ambiante, si la composition s'écarte de la composition théorique de 50% Ni et 50% Ti.

Les observations à plus fort grossissement en contraste chimique (Figure 3.18c) révèlent à nouveau la microstructure lamellaire (grise) avec de très fines lignes noires intercalées entre elles. Elles présentent également la présence de précipités triangulaires très sombres. Leurs couleurs très foncées indiquent qu'ils sont riches en élément léger, c'est-à-dire du titane dans notre cas. D'après le diagramme de phase, ils peuvent être identifiés comme une phase de Ti<sub>2</sub>Ni.

Le relief "apparent" des lamelles, visible sur l'image en électron secondaire (Figure 3.18b, topographie), ne permet pas de conclure que la différence de couleur révélée par le contraste chimique soit réellement due à une différence de composition chimique. Il est envisageable d'avoir une micro-ségrégation/départition locale des éléments en avant du front de solidification, donnant naissance à des compositions chimiques légèrement enrichies en nickel ou en titane, mais conservant la structure cubique du NiTi, comme le permet le diagramme de phase à haute température (> 700°C). La structure lamellaire de type eutectique serait alors composé d'un mélange de Ni<sup>+</sup>Ti/NiTi<sup>+</sup>. Cette hypothèse est difficile à vérifier, car le moyen d'analyse doit être extrêmement précis sur la composition

chimique sur une zone de l'ordre du micromètre. Des analyses chimiques par microsonde de Castaing ou des mesures indirectes de la nature des phases par EBSD pourraient être réalisées.

Ces fines lamelles rappellent aussi les lattes de martensite sous-contraintes apparaissant dans les alliages NiTi forgés (Figure 3.18d) [Bahador+2017]. La fusion laser est connue pour engendrer des contraintes/déformations thermomécaniques d'origine thermique, qui pourraient activer la transformation martensitique dans le matériau pendant la fabrication. La présence d'une telle phase sous-contrainte est donc tout à fait possible dans un alliage NiTi fabriqué par fusion laser.



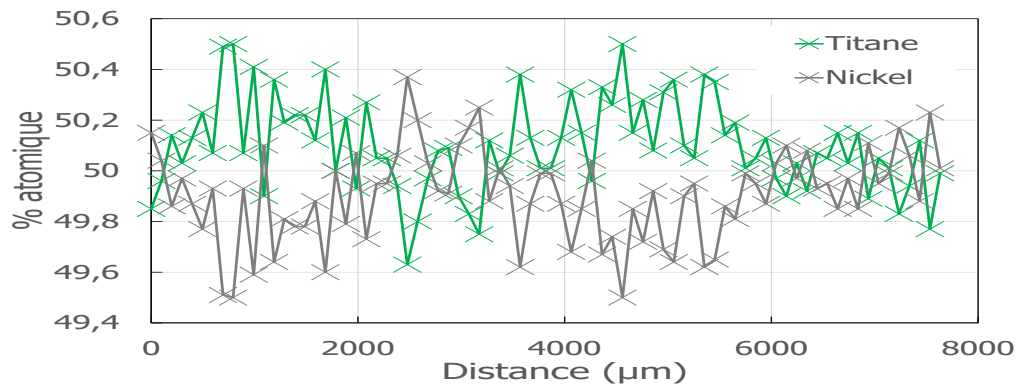
**Figure 3.18** – Observation (a-b-c) d'une structure lamellaire dans les grains situés à l'intérieur des patches pour une condition P250V1250e30#90h120 et (d) microstructure d'un NiTi de forge conventionnelle ([Bahador+2017]). Image en (a-b-d) électron secondaire et (c) rétro-diffusé.

Des images supplémentaires de la microstructure selon le plan XY sont reportées en Annexe K.3.

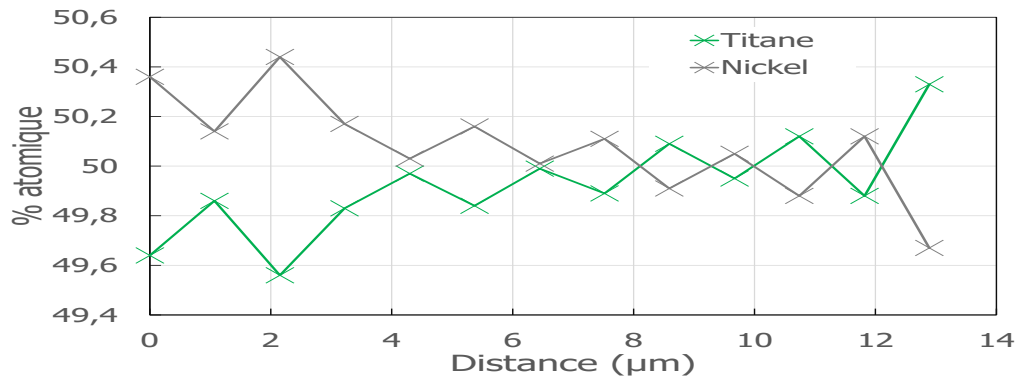
La composition chimique des échantillons a été quantifiée par microsonde de Castaing et est présentée en Figure 3.19. Les Figures 3.19a et 3.19b présentent les résultats sur un même échantillon selon le plan de fabrication (plan XY) avec respectivement un pas de mesure de 100  $\mu\text{m}$  sur toute la longueur de l'échantillon (flèche rouge) et un pas de 1  $\mu\text{m}$  à l'interface entre deux patches (segment blanc). Les Figures 3.19c et 3.19e présentent les résultats à l'intérieur d'un bain de fusion selon l'axe du laser (axe Z) pour un pas de mesure de 1  $\mu\text{m}$  (pointillés).

Le pas de mesure de 100  $\mu\text{m}$  révèle deux compositions distinctes, mais proches (Figure 3.19a). Une première composition est centrée sur un mélange de 50% Ni/50% Ti à plus ou moins 0.2% et une seconde avec environ 50.4% de titane. La première composition correspond à celle mesurée sur la poudre ( $\approx$  50% Ni/50% Ti) et la seconde est légèrement enrichie en Titane. Ce résultat va dans le sens de la micro-ségrégation/départition en éléments suggérée auparavant. Cependant, le pas de mesure employé étant large (100  $\mu\text{m}$ ), il n'a pas été possible de précisément déterminer la variation de la composition chimique entre deux lamelles. C'est pourquoi une mesure a été réalisée avec un pas de 1  $\mu\text{m}$  qui est le maximum de résolution de la microsonde utilisée. La composition chimique mesurée entre deux patches (Figure 3.19b) présente une première phase de composition 50% Ni/50% Ti pour une distance comprise entre 7 et 12  $\mu\text{m}$  et une seconde enrichie en Titane à 50.3% comprise entre 0 et 7  $\mu\text{m}$  et au-delà de 12  $\mu\text{m}$ . De plus, dans l'intervalle 0 à 7  $\mu\text{m}$  la composition évolue nettement et périodiquement entre 50.2% et 50.4% à chaque pas de 1  $\mu\text{m}$ . L'intervalle de 7 à 12  $\mu\text{m}$  pourrait être interprété comme une région constituée des grains inter-patches précédemment appelés "structure en grille". En effet, ces petits grains ont des tailles inférieures à 10  $\mu\text{m}$  et pourraient correspondre à cet intervalle de 5  $\mu\text{m}$ . Les zones comprises entre 0 et 7  $\mu\text{m}$  et supérieures à 12  $\mu\text{m}$  se situent à l'intérieur des patches, où la microstructure est de type lamellaire. Les lamelles d'épaisseur micrométriques et l'évolution de la composition chimique en titane entre 50.2% à 50.4% mesurée avec un pas de 1  $\mu\text{m}$ , appuieraient notre description phénoménologique d'une éventuelle micro-ségrégation/départition des éléments de Ni et de Ti lors de la solidification. Les observations de la microstructure selon le plan du faisceau laser (Figure 3.19c) montrent le coeur d'un bain de fusion constitué aussi d'une structure lamellaire. Les mêmes types d'oscillations de la composition chimique en titane entre 50.2% et 50.4% sont aussi observés tous les 1  $\mu\text{m}$ , mais sur une distance de mesure de 60  $\mu\text{m}$ . Cette distance de mesure plus importante permet de consolider davantage l'hypothèse d'une micro-ségrégation/départition des éléments.

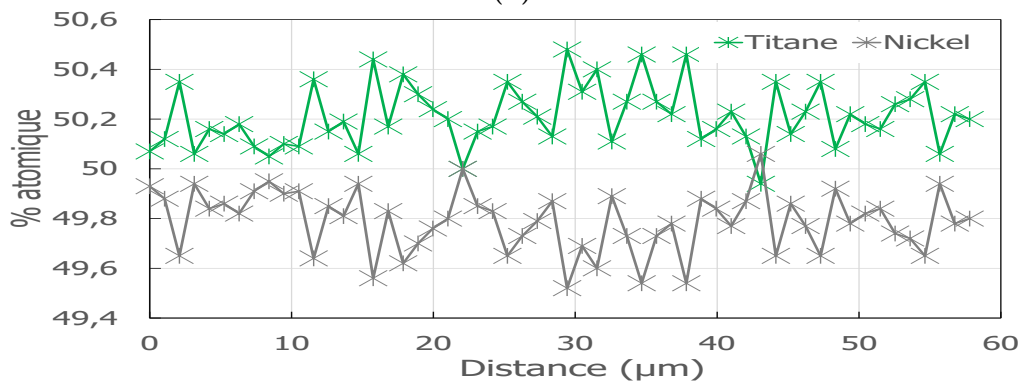
La départition des éléments peut être expliquée par le mouvement turbulent local du liquide, engendré par la forte énergie transmise par le laser lors de son déplacement, qui provoque des fluctuations dans le front de solidification. En fonderie conventionnelle d'alliages métalliques (creusets et moules métalliques), la masse atomique des éléments, les gradients de température et la formation de poches de gaz engendrent des mouvements convectifs et des flux thermiques brassant le liquide dans le moule. En fusion laser, le déplacement du faisceau laser ajoute un mouvement supplémentaire au micro-bain de liquide, déplaçant davantage la solidification vers un état hors équilibre thermodynamique. Les éléments de masse volumique différentes peuvent se séparer dans le liquide, d'autant plus si la différence entre leurs masses est grande, comme c'est le cas pour le titane et le nickel (environ 20%). Lors de la solidification, en fonction des conditions thermodynamiques (pression, température, concentration, etc...), le solide formé va rejeter tels ou tels éléments dans le liquide à telles ou telles température modifiant alors l'équilibre thermodynamique locale et engendrant la solidification d'un nouveau



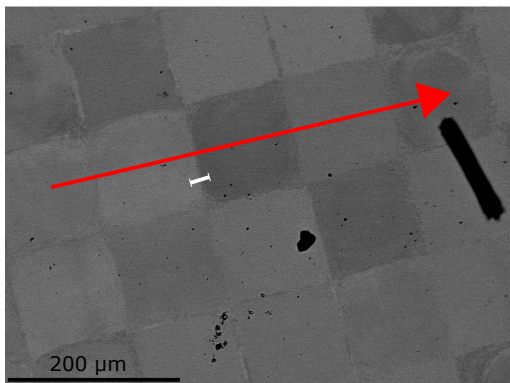
(a)



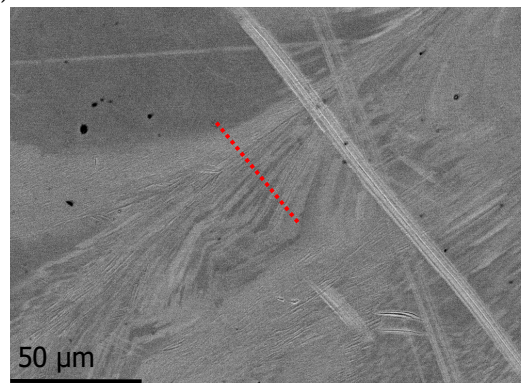
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figure 3.19** – (a-b-c) Profils de composition chimique obtenus par microsonde de Castaing sur la condition P250V1250e30090h120. (d) La flèche rouge correspond à (a) et le segment blanc à (b). (e) correspond au profil (c).

solide de composition chimique différente. Le rejet et la répartition des éléments entre le liquide et le solide s'effectuent alors hors équilibre et de facto génèrent des fluctuations plus au moins importantes en composition chimique dans le front de solidification à une courte échelle. Les micro-ségrégations classiquement observées dans les grains des alliages de coulées (Corring) pourraient se produire dans un alliage Ni-Ti, car sa composition binaire "simplifie" la solidification. Ces micro-ségrégations sont régulièrement observées sous forme de bandes ou de lamelles parallèles ressemblant à celles obtenues dans notre étude.

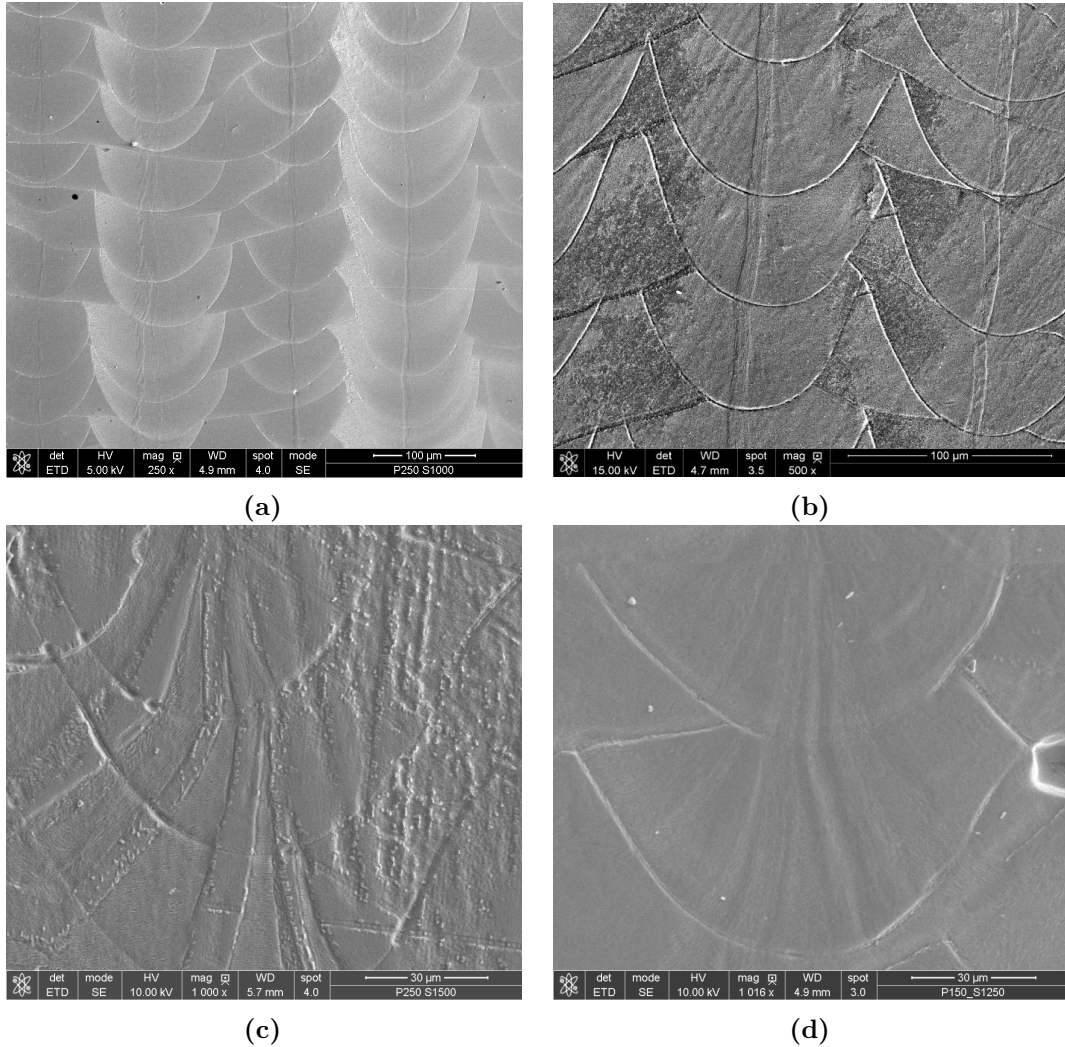
Selon le diagramme de phase Ni/Ti, la structure cubique centré du NiTi peut accepter entre 48% et 58% de nickel à 1100°C sans changer sa nature cristalline. Comme le nickel et le titane peuvent former de multiples phases, un écart à la composition chimique stricte Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> à température ambiante résulte à la formation d'un solide enrichie soit en titane soit en nickel. Il est donc possible de former une multitude de solides avec une variation de leurs compositions chimiques sans changer la nature de leurs mailles cristallines. Etant donné que la fusion laser est par nature un processus de fusion/solidification non-lente (dite rapide), la formation des solides/phases ainsi que les transformations de phases ou même l'évolution microstructurale se produisent à l'état hors équilibre thermodynamique. La vitesse de refroidissement élevée dans ce type de fabrication peut alors figer les solides/phases formés à haute température ou modifier les cinétiques des transformations de phases, comme par exemple les températures de début et ou de fin de ces transformations. Pour un alliage Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, le point de fusion/solidification est très particulier, car il est bordé par deux points eutectiques. Un écart très léger à la composition chimique nominale ( $\leq 0.1\%$ ) permet de dissocier le solide en deux solides. Ces deux solides enrichissent localement le liquide en nickel ou en titane, à l'instar des enrichissements en éléments dans des zones inter-dendritiques des branches primaires et secondaires, lors de la croissance des dendrites dans la zone pâteuse (mushy zone) ou lors d'une transformation eutectique. La nature rapide de ces processus et le mouvement imposé au liquide par le faisceau laser peuvent perturber très fortement le front de solidification tout en gênant sa progression, car la forte vitesse de refroidissement évite la diffusion rapide des éléments à la fois dans le liquide et le solide.

La présence de très faible quantité de précipités Ti<sub>2</sub>Ni et Ni<sub>3</sub>Ti dans la microstructure monophasée NiTi consolide cette description phénoménologique de la formation des lamelles micrométriques, consécutive des perturbations du front de solidification et des variations de la composition chimique, même très faibles (jusqu'à  $\pm 0.4\%$ ), entre des lamelles juxtaposées.

### 3.3.1.2 Microstructure selon le plan parallèle au faisceau laser (XZ ou YZ)

La microstructure montre des formes en écailles de poisson bien connue en fusion laser. Elles représentent les bords de fusion parallèles (0°) et perpendiculaires au plan d'observation, s'entrecoupant les uns les autres (Figure 3.20a). A faible grossissement, un grain colonnaire continu est présent au centre des micro-bains de fusion (Figure 3.20b). A plus fort grossissement, plusieurs grains colonnaires "quasi-parfaitement" continus de différentes tailles (Figure 3.20c) sont révélés au sein des micro-bains. En effet, le solide formé précédemment est "creusé" par le laser lors de la micro-fusion formant un micro-moule métallique. Les surfaces des parois de ce micro-moule jouent un rôle déterminant dans la formation et les orientations locales des grains, car elles déterminent la direction locale des échanges thermiques entre le moule et le liquide. Ces

grains colonnaires sont localement formés quasi-perpendiculairement à la surface du micro-moule. En effet, les parois du micro-bain sont constitués de grains qui ont été que partiellement fondus par le laser.



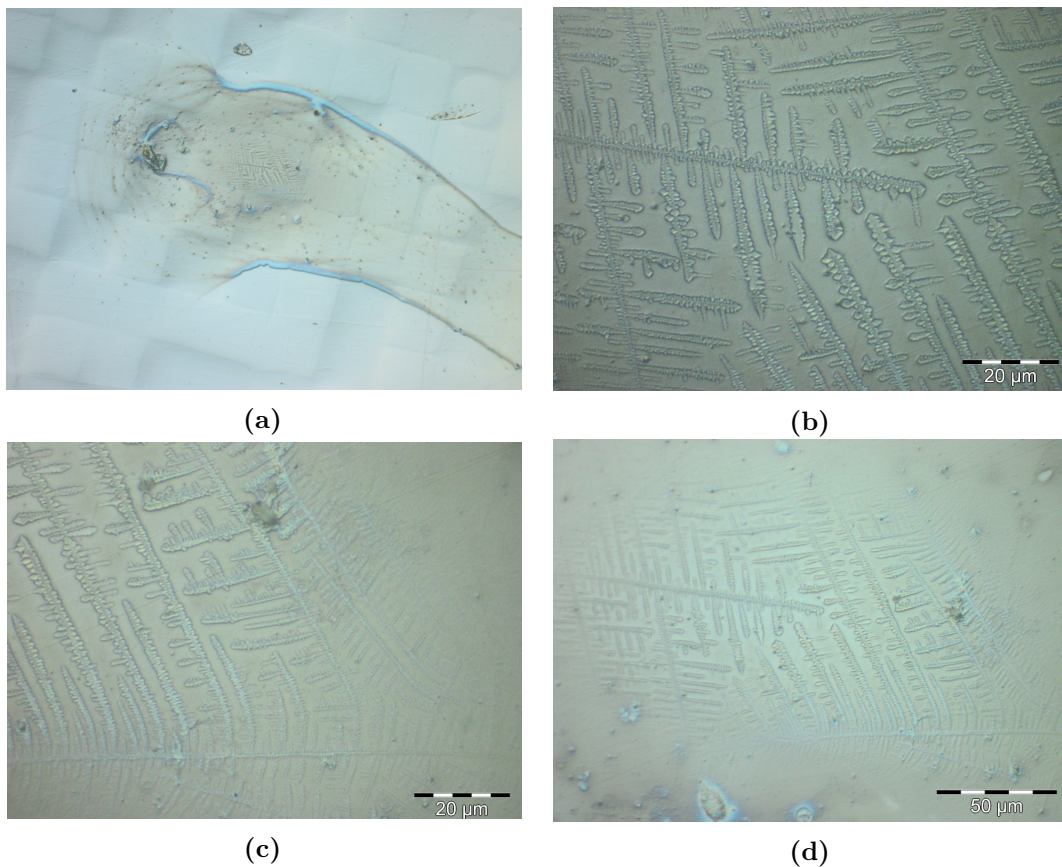
**Figure 3.20** – Observation des cordons de soudure selon le plan parallèle au laser. Conditions (a) P250V1000e30θ90h120, (b) P250V1250e30θ90h120, (c) P250V1500e30θ90h120, (d) P150V1250e30θ90h120.

Les grains partiellement fondus jouent alors le rôle de précurseur dans la germination des nouveaux grains au sein du micro-bain en suivant des relations d'épitaxies. Lors de leurs croissances rapides, ces nouveaux grains suivent les directions locales des flux d'extraction de la chaleur qui convergent vers le centre du micro-bain. C'est pourquoi, ces grains se courbent vers le centre du bain en suivant l'axe verticale Z; la direction du faisceau laser. Par ailleurs, une partie des contraintes/déformations "résiduelles" thermomécaniques, d'origine thermochimique, engendrées lors de la déposition des couches précédentes sont libérées. Un bain de fusion légèrement attaqué chimiquement (Figure 3.20d), laisse faiblement apparaître "l'épitaxie quasi-parfaite" entre les grains de deux micro-bains de fusion. Une très fine interface entre les parois des deux micro-moules est visible. Elle est constituée de grains très fins de 1 μm à 5 μm (Annexe K.8).



Ces grains équiaxes sont formés sur les parois du micro-moule, à l'instar des grains équiaxes se solidifiant sur les parois des moules métalliques de fonderie conventionnelle. Ils préservent la relation épitaxiale lors de leurs germinations/croissances cristallines. Comme il s'agit de la solidification d'un cristal de maille CC, la germination/croissance se fait selon l'orientation privilégiée  $\langle 001 \rangle$ , appelée l'orientation de croissance naturelle. L'inclinaison des grains vers le centre nécessite des micro-rotations «quasi-continues» des plans cristallographiques engendrant probablement des distorsions des plans atomiques voir la génération de "dislocations géométriquement nécessaires". Comme le montre la Figure 3.21, les branches de dendrites primaires et/ou secondaires dans les grains peuvent se courber selon la direction du flux du liquide dans ces micros-canaux sous l'effet de la pression locale du liquide. Ce type de formation dendritique est souvent observé dans les poudres issues de la métallurgie des poudres, formant des micro-grains lors la phase de refroidissement rapide des micro-gouttelletes de liquides.

Des images supplémentaires de la microstructure selon les plans XZ et YZ sont disponibles en Annexe K.4.

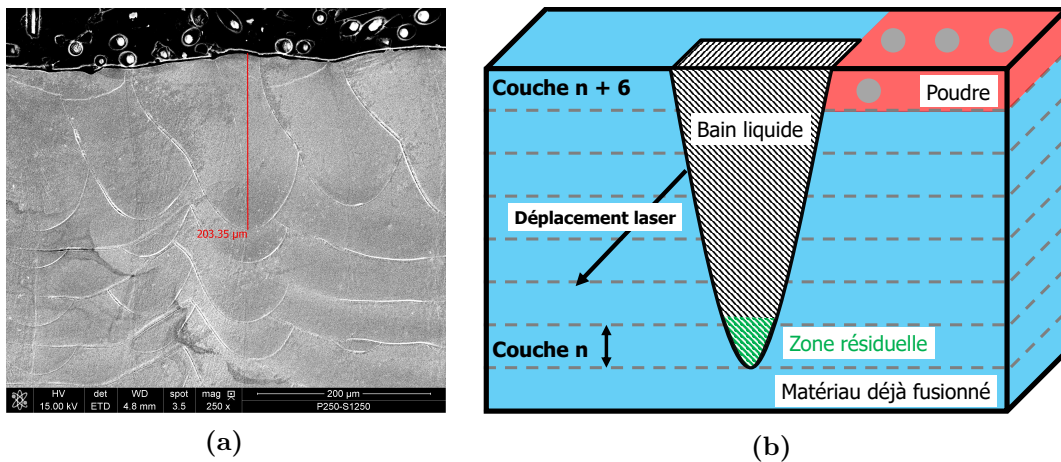


**Figure 3.21** – Images de dendrites selon le plan de fabrication XY. Les branches primaires courbées sont représentatives d'une solidification fortement dirigée.

### 3.3.2 Microstructure proche de la surface des échantillons SLM

L'objectif étant d'étudier la microstructure d'un micro-bain de fusion complet, seules les microstructures observées dans les plans parallèles au faisceau laser (XZ/YZ) et proches de la surface sont reportées.

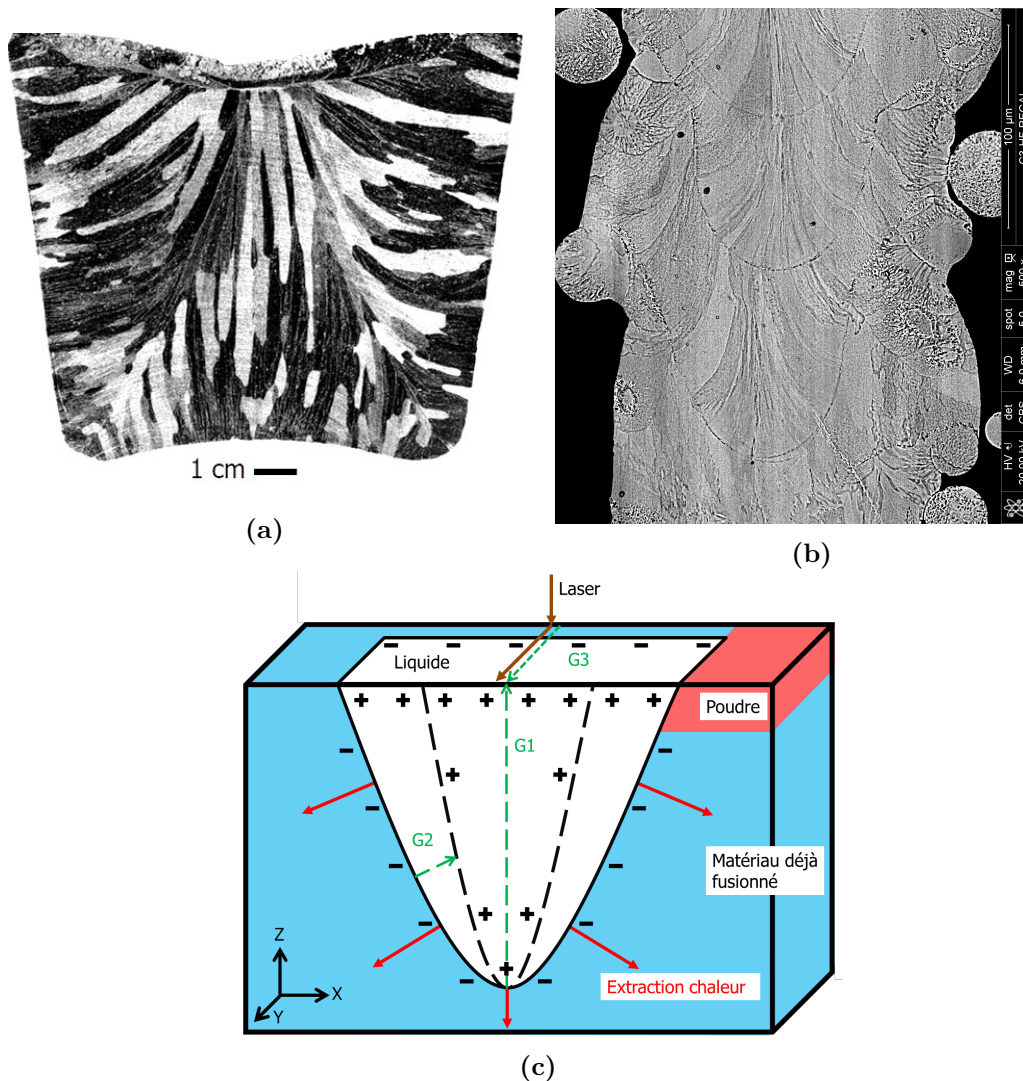
La Figure 3.22a montre la microstructure du micro-bain de fusion de la dernière couche déposée, lors de la fabrication du paramètre P250V1250e30θ90h120. La profondeur moyenne du micro-bain est de 203 μm et équivaut à 7 fois l'épaisseur de poudre déposée (30 μm). Ce micro-bain est donc formé par la fusion des poudres de la dernière couche déposée et d'un solide d'environ 180 μm de profondeur, formé lors des 6 précédentes dépositions de poudre, qui ont subi 6 fois une fusion/solidification. Communément, il est parlé de la fusion de couche de poudre, alors qu'il s'agit d'une microstructure issue de 7 fusions/solidifications rapides. La Figure 3.22b montre schématiquement ce processus de fusion/solidification rapide qui se répète à la surface d'une pièce lors de sa fabrication. Le liquide se retrouve encerclé à la manière d'un creuset de fonderie et seulement les 30 μm les plus profonds du micro-bain sont conservés (zone résiduelle) après 7 fusions/solidifications.



**Figure 3.22** – Observation (a) des derniers bains de fusions fondus selon le plan parallèle au laser (condition P250V1250e30θ90h120) et (b) schéma de l'environnement du bain liquide.

La microstructure d'un lingot de fonderie conventionnel d'aluminium pur (> 99,999 % Al) est comparée à celle d'un échantillon NiTi sous forme d'une paroi fine (support de fabrication), respectivement en Figure 3.23a et 3.23b. Les deux microstructures se distinguent par leurs échelles avec l'ordre du centimètre pour l'aluminium pur et du micromètre pour le NiTi. La zone d'observation choisie pour le NiTi présente un seul passage du laser (pas de hatching) et une seule orientation de balayage lasage pour mieux montrer le phénomène de courbure des grains, lors de leurs croissances dans le bain liquide en cours de refroidissement. Il apparaît clairement des similitudes entre les deux solidifications d'un "macro-lingot" d'aluminium et d'un "micro-lingot" de NiTi. Tout d'abord, les grains sont perpendiculaires à la surface des parois des moules dans les deux cas. Deuxièmement, les grains sont orientés vers le centre et vers le haut des bains de liquide. Des grains de plus petites tailles sont observables à la surface de l'aluminium,

mais absents sur le NiTi. Cependant, la zone observée sur le NiTi correspond aux 30 derniers micromètres du bain de fusion, or la microstructure de la totalité du bain de fusion en Figure 3.22a montre bien la présence de petits grains en surface qui sont refondus lors de la fusion/solidification de la couche suivante. La différence d'échelle entre les grains des deux microstructures peut s'expliquer par la vitesse de solidification, qui est lente en fonderie conventionnelle, mais extrêmement rapide en fusion laser. La courbure des grains du lingot d'aluminium est expliquée par des gradients thermiques perpendiculaires aux parois du moule et s'orientant progressivement vers des gradients thermiques verticaux (vortex) au sein du lingot suivant les flux d'extraction de la chaleur (cf Chapitre 1.9.2).



**Figure 3.23** – Comparaison microstructurale entre (a) un lingot de fonderie d'aluminium pur et (b) un support de fabrication de NiTi de fusion laser avec (c) le schéma d'extraction de la chaleur proposé.

Le laser génère un flux de chaleur perpendiculaire à la surface de l'échantillon selon l'axe Z et se déplace dans le plan XY. Les micro-bains ont généralement une forme parabolique selon l'axe Z et une forme en comète selon le plan XY, avec un point chaud

au centre de la comète (spot laser) et une queue de comète plus froide ([Hooper2018], [Zhaorui+2018]). La Figure 3.23c représente schématiquement les gradients thermiques ( $G_x$ ) et les directions d'extraction de la chaleur simplifiés dans un micro-bain. La température maximum (+) du liquide est considérée en avant et au centre du bain de fusion, directement sous le spot laser, là où le flux d'énergie est maximum. Les minimums de température (-) sont reportés en arrière du bain de fusion, où le liquide n'est plus exposé directement au laser ("queue de comète") et sur les parois du moule, à l'interface solide/liquide, en raison de l'extraction importante de la chaleur par conduction thermique dans le solide.

Ces points "chauds et froids" permettent de visualiser l'orientation des principaux gradients thermiques dans le bain de fusion et de présumer leurs intensités selon les axes X, Y et Z. Un fort gradient thermique est formé selon l'axe Z, en parallèle de l'axe du faisceau laser. Il est orienté de la surface du liquide vers le fond du bain (G1). La température y est considérée maximum, car l'énergie apportée selon cet axe est maximum. Un second gradient est considéré selon l'axe X (plan XZ), orienté du centre du bain vers l'interface solide/liquide (paroi du moule). En effet, il a été prouvé en fonderie que l'extraction de la chaleur est maximum lorsqu'elle est perpendiculaire à la surface d'échange et orientée dans la direction du gradient thermique (G2). Un troisième gradient thermique est considéré selon l'axe Y (plan YZ) et centré par rapport au bain de fusion, car il a été attesté que du liquide est encore présent après le passage du laser [Zhaorui+2018]. En effet, le liquide se dissocie en deux parties, une très chaude sous le spot du laser et une seconde plus froide en queue de comète (G3).

En résumé, la profondeur du bain de fusion est nettement supérieure à l'épaisseur de couche déposée (jusqu'à 7 fois), mais sa majeure partie est refondue lors de la déposition des couches suivantes, ne laissant apparaître que les 30  $\mu\text{m}$  les plus profonds du micro-bain. Les grains SLM ont une solidification similaire à celle obtenue par fonderie. Une "quasi-parfaite" croissance épitaxiale semble se propager d'une couche à une autre, démontrant la forte orientation imposée lors de la solidification.

### 3.3.3 Evolution de la taille du bain de fusion et des grains en fonction d'une puissance linéique

La profondeur et la largeur moyenne des micro-bains de fusion mesurées et l'épaisseur des grains colonnaires formés selon l'axe Z sont présentées respectivement en Figure 3.24a et 3.24b, en fonction de l'énergie linéique,  $E_l$ , en  $\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$  (Equation 3.8).

$$E_l = \frac{P}{V} \quad (3.8)$$

avec P en watt et V en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

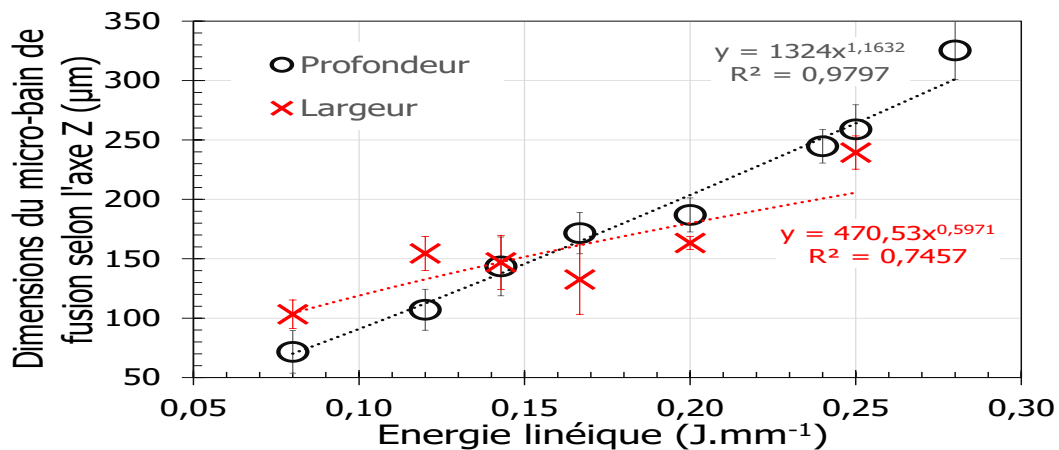
Les profondeurs et les largeurs montrent une augmentation quasi-linéaire en fonction de l'énergie linéique avec une augmentation plus forte pour la profondeur. Cette différence s'explique par un maximum de chaleur sous le spot laser.

Une courbe de tendance de type puissance décrit correctement la profondeur en fonction de  $E_l$  :  $\text{Profondeur} = 1324 * E_l^{1.1632}$ , avec un  $R^2 = 0.98$ . Les conductivités thermiques du  $\text{NiTi}_{aus}$  et du  $\text{NiTi}_{mar}$  sont respectivement de 8.6 et 18  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Si une moyenne des deux conductivités thermiques est calculée, une conductivité thermique intermédiaire,

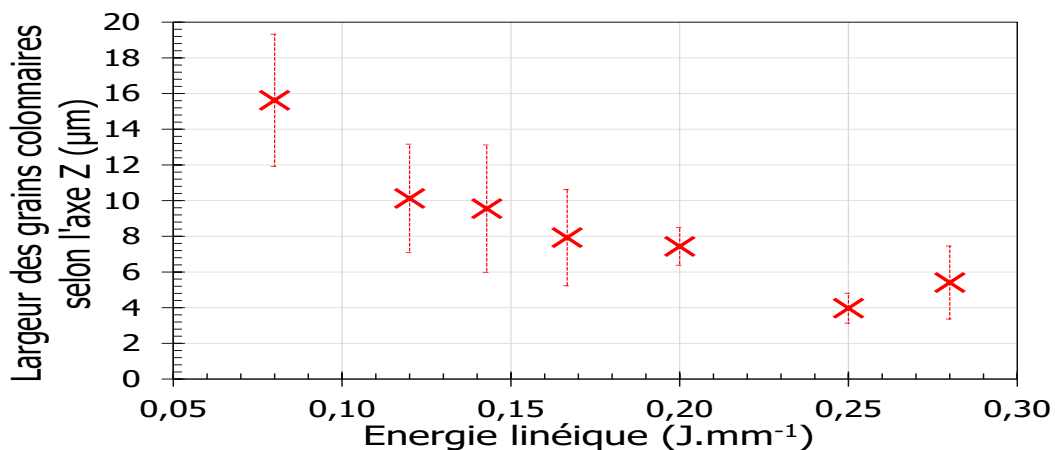
$\lambda_{inter}$  de  $13.30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  est obtenue. La pente,  $a$ , de la courbe de tendance est alors équivalente à  $a = \lambda_{inter} * 100$ . Ce mélange de deux conductivités peut s'expliquer par les hautes températures (hautes énergies) qui favorisent l'état austénitique et par les contraintes "résiduelles" de fabrication qui favorisent l'état martensitique.

La taille des grains colonnaires (Figure 3.24b, situés au centre du micro-bain de fusion et suivant l'axe principal du faisceau laser, évolue à l'inverse de la profondeur du micro-bain, avec une diminution de la largeur lorsque l'énergie linéique augmente. La largeur semble se stabiliser aux environs de  $5 \mu\text{m}$ , lorsque l'énergie dépasse les  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$ .

Une diminution de la taille des grains peut être expliquée par une vitesse de refroidissement plus élevée, où la germination d'une multitude de grains prévaut sur la croissance granulaire. Lorsque l'énergie linéique augmente, la température maximum du bain liquide est plus élevée et l'écart de température entre le bain liquide et son environnement devient plus important, ce qui augmenterait la vitesse de refroidissement et par conséquent favoriserait la formation de grains plus petits. Cette diminution de la taille des grains est souvent observée en coulée conventionnelle, lorsque la solidification a lieu à des vitesses de refroidissement importantes.



(a)



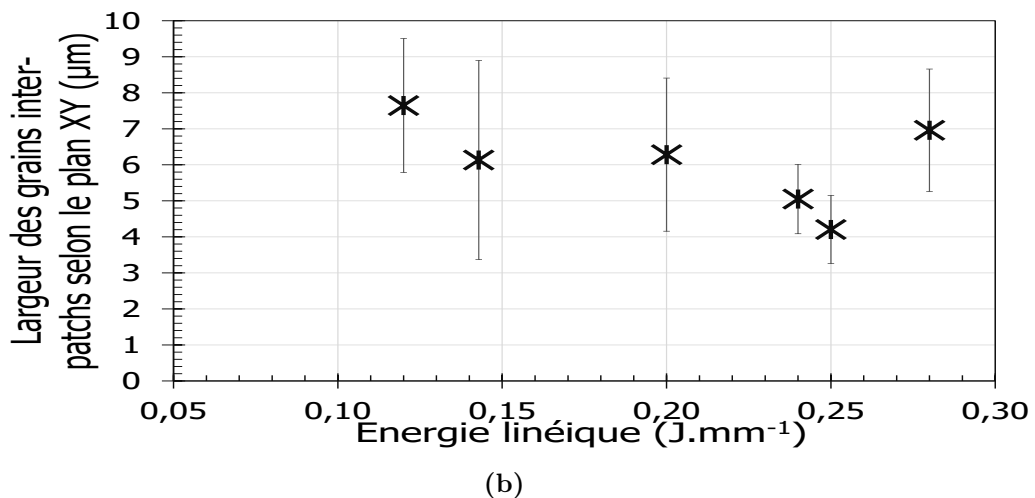
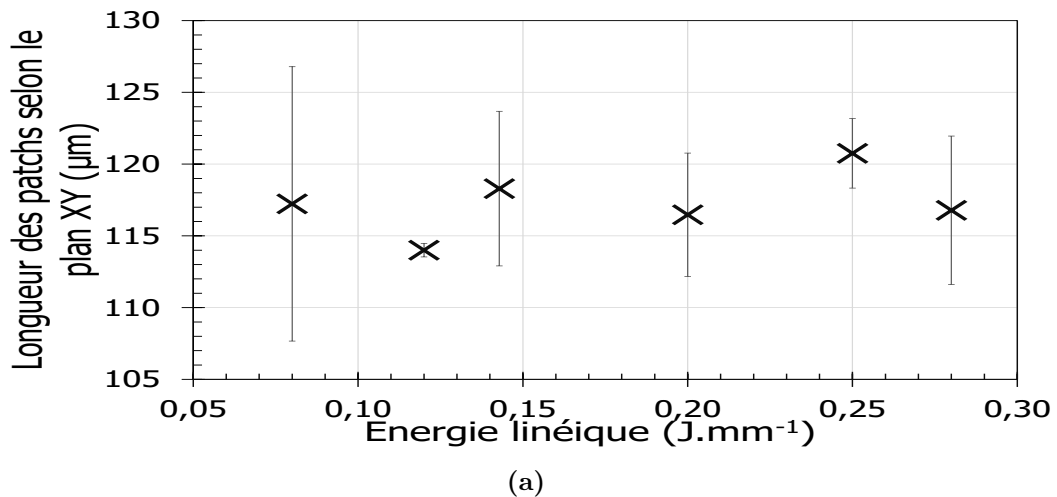
(b)

**Figure 3.24** – Dimension du bain de fusion et de ces grains colonnaires en fonction de la puissance linéique ( $E_l$ ).

Les résultats sur la longueur des patches et la largeur des grains inter-patches sont respectivement présentés en Figure 3.25a et 3.25b.

Les patches mesurent environ  $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$  pour toutes les énergies linéiques. Cette distance caractéristique est représentative du hatching choisi pour l'ensemble des conditions de fabrication examinées. La largeur des grains inter-patches semble constante ( $\approx 6 \mu\text{m}$ ), voire très légèrement décroissante avec l'augmentation de l'énergie linéique. L'incertitude sur les mesures effectuées ne permet pas de conclure sur une telle tendance.

Il semble que quel que soit le flux d'énergie examiné, l'échange thermique entre la surface du bain liquide et l'environnement entourant ces petits gains, soit suffisamment élevé et atteignant une limite favorisant ainsi la germination des grains fins. En effet, il est connu que l'échange thermique via une surface libre d'un liquide (macro, micro et méso-scopique) est singulier par rapport aux autres régions du liquide étant donné la convection et la radiation thermique.



**Figure 3.25** – Dimension des patches et des grains inter-patches en fonction de la puissance linéique ( $E_l$ ).

### 3.3.4 Conclusion

L'étude de la morphologie et de la distribution de taille des porosités en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage du faisceau laser a mis en évidence trois grands domaines de santé métallurgique. Le premier est constitué d'un grand nombre de pores très sphériques et de petites tailles. Le second contient un taux de porosité proche de 0% et le troisième est constitué de grands pores de formes diverses. Ces domaines ont été respectivement appelés domaine de sur-fusion (énergie élevée), de fusion acceptable (énergie moyenne) et de fusion partielle (énergie faible). Il a été démontré que l'utilisation d'un seul jeu de paramètre (puissance/vitesse laser) pour optimiser les conditions de fabrication et générer une microstructure avec un taux de porosité "nul" ou faible, mais acceptable, serait restrictif. Il convient d'identifier un intervalle de fusion "acceptable" compte tenu de la multitude de facteurs entrant en jeu pendant la fabrication. Ainsi, un terme énergétique ( $P/VeH$ ) compris entre 33 et 88  $J.mm^{-3}$  et un temps d'exposition traduit sous la forme d'une vitesse minimum de balayage du faisceau laser comprise entre 500 et 750  $mm.s^{-1}$ , ont été identifiés pour l'alliage NiTi de cette étude. Il a aussi été observé qu'une taille de poudre plus petite a tendance à élargir les bornes de "l'intervalle acceptable" et que la diminution de l'épaisseur de couche déplace et élargit cet intervalle vers des vitesses de balayage laser plus élevées.

Un modèle thermique 2D basé sur un flux surfacique dans un milieu semi-infini a été utilisé pour déterminer les vitesses minimums de balayage laser en fonction de la puissance laser, afin de pouvoir estimer préalablement l'intervalle acceptable de fusion pour une production acceptable en terme de santé métallurgique et avec une productivité optimale pour des épaisseurs de poudres de 30  $\mu m$  et 50  $\mu m$ . Deux méthodes de calcul du temps d'exposition ont été introduites. La première est basée sur la vitesse de déplacement du spot du faisceau laser pour un diamètre de laser donné. Elle a été appliquée pour le cas d'une épaisseur de poudre de 50  $\mu m$ . La seconde est basée sur le temps moyen de recouvrement d'une surface donnée par un faisceau laser de diamètre donné. Elle a été appliquée pour le cas d'une épaisseur de poudre de 30  $\mu m$ . L'erreur estimée entre les calculs théoriques et les points expérimentaux est de  $\pm 15\%$ .

La microstructure dans le plan de fabrication (plan XY) présente un entrelacement à 0/90° de cordons ovoïdes contenant en leurs centres de fins grains de largeur moyenne de 10  $\mu m$ . Cette structure constituée de patches est appelée "grille". Ces patches ont des sections carrées de 120  $\mu m \times 120 \mu m$  et sont délimités par la distance caractéristique du hatching utilisé (120  $\mu m$ ). La microstructure des patches est multi-échelle avec de larges grains ( $> 100 \mu m$ ) en forme d'îlots, eux mêmes constitués de fines lamelles micrométriques rappelant les microstructures eutectiques. Une étude détaillée par EDS et par microsonde de Castaing a permis de déterminer une fluctuation de la composition entre les micro-lamelles consécutives de 0.4%, enrichies soit en Nickel, soit en Titane. Ce résultat a été expliqué par une micro-ségrégation/départition des éléments lors de la solidification, causée par un front de solidification fortement perturbé par les mouvements turbulents du liquide du micro-bain de fusion, fortement agité par des vitesses de refroidissement et de balayage laser élevées. Il a été démontré que la microstructure selon les plans XZ/YZ est très proche de celle obtenue en coulée conventionnelle en creuset. Les grains sont perpendiculaires aux parois du micro-bain et orientés selon les gradients thermiques. Cela est expliqué par une profondeur du micro-bain de fusion nettement supérieure à l'épaisseur de poudre (jusqu'à 7 fois), "emprisonnant" alors le liquide dans un environnement solide ("creuset") et non poudreux, comme il est souvent

décrit en fusion laser. La microstructure au coeur est donc un empilement des 30/50  $\mu\text{m}$  les plus profonds des micro-bains, car les restes des micro-bains sont refondus aux couches suivantes. Une quasi-parfaite épitaxie des grains a été montrée entre deux couches successives et est expliquée par la nature dirigée de la solidification, elle-même expliquée par un environnement similaire à celui retrouvé en fonderie et à un fort gradient thermique imposé par le laser.

Finalement, l'étude de la taille des grains a révélé une augmentation de la profondeur du bain de fusion et une diminution de la taille des grains colonnaires selon l'axe du laser, lorsque la densité d'énergie linéique augmente. L'augmentation de l'énergie génère une quantité de liquide plus importante et crée des gradients thermiques plus forts aboutissant à des vitesses de refroidissement plus élevées, provoquant la formation de grains plus fins. La taille du grain colonnaire situé sous le spot laser ne varie pas en fonction de la densité d'énergie, probablement en raison d'échanges thermiques par radiation, convection ou conduction très spécifiques à cette région.





# Impact des paramètres procédés sur les phases, les transformations de phases et les précipités

---

4.1	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les phases et les précipités à température ambiante . . . . .	106
4.1.1	Plan d'essais et méthode de détermination des structures cristallographiques . . . . .	106
4.1.2	Détermination des phases . . . . .	108
4.1.3	Influence de la puissance laser sur les phases présentes à température ambiante . . . . .	112
4.1.4	Influence de la vitesse de balayage laser sur les phases présentes à température ambiante . . . . .	115
4.2	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les températures de transformations de phases . . . . .	119
4.2.1	Plan d'essais . . . . .	119
4.2.2	Résultats & Discussions . . . . .	120
4.3	Conclusion . . . . .	125

## 4.1 Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les phases et les précipités à température ambiante

### 4.1.1 Plan d'essais et méthode de détermination des structures cristallographiques

Les structures cristallographiques du matériau ont été caractérisées par DRX sur des échantillons fabriqués à différentes puissances et vitesses de balayage laser (Tableau 4.1). L'épaisseur de poudre, le hatching et la rotation laser ont été fixés respectivement à 30  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  et 90°.

**Table 4.1** – Paramètres machine utilisés pour la détermination des phases par DRX à température l'ambiante. Nm : Non mesuré.

P (W)	V ( $\text{mm.s}^{-1}$ )				e ( $\mu\text{m}$ )	h ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ (°)
	1000	1250	1500	1750			
350	Nm	X	X	X	30	120	90
300	X	X	X	X			
250	X	X	X	X			
200	Nm	X	X	X			
150	X	X	X	X			
100	X	X	X	X			

La détermination des phases s'est révélée compliquée, car la majorité des pics de diffraction s'élargissaient sur plus de 3° (Figure 4.1a). Ces élargissements peuvent être associés à la présence d'une microstructure hétérogène présentant des distorsions élastiques du réseau cristallin, une large distribution de la taille des grains et/ou une distribution de compositions chimiques [Ji2003]. La déperdition en Ni et/ou Ti peut engendrer de faibles variations chimiques (50/50, 50.1/49.9, 50.2/49.8, etc...) dans la phase NiTi et provoquer un tel élargissement des pics.

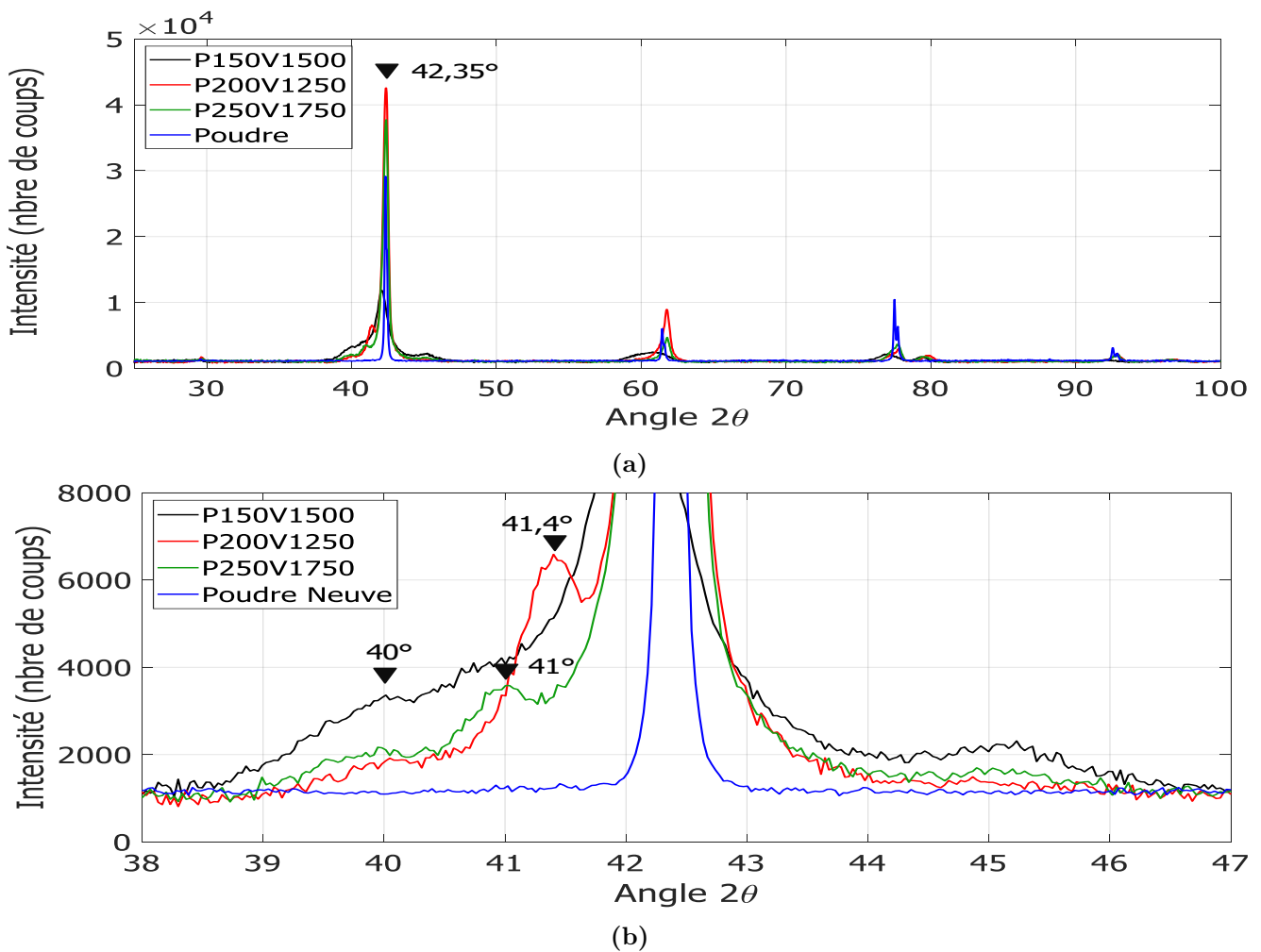
Cependant, selon la condition de fabrication, les pics de diffraction pour un angle  $2\theta$  donné présentent des élargissements différents. La Figure 4.1b est un agrandissement de la diffraction pour un intervalle de  $2\theta$  compris entre 38° et 47°. La courbe bleue est associée à la diffraction de la poudre et sert de référence pour la structure cristalline du NiTi<sub>B2</sub> (cubique) à température ambiante. En effet, ses pics coïncident parfaitement avec la diffraction théorique (pics non élargis) d'un alliage Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>.

Les courbes noires, rouges et vertes sont associées à des conditions de fabrications différentes. La courbe noire présente un large pic compris entre un angle  $2\theta$  de 38.5° et 41°, qu'il n'a pas été possible d'attribuer à un précipité Ni<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub> et un second pic à 42.06° attribué également à la structure B<sub>2</sub> (Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50B2</sub>).

Les courbes rouges et vertes présentent des pics plus distincts pour un  $2\theta$  de 40°, 41°, 41,4° et 42.39°. Le dernier pic à 42.39° est aussi attribué à la structure B<sub>2</sub> (Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50B2</sub>).

Il apparait ici qu'une ou plusieurs autres structures cristallines que B<sub>2</sub> diffractent à 40°, 41° et 41.4°.

Afin de déconvoluer et déterminer les structures cristallines diffractant à l'intérieur de ces pics élargis (courbe noire, 2θ 38.5° et 42°), il a été supposé que les autres conditions de fabrications diffractent également aux mêmes angles 2θ. La courbe noire serait alors due à l'addition des pics à 40° et 41°, qui sont distinctement présents sur les courbes rouges et vertes. Cette méthode appliquée systématiquement à l'ensemble des pics de diffraction a permis d'obtenir les plus probables structures cristallographiques diffractant aux pics très larges.



**Figure 4.1** – (a) Diffractogramme présentant des pics "fins" (rouge, verte) et des pics élargis (noire) et (b) son agrandissement sur l'intervalle 2θ entre 38° et 47°.

La détermination des pics moins élargis a aussi été problématique, car certains pics présentent tout de même un élargissement non négligeable ( $\leq 1^\circ$ ) pour ce type de caractérisation. De plus, un décalage entre les pics d'une même structure cristallographique a été observé selon les conditions de fabrication. En effet, ce décalage peut apparaître lorsque les paramètres de maille cristalline (a, b, c) d'une structure se modifient, notamment sous l'action de sollicitations "thermomécaniques" (déformations/contraintes). La fusion laser est connue pour générer ces types de sollicitations lors de la fabrication. Pour prendre

en compte ce décalage qui s'ajoute à l'élargissement des pics, un intervalle d'erreur de  $\pm 0.6^\circ$  est ajouté à la valeur indexée de  $2\theta$  des pics présentant les intensités de diffraction maximales. Cet intervalle d'erreur a été déterminé en moyennant les différences entre les angles  $2\theta$  associés à la structure cubique  $B_2$  de la poudre ( $42.35^\circ$ ,  $61.45^\circ$  et  $77.49^\circ$ ) et les  $2\theta$  associés aux échantillons fabriqués. Ce second ajustement systématique a permis d'affiner la présence des structures cristallographiques diffractantes.

#### 4.1.2 Détermination des phases

La méthode décrite ci-dessus a permis de mettre en évidence 6 structures cristallographiques principales :  $\text{NiTi}_{B_2}$  (cubique),  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  (monoclinique),  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (hexagonale),  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  (quadratique),  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (rhomboédrique) et  $\text{NiTi}_2$  (cubique). Elles sont associées à des angles de diffraction  $2\theta$  caractéristiques reportés en Tableau 4.2. Il est apparu que l'indexation des pics diffractants pouvait aussi correspondre aux oxydes associés à ces 6 structures, à savoir  $\text{NiTiO}_x$ ,  $\text{Ni}_3\text{TiO}_x$ , etc... avec  $x$  le nombre d'atome d'oxygène. Tous ces oxydes n'ont pas été présentés, car leur présence est moins probable et certainement plus faible. Néanmoins, il est possible que lors de la fabrication, une faible quantité d'oxygène ait été captée par insertion dans ces phases déjà formées, bien que la fabrication soit inertée avec de l'argon. Seule la phase  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  a été prise en compte, car elle est la seule correspondant au pic  $2\theta$  de  $80.14^\circ$ .

**Table 4.2** – Phases & précipités les plus probables associés aux angles  $2\theta$  caractéristiques indexés sur les échantillons SLM.

Angles $2\theta$ caractéristiques ( $^\circ$ )	Phases & précipités associés		
40,14	$\text{Ni}_4\text{Ti}_3$		
41,16	$\text{Ni}_3\text{Ti}$	$\text{NiTi}_{B_{19'}}$	
42,34	$\text{NiTi}_{B_2}$		
42,87	$\text{Ni}_4\text{Ti}_3$	$\text{Ni}_3\text{Ti}$	
45,12	$\text{NiTi}_2$	$\text{NiTi}_{B_{19'}}$	
61,45	$\text{NiTi}_{B_2}$		
62,55	$\text{Ni}_4\text{Ti}_3$	$\text{Ni}_3\text{TiO}_5$	$\text{NiTi}_2$
63,33	$\text{NiTi}_2$		
77,48	$\text{NiTi}_{B_2}$		
79,27	$\text{Ni}_3\text{TiO}_5$	$\text{NiTi}_2$	
80,14	$\text{Ni}_3\text{TiO}_5$		
80,90	$\text{NiTi}_2$		
92,57	$\text{NiTi}_{B_2}$		

Le  $\text{NiTi}_{B_2}$  cubique est la phase stable à température ambiante diffractant majoritairement dans les pics élargis. La phase  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  monoclinique est thermiquement instable à température ambiante. Toutefois, elle peut se former sous l'effet de sollicitations thermomécaniques. Sa présence indique donc que le matériau fabriqué a subi des déformations/contraintes, car comme cela a été mentionné, la fusion laser est connue pour générer ces types de sollicitations. Cette phase peut être utilisée comme un indicateur du taux d'amplitude de contrainte, considéré "élastique", qui est généré dans le matériau, car la transformation de phase est associée à une contrainte critique d'initiation de la transformation de phase. Des essais mécaniques cycliques à température ambiante ont été réalisés sur un fil conventionnel de  $\text{NiTi}_{B_2}$  et ont permis de déterminer cette

contrainte d'initiation aux environs de 563 MPa (cf Chapitre 5 Tableau 5.3). Les contraintes d'initiation apportées par la littérature se situent entre 500 MPa et 560 MPa en traction ([Michael+2016], [Šittner+2014]) et entre 430 MPa et 500 MPa en compression [Moghaddam+2019]. Ces types de contraintes qui sont observées dans les différents métaux fabriqués par fusion laser sont donc également présents dans le NiTi fabriqué par SLM.

Selon le diagramme de phase Ni/Ti, les phases  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  peuvent se former lorsque l'alliage NiTi est riche en nickel ( $>50\%$  atm). Nos investigations ont révélé que la composition chimique initiale de la poudre était riche en nickel (50.74%) et qu'elle permettait donc ces types de précipitations de phase. Comme cela a été expliqué précédemment, l'oxyde  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  peut avoir été formée par l'insertion d'oxygène dans la maille cristalline  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ .

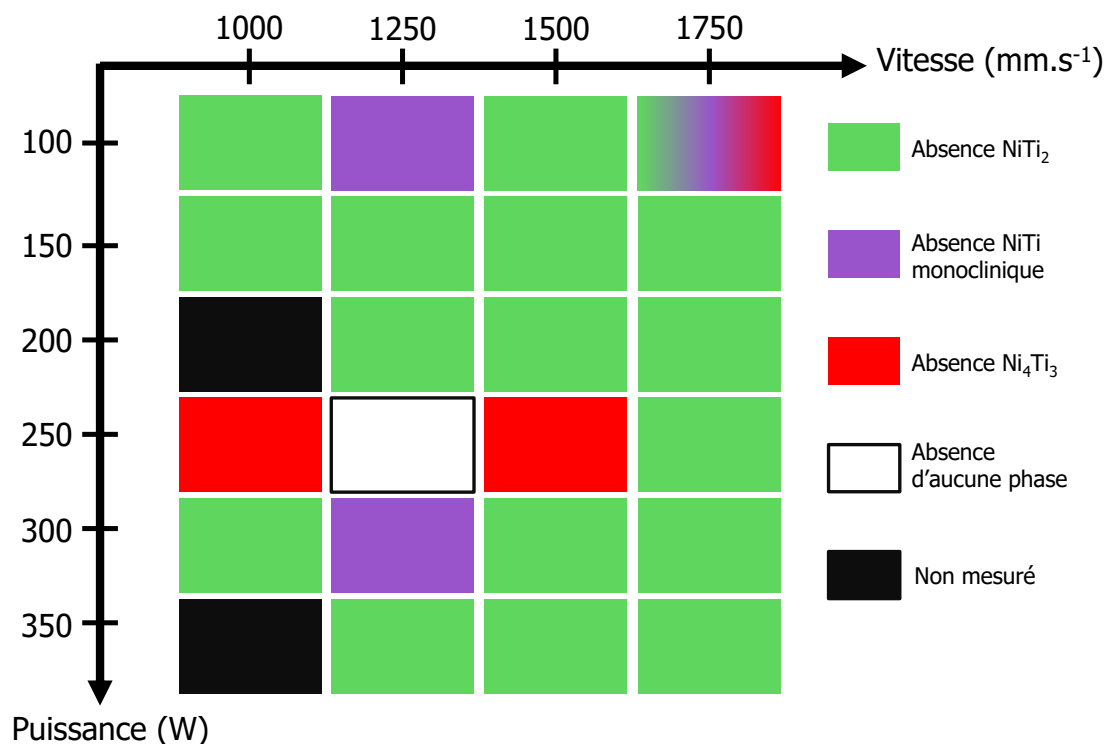
Le dernier précipité indexé est le  $\text{NiTi}_2$  qui peut se former lorsque l'alliage NiTi est riche en titane, ce qui n'est pas le cas de la poudre utilisée. Sa présence pourrait donc être expliquée par une redistribution des éléments dans le micro-bain de fusion lors des multiples fusions/solidifications et donnant lieu à des zones plus riches en titane et donc plus à même de former ce type de précipité. Une diffusion thermique des éléments post-solidification ou une solidification hors-équilibre pourraient aussi l'expliquer. Cependant, cette phase est attendue en quantité bien moindre que les autres précipités.

Une cartographie des 6 structures principales est présentée en Figure 4.2 pour l'ensemble des puissances et vitesses de balayage lasers étudiées. Chaque jeu de paramètres (puissance/vitesse) est identifié par une couleur indiquant l'absence d'une phase : par exemple, la condition de fabrication P100V1750, avec un dégradé de couleur en vert, violet et rouge indique que sur les 6 phases considérées, les phases  $\text{NiTi}_2$ ,  $\text{NiTi}_{B19'}$  et  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  n'ont pas pu être détectées sur cette condition.

Le  $\text{NiTi}_2$  est absent pour toutes les conditions de fabrication, sauf pour P100V1250 et P250V1250. Cette absence majoritaire est cohérente, car c'est un précipité riche en titane alors que la poudre est riche en nickel. Cependant, la largeur des pics et son apparition aléatoire sur certains paramètres ne permettent pas d'affirmer catégoriquement son absence totale. Il est plus probable qu'il soit présent pour toutes les conditions de fabrications étudiées, mais en quantité suffisamment faible pour être en dessous du seuil de détection de la DRX employée ( $<5\%$ ).

La phase  $\text{NiTi}_{B2}$ , le précipité  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  et/ou l'oxyde  $\text{Ni}_3\text{TiO}_x$  sont présents sur tous les paramètres. Ils sont respectivement la phase stable à température ambiante, le précipité et l'oxyde riche en nickel prévu par le diagramme de phase à l'état d'équilibre thermodynamique. Il est donc raisonnable de les retrouver dans l'ensemble des échantillons fabriqués.

La phase  $\text{NiTi}_{B19'}$  est présente pour toutes les conditions sauf P100V1250, P100V1750 et P300V1250. Cette phase a été présentée précédemment comme un indicateur du taux de déformation/contrainte dans le matériau. Il est raisonnable de la retrouver pour la quasi-totalité des paramètres employés étant donné que le SLM génère ce type de sollicitations thermomécaniques durant la fabrication. L'absence de cette phase pour certains paramètres semble être aléatoire. En effet, il n'aurait pas été surprenant de constater sa présence pour des paramètres à fortes énergies (P300V1000), là où le taux de déformations/contraintes est supposé le plus important et son absence aux faibles énergies (P100V1750), or ce n'est pas le cas. En effet, des mesures EBSD et des



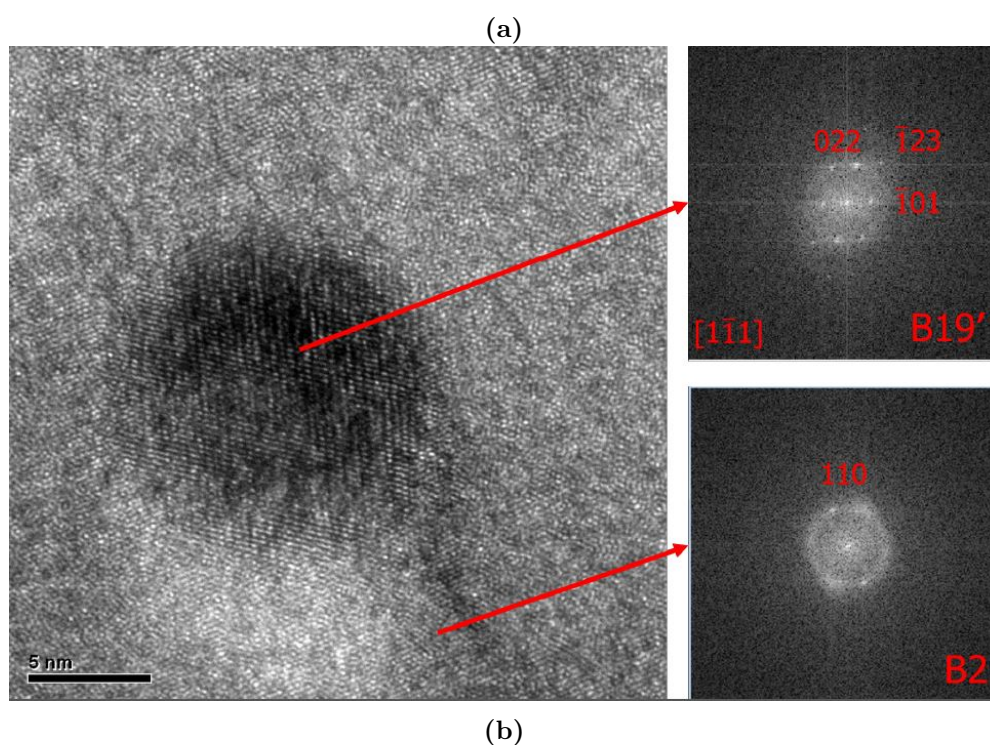
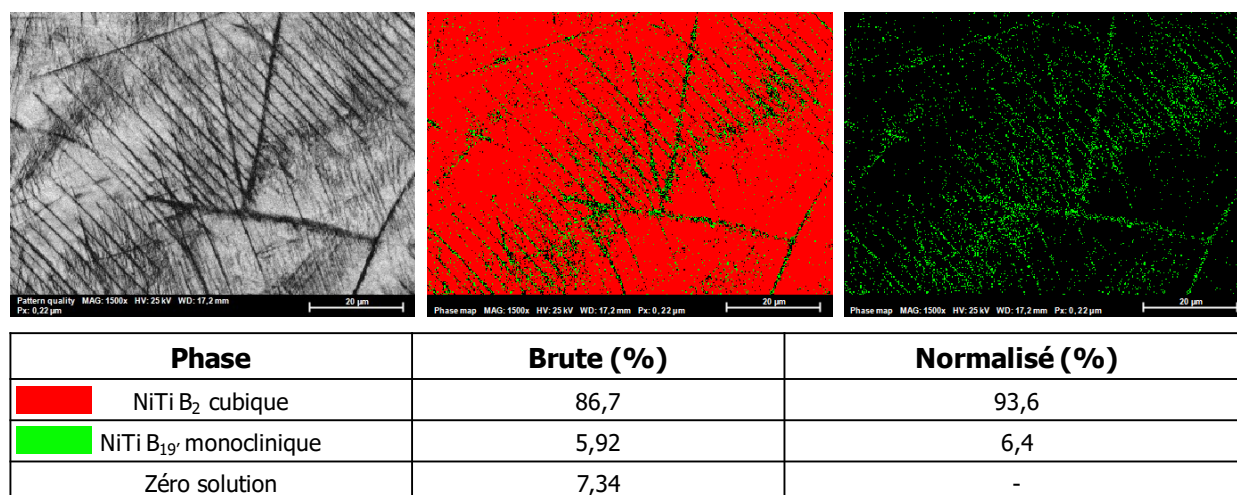
**Figure 4.2** – Cartographie des phases indexées par DRX à l'ambient en fonction de la puissance et de la vitesse laser. 6 structures sont considérées :  $\text{NiTi}_{B_2}$  (cubique),  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  (monoclinique),  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (hexagonale),  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  (quadratique),  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (rhomboédrique) et  $\text{NiTi}_2$  (cubique).

observations microscopiques en transmission ont mis en évidence la phase  $B_{19'}$  sous forme de lattes micrométriques (Figure 4.3a) ou de nanostructures (Figure 4.3b). La quantité relative de phase  $B_{19'}$  est de 6.4%. Ces résultats démontrent la présence de ces nanostructures et suggèrent ainsi la possibilité de former d'autres nano-précipités qui sont impossible à détecter en DRX. Les quantités de  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  et de  $\text{NiTi}_2$ , doivent être proches de la limite de détection de la DRX (<5%). C'est pourquoi ces précipités ou phases n'apparaissent pas systématiquement sur tous les échantillons examinés.

Le  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  est présent pour toutes les conditions étudiées sauf pour P100V1750, P250V1000 et P250V1500. Son absence aussi bien aux fortes qu'aux faibles énergies suggère qu'il est présent pour tous les paramètres étudiés. Comme le  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  et le  $\text{NiTi}_2$ , la quantité de cette phase doit être faible et à la limite de la détection de la DRX pour être révélée.

La condition P250V1250 est la seule où les 6 structures principales ont été détectées. Ce paramètre est régulièrement décrit par la littérature comme optimal pour obtenir du  $\text{NiTi}$  dense et comme cela a été mentionné précédemment, il se situe dans le domaine de fusion acceptable (cf Figure 3.5).

Finalement, cette cartographie révèle que le  $\text{NiTi}_2$  est quasi-absent pour tous les jeux de paramètres étudiés. Cependant, sa présence pour quelques paramètres laisse à penser qu'il serait présent sur la totalité des échantillons, mais en quantités très faibles et non détectables par DRX. Le  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  et le  $\text{NiTi}_{B_{19'}}$  sont absents de manière aléatoire pour quelques paramètres étudiés, laissant penser qu'ils sont présents sur l'ensemble des



**Figure 4.3** – (a) Diffraction obtenue sur un cliché MET à haute résolution sur la condition P300 V1250. [Collaboration Taïwan] (b) Cliché EBSD et répartition des phases NiTi<sub>B2</sub> et NiTi<sub>B19'</sub> sur la condition P250 V1250.[Collaboration Canada].

échantillons, mais que leur quantité est proche de la limite de détection de la DRX. Le Ni<sub>3</sub>Ti et le Ni<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub> sont présents sur l'ensemble des paramètres, comme le prévoit le diagramme de phase du Ni/Ti et supportent l'hypothèse que la diffusion des atomes de Ni et Ti est possible lors du refroidissement post-solidification. L'analyse MET a révélé une phase B<sub>19'</sub> nano-structurée et suggère la présence des autres précipités à une échelle nanométrique. La présence de précipité NiTi<sub>2</sub> non prévu par le diagramme de phase suggère que la solidification SLM est hors équilibre.



### 4.1.3 Influence de la puissance laser sur les phases présentes à température ambiante

La Figure 4.4 classent les différents diffractogrammes en fonction de la vitesse de balayage laser (1000, 1250, 1500, 1750 mm.s<sup>-1</sup>), afin de déterminer l'effet de la puissance laser sur la création/modification de phases. La courbe bleue représente la diffraction de la poudre et est caractéristique d'un matériau monophasé NiTi<sub>B2</sub> de structure cristalline cubique.

La quantification des phases d'après l'intensité des pics ne sera pas considérée dans cette analyse, car la texturation causée par le procédé de fabrication peut masquer la diffraction de certains plans atomiques et fausser par conséquent l'analyse quantitative. Cependant, la texturation et la forme des grains sont principalement impactés par la stratégie de balayage laser employée ([Formanoir+2015], [Moghaddam+2019]), qui est dans notre cas identique à tous les échantillons étudiés. L'impact de la texturation est donc théoriquement identique sur tous les échantillons. L'impact de la puissance sur l'intensité des pics est donc probablement comparable entre tous les diffractogrammes, mais reste tout de même très incertain.

Pour la vitesse de 1000 mm.s<sup>-1</sup>, quelle que soit la puissance employée, des diffractogrammes quasi-identiques sont obtenus, sauf pour P250V1000 qui ne présente pas de pic à 40.1°, 45.1°, 62.5° et 80.1°. Ceci peut s'expliquer par l'absence des pics de Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> et de certains pics de NiTi<sub>B19'</sub> et de Ni<sub>3</sub>Ti. La présence des pics à 41.99° peut être liée à la présence de l'oxyde Ni<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O. L'intensité des pics à 41.99° est maximale pour la puissance P150. Pour les puissances P100, P250 et P300 les intensités des pics sont égales et inférieures à celle de P150. L'intensité des pics à 61° est maximale pour la puissance P300, puis décroît avec la diminution de la puissance pour atteindre un minimum à P100. La puissance laser et l'intensité des pics semblent suivre une tendance, même s'il est difficile d'en déterminer clairement la cause.

Pour la vitesse de 1500 mm.s<sup>-1</sup>, l'ensemble des puissances lasers donnent des diffractogrammes quasi-identiques, sauf encore une fois, la puissance P250 qui ne présente pas de pic à 62.5° et aux environs de 80°. Les pics de la phase NiTi<sub>B2</sub> à 42.34° et 61.45° ont une intensité décroissante lorsque la puissance diminue. Les intensités du pic à 77.48° sont toutes quasi-identiques. Dans ce cas aussi, la puissance laser et l'intensité des pics semblent suivre la même tendance que précédemment.

Pour la vitesse de 1750 mm.s<sup>-1</sup>, l'ensemble des puissances lasers présentent également des diffractogrammes quasi-identiques. Le paramètre P100V1750 présente des pics de diffraction très peu intenses à 40.1° et 45.1°. Les pics de la phase NiTi<sub>B2</sub> à 42.34° et 61.45° ont aussi une intensité décroissante lorsque la puissance diminue. Une fois de plus, seule la puissance P250 ne suit pas cette tendance

Pour la vitesse de 1250 mm.s<sup>-1</sup>, la tendance observée précédemment entre la puissance et les intensités des pics n'est pas observée, quel que soit l'angle  $2\theta$ . De plus, la forme des diffractogrammes n'est pas commune entre les différentes puissances. Il semblerait que la puissance pour cette vitesse, modifie fortement les phases présentes dans le matériau fabriqué correspondant. Il est possible que cette vitesse particulière se situe sur un point ("sommet") critique d'instabilité ou à la frontière entre deux mécanismes physiques de solidification qui se produisent dans le micro-bain de liquide. En effet, l'agitation générée dans le liquide par le balayage du faisceau laser, pourrait avoir un impact sur la

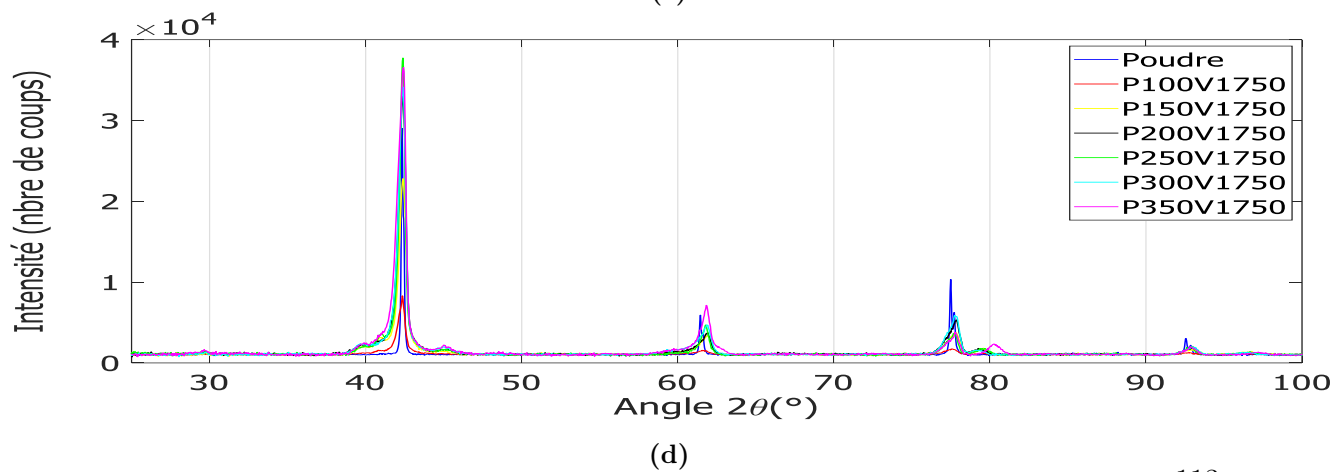
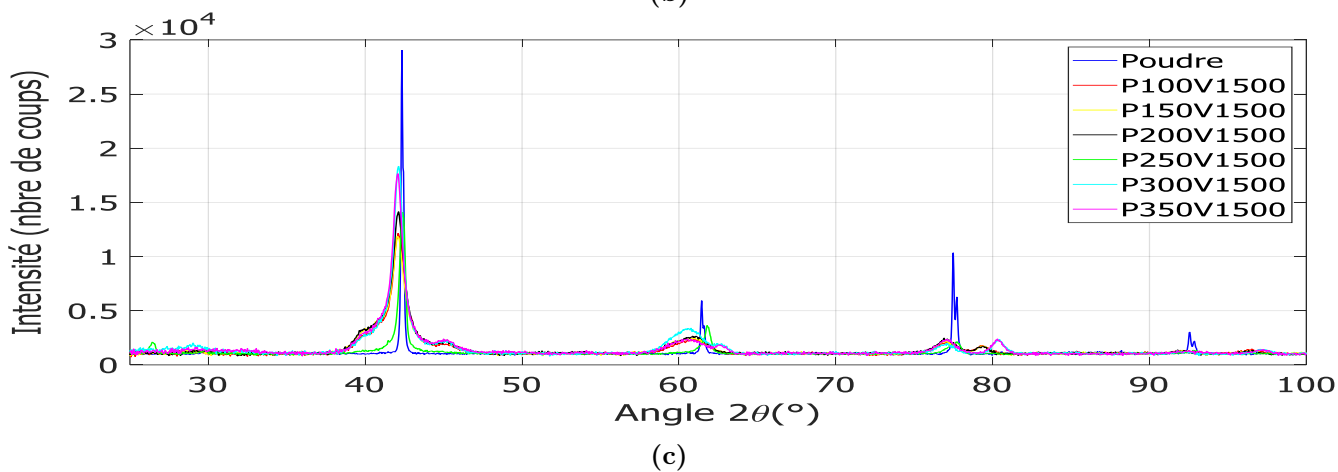
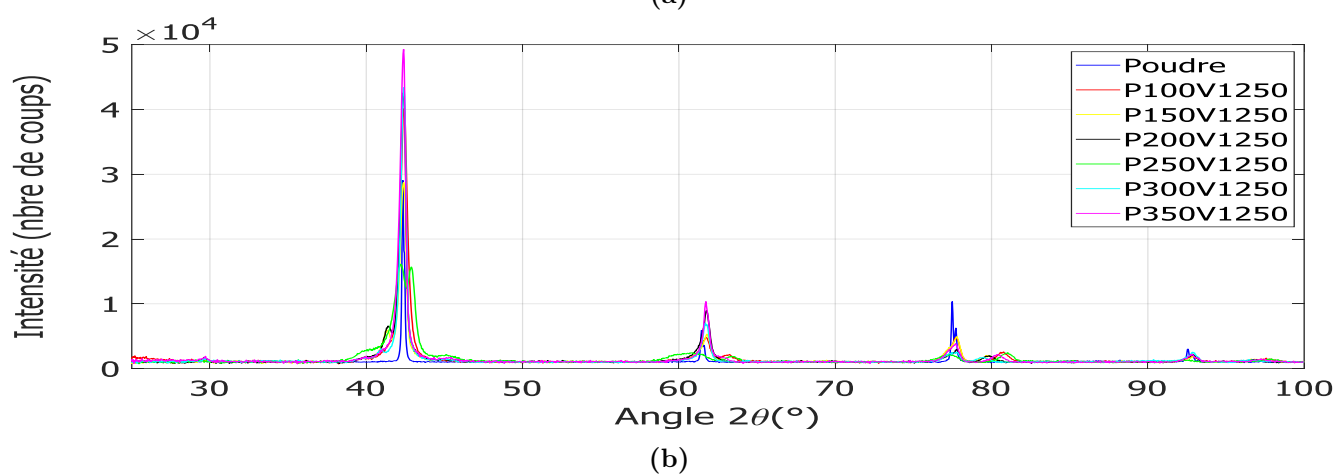
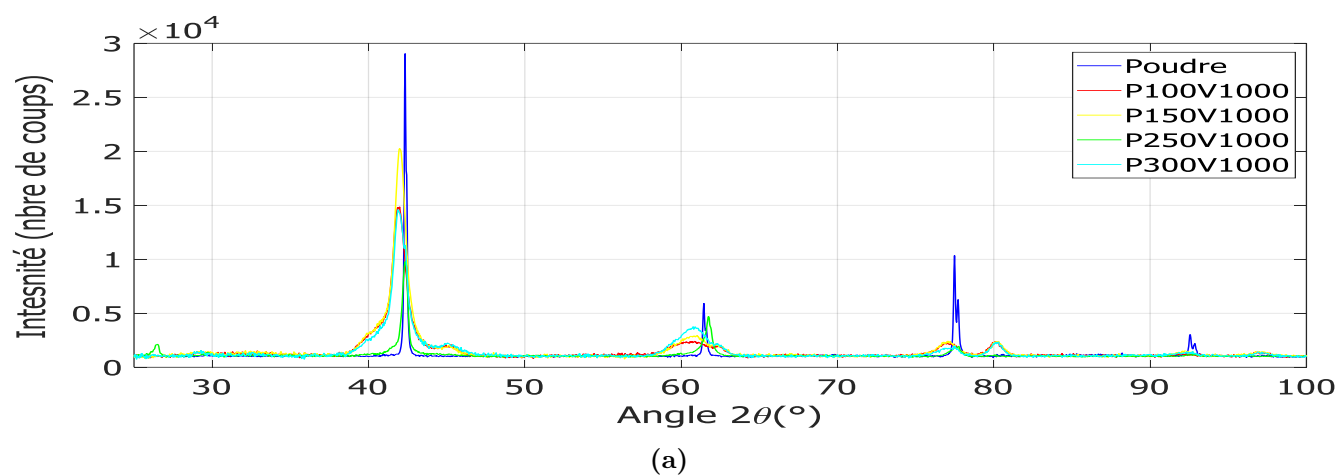
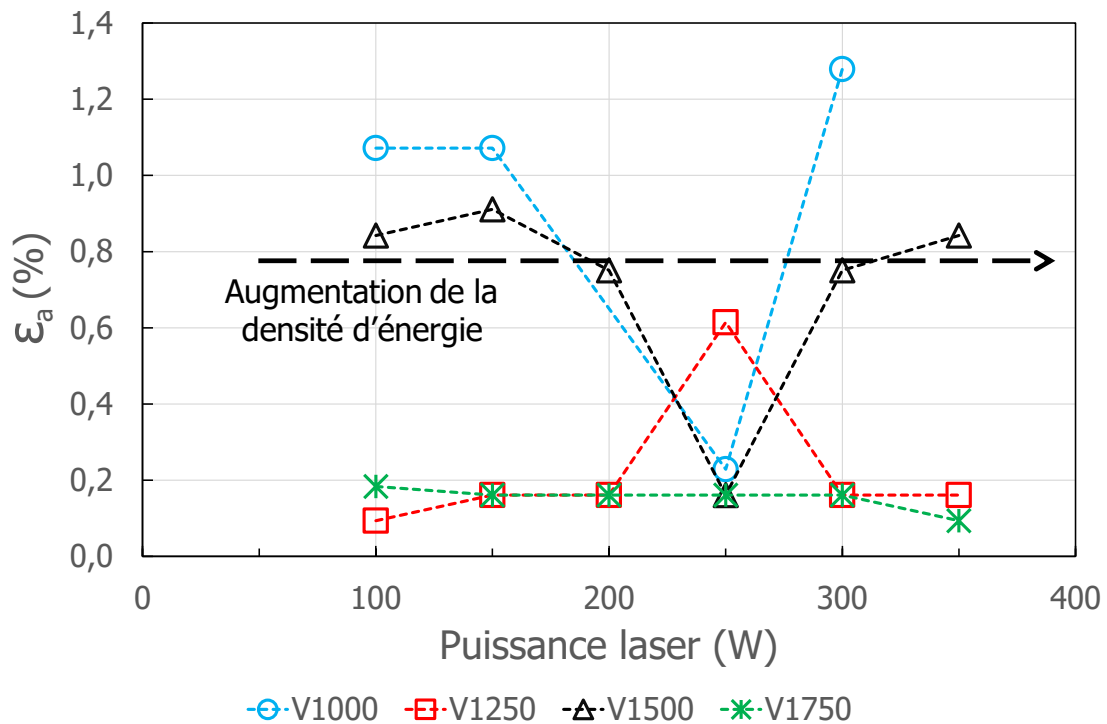


Figure 4.4 – Diffractogrammes des échantillons en fonction de la puissance laser.

forme du front de solidification et donc sur la forme des isothermes thermiques dans le liquide. La modification de la thermique des micro-bains pourrait modifier les vitesses de solidification et de refroidissement et influencer des micro-ségrégations d'éléments et donc la formation et/ou la précipitation de nouvelles phases/précipités.

Le paramètre de maille mesuré ( $a_{exp}$ ) de la structure cubique  $NiTi_{B2}$  a été calculé à l'aide de la loi de Bragg ( $2d\sin\theta=n\lambda$ ) et des angles  $2\theta$  obtenus en DRX, pour estimer la déformation/distorsion de la maille cristalline à partir des pics aux environs de  $42,34^\circ$ . Cette déformation peut aussi s'apparenter à un taux de contrainte "élastique" résiduelle de fabrication. Les résultats sont présentés en fonction de la vitesse de balayage en Figure 4.5. L'écart relatif en pourcentage,  $\varepsilon_a$ , dit aussi de déformation de compatibilité, entre  $a_{exp}$  et le paramètre de maille théorique,  $a_{th}$ , est exprimé en Equation 4.1.

$$\varepsilon_a = \left( \frac{a_{exp} - a_{th}}{a_{th}} \right) * 100 \quad (4.1)$$



**Figure 4.5** – Taux de déformation du paramètre de maille cubique  $NiTi_{B2}$  en fonction de la puissance laser.

Tous les échantillons fabriqués avec la même vitesse de balayage laser présentent des déformations comparables pour l'ensemble des puissances examinées, hormis la puissance P250, qui constitue un point d'inflexion pour toutes les gammes de vitesses examinées. Il a été vu précédemment que la puissance P250 et la vitesse V1250 se distinguent des autres paramètres. Mise à part cette puissance particulière, les déformations moyennes respectives pour les vitesses de balayage V1000, V1250, V1500 et V1750 sont 1.14%, 0.16%, 0.82% et 0.18%. L'impact de la puissance sur l'évolution de la distorsion de la maille et donc sur l'évolution de l'amplitude de la contrainte "résiduelle", est limité.

D'après l'ensemble de ces résultats, la puissance laser n'impacte quasiment pas la création de phase ou le taux de distorsion de la maille cristalline du NiTi<sub>B2</sub>. Cependant, une tendance semble se dégager avec une diminution des intensités des pics de NiTi<sub>B2</sub>, lorsque la puissance diminue. Il n'a pas été possible d'en déterminer la cause.

Contrairement aux autres puissances, la puissance P250 est particulière, car elle a montré sur chaque gamme de vitesses, la formation de phases différentes. De plus, les investigations ont montré que la vitesse V1250 est très sensible à la puissance employée pour former ou non des phases supplémentaires. Précédemment, il a été mis en évidence que l'obtention d'un matériau dense se fait au sein d'un domaine de fusion acceptable, délimité par deux zones de formation de porosité. A l'instar de ce domaine de fusion, il est possible d'évoquer des domaines de formation de phase, comme ce cas particulier qu'est P250V1250.

#### 4.1.4 Influence de la vitesse de balayage laser sur les phases présentes à température ambiante

Les Figures 4.6 et 4.7 classent les différents diffractogrammes en fonction de la puissance laser (100, 150, 200, 250, 300, 350 watts), afin de déterminer l'effet de la vitesse de balayage laser sur la création/modification des phases. La courbe bleue correspondant à la diffraction de la poudre est prise comme référence pour un alliage monophasé NiTi<sub>B2</sub> cubique.

Quelle que soit la puissance étudiée, la phase cubique NiTi<sub>B2</sub> présente un glissement des pics de diffraction  $2\theta$  à  $42.34^\circ$ ,  $61.45^\circ$  et  $77.48^\circ$  vers des angles plus petits lorsque la vitesse de balayage laser diminue, jusqu'à atteindre un minimum pour la vitesse V1000. L'écart d'angle  $2\theta$  est lié à la modification des distances inter-réticulaires ( $d$ ) de la maille, d'après la loi de Bragg. Ce glissement aux petits angles est synonyme d'une augmentation de la distance de référence, " $d$ ", du NiTi<sub>B2</sub>. Autrement dit pour les vitesses faibles, " $d$ " est supérieure à " $d$ " théorique et manifeste une extension/traction de la maille cristalline. A puissance constante, la diminution de la vitesse signifie une augmentation de la densité d'énergie fournie. Il semblerait que cette énergie croissante génère des contraintes de traction d'origine thermique, en augmentant probablement la température du bain de fusion. Cette tendance est valable pour l'ensemble des échantillons fabriqués à l'exception de la puissance P250 et de la vitesse V1250 qui constituent toujours un jeu de paramètre particulier.

L'écart relatif au paramètre de maille théorique ( $\varepsilon_a$ ) de la structure cubique NiTi<sub>B2</sub> a été exprimé en fonction de la vitesse de balayage pour l'angle  $2\theta$  de  $42,34^\circ$  en Figure 4.8.

Pour toutes les puissances, hormis P250, la déformation de la maille diminue de 1.28% à V1000 (maximum), à 0.09% à V1250 (minimum), puis augmente à 0.91% à V1500 pour ensuite rediminuer jusqu'à 0.09% à V1750. Pour la puissance P250, la déformation est stable aux environs de 0.2% pour toutes les vitesses à l'exception de la vitesse V1250 qui atteint une déformation maximum de 0.61%. La déformation de la maille en fonction de la vitesse évolue en dent de scie et ne dégage aucune tendance apparente.

Si la vitesse V1250 est mise à part, lorsque la vitesse augmente, la déformation de la maille diminue quel que soit la puissance, exceptée P250 qui présente toujours une déformation d'environ 0.2% sur toutes les vitesses examinées. La déformation maximum de 1.28% correspond à une contrainte d'environ 490 MPa, d'après les essais mécaniques réalisés

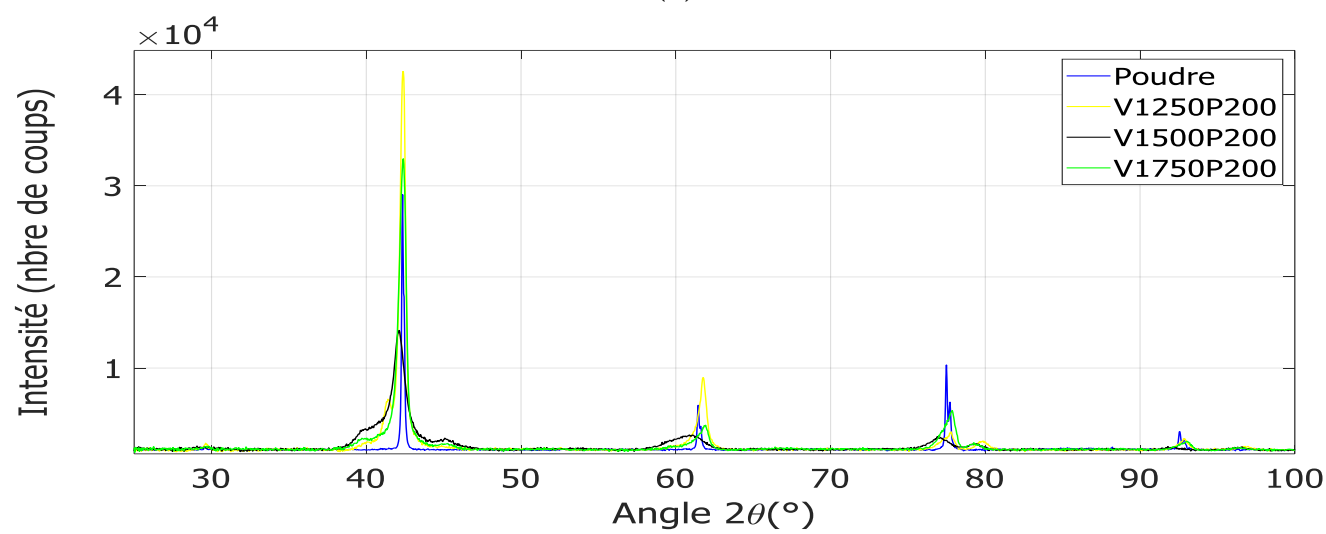
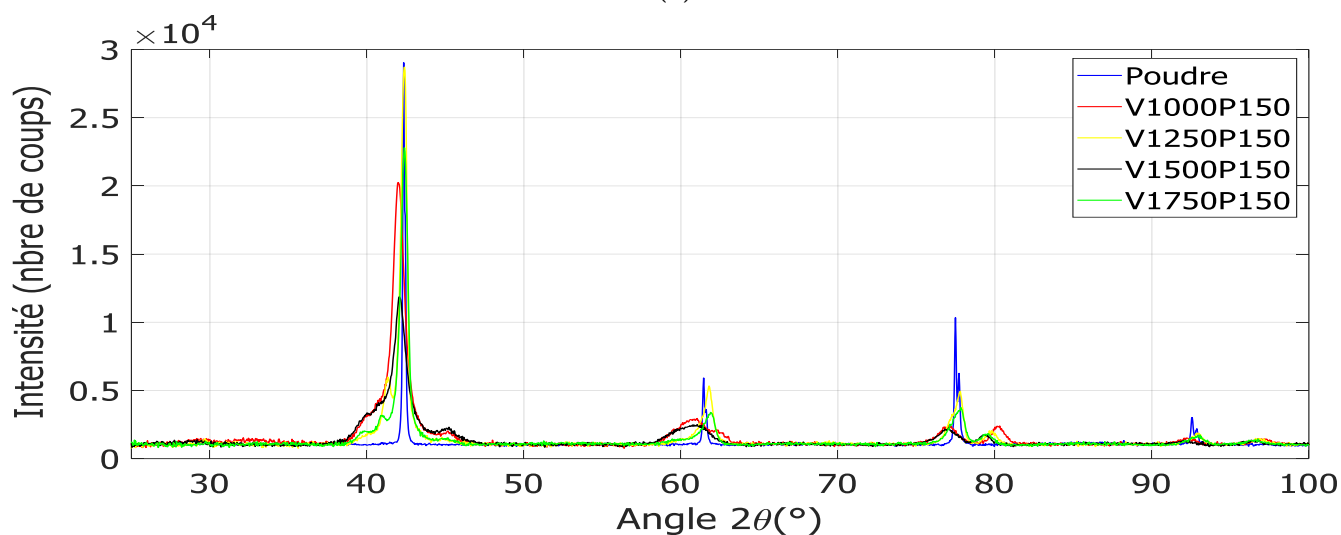
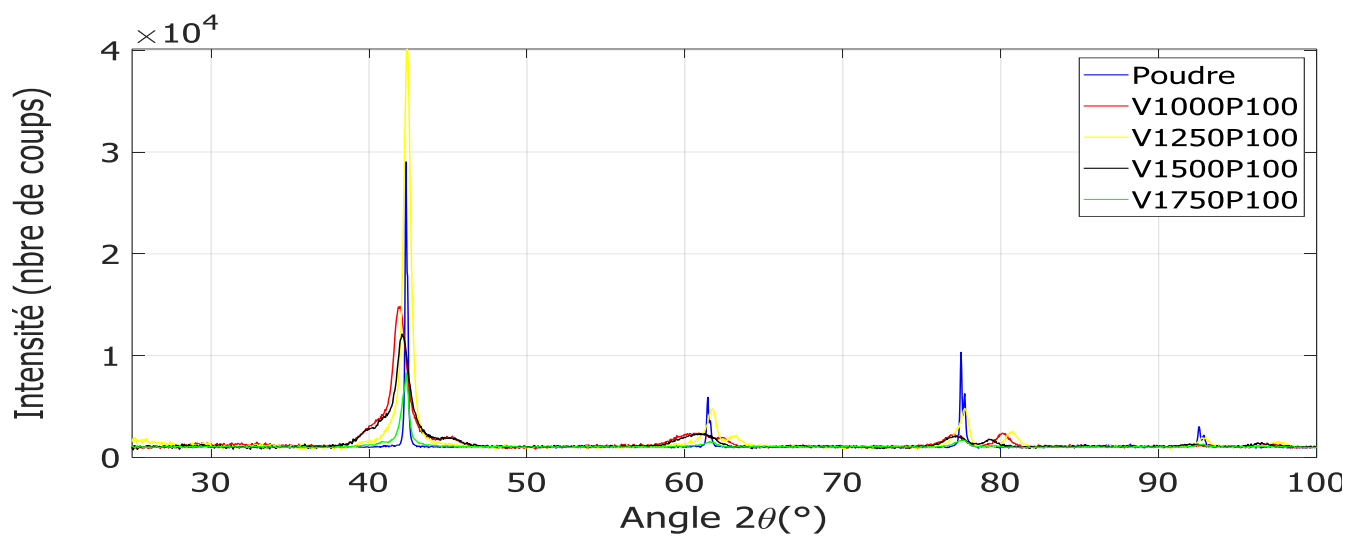
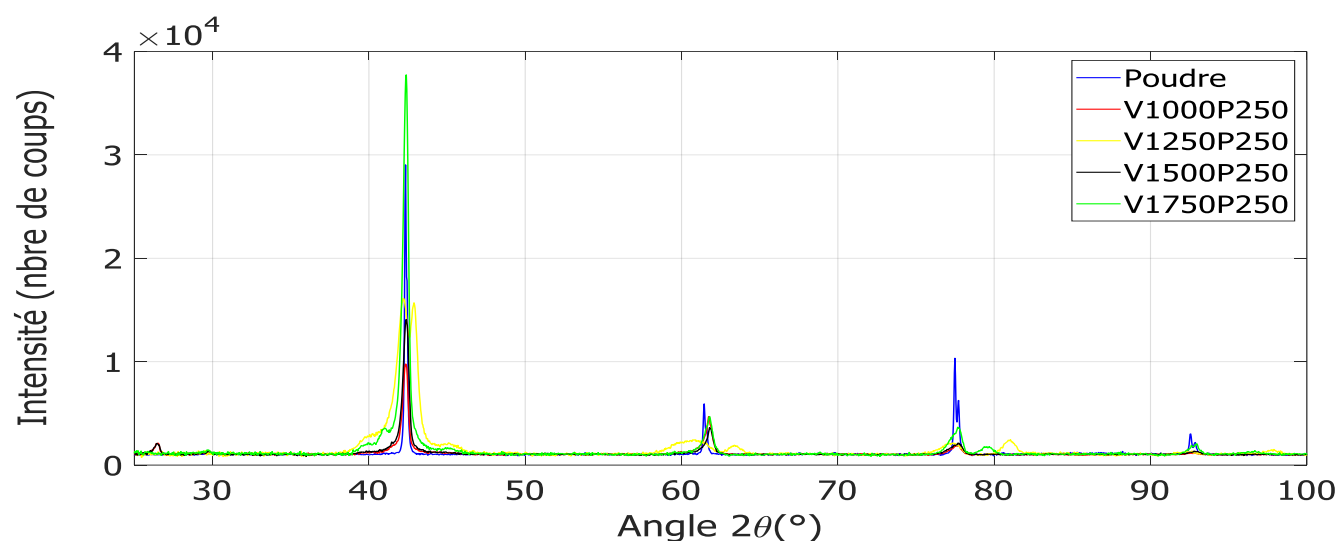
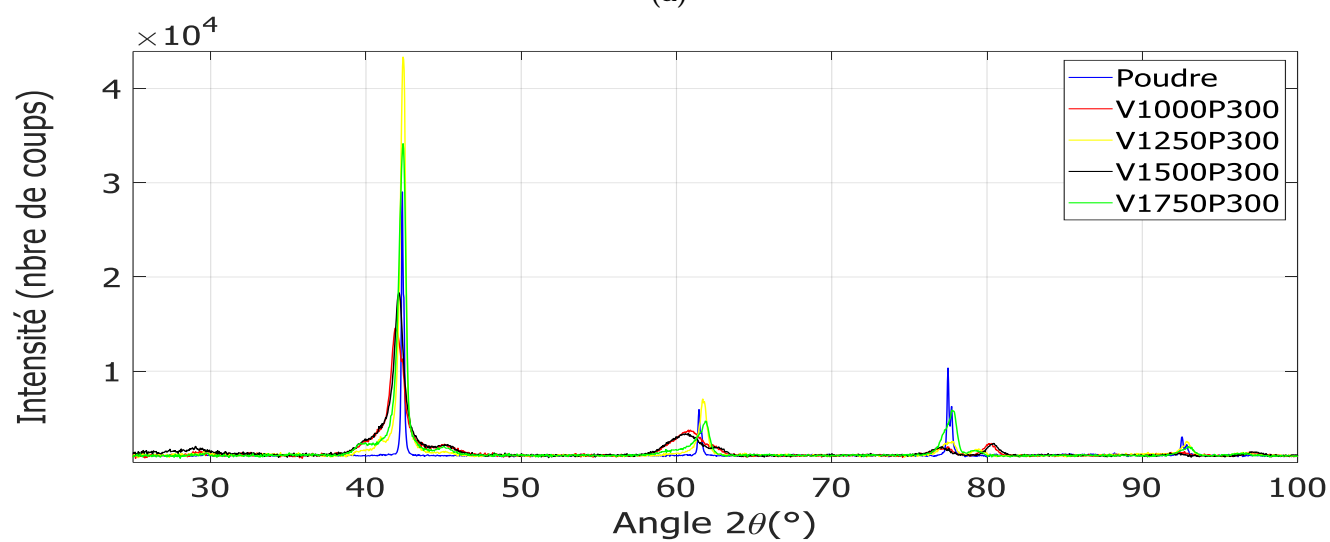


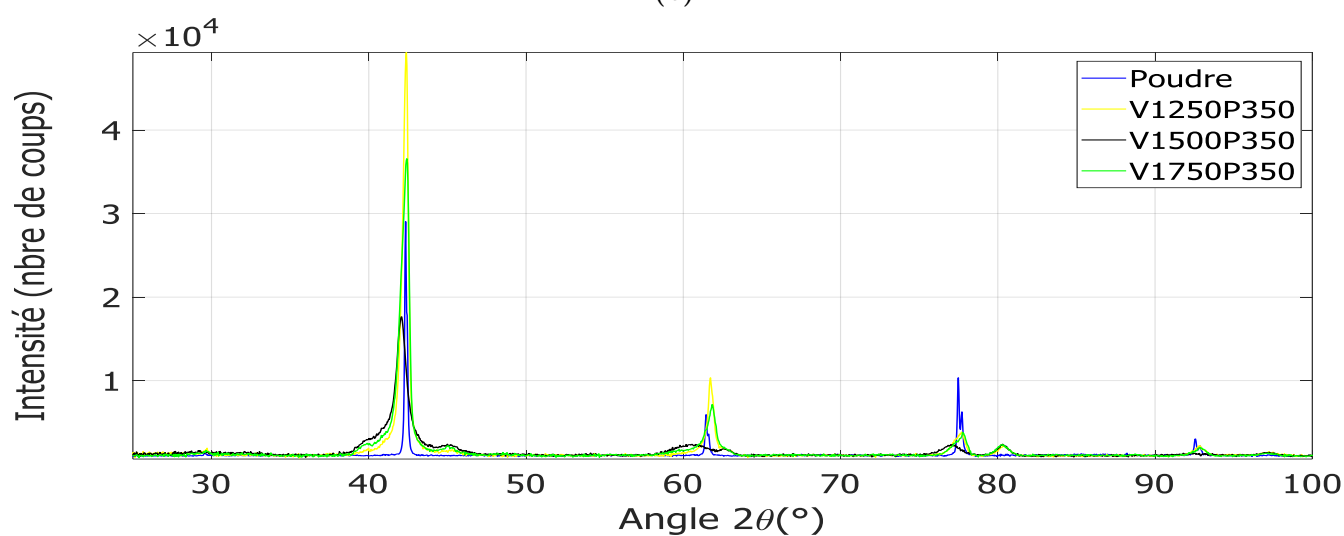
Figure 4.6 – 1/2) Diffractogrammes des échantillons en fonction de la vitesse laser.



(a)



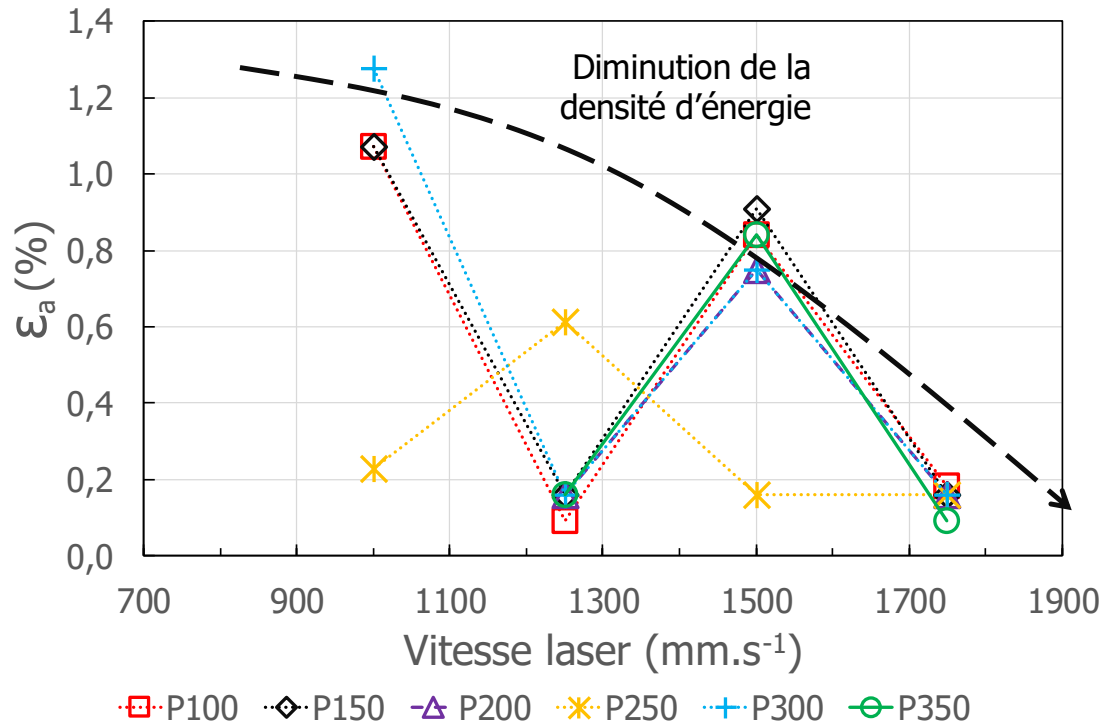
(b)



(c)

Figure 4.7 – 2/2) Diffractogrammes des échantillons en fonction de la vitesse laser.

dans cette thèse. Cette contrainte est très proche de la contrainte critique d'initiation de la transformation de phase de  $B_2$  vers  $B_{19'}$  qui a été précédemment estimée entre 500 MPa et 560 MPa ([Michael+2016], [Šittner+2014]). Il est donc possible que la phase  $NiTi_{B_{19'}}$  soit mécaniquement stable dans la totalité des échantillons. Pour la vitesse V1750, la déformation moyenne est inférieure à 0.2% et pourtant la présence de  $NiTi_{B_{19'}}$  a été révélée par la DRX. Il est possible que cette vitesse engendre un niveau de contrainte élastique suffisamment élevé pour que la transformation de phase se produise et "absorbe" la distorsion de la maille. Ainsi la phase  $B_2$  est libre de contrainte, car sa partie "sous tension" s'est transformée en  $B_{19'}$ .



**Figure 4.8** – Taux de déformation du paramètre de maille cubique  $NiTi_{B_2}$  en fonction de la vitesse laser.

Cependant, la diminution de la densité d'énergie aux vitesses élevées va dans le sens d'une diminution de la quantité de chaleur dans le bain de liquide et donc dans le sens d'une diminution de la déformation de la maille cristalline. De plus, on peut supposer que pour ces paramètres un manque de fusion intervient et que l'état partiellement fondu du matériau diffractant est alors proche de celui de la poudre non fondue, c'est à dire avec une distorsion de la maille cristalline quasi-nulle.

Pour déterminer quelle hypothèse serait plausible, une quantification des phases  $B_2/B_{19'}$  et/ou une estimation par simulation numérique de l'amplitude des déformations/contraintes dans chaque phase pourraient être menées, mais cela ne faisait pas parti des objectifs et orientations de cette thèse.

Il a été observé que la vitesse de balayage laser a un impact important sur la génération de déformations/distorsions dans la phase  $NiTi_{B_2}$ . Lorsque la vitesse diminue, la densité d'énergie augmente et un écart relatif maximum au paramètre de maille théorique de 1.28% a été calculé. La contrainte associée à cette déformation, estimée à 490

MPa est proche de la contrainte critique de transformation de  $\text{NiTi}_{B2}$  vers  $\text{NiTi}_{B19'}$  estimée entre 480 MPa et 560 MPa et appuie la présence de  $\text{NiTi}_{B19'}$  dans la matrice du matériau. Il a été reporté précédemment que la puissance laser n'avait que peu d'impact sur la distorsion de la maille. Nous en concluons que la vitesse de balayage laser constitue un facteur déterminant pour la stabilité du micro-bain de liquide et la formation/transformation des phases qui en découlent.

## 4.2 Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les températures de transformations de phases

### 4.2.1 Plan d'essais

Les transformations de phases du matériau ont été caractérisées par DSC sur des échantillons fabriqués avec différentes puissances et vitesses de balayage laser (Tableau 4.3). L'épaisseur de poudre, le hatching et la rotation laser ont été fixés respectivement à 30  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  et 90°. Chaque échantillon est caractérisé à trois hauteurs de fabrication différentes (5, 20 et 35 mm), respectivement nommées Basse, Milieu et Haute. Il a été choisi de séparer les échantillons en trois **zones d'intérêt**, car il est courant d'observer en fusion laser des différences de couleurs liées à l'oxydation à la surface d'un même échantillon en fonction de sa hauteur. La littérature l'explique entre autres, par la modification de l'environnement thermique (température échantillon, vitesse de refroidissement, échange thermique, etc... [Hooper2018], [Zhaorui+2018]) au cours de la fabrication, comme par exemple lorsque l'aire de la surface lasée évolue.

**Table 4.3** – Paramètres machine de la fabrication utilisés pour la détermination des transformations de phases par DSC. Nm : Non mesuré.

P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )				e ( $\mu\text{m}$ )	h ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ (°)
	1000	1250	1500	1750			
300	Nm	X	Nm	Nm			
250	X	X	X	X	30	120	90
100	Nm	X	Nm	Nm			

Les courbes DSC les plus caractéristiques avec 1, 2 ou 3 transformations de phases sont présentées en Figure 4.9 et mettent en avant les difficultés rencontrées lors de l'analyse des résultats. Tout d'abord, certains paramètres dont P250V1250-ZoneHaute (bleue), possèdent trois pics convolués rendant la mesure de la plupart des onset (début de pic) et offset (fin de pic) impossible et la détermination des extrémums de température des pics approximative dans certains cas. Le paramètre P300V1250-ZoneMilieu (noire) permet de déterminer facilement les températures maximales des pics, mais la convolution de ses deux pics ne permet pas non plus d'obtenir tous les onset/offset. Le dernier paramètre P250V1750-ZoneBasse (rouge) possède des pics très larges difficiles à dissocier de la ligne de base. C'est pourquoi, le maximum des pics sera majoritairement utilisé pour obtenir des points comparables entre les différents échantillons. L'ensemble des DSC sont disponibles en Annexe L.



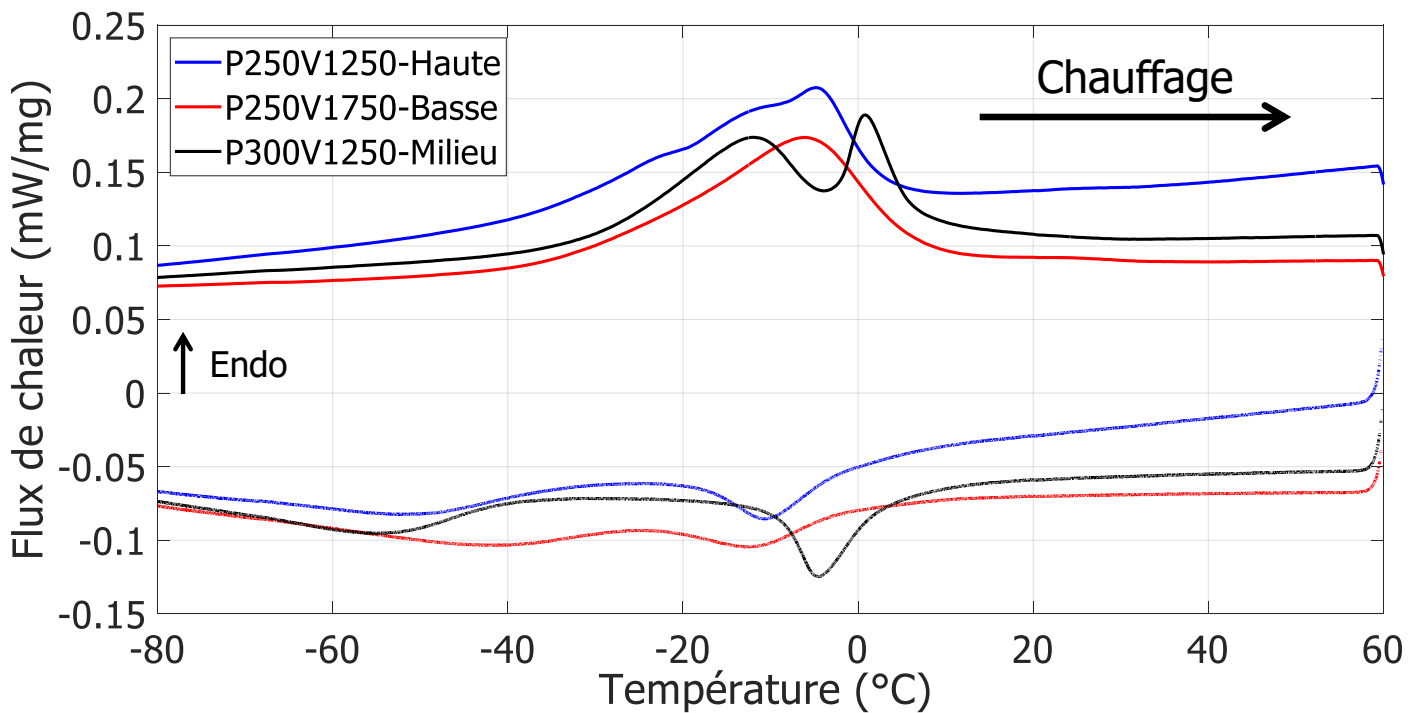


Figure 4.9 – Exemple de DSC caractéristiques.

Les impacts de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur les transformations de phases ont été caractérisés de la manière suivante :

- cartographie du nombre de transformations de phases (nombres de pics) au chauffage et au refroidissement pour chaque paramètre et zone d'intérêt (Figure 4.10).
- mesure de la température maximum du dernier pic au chauffage et du premier pic au refroidissement pour obtenir des équivalents aux Austénite finish ( $A_f$ ) et Martensite start ( $M_s$ ) (Figure 4.11a et 4.11c).
- mesure des intervalles de température entre le maximum des deux derniers pics au chauffage et des deux premiers pics au refroidissement (Figure 4.11b et 4.11d).

Hormis la cartographie, les résultats sont présentés en fonction de la densité d'énergie linéique,  $E_l$  ( $P/V$ ,  $J.mm^{-1}$ ), précédemment énoncée en Equation 3.8, p99, afin de normaliser les résultats.

## 4.2.2 Résultats & Discussions

La cartographie du nombre de transformations de phases indique majoritairement la présence de 2 transformations de phases au chauffage et au refroidissement pour les zones "Basse" et "Milieu". Seul le paramètre P250V1250-Basse au chauffage présente trois pics. La zone "Haute" diffère avec 1, 2 ou 3 transformations au chauffage et 1 ou 2 transformations au refroidissement (Figure 4.10).

Le nombre de transformations de phases permet, d'après la littérature ([Jordan+1995], [Bataillard+1998]), de présumer les phases en présence de la manière suivante :

## Influence de la puissance/vitesse laser sur les températures de transformations de phases

- 1 pic au chauffage et au refroidissement :  $\text{NiTi}_{B2} \rightleftharpoons \text{NiTi}_{B19'}$
- 2 pics au chauffage et au refroidissement :  $\text{NiTi}_{B2} \rightleftharpoons \text{R} \rightleftharpoons \text{NiTi}_{B19'}$
- 3 pics au refroidissement :  
 $\text{NiTi}_{B2} \Rightarrow \text{R} \Rightarrow \text{R} + \text{NiTi}_{B19'c} \Rightarrow \text{NiTi}_{B19'c} + \text{NiTi}_{B19'l}$
- 3 pics au chauffage :  
 $\text{NiTi}_{B19'c} + \text{NiTi}_{B19'l} \Rightarrow \text{NiTi}_{B2} + \text{NiTi}_{B19'c} \Rightarrow \text{NiTi}_{B2} + \text{R} \Rightarrow \text{NiTi}_{B2}$

avec R (R-phase), c ( $\text{NiTi}_{B19'}$  sous contrainte) et l ( $\text{NiTi}_{B19'}$  libre de contrainte).

Basse - Chauffage					Basse - Refroidissement				
P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )				P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )			
	1000	1250	1500	1750		1000	1250	1500	1750
100		2			100		2		
250	2	3	2	2	250	2	2	2	2
300		2			300		2		

Milieu - Chauffage					Milieu - Refroidissement				
P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )				P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )			
	1000	1250	1500	1750		1000	1250	1500	1750
100		2			100		2		
250	2	2	2	2	250	2	2	2	2
300		2			300		2		

Haute - Chauffage					Haute - Refroidissement				
P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )				P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )			
	1000	1250	1500	1750		1000	1250	1500	1750
100		1			100		1		
250	1	3	2	1	250	2	2	1	2
300		2			300		2		

**Figure 4.10** – Cartographie du nombre de transformation de phases observées en DSC au chauffage et au refroidissement pour les trois zones d'intérêts étudiées.

Les zones "Basse" et "Milieu", par la présence de 2 pics, indiquent que le matériau se transforme en phase R-phase (rhomboédrique). Bataillard & al. [Bataillard+1998] ont montré que la R-phase constitue un indicateur de présence du précipité  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  dans une matrice NiTi. Les résultats DRX précédents ont montré que la présence de ce précipité était possible et que son absence pour certains paramètres devait être due à une quantité faible inférieure à la limite de détection de la DRX. La DSC appuie cette hypothèse par la présence de ces 2 pics pour chaque condition sur les zones "Basse" et "Milieu". La condition P250V1250-Basse est la seule à présenter 3 pics au chauffage, qui peuvent s'expliquer par la présence de  $\text{NiTi}_{B19'}$  sous contrainte [Bataillard+1998]. Cette différence entre le chauffage et le refroidissement est souvent observée dans la littérature, mais dans le sens inverse (3 pics au refroidissement), car la compatibilité cristallographique entre le  $\text{NiTi}_{B2}$  et la R-phase est meilleure que celle entre la R-phase et le  $\text{NiTi}_{B19'}$  [Bataillard+1998]. Les échantillons ne pesant que quelques milligrammes, il est possible que le premier chauffage agisse comme un traitement thermique de détensionnement

qui "relâcherait" plus ou moins les déformations/contraintes "résiduelles" qui ne seraient alors plus présentes au refroidissement.

La zone "Haute" se différencie des deux autres par un nombre inférieur de transformations de phases supposant une plus faible quantité de R-phase et/ou un taux de contrainte plus faible au sein du matériau. L'absence de R-phase pourrait aussi être liée à l'absence de précipité  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . La zone "Haute" est constituée des dernières couches fondues lors de la fabrication qui sont éloignées du plateau chauffant de fabrication et donc avec un temps de présence dans la machine beaucoup plus court que les zones se trouvant à plus faible hauteur. La quantité de chaleur apportée au matériau par le laser ou par le plateau chauffant (conduction thermique) est alors plus faible et peut impacter la précipitation et/ou le taux de contrainte dans le matériau. Il est alors possible de séparer l'échantillon en 3 zones distinctes :

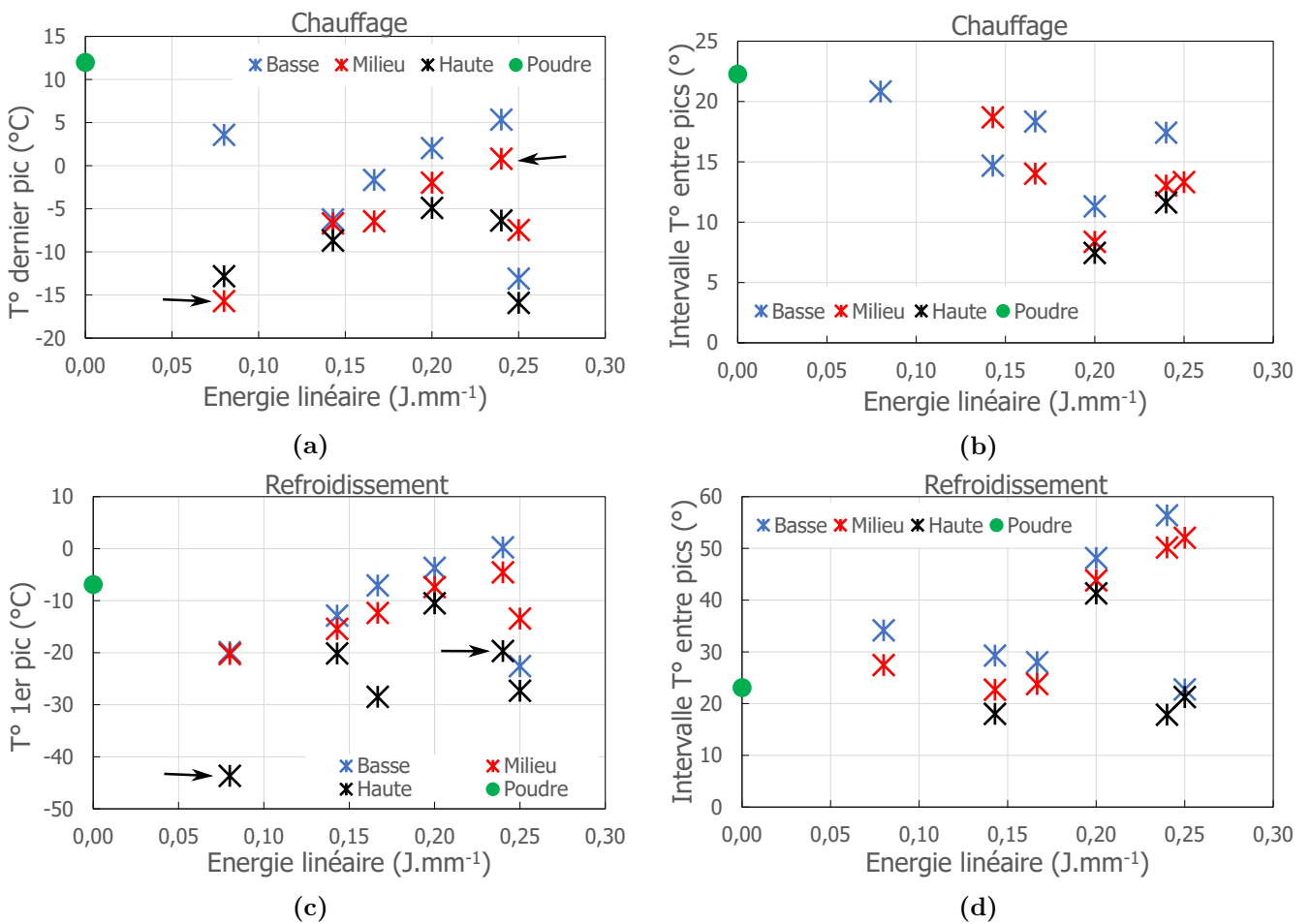
- la zone adjacente au plateau de fabrication ("Basse"). La température et les échanges thermiques y sont maximums. Un traitement thermique peut avoir lieu du fait de l'apport en chaleur par le plateau chauffant ( $200^\circ\text{C}$ ) pendant toute la durée de la fabrication.
- la zone à mi-hauteur de l'échantillon ("Milieu"). Elle est considérée suffisamment éloignée pour atteindre une température moyenne plus basse que la zone "Basse", mais suffisamment proche pour considérer des échanges thermiques conductifs avec le plateau chauffant.
- la zone à proximité du bain de fusion ("Haute"). Elle est considérée éloignée du plateau de fabrication et avec des échanges thermiques avec le plateau chauffant négligeables. Cette zone suffisamment haute présente alors un nouveau régime thermique "établi", applicable tout au long du reste de la fabrication.

Des pièces avec des hauteurs plus importantes ( $>40$  mm) pourraient être fabriquées pour évaluer l'établissement de ce régime thermique dans la "Zone Haute".

Les résultats sur la température du dernier pic au chauffage ("Af") et du premier pic au refroidissement ("Ms") sont présentés en Figure 4.11a et 4.11c. Au chauffage, lorsque la densité d'énergie linéaire augmente (Figure 4.11a), l'Af de la "Zone Basse" diminue jusqu'à  $0.14 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $-6.24^\circ$ ), puis augmente jusqu'à  $0.24 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $5.35^\circ$ ) et chute brutalement à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $-13.1^\circ$ ). Pour les "Zones Milieux" et "Zones Hautes", l'Af augmente jusqu'à  $0.24 \text{ J.mm}^{-1}$  et chute aussi brutalement à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$ . La même tendance d'augmentation et de chute de la température à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$  est observable au refroidissement pour Ms sur les 3 zones (Figure 4.11c). Sur l'ensemble des échantillons et des zones, la température est dans la quasi-totalité des cas maximale dans la "Zone Basse" et minimum dans la "Zone Haute" : Af et Ms diminue lorsque la hauteur de la zone augmente.

La température de transformation de phase du NiTi est dépendante du pourcentage d'oxygène, de carbone et de nickel [Frenzel+2010] et de l'amplitude de la contrainte dans le matériau [Duerig2012]. L'ajout de ces éléments (O, C, Ni) stabilise la phase  $B_2$  (diminution des températures), alors que l'application de contrainte stabilise la phase  $B_{19'}$  (augmentation des températures). L'augmentation des températures de transition peut donc être reliée à une diminution du pourcentage en éléments O/C/Ni ou à l'augmentation de l'amplitude de la contrainte. La température de fusion du nickel ( $1455^\circ\text{C}$ ) étant plus basse que celle du titane ( $1668^\circ\text{C}$ ), si une évaporation se produit, le

nickel s'évaporerait davantage que le titane et appauvrirait la matrice en nickel. Les écarts de température maximum au chauffage et au refroidissement (flèches noires) entre les énergies linéiques de  $0.08 \text{ J.mm}^{-1}$  et  $0.24 \text{ J.mm}^{-1}$  sont respectivement de  $16.52^\circ$  (Zone Milieu) et de  $23.99^\circ$  (Zone Haute). Frenzel & al. [Frenzel+2010] estiment le coefficient reliant le pourcentage de nickel ( $\%_{Ni}$ ) et les températures de transition à  $83^\circ.\%_{Ni}^{-1}$ . Les extremums seraient alors de  $0.20\%_{Ni}$  et  $0.29\%_{Ni}$  entre la densité d'énergie la plus faible et la plus forte, à condition que la quantité d'oxygène et de carbone reste inchangé. Il est possible de suivre le même raisonnement avec l'amplitude de la contrainte. D'après les équations de Clapeyron, [Duerig2012] et [Maletta+2012] estiment le coefficient reliant l'amplitude de la contrainte et les températures de transition entre  $4$  et  $15 \text{ MPa}.\text{C}^{-1}$ . Les extremums de contrainte seraient alors de  $66.08 \text{ MPa}$  et  $359.85 \text{ MPa}$ , à condition que la composition chimique globale du matériau n'évolue pas.



**Figure 4.11** – Evolution des températures caractéristiques de DSC en fonction de la densité d'énergie linéique. a) Température du dernier pic et b) intervalle de température entre les deux derniers pics au chauffage. c) Température du premier pic et d) intervalle de température entre les deux premiers pics au refroidissement.

Il a été vu précédemment en DRX, que la vitesse de balayage laser influence fortement l'amplitude de la contrainte et qu'elle est maximale ( $\approx 490 \text{ MPa}$ ) aux vitesses faibles, c'est à dire aux puissances linéiques élevées. Même si les valeurs de contrainte estimées

en DSC (359.85 MPa) et en DRX (490 MPa) différent de 130 MPa, l'ordre de grandeur de la centaine de MPa semble être acceptable. Cependant, il est toujours impossible de déterminer dans quelles proportions la modification de la composition chimique ou de l'amplitude de la contrainte dans le matériau, impacte la variation des températures de transformations de phase. Mais, il a été précédemment montré que le domaine de fusion acceptable pour une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  s'étend au-delà d'une énergie linéique supérieure à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$  (aucune porosité sphérique formée). Dans l'intervalle d'énergie examiné, le phénomène d'évaporation pouvant modifier la composition chimique ne se produirait pas ou faiblement. La modification des températures de transformations de phase semble donc être "plutôt" d'origine mécanique avec une amplitude de la contrainte croissante, lorsque la densité d'énergie linéique déposée sur le matériau augmente.

Les résultats des intervalles de température entre les deux derniers pics au chauffage et les deux premiers pics au refroidissement sont présentés respectivement en Figure 4.11b et 4.11d. Au chauffage, la "Zone Haute" possède uniquement 2 points, car la largeur importante des pics n'a pas permis de les déconvoluer convenablement. Il n'a pas été possible d'en tirer une tendance. La "Zone Basse" révèle des points dispersés qui ne permettent pas de conclure, si l'intervalle de température diminue puis augmente pour une énergie de  $0.20 \text{ J.mm}^{-1}$ , ou s'il est strictement décroissant. La "Zone Milieu" révèle également une diminution puis une augmentation de l'intervalle sur une énergie de  $0.20 \text{ J.mm}^{-1}$ . Cependant, les points de toutes les zones semblent converger vers la tendance décrite par la "Zone Milieu". Au refroidissement, la "Zone Basse" révèle une diminution de l'intervalle de température jusqu'à une énergie de  $0.17 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $28^\circ$ ), puis une augmentation jusqu'à  $0.24 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $56^\circ$ ) et une chute drastique à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $23^\circ$ ), comme pour les températures de pics observées en Figure 4.11a et 4.11c. La "Zone Milieu" présente la même tendance à l'exception qu'il n'y a pas de chute de l'intervalle à  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$  ( $52^\circ$ ). La "Zone Haute" suit la même tendance que la "Zone Basse", à l'exception d'une énergie de  $0.24 \text{ J.mm}^{-1}$ . Toutes les zones, au chauffage et au refroidissement montrent une diminution de l'intervalle lorsque la hauteur de l'échantillon augmente.

En DSC, un pic étroit est synonyme d'une cinétique de transformation rapide, c'est à dire que l'ensemble du matériau se transforme "simultanément" et de la même manière. En effet, une microstructure hétérogène, avec des défauts, des précipités et avec une distribution de composition chimique dans le matériau sont tous des facteurs pouvant perturber/retarder, partiellement ou totalement, la transformation de phase et provoquer un élargissement des pics et/ou une diminution de l'intervalle de température entre deux pics. L'intervalle de température mesuré peut donc être représentatif de la santé métallurgique du matériau. Aux faibles énergies ( $<0.17 \text{ J.mm}^{-1}$ ), l'intervalle de température est proche de celui mesuré sur la poudre et pourrait montrer que la santé métallurgique du matériau est proche de celle de la poudre. En effet, il a été vu précédemment que le domaine de fusion acceptable pour une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  débute aux environs de  $0.12 \text{ J.mm}^{-1}$  et que les poudres ne sont pas totalement fondues pour de telles densités d'énergies. Il semble évident que la fusion partielle de la poudre (faibles énergies) ne modifie que peu les transformations de phases ayant lieu dans le matériau. L'augmentation progressive de la densité d'énergie permet de fondre totalement la poudre et de "perdre" sa santé métallurgique initiale et de se diriger vers une nouvelle microstructure ayant ses propres transformations de phase. L'augmentation de l'intervalle de température lorsque l'énergie linéique augmente pourrait être une transition vers un nouvel état métallurgique qui n'a pas encore été totalement atteint.

Des points supplémentaires à des énergies plus élevées permettraient de conclure sur cette hypothèse. Cependant, comme il a déjà été mentionné dans les chapitres précédent, l'ajout constant de chaleur favorise la diffusion atomique et accélère la précipitation, qui sont toutes les deux des facteurs pouvant modifier la microstructure et donc in fine les températures de transformations de phase.

Il a aussi été observé que quel que soit l'échantillon, la température maximum des pics et l'intervalle de température entre les pics, diminuent lorsque la hauteur de l'échantillon augmente. Il a été vu que l'ajout de contrainte stabilise la phase  $\text{NiTi}_{B19'}$  et augmente les températures de transformations de phases. Le gradient de température de transformation présent sur les trois zones pourrait donc être expliqué par un gradient de contrainte qui est lui-même fonction de la hauteur dans le matériau. La dilation thermique pourrait expliquer ce gradient de contrainte. En effet, la déformation  $\epsilon$  associée à la dilatation thermique est définie selon l'équation 4.2, avec  $\alpha$  le coefficient de dilation thermique,  $\Delta T$ , la variation de température,  $\Delta L$ , la variation de longueur et  $L_0$  la longueur initiale de l'échantillon. Cependant, la longueur  $L_0$  n'est pas constante pendant la fabrication, car l'échantillon "prend de la hauteur" (addition des couches déposées). Il est alors préférable d'exprimer la dilation thermique sous la forme d'une variation de longueur ( $dL$ ) sur une longueur ( $L$ ) évoluant au cours de la fabrication (Equation 4.3). Dans ce cas, lorsque  $L$  augmente la déformation totale diminue et donc la contrainte appliquée sur l'échantillon diminue. La contrainte est donc maximum sur les premières couches (zone "Basse") et minimum en fin de fabrication (zone "Haute"). Cette hypothèse sur la dilation thermique pourrait expliquer la diminution des températures avec la prise de hauteur par un gradient de contrainte dans le matériau.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (4.2)$$

$$\epsilon = \int_0^L \frac{dL}{L} = \alpha \Delta T \quad (4.3)$$

## 4.3 Conclusion

La présence de 6 structures cristallographiques principales a été révélée par ordre décroissant de quantité :  $\text{NiTi}_{B2}$  (cubique) >  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (hexagonale) >  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (rhomboédrique),  $\text{NiTi}_{B19'}$  (monoclinique) >  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  (quadratique) >  $\text{NiTi}_2$  (cubique). L'élargissement des pics DRX a été expliqué par la présence d'oxydes associés à ces 6 phases, à la génération de distorsions/contraintes thermomécaniques lors de la fabrication et à une distribution de composition chimique sur l'ensemble du matériau. Les précipités nanométriques supposés sont en très faibles quantités et leur présence n'a pas pu être révélée en dehors des mesures DRX, sauf pour la phase  $\text{NiTi}_{B19'}$ , qui est présente sous forme de lamelles micrométriques (EBSD) et de nanostructures (MET). La puissance laser et la vitesse de balayage laser n'ont révélé aucun effet sur la création de phases. La vitesse de balayage laser a révélé qu'elle génère une forte distorsion sur les paramètres de maille. Une augmentation de la déformation a été calculée lorsque la vitesse de balayage laser diminue et a été associée à l'augmentation de l'amplitude de la contrainte. Il est donc conseillé de privilégier les vitesses élevées à densité d'énergie constante.

Les DSC ont permis de mettre en évidence une augmentation des températures de transformations de phases, associées à une augmentation de l'amplitude de la déformation/contrainte thermomécanique dans le matériau, lorsque la densité d'énergie augmente. Une chute drastique des températures a lieu pour une densité d'énergie linéique de  $0.25 \text{ J.mm}^{-1}$ , mais ne peut pas être expliqué actuellement. Il a aussi été observé une augmentation des températures de transformations de phases, lorsque la hauteur de l'échantillon diminue. Elle est associée à un gradient de contrainte avec un minimum de contrainte sur les dernières couches fondues et un maximum au niveau du plateau de fabrication. L'origine supposée des contraintes provient d'une différence de dilatation thermique entre l'échantillon et le bain de liquide qui évolue constamment lorsque l'échantillon se construit (prise de hauteur). Le pourcentage de nickel pourrait aussi expliquer les modifications des températures de transformations de phases, mais il a été négligé, car la gamme d'énergie étudiée ne favorise pas le phénomène d'évaporation.

# Effet des conditions de fabrication SLM sur le comportement superélastique du NiTi et comparaison avec des fils tréfilés

---

5.1	Comportement superélastique à température ambiante de fils NiTi tréfilés	128
5.1.1	Traction monotone	128
5.1.1.1	Machine, éprouvettes et méthodologie d'essai	128
5.1.1.2	Résultats & Discussions	128
5.1.2	Comportement mécanique en traction cyclique avec des charges/décharges à amplitude de déformation croissante	131
5.1.2.1	Eprouvette et méthodologie d'essai	131
5.1.2.2	Influence de l'incrément de déformation sur la superélasticité	132
5.1.2.3	Influence du nombre de cycle sur la superélasticité	134
5.1.2.4	Estimation du taux de transformation de phase en fonction de la variation des modules élastiques "apparents" au cours du cyclage mécanique	139
5.1.2.5	Faciès et mécanismes de la rupture	142
5.2	Comportement superélastique à température ambiante de NiTi-SLM en traction cyclique	143
5.2.1	Eprouvette de traction et méthodologie des essais cycliques	143
5.2.2	Impact de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur le comportement superélastique du NiTi-SLM et comparaison avec le NiTi-tréfilé	144
5.3	Conclusion	153



## 5.1 Comportement superélastique à température ambiante de fils NiTi tréfilés

### 5.1.1 Traction monotone

#### 5.1.1.1 Machine, éprouvettes et méthodologie d'essai

Le comportement en traction monotone de fils tréfilés de NiTi de grade médical possédant des propriétés superélastiques a été évalué. Ce comportement constituera une référence (NiTi-tréfilé) pour décrire le comportement NiTi issu de la fabrication additive (NiTi-SLM). L'éprouvette d'une longueur d'environ 10 cm est découpée dans une bobine de fil. L'éprouvette n'est pas conforme aux normes préconisées pour un essai de traction monotone, notamment en raison de l'absence d'une réduction de la section dans sa "zone utile". Une machine électromécanique Instron dotée d'une cellule de force de 30 kN, disposant de mors plats et d'un extensomètre à couteaux Instron avec une base de mesure de 12.5 mm ont été utilisés. L'essai est piloté en vitesse de traverse imposée et la déformation est mesurée par un extensomètre attaché au centre de l'échantillon à l'aide d'élastique (Figure 5.1). Une vitesse de déformation moyenne est calculée à la fin de l'essai. Les caractéristiques géométriques de l'éprouvette, la composition chimique, ainsi que les conditions d'essai sont présentées en Tableau 5.1 et 5.2. L'état de surface du fil est brut de tréfilage.

**Table 5.1** – Caractéristiques du NiTi-tréfilé testé en traction monotone.

N°	Géométrie	Section	Diamètre (mm)	%at Nickel ( $\pm 4.82\%$ )	Provenance
9	Fil	Cylindrique	0.99	53.28	Micro-Mega

**Table 5.2** – Conditions d'essai de la traction monotone sur un NiTi-tréfilé. V : Vitesse

N°	Type d'essai	Pilotage de l'essai	Mesure de la déformation	Précharge (N)	V traverse ( $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	V déformation moyenne calculée ( $\text{s}^{-1}$ )	Base extenso Lo (mm)
9	Monotone	Traverse	Extensomètre	50	0.5	$1.15\text{e}^{-4}$	12.5

#### 5.1.1.2 Résultats & Discussions

La courbe de traction (Contrainte-Déformation) sur le NiTi-tréfilé est présentée en Figure 5.2. Le comportement mécanique est tout à fait conforme à un comportement superélastique d'un alliage conventionnel. Les propriétés mécaniques suivantes ont été extraites (Tableau 5.3) pour quantifier la superélasticité du matériau :

- $E_{aus}$ , module élastique lorsque le matériau est 100 % austénitique ( $\text{NiTi}_{B2}$ ).
- $E_{mar}$ , module élastique lorsque le matériau est 100 % martensitique ( $\text{NiTi}_{B19'}$ ).
- $E_{ret}$ , module du retour élastique après la rupture.
- $\sigma_{ini}$  et  $\varepsilon_{ini}$ , contrainte et déformation d'initiation de la transformation de phase  $\text{NiTi}_{B2} \rightarrow \text{NiTi}_{B19'}$ .

- $\sigma_{Pélas}$ , contrainte de plateau superélastique correspondant à l'avancement (accomplissement) de la transformation de phase.
- $\varepsilon_{elasmax}$ , déformation superélastique maximum, lorsque le matériau est 100 % martensitique,
- $\sigma_{max}$  et  $\varepsilon_{rup}$ , contrainte et déformation à la rupture.

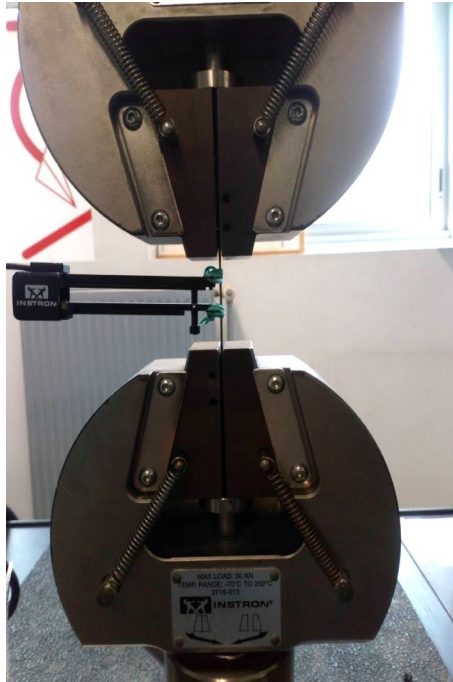


Figure 5.1 – Montage expérimental d'un essai mécanique sur le NiTi-tréfilé.

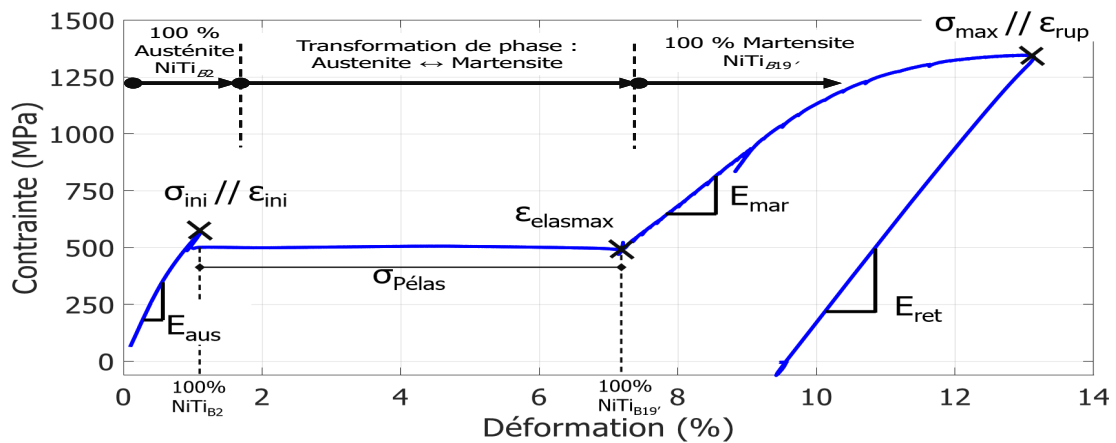


Figure 5.2 – Essai de traction monotone sur un NiTi-tréfilé (échantillon n°9).

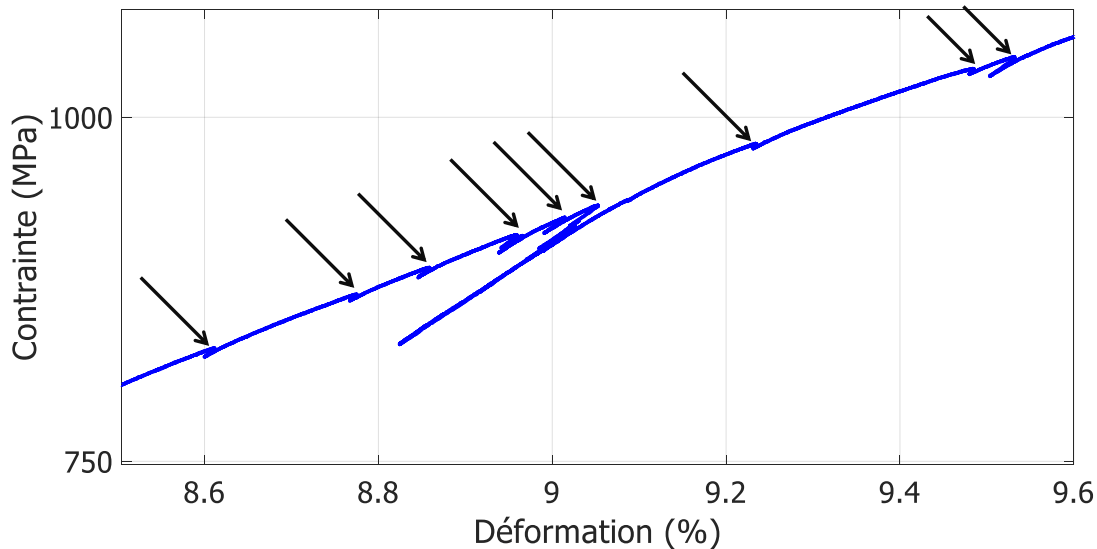
Ces différentes propriétés mécaniques (Tableau 5.3) sont du même ordre de grandeur que celles apportées dans la littérature. Ces propriétés sont classiques d'un matériau monophasé de composition proche de  $Ni_{50}Ti_{50}$ . Tout comme les températures de transitions de phases qui sont très sensibles à la composition chimique, à la microstructure,

aux défauts microstructuraux, etc..., le comportement mécanique l'est tout aussi, car ce sont ces transformations de phases qui sont à l'origine de ces propriétés thermiquement et/ou mécaniquement activées et de manière indépendantes ou couplées. Il n'est donc pas surprenant de constater une grande dispersion de ces valeurs dans la littérature ([Michael+2016], [Šittner+2014], [Maletta+2012], [Lebreton2004], [Bagheri+2018], [Huang+2003], [Shaw2000]).

**Table 5.3** – Propriétés mécaniques de l'échantillon n°9 en traction monotone et comparaison avec des données issues de la littérature ([Michael+2016], [Šittner+2014], [Maletta+2012], [Lebreton2004], [Bagheri+2018], [Huang+2003], [Shaw2000]).

N°	Phase austénitique			Transition de phase		Phase martensitique			$E_{ret}$ (GPa)
	$E_{aus}$ (GPa)	$\sigma_{ini}$ (MPa)	$\varepsilon_{ini}$ (%)	$\sigma_{Pélas}$ (MPa)	$\varepsilon_{élasmax}$ (%)	$E_{mar}$ (GPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\varepsilon_{rup}$ (%)	
9	64.6	563	1.10	503	7.23	23.77	1341	13.14	37.9
Lit	58 - 83	500 - 560	-	400 - 500	4 - 6.2	22 - 41	900 - 1600	11.5 - 11.8	-

Un agrandissement de la Figure 5.2 pour une déformation comprise entre 8.5% et 9.6% est reporté en Figure 5.3. La courbe montre un comportement dentelé (flèches noires) rappelant fortement les phénomènes observés sur les matériaux présentant un comportement de Portevin-Le Chatelier : interaction des dislocations et atmosphère de Cottrell autour des impuretés donnant lieu à des ancrages/désancrages des dislocations dans une gamme de température et de vitesse de déformation données. Cette dentelure rappelle aussi les Bandes de Luders formées par des glissements successifs de bandes de cisaillement. L'apparition de 24 "dents" comprises entre  $\varepsilon_{élasmax}$  et  $\varepsilon_{rup}$  est observée.



**Figure 5.3** – Agrandissement de l'essai de traction monotone sur un NiTi-tréfilé (échantillon n°9).

Il est souvent reporté dans la littérature que le comportement mécanique à basse température du NiTi<sub>B19'</sub> martensitique sous sa forme monoclinique, présente un "detwinning",

entraînant une réorientation de ses 24 variantes cristallographiques le long de l'axe de sollicitation mécanique [Duerig2012]. Ces 24 dents pourraient donc s'apparenter à l'alignement progressif des variantes B19' avec l'axe de l'essai de traction, qui se traduit sous la forme de "chutes rapides" en contrainte, à l'instar du phénomène de Portevin-Le Chatelier (encrages/déencrages des dislocations dans le nuage de Cottrell). Nous n'avons pas trouvé dans la littérature la mention de ce comportement dentelé qui mériterait d'être davantage approfondi à travers des travaux complémentaires. L'objectif de cette thèse n'était pas d'étudier ce phénomène.

## 5.1.2 Comportement mécanique en traction cyclique avec des charges/décharges à amplitude de déformation croissante

### 5.1.2.1 Epreuve et méthodologie d'essai

Trois essais dits cycliques, sous chargement en traction avec plusieurs cycles de chargements/déchargements à amplitude de déformation imposée croissante ont été réalisés avec un rapport de charge de,  $R_\sigma = \sigma_{min}/\sigma_{max} = 0,1$ , sur le même alliage NiTi tréfilé précité. Des éprouvettes de mêmes formes et dimensions que l'éprouvette de traction monotone précédemment utilisée ont été découpées dans la même bobine de fil NiTi-tréfilé. Les résultats de ces essais sont utilisés comme référence pour les échantillons issus de la fabrication additive. L'échantillon n°9 testé en traction monotone est ajouté comme base de comparaison pour ces essais cycliques. Les caractéristiques des éprouvettes et les conditions des essais cycliques sont présentées en Tableau 5.4 et 5.5.

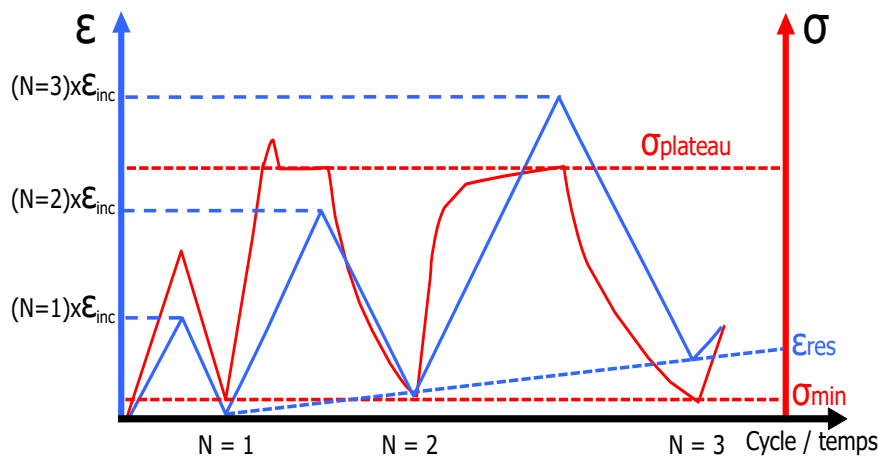
**Table 5.4** – Caractéristiques des NiTi-tréfilés testés en traction cyclique à amplitude de déformation croissante.

N°	Géométrie	Section	Diamètre (mm)	%at Nickel ( $\pm 4.82\%$ )	Provenance
4	Fil	Cylindrique	1	53.28	Micro-Mega
7					
8	Fil	Cylindrique	0.99	53.28	Micro-Mega
9					

**Table 5.5** – Conditions d'essai des tractions cycliques à amplitude de déformation croissante sur les NiTi-tréfilés. V : Vitesse

N°	Type d'essai	Pilotage de l'essai	Mesure de la déformation	Précharge (N)	V traverse (mm.min <sup>-1</sup> )	V déformation moyenne calculée (s <sup>-1</sup> )	Base extenso Lo (mm)	$\varepsilon_{inc}$ (%)
4						7.03e <sup>-4</sup>		0.5
7	Cyclique	Traverse	Extensomètre	50	0.5	6.99e <sup>-4</sup>	12.5	2
8						7.28e <sup>-4</sup>		1
9	Monotone	Traverse	Extensomètre	50	0.5	1.15e <sup>-4</sup>	12.5	-

Chaque essai en traction cyclique consiste à l'accumulation d'un incrément de déformation constant imposé,  $\varepsilon_{inc}$  de 0.5% ou 1% ou 2% (Figure 5.4). Ainsi le plateau de superélasticité,  $\varepsilon_{elasmax}$ , est décomposé en plusieurs cycles permettant l'avancement progressif de la transformation de phase de l'austénite à la martensite. Lorsque l'amplitude de déformation cumulée atteint la fin du plateau superélastique, soit  $\varepsilon_{elasmax}$ , le cyclage en déformation est interrompu et l'essai se poursuit jusqu'à la rupture comme un essai de traction monotone conventionnel. Au préalable, l'échantillon est pré-charge avec une force de 50 N pour assurer son maintien dans les mors de la machine. La vitesse de déplacement de la traverse est identique au chargement et au déchargement. La montée en charge est pilotée jusqu'à atteindre la valeur de l'incrément de déformation souhaité. En revanche, le déchargement s'arrête lorsque la valeur de pré-force de 50 N est atteinte.



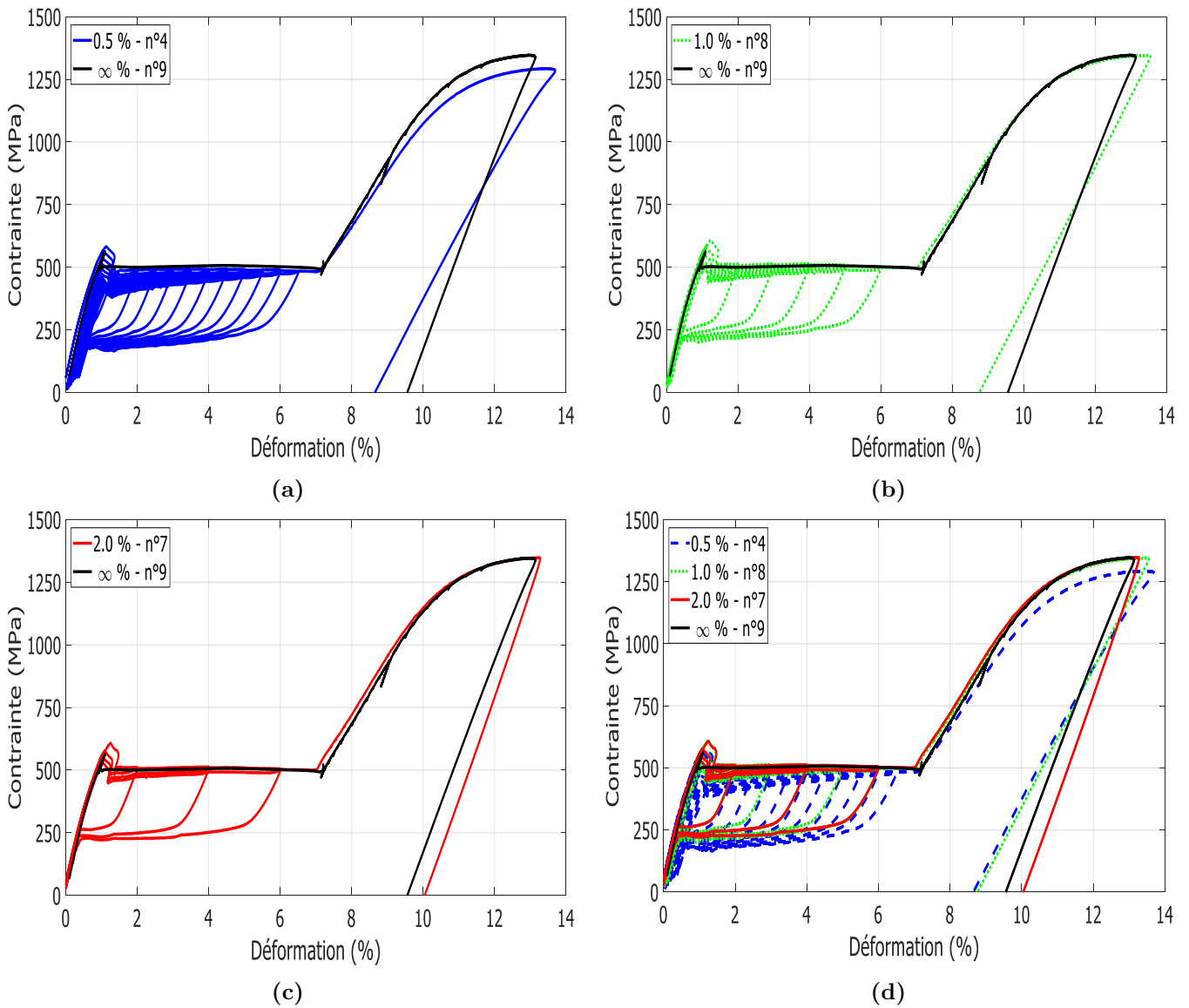
**Figure 5.4** – Cycle schématique de charge et décharge à amplitude de déformation imposée.

### 5.1.2.2 Influence de l'incrément de déformation sur la superélasticité

Les courbes de traction cycliques n°4/7/8 des NiTi-tréfilés sont reportés en Figure 5.5. La courbe n°9 en traction monotone est ajoutée à titre de comparaison. Les agrandissements de ces courbes sont reportés en Annexe E.2. Les propriétés mécaniques (points caractéristiques) extraites de ces courbes sont explicitées ci-dessous :

- $\sigma_{ini}$ , contrainte d'initiation maximum obtenue avant d'atteindre le plateau superélastique tous cycles confondus.
- $\varepsilon_{ini}$ , déformation associée à  $\sigma_{ini}$ .
- $\sigma_{Pélas}$ , moyenne de l'ensemble des contraintes mesurée à la fin de chaque incrément  $\varepsilon_{inc}$ .
- $E_{aus}$ , module élastique austénitique mesuré sur le premier cycle.
- $E_{mar}$ ,  $\varepsilon_{elasmax}$ ,  $\sigma_{rup}$ ,  $\varepsilon_{rup}$  et  $E_{ret}$  sont identifiés de la même manière que pour la traction monotone.

Pour l'ensemble des essais réalisés et quel que soit l'incrément de déformation imposé, les propriétés mécaniques varient peu (Tableau 5.6). Elles sont comparables et proches des données reportées classiquement pour un comportement superélastique en fatigue



**Figure 5.5** – Courbes contrainte/déformation en traction cyclique de NiTi-tréfilés pour différents incréments de déformation imposés (a, b, c) et une vue d'ensemble de ces courbes (d). La courbe de traction monotone est reportée à titre de comparaison (n°9).

**Table 5.6** – Propriétés mécaniques extraites des courbes de tractions cycliques des échantillons n°4/8/7 et de la courbe de traction monotone de l'échantillon n°9.

N°	$\varepsilon_{inc}$ (%)	$E_{aus}$ (GPa)	$\sigma_{ini}$ (MPa)	$\varepsilon_{ini}$ (%)	$\sigma_{Pélas}$ (MPa)	$\varepsilon_{élasmax}$ (%)	$E_{mar}$ (GPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\varepsilon_{rup}$ (%)	$E_{ret}$ (GPa)
4	0.5	64.6	583	1.25	488	7.12	21.5	1286	13.7	27.3
8	1	67.1	608	1.24	507	7.04	22.5	1343	13.6	27.7
7	2	65.1	608	1.25	507	7.01	23.0	1346	13.3	40.3
9	aucun	64.6	563	1.10	503	7.23	23.8	1341	13.1	37.9

de NiTi, avec souvent un nombre de cycle plus élevé que dans notre étude. Les légères variations observées sur les contraintes  $\sigma_{ini}$ ,  $\sigma_{Pélas}$  et  $\sigma_{max}$  pourraient être liées à des erreurs de mesure sur les sections des éprouvettes prélevées, étant donné que les variations des déformations  $\varepsilon_{ini}$ ,  $\varepsilon_{élastmax}$  et  $\varepsilon_{rup}$  sont faibles, respectivement à  $\pm 0.005\%$ ,  $\pm 0.055\%$  et  $\pm 0.2\%$ . Le retour pseudoélastique post rupture présente deux tendances. Les échantillons n°7/9 présentent un retour élastique (module élastique apparent) de 39.1 GPa, alors que les échantillons n°4/8 montrent un retour de 27.5 GPa. L'origine de ces petites variations n'a pas été abordée dans ce travail.

### 5.1.2.3 Influence du nombre de cycle sur la superélasticité

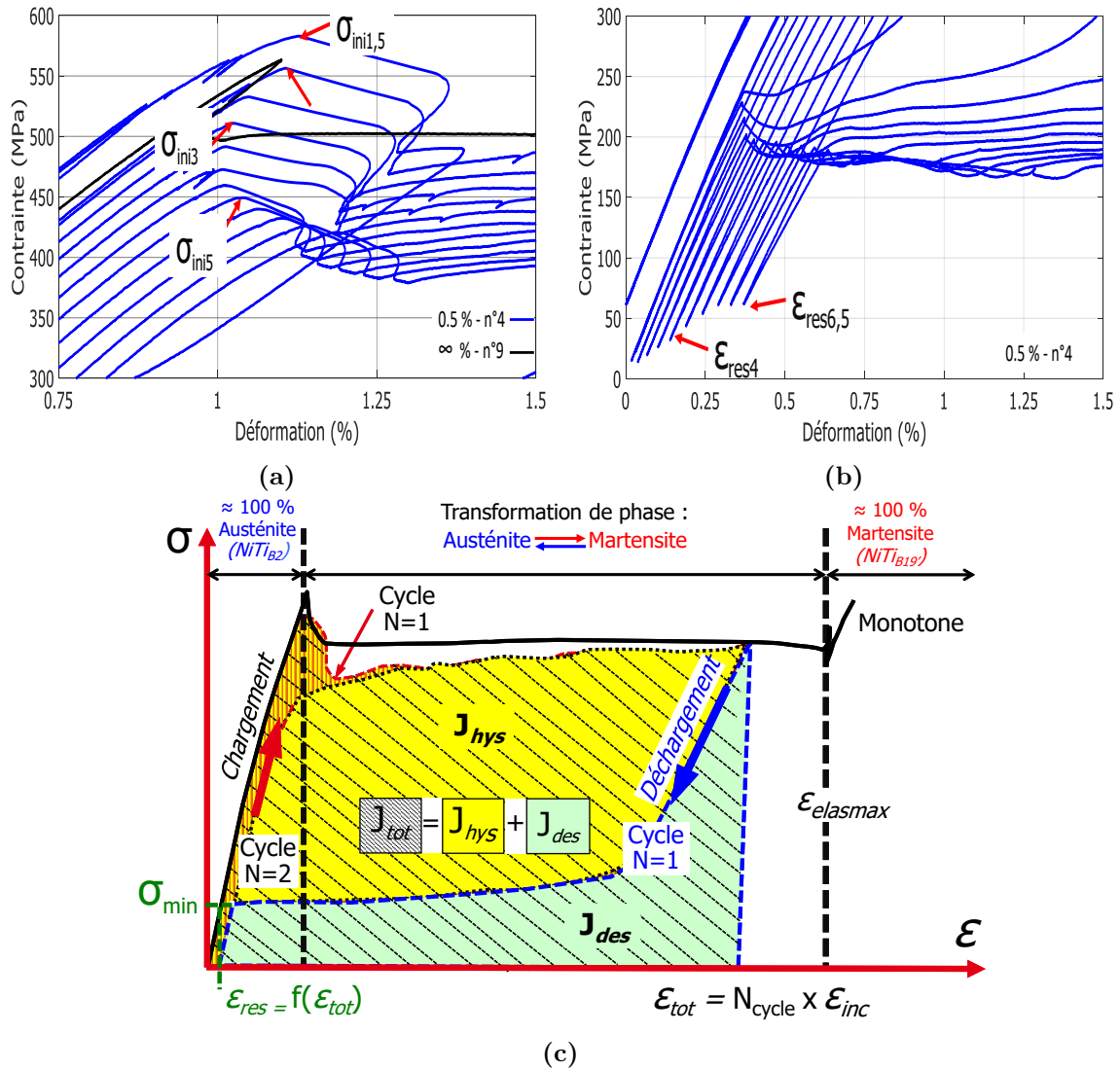
Les échantillons n°4/7/8 sont utilisés pour déterminer l'influence du nombre de cycle sur les propriétés mécaniques suivantes :

- $\mathcal{E}_{tot} = N \cdot \varepsilon_{inc}$ , déformation totale correspondante au nombre de cycle (N) multiplié par l'incrément de déformation ( $\varepsilon_{inc}$ ).
- $\sigma_{iniX}$ , contrainte d'initiation pour une déformation totale donnée de X%. Par exemple, la contrainte du troisième cycle avec un  $\varepsilon_{inc}=0.5\%$  sera  $\sigma_{ini1.5}$  (Figure 5.6a).
- $J_{hys}$ , énergie par unité de volume ( $J \cdot mm^{-3}$ ) comprise à l'intérieur des boucles d'hystérésis. Elle est associée à l'énergie utilisée pour la transformation de phase  $NiTi_{B2} \rightleftharpoons NiTi_{B19'}$  (Figure 5.6c).
- $J_{des}$ , énergie par unité de volume ( $J \cdot mm^{-3}$ ) comprise en dessous des boucles d'hystérésis. Elle est associée à l'énergie élastique des phases  $NiTi_{B2}$  et/ou  $NiTi_{B19'}$  (Figure 5.6c) [Helbert+2014].
- $J_{tot}$ , énergie totale par unité de volume ( $J \cdot mm^{-3}$ ) comprise sous la courbe. Elle correspond à la somme de  $J_{hys}$  et  $J_{des}$  et est associée à l'énergie totale emmagasinée/restituée par le matériau lors des chargements cycliques.
- $\varepsilon_{res}$ , déformation résiduelle après un allongement de  $\mathcal{E}_{tot}$  (Figure 5.6b).
- Les énergies sous courbes sont calculées par la méthode d'intégration des trapèzes.

L'évolution de  $\sigma_{iniX}$  en fonction de la déformation totale imposée,  $\varepsilon_{tot}$ , et de la déformation résiduelle ( $\varepsilon_{res}$ ) est présentée en Figure 5.7a et 5.7b. Pour tous les essais, lorsque le nombre de cycle augmente,  $\varepsilon_{tot}$  augmente et  $\sigma_{iniX}$  augmente puis diminue (Figure 5.7a). L'augmentation progressive de la contrainte n'est visible que sur quelques points des essais n°4 et n°8, lorsque la déformation totale est inférieure à  $\varepsilon_{tot}=1.1\%$ , correspondant à la déformation d'initiation de l'essai monotone n°9 (Figure 5.7a). Ces points correspondent à des cycles où la déformation n'est pas suffisante pour amorcer (débuter) la transformation de phase et où le comportement est "purement" élastique dans la phase austénitique (module  $E_{aus}$ ). Dès lors que la déformation est supérieure à 1.1%,  $\sigma_{iniX}$  devient alors strictement décroissante. Les essais cycliques mécaniques impactent fortement  $\sigma_{ini}$ , notamment lorsque l'incrément de déformation est faible (0.5%) et que le nombre de cycles est maximum, avec un abaissement de  $\sigma_{iniX}$  de 156 MPa pour  $\varepsilon_{tot}=6.5\%$ .

L'évolution de  $\sigma_{iniX}$  en fonction de la déformation résiduelle ( $\varepsilon_{res}$ ) révèle un abaissement de la contrainte vers une valeur asymptotique, lorsque  $\varepsilon_{res}$  augmente (Figure 5.7b). Cet abaissement progressif de  $\sigma_{ini}$  représenterait la stabilisation des boucles

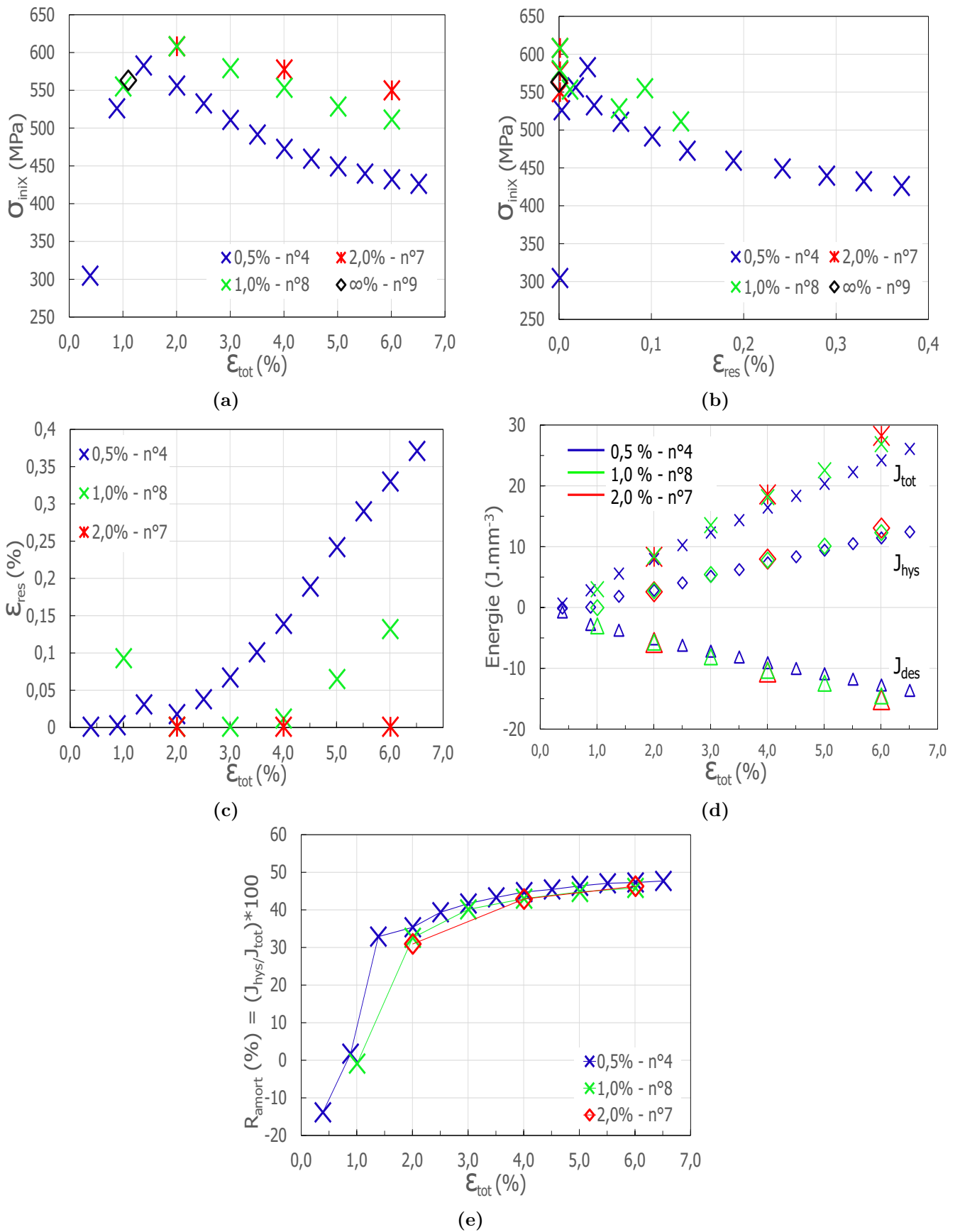
d'hystérésis, qui est un phénomène connu en fatigue à déformation imposée des alliages NiTi conventionnels ([Moghaddam+2019], [Maletta+2012]).



**Figure 5.6** – Exemples de détermination de : (a)  $\sigma_{ini}$ , (b)  $\epsilon_{resX}$  et (c) énergies des boucles d'hystérésis ( $J_{hys}$ ) et des énergies sous les boucles  $J_{des}$ .

Il est lié à la propriété de mémoire de forme du matériau qui se souvient, lors d'une déformation cyclique, de son "trajet" entre ses états initiaux et finaux par la création de plasticité cyclique cumulée (augmentation de  $\epsilon_{res}$ ), qui génère des champs de micro-déformations "orientés" préférant et interdisant la génération de certaines variantes cristallographiques de  $NiTi_{B19}$ . Lorsque le nombre de cycle augmente, les variantes de  $NiTi_{B19}$  "s'orientent" progressivement le long de la direction de traction, créant un abaissement de l'énergie nécessaire à l'initiation de la transformation de phase  $NiTi_{B2} \rightarrow NiTi_{B19}$ , résultant d'une diminution de  $\sigma_{ini}$ . Ce phénomène s'apparente à un "effet de Bauschinger" observé lors du cyclage des alliages métalliques, qui modifie la limite élastique du matériau. L'orientation plus au moins "parfaite" des variantes de  $NiTi_{B19}$  pourrait être ici à l'origine de cet effet.





**Figure 5.7** – Evolution de (a-b)  $\sigma_{ini}$ , (c)  $\epsilon_{res}$ , (d) des énergies sous courbes et (e) du taux d'amortissement pour les échantillons n°4/7/8.

L'évolution de la déformation résiduelle ( $\varepsilon_{res}$ ) en fonction de la déformation totale  $\varepsilon_{tot}$  (Figure 5.7c) révèlent deux caractéristiques intéressantes. Premièrement, lorsque le nombre de cycle est important et la déformation totale faible (essai n°4),  $\varepsilon_{res}$  augmente rapidement et linéairement jusqu'à 0.37% pour une déformation totale de 6.5%. Deuxièmement, lorsque le nombre de cycle est faible, malgré une déformation importante (essai n°7),  $\varepsilon_{res}$  reste proche de zéro (<0.001%). La déformation résiduelle semble donc être essentiellement affectée par le nombre de cycle et non pas par l'incrément de déformation, même lorsque celui-ci est important. Etant donnée la superélasticité très importante du matériau (>7%), si  $\varepsilon_{tot}$  est inférieure à la déformation superélastique maximale ( $\varepsilon_{elasmax}$ ), quelle que soit l'amplitude de déformation, l'évolution du comportement mécanique du matériau n'est pas affectée.

Il est reporté par la littérature ([Saedi+2016], [Shaw2000]), que la déformation résiduelle cyclique est consécutive d'un endommagement pouvant être lié à de la plasticité cumulée ou à des mailles NiTi<sub>B19'</sub> stabilisées mécaniquement à l'ambiante après le déchargement mécanique. Une grande déformation résiduelle est donc synonyme d'un intervalle de déformation superélastique amoindrie.

La répartition des énergies  $J_{tot}$ ,  $J_{des}$  et  $J_{hys}$  (Figure 5.7d) en fonction de la déformation totale imposée ( $\varepsilon_{tot}$ ) a été déterminée en calculant un ratio,  $R_{amort}$  (Equation 5.1), se rapprochant d'un indicateur du taux d'amortissement du matériau (Figure 5.7e). La faible dispersion des valeurs entre les trois essais suggère que  $R_{amort}$  n'est pas affectée par l'incrément de déformation et le nombre de cycle. Le cyclage du matériau n'altère donc pas sa capacité d'amortissement. Lorsque  $\varepsilon_{tot}$  augmente,  $R_{amort}$  augmente rapidement jusqu'à une valeur de 32% pour une déformation d'environ 1.7% (Figure 5.7e). Comme pour  $\sigma_{ini}$ , aux faibles déformations (domaine élastique austénitique), les boucles d'hystérésis sont très petites ou inexistantes et il est donc difficile de les identifier/quantifier.  $R_{amort}$  évolue ensuite progressivement jusqu'à atteindre un plateau aux environs de 48% pour une déformation de 6.5%, qui est proche de la déformation maximale du plateau superélastique ( $\varepsilon_{elasmax}=7.1\%$ ). Il semble que  $R_{amort}$  soit lié à un taux de progression de la transformation de phase avec  $R=0\%$ , lorsque le matériau est 100% NiTi<sub>B2</sub> (avant plateau superélastique) et  $R=100\%$ , lorsque le matériau est 100% NiTi<sub>B19'</sub> (fin du plateau superélastique).

$$R_{amort} = \frac{J_{hys}}{J_{tot}} * 100 \quad (5.1)$$

A titre d'exemple, la boucle d'hystérésis à 6% de déformation de l'échantillon n°8 a été extraite, pour clairement montrer des paliers de contrainte s'apparentant à des marches d'escalier observés sur tous les essais (n°4/7/8) (Figure 5.8). A la montée comme à la descente en charge, les différents paliers de contrainte restent quasiment constants et équivalents à l'incrément de déformation utilisé (ici 1%). Ces paliers atteignent toujours un maximum de contrainte aux environs de la contrainte du plateau superélastique ( $\sigma_{Pelas}$ ). Ces paliers indiquent que "l'évolution" de la transformation de phase au cours d'un cycle est progressive. Sur la Figure 5.8, la déformation totale et l'incrément de déformation sont respectivement de 6% et 1%, pour un nombre total de 6 cycles (6%/1% = 6). Au cours du sixième cycle, l'intervalle de déformation compris entre 0% et 1% a subi les 6 cycles alors que l'intervalle de déformation compris entre 5% et 6% se déforme pour la première fois. Il y a donc une différence entre le nombre total de cycle au cours

de l'essai et le nombre de cycle subi par le matériau dans une zone localisée (Figure 5.8). De même que l'abaissement de la contrainte d'initiation de la transformation de phase,  $\sigma_{ini}$ , la contrainte moyenne dans chaque "marche d'escalier" diminue à mesure que le nombre de cycle subi augmente. Sous une déformation cyclique incrémentée, la transformation de phase Austénite  $\rightleftharpoons$  Martensite semble être elle aussi "incrémentée". La transformation recouvre "progressivement" la totalité du volume de la "zone utile" de l'échantillon, similairement à la formation et la propagation des bandes de Luders.

Les marches d'escaliers sont révélatrices d'une déformation "localisée" de type "élastique non-linéaire". La transformation de phase qui se répand progressivement dans le volume, crée de facto un "composite métallique bi-phasé" d'austénite ( $NiTi_{B2}$ ) et de martensite ( $NiTi_{B19'}$ ), dont les fractions volumiques évoluent cycliquement. En fonction de la fraction de chacune, le module d'élasticité apparent du "composite" évolue au cours de cyclage.

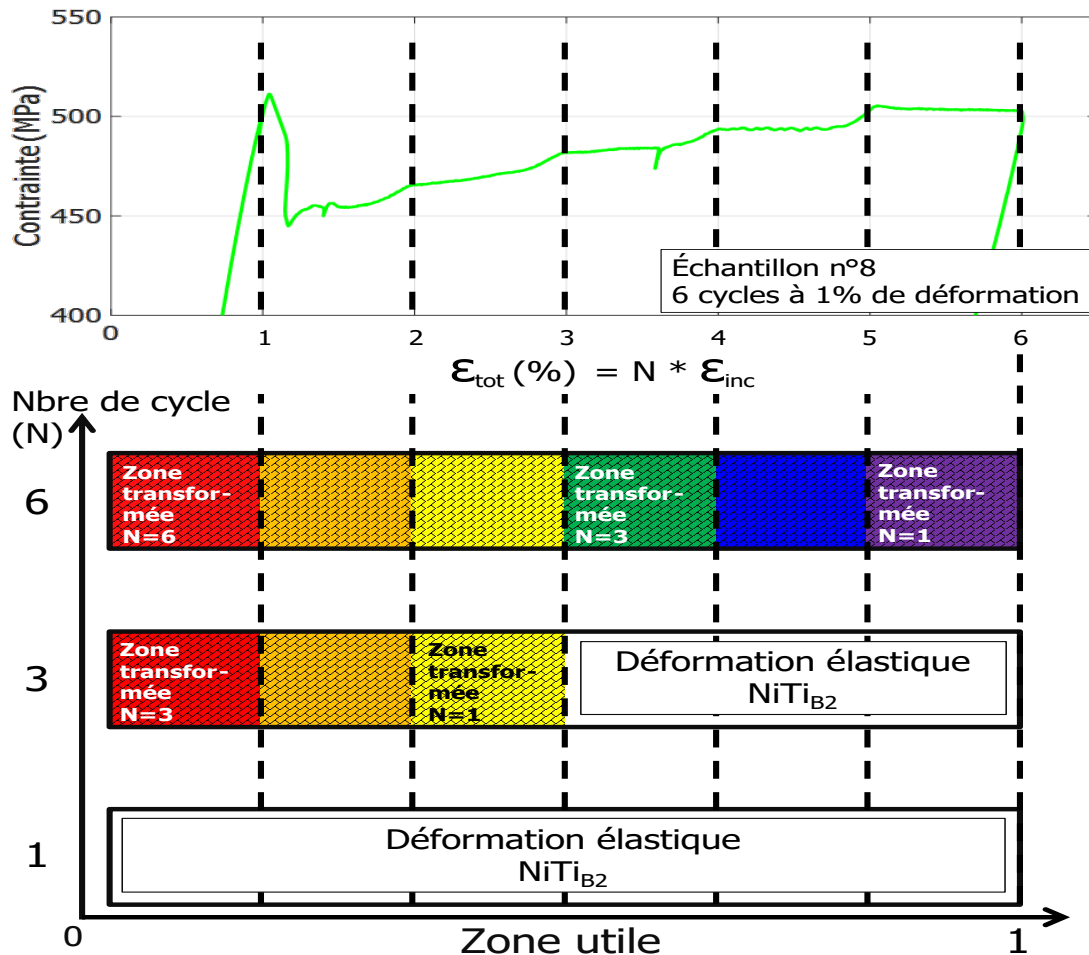


Figure 5.8 – Schéma explicatif de l'effet "d'escalier" observé sur les courbes de traction cyclique à amplitude de déformation croissante.

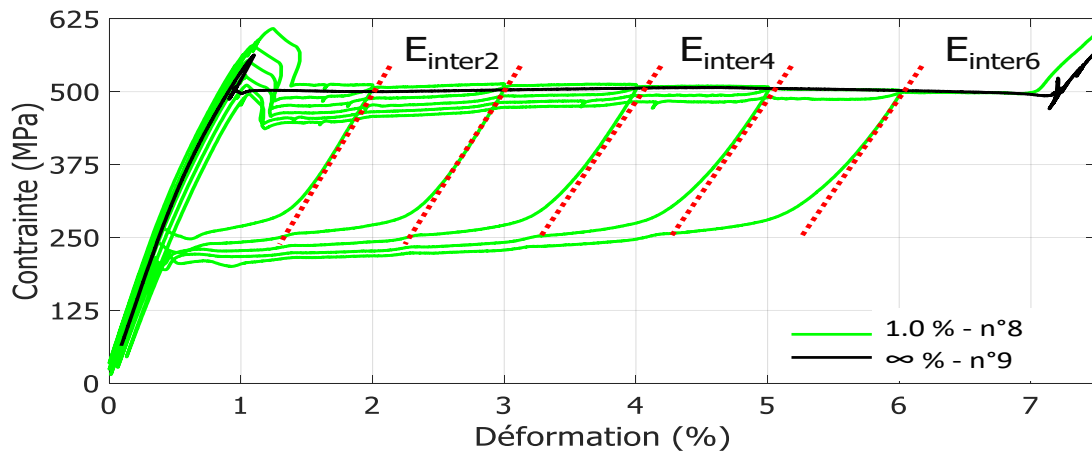
### 5.1.2.4 Estimation du taux de transformation de phase en fonction de la variation des modules élastiques "apparents" au cours du cyclage mécanique

En considérant le NiTi comme un composite métallique "bi-phasé" ayant des modules élastiques austénitiques  $E_{Aus}$  et martensitiques  $E_{Mar}$ , Auricchio et Shaw ([Auricchio+1997], [Shaw2000]) ont utilisé la formule de Reuss (Equation 5.2) pour estimer les modules "apparents" intermédiaires du matériau (module composite,  $E_{interX}$ ) dans l'intervalle de la transformation de phase. Reuss prend en compte le taux de transformation de phase en austénite ( $\nu_{aus}$ ) et en martensite ( $\nu_{mar}$ ) et utilise les conditions aux limites exprimées en Equation 5.3.  $\nu_{mar}$  peut être définie comme une fraction volumique équivalente de maille austénitique  $B_2$  transformée en martensite  $B_{19'}$  dans la zone utile de l'échantillon (Equation 5.4), où  $N_{Aus}$ ,  $N_{Mar}$  et  $N_{tot}$  sont les nombres de maille respectivement de la phase austénitique  $B_2$ , martensitique  $B_{19'}$  et du composite ( $N_{Aus} + N_{Mar}$ ). Le module élastique intermédiaire,  $E_{interX}$ , est mesuré dans notre étude à chaque cycle lors du déchargement (Figure 5.9).

$$\nu_{mar} = \frac{\left(\frac{E_{aus}}{E_{interX}} - 1\right)}{\left(\frac{E_{aus}}{E_{mar}} - 1\right)} \quad (5.2)$$

$$avec \quad \begin{cases} \nu_{mar} = 0 & ; \quad E_{interX} = E_{Aus} \\ \nu_{mar} = 1 & ; \quad E_{interX} = E_{Mar} \end{cases} \quad (5.3)$$

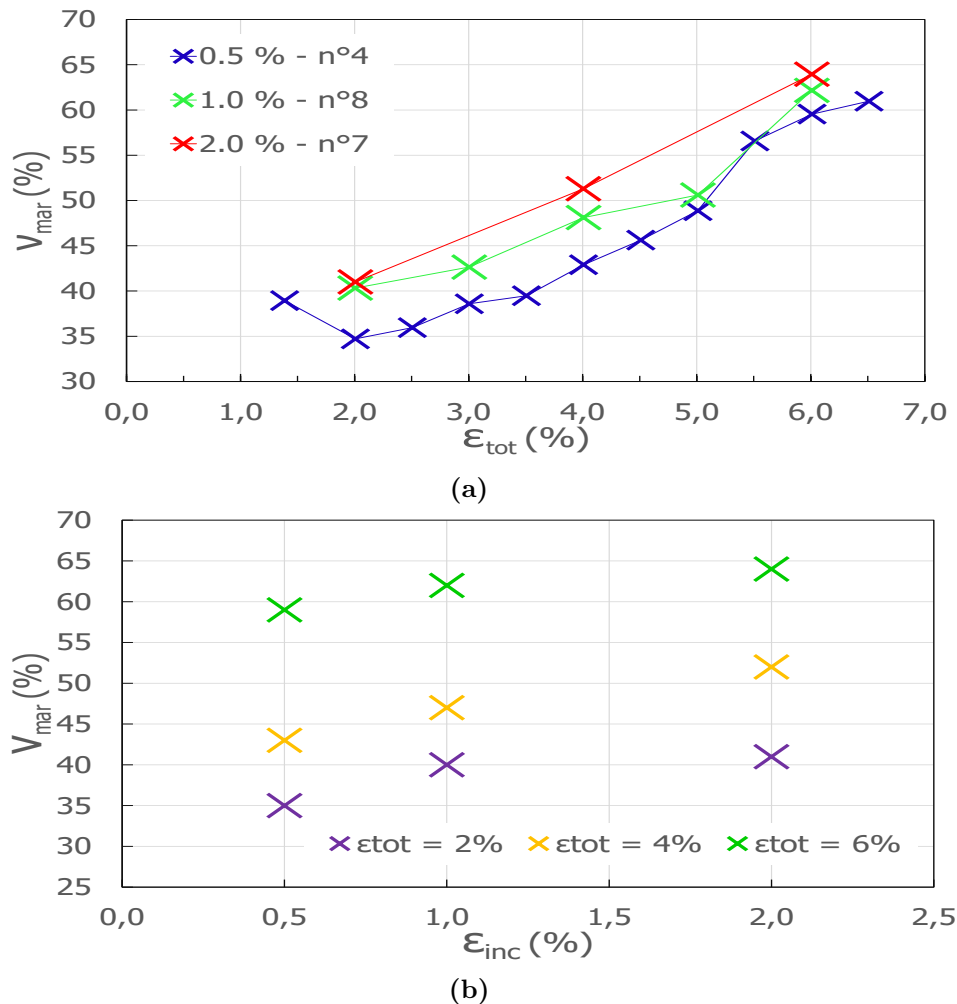
$$\nu_{mar} = \frac{N_{tot} - N_{Aus}}{N_{tot}} \quad (5.4)$$



**Figure 5.9** – Extraction des modules élastiques intermédiaires,  $E_{interX}$ , le long du plateau superélastique au cours de la transformation de phase  $NiTi_{B_2} \rightleftharpoons NiTi_{B_{19'}}$ .

Le taux de transformation,  $\nu_{mar}$ , en fonction de la déformation totale,  $\varepsilon_{tot}$ , a été estimé pour tous les essais réalisés (Figure 5.10). Comme on peut constater,  $\nu_{mar}$  évolue de manière quasi-linéaire dans tous les essais, lorsque  $\varepsilon_{tot}$  augmente.

L'interpolation des courbes (Figure 5.10a) entre 0% et 100% est complexe, car le "décrochage" de la contrainte au début (100% austénitique) et à la fin (100% martensitique) de la transformation de phase génère un régime transitoire "rapide" où  $E_{interX}$  est très difficilement quantifiable. Il n'a donc pas été possible d'estimer la variation de  $\nu_{mar}$  dans les intervalles  $[0\% < \nu_{mar} < \approx 35\%]$  (début de transformation) et  $[\approx 65\% < \nu_{mar} < \approx 100\%]$  (fin de transformation). La transformation  $NiTi_{B2} \rightleftharpoons NiTi_{B19'}$  est réalisée par un déplacement atomique à courte distance (sans diffusion) via un cisaillement dans le réseau cristallin de la phase B2. L'ensemble des mailles cristallines "bien" orientées par rapport à l'axe principal de chargement mécanique devrait alors s'activer en premier au début de la sollicitation lorsque la contrainte dépasse  $\sigma_{ini}$ .



**Figure 5.10** – Taux de transformation du  $NiTi_{B2}$  en  $NiTi_{B19'}$  en fonction de (a) la déformation totale imposée et de (b) l'incrément de déformation dans un cycle.

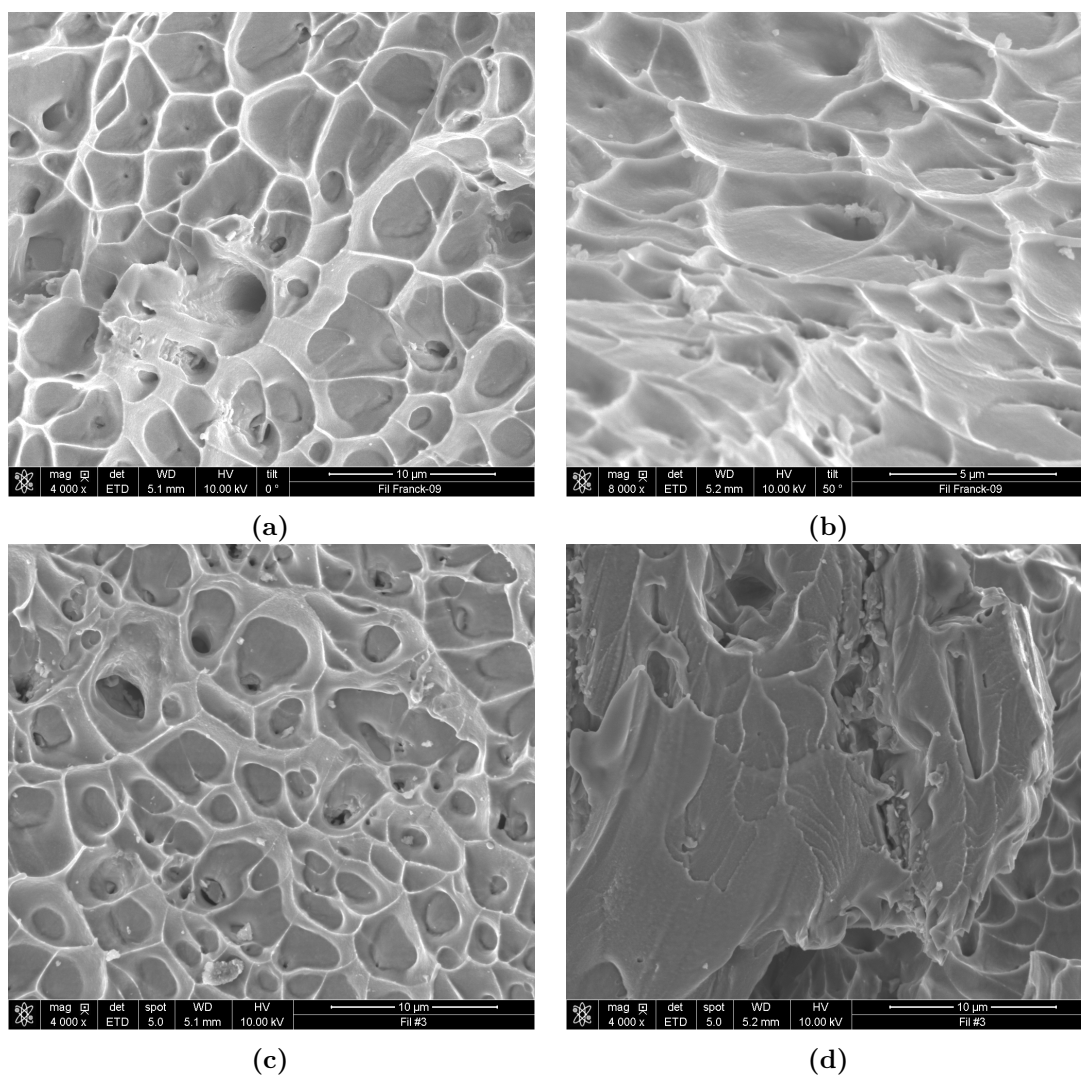
Le point critique précédant l'apparition du plateau, rappelle l'apparition d'une limite d'élasticité plus élevée, dite limite d'élasticité supérieure, en traction monotone des alliages conventionnels présentant un phénomène de déformation par des bandes de

cisaillement. La formation de ces bandes est progressive et finit par couvrir la totalité de la zone utile de l'éprouvette de traction. L'initiation et la progression de ces bandes de cisaillement de Luders génèrent un plateau de contrainte que l'on considère constant d'un point de vue macroscopique. En réalité, des variations en dents de scie de la contrainte et de la déformation plastique se produisent le long de ce plateau créant une instabilité mécanique. Compte tenu des 24 variantes possibles de cisaillement du réseau cristallin pour la transformation de phases NiTi<sub>B2</sub>/NiTi<sub>B19'</sub>, il est envisageable de considérer qu'à l'initiation de la transformation, seule une "partie" du réseau cristallin est favorablement orientée et se transforme plus "aisément" en première. Lorsque la déformation macroscopique cumulée augmente, les autres variantes cristallographiques sont activées à leur tour. Contrairement à la formation de bandes de Luders ou de macles, qui génèrent une plasticité localisée irréversible, la déformation générée par la transformation de phase du NiTi reste presque « totalement » réversible. Une variation de type sinus hyperbolique semble convenir pour décrire l'évolution du taux de transformation de phase ( $\nu_{mar}$ ) en fonction de  $\varepsilon_{tot}$ . Les résultats de cette partie seront comparés aux réponses des NiTi-SLM dans les sous-parties suivantes.

### 5.1.2.5 Faciès et mécanismes de la rupture

Les faciès de rupture de deux échantillons caractéristiques ont été observés pour identifier les mécanismes d'endommagement sous une traction simple (Figure 5.11a et 5.11b, essai n°9) et sous une traction cyclique à amplitude de déformation croissante (Figure 5.11c et 5.11d, essai n°4). Des images supplémentaires sont reportées en Annexe E.3.

Dans les deux cas, les examens fractographiques ont révélé un endommagement ductile avec la formation prédominante de cupules. Néanmoins, le faciès de rupture de l'essai de traction cyclique (Figure 5.11d) montre quelques zones de ruptures transgranulaires d'aspect lisses et la présence de "microbandes" d'aspect cristallographique rappelant la formation des "rivières", souvent observées sur les surfaces de rupture "soudaine" des alliages métalliques (dite rupture fragile).



**Figure 5.11** – Faciès de rupture des NiTi-tréfilés. (a-b) essais monotone en traction (échantillon n°9) et (c-d) essais de traction cyclique.

## 5.2 Comportement superélastique à température ambiante de NiTi-SLM en traction cyclique

La difficulté à fabriquer des éprouvettes avec une forme et des dimensions adaptées aux essais mécaniques et pouvant être usinées par la suite, ainsi que la faible quantité de poudre n'ont pas permis de produire un grand nombre d'échantillons. En outre, certaines éprouvettes ont été endommagées ou cassées pendant l'usinage. Par conséquent, en raison du manque d'échantillons, le comportement mécanique en traction simple du NiTi-SLM n'a pas pu être étudié. Il a été décidé d'étudier seulement le comportement cyclique en traction sous chargement/déchargement avec une amplitude de déformation croissante.

### 5.2.1 Eprouvette de traction et méthodologie des essais cycliques

Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes NiTi-SLM en haltère de section carrée de 2 mm \* 2 mm, obtenues selon différentes conditions de puissance et de vitesse de balayage laser. Les mêmes conditions d'essais que pour les échantillons NiTi-tréfilés ont été utilisées, à savoir un asservissement du déplacement de la traverse et la mesure de la déformation par un extensomètre. Tous les essais ont été réalisés avec une amplitude de déformation croissante de 0.5%. Les caractéristiques des éprouvettes et des essais sont présentées dans les Tableaux 5.7 et 5.8. Toutes les éprouvettes ont une surface brute d'usinage, avec des rugosités moyennes Ra, Rt et Rz respectives de 0.10  $\mu\text{m}$ , 1.63  $\mu\text{m}$  et 0.83  $\mu\text{m}$  (Annexe E.1). Le plan et un exemple d'éprouvette sont présentés en Figure 5.12. Les conditions de fabrication sont classées par ordre croissant de densité d'énergie linéique (P/V), afin de faciliter la lecture des résultats par la suite.

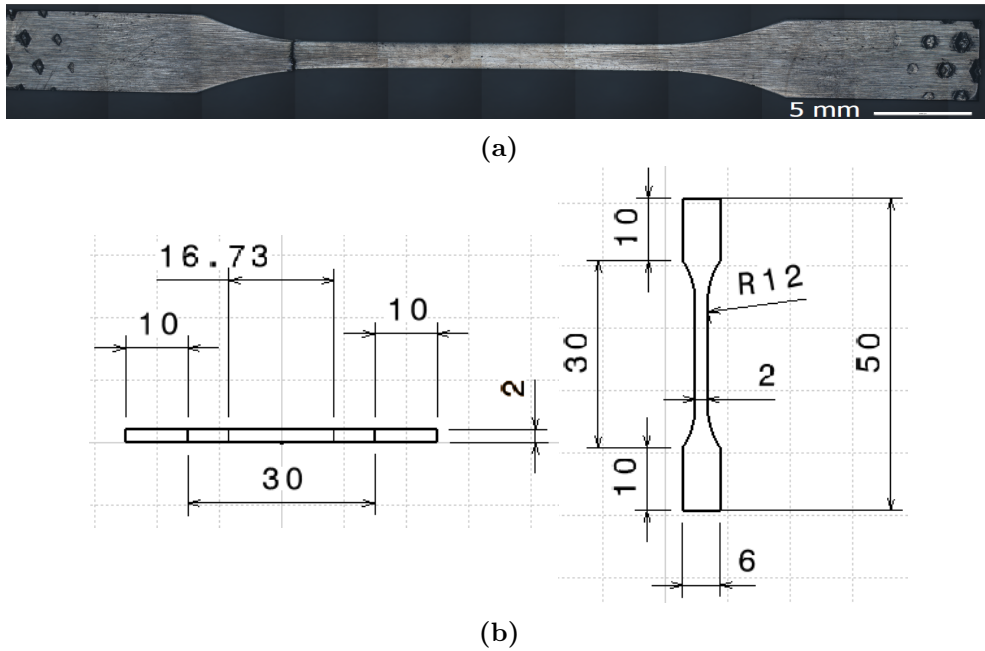
**Table 5.7** – Conditions de fabrication des éprouvettes NiTi-SLM testées en traction cyclique.

P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	P/V (J.mm <sup>-1</sup> )	Géométrie	Section	Section (mm <sup>2</sup> )	% at Nickel poudre (± 5%)
150	1250	0.12	Haltère	Carré	3.90	50.74
250	1750	0.14			3.92	
250	1250	0.20			3.92	
300	1250	0.24			3.80	

**Table 5.8** – Caractéristiques des essais NiTi-SLM en traction cyclique. V : Vitesse

P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	P/V (J.mm <sup>-1</sup> )	Base extensomètre (mm)	V traverse (mm.min <sup>-1</sup> )	V déformation moyenne calculée (s <sup>-1</sup> )	Précharge (N)
150	1250	0.12	12.5	0.5	8.18e-4	100
250	1750	0.14			6.00e-4	
250	1250	0.20			6.65e-4	
300	1250	0.24			6.29e-4	





**Figure 5.12** – (a) Photo d'une éprouvette de traction en haltère avec une section carrée et (b) son plan (dimensions en mm).

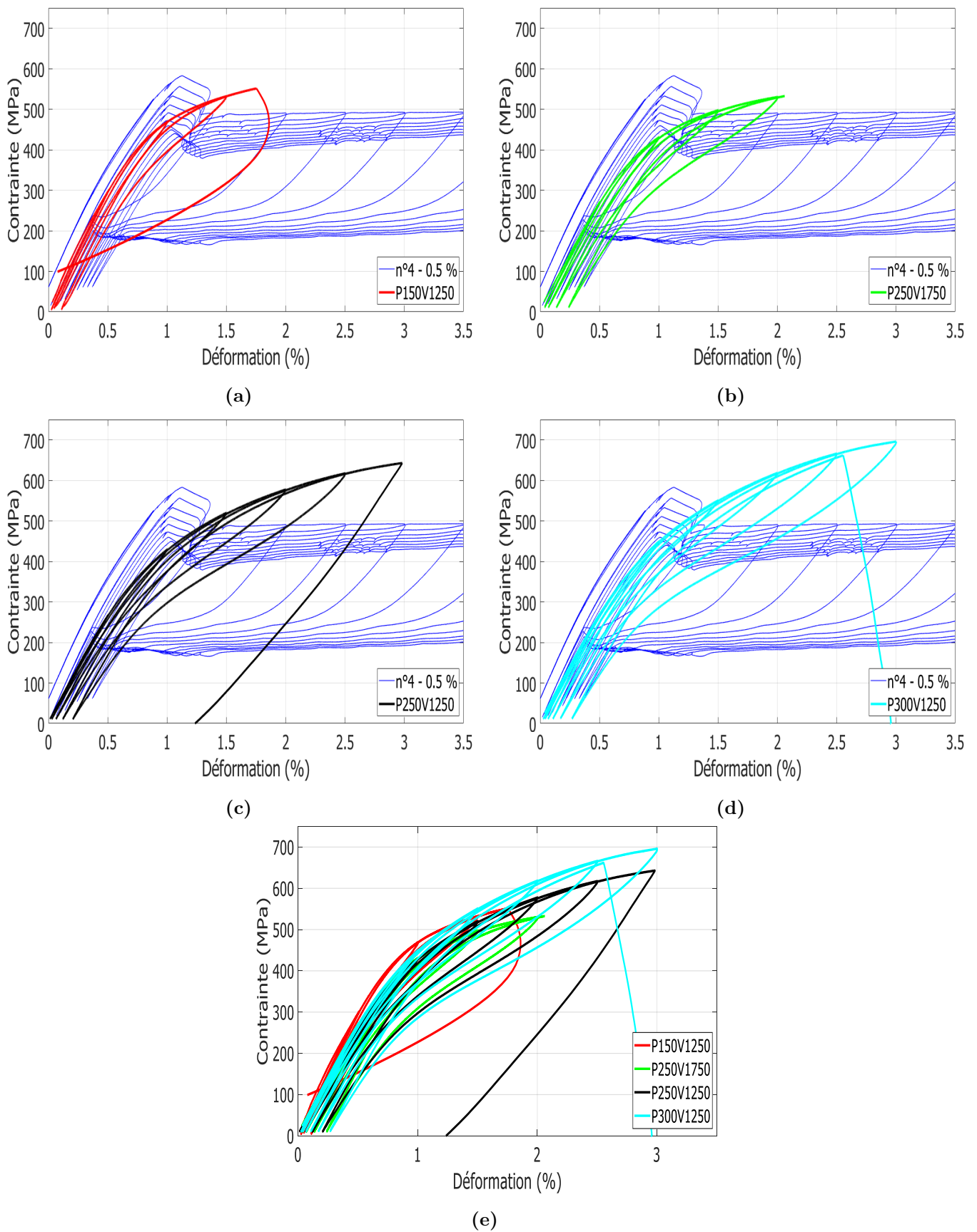
### 5.2.2 Impact de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur le comportement superélastique du NiTi-SLM et comparaison avec le NiTi-tréfilé

Les courbes de traction NiTi-SLM et les résultats des essais cycliques avec une amplitude de déformation croissante sont présentés en Figure 5.13 et 5.14 et en Tableau 5.9. Ces courbes montrent que les comportements mécaniques du NiTi-SLM et du NiTi-tréfilé sont très différents. Dans un premier temps, l'impact des conditions de fabrication SLM sera discuté et dans un second temps le comportement des deux NiTi sera comparé.

**Table 5.9** – Propriétés mécaniques des échantillons NiTi-SLM en traction cyclique.

P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	P/V (J.mm <sup>-1</sup> )	N°	Cycle (%)	E <sub>aus</sub> (GPa)	E <sub>mar</sub> (GPa)	σ <sub>max</sub> (MPa)	ε <sub>rup</sub> (%)
-	-	-	4	0.5	64.6	21.5	1286	13.7
150	1250	0.12	-	0.5	63.5	30.1	551	1.75
250	1750	0.14	-	0.5	53.7	23.0	529	2.06
250	1250	0.20	-	0.5	54.3	24.3	643	2.98
300	1250	0.24	-	0.5	54.4	25.4	662	3.00

Il apparaît que quelque soit la condition de fabrication SLM,  $J_{tot}$  demeure constante alors que sa répartition en  $J_{hys}$  et  $J_{des}$  évolue légèrement (Figure 5.14a). En effet, lorsque la densité d'énergie linéique augmente,  $J_{hys}$  diminue au profit de l'augmentation de  $J_{des}$ .



**Figure 5.13** – Courbe de traction cyclique avec une amplitude de déformation croissante des échantillons NiTi-SLM.

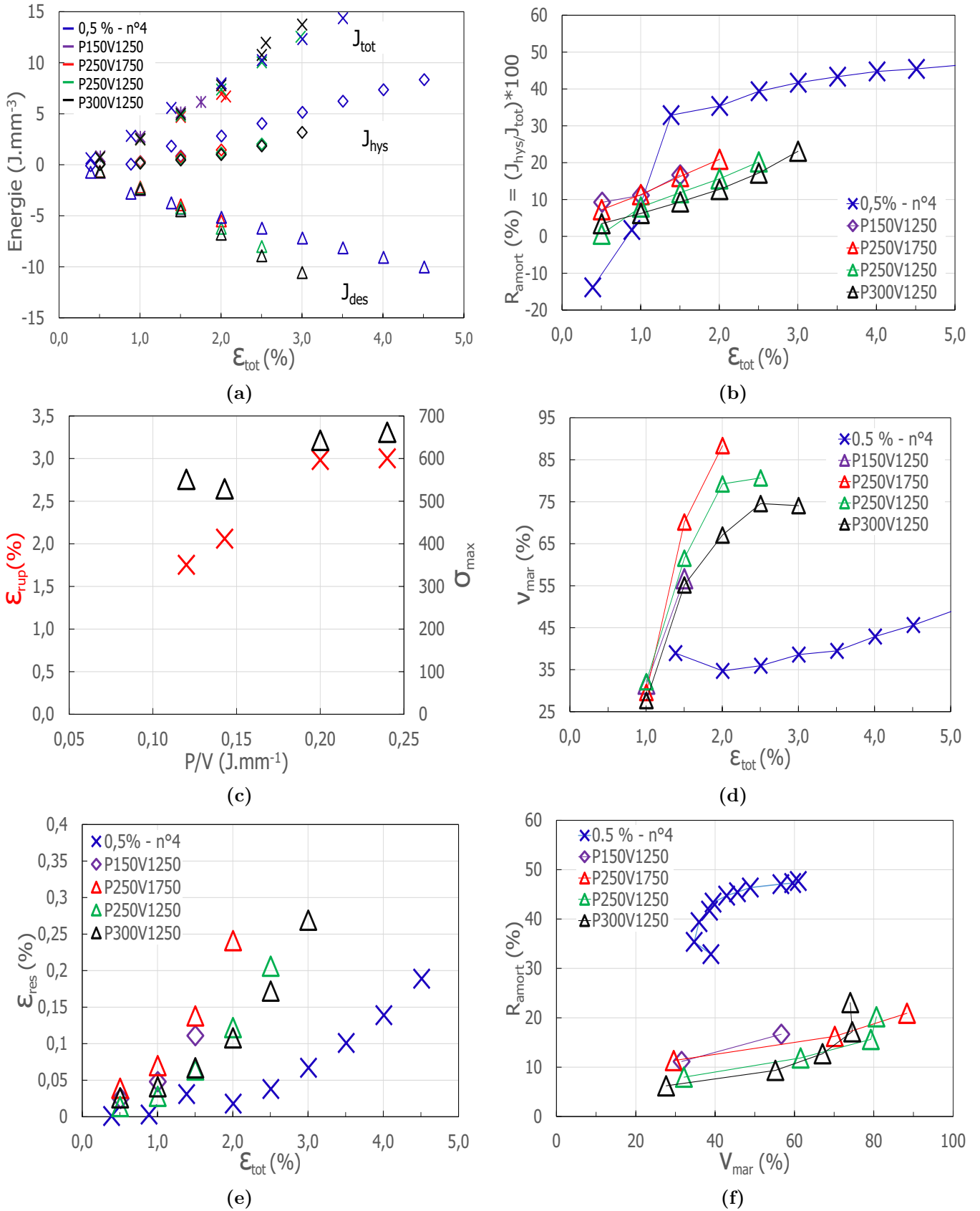
L'énergie élastique/plastique restituée ( $J_{des}$ ) augmente, tandis que l'énergie restituée par la transformation de phase ( $J_{hys}$ ) diminue. L'évolution du taux d'amortissement ( $R_{amort}$ , Figure 5.14b) est différente selon la condition de fabrication SLM, alors que son taux maximum est quasi identique quelles que soient les conditions. En effet, tous les échantillons SLM atteignent un taux d'amortissement d'environ  $R_{amort} \approx 23\%$ , mais à des niveaux de déformation cumulée différents. Lorsque la densité d'énergie linéique augmente,  $\varepsilon_{rup}$  et  $\sigma_{max}$  augmentent (Figure 5.14c), autrement dit le NiTi-SLM présente une meilleure "tenue" mécanique. Aux fortes densités d'énergie, le taux de transformation  $\nu_{mar}$ , diminue (Figure 5.14d). Pour une amplitude de déformation donnée, la déformation résiduelle  $\varepsilon_{res}$  est maximale lorsque la densité d'énergie linéique est minimale (Figure 5.14e).

Comme cela a été reporté précédemment (Chapitre 3.3.3) la taille des grains diminue lorsque la densité d'énergie linéique augmente. L'augmentation de la résistance du NiTi-SLM suit la loi classique de Hall-Petch, qui relie  $\sigma_{max}$ , à l'inverse de la racine carrée de la taille des grains. De plus, il a été démontré précédemment, que la microstructure NiTi-SLM présente un taux non négligeable de porosités, lorsque la densité d'énergie est trop faible ou trop forte. Les propriétés mécaniques plus faibles mesurées aux faibles densités d'énergie ( $<0.15 \text{ J.mm}^{-1}$ ) semblent corroborer avec nos observations microstructurales. Des essais de traction complémentaires sur des éprouvettes NiTi-SLM à des densités d'énergies plus élevées devraient être entrepris pour conforter les résultats. Cependant, il faut rappeler qu'il n'a pas été possible de fabriquer des échantillons, en raison de l'excès d'énergie provoquant la déformation/distorsion des pièces et menant à la ruine des échantillons pendant la fabrication.

L'augmentation du rapport entre les énergies  $J_{des}$  et  $J_{hys}$  signifie que la capacité du matériau à stocker et à restituer de l'énergie sous forme élastique, plastique ou par la transformation de phase est différente. En effet, pour une déformation donnée  $\varepsilon_{tot}$ , le taux d'amortissement  $R_{amort}$  (Figure 5.14b) et le taux de transformation de phase  $\nu_{mar}$  (Figure 5.14d) sont plus élevés lorsque les densités d'énergie linéiques sont les plus faibles. Cela signifierait que la transformation de phase s'effectue plus "rapidement", c'est-à-dire à une déformation équivalente plus faible. À des densités d'énergie plus faibles, en raison d'un manque de fusion, de la formation de pores et de la formation d'une microstructure hétérogène, la superélasticité du matériau peut diminuer.

En effet, ces défauts microscopiques peuvent "empêcher" la transformation de phase, notamment en diminuant la "mobilité" des mailles B19' et l'alignement de ses différentes variantes selon l'axe de sollicitation et ainsi "bloquer" la transformation de phase inverse  $B_{19'} \rightarrow B_2$ . Aux fortes énergies,  $\varepsilon_{res}$  est faible (peu de défauts), ce qui facilite la "mobilité" des mailles et permet de maintenir un taux d'amortissement maximal aboutissant à une déformation totale plus élevée, en raison du "bon déroulement" de la transformation de phase.

Les courbes et le comportement macroscopique cyclique du NiTi-tréfilé et du NiTi-SLM sont très différents. Le NiTi-tréfilé a un comportement superélastique très proche des comportements classiques apportés dans la littérature avec une première partie élastique linéaire, un plateau de transformation de phase à contrainte quasi constante que l'on peut appeler "comportement anélastique parfait", suivi d'une deuxième partie élastique linéaire, d'un écrouissage non linéaire et de la rupture finale. Le NiTi-SLM, présente une partie élastique linéaire, suivie d'un "comportement anélasticité non-linéaire", qui



**Figure 5.14** – Evolution (a) des énergies sous courbes, (b) du taux d'amortissement  $R_{amort}$ , (c) de  $\epsilon_{rup}$  et  $\sigma_{max}$ , (d) du taux de transformation de phase  $\nu_{mar}$  et (e) de la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  pour les échantillons NiTi-SLM. (f) Evolution du taux d'amortissement en fonction du taux de transformation de phase.

tend à se rapprocher d'un plateau à contrainte constante, mais aboutit à la rupture avant la fin de ce "plateau superélastique".

Les deux NiTi présentent un comportement élastique au début du chargement correspondant à l'élasticité de la phase austénitique NiTi<sub>B2</sub>. L'abaissement progressif du "module apparent" du NiTi-SLM ressemble à la stabilisation des boucles d'hystérésis en fatigue ([Bagheri+2018], [Moghaddam+2019]). Sous une sollicitation cyclique à déformation constante imposée, progressivement l'accumulation de la déformation non réversible résiduelle se traduit par un déplacement progressif et un rétrécissement de la largeur des boucles d'hystérésis vers des contraintes plus faibles ([Helbert+2014]). Dans le cas du NiTi-SLM la contrainte maximum augmente cycliquement et le module apparent s'abaisse progressivement.

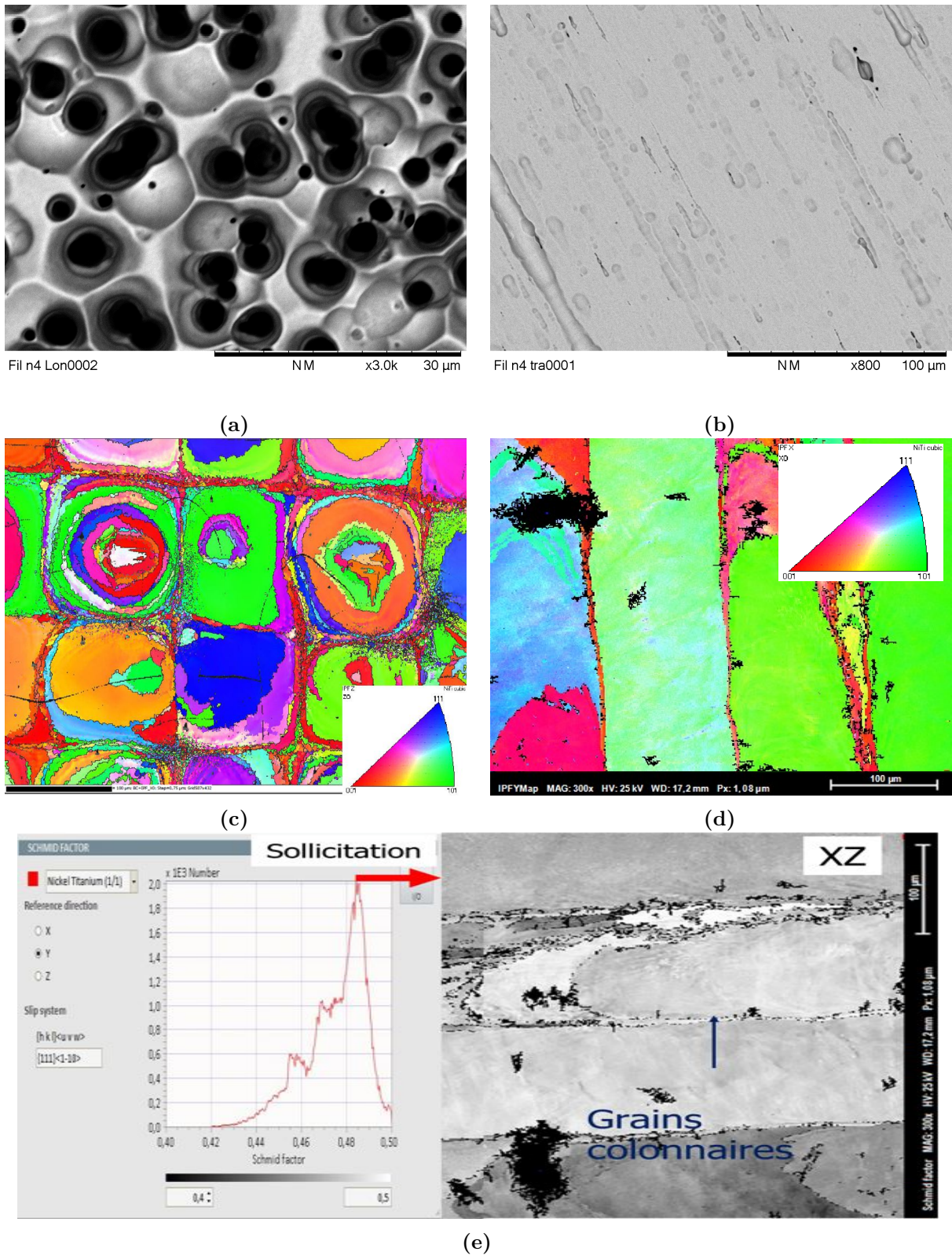
Il a été expliqué précédemment que la transformation de phase pouvait être perturbée par des défauts cristallographiques. Il a également été mis en évidence que la phase NiTi<sub>B19'</sub> est formée lors de la fabrication SLM avant les essais mécaniques. Il est donc très probable que la diminution du "module apparent" du NiTi-SLM soit due à l'action simultanée de deux mécanismes impliqués dans la superélasticité. Premièrement, une déformation élastique simultanée dans la phase B<sub>2</sub> ( $\varepsilon_{elasB2}$ ) et la phase B<sub>19'</sub> ( $\varepsilon_{elasB19'}$ ) qui a été partiellement stabilisée lors de la fabrication SLM. Deuxièmement, en raison de la transformation de phase B<sub>2</sub> → B<sub>19'</sub> qui génère une déformation superélastique ( $\varepsilon_{trans}$ ) diminuant ainsi la contrainte de manière cinématique et qui par conséquent abaisse le module apparent. De plus, les zones autour des défauts cristallins pourraient agir comme des concentrateurs de contrainte générant des microdéformations plastiques irréversibles, lors du chargement élastique des phases NiTi<sub>B19'</sub> formées pendant le cyclage ou celles stabilisées pendant la fabrication. Ces différents types de déformation peuvent se produire simultanément et rendent la description du comportement mécanique du NiTi-SLM extrêmement complexe et très différent du conventionnel NiTi-tréfilé.

Les propriétés mécaniques telles que  $\varepsilon_{rup}$  et  $\sigma_{max}$  du NiTi-SLM sont beaucoup plus faibles que celles du NiTi-tréfilé, respectivement de -49% et -78%. Le NiTi-tréfilé présente de petits grains colonnaires de diamètre  $\approx 10 \mu\text{m}$ . Ces grains, dont les orientations cristallographiques sont majoritairement proches de l'orientation  $\langle 001 \rangle$  forment une microstructure texturée, coïncidant avec l'axe de traction (Figure 5.15a et 5.15b). Il est rapporté que l'orientation  $\langle 001 \rangle$  favorise l'augmentation de la superélasticité [Moghaddam+2019].

En raison d'une distribution granulométrique très large, avec des formes multiples (disques et îlots), la microstructure du NiTi-SLM est plus hétérogène et moins texturée et elle présente donc moins de grains favorablement orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  qui coïncide avec l'axe de traction (Figure 5.15c). Les grains du NiTi-SLM présentent également des facteurs de Schmid compris entre 0.42 et 0.5 (Figure 5.15d et 5.15e), facilitant certains systèmes de glissements cristallographiques et réduisant ainsi les contraintes normales nécessaires à la transformation de phase par cisaillement. Ceci pourrait expliquer la diminution de la résistance mécanique et l'accumulation plus facile des déformations réduisant la résistance à la fracture sous des chargements cycliques.

$\varepsilon_{elasmax}$  et  $\sigma_{ini}$  du NiTi-SLM n'ont pas pu être déterminées, car son comportement mécanique ne le permettait pas.

La comparaison des faciès de rupture du NiTi-tréfilé (rupture ductile) et du NiTi-SLM fabriqué sous les conditions P250V1250 (à titre d'exemple) est présentée en Figure 5.16.



**Figure 5.15** – Comparaison des microstructures (a-b) du NiTi-tréfilé et (c-d) du NiTi-SLM dans le sens (a-c) transversal et (b-d) longitudinal. (d-e) Image EBSD et distribution des facteurs de Schmid orientés parallèlement à la direction de sollicitation mécanique pour l'échantillon NiTi-SLM.

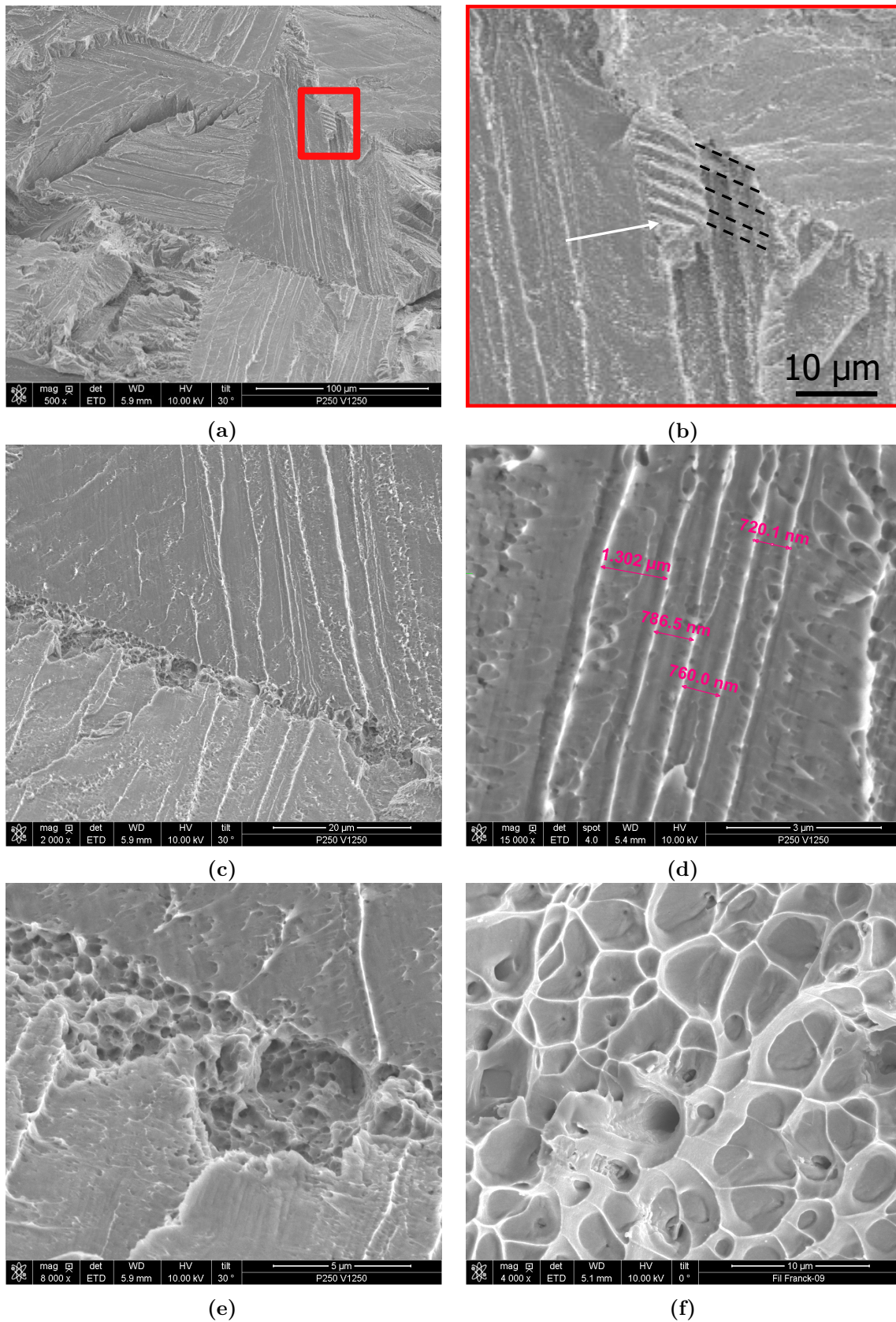
Les faciès de rupture du NiTi-SLM révèlent une rupture le long des patchs de section carrées de  $120\mu\text{m} \times 120\mu\text{m}$ , précédemment révélés au MEB (Figure 5.16a). Des "stries" de quelques micromètres d'épaisseur, que l'on peut également appeler "microbandes de cisaillement", peuvent être observées au sein des patchs (Figure 5.16a et 5.16c). Elles coïncident avec les lamelles micrométriques observées en MEB avant les essais mécaniques. Entre patchs voisins, ces "stries" ou "micro-bandes de cisaillement" sont quasi-parallèles ou perpendiculaires les unes aux autres, en raison de la stratégie de balayage du faisceau laser employée à  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . Ces "microbandes de cisaillement" proviennent très certainement de l'accumulation cyclique de la localisation de la distorsion cristalline nécessaire à la transformation de phase. Sous cyclage à amplitude de déformation croissante avec un rapport de charge  $R_\sigma \approx 0,1$ , les micro-bandes formées semblent présenter un caractère "persistant" similaire aux "bandes de glissement" souvent observées en fatigue. Ces bandes sont en effet "cristallographiquement nécessaires", car la transformation entre ces deux phases (austénite-martensite) doit s'effectuer selon un plan cristallographique d'accrolement bien défini. Sittner & al. [Sittner+2020] mentionnent également que lors des chargements/déchargements, des microdéformations irréversibles (plastiques) sont générées par des micro-maclages, en respectant la correspondance cristallographique entre la phase mère austénitique et les 24 variantes de la phase fille martensitique ("Deformation Twinning"). Lors du déchargement, la phase martensitique créée se retransforme en austénite par la "réorientation des macles formées" avec les mêmes contraintes cristallographiques et génère de la "déformation de dé-maclage". Les bandes persistantes, dues au déplacement cyclique de va-et-vient, ne sont pas totalement réversibles et forment des "intrusions/extrusions" (notamment en fatigue élastique ou plastique). Ces "micro-bandes" génèrent des micro-déplacements qui ne sont pas totalement symétriques, compte tenu du type de cycle "traction/traction" effectué et du rapport de charge choisi. Ainsi, les dépassements cumulés forment ce que l'on peut appeler conceptuellement des "micro-escaliers", conduisant à des "micro-déchirures locales permanentes" (endommagement) (Figure 5.16c).

Ce phénomène est probablement accentué par la grande taille moyenne des grains ( $>100\mu\text{m}$ ) générés lors de la fabrication SLM qui permettent un glissement prolongé de ces micro-bandes. A grossissement plus élevé, de fines cellules nanométriques, rappelant celles observées au MEB, sont détectées à l'intérieur de ces micro-bandes (Figure 5.16d). D'autres cellules micro/nanométriques sont observées dans les lisières qui séparent deux patchs voisins (Figure 5.16c et 5.16e). Elles rappellent les grains inter-patchs observés précédemment. Un agrandissement de la zone rouge de la Figure 5.16a est présenté sur la Figure 5.16b. Comme on peut le voir, un "escalier" composé de 5 marches (lignes pointillées noires) et d'une sixième probable, rappelle les 6 cycles de chargement/déchargement qui ont conduit à la rupture du spécimen.

Il convient de rappeler qu'aucune rupture inclinée n'a été détectée. Cependant, quelques micro-pores débouchants ont été trouvés sur la surface de la rupture.

Le mécanisme de rupture du NiTi-SLM cyclique serait donc le suivant :

- Des microbandes de glissements se forment lors du chargement en traction et sont assimilées par analogie au développement de microbandes de Luders.
- Ces microbandes ne sont pas entièrement réversibles lors du déchargement. Des "micro-marches" ou "micro-paliers" sont ainsi créés dans les patchs SLM de la même manière que la formation des extrusions/intrusions débouchant sur les surfaces



**Figure 5.16** – Fractographie des échantillons (a-e) NiTi-SLM P250V1250 et (f) NiTi-tréfilé. L'image (b) est un agrandissement de la zone rouge présente sur l'image (a).



libres des échantillons en fatigue mécanique ou thermomécanique en raison du glissement non entièrement réversible des bandes persistantes (PSB).

- L'aspect visuel de la surface de rupture est marqué par des "rivières" et des "plans lisses" (micro-bandes), très probablement dus à une propagation transgranulaire en zigzag et/ou en gradins. Cela suggère que la fracture des patches a été probablement "abrupte". Ces "micro-extrusions/intrusions" sont "entravées" par les lisières entourant les patches formés par la stratégie de fabrication SLM employée. Ces régions inter-patches sont constituées de fins micro-grains colonnaires qui sont préférentiellement orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  (colinéaire au faisceau laser).
- Les "micro-cellules" inter-patches représenteraient les surfaces sectionnées de ces micro-grains qui se déchirent progressivement de manière ductile sous l'effort de traction. La rupture est mixte. Elle est d'abord "progressive" dans les patches à travers les microbandes d'aspect lisse et cristallographique, puis ductile dans les lisières inter-patches, qui est suggérée par une "micro-fracture" sous la forme de "micro-cupules" par plasticité localisée et très probablement une micro-striction importante sous l'influence de la tri-axialité de la contrainte locale.

La différence entre les mécanismes de rupture mixte pour le NiTi-SLM (rupture plan intra-patches et micro-cupules inter-patches) et unique pour le NiTi-tréfilé (rupture ductile et formation de cupules) et la différence dans la répartition des énergies sous courbes de ces deux procédés (amortissement  $R_{amort}$  faible pour le NiTi-SLM) laisse à penser que :

- Le NiTi-tréfilé restitue toute l'énergie stockée sous forme d'élasticité réversible minimisant fortement la déformation résiduelle et l'endommagement par cycle.
- La microstructure du NiTi-tréfilé est texturée et présente majoritairement des grains "colonnaires" orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  qui sont parallèles à l'axe de sollicitation, améliorant la capacité d'amortissement et la déformation totale superélastique
- Le NiTi-tréfilé est finalement progressivement endommagé par de la plasticité cumulée et se rompt de manière ductile par la formation de cupules. La présence de précipités pourrait favoriser la formation des cupules.
- Le NiTi-SLM a une capacité de stockage/dissipation superélastique ( $R_{amort}$ ) inférieure au NiTi-tréfilé, du fait de la localisation cyclique de l'endommagement via des micro-bandes "persistantes", qui dissipent l'énergie de manière non réversible.
- La microstructure hétérogène du NiTi-SLM et son faible nombre de grains orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  et parallèles à l'axe de traction, désavantagent la transformation de phase et amoindrissent fortement sa capacité superélastique "macroscopique".

## 5.3 Conclusion

Le comportement mécanique en traction monotone d'un NiTi-tréfilé et le comportement mécanique en traction cyclique à amplitude de déformation croissante avec différents incréments de déformation d'un NiTi-tréfilé et d'un NiTi-SLM ont été étudiés.

Les essais de traction monotones sur les fils de NiTi-tréfilés ont révélé un module élastique austénitique de 64.6 GPa ( $E_{aus}$ ), un module élastique martensitique de 23.8 GPa ( $E_{mar}$ ), une contrainte d'initiation ( $\sigma_{ini}$ ) et de propagation de la transformation de phase ( $\sigma_{Pélas}$ ) de 563 MPa et 503 MPa, une déformation à la fin du plateau superélastique de 7.23 % ( $\varepsilon_{élasmax}$ ), une contrainte à la rupture de 1341 MPa ( $\sigma_{max}$ ) et une déformation à la rupture de 13.14% ( $\varepsilon_{rup}$ ). Une séquence de 24 "décrochements" de la contrainte sous formes de "dents" a été observée lors du chargement de la zone élastique de la martensite. Ce comportement pourrait être attribué aux 24 variantes de "twinning/detwinning" de la martensite. Des mesures in situ de DRX ou synchrotron durant les essais pourraient confirmer ou infirmer cette hypothèse (non effectués dans ces travaux).

Les essais de traction cycliques sur le NiTi-tréfilé ont révélé que la contrainte d'initiation de la transformation de phase diminue à mesure que le nombre de cycle augmente. Cela conduit à stabiliser progressivement les boucles d'hystérésis, par la formation de champs de dislocations/distorsions « orientés » favorisant la création de certaines variantes de la phase B19'. Ainsi, les capacités superélastique et de mémoire de forme du matériau s'améliorent. Une diminution de la contrainte d'initiation d'environ 118 MPa a été relevée pour l'essai effectué avec un incrément de déformation de 0.5 %. Il a aussi été suggéré que durant la sollicitation cyclique, le front de transformation de phase se localise et progresse dans des micro-bandes semblables aux bandes de Luders observées lors d'essais de traction monotones dans certains alliages conventionnels.

Les essais de traction cycliques sur le NiTi-tréfilé et NiTi-SLM ont révélé des comportements mécaniques très différents entre les deux matériaux. Le NiTi-tréfilé présente un comportement superélastique classique. Le NiTi-SLM ne présente pas de plateau superélastique, mais un comportement de type "élastoplastique non linéaire", sans jamais réussir à se stabiliser. Ce phénomène est expliqué par la déformation élastique et micro-plastique simultanée des phases NiTi<sub>B2</sub> et NiTi<sub>B19'</sub>.

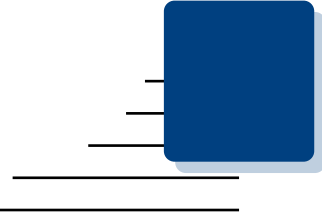
Une microstructure hétérogène, la présence de microporosités, une faible proportion de grains ayant des plans cristallographiques orientés selon la direction  $\langle 001 \rangle$  et plus ou moins parallèles à l'axe de traction, ainsi que des facteurs de Schmid élevés entre 0,4 et 0,5, réduisent les capacités superélastiques et d'amortissement du NiTi-SLM par rapport au NiTi-tréfilé. L'endommagement progressif du NiTi-SLM est causé par des micro-bandes de glissement "persistantes". En effet, l'énergie élastique stockée est principalement restaurée par des micro-déchirements cycliques irréversibles (plasticité) au lieu de la restituer via la transformation de phase (superélasticité). La modélisation de ce comportement cyclique nécessite l'utilisation de lois constitutives de comportement anélastique couplés avec de la mécanique d'endommagement non linéaire (au moins élastique). Il a été démontré que l'amplitude de déformation cyclique avec des incréments de déformation de 0,5/1/2% n'influence pas la contrainte et la déformation à la rupture ( $\sigma_{max}$ ,  $\varepsilon_{rup}$ ), ainsi que le taux d'amortissement du matériau ( $R_{amort} = J_{hys}/J_{tot}$ ).

Le taux de transformation de phase représenté par une fraction de martensite formée  $\nu_{mar}$ , a été estimé à l'aide de la variation des modules élastiques intermédiaires "apparents" des boucles d'hystérésis, au moment du déchargement dans la zone superélastique,

d'après une loi de mélange de Reuss. L'augmentation du nombre de cycle diminue  $\nu_{mar}$ , en raison de la création de défauts internes qui augmentent la déformation résiduelle. La difficulté à mesurer ce taux au début et à la fin de la transformation de phase (en régime superélastique) est attribuée aux états transitoires rapides de contraintes générés par la distorsion des mailles cristallines lors de la transition  $B_2 \rightleftharpoons B_{19'}$ .

Il a été noté que l'indicateur du taux d'amortissement ( $R_{amort} = J_{hys} / J_{tot}$ ) dépend du taux de transformation de phase ( $\nu_{mar}$ ) et implicitement de la déformation totale imposée. L'amortissement est maximum à environ 48% pour le NiTi-tréfilé et 23% pour le NiTi-SLM. Le faible taux d'amortissement du NiTi-SLM s'explique d'une part par sa microstructure empêchant d'activer "convenablement" les 24 variantes de la transformation martensitique (detwinning) et d'autre part par un endommagement provenant principalement de mouvements irréversibles de micro-bandes persistantes. Il a été également observé que la déformation résiduelle est principalement amplifiée par le nombre de cycle et non par l'amplitude de l'incrément de déformation utilisé (0.5, 1 ou 2%). Un accroissement de déformation significatif n'implique pas nécessairement une déformation résiduelle significative.

Les faciès de rupture du NiTi-trefilé et du NiTi-SLM sont également très différents. Le NiTi-tréfilé est constitué de micro-cupules après une déformation cumulative significative, alors que le NiTi SLM présente une fracture cristallographique progressive dominante, en raison de la localisation de la transformation de phase dans des micro-bandes "persistantes" et une rupture ductile minoritaire sous la forme de micro-cupules localisées dans les régions inter-patches.



## Conclusion générale & Perspectives

---

Le NiTi ou Nitinol, est un alliage métallique très utilisé en endodontie pour ses propriétés de superélasticité, de mémoire de forme et pour sa biocompatibilité. Les outils endodontiques sont en rotation et subissent des efforts mécaniques complexes (traction, compression, torsion, flexion, usure), réduisant fortement leur durée de vie en fatigue. Afin d'éviter une rupture prématurée de l'outil à l'intérieur de la dent, ces outils sont utilisés comme consommables à usage unique. Leur usinage est aussi problématique, car une grande quantité de rebuts est générée. Les pistes d'améliorations sont d'optimiser ou de modifier les procédés de fabrication utilisés pour réduire les coûts, de maximiser la durée de vie en fatigue afin d'aboutir à des outils "pérennes" et/ou de modifier leurs géométries pour se rapprocher de l'anatomie du patient.

Cette thèse avait pour objectif de fabriquer du NiTi par fusion laser pour évaluer l'impact de ce procédé sur la microstructure et les propriétés superélastiques du matériau. De plus, ce procédé a un potentiel promoteur permettant de concevoir des outils de formes complexes, mieux adaptées aux géométries des dents du patient. Cependant, la réalisation d'outils endodontiques ou la simple fabrication de NiTi en fusion laser est un vrai défi, de par le couplage d'un procédé complexe qui doit encore progresser dans sa maîtrise et d'un matériau avec des propriétés extrêmement sensibles à sa microstructure et à sa composition chimique.

La caractérisation avancée développée par technique d'analyse d'image de la poudre a permis d'isoler et de quantifier les poudres. Ainsi, la circularité et l'élongation ont pu être mesurées. La composition chimique a été estimée à partir des températures de transformation de phases, d'après la méthode de Frenzel. Les résultats obtenus ont montré que les compositions chimiques sont équivalentes à celles données par le fournisseur de poudre AP&C. L'étude de la recyclabilité des poudres a mis en évidence la nécessité d'un tamisage régulier lors de la fabrication, afin de maintenir une taille de poudre optimale. Il est recommandé de poursuivre l'étude en caractérisant la morphologie des poudres, en utilisant notamment, la technique d'analyse d'image développée ou en mesurant la coulabilité des poudres.

L'étude du taux de porosité en fonction de la vitesse de balayage du faisceau laser et de la puissance laser a révélé trois zones de fusion :

- La surfusion caractérisée par la formation de pores très sphériques dus à une évaporation excessive des éléments nickel et titane dans le micro-bain de fusion, via la présence du phénomène de Keyhole aux fortes densités d'énergies.
- La fusion partielle est caractérisée par la formation de pores de formes diverses due à la fusion partielle des poudres aux faibles densités d'énergies.
- Une fusion acceptable est caractérisée par une très faible ou l'absence de porosité aux densités d'énergies intermédiaires. Il a été démontré qu'il existe une gamme de vitesse/puissance laser permettant la fusion "acceptable" ou "optimale" et non pas uniquement un point optimal, comme il est souvent mentionné dans la littérature. L'intervalle de fusion acceptable est décrit en termes de densité d'énergie volumique ( $P/(V \cdot t)$ ) entre  $33 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3} \leq F_a \leq 88 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ . Ce paramètre énergétique est un critère imparfait, car il a été observé que dans le cas d'une mise en couche de  $50 \mu\text{m}$ , si la vitesse de balayage laser est inférieure à  $750 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , alors le taux porosité peut être non nul. Les vitesses faibles ( $< 750 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) conduisent généralement à une surfusion. Il serait intéressant de comparer les valeurs énergétiques aboutissant à un phénomène de Keyhole dans le NiTi et celles déterminées pour la sur-fusion pour observer une éventuelle corrélation.

Il a été observé qu'il y avait des différences entre le taux de porosité de ce travail et celui de la littérature ([Walker+2016] pour des couples de puissance/vitesse comparable. Il a été déduit que cette différence est liée uniquement à la différence apparente entre la taille des poudres utilisées. Il est connu que l'absorbance est un paramètre extrinsèque du matériau et qu'elle dépend dans le cas des poudres, de leur dimension et de leur forme. La prise en compte de l'absorbance dans le critère de la densité d'énergie volumique, sous la forme de rapport taille de poudre/absorbance permettrait peut-être de mieux déterminer l'intervalle de fusion acceptable pour une taille de poudre donnée.

Un modèle thermique 2D basé sur un flux de la chaleur surfacique dans un milieu semi-infini a été modifié en ajoutant un facteur d'absorption pour estimer la profondeur du bain de fusion en fonction de la puissance du laser et de sa vitesse de balayage, afin de déterminer la limite entre les intervalles de fusion acceptable et partielle. Deux méthodes de calcul du temps d'exposition ont été introduites. La première est basée sur la vitesse de déplacement du spot du faisceau laser pour un diamètre de laser donné. La seconde est basée sur le temps moyen nécessaire pour couvrir une surface donnée par le passage d'un faisceau laser de diamètre donné. Des courbes de tendances de type logarithmique, à  $\pm 15\%$  des valeurs expérimentales, définissant une vitesse maximale de balayage laser au-delà de laquelle la porosité est générée en fonction de la puissance laser, ont été déterminées. La première méthode décrit correctement les résultats expérimentaux pour une épaisseur de mise en couche de poudre de  $50 \mu\text{m}$ , tandis que la seconde décrit mieux l'épaisseur de  $30 \mu\text{m}$ . Cette dernière sous-estime le temps d'exposition et donc la densité d'énergie absorbée par le matériau. Le modèle pourrait être approfondi en prenant en compte les enthalpies de transformation des états solide, liquide et gazeux afin d'améliorer la précision des vitesses calculées et de peut-être faire converger les deux méthodes de calcul.

Les mesures DRX ont permis d'identifier 2 phases et 4 précipités différents :  $\text{NiTi}_{B2}$  (cubique),  $\text{NiTi}_{B19'}$  (monoclinique),  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  (hexagonal),  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (rhomboédrique),  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  (quadratique),  $\text{NiTi}_2$  (cubique). Il est supposé que tous les précipités soient de taille

---

nanométriques ("invisibles" en MEB/MET) et présents sous leurs formes oxydées (Ni-TiO<sub>2</sub>). Les expériences de DRX et de DSC ont révélé des pics larges qui pourraient être causés par l'absorption d'oxygène dans la phase NiTi ou dans ses précipités, la création de distorsions/contraintes thermomécaniques dans le réseau cristallin qui se produisent pendant la fabrication SLM et à une distribution de composition chimique (ségrégation chimique) à travers la pièce. La puissance laser et la vitesse de balayage laser n'ont montré aucun effet apparent sur la création de phases. Cependant, la diminution de la vitesse de balayage laser a montré une diminution des angles de diffraction  $2\theta$  en DRX et une augmentation des températures de transformations de phase en DSC. Celles-ci ont été expliquées par l'augmentation du taux de distorsions/contraintes, d'origine thermomécanique, des paramètres de maille du matériau. Il est donc conseillé de privilégier des vitesses élevées à densité d'énergie constante. Le gradient de contrainte le long de la hauteur de l'échantillon a été expliqué par un gradient d'expansion thermique dans le matériau en régime transitoire. Ce gradient est maximum au niveau du plateau de fabrication. Des tests en diffraction neutronique pourraient apporter de la précision aux diffractogrammes et quantifier ainsi plus précisément les phases majoritaires et les précipités minoritaires. De même, les éventuelles micro-ségrégations chimiques au sein d'une même structure cristallographique (cas des Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub>, Ni<sub>50.2</sub>Ti<sub>49.8</sub>, etc.) pourraient être mieux élucidées. Des investigations complémentaires en MET sur les nano-précipités pourraient également être menées.

L'étude de la microstructure en fonction de la puissance laser et de la vitesse de balayage laser a révélé la relation étroite entre les paramètres procédés, la profondeur du micro-bain de fusion, la microstructure et la taille et la forme des grains. Une microstructure anisotrope complexe multi-échelles a été observée. Elle est le résultat de la fusion/solidification répétée jusqu'à 7 fois du micro-bain. Une microstructure composée de patchs carrés d'environ 120  $\mu\text{m}$  qui sont délimités par des fins liserés composés de grains colonnaires de moins de 10  $\mu\text{m}$ . Les directions de croissance de ces grains sont majoritairement perpendiculaires au plan de fabrication (XY). La formation de cette microstructure est directement liée à la stratégie de fabrication choisie, avec un changement de la direction du balayage laser à 0° et 90°, couche après couche. Les liserés se sont formés directement au centre des micro-bains de fusion et avec une direction cristallographique préférentielle  $\langle 001 \rangle$ , parallèle à la direction du faisceau laser. Les patchs eux-mêmes, sont constitués de lamelles micrométriques inférieures à 3  $\mu\text{m}$ , contenant des nano-cellules inférieures à 900 nm. On suppose que la formation de ces lamelles est d'origine chimique par la ségrégation des éléments chimiques lors de l'avancée "turbulente" du front de solidification. Des dendrites et des espaces inter-dendritiques pouvant correspondre à ces fines lamelles et à la ségrégation ont été observés. Les mesures par microsonde de Castaing ont permis de déterminer une fluctuation de l'ordre de 0,4% de la composition chimique en nickel et en titane entre deux micro-lamelles consécutives. Toutefois, cette différence de composition n'est apparue que dans une seule mesure. Il n'est pas possible de considérer ces mesures comme totalement probantes, notamment en raison du nombre limité de mesures effectuées et des dimensions des zones considérées, qui sont très petites ( $< 1 \mu\text{m}$ ) et des très faibles différences de composition ( $\approx 0,1\%$ ). L'utilisation des grands instruments, telle que la sonde atomique tomographique, dans les zones intra- et inter-lamellaires pourrait montrer précisément une telle évolution de la composition au sein du matériau.

Il a été observé que la microstructure à l'échelle mésoscopique dans les plans XZ/YZ est similaire à celle obtenue en coulée conventionnelle en creuset ; c'est-à-dire, une

croissance granulaire contrôlée par les flux et les gradients thermiques. Dans le SLM les grains sont perpendiculaires aux parois du micro-bain de fusion et courbés vers le centre et vers le haut du micro-bain. Une épitaxie quasi-parfaite des grains sur toute l'épaisseur des échantillons est observée et s'explique par la nature hautement dirigée de l'échange thermique généré par le faisceau laser. Enfin, l'étude de la taille des grains a révélé une augmentation de la profondeur de fusion et une diminution de la taille des grains colonnaires le long de l'axe du faisceau laser, lorsque la densité d'énergie linéique augmente. Ceci s'explique par une quantité croissante de l'énergie reçue, qui crée des forts gradients thermiques entraînant des vitesses de refroidissement très élevées et provoquant la formation de grains plus fins.

L'étude du comportement mécanique en traction simple d'un NiTi-tréfilé conventionnel a permis de déterminer un module élastique austénitique de 64.6 GPa ( $\text{NiTi}_{B2}$ ), un module élastique martensitique de 23.8 GPa ( $\text{NiTi}_{B19'}$ ), des contraintes d'initiation et de propagation de la transformation de phase respectivement de 563 MPa et 503 MPa, une déformation en fin du plateau superélastique de 7.23 % et une contrainte et une déformation à la rupture respectivement de 1341 MPa et de 13.14 %. La superélasticité élevée a été associée à des grains colonnaires orientés selon la direction de la charge mécanique, favorisant la transformation de phase dans le matériau sous un effort mécanique. Une séquence de 24 chutes de la contrainte en forme de "dents" a été observée lors de la montée en charge sur la partie élastique de la martensite. On a supposé que ces chutes étaient liées aux 24 variantes de martensite (detwinning). Une étude plus approfondie de ce phénomène à l'aide d'essais de traction et de mesures in-situ avec un DRX ou un synchrotron pendant les essais, pourraient confirmer ou réfuter cette hypothèse. La rupture observée est ductile.

L'étude du comportement mécanique en traction cyclique à amplitude de déformation croissante d'un NiTi-tréfilé conventionnel a montré que l'augmentation de l'amplitude de déformation "segmente" la courbe de traction avec des paliers de contraintes d'initiation et de propagation différents dans chaque segment (incrément de déformation) de l'échantillon. Ce phénomène est attribué à la progression localisée du front de transformation de phase (similaire à la progression des Bandes de Luders) dans l'échantillon. Les segments "se souviennent" de leur histoire (cycles précédents à des déformations plus faibles). Il a aussi été observé que seul le cyclage et non l'amplitude de déformation employée (0.5/1/2 %) réduit la contrainte et la déformation à la rupture, ainsi que le taux d'amortissement du matériau. La rupture observée est ductile.

L'étude du comportement mécanique en traction cyclique à amplitude de déformation croissante d'un NiTi-SLM est marquée par l'absence d'un plateau superélastique qui est remplacé par un comportement élasto-plastique "non linéaire", par une résistance mécanique très réduite et une rupture mixte fragile-ductile. Ces phénomènes sont expliqués par un faible nombre de grains orientés selon la direction cristallographique  $\langle 001 \rangle$ , une distribution de facteur de Schmid élevé entre 0.4 et 0.5, une hétérogénéité dans les tailles et les formes des grains et des mécanismes d'endommagement très différents.

En effet, le NiTi-tréfilé sollicité de manière monotone ou cyclique dans sa partie élastique, manifeste une forte dissipation de l'énergie par amortissement et un très faible endommagement. Dès lors, qu'il est sollicité dans sa partie plastique, la formation de cupules lui donne une grande ductilité. Le NiTi-SLM quant à lui, s'endommage rapidement et sévèrement en dissipant l'énergie emmagasinée par la formation de « micro-bandes de

---

glissement » dans les patches de 120  $\mu\text{m}$ . L'orientation non favorable des grains dans les patches par rapport à l'axe de sollicitation ne favorise pas la mobilité des 24 variantes de martensites et réduit fortement la capacité d'amortissement et de dissipation de l'énergie par élasticité. En effet, le taux de transformation de phase ( $B2 \rightleftharpoons B19'$ ), estimé à l'aide de la variation des modules élastiques apparents intermédiaires, est beaucoup plus important dans le cas du NiTi-SLM pour une déformation imposée comparable à celle du NiTi-tréfilé. Ceci réduit considérablement la capacité superélastique du NiTi-SLM.

L'étude du comportement mécanique du NiTi-SLM pourrait être développée davantage avec la fabrication d'échantillons supplémentaires, ce qui a été un point très limitant au cours de cette thèse. L'utilisation de caméra thermique pendant l'essai permettrait de détecter in-situ les fronts de transformations exothermiques et ainsi de corrélérer le processus de transformation de phase avec les données de l'essai mécanique. De plus, le suivi en température de l'échantillon pourrait faciliter la compréhension des comportements mécaniques, car une faible élévation de la température peut modifier ces propriétés, telles que les contraintes d'initiation et de propagation de la transformation de phase.

En perspective globale, l'instrumentation de la machine SLM du laboratoire avec des caméras visibles et infra-rouges permettrait de mesurer les températures in-situ de l'environnement thermique autour du micro-bain de fusion ou l'évolution de la température du lit de poudre pendant la fabrication. Le suivi de la convection pourrait également être intéressant, car elle est peu observée et étudiée, alors qu'elle joue certainement un rôle prépondérant dans la fusion laser, du fait que le plateau de fabrication est constamment balayé par un flux de gaz neutre pour assurer la protection du lit de poudre.





ANNEXE



---

## Method of making decorative articles ?

---

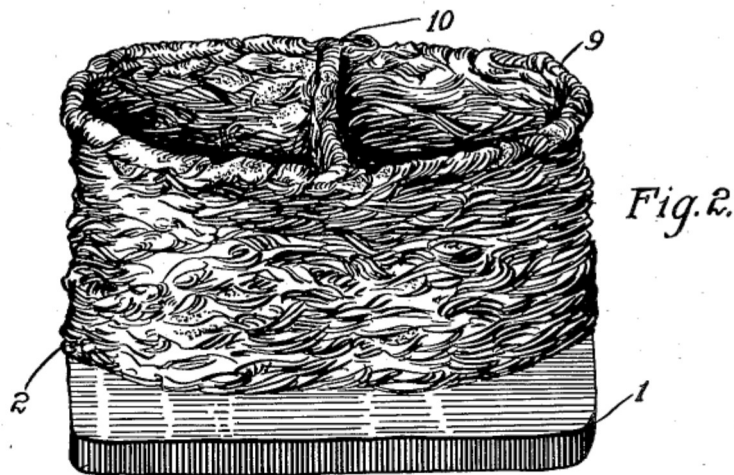
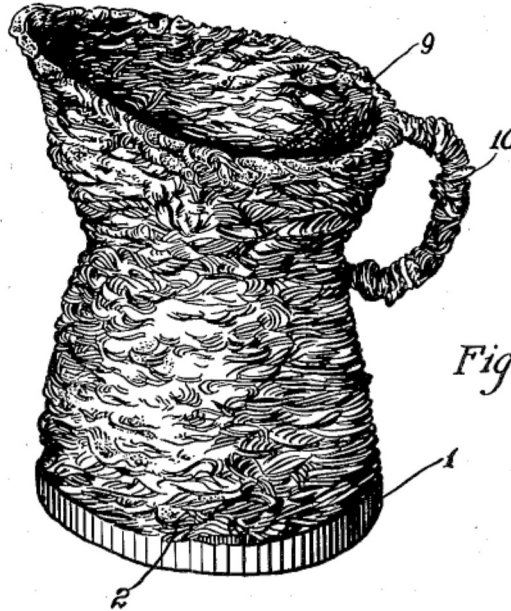
April 14, 1925.

1,533,300

R. BAKER

METHOD OF MAKING DECORATIVE ARTICLES

Filed Nov. 12, 1920



WITNESSES:

*A. J. Shelhamer*

*W. B. Jaspert.*

INVENTOR

*Ralph Baker*

BY

*Charles G. Carr*

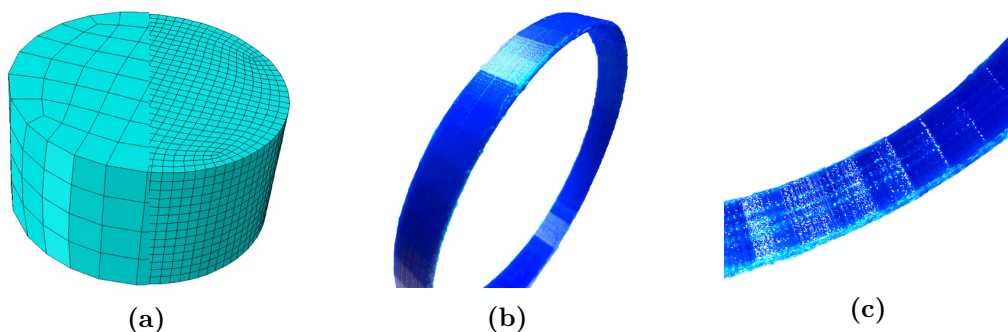
ATTORNEY

Figure A.1 – US patent n°1533300 [Baker1925]

## Définition et importance du maillage du fichier CAO de fabrication

**Maillage** : c'est la discrétisation spatiale d'un objet continu par des éléments finis (Figure B.1a). Il est important que la résolution du maillage (distance entre deux éléments) soit adaptée à la géométrie et aux dimensions de la pièce maillée. Un anneau en polymère a été fabriqué au sein du laboratoire avec un maillage "inadapté" et est présenté en Figure B.1b et B.1c. Il présente des facettes sur la totalité de ses courbures

Nous avons vu que le fichier numérique est transformé en différents formats depuis la CAO vers le fichier machine. Il est donc important à chaque étape de vérifier la qualité du fichier créé, car chaque étape de transformation peut générer des erreurs sur la géométrie et donc générer des erreurs lors de la fabrication. La pièce finale est alors non conforme, car les étapes de pré-production ont été négligées.



**Figure B.1** – Exemples de maillage avec (a) deux résolutions différentes. Exemple (b-c) d'un anneau facetté à cause d'un maillage inadapté.





---

## Techniques expérimentales

---

C.1	Mesure de la réflectance par la méthode de la sphère intégrante . . . . .	166
C.2	Essais de Hall&Carney . . . . .	166

## C.1 Mesure de la réflectance par la méthode de la sphère intégrante

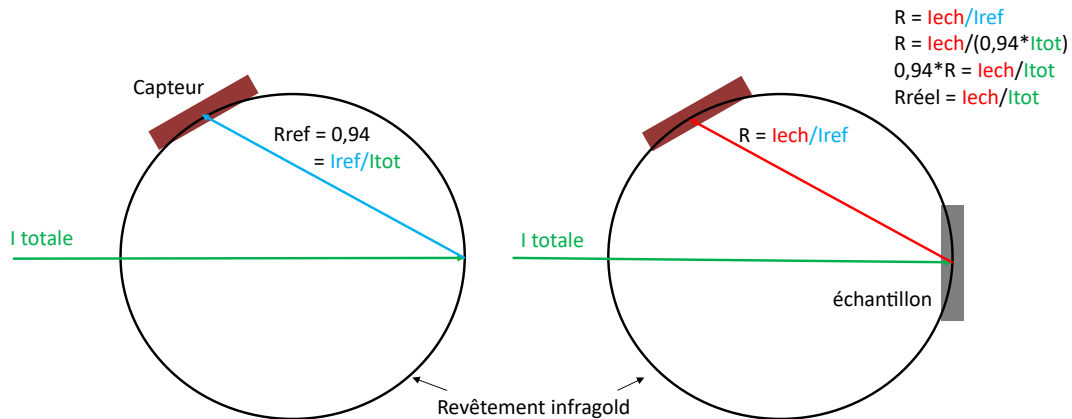


Figure C.1 – Schéma de la méthode de la sphère intégrante.

Cette méthode permet de mesurer la réflectance d'un échantillon pour en déduire son absorbance en mesurant l'intensité de ses rayons réfléchis. Un rayon incident ( $I_{tot}$ ) est envoyé à l'intérieur d'une sphère revêtu d'infragold qui contient l'échantillon ( $I_{ech}$ ). L'intensité reçue par le capteur doit être corrigée par la réflectance de l'infragold, car celle-ci n'est pas parfaite (0.94,  $I_{ref}$ ). La configuration sphérique permet de récolter le signal réfléchi dans les 3 dimensions et ainsi obtenir une mesure de réflectance précise.

## C.2 Essais de Hall&Carney

L'essai de Hall&Carney (norme ASTM B 213) permet de déterminer la coulabilité d'une poudre. Il mesure le temps de passage de 50 grammes de poudre à travers un entonnoir de pente calibrée à  $30^\circ$  avec la verticale. Le diamètre de sortie ( $\emptyset$ ) est de 2.54 mm pour le test de Hall et de 5 mm pour celui de Carney. Le diamètre 5 mm est prévu dans le cas où, les 2.54 mm ne suffisent pas à obtenir un écoulement continu de la poudre.

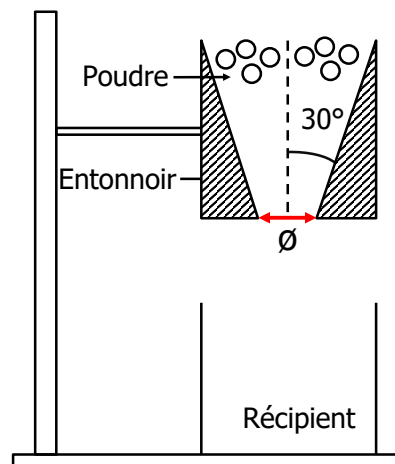


Figure C.2 – Essais Hall&Carney.

## Diagramme de phase Nickel/Titane

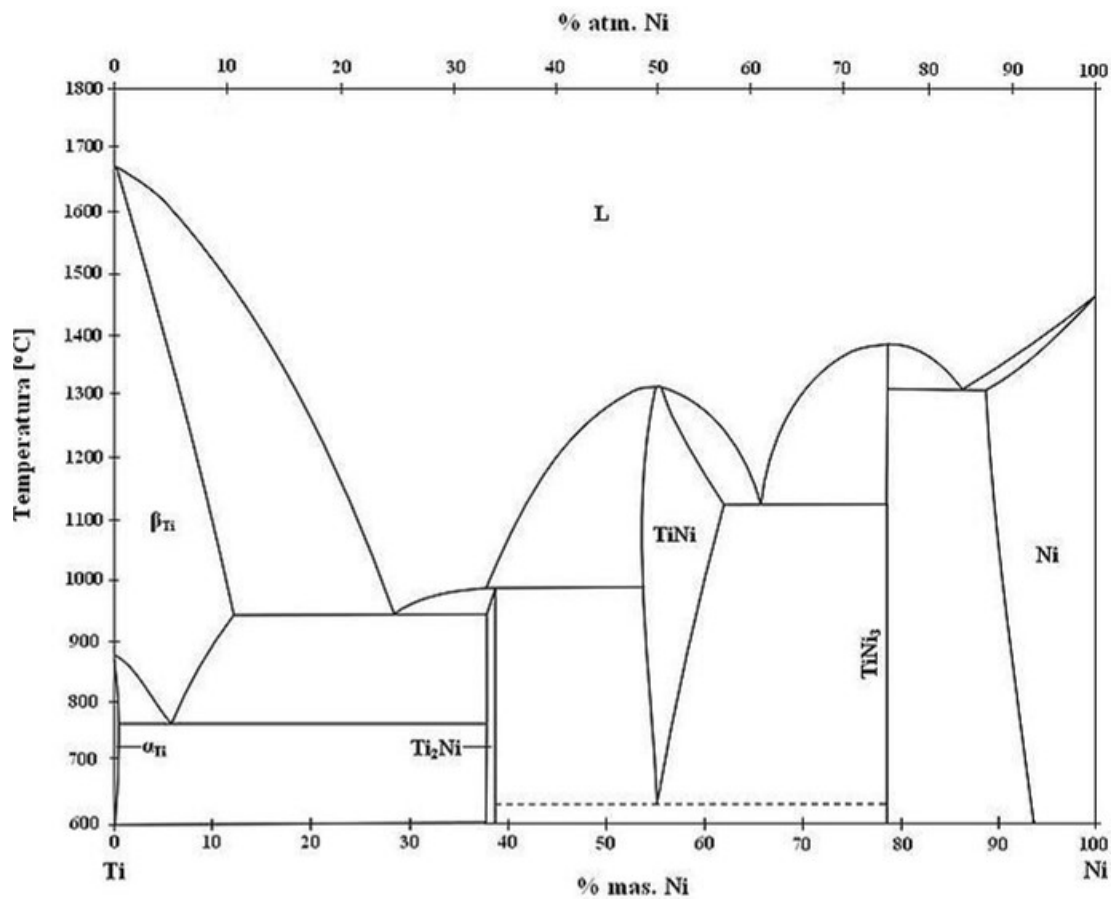


Figure D.1 – Diagramme de phase NiTi par [Massalski+1986].



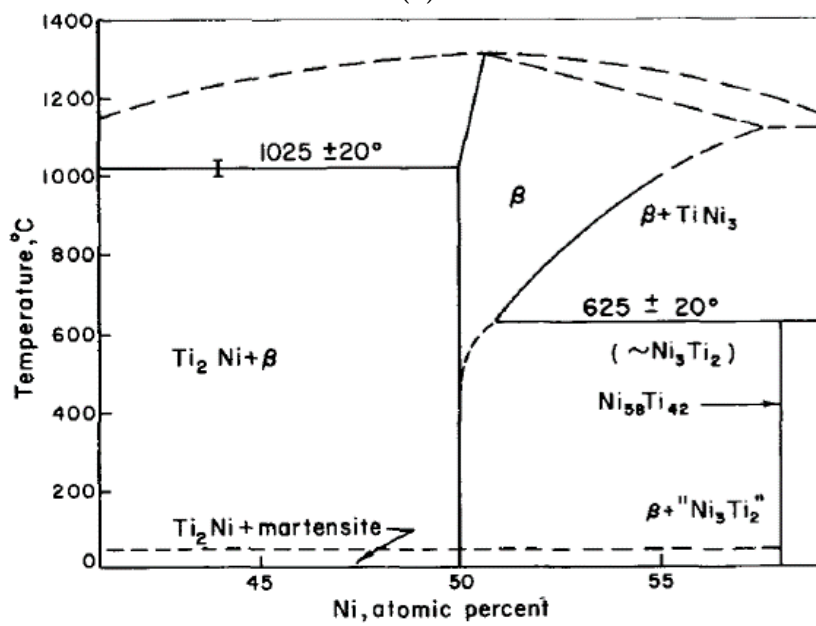
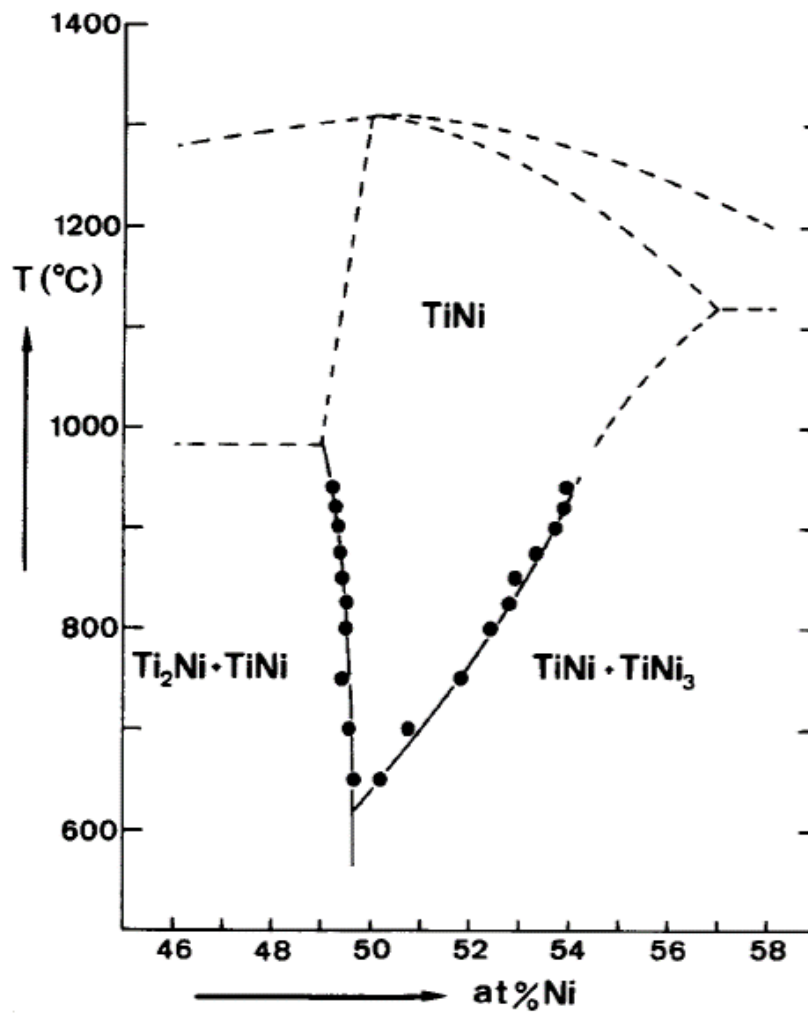
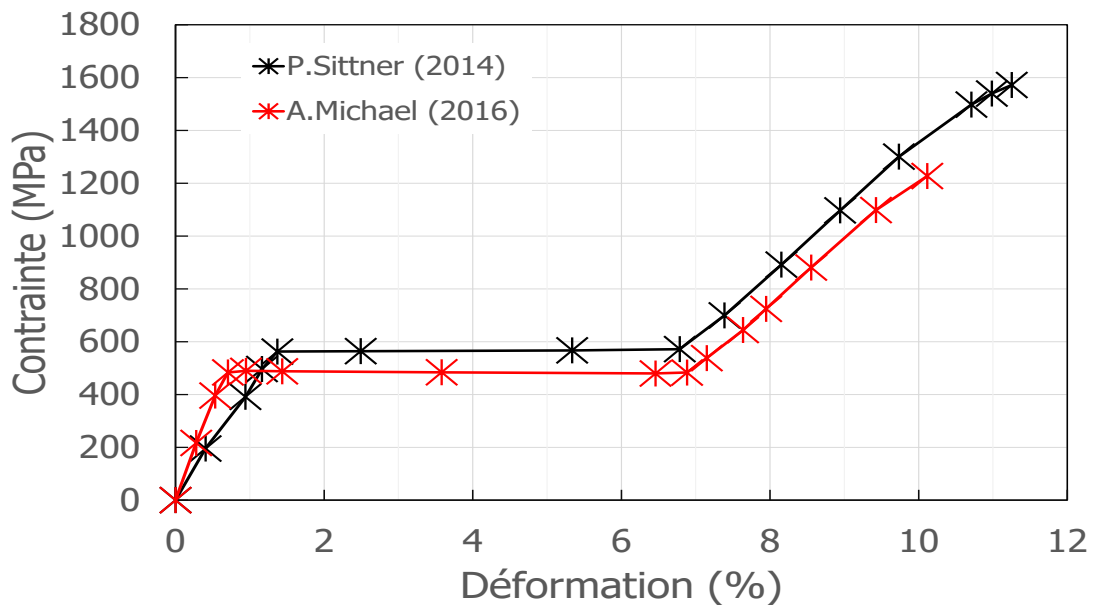


Figure D.2 – Diagramme de phase NiTi par (a) [Bastin+1974] et (b) [Wasilewski+1971].

## Résultats des essais mécaniques

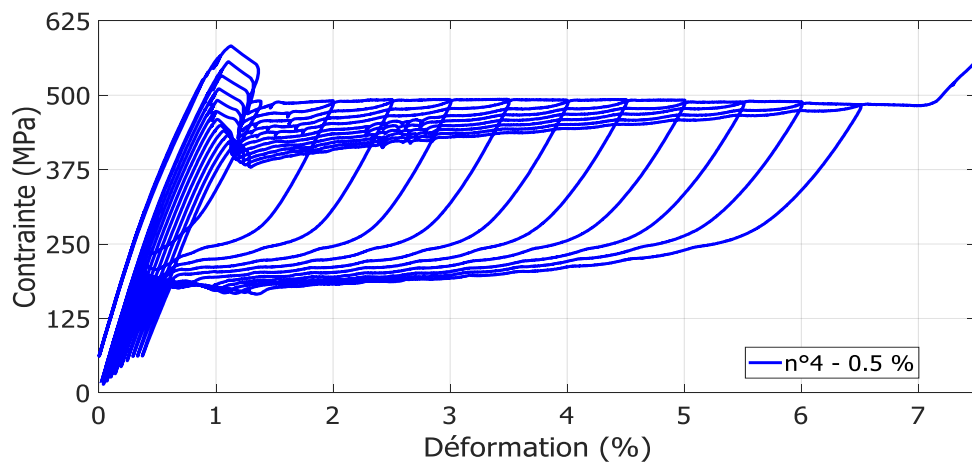
E.1	Résultats issus de la littérature . . . . .	169
E.2	Traction cyclique à amplitude de déformation croissante . . . . .	170
E.3	Fractographie et rugosité . . . . .	171

### E.1 Résultats issus de la littérature

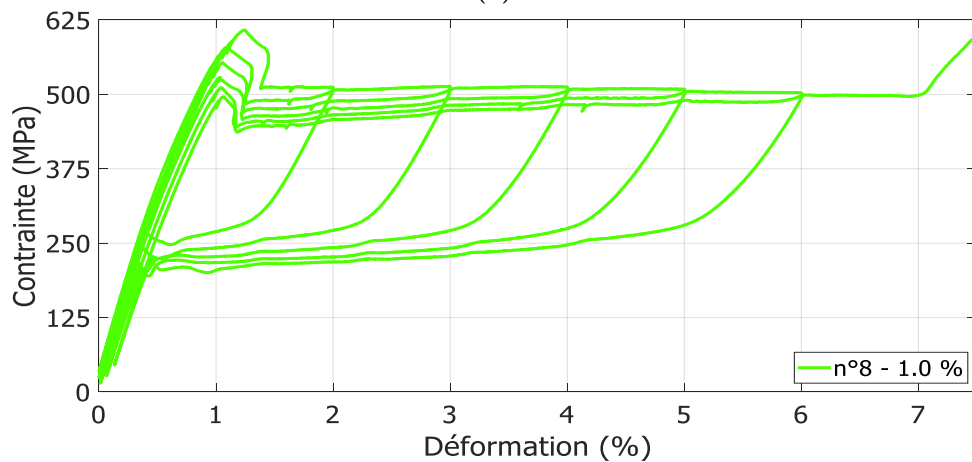


**Figure E.1** – Données de traction monotone à température ambiante sur du NiTi, extraitent de [Michael+2016] et [Šittner+2014].

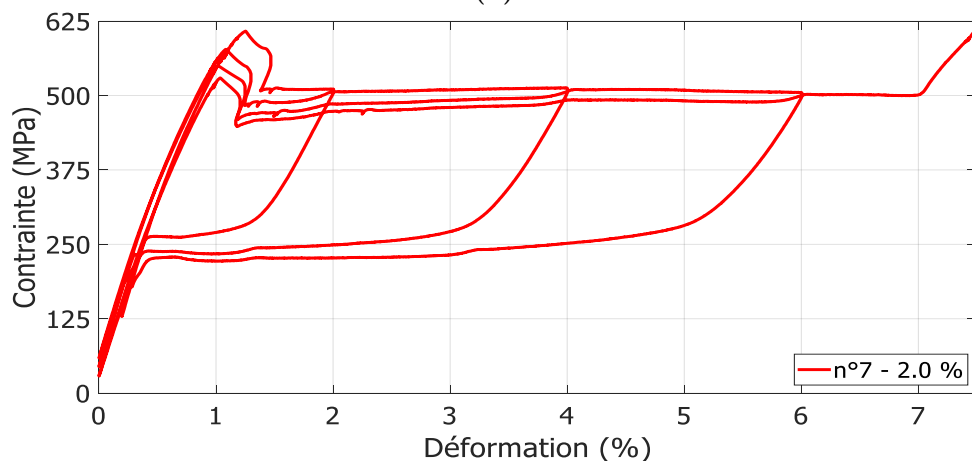
## E.2 Traction cyclique à amplitude de déformation croissante



(a)



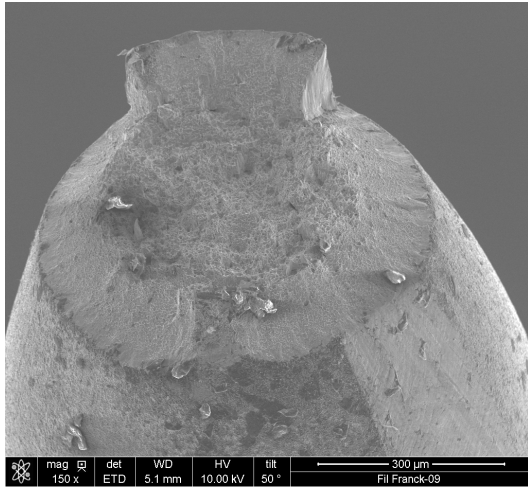
(b)



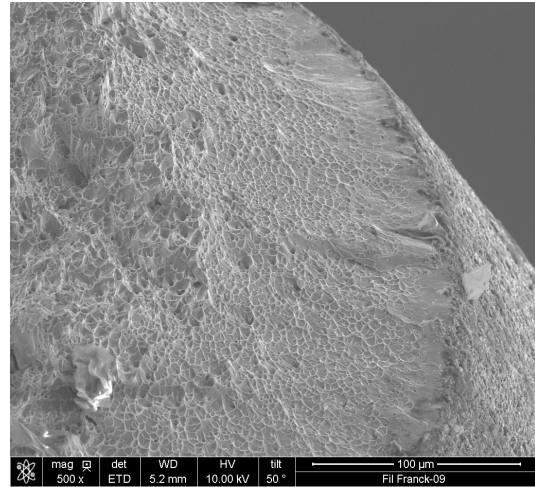
(c)

**Figure E.2** – Agrandissement des courbes de traction cycliques des échantillons (a) n°4, (b) n°8 et (c) n°7. Des paliers de contrainte sont visibles à la montée et à la descente en charge (cf Chapitre 5.1.2.3).

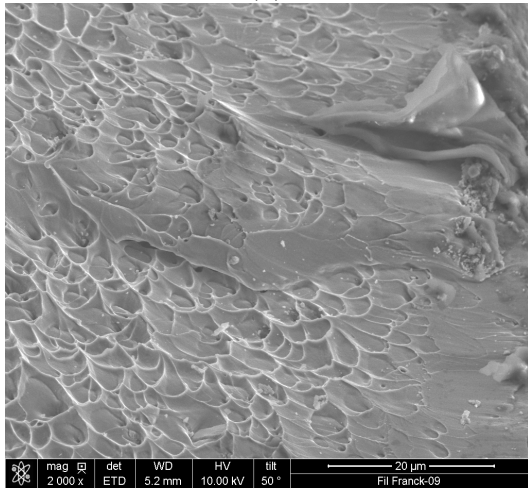
### E.3 Fractographie et rugosité



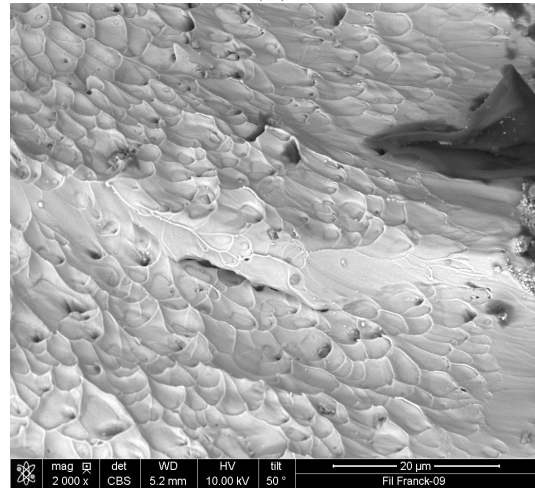
(a)



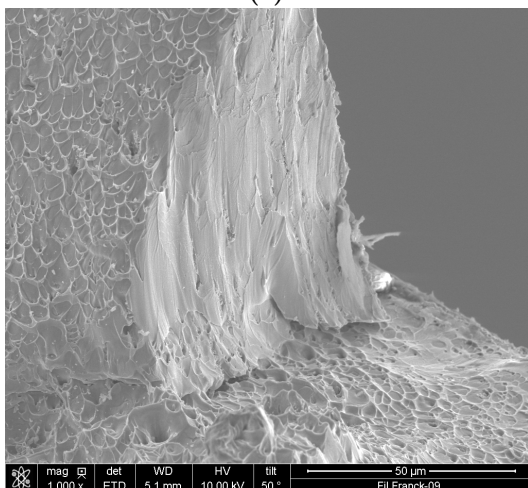
(b)



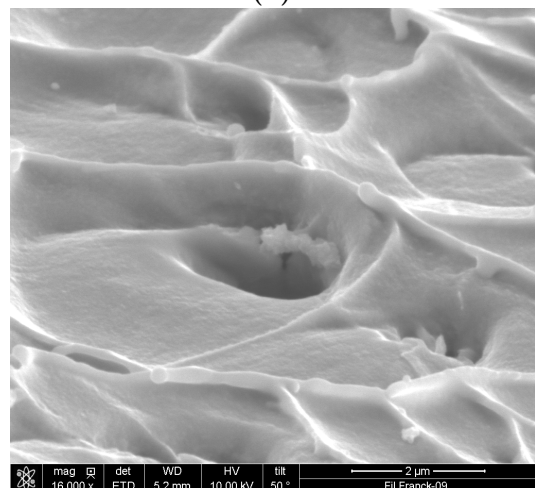
(c)



(d)

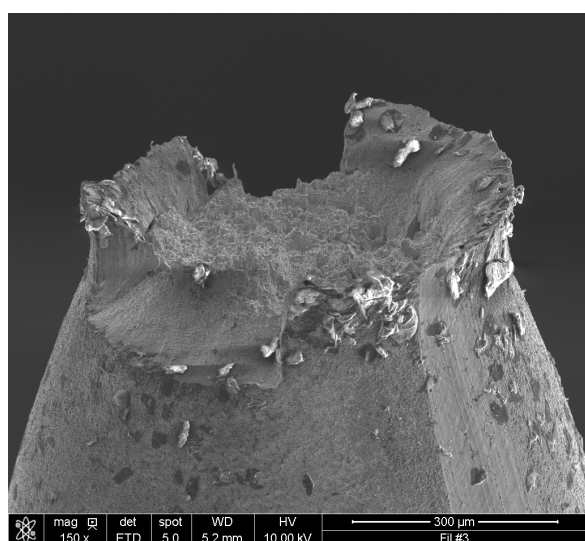


(e)

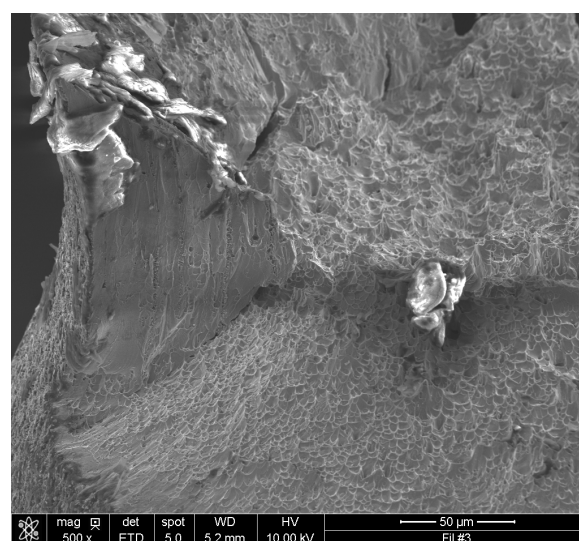


(f)

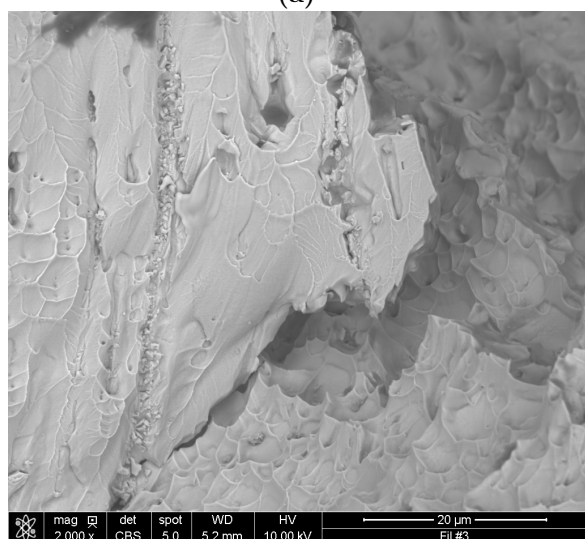
**Figure E.3** – Fractographie sur un fil conventionnel de NiTi sollicité en traction simple (échantillon n°9).



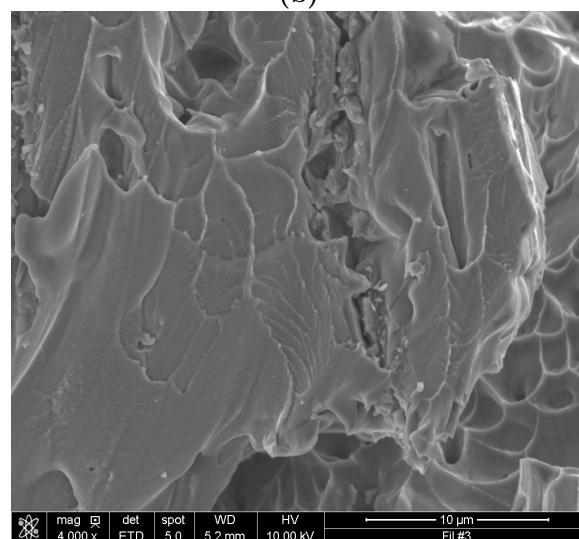
(a)



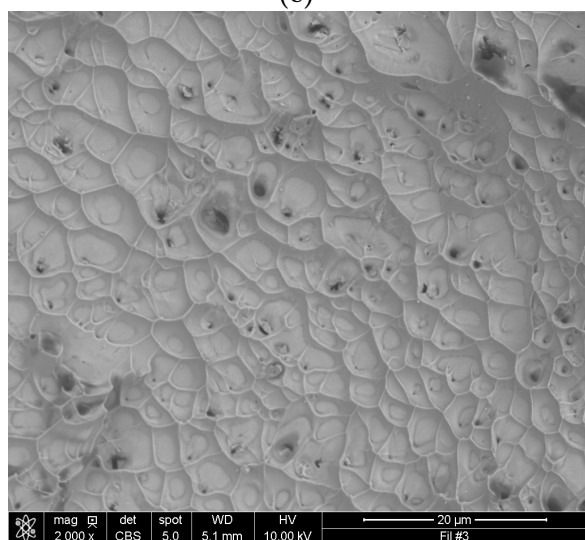
(b)



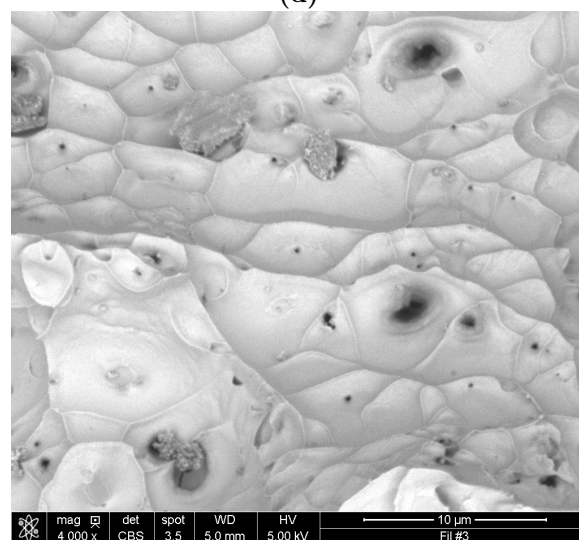
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figure E.4** – Fractographie sur un fil conventionnel de NiTi sollicité en traction cyclique à amplitude de déformation croissante.

**Table E.1** – Rugosité des échantillons SLM (haltère carré) utilisées pour les essais mécaniques (Chapitre 5.2.1).

P (W)	V (mm.s <sup>-1</sup> )	e (μm)	h (μm)	θ (°)	N° mesure	Longueur profil (mm)	Ra (μm)	Rt (μm)	Rz (μm)	M Ra (μm)	M Rt (μm)	M Rz (μm)
150	1250	30	120	90	1	1,5	0,0896	0,649	0,506	0,093	0,961	0,623
					2		0,0863	0,923	0,619			
					3		0,128	1,25	0,854			
					4		0,0884	0,828	0,539			
					5		0,081	0,657	0,518			
					6		0,0861	1,33	0,694			
					7		0,0845	0,883	0,533			
					8		0,0856	1,07	0,613			
					9		0,111	1,06	0,735			
250	1250	30	120	90	1	1,5	0,071	0,598	0,473	0,076	0,656	0,499
					2		0,0875	0,758	0,586			
					3		0,0811	0,816	0,545			
					4		0,0771	0,608	0,492			
					5		0,0717	0,751	0,51			
					6		0,0679	0,483	0,404			
					7		0,0808	0,634	0,527			
					8		0,0779	0,726	0,526			
					9		0,0733	0,527	0,425			
250	1750	30	120	90	1	1,5	0,0656	0,812	0,499	0,067	0,714	0,544
					2		0,0614	0,584	0,454			
					3		0,0663	0,275	0,833			
					4		0,0729	1,37	0,634			
					5		0,0714	0,78	0,536			
					6		0,0552	0,688	0,443			
					7		0,0886	0,761	0,613			
					8		0,0484	0,482	0,364			
					9		0,0727	0,675	0,522			
300	1250	30	120	90	1	4,8	0,232	7,53	2,58	0,209	5,633	2,157
					2		0,168	2,6	1,51			
					3		0,227	6,77	2,38			



ANNEXE



---

# Mécanismes responsables de la mémoire de forme et de la super-élasticité

---



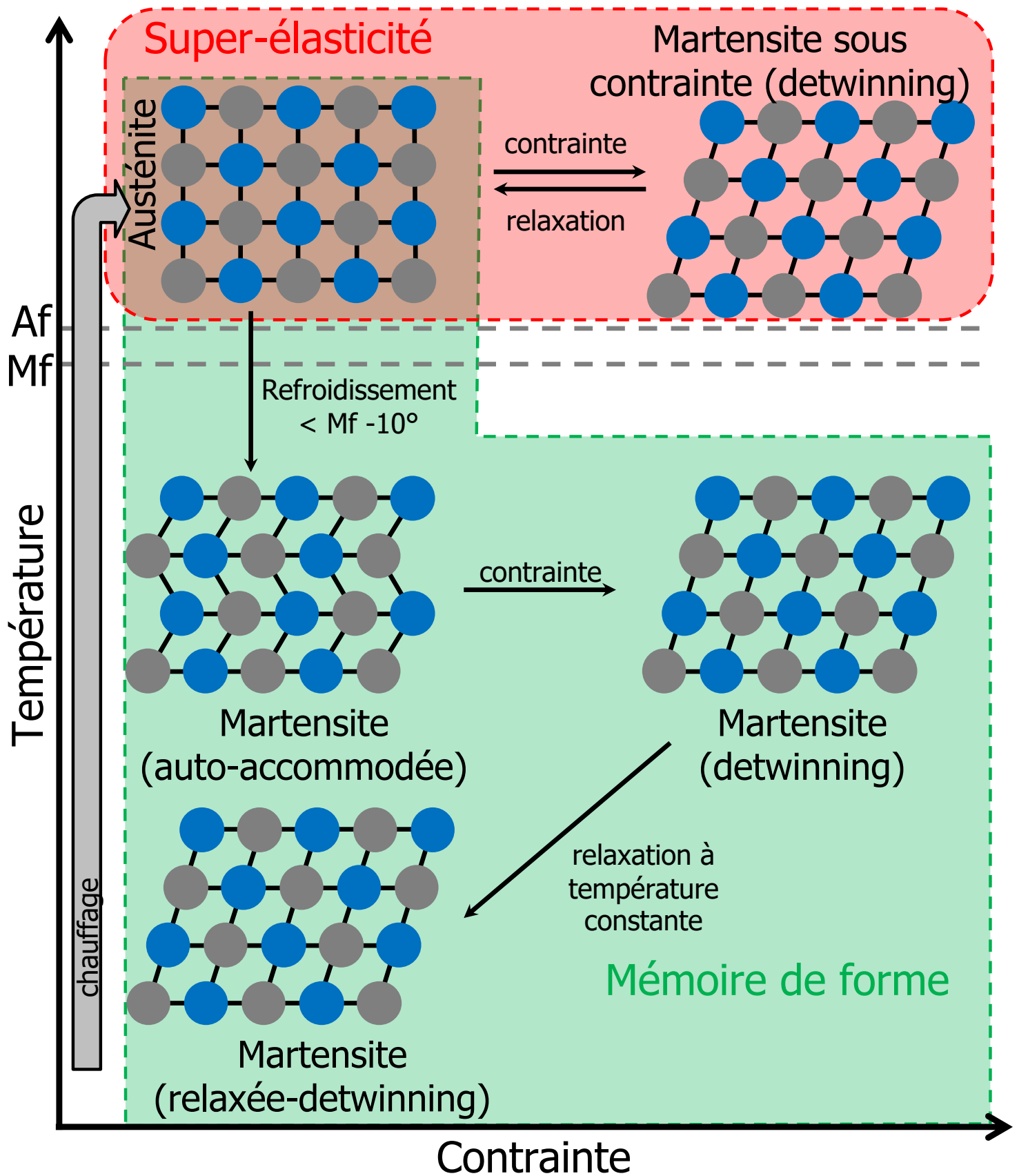
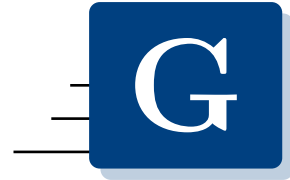


Figure F.1 – Représentation schématique des mécanismes à l'origine de la mémoire de forme et de la super-élasticité.

ANNEXE



---

# Certification fournisseur de la poudre

---

## MATERIAL CERTIFICATE No: MC-17-0639

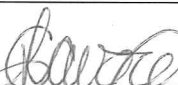
<b>Customer:</b>	École des Mines d'Albi-Carmaux. Rue Henri Moissan, Z.I. De Jarland, 81000 Albi, France.	<b>Internal Order:</b>	ORD8394
<b>Purchase Order:</b>	20170004095	<b>Lot #:</b>	17-A193/15-45
<b>Material Description:</b>	Nitinol powder	<b>Laboratory No:</b>	17-4563
<b>Size:</b>	45-106 µm	<b>Quantity:</b>	10 kg
<b>Specification:</b>	ASTM F2063		

POWDER COMPOSITION (weight percent)				
Element	ASTM F2063	Measured	Testing method	Status
Nickel, range	54.5 - 57.0	55.7	ASTM E2371	Conforming
Carbon, max.	0.050	0.034	ASTM E1941	Conforming
Cobalt, max.	0.050	0.010	ASTM E2371	Conforming
Copper, max.	0.010	0.001	ASTM E2371	Conforming
Chromium, max.	0.010	0.004	ASTM E2371	Conforming
Hydrogen, max.	0.005	< 0.001	ASTM E1447	Conforming
Iron, max.	0.050	0.023	ASTM E2371	Conforming
Niobium, max.	0.025	< 0.002	ASTM E2371	Conforming
Nitrogen plus Oxygen, max	0.050	0.021	ASTM E1409	Conforming
Titanium	Balance	Balance	ASTM E2371	Conforming
<b>Chemical analysis laboratory:</b> Luvak Inc. (722 Main Street, P.O. Box 597, Boylston MA, 01505)				
POWDER CHARACTERIZATION				
Description	Required	Measured	Status / Comments	
<b>Particle size distribution per ASTM B214</b>				
<b>Particle Size (µm)</b>	<b>% By Mass</b>	<b>% By Mass</b>		
> 45	Max. 5.0	1.8	Conforming	
≤ 45	Min. 95.0	98.2	Conforming	
<b>Particle size distribution per ASTM B822 (Coulter® LS Particle Size Analyzer)</b>				
D <sub>10</sub>	Not specified	20 µm	NA	
D <sub>50</sub>	Not specified	34 µm	NA	
D <sub>90</sub>	Not specified	45 µm	NA	
< 15 µm	Not specified	4 % by volume	NA	
<b>Flow Rate per ASTM B213</b>				
<b>Flow Rate (sec. for 50 g)</b>	Not specified	15	NA	
<b>Apparent density per ASTM B212</b>				
<b>Apparent density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	Not specified	3.77	NA	
<b>Analyses were done by AP&amp;C at their location</b>				
We hereby certify that the above values conform to the requirements of Purchase Order 20170004095.				

2017-09-07

Date

Catherine Lavoie

  
 Quality department

ANNEXE



---

# Détermination du pourcentage de nickel dans le NiTi en fonction de ses températures de transitions de phases (DSC)

---

Frenzel & al. [Frenzel+2010] considèrent que les températures de transitions de phases du NiTi correspondent au pourcentage atomique réel de nickel présent dans la matrice NiTi. En effet, ils considèrent que le pourcentage de nickel dans la matrice NiTi et le pourcentage de nickel dans la totalité du matériau n'est pas le même, car l'oxygène et le carbone peuvent appauvrir la matrice NiTi en nickel ou en titane en formant des précipités de type TiC, Ti<sub>2</sub>NiO ou Ni<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Ils proposent alors une méthode de détermination du pourcentage réel de nickel,  $x_{Ni}^{p,O,C}$  (Equation H.1), dans la matrice NiTi à partir d'une mesure globale de la composition chimique du matériau prenant en compte le nickel, le titane, l'oxygène et le carbone, afin de le corrélérer avec une plus grande précision aux températures de transition de phases.

Frenzel & al. ont ensuite déterminé des lois de fits déterminant les différentes températures de transition de phase ( $T_{PT}(x_{Ni}^{p,O,C})$ ) en fonction du pourcentage réel de nickel atomique présent dans la matrice NiTi. L'équation de fit et les paramètres de fitting sont respectivement présentés en Tableau H.1 et Equation H.2.

$$x_{Ni}^{p,O,C} = \frac{1 - x_O - x_C}{1 - 7x_O - 2x_C} * x_{Ni}^p - \frac{2x_O}{1 - 7x_O - 2x_C} \quad (\text{H.1})$$

$$T_{PT}(x_{Ni}^{p,O,C}) = A + [B * x_{Ni}^{p,O,C}] + [C * D^{(x_{Ni}^{p,O,C} - 50)}] \quad (\text{H.2})$$

**Table H.1** – Paramètres de fit pour l'équation H.2 reliant les températures de transition de phase et le pourcentage réel de nickel ( $x_{Ni}^{p,O,C}$ ) [Frenzel+2010].

Température	A	B	C	D
Martensite Start	4511,2373	-83,42425	-0,04753	204,86781
Martensite Finish	4400,1481	-81,7914	-0,00347	1776,53709
Austénite Start	4574,29319	-84,44405	-0,17939	61,65767
Austénite Finish	4954,34606	-91,49629	-0,13819	86,75202



---

# Evolution de la morphologie des pores

---

I.1	Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur le taux et la morphologie des porosités . . . . .	181
I.2	Formation d'une porosité selon le mécanisme de "keyhole" . . . . .	185
I.3	Formation d'une porosité selon le mécanisme de "balling" . . . . .	186

## I.1 Influence de la puissance et de la vitesse de balayage laser sur le taux et la morphologie des porosités

**Table I.1** – Résultats de l'étude morphologique et quantitative des pores en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser.

P (W)	V (mms)	P/V	Moyenne circularité	Moyenne élongation	Circularité >(90% particules)	Elongation >(90% particules)	Nombre pores	Suface moyenne (u.a)
100	250	0,40	0,94	0,19	0,85	0,38	1074	230
	500	0,20	0,94	0,20	0,81	0,46	310	109
	750	0,13	0,90	0,29	0,71	0,58	370	219
	1000	0,10	0,73	0,43	0,41	0,72	1155	253
200	250	0,80	0,92	0,19	0,77	0,40	629	434
	500	0,40	0,94	0,18	0,81	0,40	607	290
	750	0,27	0,95	0,14	0,87	0,34	134	135
	1000	0,20	0,87	0,30	0,70	0,69	29	60
300	250	1,20	0,93	0,15	0,83	0,34	316	696
	500	0,60	0,95	0,16	0,88	0,34	433	356
	750	0,40	0,95	0,20	0,88	0,43	53	81
	1000	0,30	0,91	0,25	0,68	0,49	26	36
400	250	1,60	0,93	0,17	0,81	0,39	224	871
	500	0,80	0,96	0,12	0,92	0,26	139	347
	750	0,53	0,89	0,19	0,71	0,40	14	74
	1000	0,40	0,94	0,20	0,83	0,43	18	89
400	2000	0,20	0,85	0,33	0,60	0,66	156	318
	3000	0,13	0,74	0,42	0,42	0,73	611	438
	4000	0,10	0,66	0,45	0,32	0,76	629	690
	5000	0,08	0,66	0,46	0,34	0,77	395	1095

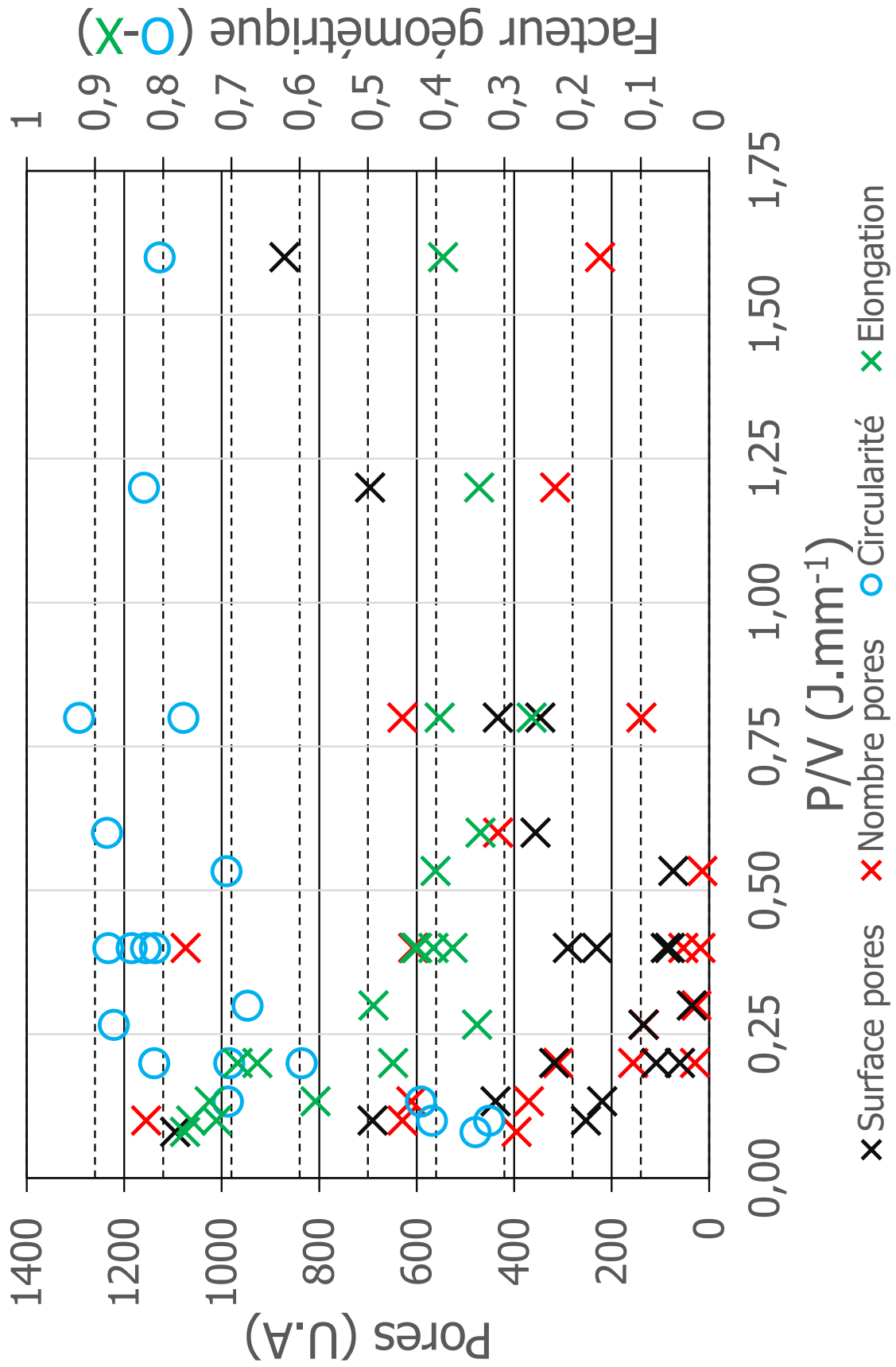
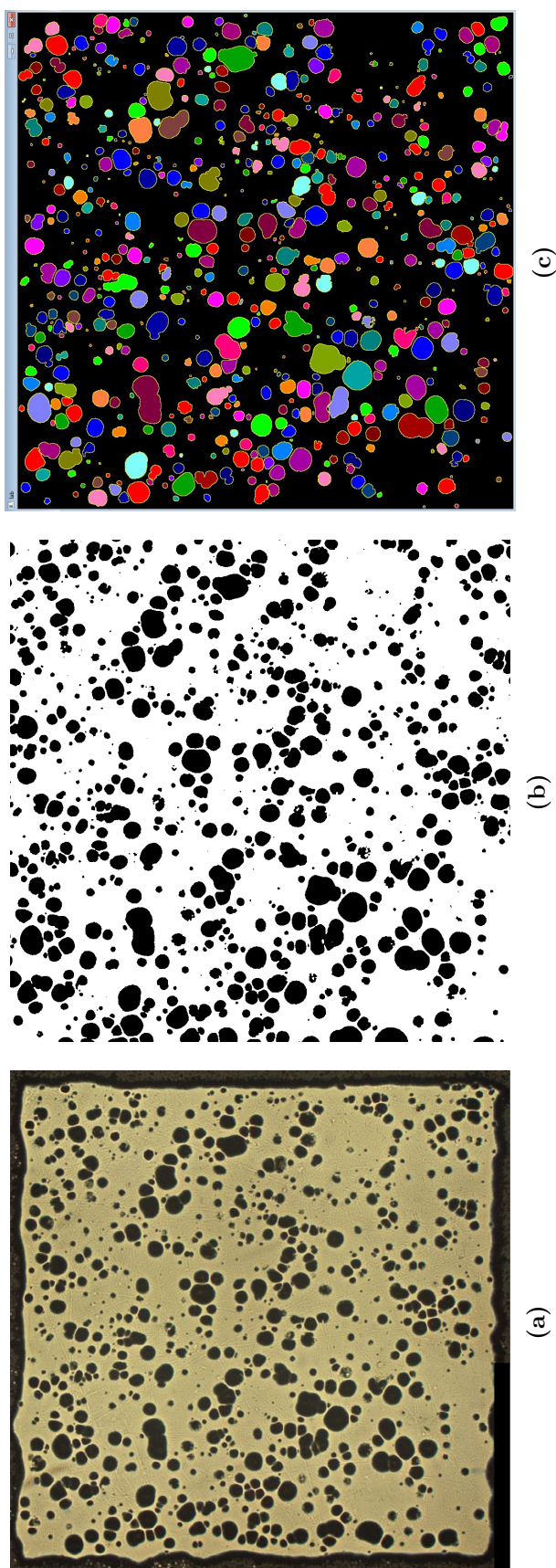


Figure I.1 – Etude morphologique et quantitative des pores en fonction de la puissance linéique ( $P/V$ ).

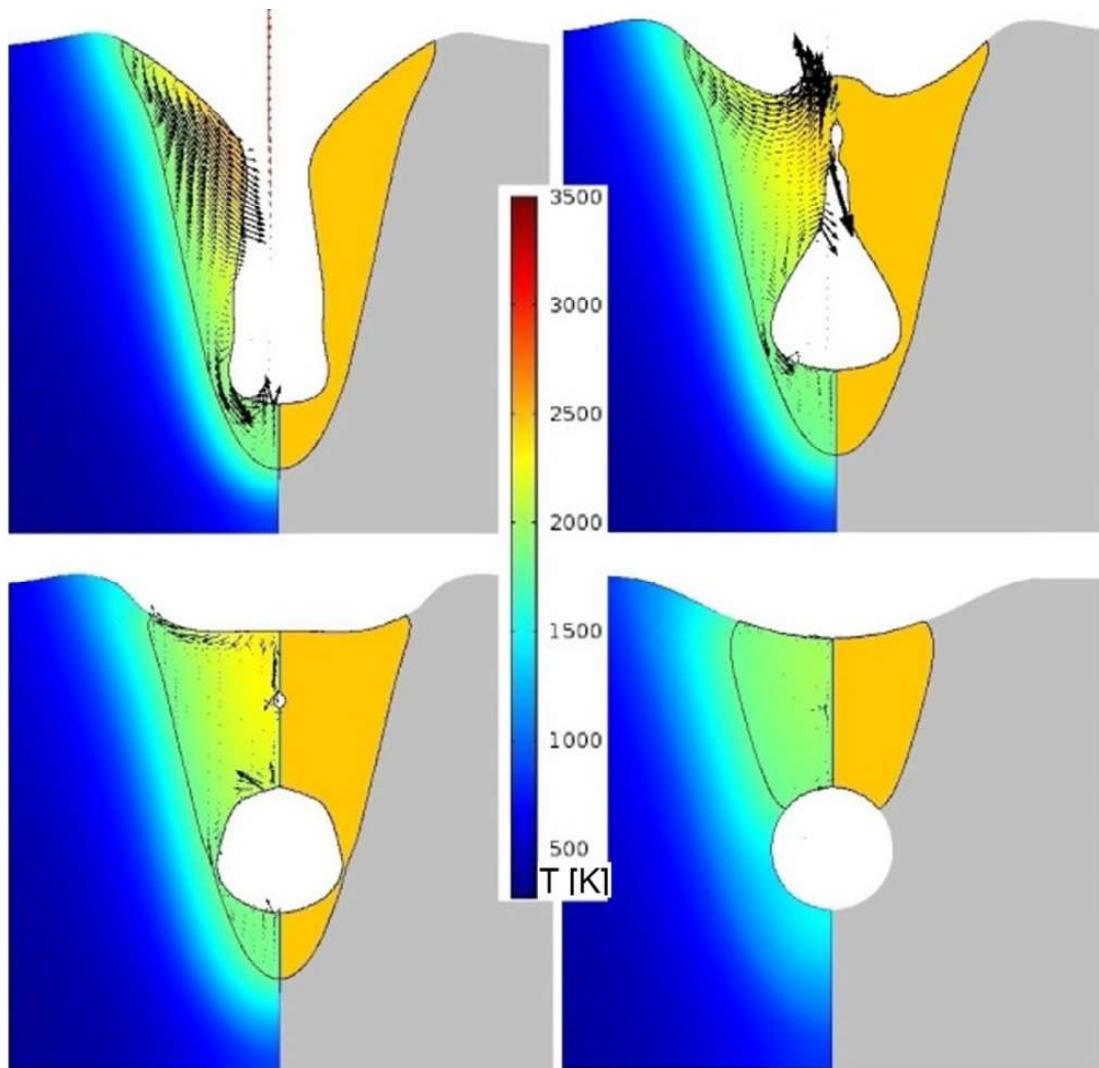




**Figure I.2** – Exemple d'analyse d'image pour l'étude morphologique et quantitative des pores sur la condition de fabrication P200V250.  
a) Image optique, b) Binarisation de l'image, c) Labelisation de l'image et mesure des porosités.

## I.2 Formation d'une porosité selon le mécanisme de "keyhole"

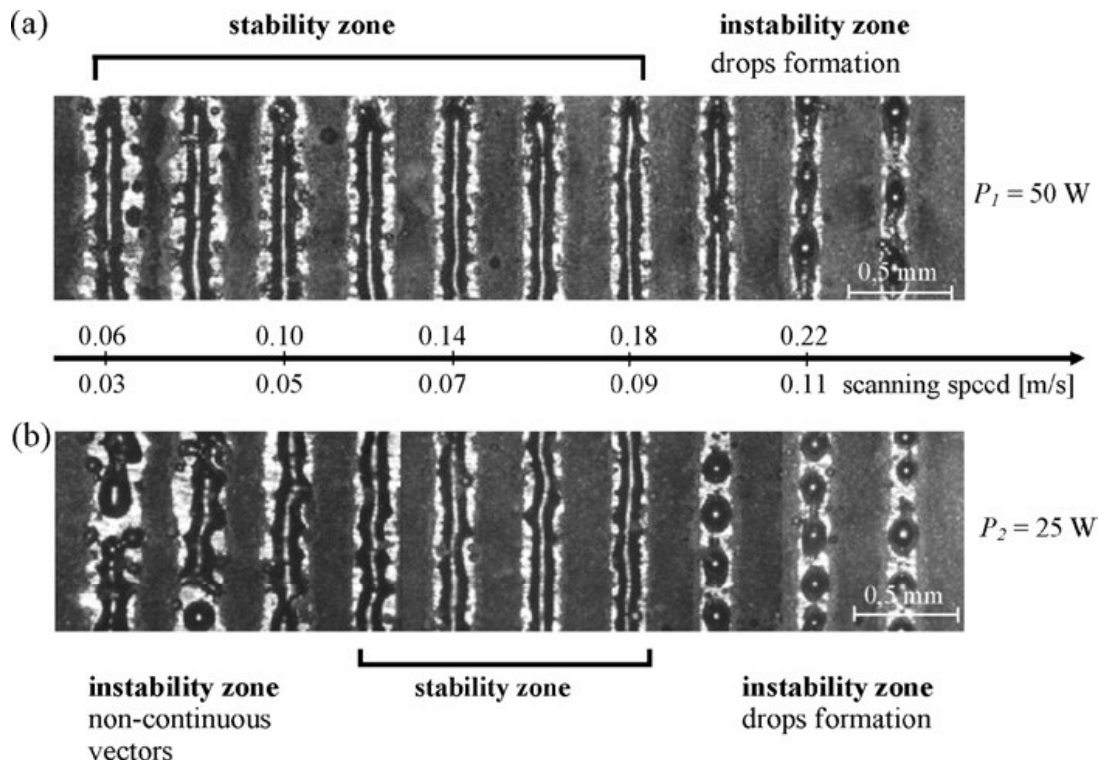
La figure I.3 est extraite d'une simulation de la formation d'une porosité par le mécanisme de "keyhole" [Courtois+2014], lors du soudage laser d'un acier DP600. Elle représente la coupe transversale d'un cordon de soudure et ses champs de températures associés. Tout d'abord, une cavité gazeuse se crée (blanc) et sépare les extrémités du bain de liquide. Ensuite, le gaz s'évacue en même temps que le liquide se refroidit (augmentation de sa viscosité). En s'évacuant, le gaz diminue la pression à l'intérieur de la cavité et le liquide suffisamment froid (visqueux) s'affaisse en emprisonnant une partie de ce gaz.



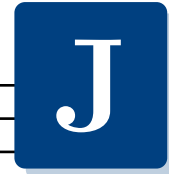
**Figure I.3** – Simulation de la formation d'une porosité par le mécanisme de keyhole dans un cordon de soudure et ses champs de températures associés [Courtois+2014].

### I.3 Formation d'une porosité selon le mécanisme de "balling"

La Figure I.4 présente l'effet "balling". Il consiste en une succession de discontinuité sous la forme de gouttelettes dans un cordon de soudure SLM. Ce phénomène apparait lorsque la mouillabilité entre le liquide et le substrat est trop faible, généralement aux vitesses de balayage laser élevées. L'exemple donné est un Inox 904L SLM fondu sur un substrat en acier [Yadroitsev+2007].



**Figure I.4** – Exemple de discontinuité dû à l'effet balling dans un cordon de soudure d'Inox 904 L [Yadroitsev+2007].



# Données du modèle d'un milieu semi-inifini avec flux surfacique imposé

---

J.1	Paramètres de fit des courbes Profondeur en fonction de la Vitesse . . .	187
J.2	Estimation de la profondeur du bain de fusion . . . . .	190

## J.1 Paramètres de fit des courbes Profondeur en fonction de la Vitesse

Les paramètres de fit suivant permettent de déterminer la vitesse maximale de balayage laser pour assurer la soudure de deux couches successives, en fonction de l'épaisseur de couche et de la puissance laser.

La loi de fit utilisée est de type puissance, avec  $y$  la profondeur et  $X$  la vitesse de balayage laser :  $y = aX^b$

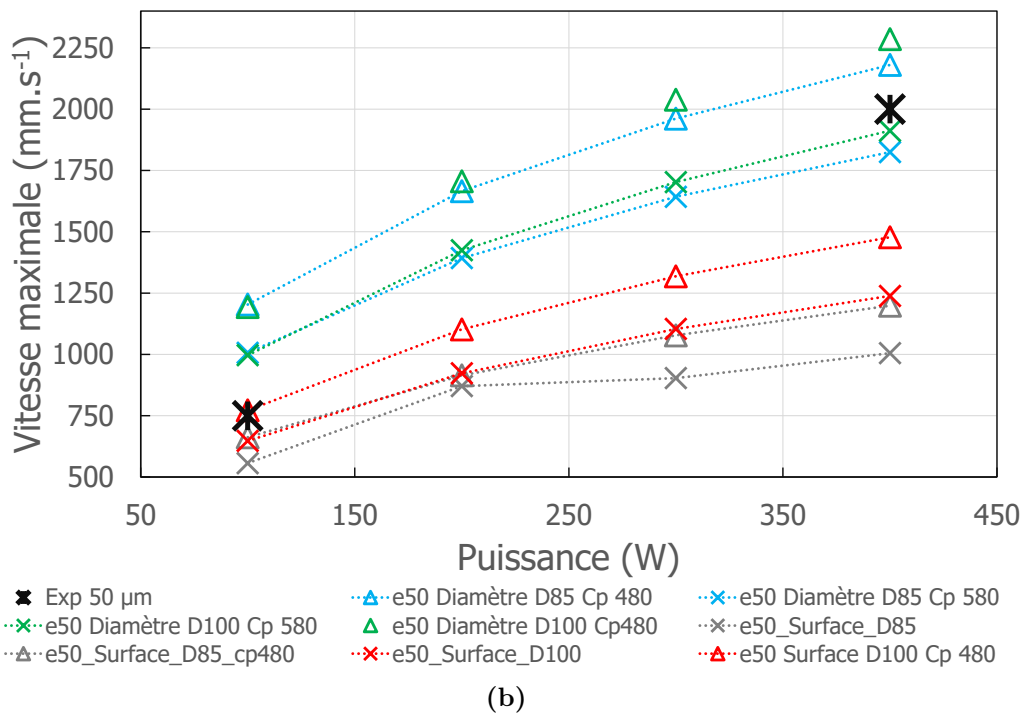
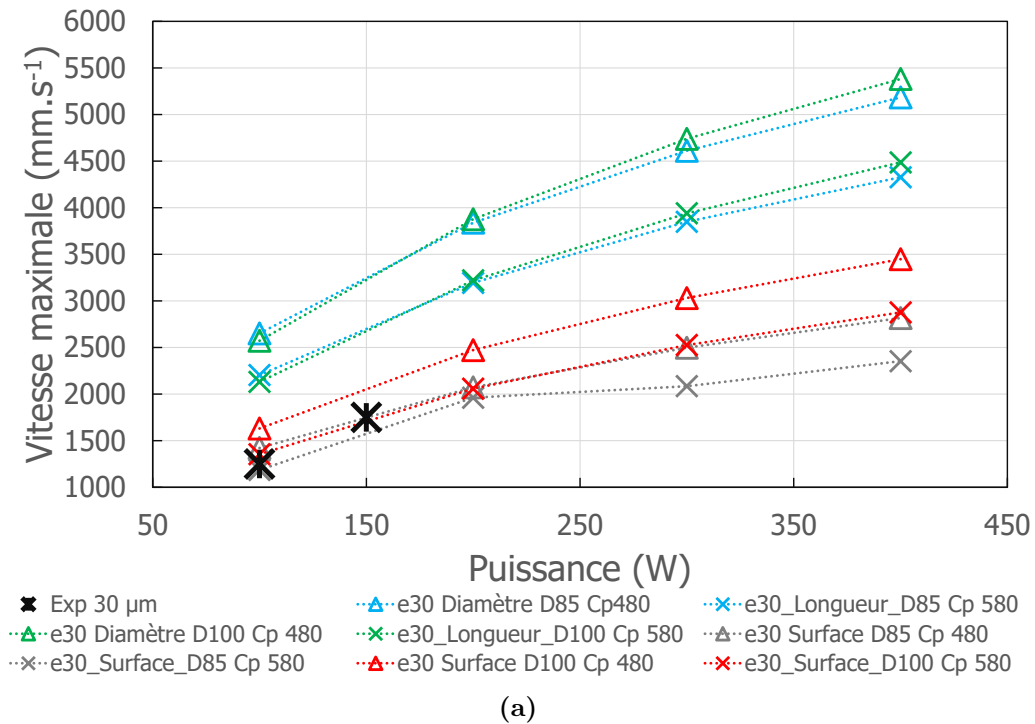
Méthode de calcul	Cp (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Diamètre spot laser (µm)	Epaisseur (µm)	Puissance (W)	a	b	Vitesse maximale (mm.s <sup>-1</sup> )
Diamètre	572,19	85	30	100	4538	-0,6520	2204
				200	4299	-0,6153	3194
				300	4246	-0,5999	3849
				400	4249	-0,5916	4327
Diamètre	572,19	85	50	100	4538	-0,6520	1007
				200	4299	-0,6153	1393
				300	4246	-0,5999	1643
				400	4249	-0,5916	1825
Diamètre	572,19	100	30	100	5161	-0,6716	2132
				200	4722	-0,6263	3220
				300	4635	-0,6088	3940
				400	4616	-0,5989	4487
Diamètre	572,19	100	50	100	5161	-0,6716	996
				200	4722	-0,6263	1425
				300	4635	-0,6088	1702
				400	4616	-0,5989	1912
Méthode de calcul	Cp (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Diamètre spot laser (µm)	Epaisseur (µm)	Puissance (W)	a	b	Vitesse maximale (mm.s <sup>-1</sup> )
Surface	572,19	85	30	100	3566	-0,6750	1186
				200	3528	-0,6288	1962
				300	3190	-0,6106	2085
				400	3166	-0,6001	2354
Surface	572,19	85	50	100	3566	-0,6750	557
				200	3528	-0,6288	871
				300	3190	-0,6106	903
				400	3166	-0,6001	1005
Surface	572,19	100	30	100	4373	-0,6908	1356
				200	3862	-0,6367	2058
				300	3768	-0,6169	2526
				400	3746	-0,6061	2877
Surface	572,19	100	50	100	4373	-0,6908	647
				200	3862	-0,6367	923
				300	3768	-0,6169	1104
				400	3746	-0,6061	1238

**Figure J.1** – Paramètre de fit pour déterminer la vitesse maximale de balayage laser en fonction de l'épaisseur de couche et de la puissance laser avec une capacité thermique de 572 J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>.

Méthode de calcul	Cp (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Diamètre spot laser (µm)	Epaisseur (µm)	Puissance (W)	a	b	Vitesse maximale (mm.s <sup>-1</sup> )
Diamètre	480,85	85	30	100	4899	-0,6464	2652
				200	4673	-0,6117	3839
				300	4641	-0,5976	4611
				400	4656	-0,5898	5184
Diamètre	480,85	85	50	100	4899	-0,6464	1203
				200	4673	-0,6117	1666
				300	4641	-0,5976	1961
				400	4656	-0,5898	2180
Diamètre	480,85	100	30	100	5551	-0,6648	2573
				200	5127	-0,6222	3877
				300	5044	-0,6055	4739
				400	5042	-0,5965	5381
Diamètre	480,85	100	50	100	5551	-0,6648	1193
				200	5127	-0,6222	1706
				300	5044	-0,6055	2039
				400	5042	-0,5965	2286
Méthode de calcul	Cp (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	Diamètre spot laser (µm)	Epaisseur (µm)	Puissance (W)	a	b	Vitesse maximale (mm.s <sup>-1</sup> )
Surface	480,85	85	30	100	3833	-0,6681	1422
				200	3524	-0,6241	2073
				300	3477	-0,6075	2498
				400	3465	-0,5979	2817
Surface	480,85	85	50	100	3833	-0,6681	662
				200	3524	-0,6241	914
				300	3477	-0,6075	1078
				400	3465	-0,5979	1199
Surface	480,85	100	30	100	4677	-0,6826	1631
				200	4181	-0,6319	2473
				300	4106	-0,6136	3031
				400	4073	-0,6029	3448
Surface	480,85	100	50	100	4677	-0,6826	772
				200	4181	-0,6319	1102
				300	4106	-0,6136	1318
				400	4073	-0,6029	1478

**Figure J.2** – Paramètre de fit pour déterminer la vitesse maximale de balayage laser en fonction de l'épaisseur de couche et de la puissance laser avec une capacité thermique de 480 J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>.

## J.2 Estimation de la profondeur du bain de fusion



**Figure J.3** – Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux selon les méthodes du diamètre et de la surface pour une épaisseur de couche (a) de 50 µm et (b) de 30 µm.

---

## Etude géométrique de la microstructure

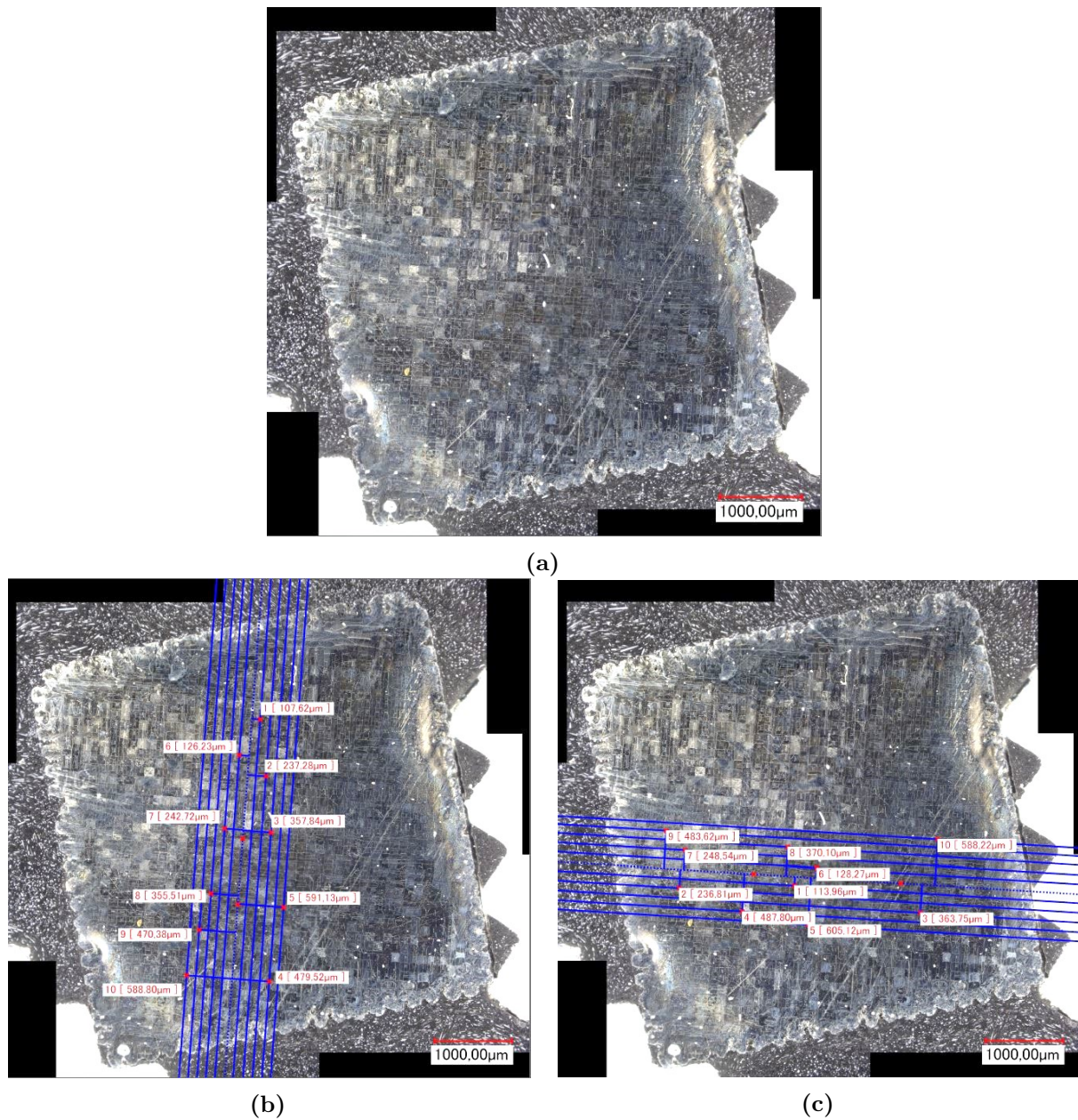
---

K.1	Mesure des patchs représentatif du hatching . . . . .	192
K.2	Mesure des grains inter-patchs . . . . .	194
K.3	Microstructure selon le plan perpendiculaire au laser (XY) . . . . .	194
K.4	Microstructure selon le plan parallèle au laser (XZ/YZ) . . . . .	198



## K.1 Mesure des patches représentatif du hatching

La mesure des dimensions des patches observés en partie 3.3.1.1 est présentée en Figure K.1 et K.2 pour la condition P250V1750e30θ90h120. La taille moyenne de 119.72  $\mu\text{m}$  correspond au hatching de 120  $\mu\text{m}$  utilisé lors de cette fabrication.

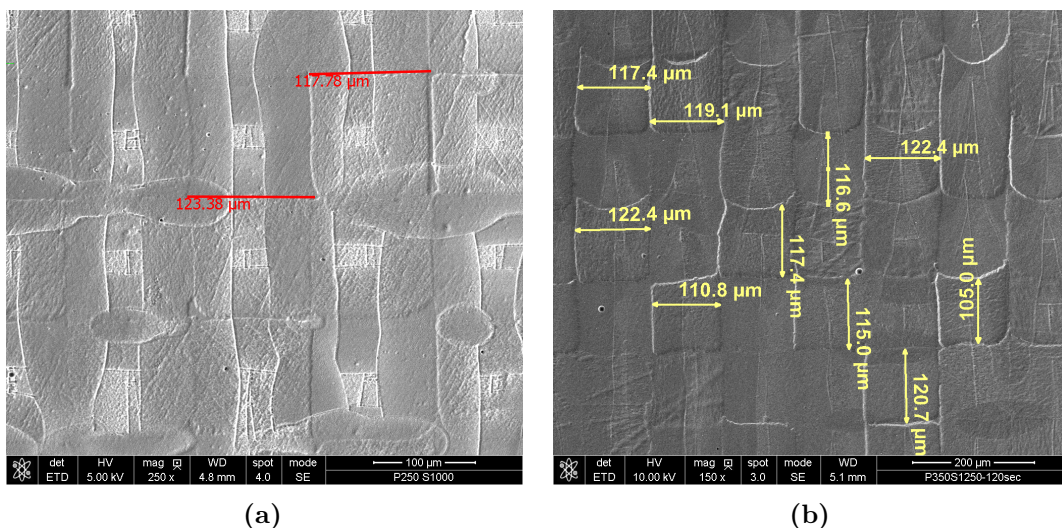


**Figure K.1** – Etude de la taille des patches : mise en évidence du hatching pour la condition P250V1750e30θ90h120.

La dimension de ces patches a été mesuré pour différentes conditions. Quelques exemples sont présentés en Figure K.3. La longueur moyenne du hatching est de 120  $\mu\text{m}$ .

Orientation	Nbre de passe	Longueur L (μm)	Hatching (μm) [Longueur/nbre passe]	Hatching moyen (μm) [Σ longueur/Σ nbre passe]
Horizontale (0°)	1	113,96	113,96	120,87
Horizontale (0°)	2	236,81	118,41	
Horizontale (0°)	3	363,75	121,25	
Horizontale (0°)	4	487,80	121,95	
Horizontale (0°)	5	605,12	121,02	
Horizontale (0°)	1	128,27	128,27	
Horizontale (0°)	2	248,54	124,27	
Horizontale (0°)	3	370,10	123,37	
Horizontale (0°)	4	483,62	120,91	
Horizontale (0°)	5	588,22	117,64	
Verticale (90°)	1	107,62	107,62	118,57
Verticale (90°)	2	237,28	118,64	
Verticale (90°)	3	357,84	119,28	
Verticale (90°)	4	479,52	119,88	
Verticale (90°)	5	591,13	118,23	
Verticale (90°)	1	126,23	126,23	
Verticale (90°)	2	242,72	121,36	
Verticale (90°)	3	355,51	118,50	
Verticale (90°)	4	470,38	117,60	
Verticale (90°)	5	588,80	117,76	

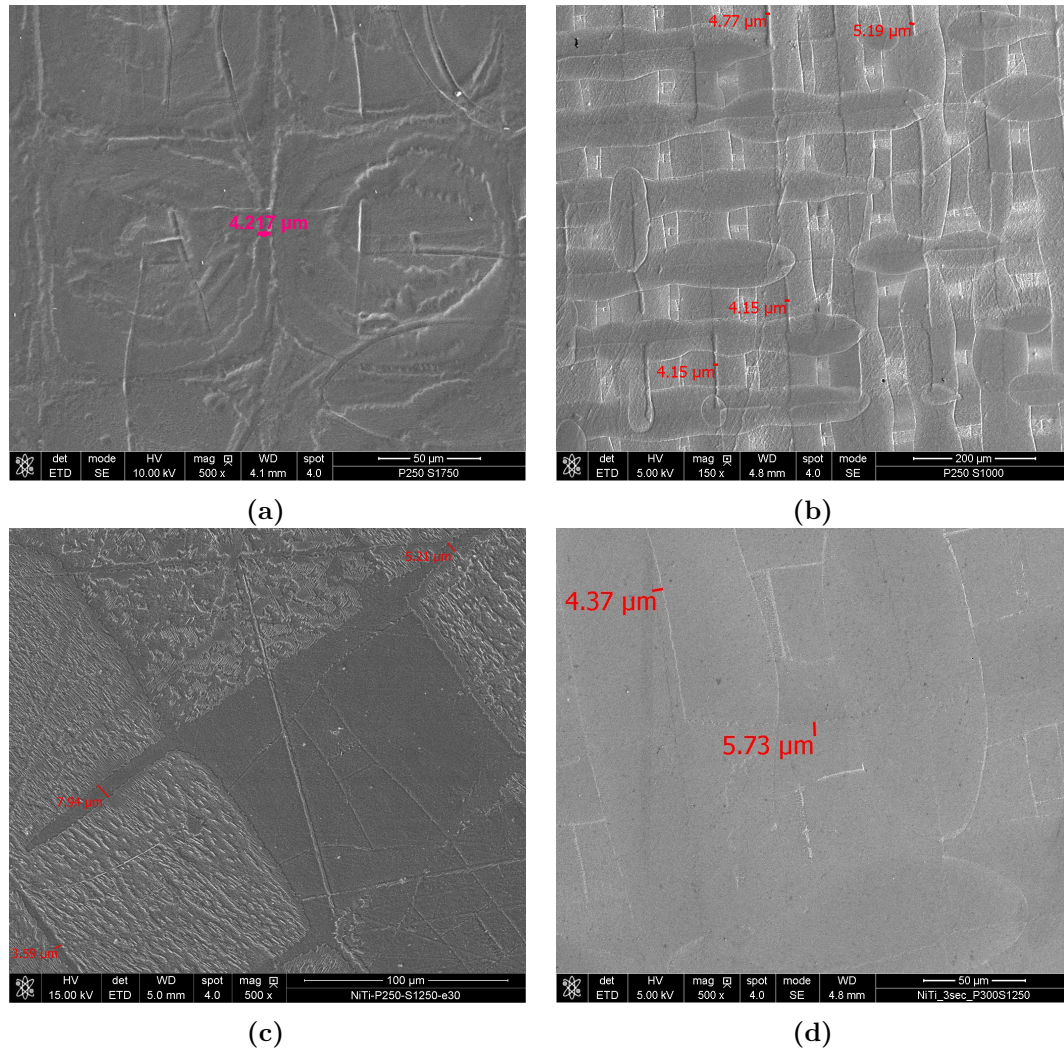
**Figure K.2** – Résultats de la mesure des patches à 0° et 90° pour les conditions P250V1750e30#90h120.



**Figure K.3** – Etude de la taille des patches pour différentes conditions de fabrication, (a) P250V1000e30#90h120, (b) P350V1250e30#90h120.

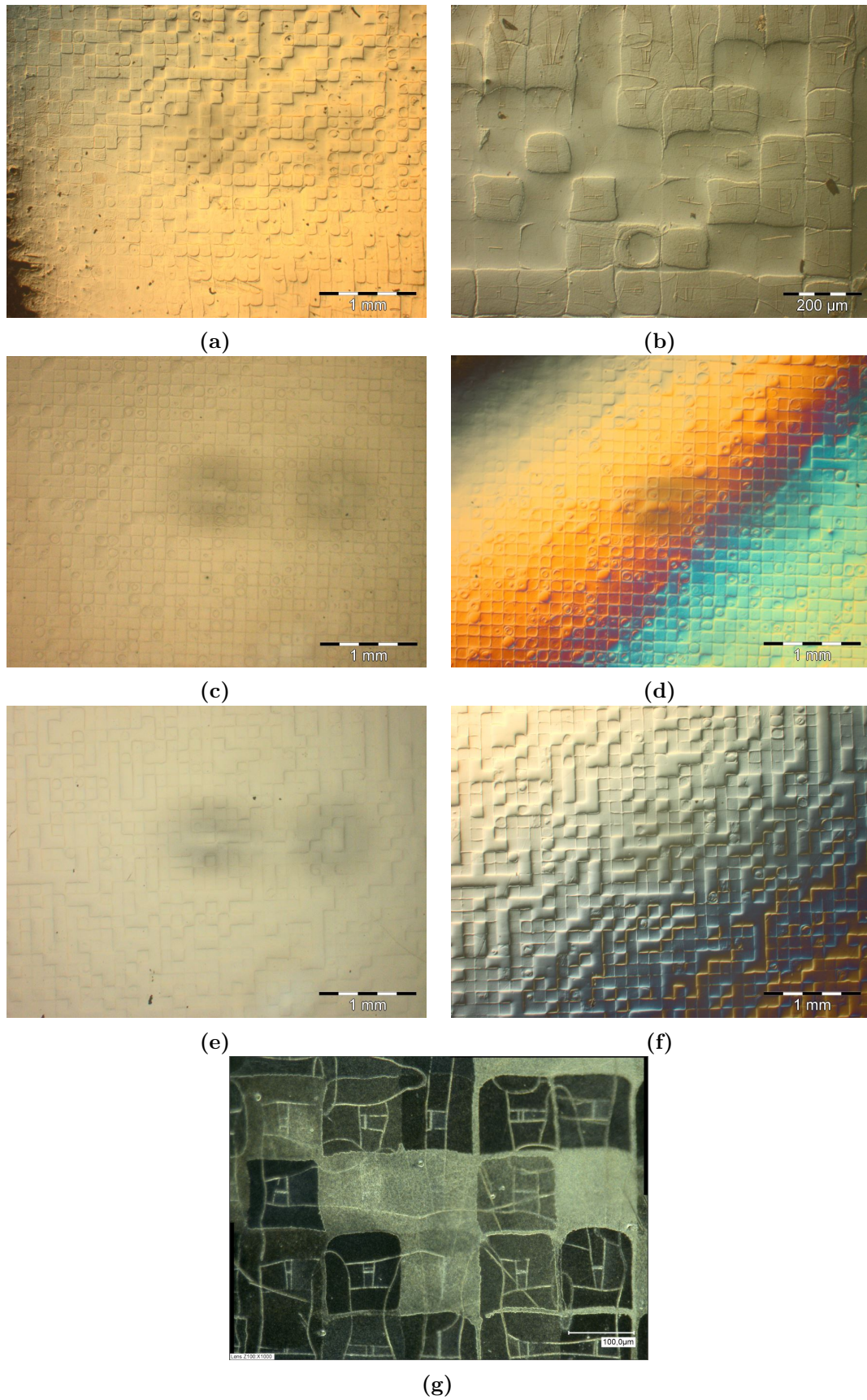
## K.2 Mesure des grains inter-patches

La dimension de ces grains fins et longs a été mesurée pour différentes conditions. Quelques exemples sont présentés en Figure K.4. La taille moyenne est de 5.5  $\mu\text{m}$ .

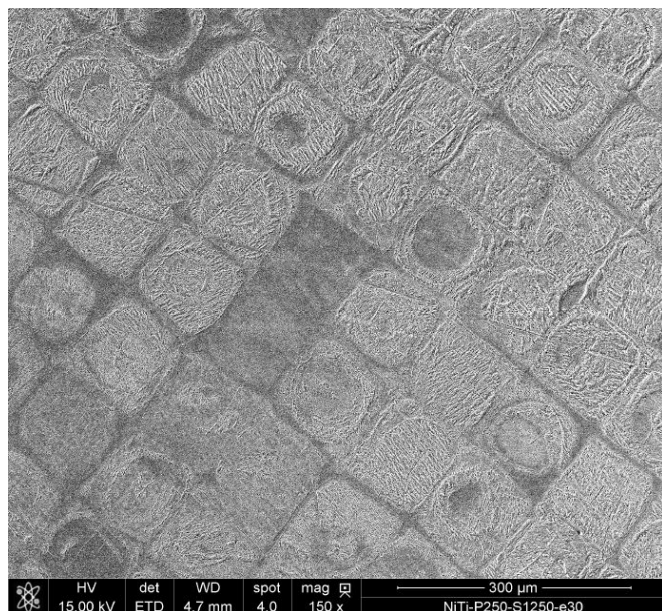


**Figure K.4** – Etude de la taille des patches pour différentes conditions de fabrication, (a) P250V1750e30090h120, (b) P250V1000e30090h120, (c) P250V1250e30090h120, (d) P300V1250e30090h120

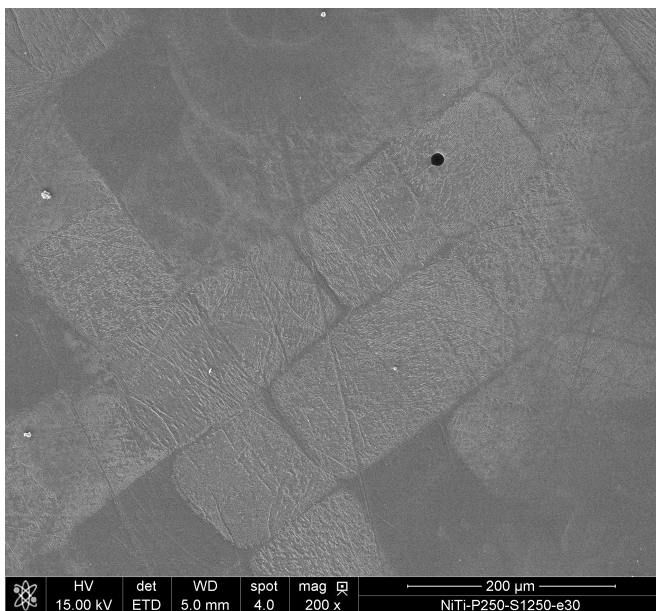
## K.3 Microstructure selon le plan perpendiculaire au laser (XY)



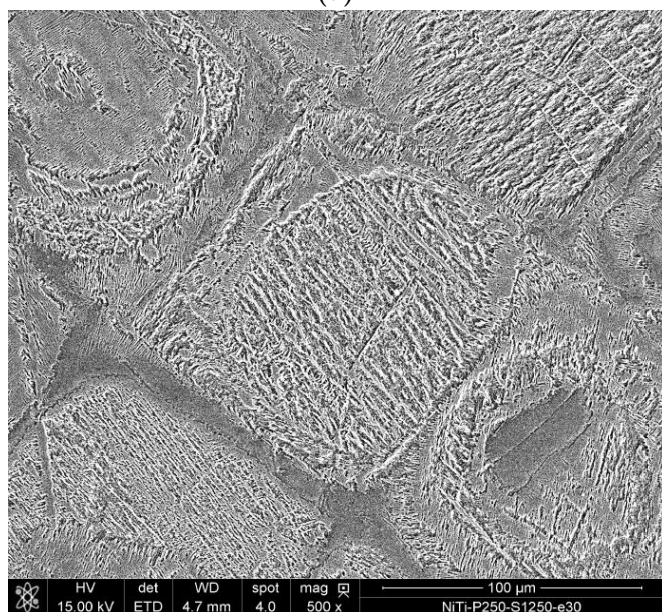
**Figure K.5** – Image en microscopie optique pour des conditions de fabrication (a-b) P300V1250e30090h120, (c-d) P250V1500e30090h120, (e-f-g) P250V1250e30090h120,



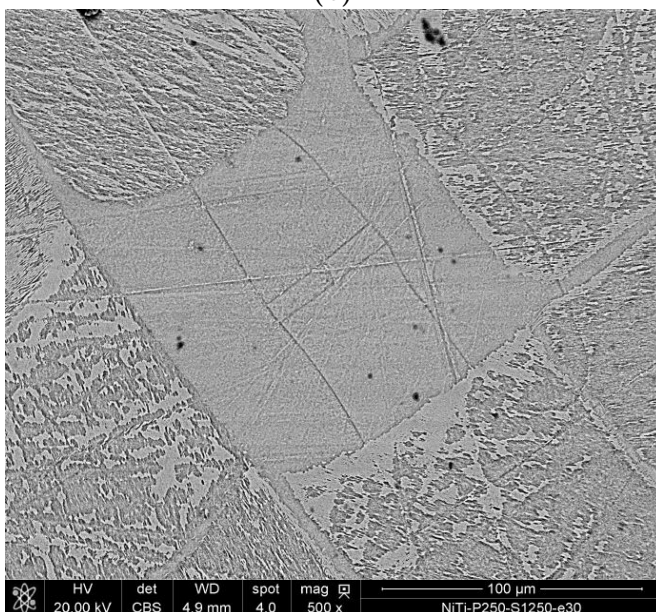
(a)



(b)

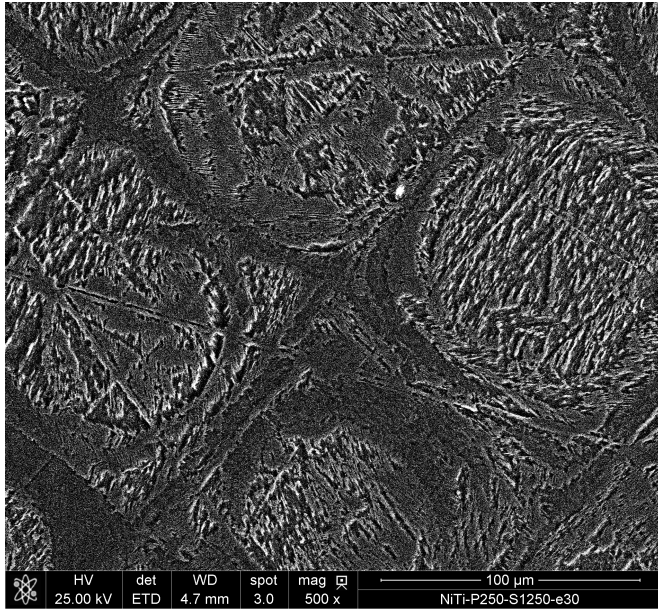


(c)

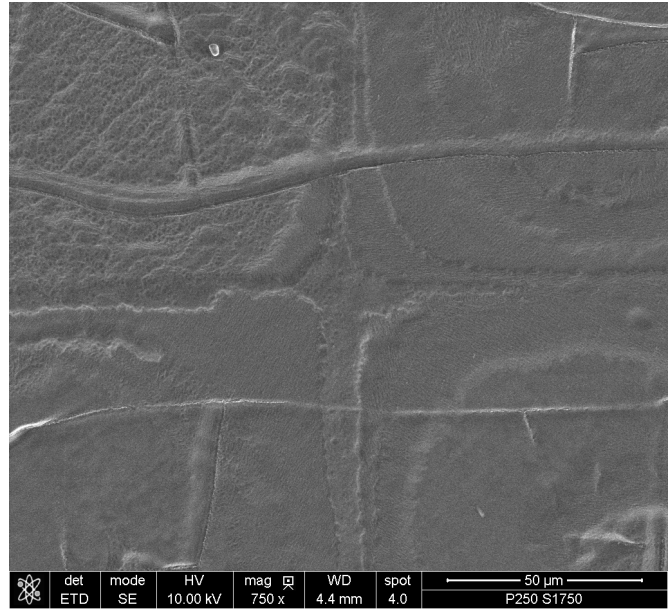


(d)

**Figure K.6** – Image en microscopie électronique pour des conditions de fabrication (a-b-c-d) P250V1250e30#90h120.



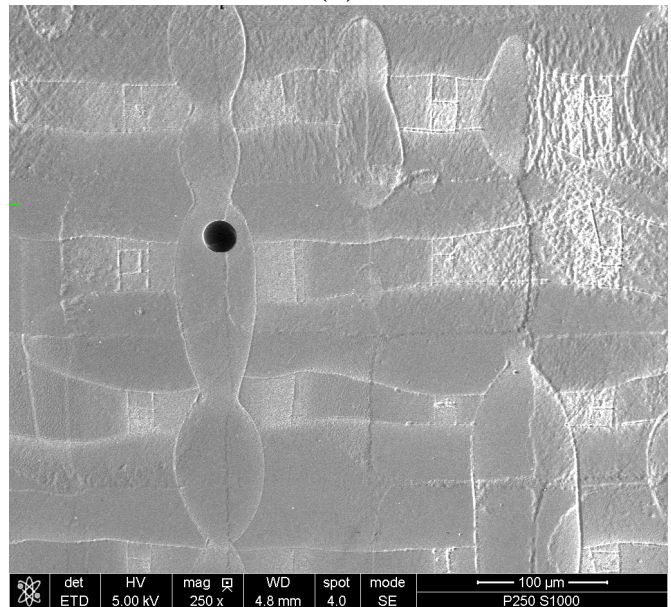
(a)



(b)



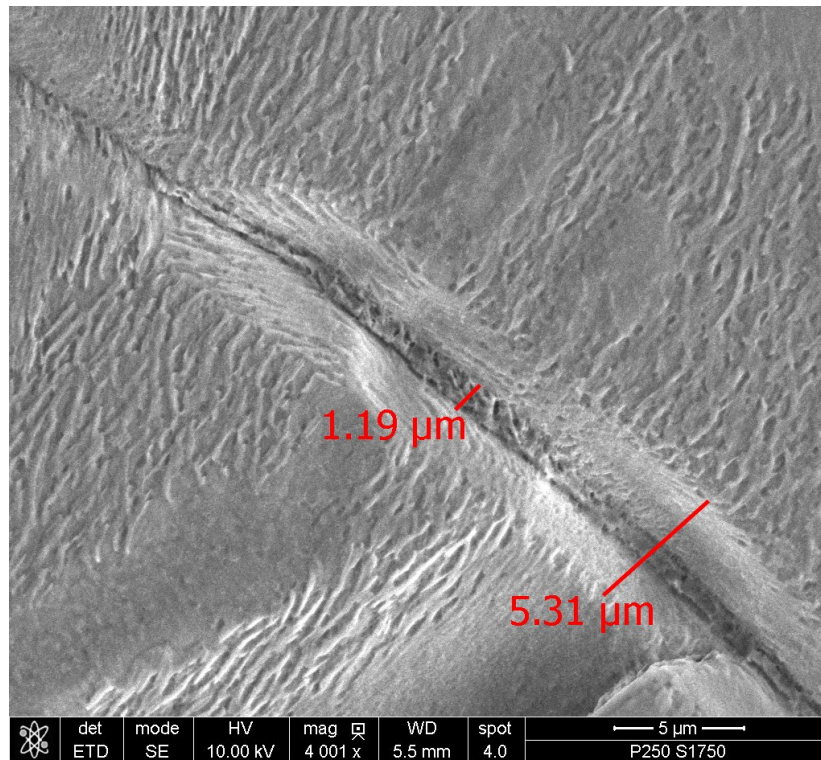
(c)



(d)

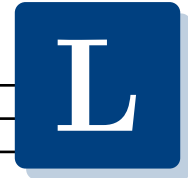
**Figure K.7** – Image en microscopie électronique pour des conditions de fabrication (a) P250V1250e30θ90h120, (b) P250V1750e30θ90h120, (c-d) P250V1000e30θ90h120.

## K.4 Microstructure selon le plan parallèle au laser (XZ/YZ)



**Figure K.8** – Image MEB à l'interface entre deux bains de fusions selon le plan de fabrication.

ANNEXE

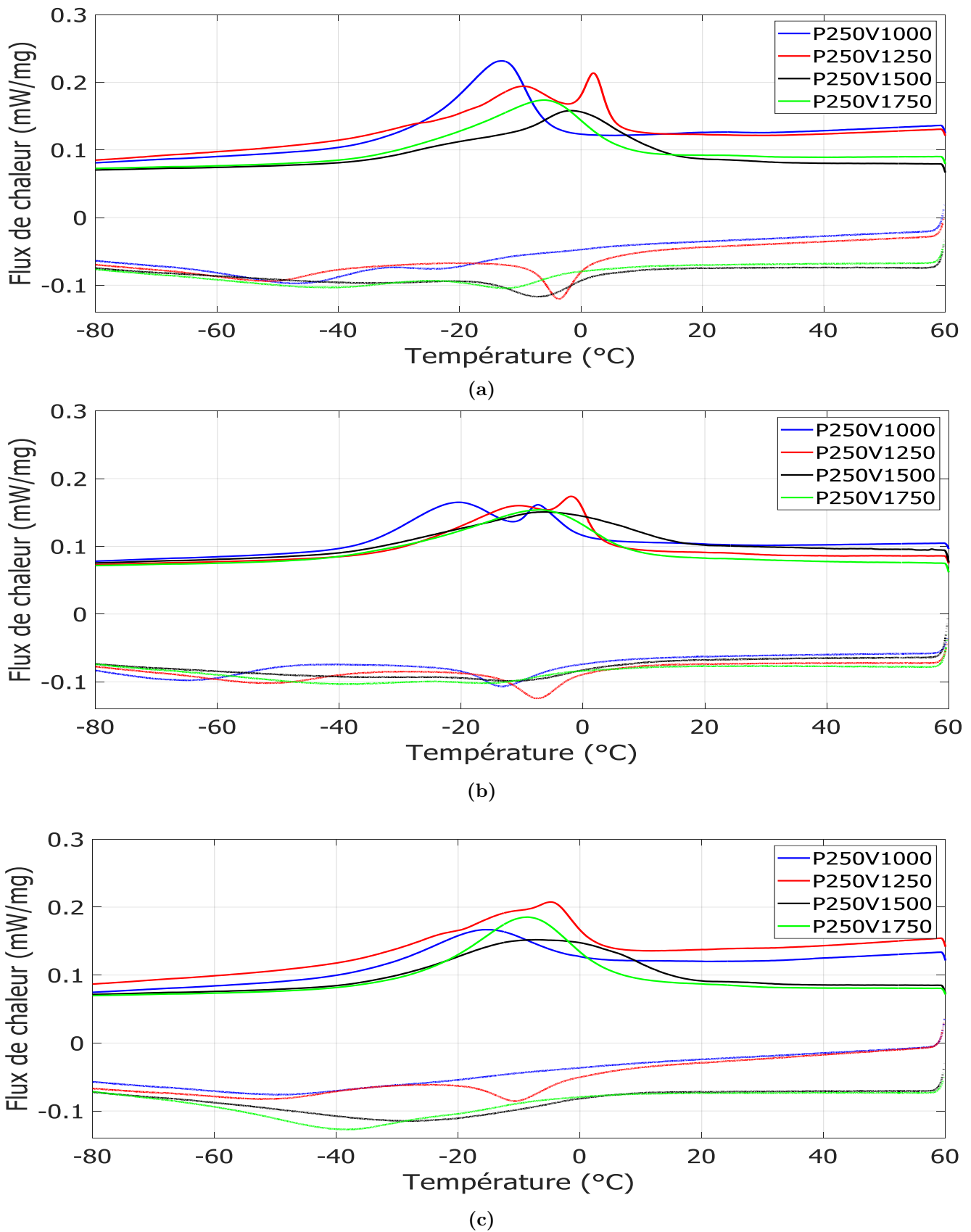


---

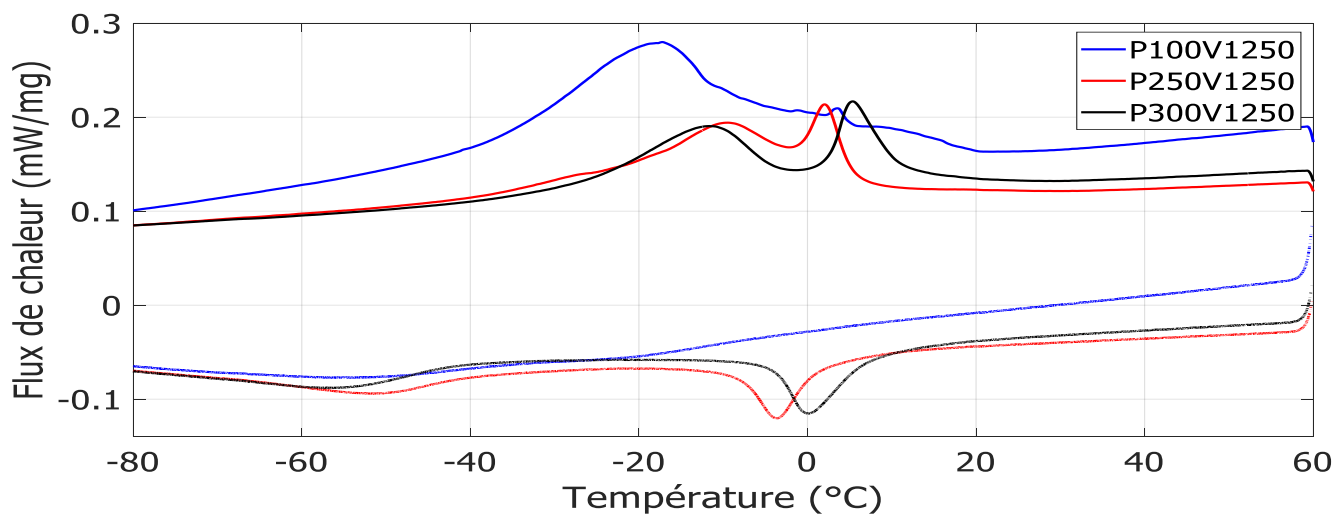
## Résultats DSC en fonction de la puissance et de la vitesse laser

---

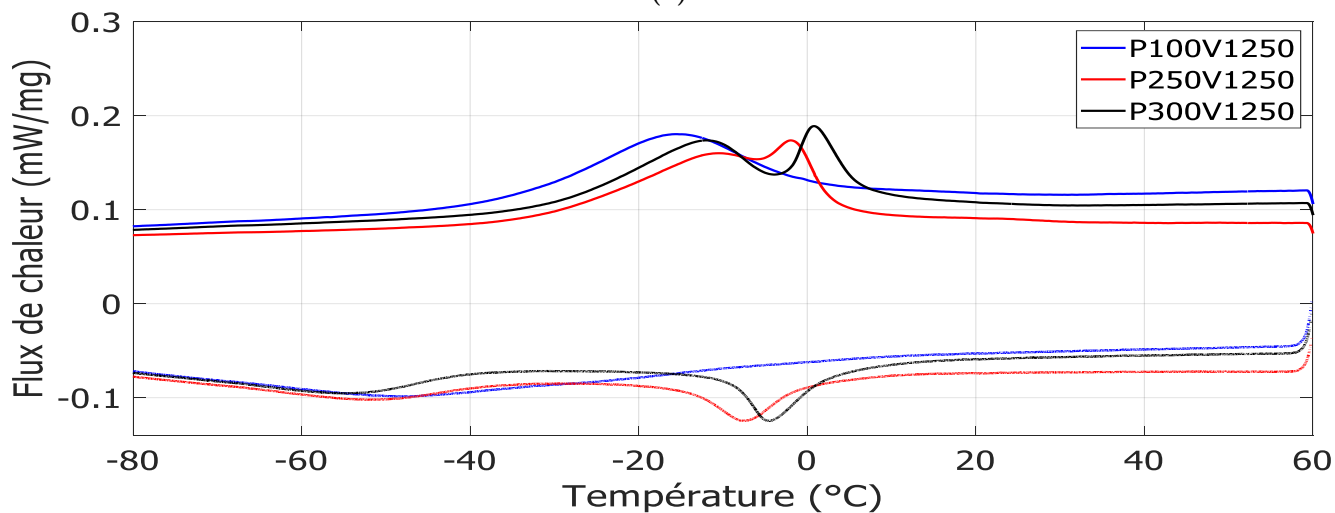




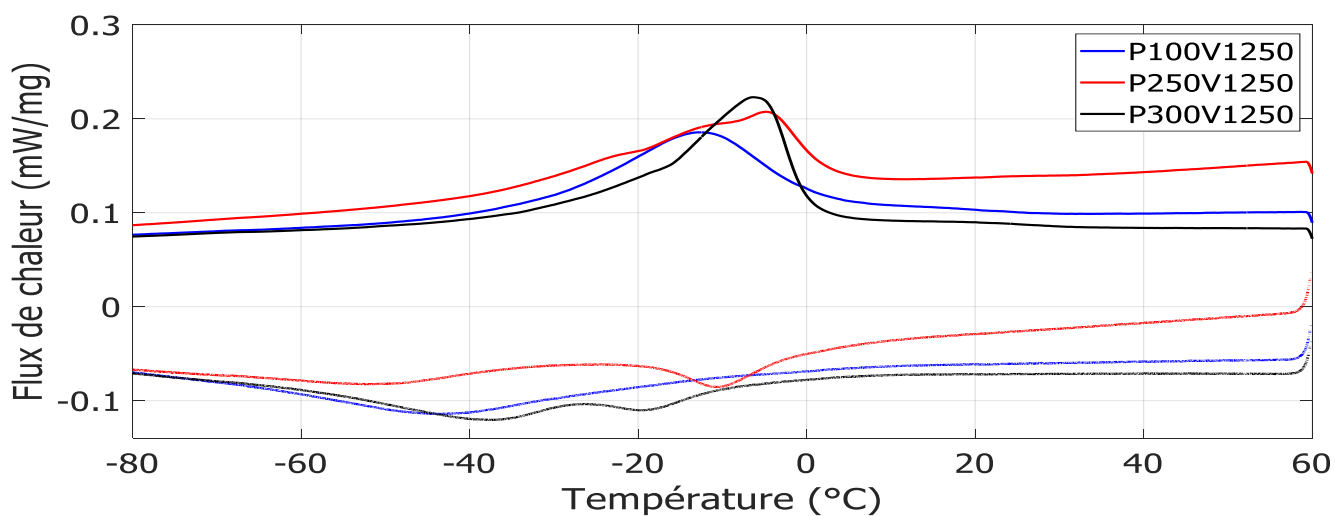
**Figure L.1** – Influence de la vitesse de balayage laser sur les réponses DSC pour les zones (a) "Basse", (b) "Milieu" et (c) "Haute".  $e = 30 \mu\text{m}$ ,  $h = 120 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Le flux de chaleur endothermique est positif. Les courbes supérieures sont au chauffage.



(a)



(b)



(c)

**Figure L.2** – Influence de la puissance laser sur les réponses DSC pour les zones (a) "Basse", (b) "Milieu" et (c) "Haute".  $e = 30 \mu\text{m}$ ,  $h = 120 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 90^\circ$ . Le flux de chaleur endothermique est positif. Les courbes supérieures sont au chauffage.





## Table des figures

---

1.1	Schéma en coupe d'une dent [Gaudillière] . . . . .	5
1.2	Exemple d'instruments endodontiques [Berutti+2011]. . . . .	6
1.3	Exemples (a) d'outils avec des pas différents sur l'arête de coupe et (b) de sections typiques utilisées pour les instruments endodontiques [Poggio+2015]. . . . .	7
1.4	Etapas lors d'une fabrication par fusion laser . . . . .	13
1.5	Schéma de fonctionnement de la fusion laser à déposition unidirectionnelle	13
1.6	Schéma de fonctionnement de la fusion laser à déposition bidirectionnelle. La poudre arrive depuis le réservoir de stockage (bleu) et approvisionne les deux chambres du racleur (vert). Les deux réservoirs de vidange (violet) récupèrent le surplus de poudre. . . . .	14
1.7	Stratégie de balayage en (a) bandes et en (b) damier. (c) Représentation de l'angle $\theta$ entre deux couches consécutives. . . . .	15
1.8	Schéma de la construction laser additive directe : le CLAD [Thompson+2015] . . . . .	21
1.9	Mécanisme de création de contraintes en fusion laser, d'après [Kruth+2004].	24
1.10	(a) Microstructure schématique d'un lingot de fonderie [Kurz+1986] et (b) image d'un lingot de fonderie d'aluminium pur [Rézai-Aria]. . . . .	26
1.11	Cartographie des morphologies des fronts de solidification théoriques en fonction d'un gradient thermique ( $G$ ) et d'une vitesse d'avancée du front de solidification ( $V$ ou $V_T$ ), d'après (a) Kurz et al. [Kurz+1986] et (b) Rappaz et al. [Rappaz+2009]. . . . .	27
1.12	Image d'alliage eutectique (a) Al/Al <sub>2</sub> Cu et (b) Mg/Mg <sub>2</sub> Sn [Doru+2004].	28

---

1.13	Schéma de l'interaction rayonnement – matière. . . . .	29
1.14	Structure de l'austénite cubique B <sub>2</sub> . . . . .	31
1.15	Structure de la martensite monoclinique B19' d'après [Buhner+1983]. . . . .	31
1.16	Représentation schématique de la transformation <b>Austénite – Martensite</b> par cisaillement de la phase mère d'un point de vue macroscopique et microscopique. . . . .	33
1.17	Evolution schématique du pourcentage d'austénite et de martensite en fonction de la température et le flux de chaleur schématique associé à la transformation de phase [Duerig2012]. . . . .	34
1.18	DSC schématique de la transformation de phase multi-étapes du NiTi [Bataillard+1998] (M <sub>c</sub> : Martensite contrainte - M <sub>l</sub> : Martensite libre - R : R-phase - A : Austénite) . . . . .	35
1.19	Diagramme de phase NiTi d'après [Massalski+1986]. . . . .	36
1.20	Influence du %Ni sur (a) la température Ms et (b) sur toutes les températures de transitions de phase de [Frenzel+2010], [Purdy+1961], [Hannon+1967], [Wasilewski+1967]. . . . .	36
1.21	Essais de traction sur du NiTi à T°=Austénite finish + 10°. . . . .	37
1.22	Influence de la température sur le comportement mécanique du NiTi à (a) haute température, (b) température ambiante, (c) basse température. . . . .	38
1.23	Schématisme du mécanisme de la mémoire de forme. . . . .	39
1.24	Image MEB en contraste chimique sur du NiTi obtenu par coulée classique en moule et par coulée sous aspiration, respectivement à l'état brut de coulée (a-b), traités thermiquement (c-d). (e-f) est un grossissement de (c-d) [Hongjie+2013]. . . . .	41
1.25	Microstructure d'un (a-b) Ni <sub>50.8</sub> Ti <sub>49.2</sub> [Saedi+2017] et d'un (c-d) Ni <sub>50.2</sub> Ti <sub>49.8</sub> traités thermiquement [Dadbakhsh+2016] selon (a-c) la direction de fabrication et (b-d) perpendiculairement à la direction de fabrication. . . . .	42
2.1	Granulométrie de la poudre à l'état initial. . . . .	46
2.2	Séparation des particules de poudres (a) sans et (b) avec la méthode de la ligne de partage des eaux. . . . .	47
2.3	Fréquence cumulée des particules en fonction des facteurs d'élongation et de circularité sur de la poudre NiTi à l'état initial. Une classe de mesure est large de 0.01. . . . .	48
2.4	Poudre observée au MEB, dont la surface présente des précipités riches en titane. . . . .	50
2.5	DRX de la poudre à l'état initial présentant une phase unique de NiTi cubique B <sub>2</sub> . . . . .	50
2.6	DSC sur la poudre à l'état initial. . . . .	51

---

2.7	Distribution de taille de poudre pour des nombres de tamisages (T) différents. . . . .	53
2.8	Evolution des $D_{10}$ , $D_{50}$ et $D_{90}$ en fonction du nombre de tamisage. . . .	54
2.9	(a) Machine de fabrication SLM SOLUTIONS 125 HL et (b) sa chambre de fabrication. . . . .	55
2.10	(a) Méthode de fabrication et de supportage des échantillons et (b) stratégie de balayage laser en bandes et rotation de $90^\circ$ sur deux couches successives.(c-d) Exemples d'échantillons fabriqués. . . . .	56
2.11	Echantillons poli-miroirs enrobés dans de la résine conductrice. . . . .	57
2.12	Exemple d'interpolation des températures d'on/offset et de pics en DSC. . . . .	59
3.1	Evolution de la morphologie des pores en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser pour la fabrication n°1. . . . .	63
3.2	Elongation (a) et circularité (b) des pores contenus dans les échantillons de la fabrication n°1. . . . .	65
3.3	Variation de la densité surfacique relative en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser pour la fabrication n°1. . . . .	68
3.4	Densité relative en fonction de l'énergie volumique pour la fabrication n°1 ( $e_{50} \mu\text{m}$ ). . . . .	70
3.5	Diagramme 3D : Puissance, Vitesse, Densité relative pour des épaisseurs de couche de (a-b) $50 \mu\text{m}$ et (b) $30 \mu\text{m}$ . . . . .	72
3.6	Courbe d'isodensité de la densité relative pour des épaisseurs de poudre de (a) $50 \mu\text{m}$ et (b) $30 \mu\text{m}$ . Les isodensités à $50 \mu\text{m}$ sont insérées en arrière plan des résultats à $30 \mu\text{m}$ . . . . .	74
3.7	Schéma d'un milieu semi-infini avec flux surfacique imposé [Jannot+2014]. . . . .	77
3.8	Méthode (a) du "Diamètre" et (b) de la "Surface" employée pour déterminer le temps d'exposition au laser entre le temps initial ( $t_i$ ) et le temps final ( $t_f$ ). . . . .	79
3.9	Exemple de courbes de variation de la température en fonction de la profondeur selon le modèle du milieu semi-infini avec un flux surfacique imposé, d'après la méthode du "Diamètre". P : Puissance, V : Vitesse, D : Diamètre, $C_p$ : Capacité thermique. . . . .	79
3.10	Exemple de courbes Profondeur/Vitesse issues de l'extraction de données depuis les courbes Température/Profondeur selon la méthode du "diamètre". P : Puissance, V : Vitesse, D : Diamètre, e : épaisseur, $C_p$ : Capacité thermique. . . . .	80
3.11	Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux des vitesses maximales de balayage laser estimées en fonction de la puissance pour une épaisseur de mise en couche de $50 \mu\text{m}$ . . . . .	81

3.12	Estimation de la différence entre les vitesses maximales calculées et expérimentales, selon une tendance (a) linéaire et (b) logarithmique pour une épaisseur de mise en couche de 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	82
3.13	Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux des vitesses maximales de balayage laser estimées en fonction de la puissance pour une épaisseur de mise en couche de 30 $\mu\text{m}$ . . . . .	84
3.14	Estimation de la différence entre les vitesses maximales calculées et expérimentales, selon une tendance (a) linéaire et (b) logarithmique pour une épaisseur de mise en couche de 30 $\mu\text{m}$ . . . . .	85
3.15	Impact de la stratégie de balayage laser sur la microstructure obtenue avec une rotation laser de 67° (a-b) et 90° (c-d). . . . .	88
3.16	Observation (a) des patchs séparés par (b) des fins liserés et (c-d) des cordons de soudures. (a-b-c) Condition P250V1250e30 $\theta$ 90h120 et (d) P250V1000e30 $\theta$ 90h120. . . . .	89
3.17	Observation de grains en îlots ou disques en (a) imagerie électronique et par (b) EBSD sur la condition P250V1250e30 $\theta$ 90h120. . . . .	90
3.18	Observation (a-b-c) d'une structure lamellaire dans les grains situés à l'intérieur des patchs pour une condition P250V1250e30 $\theta$ 90h120 et (d) microstructure d'un NiTi de forge conventionnelle ([Bahador+2017]). Image en (a-b-d) électron secondaire et (c) rétro-diffusé. . . . .	91
3.19	(a-b-c) Profils de composition chimique obtenus par microsonde de Castaing sur la condition P250V1250e30 $\theta$ 90h120. (d) La flèche rouge correspond à (a) et le segment blanc à (b). (e) correspond au profil (c). . . . .	93
3.20	Observation des cordons de soudure selon le plan parallèle au laser. Conditions (a) P250V1000e30 $\theta$ 90h120, (b) P250V1250e30 $\theta$ 90h120, (c) P250V1500e30 $\theta$ 90h120, (d) P150V1250e30 $\theta$ 90h120. . . . .	95
3.21	Images de dendrites selon le plan de fabrication XY. Les branches primaires courbées sont représentatives d'une solidification fortement dirigée. . . . .	96
3.22	Observation (a) des derniers bains de fusions fondus selon le plan parallèle au laser (condition P250V1250e30 $\theta$ 90h120) et (b) schéma de l'environnement du bain liquide. . . . .	97
3.23	Comparaison microstructurale entre (a) un lingot de fonderie d'aluminium pur et (b) un support de fabrication de NiTi de fusion laser avec (c) le schéma d'extraction de la chaleur proposé. . . . .	98
3.24	Dimension du bain de fusion et de ces grains colonnaires en fonction de la puissance linéique ( $E_l$ ). . . . .	100
3.25	Dimension des patchs et des grains inter-patchs en fonction de la puissance linéique ( $E_l$ ). . . . .	101
4.1	(a) Diffractogramme présentant des pics "fins" (rouge, verte) et des pics élargis (noire) et (b) son agrandissement sur l'intervalle $2\theta$ entre 38° et 47°. . . . .	107

---

4.2	Cartographie des phases indexées par DRX à l'ambient en fonction de la puissance et de la vitesse laser. 6 structures sont considérées : NiTi <sub>B2</sub> (cubique), NiTi <sub>B19'</sub> (monoclinique), Ni <sub>3</sub> Ti (hexagonale), Ni <sub>3</sub> TiO <sub>5</sub> (quadratique), Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> (rhomboédrique) et NiTi <sub>2</sub> (cubique). . . . .	110
4.3	(a) Diffraction obtenue sur un cliché MET à haute résolution sur la condition P300 V1250. [Collaboration Taïwan] (b) Cliché EBSD et répartition des phases NiTi <sub>B2</sub> et NiTi <sub>B19'</sub> sur la condition P250 V1250. [Collaboration Canada]. . . . .	111
4.4	Diffractogrammes des échantillons en fonction de la puissance laser. . . . .	113
4.5	Taux de déformation du paramètre de maille cubique NiTi <sub>B2</sub> en fonction de la puissance laser. . . . .	114
4.6	1/2) Diffractogrammes des échantillons en fonction de la vitesse laser. . . . .	116
4.7	2/2) Diffractogrammes des échantillons en fonction de la vitesse laser. . . . .	117
4.8	Taux de déformation du paramètre de maille cubique NiTi <sub>B2</sub> en fonction de la vitesse laser. . . . .	118
4.9	Exemple de DSC caractéristiques. . . . .	120
4.10	Cartographie du nombre de transformation de phases observées en DSC au chauffage et au refroidissement pour les trois zones d'intérêts étudiées. . . . .	121
4.11	Evolution des températures caractéristiques de DSC en fonction de la densité d'énergie linéique. a) Température du dernier pic et b) intervalle de température entre les deux derniers pics au chauffage. c) Température du premier pic et d) intervalle de température entre les deux premiers pics au refroidissement. . . . .	123
5.1	Montage expérimental d'un essai mécanique sur le NiTi-tréfilé. . . . .	129
5.2	Essai de traction monotone sur un NiTi-tréfilé (échantillon n°9). . . . .	129
5.3	Agrandissement de l'essai de traction monotone sur un NiTi-tréfilé (échantillon n°9). . . . .	130
5.4	Cycle schématique de charge et décharge à amplitude de déformation imposée. . . . .	132
5.5	Courbes contrainte/déformation en traction cyclique de NiTi-tréfilés pour différents incréments de déformation imposés (a, b, c) et une vue d'ensemble de ces courbes (d). La courbe de traction monotone est reportée à titre de comparaison (n°9). . . . .	133
5.6	Exemples de détermination de : (a) $\sigma_{ini}$ , (b) $\mathcal{E}_{resX}$ et (c) énergies des boucles d'hystérésis ( $J_{hys}$ ) et des énergies sous les boucles $J_{des}$ . . . . .	135
5.7	Evolution de (a-b) $\sigma_{ini}$ , (c) $\mathcal{E}_{res}$ , (d) des énergies sous courbes et (e) du taux d'amortissement pour les échantillons n°4/7/8. . . . .	136
5.8	Schéma explicatif de l'effet "d'escalier" observé sur les courbes de traction cyclique à amplitude de déformation croissante. . . . .	138



5.9	Extraction des modules élastiques intermédiaires, $E_{interX}$ , le long du plateau superélastique au cours de la transformation de phase $NiTi_{B2} \rightleftharpoons NiTi_{B19'}$ . . . . .	139
5.10	Taux de transformation du $NiTi_{B2}$ en $NiTi_{B19'}$ en fonction de (a) la déformation totale imposée et de (b) l'incrément de déformation dans un cycle. . . . .	140
5.11	Faciès de rupture des NiTi-tréfilés. (a-b) essais monotone en traction (échantillon n°9) et (c-d) essais de traction cyclique. . . . .	142
5.12	(a) Photo d'une éprouvette de traction en haltère avec une section carrée et (b) son plan (dimensions en mm). . . . .	144
5.13	Courbe de traction cyclique avec une amplitude de déformation croissante des échantillons NiTi-SLM. . . . .	145
5.14	Evolution (a) des énergies sous courbes, (b) du taux d'amortissement $R_{amort}$ , (c) de $\varepsilon_{rup}$ et $\sigma_{max}$ , (d) du taux de transformation de phase $\nu_{mar}$ et (e) de la déformation résiduelle $\varepsilon_{res}$ pour les échantillons NiTi-SLM. (f) Evolution du taux d'amortissement en fonction du taux de transformation de phase. . . . .	147
5.15	Comparaison des microstructures (a-b) du NiTi-tréfilé et (c-d) du NiTi-SLM dans le sens (a-c) transversal et (b-d) longitudinal. (d-e) Image EBSD et distribution des facteurs de Schmid orientés parallèlement à la direction de sollicitation mécanique pour l'échantillon NiTi-SLM. . . . .	149
5.16	Fractographie des échantillons (a-e) NiTi-SLM P250V1250 et (f) NiTi-tréfilé. L'image (b) est un agrandissement de la zone rouge présente sur l'image (a). . . . .	151
A.1	US patent n°1533300 [Baker1925] . . . . .	162
B.1	Exemples de maillage avec (a) deux résolutions différentes. Exemple (b-c) d'un anneau facetté à cause d'un maillage inadapté. . . . .	163
C.1	Schéma de la méthode de la sphère intégrante. . . . .	166
C.2	Essais Hall&Carney. . . . .	166
D.1	Diagramme de phase NiTi par [Massalski+1986]. . . . .	167
D.2	Diagramme de phase NiTi par (a) [Bastin+1974] et (b) [Wasilewski+1971].	168
E.1	Données de traction monotone à température ambiante sur du NiTi, extraites de [Michael+2016] et [Šittner+2014]. . . . .	169
E.2	Agrandissement des courbes de traction cycliques des échantillons (a) n°4, (b) n°8 et (c) n°7. Des paliers de contrainte sont visibles à la montée et à la descente en charge (cf Chapitre 5.1.2.3). . . . .	170
E.3	Fractographie sur un fil conventionnel de NiTi sollicité en traction simple (échantillon n°9). . . . .	171

---

E.4	Fractographie sur un fil conventionnel de NiTi sollicité en traction cyclique à amplitude de déformation croissante. . . . .	172
F.1	Représentation schématique des mécanismes à l'origine de la mémoire de forme et de la super-élasticité. . . . .	176
I.1	Etude morphologique et quantitative des pores en fonction de la puissance linéique (P/V). . . . .	183
I.2	Exemple d'analyse d'image pour l'étude morphologique et quantitative des pores sur la condition de fabrication P200V250. a) Image optique, b) Binarisation de l'image, c) Labelisation de l'image et mesure des porosités.	184
I.3	Simulation de la formation d'une porosité par le mécanisme de keyhole dans un cordon de soudure et ses champs de températures associés [Courtois+2014]. . . . .	185
I.4	Exemple de discontinuité dû à l'effet balling dans un cordon de soudure d'Inox 904 L [Yadroitsev+2007]. . . . .	186
J.1	Paramètre de fit pour déterminer la vitesse maximale de balayage laser en fonction de l'épaisseur de couche et de la puissance laser avec une capacité thermique de $572 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . . . . .	188
J.2	Paramètre de fit pour déterminer la vitesse maximale de balayage laser en fonction de l'épaisseur de couche et de la puissance laser avec une capacité thermique de $480 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . . . . .	189
J.3	Courbes comparatives des résultats théoriques et expérimentaux selon les méthodes du diamètre et de la surface pour une épaisseur de couche (a) de $50 \mu\text{m}$ et (b) de $30 \mu\text{m}$ . . . . .	190
K.1	Etude de la taille des patches : mise en évidence du hatching pour la condition P250V1750e30θ90h120. . . . .	192
K.2	Résultats de la mesure des patches à $0^\circ$ et $90^\circ$ pour les conditions P250V1750e30θ90h120.	193
K.3	Etude de la taille des patches pour différentes conditions de fabrication, (a) P250V1000e30θ90h120, (b) P350V1250e30θ90h120. . . . .	193
K.4	Etude de la taille des patches pour différentes conditions de fabrication, (a) P250V1750e30θ90h120, (b) P250V1000e30θ90h120, (c) P250V1250e30θ90h120, (d) P300V1250e30θ90h120 . . . . .	194
K.5	Image en microscopie optique pour des conditions de fabrication (a-b) P300V1250e30θ90h120, (c-d) P250V1500e30θ90h120, (e-f-g) P250V1250e30θ90h120, . . . . .	195
K.6	Image en microscopie électronique pour des conditions de fabrication (a-b-c-d) P250V1250e30θ90h120. . . . .	196
K.7	Image en microscopie électronique pour des conditions de fabrication (a) P250V1250e30θ90h120, (b) P250V1750e30θ90h120, (c-d) P250V1000e30θ90h120.	197

K.8	Image MEB à l'interface entre deux bains de fusions selon le plan de fabrication. . . . .	198
L.1	Influence de la vitesse de balayage laser sur les réponses DSC pour les zones (a) "Basse", (b) "Milieu" et (c) "Haute". $e = 30 \mu\text{m}$ , $h = 120 \mu\text{m}$ , $\theta = 90^\circ$ . Le flux de chaleur endothermique est positif. Les courbes supérieures sont au chauffage. . . . .	200
L.2	Influence de la puissance laser sur les réponses DSC pour les zones (a) "Basse", (b) "Milieu" et (c) "Haute". $e = 30 \mu\text{m}$ , $h = 120 \mu\text{m}$ , $\theta = 90^\circ$ . Le flux de chaleur endothermique est positif. Les courbes supérieures sont au chauffage. . . . .	201



## Liste des tableaux

---

1.1	Traitements thermiques conventionnels pour les outils endodontiques en NiTi. . . . .	8
1.2	Grands procédés de fabrication additive [AFNOR2016]. . . . .	10
1.3	Tableau comparatif : fusion laser - faisceau d'électron - CLAD [ARCAM], [BeAM], [Rigo+2013], [SLMsolutions] . . . . .	22
1.4	Absorbance de métaux communs à l'état de poudre [Tolochko+2000]. . . . .	29
1.5	Composition des alliages NiTi et leurs paramètres de fabrication SLM. . . . .	41
2.1	Caractéristiques dimensionnelles de la poudre à l'état initial. . . . .	46
2.2	Caractéristique de coulabilité, d'après l'essai Hall & Carney sur des poudres de NiTi et TA6V à l'état initial. . . . .	49
2.3	Composition chimique moyenne de la poudre et de ses précipités. Nm = Non mesuré. . . . .	49
2.4	Températures de transitions de phases expérimentales et % de nickel associés. . . . .	52
2.5	Réflectance et absorbance de la poudre initiale. . . . .	53
2.6	Conditions de polissage mécanique primaire des échantillons. . . . .	57
2.7	Conditions de polissage mécanique de finition des échantillons. . . . .	57
2.8	Condition d'attaque chimique utilisée pour les observations microscopiques. . . . .	58
3.1	Paramètres machine de la fabrication n°1, utilisés pour l'étude de la morphologie des pores et du taux de porosité. Le contour des échantillons est fabriqué. . . . .	62

3.2	Paramètres machine de la fabrication n°2, utilisés pour l'étude du taux de porosité. . . . .	62
3.3	Etude morphologique des pores aux faibles (P400V5000) et aux hautes densités d'énergie (P100V250) de la fabrication n°1. . . . .	64
3.4	Paramètres du modèle donnant les meilleures corrélations entre l'expérimental et la modélisation pour une épaisseur de couche de 50 $\mu\text{m}$ . . . .	81
3.5	Paramètres du modèle donnant les meilleures corrélations entre l'expérimental et la modélisation pour une épaisseur de couche de 30 $\mu\text{m}$ . . . .	83
3.6	Paramètres de fabrication employés pour l'étude de l'impact de la stratégie de balayage laser sur la microstructure. . . . .	87
3.7	Mesures d'angles entres les cordons. . . . .	87
4.1	Paramètres machine utilisés pour la détermination des phases par DRX à température l'ambiante. Nm : Non mesuré. . . . .	106
4.2	Phases & précipités les plus probables associés aux angles $2\theta$ caractéristiques indexés sur les échantillons SLM. . . . .	108
4.3	Paramètres machine de la fabrication utilisés pour la détermination des transformations de phases par DSC. Nm : Non mesuré. . . . .	119
5.1	Caractéristiques du NiTi-tréfilé testé en traction monotone. . . . .	128
5.2	Conditions d'essai de la traction monotone sur un NiTi-tréfilé. V : Vitesse	128
5.3	Propriétés mécaniques de l'échantillon n°9 en traction monotone et comparaison avec des données issues de la littérature ([Michael+2016], [Šittner+2014], [Maletta+2012], [Lebreton2004], [Bagheri+2018], [Huang+2003], [Shaw2000]). . . . .	130
5.4	Caractéristiques des NiTi-tréfilés testés en traction cyclique à amplitude de déformation croissante. . . . .	131
5.5	Conditions d'essai des tractions cycliques à amplitude de déformation croissante sur les NiTi-tréfilés. V : Vitesse . . . . .	131
5.6	Propriétés mécaniques extraites des courbes de tractions cycliques des échantillons n°4/8/7 et de la courbe de traction monotone de l'échantillon n°9. . . . .	133
5.7	Conditions de fabrication des éprouvettes NiTi-SLM testées en traction cyclique. . . . .	143
5.8	Caractéristiques des essais NiTi-SLM en traction cyclique. V : Vitesse .	143
5.9	Propriétés mécaniques des échantillons NiTi-SLM en traction cyclique. .	144
E.1	Rugosité des échantillons SLM (haltère carré) utilisées pour les essais mécaniques (Chapitre 5.2.1). . . . .	173

---

H.1	Paramètres de fit pour l'équation H.2 reliant les températures de transition de phase et le pourcentage réel de nickel ( $x_{Ni}^{p,O,C}$ ) [Frenzel+2010]. . . . .	180
I.1	Résultats de l'étude morphologique et quantitative des pores en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage laser. . . . .	182





# Bibliographie

---

- [AFNOR2016] AFNOR. *NF/EN/ISO-17296-1-2*. Dec. 2016 (cit. on pp. 9, 10).
- [AFNOR2019] AFNOR. *NF/EN/ISO-36360-1*. Oct. 2019 (cit. on p. 6).
- [Andre+1984] J.C. Andre, A. Le Mehaute, and O. De Witte. *FR2567668-1986-01-17 Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle*. 1984 (cit. on p. 8).
- [APC] AP&C. URL: <http://advancedpowders.ca/technologie-datomisation-au-plasma/notre-technologie/> (cit. on p. 46).
- [ARCAM] ARCAM. URL: [https://www.ge.com/additive/sites/default/files/2020-04/EBM\\_Q10plus\\_Bro\\_4\\_US\\_EN\\_v1\\_0.pdf](https://www.ge.com/additive/sites/default/files/2020-04/EBM_Q10plus_Bro_4_US_EN_v1_0.pdf) (cit. on pp. 19, 22).
- [ASTM2018] ASTM. *ASTM-52900*. Aug. 2018 (cit. on p. 9).
- [Auricchio+1997] F. Auricchio and E. Sacco. “A one-dimensional model for superelastic shape-memory alloys with different elastic properties between austenite and martensite.” In: *International Journal of Non-Linear Mechanics* 32.6 (1997), pp. 1101–1114 (cit. on p. 139).
- [Bagheri+2018] A. Bagheri, M.J. Mahtabi, and N. Shamsaei. “Fatigue behavior and cyclic deformation of additive manufactured NiTi.” In: *Journal of Materials Processing Technology* 252 (2018), pp. 440–453 (cit. on pp. 130, 148).
- [Bahador+2017] A. Bahador, E. Hamzah, K. Kondoh, T. Asma Abubakar, F. Yusof, H. Imai, S. Saud, and M. Ibrahim. “Microstructure and Superelastic Properties of Free Forged Ti–Ni Shape-Memory Alloy.” In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 28 (June 2017) (cit. on pp. 58, 91).
- [Baker1925] R. Baker. “Method of making decorative articles.” US Patent n°1533300. Apr. 1925 (cit. on p. 162).
- [Barralis+2017] J. Barralis, L. Castex, and G. Maeder. “Précontraintes et traitements superficiels.” In: *Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques superficiels et thermochimiques* base documentaire : TIB501DUO.ref. article : m1180 (2017) (cit. on p. 23).



- [Bastin+1974] G. F. Bastin and G. D. Rieck. “Diffusion in the titanium-nickel system: I. occurrence and growth of the various intermetallic compounds.” In: *Metallurgical Transactions* 5.8 (1974), pp. 1817–1826 (cit. on pp. 90, 168).
- [Bataillard+1998] L. Bataillard, J.-E. Bidaux et R. Gotthardt. “Interaction between microstructure and multiple-step transformation in binary NiTi alloys using *in-situ* transmission electron microscopy observations”. In: *Philosophical Magazine A* 78.2 (août 1998), p. 327-344 (cf. p. 31, 32, 34, 35, 50, 51, 120, 121).
- [BeAM] BeAM. URL: <http://www.beam-machines.fr/fr/produits> (cit. on p. 22).
- [Bell+1986] T. Bell, H. W. Bergmann, J. Lanagan, and A. M. Morton P. H. and Staines. “Surface Engineering of Titanium with Nitrogen.” In: *Surface Engineering* 2.2 (1986), pp. 133–143 (cit. on p. 15).
- [Berutti+2011] E. Berutti, G. Chiandussi, D. S. Paolino, N. Scotti, G. Cantatore, A. Castellucci, and D. Pasqualini. “Effect of Canal Length and Curvature on Working Length Alteration with WaveOne Reciprocating Files.” In: *Journal of Endodontics* 37.12 (Dec. 2011), pp. 1687–1690 (cit. on p. 6).
- [Bormann+2014] T. Bormann, B. Müller, M. Schinhammer, A. Kessler, P. Thalmann, and M. de Wild. “Microstructure of selective laser melted nickel–titanium.” In: *Materials Characterization* 94 (Aug. 2014), pp. 189–202 (cit. on p. 17).
- [Buhner+1983] W. Buhner, R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier, and F. Staub. “Powder neutron diffraction study of nickel-titanium martensite.” In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 13.5 (1983), p. L77 (cit. on p. 31).
- [Cesbron+2019] M. Cesbron, F. Toussaint, C. Antion, C. Déprés, and G Mougel. “Influence des paramètres process du procédé SLM sur les propriétés mécaniques du TA6V.” In: *CFM 2019. 24ieme Congrès Français de Mécanique*. AFM. Brest, France, Aug. 2019 (cit. on p. 16).
- [Chang+2013] S. W. Chang, K. Yu-Chan, C. Hyejung, J. Kwang-Koo, Z. Qiang, Kamran; S., S. Won-Jun, B. Kwang-Shik, S. Larz Sw et K. Kee-Yeon. “Effect of heat treatment on cyclic fatigue resistance, thermal behavior and microstructures of K3 NiTi rotary instruments”. In: *Acta Odontologica Scandinavica* 71.6 (nov. 2013), p. 1656-1662 (cf. p. 8).
- [Cheung+2007] G. S. P. Cheung, S. Ya et B. W. Darvell. “Does Electropolishing Improve the Low-cycle Fatigue Behavior of a Nickel–Titanium Rotary Instrument in Hypochlorite?” In: *Journal of Endodontics* 33.10 (oct. 2007), p. 1217-1221 (cf. p. 7).
- [Coster1989] M. Coster. *Précis d’analyse d’images*. fre. CNRS plus. Paris: Presses du CNRS, 1989 (cit. on p. 47).
- [Courtois+2014] M. Courtois, M. Carin, P. Le Masson, S. Gaied, and M. Balabane. “A complete model of keyhole and melt pool dynamics to analyze instabilities and collapse during laser welding.” In: *Journal of Laser Applications* 26.4 (2014), p. 042001 (cit. on pp. 65, 185).
- [Dadbakhsh+2014] S. Dadbakhsh, M. Speirs, J.P. Kruth, J. Schrooten, J. Luyten, and J. Humbeeck. “Effect of SLM Parameters on Transformation Temperatures of Shape Memory Nickel Titanium Parts.” In: *Advanced Engineering Materials* 16 (Sept. 2014) (cit. on p. 51).

- 
- [Dadbakhsh+2016] S. Dadbakhsh, B. Vrancken, J.-P. Kruth, J. Luyten, and J. Van Humbeeck. “Texture and anisotropy in selective laser melting of NiTi alloy.” In: *Materials Science and Engineering: A* 650 (Jan. 5, 2016), pp. 225–232 (cit. on pp. 41, 42, 58).
- [David+1979] D. David, E.A. Garcia, X. Lucas, and G. Beranger. “Etude de la diffusion de l’oxygene dans le titane alpha oxyde entre 700 °c et 950 °c.” In: *Journal of the Less Common Metals* 65.1 (1979), pp. 51–69 (cit. on p. 15).
- [Defauchy2013] D. Defauchy. “Simulation du procédé de fabrication directe de pièces thermoplastiques par fusion laser de poudre.” Theses. Ecole nationale supérieure d’arts et métiers - ENSAM, Apr. 2013 (cit. on p. 73).
- [Delobelle2012] V. Delobelle. “Contributions à l’étude thermomécanique des alliages à mémoire de forme NiTi et à la réalisation par soudage de matériaux architecturés NiTi.” Thèse de doctorat dirigée par Favier, Denis Matériaux, mécanique, génie civil, électrochimie Grenoble 2012. PhD thesis. 2012 (cit. on p. 78).
- [Do-Sik+2016] S. Do-Sik, B. Gyeong-Yun, S Jin-Seon, S. Gwang-Yong, K. Kee-Poong et L. Ki-Yong. “Effect of layer thickness setting on deposition characteristics in direct energy deposition (DED) process”. In: *Optics & Laser Technology* 86 (déc. 2016), p. 69-78 (cf. p. 20).
- [Doru+2004] S. Doru and R. Ruxanda. “Fundamentals of Solidification.” In: vol. 9. Feb. 2004, pp. 71–92 (cit. on p. 28).
- [Duerig2012] T. Duerig. “Shape Memory Alloys.” In: *Materials for Medical Devices*. ASM International, June 2012 (cit. on pp. 32, 34, 122, 123, 131).
- [El-Bagoury2016] N. El-Bagoury. “Comparative study on microstructure and martensitic transformation of aged Ni-rich NiTi and NiTiCo shape memory alloys”. In: *Metals and Materials International* 22.3 (mai 2016), p. 468-473 (cf. p. 58).
- [Farshidianfar+2016] M. Farshidianfar, A. Khajepour, and A. Gerlich. “Effect of Real-time Cooling Rate on Microstructure in Laser Additive Manufacturing.” In: *Journal of Materials Processing Technology* 231 (Jan. 2016) (cit. on p. 16).
- [Favier+1993] D. Favier, Y. Liu, and P. McCormick. “Three stage transformation behaviour in aged NiTi.” English. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 28 (1993), pp. 669–672 (cit. on p. 50).
- [Formanoir+2015] C. de Formanoir, S. Michotte, O. Rigo, L. Germain, and S. Godet. “Electron beam melted Ti-6Al-4V: Microstructure, texture and mechanical behavior of the as-built and heat-treated material.” In: *Materials Science and Engineering: A* 652 (Dec. 2015) (cit. on p. 112).
- [Frenzel+2007] J. Frenzel, Z. Zhang, Ch. Somsen, K. Neuking, and G. Eggeler. “Influence of carbon on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys.” In: *Acta Materialia* 55.4 (Feb. 2007), pp. 1331–1341 (cit. on p. 17).
- [Frenzel+2010] J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner, and G. Eggeler. “Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys.” In: *Acta Materialia* 58.9 (May 2010), pp. 3444–3458 (cit. on pp. 17, 35, 36, 51, 52, 122, 123, 180).
- [Gaudillière] Gaudillière. URL: <http://dr-gaudilliere-philippe.chirurgiens-dentistes.fr/conseils-pratiques-et-videos-2/ladent/> (cit. on p. 5).

- [Gong+2014] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, and B. Stucker. “Analysis of defect generation in Ti6Al4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes.” In: *Additive Manufacturing* 1-4 (2014). Inaugural Issue, pp. 87–98 (cit. on p. 66).
- [GROUP] THALES GROUP. URL: <https://www.thalesgroup.com/en> (cit. on p. 9).
- [Guénin1996] G. Guénin. *Alliages à mémoire de forme*. Ed. Techniques Ingénieur, 1996 (cit. on p. 31).
- [Guisen+2020] L. Guisen, W. Shujuan, M. Amit, and W. Jian. “Interface-mediated plasticity of nanoscale Al–Al<sub>2</sub>Cu eutectics.” In: *Acta Materialia* 186 (2020), pp. 443–453 (cit. on p. 90).
- [Gunenthiram2018] V. Gunenthiram. “Study of the porosity formation by the additive manufacturing (LBM). Experimental analysis of laser powder bed melt pool interaction.” These. Ecole nationale supérieure d’arts et métiers - ENSAM, July 2018 (cit. on p. 67).
- [György+2003] E. György, A. Pérez del Pino, P. Serra, and J.L. Morenza. “Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen.” In: *Surface and Coatings Technology* 173.2 (2003), pp. 265–270 (cit. on p. 15).
- [Hanlon+1967] J. E. Hanlon, S. R. Butler, and R. J. Wasilewski. “Effect of martensitic transformation on the electrical and magnetic properties of NiTi.” In: *AIME MET SOC TRANS* 239.9 (1967), pp. 1323–1326 (cit. on p. 36).
- [Helbert+2014] G. Helbert, L. Saint-Sulpice, S. Arbab Chirani, L. Dieng, T. Lecompte, S. Calloch, and P. Pilvin. “Experimental characterisation of three-phase NiTi wires under tension.” In: *Mechanics of Materials* 79 (2014), pp. 85–101 (cit. on pp. 134, 148).
- [Hongjie+2013] J. Hongjie, C. Shanshan, K. Changbo, M. Xiao, and Z. Xinpeng. “Fine-Grained Bulk NiTi Shape Memory Alloy Fabricated by Rapid Solidification Process and Its Mechanical Properties and Damping Performance.” In: *Journal of Materials Science & Technology* 29.9 (2013), pp. 855–862 (cit. on pp. 17, 40, 41).
- [Hooper2018] P. A. Hooper. “Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion.” In: *Additive Manufacturing* 22 (2018), pp. 548–559 (cit. on pp. 26, 99, 119).
- [Huang+2003] W. M. Huang and H. K. Lim. “Evolution of energy dissipation and the Young’s modulus in a martensite NiTi shape memory alloy wire upon cyclic loading.” In: *Journal of Materials Science Letters* 22.20 (Oct. 2003), pp. 1399–1400 (cit. on p. 130).
- [Hull1984] C. W. Hull. *US Patent n°4575330A Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*. 1984 (cit. on p. 8).
- [Jannot+2014] Y. Jannot and C. Moyné. *Transferts thermiques. Cours et 55 exercices corrigés*. Apr. 2014, pp. 31–32 (cit. on p. 77).
- [Ji2003] V. Ji. *Contribution à l’analyse par diffraction des rayons X de l’état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes*. Sept. 2003 (cit. on p. 106).
- [Jordan+1995] L. Jordan, M. Chandrasekaran, M. Masse, and G. Bouquet. “Study of the phase transformations in Ni-Ti based shape memory alloys.” In: *Le Journal de Physique IV* 5 (C2 1995), pp. C2–489 (cit. on pp. 33, 34, 120).

- 
- [Jordan+2015] L. Jordan, A. Sultan, and P. Vermaut. “[Microstructural and mechanical characterizations of new Ni-Ti endodontic instruments.](#)” In: *MATEC Web of Conferences* 33 (2015). Ed. by N. Schryvers and J. Van Humbeeck, p. 03005 (cit. on p. 8).
- [Kazemi+2000] R. B. Kazemi, E. Stenman, and L. S. W. Spångberg. “[A comparison of stainless steel and nickel-titanium H-type instruments of identical design: Torsional and bending tests.](#)” In: *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology* 90.4 (2000), pp. 500–506 (cit. on p. 5).
- [Kazybek+2020] K. Kazybek and P. Asma. “[Atomization processes of metal powders for 3D printing.](#)” In: *Materials Today: Proceedings* 26 (2020). 10th International Conference of Materials Processing and Characterization, pp. 1727–1733 (cit. on p. 46).
- [Koutiri+2018] I Koutiri, E. Pessard, P. Peyre, O. Amlou, and T. De Terris. “[Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as built Inconel 625 parts.](#)” In: *Journal of Materials Processing Technology* 255 (2018), pp. 536–546 (cit. on p. 16).
- [Kruth+2004] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts et B. Lauwers. “[Selective laser melting of iron-based powder](#)”. In: *Journal of Materials Processing Technology* 149.1 (juin 2004), p. 616-622 (cf. p. 23, 24).
- [Kurz+1986] W. Kurz and D.J. Fisher. *Fundamentals of solidification*. vol 1. Trans Tech Publications, 1986 (cit. on pp. 17, 26, 27).
- [LAVERNE+2017] F. LAVERNE, F. SEGONDS, and P. DUBOIS. “[Fabrication additive Principes généraux.](#)” In: *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* base documentaire : TIB633DUO.ref. article : bm7017 (2017) (cit. on p. 9).
- [Lavisse+2007] L. Lavisse, J.M. Jouvard, J.P. Gallien, P. Berger, P. Grevey, and P. Naudy. “[The influence of laser power and repetition rate on oxygen and nitrogen insertion into titanium using pulsed Nd:YAG laser irradiation.](#)” In: *Applied Surface Science* 254.4 (2007). Laser synthesis and processing of advanced materials, pp. 916–920 (cit. on p. 15).
- [Le Neindre1998] B. Le Neindre. “[Conductivité thermique des liquides et des gaz.](#)” In: *Techniques de l'ingénieur Équations d'états et constantes thermiques* base documentaire : TIB340DUO.ref. article : k427 (1998). eprint: [basedocumentaire:TIB340DUO](#). (cit. on p. 16).
- [Lebreton2004] C. Lebreton. “[Alliages à mémoire de forme de type nickel titane Fiches matériaux.](#)” In: *Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents* (2004). fre (cit. on p. 130).
- [Lin+2017] R. Lin, H.P. Wang, F. Lu, J. Solomon, and B. E. Carlson. “[Numerical study of keyhole dynamics and keyhole-induced porosity formation in remote laser welding of Al alloys.](#)” In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 108 (2017), pp. 244–256 (cit. on p. 65).
- [Mackenzie+1949] J. K. Mackenzie and R. Shuttleworth. “[A Phenomenological Theory of Sintering.](#)” In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 62.12 (Dec. 1949), pp. 833–852 (cit. on p. 73).

- [Madangopal+1990] K. Madangopal and S. Banerjee. “[The self-accommodating morphology of NiTi shape memory alloy martensite.](#)” In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 24.12 (1990), pp. 2291–2296 (cit. on p. 32).
- [Mahmoudi+2018] M. Mahmoudi, G. Tapia, B. Franco, J. Ma, R. Arroyave, I. Karaman, and A. Elwany. “[On the printability and transformation behavior of nickel-titanium shape memory alloys fabricated using laser powder-bed fusion additive manufacturing.](#)” In: *Journal of Manufacturing Processes* 35 (2018), pp. 672–680 (cit. on p. 58).
- [Maletta+2012] C. Maletta and Franco Furgiuele. “[1D Phenomenological Modeling of Shape Memory and Pseudoelasticity in NiTi Alloys.](#)” In: *Smart Actuation and Sensing Systems*. Ed. by Giovanni Berselli, Rocco Vertechy, and Gabriele Vassura. Rijeka: IntechOpen, 2012. Chap. 5 (cit. on pp. 123, 130, 135).
- [Massalski+1986] J. Massalski and L. Murray. *Binary Alloy Phase diagrams*. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986 (cit. on pp. 36, 167).
- [Meier+2008] H. Meier et Ch. Haberland. “[Experimental studies on selective laser melting of metallic parts](#)”. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 39.9 (sept. 2008), p. 665-670 (cf. p. 17, 67, 69).
- [Michael+2016] A. Michael, Y.N. Zhou, and M.I. Khan. “[Novel method to analyse tensile properties of ultra-fine NiTi wires with a visual extensometer.](#)” In: *Materials Letters* 182 (2016), pp. 177–180 (cit. on pp. 37, 109, 118, 130, 169).
- [Moghaddam+2019] N.S. Moghaddam, S. Saedi, A. Amerinatanzi, A. Hinojos, A. Ramazani, J. Kundin, M. J. Mills, H. Karaca, and M. Elahinia. “[Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment.](#)” In: *Scientific Reports* 9.1 (Jan. 2019), p. 41 (cit. on pp. 69, 109, 112, 135, 148).
- [Molinari2017] L. Molinari. “[L’impression 3D dans une perspective de développement durable.](#)” In: *Techniques de l’ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* base documentaire : TIB633DUO.ref. article : ag6753 (2017). fre. eprint: [basedocumentaire:TIB633DUO](#). (cit. on p. 10).
- [Monneret2004] S. Monneret. “[Microstéréolithographie de pièces céramiques complexes.](#)” In: *Techniques de l’ingénieur* 13 (2004) (cit. on p. 9).
- [Montalvão+2014] D. Montalvão, F. S. Alçada, M. Braz F.and Francisco et S. de Vilaverde-Correia. “[Structural Characterisation and Mechanical FE Analysis of Conventional and M-Wire Ni-Ti Alloys Used in Endodontic Rotary Instruments](#)”. In: *The Scientific World Journal* 2014 (2014), p. 1-8 (cf. p. 6).
- [Morgan+2004] R. Morgan, C. J. Sutcliffe, and W. O’Neill. “[Density analysis of direct metal laser re-melted 316L stainless steel cubic primitives.](#)” In: *Journal of Materials Science* 39.4 (Feb. 2004), pp. 1195–1205 (cit. on p. 67).
- [Mukunda+2016] S. Mukunda, N. Nath, M. A. Herbert, and P. G. Mukunda. “[Effect of low temperature annealing on the wear properties of NITINOL.](#)” In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 114 (Feb. 2016), p. 012119 (cit. on p. 8).

- 
- [Nandy+2021] J. Nandy, S. Sahoo, and H. Sarangi. “Study on shape dependency of Al-alloy nanoparticles during coalescence in direct metal laser sintering: A molecular dynamics approach.” In: *Materials Today: Proceedings* 41 (2021). International Conference on Recent Advances in Mechanical Engineering Research and Development (ICRAMERD-20), pp. 347–351 (cit. on p. 73).
- [Ochin2010] P. Ochin. “La Solidification Rapide : Relation élaboration, microstructure et propriétés d’un alliage.” Habilitation à diriger des recherches. Université Paris-Est, 2010 (cit. on p. 24).
- [Park+2020] J.Y. Park, K. B. Park, J.W. Kang, H. G. Kim, N.M. Hwang, and H.K. Park. “Spheroidization behavior of water-atomized 316 stainless steel powder by inductively-coupled thermal plasma.” In: *Materials Today Communications* 25 (2020), p. 101488 (cit. on p. 46).
- [Pillot2017] S. Pillot. “Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques.” In: *Techniques de l’ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* base documentaire : TIB633DUO.ref. article : bm7900 (2017) (cit. on p. 11).
- [Poggio+2015] C. Poggio, A. Dagna, M. Chiesa, R. Beltrami et S. Bianchi. “Cleaning Effectiveness of Three NiTi Rotary Instruments: A Focus on Biomaterial Properties.” In: *Journal of Functional Biomaterials* 6.1 (16 fév. 2015), p. 66-76 (cf. p. 6, 7).
- [Polmear1989] I. J. Polmear. *Light alloys : metallurgy of the light metals / I.J. Polmear*. English. 2nd ed. Edward Arnold London ; Melbourne, 1989 (cit. on p. 15).
- [Purdy+1961] G.R. Purdy and J. Parr. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. Vol. 221. 1961 (cit. on p. 36).
- [Qian+2005] L. Qian, J. Mei, J. Liang, and X. Wu. “Influence of position and laser power on thermal history and microstructure of direct laser fabricated Ti-6Al-4V samples.” In: *Materials Science and Technology* 21.5 (May 2005), pp. 597–605 (cit. on p. 26).
- [Rai+2007] R. Rai, J. W. Elmer, T. A. Palmer, and T. DebRoy. “Heat transfer and fluid flow during keyhole mode laser welding of tantalum, Ti6Al4V, 304L stainless steel and vanadium.” In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40.18 (Aug. 2007), pp. 5753–5766 (cit. on p. 65).
- [Rappaz+2009] M. Rappaz and J. A. Dantzig. *Solidification*. EPFL Lausanne: EPFL press, 2009 (cit. on p. 27).
- [Reed2006] R. C. Reed. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 2006 (cit. on p. 15).
- [Rigo+2013] O. RIGO et Engel C. « Etat actuel des fabrications additives pour les applications métalliques ». In : *Atelier CNES Toulouse* (nov. 2013) (cf. p. 22).
- [Russ1995] J. C. Russ. *The Image processing handbook*. eng. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1995 (cit. on pp. 47, 48).
- [Saedi+2016] S. Saedi, A. S. Turabi, M. Taheri Andani, C. Haberland, H. Karaca, and M. Elahinia. “The influence of heat treatment on the thermomechanical response of Ni-rich NiTi alloys manufactured by selective laser melting.” In: *Journal of Alloys and Compounds* 677 (Aug. 25, 2016), pp. 204–210 (cit. on pp. 8, 17, 137).

- [Saedi+2017] S. Saedi, A.S. Turabi, M. Taheri Andani, N. S. Moghaddam, M. Elahinia, and H. E. Karaca. “Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys.” In: *Materials Science and Engineering: A* 686 (2017), pp. 1–10 (cit. on pp. 41, 42).
- [Saleh+2015] A. M. Saleh, P. Vakili Gilani, S. Tavanafar, and E. Schäfer. “Shaping Ability of 4 Different Single-file Systems in Simulated S-shaped Canals.” In: *Journal of Endodontics* 41.4 (Apr. 2015), pp. 548–552 (cit. on p. 6).
- [Schüllli+2010] T. U. Schüllli, R. Daudin, G. Renaud, A. Vaysset, O. Geaymond, and A. Pasturel. “Substrate-enhanced supercooling in AuSi eutectic droplets.” In: *Nature* 464.7292 (Apr. 22, 2010), pp. 1174–1177 (cit. on p. 26).
- [Shaw2000] J. A. Shaw. “Simulations of localized thermo-mechanical behavior in a NiTi shape memory alloy.” In: *International Journal of Plasticity* 16.5 (2000), pp. 541–562 (cit. on pp. 130, 137, 139).
- [Sinan+2010] A. A. Sinan, S. E. Thiémélé-Yacé, E. Abouattier-Mansilla, K. Vallaeyss, and F. Diemer. “Etude de l’effet de l’électropolissage sur la résistance en rupture en fatigue cyclique et sur l’état de surface d’instruments endodontiques.” In: *Tropical Dental Journal* 33.129 (2010), p. 23 (cit. on p. 7).
- [Šittner+2014] P. Šittner, L. Heller, J. Pilch, C. Curfs, T. Alonso, and D.s Favier. “Young’s Modulus of Austenite and Martensite Phases in Superelastic NiTi Wires.” In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 23.7 (July 2014), pp. 2303–2314 (cit. on pp. 37, 109, 118, 130, 169).
- [Šittner+2020] P. Šittner, O. Molnárová, Kadeřávek; L., A. Tyc, and L. Heller. “Deformation twinning in martensite affecting functional behavior of NiTi shape memory alloys.” In: *Materialia* 9 (2020), p. 100506 (cit. on p. 150).
- [SLMsolutions] SLMsolutions. URL: <https://slm-solutions.com/machines> (cit. on pp. 18, 22).
- [Souchier1998] C. Souchier. “Analyse d images.” In: *Techniques de l ingénieur Techniques d analyse par imagerie* base documentaire : TIB387DUO.ref. article : p855 (1998) (cit. on p. 48).
- [Tea2015] J. Tea. “Evaluation de la coulabilité des poudres – comparaison de méthodes de mesure.” PhD thesis. 2015 (cit. on p. 17).
- [Thompson+2015] S. M. Thompson, L. Bian, N. Shamsaei, and A. Yadollahi. “An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics.” In: *Additive Manufacturing* 8 (Oct. 2015), pp. 36–62 (cit. on p. 21).
- [Tolochko+2000] N. K. Tolochko, Y. V. Khlopkov, S. E. Mozzharov, M. B. Ignatiev, T. Laoui, and V. I. Titov. “Absorptance of powder materials suitable for laser sintering.” In: *Rapid Prototyping Journal* 6.3 (2000), pp. 155–161 (cit. on pp. 29, 52).
- [UMaine2019] UMaine. *3Dirigo: The World’s Largest 3D Printed Boat*. 2019. URL: <https://composites.umaine.edu/> (cit. on p. 18).
- [Walia+1988] H. Walia, W. A. Brantley, and H. Gerstein. “An initial investigation of the bending and torsional properties of nitinol root canal files.” In: *Journal of Endodontics* 14.7 (Jan. 1, 1988), pp. 346–351 (cit. on p. 6).

- 
- [Walker+2016] J. M. Walker, C. Haberland, M. Taheri Andani, H. E. Karaca, D. Dean et M. Elahinia. “[Process development and characterization of additively manufactured nickel-titanium shape memory parts](#)”. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 27.19 (1<sup>er</sup> nov. 2016), p. 2653-2660 (cf. p. 17, 69, 71, 73, 156).
- [Wasilewski+1967] R. J. Wasilewski, S. R. Butler, and J. E. Hanlon. “[On the Martensitic Transformation in TiNi](#).” In: *Metal Science Journal* 1.1 (1967), pp. 104–110 (cit. on p. 36).
- [Wasilewski+1971] R. J. Wasilewski, S. R. Butler, J. E. Hanlon, and D. Worden. “[Homogeneity range and the martensitic transformation in TiNi](#).” In: *Metallurgical Transactions* 2.1 (1971), pp. 229–238 (cit. on pp. 90, 168).
- [Yadroitsev+2007] I Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov. “[Parametric analysis of the selective laser melting process](#).” In: *Applied Surface Science* 253.19 (2007). Photon-Assisted Synthesis and Processing of Functional Materials, pp. 8064–8069 (cit. on pp. 66, 186).
- [Yadroitsev+2010] I Yadroitsev, A. Gusarov, I. Yadroitsava, and I. Smurov. “[Single track formation in selective laser melting of metal powders](#).” In: *Journal of Materials Processing Technology* 210.12 (2010), pp. 1624–1631 (cit. on p. 66).
- [Yang+2019a] Y. Yang, J.B. Zhan, B. Li, J.X. Lin, J.J. Gao, Z.Q. Zhang, L. Ren, P. Castany, and T Gloriant. “[Laser beam energy dependence of martensitic transformation in SLM fabricated NiTi shape memory alloy](#).” In: *Materialia* 6 (2019) (cit. on p. 17).
- [Yang+2019b] Y. Yang, J.B. Zhan, Z.Z. Sun, H.L. Wang, J.X. Lin, Y.J. Liu, and L.C. Zhang. “[Evolution of functional properties realized by increasing laser scanning speed for the selective laser melting fabricated NiTi alloy](#).” In: *Journal of Alloys and Compounds* 804 (2019), pp. 220–229 (cit. on p. 16).
- [Young2016] D. J. Young. *High temperature oxidation and corrosion of metals*. eng. 2nd edition. Amsterdam Boston Heidelberg London: Elsevier, 2016 (cit. on p. 15).
- [Zanotti+2010] C. Zanotti, P. Giuliani, P. Bassani, P. Zhang, and A. Chrysanthou. “[Comparison between the thermal properties of fully dense and porous NiTi SMAs](#).” In: *Intermetallics* 18.1 (2010), pp. 14–21 (cit. on p. 78).
- [Zhang2013] Z. Zhang. “Fusion sélective par laser - influence de l’atmosphère et réalisation d’alliage in situ.” PhD thesis. Université de technologie de Belfort-Montb , 2013 (cit. on p. 16).
- [Zhaorui+2018] Y. Zhaorui, L. Weiwei, T. Zijue, L. Xuyang, Z. Nan, M Li, and H. Zhang. “[Review on thermal analysis in laser-based additive manufacturing](#).” In: *Optics & Laser Technology* 106 (2018), pp. 427–441 (cit. on pp. 99, 119).
- [Zinelis+2007] S. Zinelis, M. Darabara, T. Takase, K. Ogane et G. D. Papadimitriou. “[The effect of thermal treatment on the resistance of nickel-titanium rotary files in cyclic fatigue](#)”. In: *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology, and Endodontology* 103.6 (juin 2007), p. 843-847 (cf. p. 8).



## Résumé

### Rôle du procédé SLM sur la microstructure, la santé métallurgique et les propriétés de superélasticité de l'alliage NiTi

Depuis les années 90, les outils endodontiques utilisés par les dentistes ont évolué de l'acier vers le NiTi pour exploiter les propriétés superélastiques de cet alliage à mémoire de forme. Ces outils très fins sont rapidement endommagés et mis hors d'usage par des sollicitations cycliques complexes (fatigue en traction/compression, torsion, usure, etc.). Actuellement, ces outils sont fabriqués par usinage de fils tréfilés (diamètre 0.1 à 2 mm) provoquant un grand nombre de rebuts et limitant la liberté sur les géométries fabriquées. Le procédé de fusion laser (SLM) sur lit de poudre métallique est un procédé avancé permettant de réaliser des géométries complexes aux dimensions micrométriques et pourrait convenir à la fabrication de tels outils, en apportant plus de liberté dans leur conception. Cette thèse s'attache à comprendre les relations entre les paramètres du procédé SLM, la microstructure et les propriétés mécaniques du NiTi-SLM à l'état brut de fabrication, afin d'identifier des paramètres de fabrication optimaux. Un intervalle de fusion dit "acceptable", décrit par des termes d'énergies volumiques, a été identifié à l'aide d'analyses détaillées de la taille des grains, des profondeurs des micro-bains de fusion et du taux de

porosité dans le matériau. Une approche analytique considérant la conduction thermique de la chaleur a été utilisée pour estimer la profondeur de ces bains et prédire les paramètres optimaux de fusion. L'influence des paramètres de fabrication sur les phases, les transformations de phases et les précipitations présentes dans le matériau a aussi été étudiée. Elle a mis en évidence 6 structures cristallographiques principales :  $\text{NiTi}_{B2}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti} > \text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{NiTi}_{B19'}$ ,  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  et  $\text{NiTi}_2$ . L'élargissement important des pics en DRX et DSC a été expliqué par la présence d'oxydes associés à ces 6 phases, à la génération de distorsions/contraintes thermomécaniques lors de la fabrication et à une distribution de composition chimique sur l'ensemble du matériau. La vitesse de balayage laser a révélé qu'elle génère une forte distorsion sur les paramètres de maille. Enfin, les propriétés mécaniques en traction cyclique des échantillons NiTi-SLM se sont révélées très inférieures à celles des NiTi-tréfilés. En effet, la microstructure NiTi-SLM engendre un faible taux d'amortissement et un fort endommagement plastique par des microbandes de cisaillement à travers l'échantillon et menant à une rupture mixte fragile-ductile.

MOTS-CLÉS : SLM, NiTi, Alliage à mémoire de forme, Superélasticité, Solidification, Métallurgie

---

## Abstract

### Impact of SLM process on microstructure, metallurgical health and superelastic properties of NiTi alloy

Since the 1990s, endodontic tools used by dentists have evolved from steel to NiTi to exploit the superelastic properties of this shape memory alloy. These very thin tools are quickly damaged and out of order by complex cyclic stresses (tensile/compression fatigue, torsion, wear, etc.). Currently, these tools are manufactured by machining drawn wires (diameter 0.1 to 2 mm) causing a large number of rejects and limiting the freedom on the manufactured geometries. Selective laser melting process (SLM) on a metal powder bed is an advanced process allowing the fabrication of complex geometries with micrometric dimensions and could be suitable to manufacture such tools, by bringing more liberty in their design. This thesis will focus on understanding the relationships between SLM process parameters, microstructure and mechanical properties of as-cast NiTi-SLM sample, in order to identify optimal manufacturing parameters. An "acceptable" melting range, described by volume energy density, was identified using detailed analyses of grain size, microbath depths and porosity rate in the material. An

analytical approach considering thermal conduction of heat is used to estimate the depth of these baths and predict the optimal melting parameters. The influence of the manufacturing parameters on the phases, phase transformations and precipitations present in the material is also studied. It reveals 6 main crystallographic structures:  $\text{NiTi}_{B2}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ti} > \text{Ni}_4\text{Ti}_3$ ,  $\text{NiTi}_{B19'}$ ,  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTi}_2$ . The significant peak broadening in XRD and DSC is explained by the presence of oxides associated with these 6 phases, the generation of thermomechanical distortions/stresses during fabrication, and a chemical composition distribution throughout the material. The laser scanning speed has revealed that it generates a strong distortion on the mesh parameters. Finally, the cyclic tensile mechanical properties of the NiTi-SLM samples are found to be much lower than those of the NiTi-drawn samples. Indeed, the NiTi-SLM microstructure generates a low damping rate and a strong plastic damage by micro shear bands through the sample and leading to a mixed brittle-ductile failure.

KEYWORDS: SLM, NiTi, Shape memory alloy, Superelasticity, Solidification, Metallurgy