



**HAL**  
open science

# Relations microstructure-propriétés mécaniques-procédés dans des pièces en alliages à base d'aluminium élaborées par fabrication additive.

Gregory Rose

► **To cite this version:**

Gregory Rose. Relations microstructure-propriétés mécaniques-procédés dans des pièces en alliages à base d'aluminium élaborées par fabrication additive.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMR048 . tel-03901844

**HAL Id: tel-03901844**

**<https://theses.hal.science/tel-03901844v1>**

Submitted on 15 Dec 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.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité SCIENCES DES MATERIAUX

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

**Relations microstructure-propriétés mécaniques-procédés dans des pièces en alliages à base d'aluminium élaborées par fabrication additive.**

Présentée et soutenue par  
**GREGORY ROSE**

**Thèse soutenue le 07/10/2022  
devant le jury composé de**

M. JEAN-PHILIPPE COUZINE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL	Rapporteur du jury
MME MYRIAM DUMONT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, ENSAM (Lille)	Rapporteur du jury
M. ERIC BAUSTERT	,	Membre du jury
M. GUILHEM MARTIN	MAITRE DE CONFERENCES HDR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Membre du jury
MME ISABELLE MOUTON	INGENIEUR, Commissariat à l'Energie Atomique	Membre du jury
M. BENOIT VIEILLE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Institut National des Sciences Appliquées Rouen Normandie	Membre du jury
M. WILLIAMS LEFEBVRE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par WILLIAMS LEFEBVRE (GROUPE DE PHYSIQUE DES MATERIAUX)**





# Sommaire général

<b>Chapitre I. Étude bibliographique</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Introduction</b> _____	<b>12</b>
<b>2. La Fabrication Additive (FA)</b> _____	<b>13</b>
2.1- Avantages _____	13
2.2- Limites _____	14
<b>3. Fabrication additive métallique</b> _____	<b>16</b>
3.1- Défauts lors de l'élaboration d'alliage d'aluminium en LPBF _____	18
<b>4. Alliages d'aluminium en fabrication additive</b> _____	<b>24</b>
4.1- Quelles familles d'alliages ? _____	24
4.2- Alliages AS7 et AS10 _____	25
4.3- Limites des alliages Al-Si _____	42
<b>5. Vers de nouveaux alliages d'aluminium adaptés à la FA</b> _____	<b>43</b>
5.1- Alliages haute température avec du Zr et/ou Sc _____	43
<b>6. Challenge de l'alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ti-Zr en LPBF</b> _____	<b>49</b>
6.1- Alliage de la série 2xxx en fonderie _____	49
<b>7. Conclusion et démarche de la thèse</b> _____	<b>55</b>
<b>8. Bibliographie</b> _____	<b>57</b>
<b>Chapitre II. Matériels et méthodes</b> .....	<b>68</b>
<b>1. Introduction</b> _____	<b>70</b>
<b>2. Présentation de l'entreprise et des missions réalisées</b> _____	<b>71</b>
<b>3. Fabrication des échantillons</b> _____	<b>72</b>
3.1- Fusion laser sur lit de poudre (LPBF) _____	72
3.2- Composition des matériaux _____	75
3.3- Optimisation des paramètres _____	77

<b>4. Traitements thermiques</b>	<b>79</b>
<b>5. Préparations des échantillons et analyses mécaniques</b>	<b>80</b>
<b>6. Simulation Thermo Calc</b>	<b>81</b>
<b>7. Observation de la microstructure par microscopie</b>	<b>82</b>
7.1- Microscope électronique à balayage (MEB)	82
7.2- Microscope électronique à transmission	85
<b>8. Sonde atomique tomographique</b>	<b>89</b>
8.1- Principe de fonctionnement	89
8.2- Reconstruction du volume 3D	92
8.3- Artéfacts de mesure	93
8.4- Caractérisation des précipités	96
<b>9. Conclusion</b>	<b>102</b>
<b>10. Bibliographie</b>	<b>103</b>
<b>11. Annexe</b>	<b>105</b>
 <b>Chapitre III. Évolutions microstructurales dans le système Al-Si élaboré par LPBF 106</b>	
<b>1. Introduction</b>	<b>107</b>
<b>2. Gradients microstructuraux nanométriques générés par le procédé de fusion laser sur lit de poudre</b>	<b>107</b>
2.1- Structure hors équilibre dans la zone eutectique et durcissement par écrouissage	108
2.2- Quantification des amas dans la solution solide sursaturée	110
<b>3. Influence des traitements thermiques T5 et T6 sur la microstructure</b>	<b>113</b>
3.1- Impact sur la microdureté	113
3.2- Formation de nanoprecipités	116
<b>4. Discussion</b>	<b>121</b>
4.1- Microstructure brute de fabrication d'un alliage AlSi10Mg à l'échelle nanométrique	121
4.2- Effet des traitements thermiques sur un alliage AlSi7Mg0,6	124

5. Conclusion	133
6. Bibliographie	135
<b>Chapitre IV. Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle.....138</b>	
1. Introduction	139
2. Impact du procédé LPBF sur la microstructure à différentes échelles	140
3. Traitement thermique et propriétés mécaniques d'un alliage Al-Cu-Mg-Ag-Mn-Zr-Ti à haute teneur en solutés	148
3.1- Intérêt de la mise en solution	148
3.2- Vieillissement après mise en solution (Type T6)	157
3.3- Vieillissement direct (type T5)	165
4. Discussion	169
4.1- Conception d'une microstructure complexe (région fine et région grossière)	170
4.2- Microstructure équiaxe	171
4.3- Effet des traitements thermiques	172
5. Conclusions	176
6. Bibliographie	178
<b>Chapitre V. Conclusions générales et perspectives .....184</b>	



## Introduction générale

La fabrication additive est une méthode d'élaboration basée sur l'empilement successif de matière. Depuis quelques années, cette technique intéresse de plus en plus d'industries pour la réalisation de pièces. Elle se positionne comme une véritable alternative aux méthodes traditionnelles. La fabrication additive regroupe plusieurs familles de procédés pour les matériaux métalliques et les polymères. Parmi eux, la fusion laser sur lit de poudre (LPBF) repousse constamment les limites pour la mise en forme de pièces très complexes. Le procédé LPBF constitue un enjeu important, entre autres, pour les secteurs aéronautique et aérospatial car il réduit les temps de développement et de production tout en minimisant la quantité de matière première utilisée. Dans un objectif de diminution de l'impact environnemental, les entreprises se tournent vers cette technologie pour alléger leur structure tout en améliorant leur rendement énergétique. Ce procédé offre la possibilité de mettre en forme des structures allégées complexes qui sont irréalisables par d'autres méthodes d'élaboration.

Les limites de conception obligent parfois les ingénieurs à s'orienter vers de nouveaux matériaux. Parmi eux, les alliages d'aluminium présentent un fort intérêt pour le LPBF. Peu coûteux et très léger, ils ont toutes les qualités pour être utilisés dans des applications critiques. Cependant, les alliages d'aluminium destinés aux pièces de structures comme le 7075, largement utilisé dans l'aéronautique, présentent de grandes difficultés de mise en forme par ce procédé de fabrication additive. La mise en place de nouvelles compositions d'alliages permet de surmonter ses verrous technologiques tout en exploitant le potentiel du LPBF en termes de microstructures.

Actuellement, les alliages Al-Si (AlSi7Mg0,6 et AlSi10Mg) sont les plus répandus et les mieux maîtrisés en LPBF. Ils permettent la production de pièces denses avec des propriétés mécaniques améliorées par rapport à la fonderie. C'est le premier alliage d'aluminium en LPBF utilisé pour la fabrication de pièces de vol certifiées dans le secteur aérospatial. Pour un usage plus large, la palette de matériaux disponibles doit évoluer. De plus en plus d'industries spécialisées dans l'élaboration de matériaux orientent leurs stratégies sur la conception d'alliages d'aluminium dit à haute résistance mécanique (limite élastique de l'ordre de 500 MPa). Ces matériaux généralement « non soudables » sont très sensibles à la fissuration à chaud. L'introduction d'éléments germinateurs pour les grains d'aluminium a été une vraie révolution pour leurs mises en forme par LPBF. Les champs de développement se sont décuplés avec notamment la création de multiples alliages d'aluminium pour diverses applications (haute conductivité, tenue mécanique à froid et à chaud, bonne ductilité). Néanmoins, certains verrous technologiques doivent être encore levés pour la confection de petites séries de pièces à forte valeur ajoutée. Leurs utilisations quotidiennes dans

l'aéronautique ou l'aérospatial sont conditionnées par une connaissance accrue des microstructures au cours de la vie des pièces. La montée en maturité des nouveaux alliages d'aluminium passe par une caractérisation ultrafine des phénomènes associés au procédé LPBF ainsi qu'aux différents post-traitements intervenant dans le cycle de fabrication.

Ces travaux sont le fruit d'une collaboration articulée autour d'une thèse CIFRE entre le GPM (Groupe de Physique des Matériaux) et la société MMB VOLUM-e au sein de laquelle j'ai réalisé la fabrication et le suivi des échantillons. MMB VOLUM-e est spécialisée, depuis 2004, dans la fabrication additive métallique de pièces complexes uniques ou de petites séries qualifiées dans le domaine du spatial notamment. A travers ces différents partenariats (Constellium, Aubert&Duval, Safran, Ariane Group...), MMB VOLUM-e est à la pointe du développement des derniers systèmes de fabrication et de matériaux. La société possède une forte compétence pour la fabrication de pièces complexes en titane, inconel et en aluminium. L'exigence du secteur aérospatial impose des étapes longues de qualification de ces machines et de pièces critiques en étudiant les moindres aspects de la matière (poudre, matière fusionné, tenue mécanique...). Dans cette optique, la compréhension des microstructures est une étape cruciale, face à la demande croissante de nouveaux matériaux pour des applications de plus en plus exigeantes ; les étapes de développement pouvant être longues et coûteuses. L'étude réalisée dans cette thèse permettra de consolider les connaissances de l'entreprise sur les alliages Al-Si, mais aussi de définir les premiers contours des applications futures et les limites des nouveaux alliages d'aluminium pour le LPBF.

Du point de vue des applications, se posent les questions de l'optimisation des propriétés mécaniques à l'issue de l'élaboration et après d'éventuels traitements thermiques. Le sujet de la fiabilité des pièces en fonctionnement se pose légitimement en raison de la localisation de contraintes internes ou de défauts, qui peuvent être des zones de rupture en service. Le but de ses travaux est de comprendre l'impact du procédé LPBF sur les microstructures obtenues. Ce procédé fait émerger « une nouvelle métallurgie » parfois non compatible avec les traitements thermiques standards. Le suivi des microstructures au cours des différentes étapes de post-traitement nous permettra d'adapter celles-ci pour tirer pleinement profit des bénéfices de la fabrication additive. Les analyses se concentreront principalement sur l'évolution des phases de l'échelle microscopique à l'échelle atomique. Les microstructures révélées seront mises en perspective avec les prédictions des équilibres thermodynamiques déduites de l'utilisation du logiciel ThermoCalc. Les propriétés mécaniques seront évaluées à travers les tests de dureté et quelques tests de tractions.

Dans le premier chapitre, une large vision de la fabrication additive, plus précisément de la fusion laser sur lit de poudre, sera présentée. Une synthèse de la microstructure des alliages Al-Si sera détaillée avec une attention particulière sur l'impact des différents traitements thermiques réalisés. Puis nous présenterons

les difficultés liées à la fabrication des alliages d'aluminium à haute résistance mécanique ainsi que les modifications apportées pour faciliter leurs mises en forme.

Dans le deuxième chapitre, l'ensemble des moyens de caractérisation et de fabrication des échantillons seront détaillés. Notre démarche de traitements des données de sonde atomique tomographique sera également présentée.

Dans le troisième chapitre, les caractéristiques microstructurales à l'échelle nanométrique des alliages Al-Si (AlSi7Mg0,6 et AlSi10Mg) seront exposées. À l'état brut, l'aspect hors équilibre des phases solidifiées est investigué. L'impact des traitements thermiques sera étudié au travers de l'analyse des cinétiques de durcissement couplée au suivi de la précipitation fine.

Dans le quatrième et dernier chapitre, un alliage en développement issu de la fonderie spécialement modifié pour la fabrication additive nommé « Al2139 Additive Manufacturing » sera caractérisé. Une analyse fine de la microstructure créée par le procédé LPBF sera exposée. Une expertise approfondie à très fine échelle permettra de comprendre pourquoi ce matériau est plus adapté au LPBF et quels sont les traitements thermiques les plus adéquats pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques.



# Chapitre I.

## Étude bibliographique

---

<b>1. Introduction</b>	<b>12</b>
<b>2. La Fabrication Additive (FA)</b>	<b>13</b>
2.1- Avantages	13
2.2- Limites	14
<b>3. Fabrication additive métallique</b>	<b>16</b>
3.1- Défauts lors de l'élaboration d'alliage d'aluminium en LPBF	18
3.1.1- Porosités	18
3.1.2- Fissuration	20
3.1.3- Anisotropie	23
3.1.4- Évaporation des éléments (Mg...)	23
<b>4. Alliages d'aluminium en fabrication additive</b>	<b>24</b>
4.1- Quelles familles d'alliages ?	24
4.1.1- Critères d'application intrinsèque au procédé LPBF	24
4.1.2- Séries 6xxx	25
4.2- Alliages AS7 et AS10	25
4.2.1- Impact du procédé sur la microstructure	26
4.2.2- Impact des traitements thermiques sur la microstructure	31
4.2.3- Évolution des propriétés mécaniques après traitement thermique	39
4.3- Limites des alliages Al-Si	42
<b>5. Vers de nouveaux alliages d'aluminium adaptés à la FA</b>	<b>43</b>

## Étude bibliographique

5.1- Alliages haute température avec du Zr et/ou Sc _____	43
<b>6. Challenge de l'alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ti-Zr en LPBF _____</b>	<b>49</b>
6.1- Alliage de la série 2xxx en fonderie _____	49
6.1.1- Précipitation dans les alliages AlCuMgAg.....	49
6.1.2- Alliage 2xxx fabriqué par LPBF avec du Zr .....	51
<b>7. Conclusion et démarche de la thèse _____</b>	<b>55</b>
<b>8. Bibliographie _____</b>	<b>57</b>

## 1. Introduction

Cette première partie a pour objectif de présenter la fabrication additive et ses enjeux en mettant l'accent sur les alliages d'aluminium élaborés au moyen du procédé de fusion laser sur lit de poudre (LPBF). Les difficultés majeures de fabrication observées représentent des freins importants pour leur utilisation dans certains domaines. Une connaissance et une compréhension accrues des différents paramètres à prendre en compte sont importantes pour expliquer les microstructures. Dans ce chapitre, deux familles d'alliages d'aluminium seront abordées : les Al-Si, qui sont bien connus et faciles à mettre en forme et les matériaux à haute résistance mécanique, qui sont extrêmement sensibles à la fissuration. Pour chaque famille, nous essayerons de définir l'impact du procédé sur les microstructures et leurs évolutions pendant les traitements thermiques. Une attention particulière sera portée sur l'architecture nanométrique des matériaux influençant leurs résistances mécaniques afin d'obtenir une base solide pour nos travaux.

### 2.La Fabrication Additive (FA)

La fabrication additive (FA) permet de concevoir une pièce par ajout successif de couches de matières, contrairement aux méthodes de soustraction de matière. Ces pièces sont fabriquées à partir de modèles 3D conçus grâce à différents logiciels de conception assistée par ordinateur (CAO). La majorité des modèles 3D nécessite un fichier au format .stl (pour stéréolithographie) ou .amf (pour Additive manufacturing layer) pour l'impression. Ces fichiers sont par la suite transférés sur un modèleur CAO qui décompose le modèle 3D en multiples tranches avant d'être envoyé en machine. La modélisation tient par conséquent un rôle important dans la chaîne de production. Le fichier 3D demeure l'élément majeur dans le système de fabrication additive.

Ce procédé est utilisé depuis les années 80 notamment pour la conception de moules et de prototypes. Depuis la mise en place du premier brevet en 1984, le marché du prototypage rapide par fabrication additive a fait un bond en passant de 200 millions de dollars en 1994 à près de 700 millions de dollars en 2002 [1]. Aujourd'hui, ce procédé ne concerne plus uniquement le prototypage, mais aussi la production de pièces fonctionnelles dans divers domaines avec une utilisation plus ou moins critique. Selon le cabinet d'études américain SmarTech publishing, le marché mondial de la fabrication additive représentait 9,3 milliards de dollars en 2018 avec une estimation à 41 milliards à l'horizon 2030 [2]. Cela est représentatif de l'importante évolution de cette technologie avec une innovation constante des machines, des logiciels et des équipements liés.

Derrière l'Allemagne, les États-Unis et la Chine, la France est le quatrième acteur mondial en ce qui concerne les revenus pour la fabrication additive selon SmarTech Analysis [3]. Avec 489 millions d'euros de chiffres d'affaires en 2019, on voit bien l'intérêt grandissant de cette technologie pour les entreprises françaises. Selon Ultimaker [4], 87 % du marché est consacré aux matériaux plastiques qui représentent un tremplin très avantageux pour remplacer les métaux. Cependant, la fabrication additive est toujours utilisée majoritairement pour le prototypage, mais l'intégration de pièces finies est en pleine progression grâce à l'évolution des matériaux et des technologies (de 17% en 2017 à 48% en 2019).

#### 2.1-Avantages

L'un des principaux avantages de ce nouveau procédé est la liberté de conception grâce à la réduction de multiples étapes de fabrication comme l'assemblage limitant parfois fortement les possibilités de création. Ces approches de conception étaient inimaginables avec les méthodes de fabrication conventionnelles. De plus, l'optimisation topologique donne l'occasion d'améliorer le design des pièces tout en conservant la matière où les contraintes sont subies pour garder sa résistance. Pour les plus complexes,

## Étude bibliographique

cette liberté de conception permet aussi de limiter les défauts grâce à une diminution des étapes de fabrication.

La disparition des étapes d'assemblage a permis aux designers et ingénieurs de penser autrement la création des structures, mais aussi des mécanismes à l'intérieur de certaines pièces. Il est maintenant possible d'intégrer par exemple des structures en treillis à l'intérieur des échangeurs thermiques pour optimiser les performances [5]. Ainsi, bien au-delà de l'aspect conception, la fabrication additive repousse les limites des technologies existantes et permet de lever de nouveaux verrous technologiques. De plus, la diminution des étapes d'assemblage permet un gain de temps considérable, mais aussi facilite la réalisation des pièces finales. Il est même aussi possible de fabriquer d'un bloc une pièce avec différents matériaux. On peut aussi obtenir des matériaux fonctionnels à gradient de propriétés (ou Functionally Graded Material – FGM)[6].

En effet, la fabrication additive par méthodes directes (PBF et DED) a pour avantage de ne nécessiter aucun outillage supplémentaire contrairement aux procédés conventionnels tels que la fonderie qui requiert la conception de moules pour la confection des pièces. L'absence de ces étapes permet un gain de temps important et une élimination des coûts supplémentaires. Cependant, dans les domaines les plus exigeants (aéronautique, aérospatial,), les étapes de post-traitement nécessitent l'utilisation d'outillage comme l'usinage pour rectifier des côtes où la tolérance est extrêmement faible.

Ce processus est considéré comme économique dans de nombreux domaines. Par exemple, le temps d'usinage a largement dans les secteurs à haute valeur ajoutée (aéronautique, aérospatial...). Cela se traduit par : i) un recyclage facile de la poudre non fondue ; ii) une réduction du volume de matière première nécessaire (dépendant du procédé). Ce dernier avantage est caractérisé en aéronautique par le ratio « buy to fly » qui est le rapport de la quantité de matière nécessaire à la fabrication d'une pièce par la quantité de matière effective de la pièce. Avec les méthodes actuelles, ce ratio est estimé entre 15 et 20%, mais avec la fabrication additive dans certaines conditions on peut obtenir un ratio proche de 80% [7].

### 2.2-Limites

Bien que la fabrication additive soit une technologie en plein développement, certains procédés FA n'ont pas encore atteint un niveau de maturité suffisant. Les limites sont repoussées d'année en année grâce à la recherche mais de nombreux freins demeurent. Que ce soit pour la fabrication additive plastique ou métallique, le coût des machines et le choix des matériaux restent des facteurs limitants. Cela impacte significativement le coût de fabrication. Dans le secteur aéronautique par exemple, le coût des machines

## Étude bibliographique

peut représenter 40 à 70 % du prix final de la pièce hors post-traitement [8]. Avec une productivité assez faible, la fabrication additive semble plus adaptée aux exigences du prototypage, des petites et moyennes séries. Cependant dans une démarche d'innovation de nombreuses entreprises et plateformes de recherches travaillent actuellement sur la mise en œuvre de chaînes de fabrication de grandes séries avec l'impression 3D. En France, par exemple, la société Chanel s'est associée avec une entreprise pour fabriquer une brosse de mascara à grande échelle grâce à la fabrication additive, avec plus d'un million de pièces fabriquées par mois. Pendant la crise sanitaire du Covid-19, de nombreuses entreprises, ont mis à disposition leurs machines pour fabriquer des équipements de protection à destination des soignants ou des pièces de respirateurs à grande échelle pour aider les hôpitaux [9].

De plus, le choix des matériaux est assez limité pour la fabrication contrairement aux procédés conventionnels mais de nombreux fabricants de matière se tournent actuellement vers la fabrication additive en optimisant au maximum la composition et les méthodes d'élaboration des poudres pour tirer profit de ce procédé. Néanmoins, le coût de ces matériaux reste en moyenne dix fois plus cher que les matériaux traditionnels, voire davantage pour certains polymères. C'est pour cela que le gain de productivité est essentiel pour un amortissement plus conséquent des coûts de fabrication. D'autre part, la maîtrise des propriétés mécaniques de ces matériaux est faible avec un recul technologique limité. Dans la fabrication additive métallique, bien que les propriétés mécaniques statiques soient souvent égales ou supérieures à ceux de fonderie, le manque de connaissance sur les matériaux notamment dans le comportement en fatigue est un frein pour certaines utilisations. L'appui de la simulation ou de l'intelligence artificielle peut être une solution pour repousser ce frein technologique sachant que ces essais mécaniques sont longs et coûteux.

En outre, l'évolution du secteur demande également une maîtrise des nouveaux logiciels permettant d'obtenir le meilleur de la fabrication additive comme l'optimisation topologique. Tous ses nouveaux outils sont en pleine expansion et nécessitent une maîtrise accrue pour les secteurs les plus pointus. L'ajout de nouvelles formes telles que les structures en treillis repoussent constamment les limites des logiciels. L'intégration de la simulation est de plus en plus importante dans les entreprises. Avec des structures de plus en plus fines, la création de défauts spécifiques, les fabricants doivent être capables de prédire les phénomènes engendrés par le procédé pour améliorer la qualité de leurs pièces. De la prédiction des propriétés des matériaux aux distorsions après fabrication [10] [11], les recherches ne cessent de progresser dans ce domaine.

Avec comme objectif d'élargir la capacité de production à grande échelle de la fabrication additive, l'intégration du processus dans une chaîne industrielle est encore un verrou technologique. Cependant, dans de nombreux domaines, cette technologie a déjà intégré les chaînes de production industrielle comme dans le textile pour la fabrication de semelle de chaussures [12]. Dans le secteur de l'automobile, la société HP

## Étude bibliographique

mène plusieurs projets avec des constructeurs pour intégrer la fabrication additive dans leurs chaînes de fabrication [13].

### 3.Fabrication additive métallique

Aujourd’hui, bien que la fabrication additive ait débuté avec les polymères, l’application de ce procédé aux matériaux métalliques est en plein essor. Ce marché représentait environ 950 millions de dollars en 2016 [14] . Bien que le procédé de fusion sur lit de poudre (LPBF pour laser powder bed fusion) reste le plus utilisé, de nombreuses technologies émergent. Les différentes technologies sont classées par famille. Ils utilisent des lasers, des faisceaux d’électrons ou des arcs-fils (voir Tableau I-1).

Nous avons mentionné qu’il existe un grand choix de procédés de fabrication additive métallique avec une maturité technologique plus ou moins avancée. Cependant, cela ouvre aussi la porte à la combinaison de procédés qui commence à être testée dans diverses industries. La combinaison du procédé LPBF et DED a été réalisée par les sociétés VOLUM-e et IREPA LASER sur grande pièce de Nickel en alliant précision, cavité interne et productivité. Par la suite, je présenterai le procédé de fusion laser sur lit de poudre (LPBF) ainsi que les paramètres que nous avons utilisés pour fabriquer nos échantillons dans le chapitre 2 « Matériels et méthodes ».

Catégories	Différentes technologies	Avantages	Inconvénients
<b>Fusion sur lit de poudre (PBF)</b>	<b>SLM/SLS</b> : Selective Laser Melting/Sintering	États de surface Géométries complexes	Multimatériaux Traitements thermiques Support de fabrication
	<b>EBM</b> : Electron Beam Melting	Peu de contraintes résiduelles Fabrication sous vide Peu/pas de support	Limite de taille Coût machine
<b>Dépôt de matière sous flux d'énergie concentré (DED)</b>	<b>CLAD</b> : Construction Laser Additive Direct	Contrôle de la composition Multimatériaux Pièces de grandes tailles Réparations de pièces	Finition de surface Géométries complexes
	<b>WAAM</b> : Wire-Arc Additive Manufacturing		
	<b>LMD</b> : Laser Metal Deposition		
	<b>LENS</b> : Laser-Engineered Net Shaping		
<b>Autres</b>	<b>UAM</b> : Ultrasonic additive manufacturing	Multimatériaux Pièce avec composant intégré	Dimension des pièces
	Cold Spray	Productivité	Géométries complexes
	Metal binder jetting	Pas de supports liés aux pièces Pas de contraintes résiduelles Productivité État de surface	Taille des pièces Matériaux disponibles Distorsion en déliantage/frittage

Tableau I-1: Tableau représentant les différents procédés en fabrication additive métallique [14]

## Étude bibliographique

### 3.1-Défauts lors de l'élaboration d'alliage d'aluminium en LPBF

En LPBF, la mise en œuvre des alliages d'aluminium a été un grand défi en raison notamment de leur grande réflectivité. Comme dit précédemment, ce procédé permet la mise en forme de pièces grâce à la fusion de poudre métallique suivie d'une solidification très rapide. Durant l'élaboration de nombreux défauts peuvent se former et dégrader les propriétés mécaniques (voir Figure I-1).

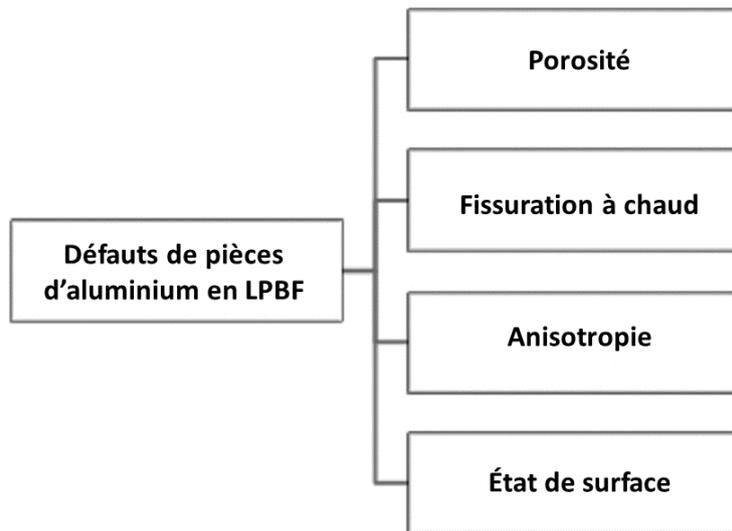


Figure I-1 Causes principales des défauts en LPBF [15]

#### 3.1.1-Porosités

Un mauvais contrôle des paramètres de fabrication peut entraîner l'apparition de défauts sur les pièces. Les porosités d'hydrogène sont les plus rencontrées notamment à cause de l'hydrogène piégé lors de la solidification des grains de poudre durant leur élaboration. Ce gaz emprisonné contribue probablement à la présence de porosités dans les pièces massives [16]. La quantité d'hydrogène piégé dans la poudre dépend aussi du procédé d'atomisation. La vapeur d'eau ou les autres substances constituées d'hydrogène se décomposeront sous l'effet de la chaleur pendant la mise en forme par LPBF. La solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium étant très faible, cela peut être critique lors des traitements thermiques avec l'apparition de cloques ou de décollement de surface. Le gaz cherche à s'évacuer à très haute température. Pour résoudre ce problème, la poudre peut être séchée dans un four ou dans la machine de fabrication par un premier passage laser à faible puissance ou le chauffage du plateau avant la mise en forme. Cela peut réduire jusqu'à 50% la quantité d'hydrogène dans la poudre [17].

## Étude bibliographique

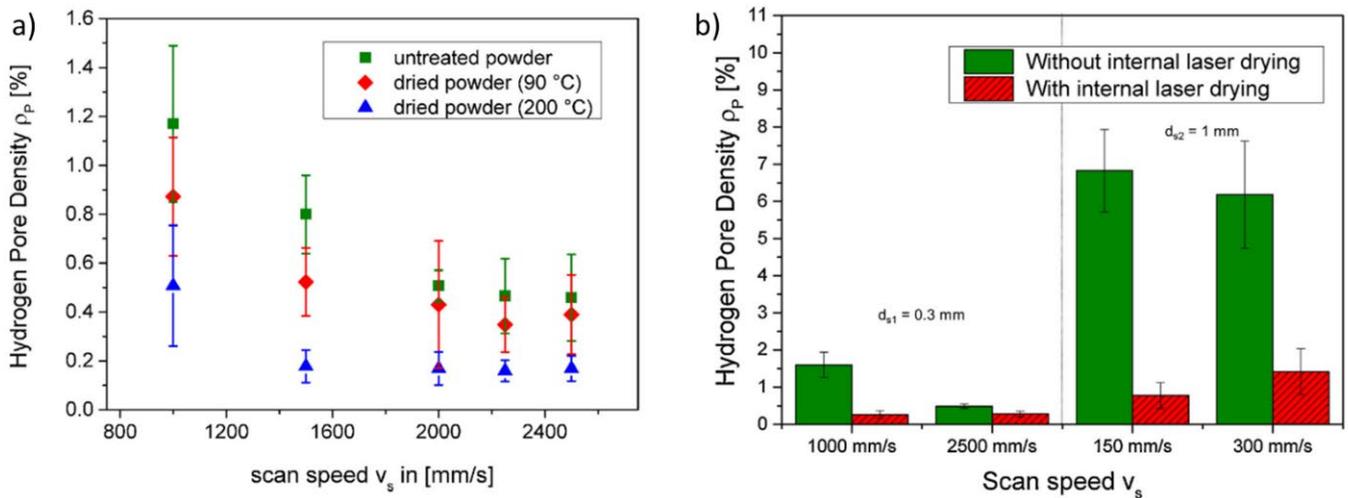


Figure I-2: Impact de différents procédés sur la réduction du taux d'hydrogène dans les poudres d'AlSi10Mg a) par préchauffage à des températures de 90 et 200 °C ou b) par un « pré-lasage » du lit de poudre avant la fusion [17]

D'autres paramètres comme la vitesse de balayage du laser ou la taille du faisceau laser influencent le taux de porosité d'hydrogène [17]. Le contrôle du taux d'humidité dans les poudres est un enjeu majeur pour assurer le contrôle des porosités lors de la fabrication des pièces en aluminium. L'humidité stockée dans la poudre peut favoriser la création de petites porosités de gaz (inférieures à 5 $\mu$ m). Ceci est particulièrement problématique quand on utilise des densités d'énergies élevées. Si l'oxygène réagit avec l'aluminium en formant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'hydrogène libéré peut être absorbé par le métal fondu. Cela produit à son tour des porosités riches en hydrogène dont la taille grossit au fur à mesure que la température augmente durant la fabrication. Néanmoins, il a été montré que le pré-séchage des poudres peut stopper le grossissement des porosités. Une étude de Yang et al. a démontré qu'une étape de préchauffage à 200°C pendant 16h dans la machine permet une augmentation importante de la densité des pièces [18]. Une autre étude montre que le taux de porosité diminue légèrement après un deuxième passage laser qui entraîne une refusion partielle de la couche précédente [19]. Bien que la majorité des porosités soit composée principalement d'hydrogène, dans une étude, des analyses de composition à l'intérieur des porosités pour les hautes densités d'énergie ont révélé la présence majoritaire d'argon [20]. Ainsi, on peut différencier les porosités d'hydrogène dues majoritairement à l'humidité contenue dans les poudres générées à faible densité d'énergies et les porosités sphériques créées par un apport d'énergie élevé par le laser. Cet excès d'énergie apporté au système entraîne une instabilité au sein du bain de fusion qui piège une partie du gaz de la chambre qui est en règle générale composé d'argon [21].

En plus des porosités sphériques observées majoritairement dans les pièces en LPBF, on peut observer aussi des porosités en forme de trou de serrure caractéristique d'un manque de fusion durant l'élaboration. L'image ci-dessous montre la présence des poudres non fondues dans ce type de porosité.

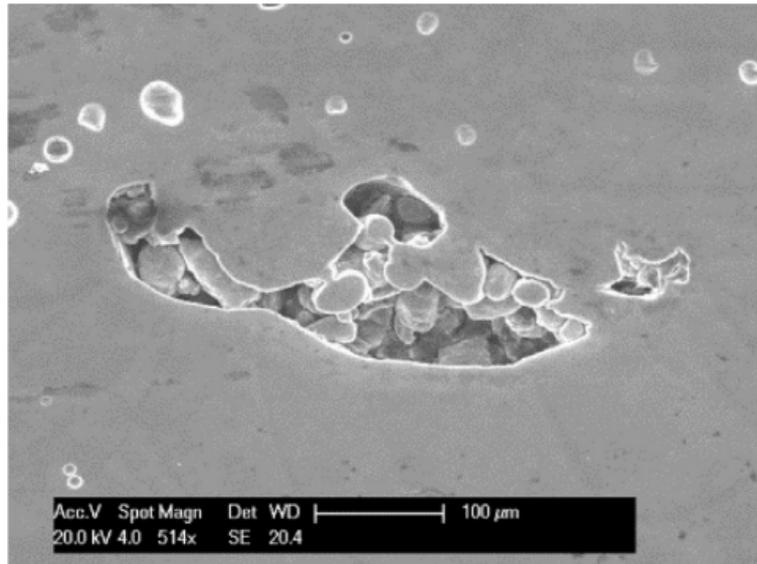


Figure I-3: Image MEB d'une porosité en forme de trou de serrure avec de la poudre non due à l'intérieur [16]

La réduction de l'écart entre deux passages du faisceau permet d'augmenter les zones de recouvrement et ainsi de diminuer les porosités en forme de trou de serrure [16]. Cette étude montre aussi que les faibles vitesses de balayage du faisceau favorisent la formation de porosités sphériques alors que les fortes vitesses génèrent des porosités en forme de trou de serrure [16].

### 3.1.2-Fissuration

Le procédé de fusion laser sur lit de poudre montre une bonne compatibilité avec beaucoup de matériaux tels que le titane, l'aluminium, le nickel et l'acier. Particulièrement pour le titane et le nickel qui sont des matériaux compliqués à usiner. Néanmoins, la mise en œuvre d'alliages d'aluminium reste critique à cause de la haute réflectivité des poudres et de la haute conductivité thermique du matériau solidifié. Cela nécessite l'utilisation d'un laser à haute puissance. Tous ces facteurs font que le soudage laser des alliages d'aluminium est très sensible à la fissuration. Dès le début de l'utilisation de l'aluminium dans la fabrication additive métallique, des alliages commerciaux AlSiMg avec une composition proche de l'eutectique (AlSi10Mg, A357, A356) ont été utilisés notamment en LPBF. La teneur en Si joue un rôle important dans la soudabilité des systèmes Al-Si (voir Figure I-4).

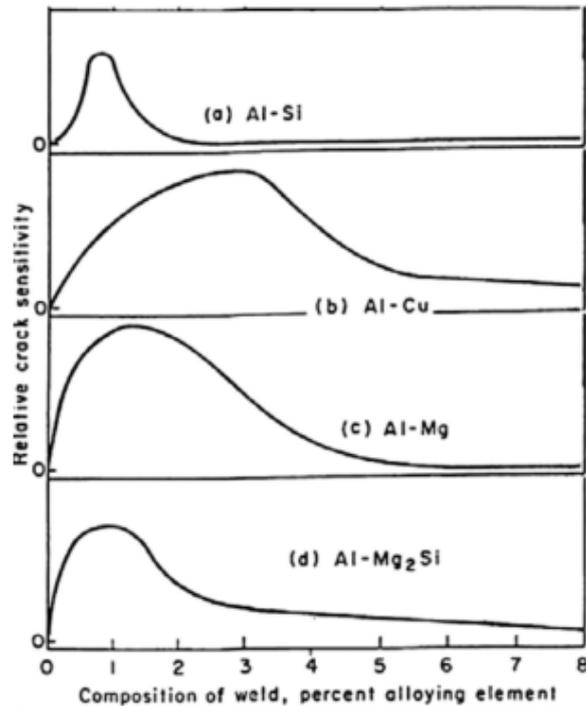


Figure 1-4: Sensibilité des différents alliages d'aluminium à la fissuration [22]

L'ajout de cet élément d'alliage permet de diminuer l'intervalle de solidification et ainsi les risques de fissurations à chaud. À titre d'exemple, pour l'alliage AlSi10Mg composé de 10% massique de Si, l'intervalle de solidification ( $\Delta T = T(\text{liquidus}) - T(\text{solidus})$ ) est extrêmement faible aux alentours de 30°C [23] comparée aux autres alliages d'aluminium à haute résistance tel que le 2024 avec un  $\Delta T=135^\circ\text{C}$  ou le 7075 avec un  $\Delta T=175^\circ\text{C}$  [24][25] (voir Figure 1-5). Ceci est généralement associé à l'augmentation du niveau de solutés durcissants dans la phase liquide. L'alliage 2024 aura une zone partiellement refondue plus large que les alliages Al-Si entraînant une sensibilité à la fissuration plus importante. Cependant, la sensibilité à la fissuration d'un alliage ne peut pas être déterminée qu'avec la plage de solidification, d'autres paramètres comme le critère Rappaz, Drezet and Gremaud (RDG) [26] doivent être pris en compte pour intégrer les paramètres métallurgiques des alliages et les paramètres du processus de solidification [27].

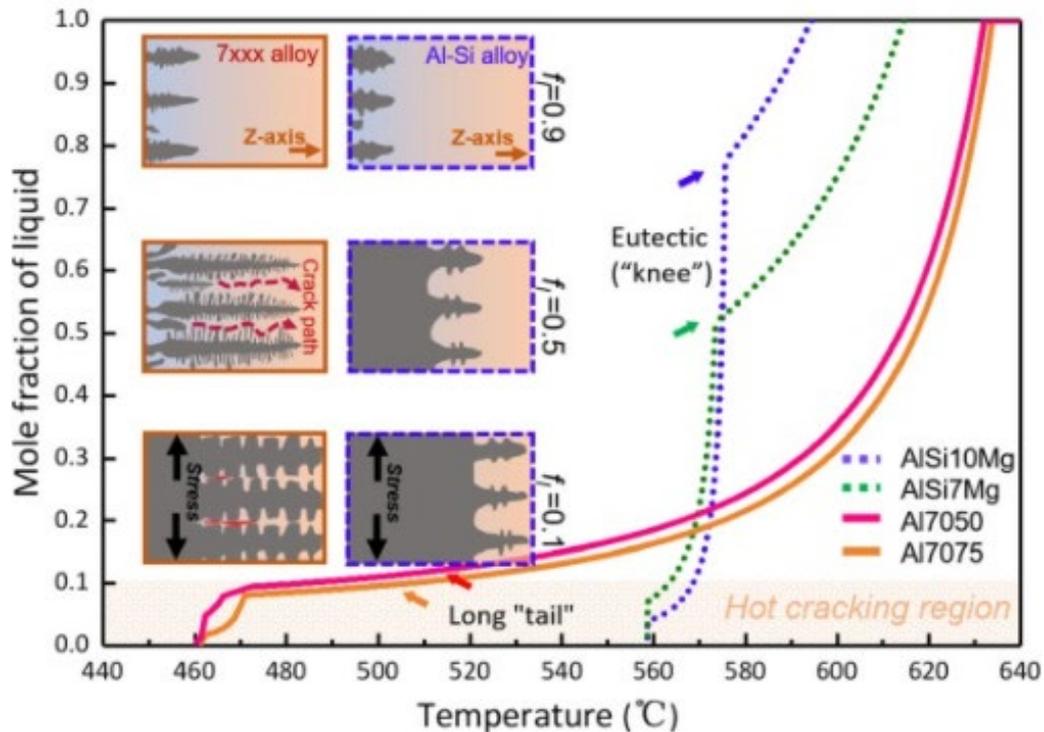


Figure I-5: Comparaison du chemin de solidification entre des alliages Al-Si et des alliages 7xxx [25]

Pour élargir les champs d'application des alliages d'aluminium dans la fabrication additive, les concepteurs de poudre et divers laboratoires ont étudié les différentes possibilités pour fabriquer des pièces avec des alliages à durcissement structural dits « alliage à haute performance mécanique » tels que ceux des séries 2xxx, 6xxx ou 7xxx. Ces alliages dits non soudables s'exposent au problème de la fissuration à chaud en LPBF dont le procédé de FA impose d'importantes contraintes mécaniques et thermiques durant la fabrication. Dans ces alliages, les contraintes thermiques et le retrait thermique pendant la solidification entraînent une fissure et une cavitation dans le film liquide interdendritique quand la fraction de solide est inférieure à 0,1 [25].

Afin d'éliminer les risques de fissuration à chaud deux approches ont été proposées :

- Une modification des paramètres du procédé tel que la température du plateau.
- Une modification de la composition de la poudre.

Dans l'étude de Martin et al. [28], les auteurs sont parvenus à fabriquer des pièces en Al7075 sans fissures grâce à l'ajout d'agents nucléants qui agissent comme des raffineurs de grain en limitant la croissance des grains colonnaires durant la solidification. La formation de grains équiaxes permet une meilleure circulation du liquide durant la solidification. Dans une autre partie, nous expliquerons les microstructures obtenues ainsi que leurs effets sur les propriétés mécaniques.

## Étude bibliographique

### 3.1.3-Anisotropie

Parmi les problématiques majeures rencontrées pour l'utilisation des pièces d'aluminium dans l'industrie figure l'hétérogénéité des microstructures engendrées par le procédé LPBF. Cela impacte directement les propriétés mécaniques dans l'état brut de fabrication. En effet, plusieurs études montrent que les propriétés mécaniques dépendent fortement de la direction de fabrication. Bien que les pièces d'aluminium présentent d'excellentes propriétés brutes de fabrication, la mise en place de traitements thermiques devient essentielle pour obtenir une isotropie des propriétés mécaniques. Pour les alliages AlSiMg, les cartographies EBSD montrent la présence de grains colonnaires dans le sens de fabrication et de grains équiaxes dans le sens perpendiculaire à la fabrication.

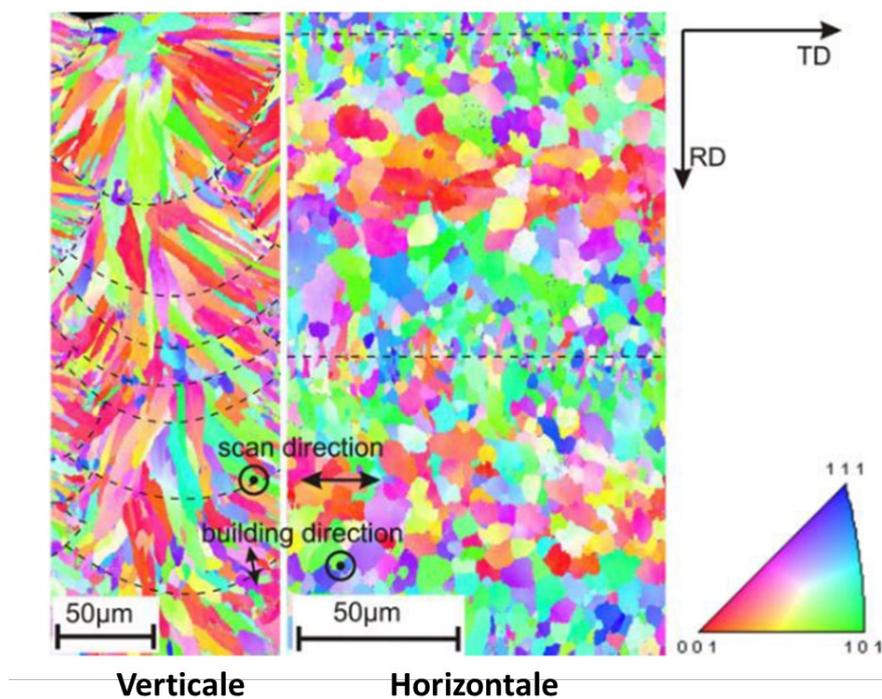


Figure I-6: Cartographie EBSD de la microstructure d'un échantillon AlSi10Mg fabriqués par LPBF dans la coupe verticale et horizontale [29]

Certains auteurs ont montré que ce phénomène peut être atténué en modifiant quelques paramètres de fabrication comme la stratégie de lasage dans les travaux de Thijs et al [29] ou encore la température du plateau de fabrication.

### 3.1.4-Évaporation des éléments (Mg...)

La très grande puissance du laser utilisée en LPBF permet d'atteindre des températures supérieures à 1000°C. Ainsi se pose le problème de la mise en forme d'alliages comportant des éléments à bas point de

## Étude bibliographique

fusion comme le magnésium ou le zinc. Il a été rapporté que la perte de ces éléments d'alliages durant le procédé LPBF pourrait entraîner la formation de porosités métallurgiques ou détériorer l'effet de renforcement de la précipitation pendant les traitements thermiques. Durant la fabrication, le contrôle des paramètres est ainsi primordial. Une puissance laser trop élevée ou une vitesse de balayage trop faible favorisent dans certains cas l'évaporation d'éléments d'alliages en raison d'une accumulation de chaleur trop importante au centre du bain de fusion. Ces variations peuvent entraîner la modification de la composition d'origine et des propriétés mécaniques [15], [30,31].

### 4. Alliages d'aluminium en fabrication additive

Les alliages d'aluminium sont très utilisés dans le domaine de la fabrication additive métallique (FAM) pour leur bonne conduction thermique, mais aussi leur bonne résistance à la corrosion. Ainsi, la légèreté de l'aluminium, déjà utilisé dans de nombreux domaines comme l'aéronautique, est un atout supplémentaire dans ce marché. La microstructure des alliages réalisés par fusion laser sur lit de poudre est assez unique. Ce procédé implique une grande vitesse de refroidissement après le passage du laser. Cela influence directement la taille des grains dendritiques obtenus. Ils sont caractérisés par une microstructure ultrafine permettant d'atteindre des propriétés mécaniques supérieures aux alliages de fonderie à l'état brut.

#### 4.1-Quelles familles d'alliages ?

##### *4.1.1-Critères d'application intrinsèque au procédé LPBF*

Avec l'émergence de la FA et plus particulièrement du procédé de fusion laser sur lit, de poudre, de nombreux alliages issus de la fonderie ont été testés tels que les alliages 7075 et 6061. Cependant, les premiers alliages ayant démontré une bonne fabricabilité sont les alliages Al-Si hypo et hyper eutectiques (AlSi10Mg, AlSi12, AlSi7Mg). Dans ces alliages, la forte fraction d'eutectique minimise le retrait durant la solidification [32,33], ce qui leur confère une meilleure résistance à la fissuration à chaud. En parallèle de l'application majoritaire du système Al-Si, les alliages 6061 et 7075 ont été étudiés. Ceux-ci présentent de grandes difficultés de mise en forme à cause de la fissuration engendrée pendant la solidification [34–36]. Ces deux alliages possèdent une plage de solidification plus élevée que les alliages Al-Si. Des travaux préliminaires sur l'alliage 7075 ont notamment montré que l'ajout de silicium permettait de diminuer la fissuration confirmant ainsi l'importance d'une faible plage de solidification pour obtenir des pièces denses sans fissures en LPBF [25,35].

Outre l'aspect solidification, les poudres peuvent jouer un rôle important dans le critère d'application d'un alliage. Si une poudre s'étale difficilement sur le plateau, la mise en forme sera très compliquée même

## Étude bibliographique

si l'alliage est bien adapté à la fusion laser sur lit de poudre. Selon la technologie de FA choisie, les exigences en matière de qualité de poudre peuvent être plus ou moins différentes. Pour le procédé LPBF, il est préférable d'avoir une poudre sphérique et relativement fine pour favoriser le bon étalement de la poudre et ainsi obtenir une pièce dense.

### *4.1.2-Séries 6xxx*

Les alliages d'aluminium de la série 6xxx sont des alliages à durcissement par précipitation avec pour éléments d'addition principaux Si et Mg. Après un traitement ou un vieillissement thermique, leur résistance est nettement améliorée, notamment grâce à la formation de précipités durcissants de type  $Mg_2Si$ . Ce sont les alliages d'aluminium coulables et soudables les plus utilisés, notamment l'alliage 6061 connu pour sa bonne résistance structurale et sa bonne ténacité. Il est largement utilisé en aéronautique pour la fabrication d'ailes et de fuselage, mais aussi de pièces d'intérieur. Cet alliage est aussi utilisé dans les secteurs ferroviaire et naval [37]. De plus, l'alliage AlSi10Mg est très utilisé dans le secteur automobile pour fabriquer des composants. Ces alliages peuvent supporter diverses opérations de finition de surface tout en maintenant une excellente résistance à la corrosion. Ces deux alliages ont été essayés en fusion laser sur lit de poudre. L'alliage AlSi10Mg présente une meilleure fluidité à l'état fondu ainsi qu'un faible retrait contrairement à l'alliage 6061 qui présente des fissurations à chaud à cause du procédé LPBF (voir section 3.1.2-). De manière générale, plus la teneur en Si sera grande plus l'alliage sera facile à mettre en forme en LPBF.

### *4.2-Alliages AS7 et AS10*

Les alliages d'aluminium (AlSi10Mg, AlSi7Mg) sont des alliages classiques de fonderie avec une composition typique présentée dans le Tableau I-2. Ils ont une bonne coulabilité, une conduction thermique élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Dans la suite du document je présenterai des travaux majoritairement sur l'alliage AlSi7Mg0,6 bien que l'alliage AlSi10Mg a été plus étudié. Certaines références lui seront attribuées. Ces deux alliages ont une microstructure équivalente.

## Étude bibliographique

Les compositions des alliages AlSi7Mg0,6 et AlSi10Mg selon la norme EN 1706 sont les suivants :

Eléments	Al	Si	Fe	Mg	Cu	Mn	Zn	Ti
AlSi7Mg0,6 (% massique)	Reste	6,5-7,5	<0,19	0,45-0,7	<0,05	<0,1	<0,07	<0,25
AlSi10Mg (% massique)	Reste	9-11	<0,55	0,25-0,45	<0,05	<0,45	<0,10	<0,15

Tableau I-2: Composition des alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg0,6

En fonderie, l'alliage AlSi7Mg0,6 est retrouvé le plus souvent sous les noms A357 ou F357. Ce matériau a été le précurseur de la fabrication additive métallique. Le taux important de silicium lui confère une bonne soudabilité comparée à d'autres alliages de la série 6xxx comme le 6061 qui a un taux de silicium inférieur à 1%. Sa plus grande plage de solidification contribue à augmenter sa susceptibilité à la fissuration (plus de 50K de différence) [34]. Le silicium permet de diminuer la plage de solidification, d'améliorer la fluidité. De plus la formation d'un eutectique à basse température facilite la circulation de la matière liquide entre les joints de grains [38].

Le procédé LPBF engendre des modifications microstructurales importantes sur ces alliages. Le rayonnement laser sur la surface du lit de poudre pendant le procédé LPBF permet la formation de bains de fusion. De plus, la variation de la vitesse de refroidissement ainsi que du gradient thermique crée une microstructure hétérogène le long du bain de fusion. En FA, les alliages AS7 et AS10 présentent des comportements similaires avec des microstructures très proches à l'état brut et après traitements thermiques. Dans la suite de l'étude, nous parlerons principalement de l'alliage AS7 sur lequel nous avons travaillé expérimentalement avec quelques références à l'alliage AlSi10Mg sur certains travaux. Les alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg montrent une microstructure similaire dans l'état brut de fabrication. Une étude révèle cependant une légère différence d'évolution de microstructure pendant les traitements thermiques [39].

### *4.2.1-Impact du procédé sur la microstructure*

Le refroidissement extrêmement rapide ( $10^3 - 10^8$  K/s), caractéristique majeure du procédé LPBF, permet d'obtenir une microstructure très fine en comparaison à celle obtenue par fonderie [40] (voir Figure I-7). Cette microstructure est composée d'une structure dendritique entourée par du Si eutectique issu de la solidification.

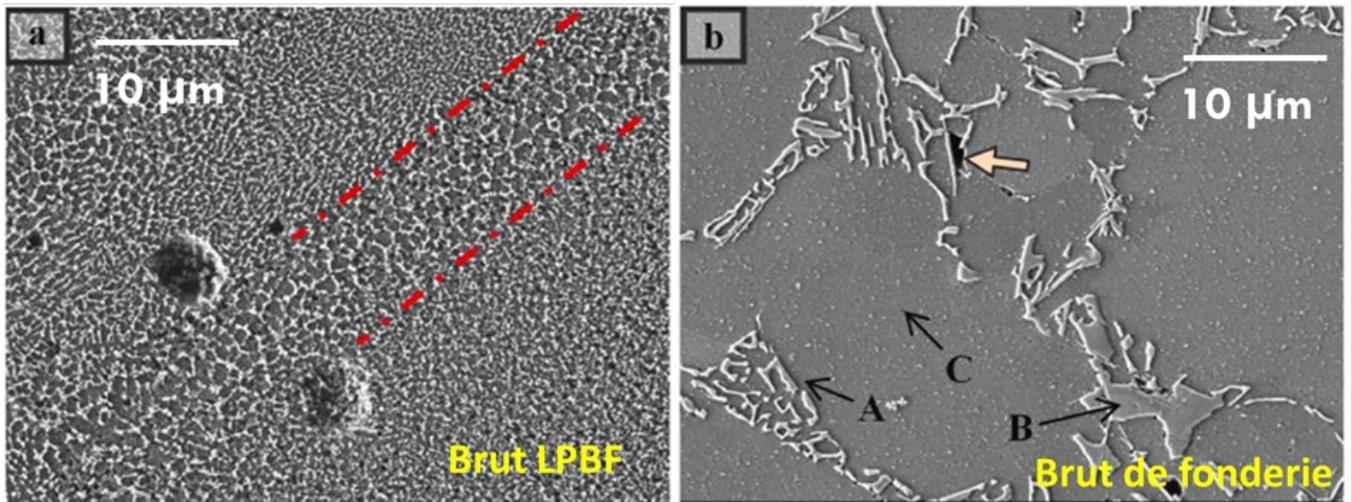


Figure I-7: Image MEB montrant l'impact de la vitesse de refroidissement sur l'affinage de la microstructure [40]

De plus, lors de la fabrication, les grains d'aluminium se développent le long de la direction de fabrication  $\langle 001 \rangle$  qui correspond à la direction du flux de chaleur. Le rapport entre le gradient thermique et la vitesse de croissance favorise la formation de grains colonnaires au cœur des bains de fusion et la formation de petits grains équiaxe à la limite de bain de fusion (voir Figure I-8a et 8b). Ainsi, même au cœur des bains de fusion, les variations importantes du gradient thermique créent une microstructure très hétérogène. Avec les observations au MEB de la taille des cellules d'Al ou de la morphologie des grains, trois régions distinctes ont été identifiées dans plusieurs travaux [41,42] (voir Figure I-8c).

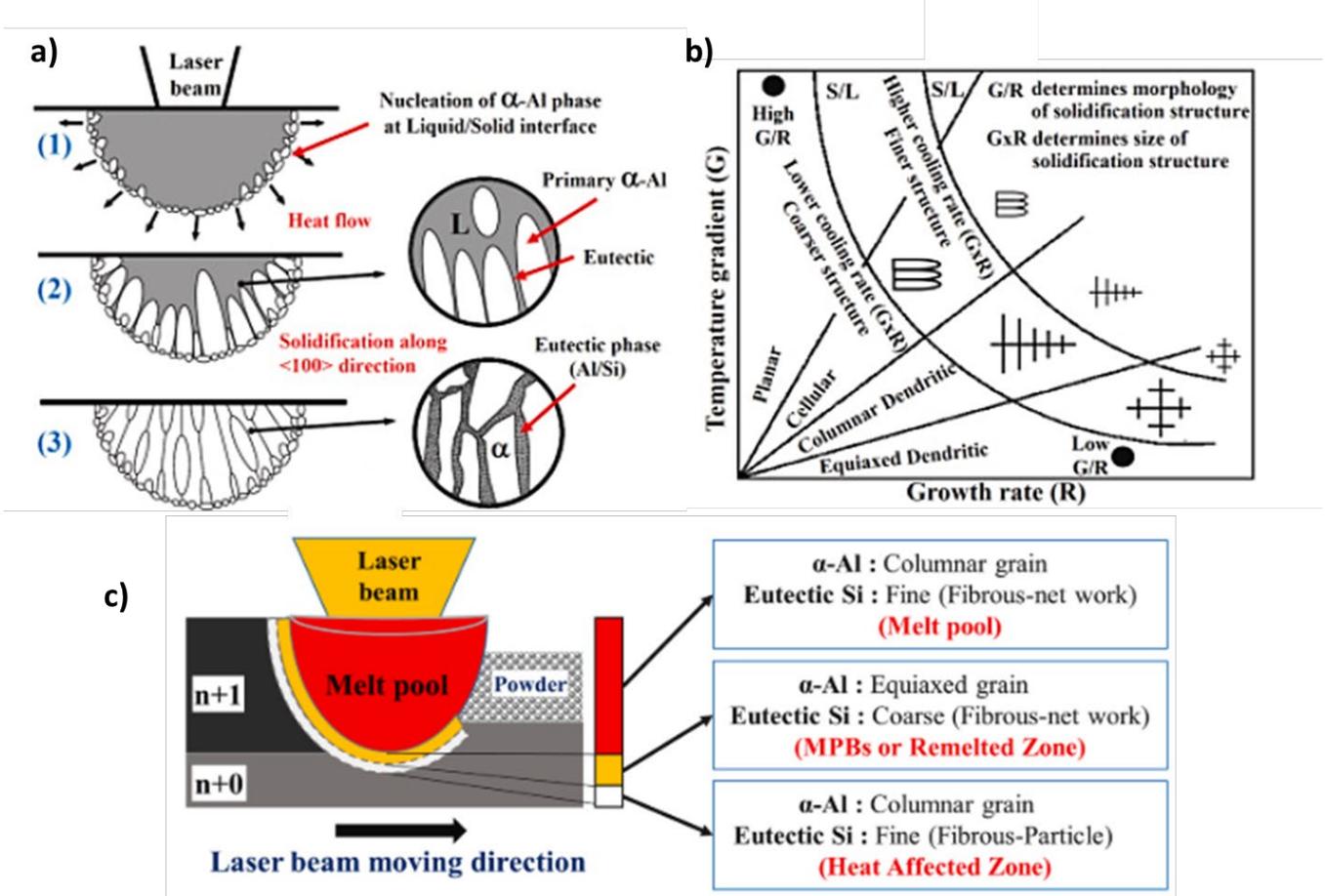


Figure I-8: a) Schéma montrant l'évolution de la microstructure à travers un bain de fusion et b) les effets de gradient de température (G) et de la vitesse de croissance sur la morphologie et la taille de la microstructure de solidification. c) Schéma montrant la formation de trois zones observées sur les alliages AlSiMg en LPBF [41]

Dans le sens XY perpendiculaire à la direction de fabrication les grains d'aluminium sont équiaxes (voir Figure I-6). La longueur des grains colonnaires peut atteindre des centaines de microns avec une largeur de 20 $\mu$ m contrairement aux grains équiaxes situés majoritairement en bordure de fusion qui ont une largeur moyenne de 500 nm [38,43]. Les grains d'Al sont divisés en cellules d'Al plus petites.

Une étude sur les alliages AlSi10Mg a mentionné que l'hétérogénéité générée par le procédé a aussi un impact sur les caractéristiques microstructurales à très fine échelle. Dans les échantillons fabriqués verticalement, de très nombreux précipités fins de Si se sont formés à l'intérieur des dendrites d'Al contrairement aux échantillons horizontaux où la taille de précipités de Si a augmenté à cause de la transition colonnaire/équiaxe. Une perte de cohérence de ces précipités avec la matrice dans l'échantillon horizontal pourrait expliquer la différence de propriétés mécaniques entre les deux orientations [44].

## Étude bibliographique

Nous avons montré qu'à l'échelle micrométrique nous pouvons constater l'impact du procédé LPBF sur la microstructure des alliages Al-Si avec l'obtention d'une microstructure ultrafine. À l'échelle nanométrique, le refroidissement extrêmement rapide permet le piégeage en solution solide des éléments d'addition. Une étude a indiqué par des analyses de STEM que la teneur en Si dans la matrice est d'environ 2,7 %poids pour un alliage AlSi10Mg, ce qui est bien au-dessus de la limite de solubilité du Si dans l'Al qui est de 1,6 %poids à 543°C [45]. De même, des travaux de H.Rao et al ont rapporté que le taux de Si dans la solution solide pouvait atteindre 5,4 %poids dans un alliage AlSi7Mg [46].

Par ailleurs, les fortes vitesses de refroidissement couplées aux cycles de traitements thermiques in situ pendant la fabrication favorisent la formation de phases métastables et la précipitation dès l'état brut de fabrication. Dans plusieurs études, les analyses de MET ont démontré la présence de précipités riches en Si et en Mg dans les alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg0,6 [46] [47]. La formation de ces précipités est due aux nombreux cycles de chauffage pendant le procédé LPBF. Des analyses de SAT et MET ont mis en évidence la dissolution des précipités de Si dans la matrice et le grossissement des précipités riches en Mg à cause des cycles thermiques (voir Figure I-9). De plus, ils ont rapporté que la matrice s'appauvrit en Si au profit des zones inter dendritiques de Si eutectique ou des précipités riches en Mg [48].

Tous les phénomènes observés pendant la fabrication des alliages AlSi7Mg0,6 et AlSi10Mg en fusion laser sur lit de poudre confèrent aux pièces des tenues mécaniques équivalentes voir supérieures en traction comparés aux mêmes alliages utilisés en fonderie. Cependant, l'hétérogénéité des pièces fabriquées par LPBF induit une variabilité des propriétés mécaniques. Il est couramment constaté que l'allongement à la rupture (A%) est deux fois moindre pour les pièces fabriquées verticalement par rapport aux éprouvettes fabriquées parallèlement au plateau [49,50]. La résistance mécanique des alliages Al-Si en LPBF à l'état brut est régie par quatre mécanismes (durcissement par taille de grain, par solution solide, par précipitation et par l'écroissage directement induit par le procédé), qui sont reliés à l'état microstructural de l'alliage. Les différents cycles thermiques au cours du LPBF engendrent la formation de nanoprecipités riches en Mg et Si (voir Figure I-10) et la solidification rapide permet le développement de sous réseaux de dislocation à l'intérieur des cellules d'aluminium.

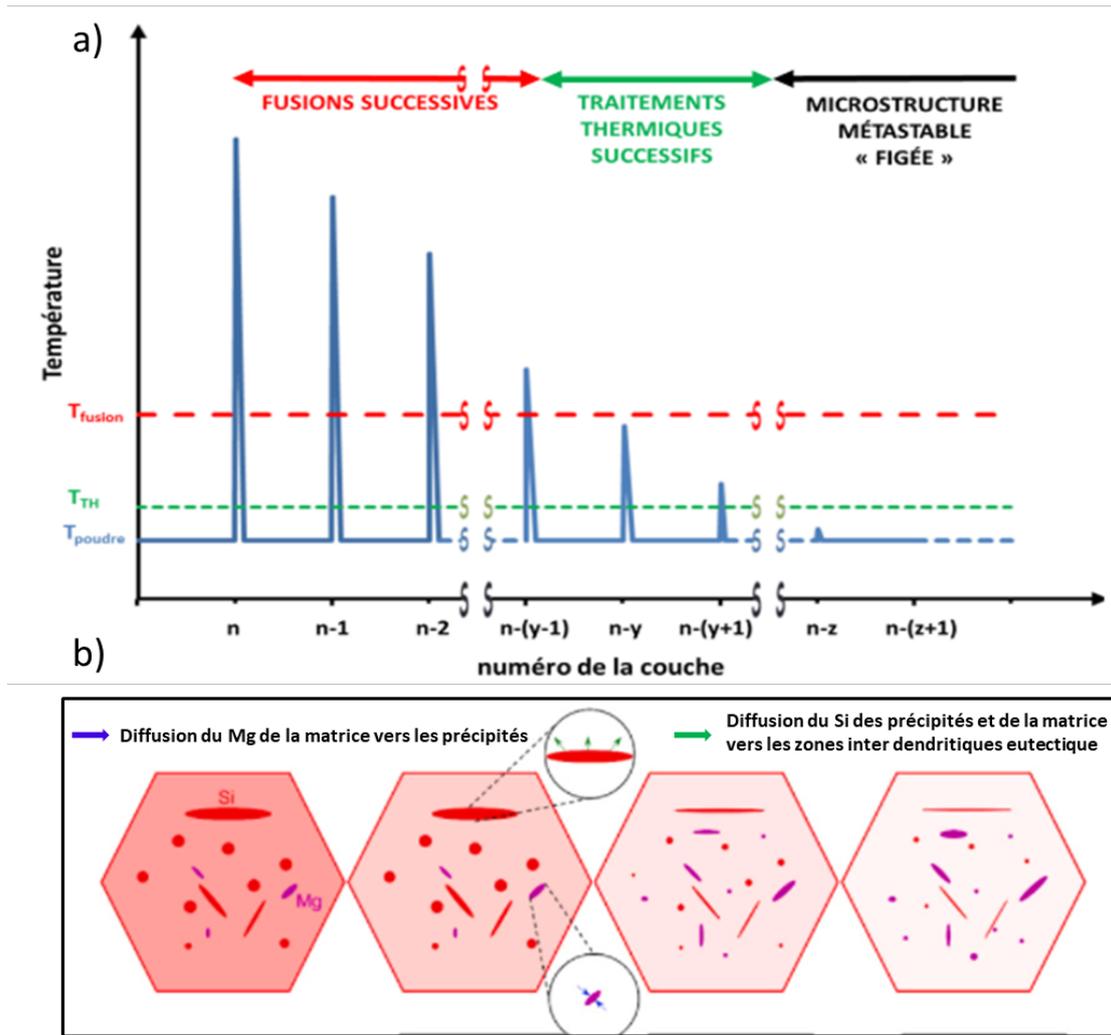


Figure I-9: a) Schéma montrant le cycle thermique au cours du procédé LPBF [15] et b) l'impact sur les caractéristiques submicroniques de l'alliage AlSi10Mg [48]

Les microstructures décrites ci-dessus ont été obtenues avec des températures de préchauffage du plateau à 200°C. Plusieurs auteurs ont montré que ce paramètre pouvait grandement affecter l'évolution de la microstructure pendant la fabrication ainsi que la réponse au durcissement [51,52]. De manière générale, les hautes températures de plateau réduisent la quantité de Si piégé en solution solide. Une température de plateau supérieure à 160°C entraîne une chute de la limite élastique et la résistance à la traction tandis que la déformation à la rupture reste inchangée [52]. Ces changements sont attribués à des différences microstructurales à très fine échelle se caractérisant par une taille de cellules et des précipités de Si plus gros. De plus, cela permet de réduire fortement les contraintes résiduelles [53].

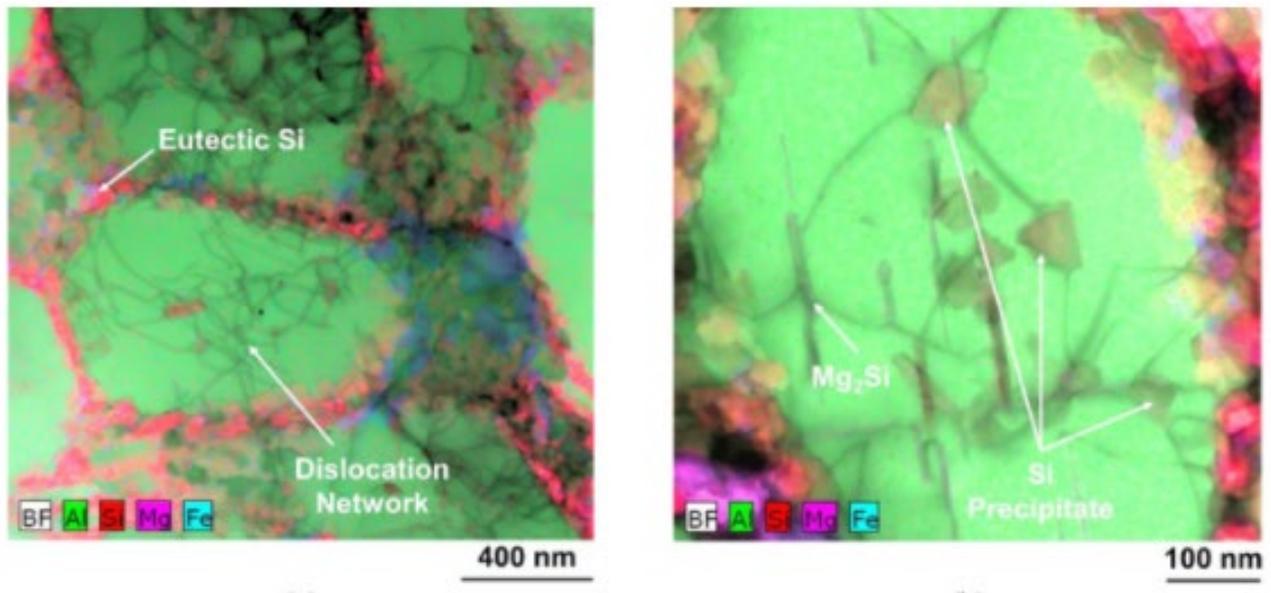


Figure I-10: Interaction des précipités riches en Mg et Si observés en STEM-BF avec les dislocations dans un échantillon brut d'AlSi10Mg [47]

Les caractéristiques microstructurales et mécaniques des alliages AlSi7Mg0,6 bruts de fabrication par LPBF sont le fruit d'une conjonction entre des vitesses de refroidissement ultra rapides ( $10^4$  à  $10^6$  K/s) et l'existence de gradients thermiques. Cependant, bien que la résistance du matériau en FA soit bien supérieure à celle obtenue par coulée, la sursaturation importante en Si de la matrice d'aluminium permet d'envisager un durcissement par précipitation après traitement thermique.

#### 4.2.2-Impact des traitements thermiques sur la microstructure

Dans les alliages 6xxx produits par fonderie, des traitements de type T6 standard sont couramment réalisés afin d'homogénéiser le matériau puis de former des précipités durcissant de type Mg<sub>2</sub>Si. D'après différents auteurs, la séquence de précipitation des alliages AlSiMg se déroule de la manière suivante [54,55]:

- Formation d'amas de Si et de Mg après mise en solution et trempe à l'eau ;
- Les atomes de Mg et de Si s'agrègent pour former des co-amas Mg+Si pendant le vieillissement naturel
- Formation de zone de Guinier Preston (GP)-I avec une composition proche des co-amas Mg+Si (état T4) ;
- Précipitation dense de la phase métastable  $\beta''$  (Mg<sub>5</sub>Si<sub>6</sub> ou Mg<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>) / Zone GP-II : précipités nanométriques en bâtonnets orientés suivant  $\langle 001 \rangle$  majoritairement présents au pic de dureté (état T6) ;

## Étude bibliographique

- Précipitation de la phase métastable B' ( $\text{Al}_3\text{Mg}_9\text{Si}_7$ ) et B' : plus gros précipités en forme de bâtonnets qui influencent peu les propriétés mécaniques (état survieilli T7) ;
- Précipitation de la phase d'équilibre  $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) : précipitation moins dense de particule d'environ 150 nm qui ont peu d'impact sur la dureté.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet des différents traitements sur la microstructure des alliages AlSiMg élaborés par LPBF, ainsi qu'à l'impact des différents phénomènes physiques attribués (refroidissement rapide, gradient thermique, sursaturation de Si) sur la séquence de précipitation de ces alliages.

### a) Traitement de détente

Dans les premières études sur l'impact du traitement thermique sur les alliages Al-Si en FA, les auteurs réalisaient des traitements thermiques de détente à des températures allant de 200 à 350°C. Ces traitements ont pour but d'éliminer les contraintes résiduelles accumulées dans le matériau pendant la fabrication pour éviter les phénomènes de déformation et de fissuration lors de la découpe de la pièce du plateau. Dans la suite, nous parlerons de l'effet de ces traitements sur l'évolution de la microstructure.

Nous savons que le silicium diffuse très rapidement dans l'aluminium quand les températures dépassent 200°C. Cela peut entraîner une évolution rapide et significative de la microstructure et donc des propriétés macroscopiques. Les travaux de quelques auteurs [20,56] menés sur les alliages Al-Si ont montré que la microstructure est modifiée dans l'axe XY et ZY dès que les températures de traitement thermique sont supérieures à 200°C. Dès 250°C, les modifications microstructurales sont encore plus évidentes sur les coupes verticales (Figure I-11 et Figure I-12). À une échelle plus macroscopique, les bains de fusion caractérisant le procédé LPBF disparaissent quand les températures atteignent 320°C. Les zones interdendritiques riches en Si se dissolvent pour former une structure globulaire de particules de Si. Même pour de courtes expositions à 300°C, on observe la rupture du réseau de Si eutectique et la globularisation de celui-ci. Ce phénomène représente le deuxième pic exothermique (305 à 320°C) observé en DSC dans différents travaux [45,57]. Plus les températures sont élevées plus on observe une augmentation de la taille des particules de Si (0,072 à 0,11  $\mu\text{m}$ ) et diminution de leur densité (21,2 à 10,6 particules/ $\mu\text{m}^2$ ) [58].

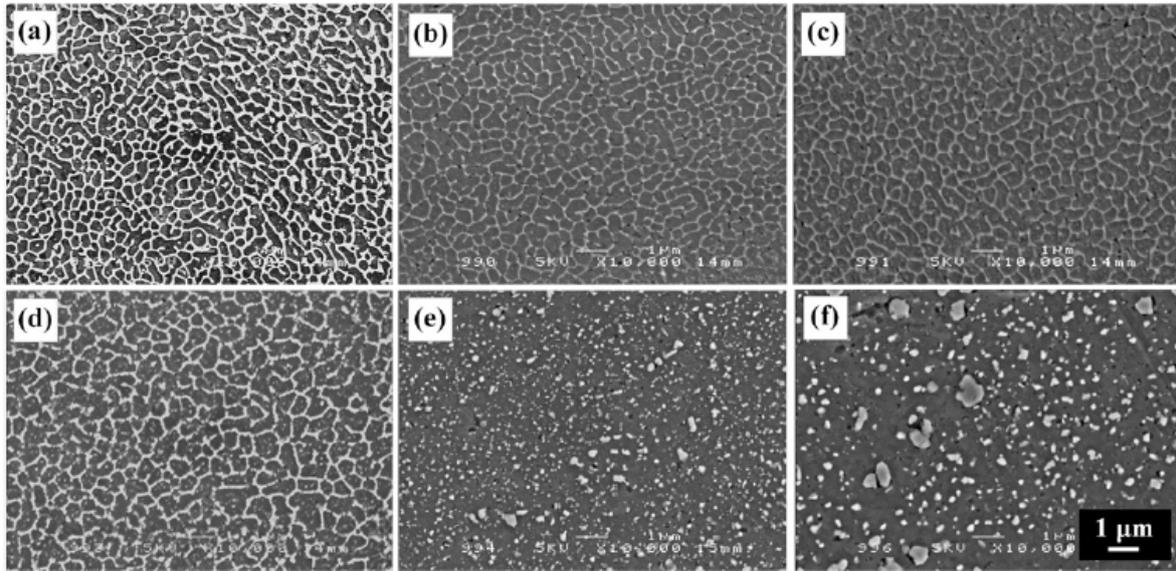


Figure I-11: Images de MEB d'une coupe horizontale d'un matériau (a) après fabrication et T5 pour 5h à (b) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C, et (f) 350°C [20].

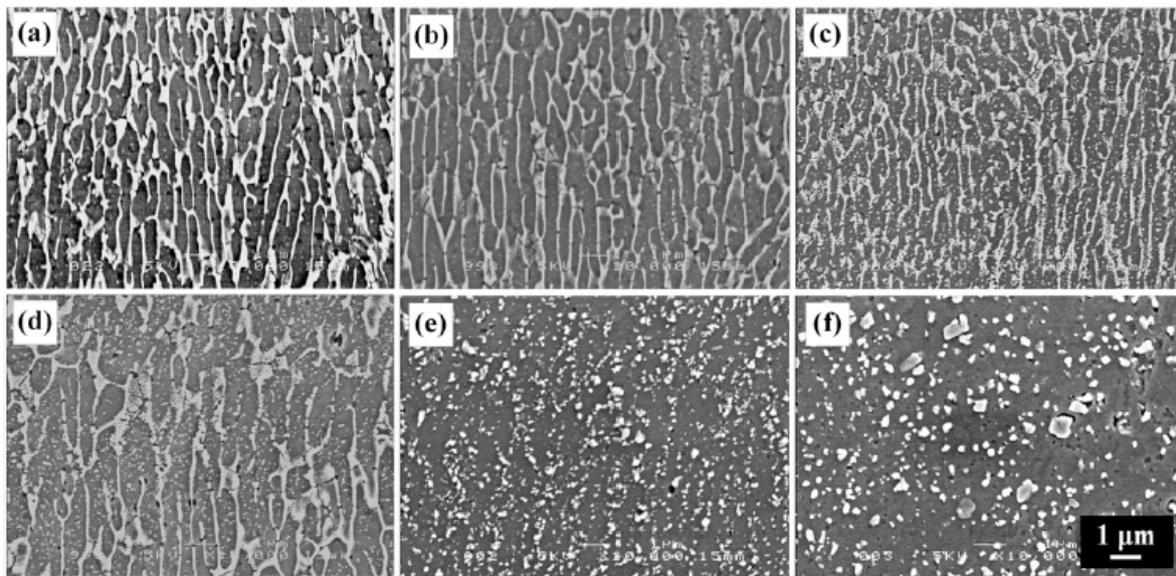


Figure I-12: Images de MEB d'une coupe verticale d'un matériau (a) après fabrication et T5 pour 5h à (b) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C, et (f) 350°C [20].

De plus, dans leurs travaux, Van Cauwenbergh et al. [45] ont observé une diminution importante de la sursaturation de Si (0,3 %poids) en raison de la précipitation de Si à l'intérieur des cellules d'aluminium. Ainsi, la rupture du réseau de Si eutectique et le murissement d'Ostwald des petits précipités de Si sont des phénomènes irréversibles qui expliquent la disparition du pic exothermique à 305°C en DSC à l'état recuit [45].

## Étude bibliographique

Enfin, le traitement de relaxation des contraintes internes est souvent la première étape de traitements thermiques. Cela permet de limiter la distorsion des pièces quand elles sont séparées du plateau de fabrication. Pour les alliages d'aluminium élaborés par fabrication additive, le traitement de type T6 standard a été considéré afin d'homogénéiser la microstructure tout en conservant les bonnes propriétés mécaniques.

### b) Traitement de mise en solution et revenu

Dans la section ci-dessus, nous avons vu que la microstructure des alliages Al-Si en FA est très sensible à la température. Dans cette partie, nous allons considérer l'effet des traitements thermiques de type T6 généralement utilisés en fonderie. Le traitement thermique T6 consiste en une mise en solution à une température d'environ 500°C suivie d'une trempe (le plus souvent à l'eau) et d'un vieillissement artificiel à une température allant de 160 à 200 °C. La température de mise en solution est implicitement choisie de manière à atteindre un domaine monophasé, conduisant à la dissolution des éléments d'addition dans la matrice d'aluminium. Une sursaturation de la matrice d'aluminium est ainsi obtenue par trempe. Compte tenu du taux élevé de Si dans ces alliages, il n'est pas possible d'atteindre un domaine monophasé. Ainsi le traitement thermique de type T6 semble inapproprié. L'effet du traitement dit de mise en solution, est de conduire à l'évolution de la taille des précipités de Si et à la diminution de la sursaturation en Si de la solution solide comme indiqué par l'étude de X.P Li et al. sur l'alliage Al-12Si [59].

L'application de ce type de traitement fait disparaître le réseau de Si eutectique hérité du procédé LPBF au profit de précipités globulaires de Si dont la densité et la taille sont extrêmement sensibles au temps et la température de traitement. Le Si en excès précipite en petites particules de Si le long des joints de grains comme on peut l'observer sur la Figure I-13. Durant cette étape, la densité et la taille des particules de Si régissent les propriétés mécaniques comme on a pu le constater pendant la détente. Ces particules sont identifiées comme du silicium diamant pratiquement pur en silicium (voir Figure I-14). Une analyse chimique par EDS a été réalisée sur ces particules de Si dans les travaux d'A. Iturrioz et al., (2018), indiquant une teneur de 98 %at de Si dans les particules [60].

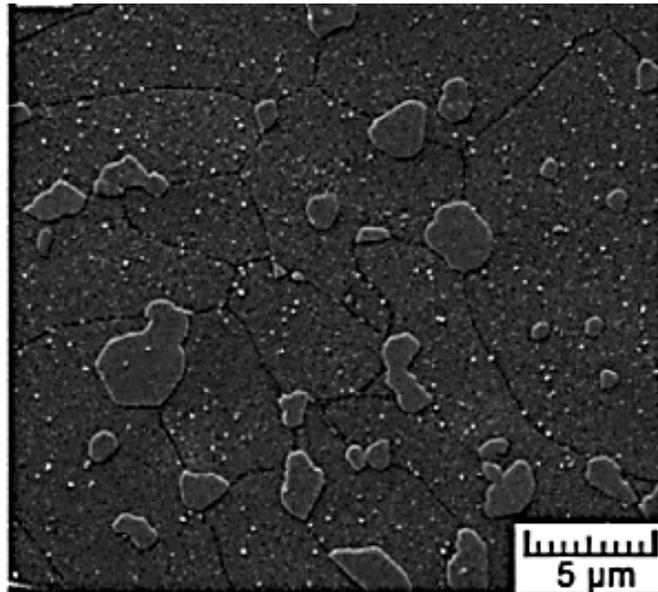


Figure I-13: Microstructure d'un alliage AlSi10Mg après un T6 [61]

Des travaux sur des alliages AlSi12 indiquent qu'au bout de 2h la mise en solution à 500°C n'avait plus d'effet sur la taille des particules de Si. Les auteurs concluent que la croissance des particules de Si continue par une combinaison de murissement d'Ostwald et de coagulation des petites particules Si adjacentes. Ils observent également que la concentration d'équilibre du Si dans la matrice (1,6%poids) est atteinte après seulement 30 min [59]. En outre, il a été montré que la taille des particules de Si augmente quand on augmente la température de mise en solution [62].

Bien qu'ils ne soient pas majoritairement présents, il faut mentionner que des intermétalliques au fer (impureté) de type  $Al_5SiFe$  se forment dans les alliages dès la fabrication des poudres. Ces précipités sont considérés comme fragilisants et donc néfastes pour les propriétés mécaniques des alliages Al-Si en FA. Ils sont susceptibles d'être des sites de départ de fissures et peuvent se détacher facilement de la matrice d'Al[63].

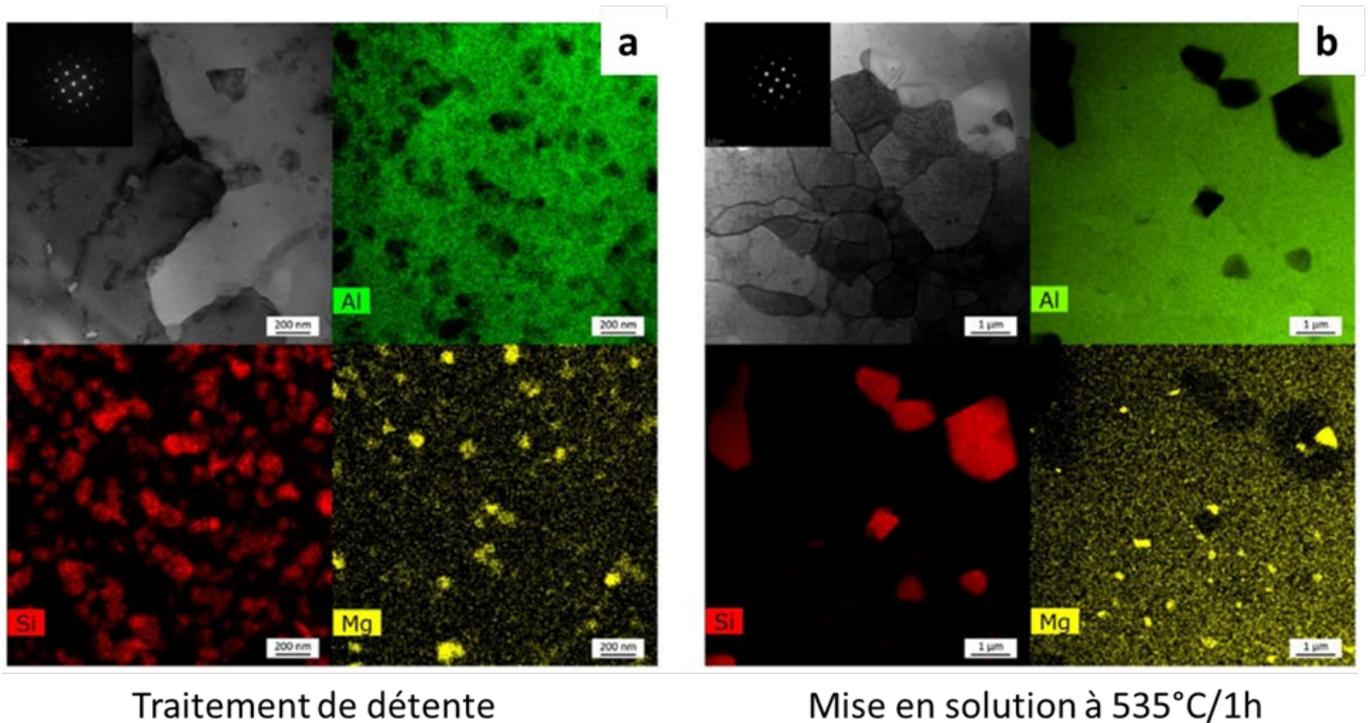


Figure I-14: Images de STEM et EDS montrant la microstructure d'un alliage AlSi7Mg0,6 après a) un traitement de détente et b) une mise en solution [43]

Ainsi, après un traitement dit de mise en solution, on obtient une matrice très appauvrie en Si. À l'échelle microscopique, la suppression des limites de cellules et la précipitation de gros précipités de Si micrométriques ont été observées. De nombreuses études ont été axées sur la réponse des alliages Al-Si au traitement T6 pour comparer leur séquence de précipitation avec celle décrite pour les alliages de fonderie présentés précédemment. À travers leurs résultats obtenus par MET, L.Zhou et H.Rao [63,64] ont apporté des informations importantes sur l'évolution de la microstructure de l'alliage AlSi10Mg et AlSi7Mg pendant le traitement T6. Les premiers ont mis en évidence la formation de précipités  $\beta''$  et des zones GP au pic de dureté après 10h à 160°C avec une présence des précipités  $\beta''$  même après 24h de revenu [63]. Les deuxièmes ont montré que les précipités  $B'$  ( $Al_3Mg_5Si_7$ ) sont majoritaires avec quelques précipités  $\beta''$  au pic de dureté après un temps de mise en solution de 1h alors que les précipités  $\beta''$  sont majoritaires au pic de dureté après une mise en solution de 8h (voir Figure I-15).

En outre, un plus faible temps de mise en solution permet de réduire le grossissement des porosités qui évoluent sensiblement avec les temps ou températures de mise en solution à cause de la faible solubilité de l'hydrogène dans l'aluminium. Cela entraîne par moment la formation de cloques à la surface des pièces [65,66], [67][68]. Cela permet aussi de diminuer la taille des précipités Si et la fraction volumique des particules intermétalliques [50].

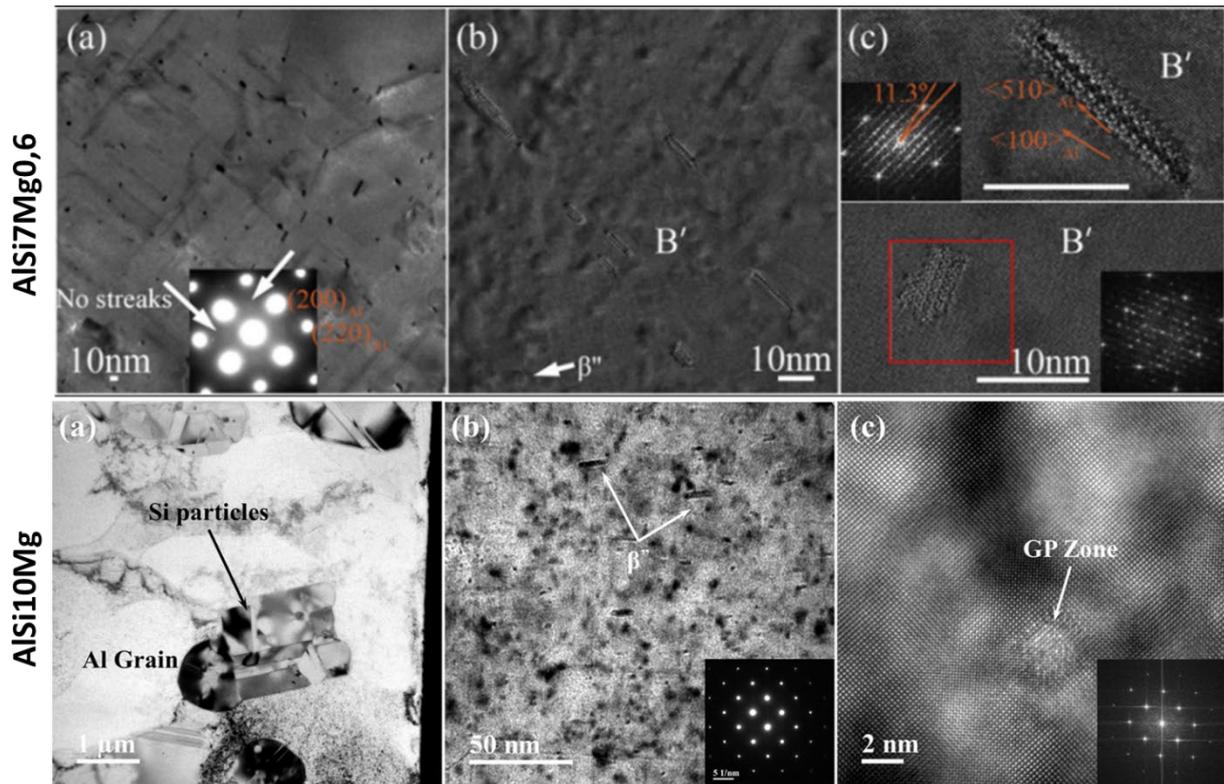


Figure I-15: Image de MET montrant les précipités qui se forment dans des échantillons AISi7Mg0,6 et AISi10Mg au pic de dureté pour un traitement thermique T6 [63,64]

Pour conclure, les études menées sur les traitements standards T6 utilisés ont démontré qu'on perdait le bénéfice microstructural obtenu grâce au procédé de fusion laser sur lit de poudre. Les études plus récentes ont porté sur des nouveaux T6 avec des mises en solution plus courtes sans démontrer un impact important sur la microstructure. Dans la prochaine partie, je présenterai les traitements thermiques T5 adaptés aux alliages Al-Si, par conséquent appliqués dans l'état brut de fabrication avec une matrice sursaturée obtenue par LPBF.

### c) Traitement de type T5

Le traitement thermique T5 consiste à appliquer un vieillissement artificiel à des températures allant de 150 à 180 °C environ. Contrairement au traitement T6, le T5 s'affranchit de l'étape de mise en solution. Ce traitement a pour but de faire précipiter les atomes de Si en sursaturation dans la matrice d'aluminium. Le traitement T5 n'opère pas de modification importante de la microstructure à l'échelle microscopique dans les alliages Al-Si. Les différentes zones du bain de fusion ainsi que la taille et la texture des grains restent inchangées. La température de maintien n'est pas assez élevée pour mener à une globularisation des particules de Si eutectiques. À la température de maintien du traitement thermique T6, la précipitation à l'échelle nanométrique du Si initialement en sursaturation dans la phase d'aluminium est responsable de

## Étude bibliographique

l'augmentation de la dureté. Le choix de la température de maintien est important car si la température est trop basse, on aura une précipitation insuffisante tandis que si la température est trop élevée, le grossissement des particules de Si nanométriques réduira l'effet du durcissement. À haute température, le système va tendre à diminuer son énergie spontanément, le régime de coalescence sera atteint rapidement au profit du régime de précipitation [69]. Deux études attribuent la résistance obtenue aux précipités de Si nanométriques en forme de particule d'environ 20 nm ou de précipités Si aciculaires d'environ 5 nm d'épaisseur et 200 nm de long observés en MET (voir Figure I-16) [61][64]. Contrairement aux travaux de K.V Yang, où ils ont attribué la résistance plus élevée après un revenu direct à une combinaison de vieillissement naturel et de durcissement par précipitation des précipités  $Mg_2Si$  en complément des précipités de Si [70].

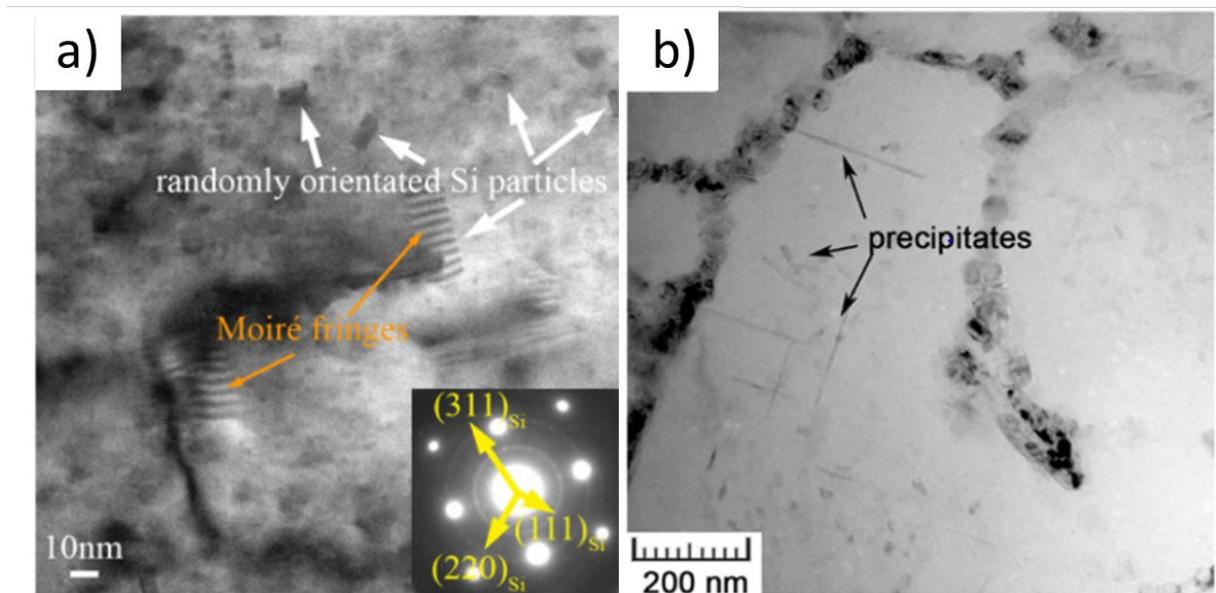


Figure I-16: : Image MET montrant a) des précipité de Si orienté au hasard dans un alliage AlSi7Mg0,6 [64] et des précipités de Si aciculaire dans un alliage AlSi10Mg [61] au pic de dureté

Cependant, aucun article n'a pour l'instant mis en évidence la présence des précipités type  $\beta''$  au pic de dureté pour les alliages Al-Si élaborés par fabrication additive. En fin de compte, les différents traitements thermiques utilisés pour les alliages Al-Si élaborés par fabrication additive doivent être choisis selon les besoins. L'hétérogénéité de ces alliages est un problème majeur, surtout que les traitements d'homogénéisation se font aux dépens des caractéristiques mécaniques. Dans la suite, nous verrons comment cela impacte les propriétés mécaniques.

### *4.2.3-Évolution des propriétés mécaniques après traitement thermique*

Comme vu dans la section précédente, le traitement thermique T6 entraîne une modification complète de la microstructure qui a un impact important sur la résistance mécanique. En effet, dans la plupart des études, on observe une forte chute de la résistance à la traction d'environ 100 MPa entre l'échantillon brut et l'échantillon dans l'état T6. Que ce soit pour la mise en solution ou le traitement de détente, cette diminution est attribuée à la disparition du réseau de Si eutectique, à la diminution de la sursaturation en Si dans d'aluminium ainsi qu'à la croissance des particules de Si pur. Plus les temps ou températures de mise en solution sont élevés, plus la résistance va diminuer à cause du grossissement des particules de Si comme discuté dans les sections précédentes. Cependant les traitements de mise en solution permettent le plus souvent d'augmenter la ductilité du matériau, mais aussi de diminuer l'anisotropie de la résistance mécanique [71,72]. Toutefois une diminution de la ductilité par rapport au matériau brut est rapportée dans certains articles [49,73]. Dans leurs travaux, Yang et al [70] ont rapporté que le meilleur moyen d'obtenir une très bonne ductilité est de réaliser uniquement un traitement de détente à 300°C pendant 2h. Si on couple cela à un traitement T6, la précipitation pendant le revenu engendre un durcissement qui diminue fortement la ductilité. De plus, les auteurs ont découvert qu'un temps de mise en solution élevé réduit l'allongement avec une isotropie atteinte pour un traitement de 8h. Alors que dans leur étude, Di Egidio et al trouvent une limite d'élasticité similaire à l'échantillon brut avec des pièces qui ont subi un court traitement de mise en solution de 10 min tout en améliorant l'allongement de 210% [67]. Tout cela nous montre bien que les propriétés mécaniques obtenues en FA sont parfois dépendantes des conditions de mise en œuvre.

En outre, même si la mise en solution diminue fortement la résistance du matériau, on observe une bonne réponse au durcissement pour les températures allant de 150 à 180°C. Comme indiqué par l'étude de Tonelli et al., la dureté passe de 80 HV1 après mise en solution à 130 HV1 après revenu à 150°C pendant 4h avec un plateau de dureté même après 24h [74].

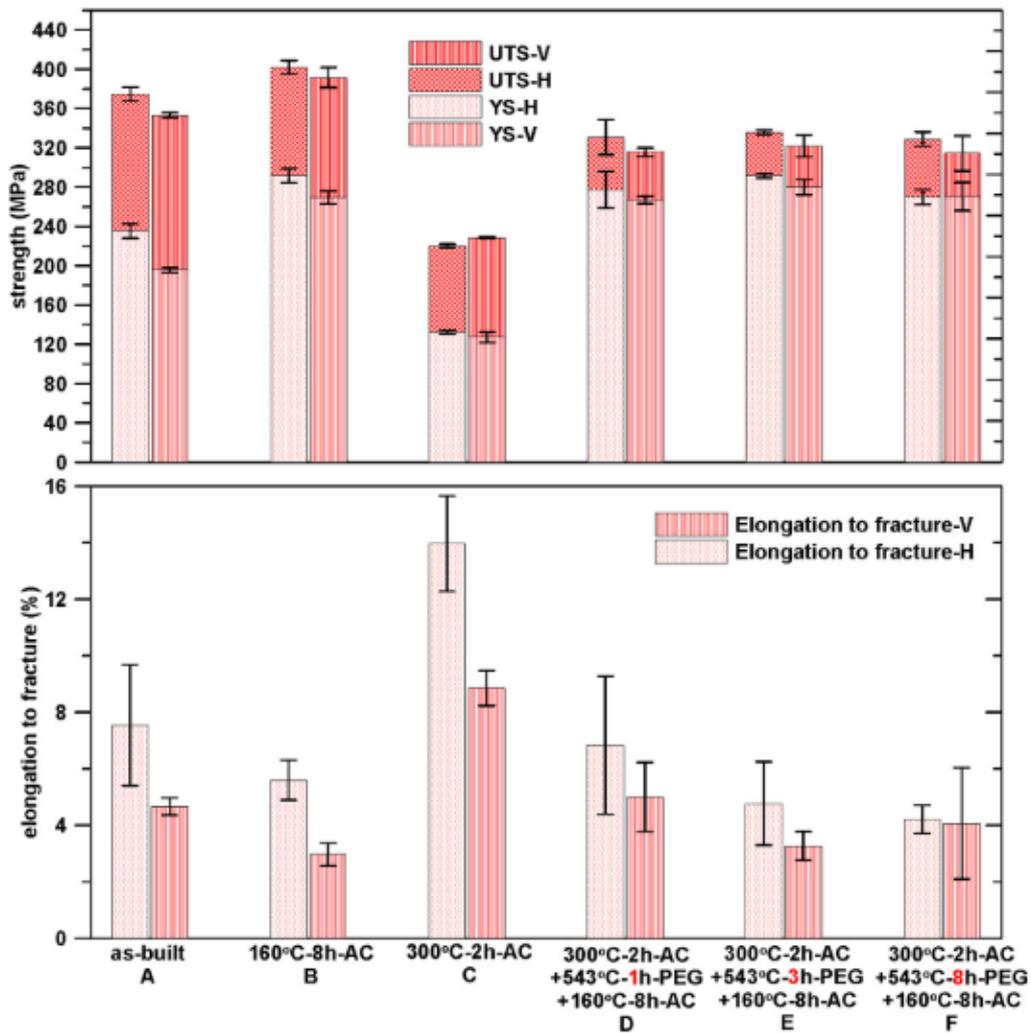


Figure I-17: Propriétés de traction des éprouvettes d'un alliage AlSi7Mg0,6 fabriqué par LPBF avec différentes conditions de traitement thermique et leur sens de fabrication (H pour horizontal et V pour vertical) [70]

D'autre part, le procédé de fusion laser sur lit de poudre engendre une accumulation de contraintes résiduelles pendant la fabrication à cause du retrait pendant la solidification. Les traitements utilisés doivent éliminer ses contraintes pour éviter les déformations des pièces. Le traitement de détente est généralement utilisé pour éliminer ces contraintes. Ces dernières sont difficilement quantifiables. Cependant, la spectroscopie Raman est une technique d'analyse utilisée pour observer la disparition de celles-ci dans les alliages Al-Si (Figure I-18). Vu que le décalage Raman reflète le changement du paramètre de maille d'un cristal, il est possible de remonter aux contraintes résiduelles en comparant avec un Si standard [75,76]. D'après les résultats de spectroscopie dans l'étude de H.Rao et al., une mise en solution pendant 1 h permet d'éliminer les contraintes résiduelles [46]. Cette étape de relaxation de contraintes peut donc être supprimée. L'évolution du pic d'aluminium et de silicium en diffraction des rayons X est aussi observée pour les caractériser (voir Figure I-18) [46,56].

## Étude bibliographique

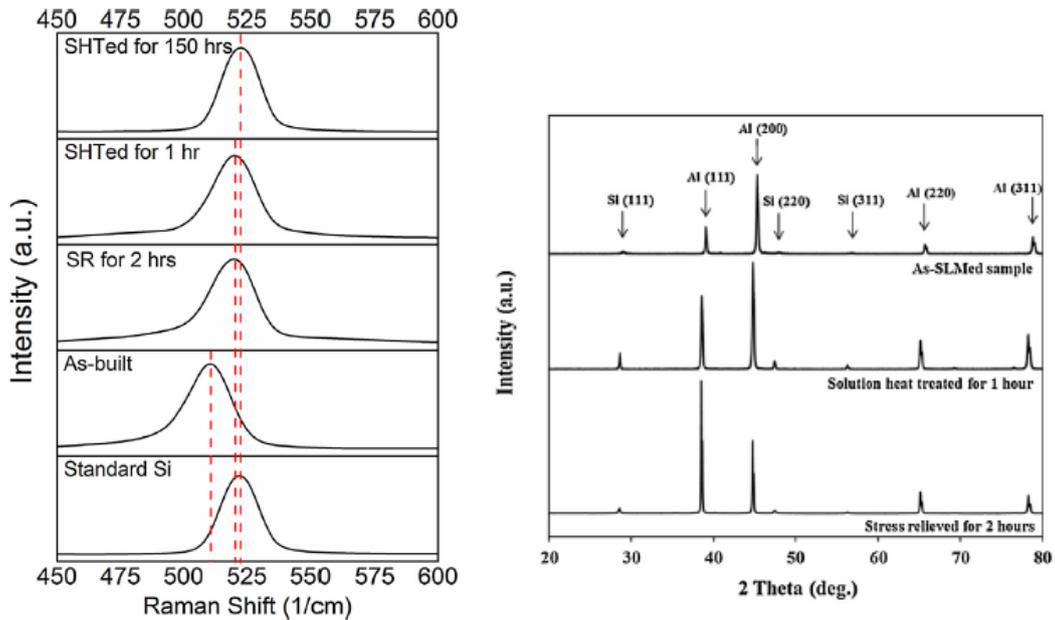


Figure I-18: Analyse de spectroscopie Raman (à gauche) et de diffraction des rayons X (à droite) sur des échantillons ayant subi différents traitements thermiques [43]

Ainsi, le traitement T6 n'est pas une solution adéquate pour obtenir la meilleure résistance mécanique, mais il reste cependant intéressant dans certains cas pour augmenter la ductilité et réduire l'anisotropie. Comme expliqué précédemment, le traitement T5 permet de tirer profit intégralement de la fusion laser sur lit de poudre. En effet, la majorité des études mentionnent un effet bénéfique sur la résistance mécanique avec une légère augmentation de la limite élastique et de la résistance à la traction. En revanche, on diminue davantage la ductilité qui n'était pas très élevée dans l'état brut de fabrication. D'un point de vue industriel, le revenu direct après fabrication est un bon compromis car il permet d'obtenir des propriétés mécaniques, mais aussi d'éliminer suffisamment les contraintes résiduelles. Dans l'étude de Van Cauwenbergh et al. [39], les auteurs ont évalué l'évolution des contraintes résiduelles. Ils rapportent que le taux de contraintes résiduelles après 6h à 170°C (T5) est le même qu'après un traitement de détente de 300°C pendant 2h [39].

Le système Al-Si, bien que particulièrement adapté à la fabrication additive, demeure donc limité en termes de tenue mécanique. En outre, les microstructures obtenues dans ce système sont susceptibles de fortement évoluer avec l'élévation de la température. Il convient donc de faire le point sur les limites intrinsèques de ce système.

## Étude bibliographique

### 4.3-Limites des alliages Al-Si

Dans un premier temps, les différents travaux considérés précédemment ont prouvé qu'il était compliqué d'obtenir la meilleure résistance mécanique après traitement thermique tout en éliminant l'hétérogénéité mécanique selon les directions verticales et horizontales. Bien que l'hétérogénéité microstructurale soit supprimée après un court temps de mise en solution, il n'en est pas de même pour les propriétés mécaniques et plus particulièrement pour l'allongement à la rupture. De plus, la stabilité thermique des alliages Al-Si est une limite de ce matériau. Une étude menée par M. Fousova et al. [61] sur la stabilité thermique à haute température a montré l'avantage du traitement T6. En conséquence, un alliage qui a subi un traitement thermique T6 aura une bonne stabilité thermique même après 24 h d'exposition à 160 °C. À l'opposé, un alliage à l'état brut présentera une forte variabilité de la dureté avec le temps de maintien à 160 °C (voir Figure I-19). De même, l'exposition d'un échantillon brut à 180°C démontre l'instabilité des alliages AlSiMg en FA pour des températures avoisinant 200°C [61].

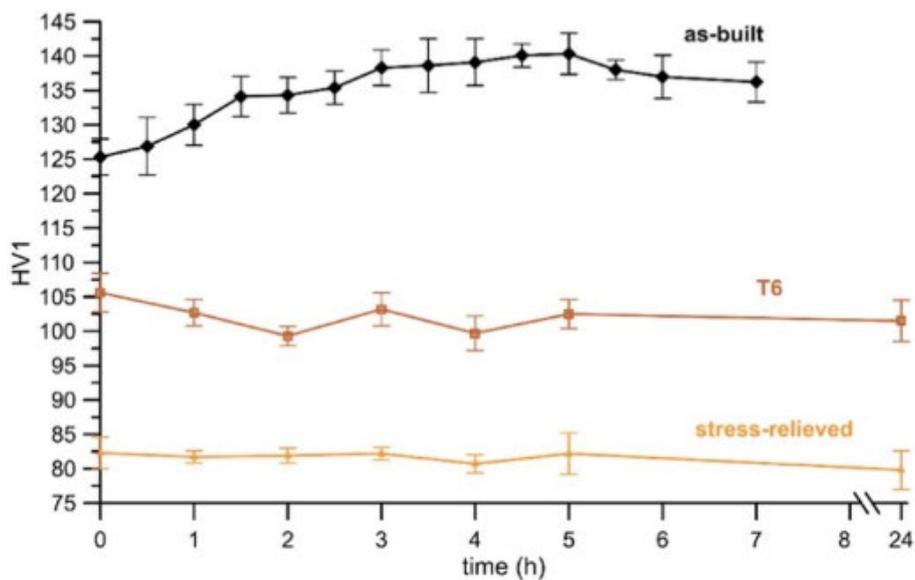


Figure I-19: Variation de la dureté d'un alliage AlSi10Mg exposé à une température de 160°C pour différents états thermiques [61]

Pour appuyer les résultats obtenus par Fousova, deux auteurs ont travaillé sur les propriétés mécaniques en traction à haute température sur les alliages AlSi10Mg. Ils sont mis en évidence par une chute importante de la limite élastique à partir de 200°C. La première étude réalisée sur un matériau traité à 300°C pendant 2h montre un  $R_{p0,2}$  et un  $R_m$ , respectivement à 158 et 189 MPa [77]. Tandis que la deuxième étude réalisée sur un matériau brut fabriqué avec une plateforme à 150°C indique un  $R_{p0,2}$  et un  $R_m$ , respectivement à 236 et 266 MPa [78]. Cette différence est probablement due aux contraintes résiduelles et à la grande densité de dislocation présentes dans le matériau testé à l'état brut.

## Étude bibliographique

Ainsi, bien qu'il soit très utilisé dans la FA plus particulièrement en LPBF, les alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg restent inutilisés dans les secteurs où les pièces d'aluminium sont soumises à de hautes températures comme dans les moteurs à combustion dans le domaine de l'automobile [79]. C'est pour cela que les fabricants d'alliages d'aluminium sont amenés à créer ou modifier les produits spécialement pour la fabrication additive afin d'obtenir des matériaux qui ont une bonne résistance mécanique jusqu'à 200°C. Nous verrons par la suite que cet alliage est adapté à la fusion laser sur lit de poudre mais qu'il n'exploite pas totalement tout son potentiel.

### 5. Vers de nouveaux alliages d'aluminium adaptés à la FA

Les alliages à haute résistance mécanique ont beaucoup de difficultés à être mis en œuvre en LPBF. En effet ces alliages, plus particulièrement ceux utilisés dans le domaine aéronautique, sont très sensibles à la fissuration à chaud [28,35]. Parmi eux, on retrouve les séries 2xxx, 5xxx et 7xxx qui contiennent de surcroît des éléments d'alliage volatils (avec un point de fusion très faible) comme le magnésium et le zinc. L'optimisation des compositions est une stratégie permettant de résoudre ces problèmes. L'ajout d'éléments affineurs de grains formant des particules présentes dans le bain de fusion telles que le zirconium, le scandium, le titane ou le bore a été une avancée majeure pour la mise en forme de ces matériaux [80,81], [82]. En complément de la microstructure fine héritée du procédé, l'ajout d'éléments (Cu, Zn, Mg, Ag) connus pour mener au durcissement structural octroie le plus souvent des résistances mécaniques supérieures aux alliages de fonderie. De plus, la faible diffusivité des éléments comme le scandium et le zirconium fournit une stabilité thermique permettant de pallier les carences des alliages Al-Si à haute température. Ainsi l'addition des particularités du procédé LPBF offre des microstructures complexes à explorer d'où l'intérêt de mon travail et des études que je vais présenter. Dans cette partie, nous présenterons les modifications apportées pour résoudre ces problèmes et leurs impacts sur la microstructure.

#### 5.1-Alliages haute température avec du Zr et/ou Sc

Les premiers essais de fabrication d'alliage à haute résistance issus de fonderie ont mis en évidence le phénomène de fissuration au cours du procédé LPBF. Plusieurs études ont indiqué que les fissures étaient majoritairement observées le long de la direction de construction au niveau des joints de grain colonnaires. De plus, ils ont identifié trois types de fissures selon la morphologie du bain de fusion [83,84].

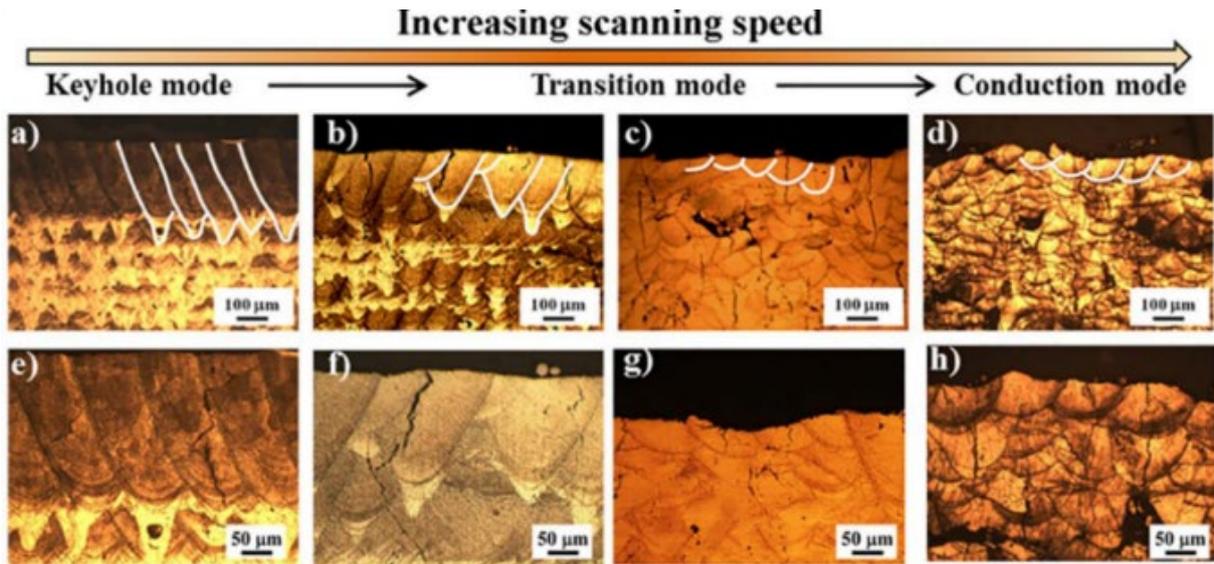


Figure I-20: Effet de la vitesse de balayage sur transition du mode de fusion dans un alliage 7050 fabriqué par LPBF [83]

a) Élimination de la fissuration

Dans les premiers travaux sur les alliages à haute résistance mécanique, les auteurs se sont basés sur le fait que le silicium est un bon élément pour améliorer l'aptitude de l'alliage à être mis en forme par LPBF. Le silicium est connu pour diminuer la température de fusion et la plage de solidification du matériau. Ainsi dans ses travaux, les auteurs ont fabriqué des pièces sans fissure à l'aide de l'ajout de Si dans une poudre d'aluminium 7075 grâce à un mélange de poudre d'aluminium riche en Si. Ils ont obtenu une microstructure semblable aux alliages Al-Si avec une résistance mécanique légèrement améliorée [35]. Par la suite, les travaux de Martin et al [28] ont apporté une compréhension de l'impact de l'ajout de zirconium dans les alliages 7075 et 6061 qui sont extrêmement fissurant en LPBF. Les particules de zirconium ajoutées agissent comme des agents nucléants permettant le raffinement des grains pendant la solidification. Lors de la fusion, les particules de zirconium sont attirées dans le bain de fusion et réagissent pour former des précipités  $Al_3Zr$ . Cela permet d'obtenir des pièces sans fissures avec une microstructure beaucoup plus fine qui renforce le matériau grâce à l'effet Hall-Petch [28]. Des approches similaires ont été utilisées pour mettre en forme des alliages séries 2xxx (AlCuMg) avec des résultats identiques montrant l'efficacité du Zr pour diminuer la plage de solidification et permettre une germination hétérogène grâce aux précipités  $Al_3Zr$ [84,85].

## Étude bibliographique

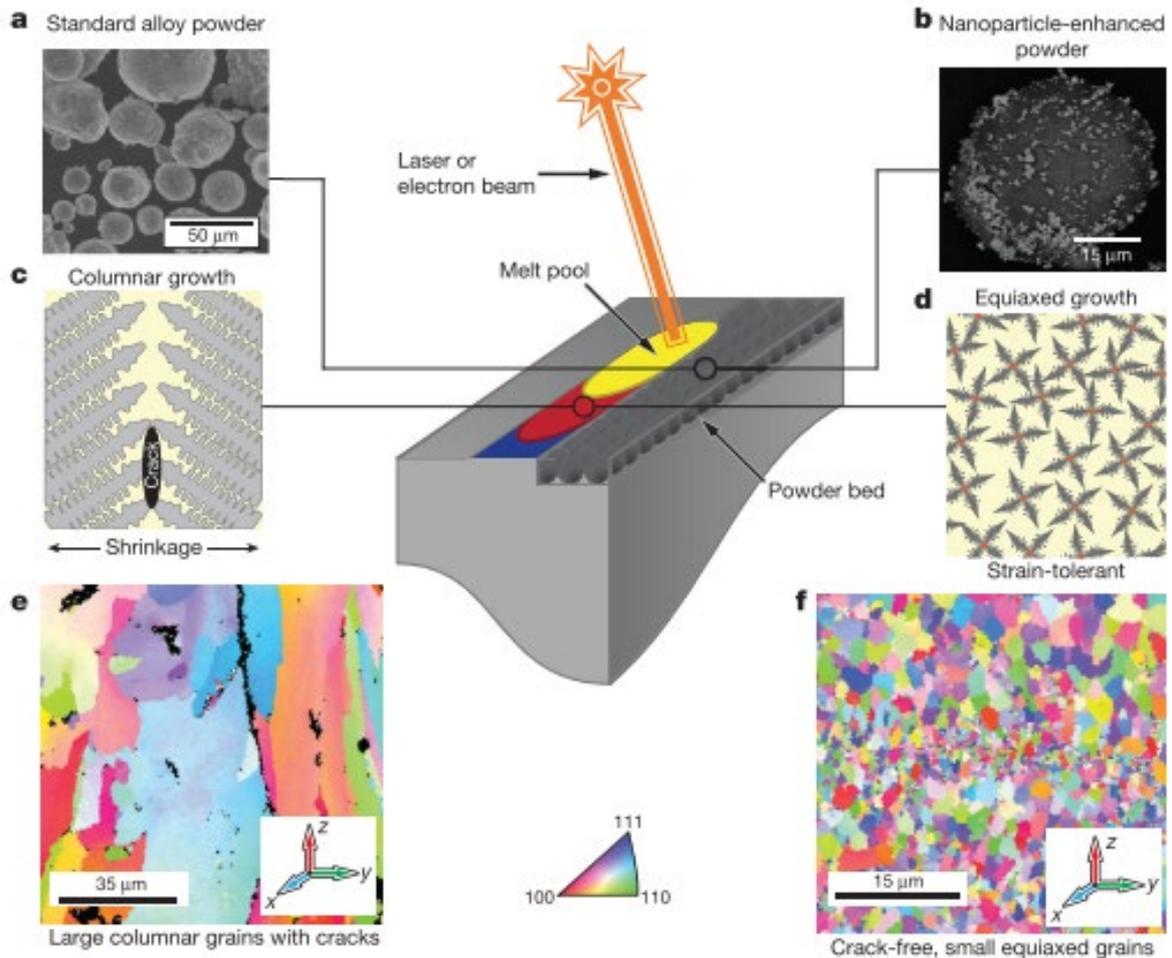


Figure 1-21: Effet de l'ajout de nanoparticules  $ZrH_2$  à la surface de poudre 6061/7075 en LPBF sur fissuration [28]

En outre, l'ajout de titane et de bore au système Al-Cu facilite sa mise en forme par LPBF, les particules  $TiB_2$  agissant comme des raffineurs de grains. Ces alliages sont considérés comme des composites à matrice métallique [15].

Maintenant que nous avons vu les principales stratégies visant à diminuer la fissuration dans les alliages à haute résistance mécanique, nous allons présenter les travaux sur les différentes séries d'alliages d'aluminium en LPBF pour avoir une vision globale sur les modifications appliquées dans les publications pour expliquer au maximum le potentiel de ces matériaux.

### b) Alliages conçus pour le procédé LPBF

Les premiers travaux de Schmidtke ont démontré la faisabilité des alliages Al-Mg avec ajout de Sc et de Zr en fusion laser sur lit de poudre [80]. Comme expliqué précédemment, le Zr et le Sc sont utilisés en FA pour limiter la fissuration durant le procédé LPBF. Ils ont un effet germinateur permettant le raffinement des

## Étude bibliographique

grains lors de la mise en forme comme pour les alliages en fonderie [86,87]. L'alliage Scalmalloy (système Al-Mg-Sc-Zr), créé et breveté par Airbus Group spécialement pour la fabrication additive, est le premier alliage d'aluminium haute performance dédié à ce procédé. Les travaux sur le Scalmalloy réalisés par Spierings et al. [88,89] ont montré que la mise en forme de ce matériau par LPBF permettait d'avoir une microstructure bimodale. Des grains grossiers souvent colonnaires et des grains fins équiaxes avec des précipités  $Al_3(Sc_x Zr_{1-x})$  au centre des dendrites composent cette microstructure. Le gradient thermique important dans les bains de fusion engendre une répartition hétérogène des précipités germinateurs entre les deux régions (voir Figure I-22).

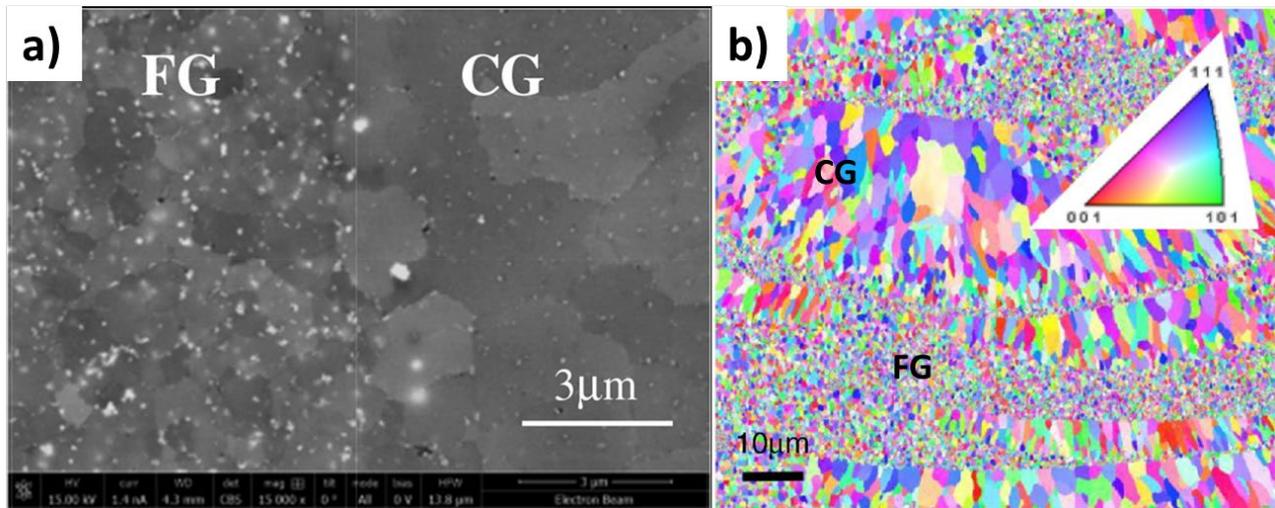


Figure I-22: a) Image MEB représentant la région à grains grossiers et à grains fins équiaxes ; et b) cartographie EBSD d'un échantillon AlMgScZr brut de fabrication [86,87]

De plus, le zirconium et le scandium sont connus pour former des précipités  $Al_3(Sc_x Zr_{1-x})$  stables à haute température ( $\sim 300^\circ C$ ) pendant les traitements thermiques dans les alliages d'aluminium [90,91]. En effet, un recuit avec des températures avoisinant les  $300^\circ C$  sur les alliages AlMgScZr élaborés par LPBF permet d'obtenir des valeurs de limite élastique et de résistance à la traction proche de 500 MPa [92] [80] (voir Tableau I-3 en fin de chapitre). Cette résistance est en partie attribuée à la formation de précipités nanométriques  $Al_3Sc$  de structure  $L1_2$  dans la région fine observée par MET et par SAT [93] (voir Figure I-23). Tout cela offre aux alliages AlMgScZr élaborés par LPBF une meilleure résistance mécanique que les alliages de fonderie [94].

## Étude bibliographique

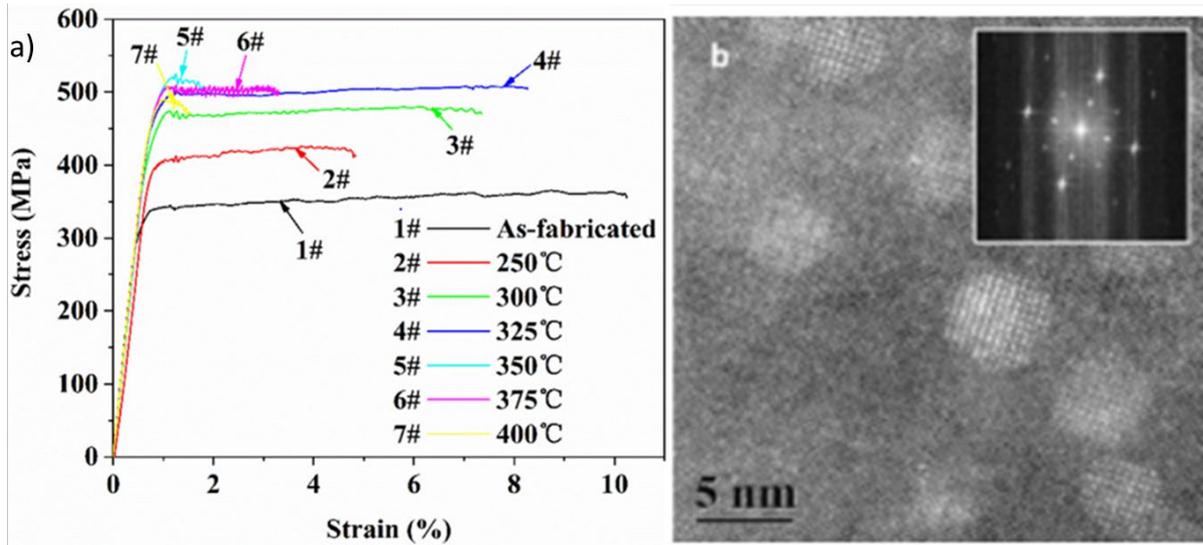


Figure I-23: a) Courbes de traction pour différentes températures de traitement thermique [95] et b) image STEM montrant des précipités nanométriques  $Al_3Sc$  dans la région fine après un traitement thermique de 4h à 325°C [93] dans des alliages AlMgScZr

Le coût important du scandium a orienté plusieurs travaux sur les alliages AlMgZr avec très peu ou pas de scandium pour le procédé LPBF. Dans les deux cas, les études menées ont montré des propriétés mécaniques intéressantes, mais inférieures à celui du Scalmalloy [96,97].

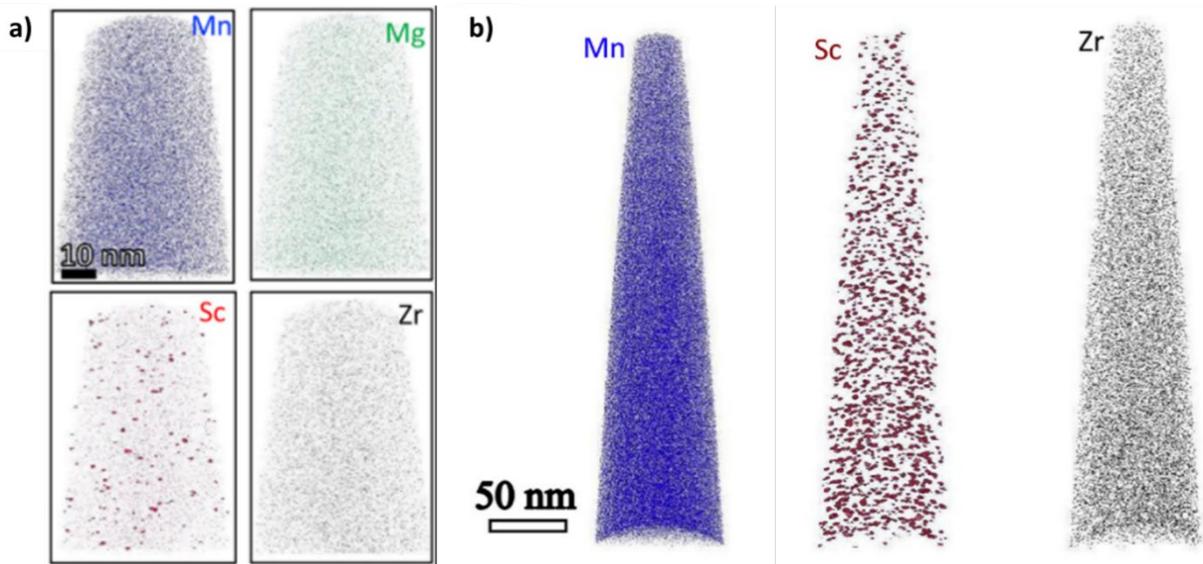


Figure I-24: Reconstruction 3D révélant la distribution des atomes et des précipités d'un alliage AlMnSc a) dans l'état brut de fabrication et b) après un recuit de 5h à 300°C [98]

Dans la même démarche, plusieurs travaux ont été réalisés sur des alliages AlMn(Sc,Zr) conçus pour le procédé LPBF. Cette série d'alliages (3xxx) est généralement utilisée dans les secteurs de l'emballage ou de l'automobile. À l'échelle nanométrique, le piégeage quasi total du Mn en solution solide ainsi que la

## Étude bibliographique

formation d'amas de Sc dès l'étape brut de fabrication en fait un candidat idéal pour l'exploitation du procédé LPBF [98] (voir Figure I-24). Pendant le recuit à 300°C, la faible diffusivité du Mn et du Sc permet le contrôle de la taille des précipités se traduisant par une limite élastique d'environ 560 MPa (voir Tableau I-3 en fin de chapitre) et d'un allongement à la rupture de 18% [98], [99],[100].

La très haute résistance mécanique à température ambiante et la simplicité des post-traitements thermiques des alliages 5xxx et 3xxx en font des matériaux adaptés à la chaîne de fabrication des pièces en LPBF. Néanmoins, des alliages issus de la fonderie sont modifiés pour permettre leurs mises en forme et obtenir des matériaux avec une meilleure résistance à haute température.

### c) Alliage séries 7xxx en LPBF

Les alliages de la série 7xxx (Al-Zn-Mg-Cu) sont des alliages d'aluminium à durcissement structural largement utilisés en aéronautique et aérospatiale pour sa résistance élevée et sa ténacité [101]. Dans ces systèmes comme rapporté ci-dessus, l'ajout de Zr et Sc permet d'éliminer la fissuration. De plus, ces éléments d'alliages provoquent un raffinement des grains et la formation d'une structure bimodale pendant le processus de LPBF (voir Figure I-25) [102]. Ces alliages sont soumis au durcissement par précipitation pendant un revenu à basse température. L'une des problématiques de ces matériaux est la mise en solution suivie d'une trempe qui est nécessaire pour obtenir la meilleure résistance mécanique [81,102,103]. En effet sur des pièces avec des sections fines cela peut créer des distorsions.

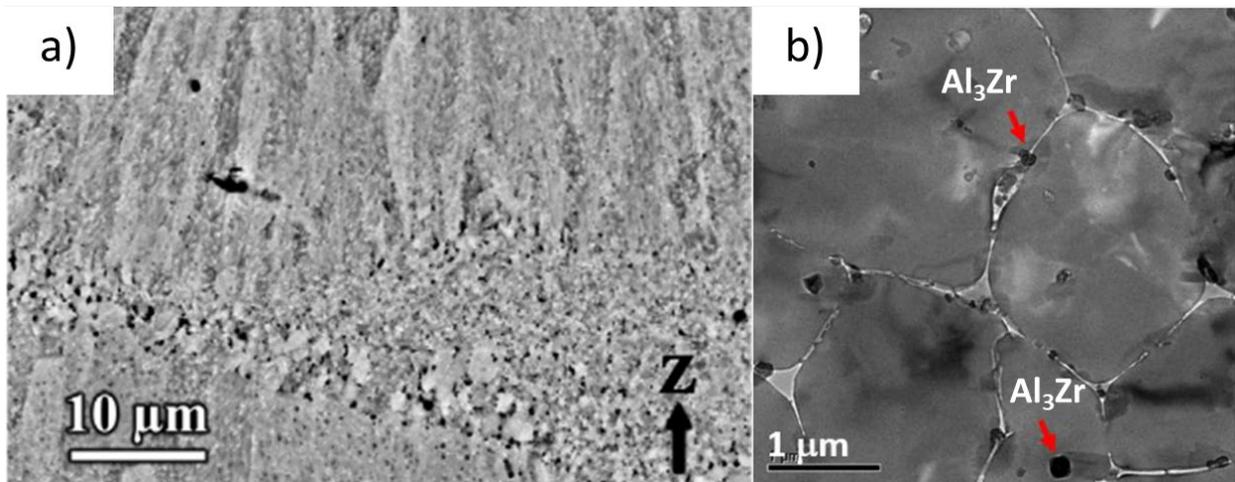


Figure I-25: a) Image MEB montrant une structure bimodale pour un alliage AlZnMgScZr [102] et b) image MET révélant la présence de précipités  $Al_3Zr$  dans un alliage AlZnMgCuZr dans l'état brut de fabrication [81]

Les travaux de A.Martin et al [81] ont rapporté une dureté de l'alliage AlZnMgCuZr LPBF après T6 supérieure de 20% à celle de l'alliage 7075 corroyé dans le même état thermique. Cette différence est

## Étude bibliographique

attribuée à la grande quantité de précipités  $Al_3Zr$  dans les grains d'aluminium et à ceux présents aux joints de grains permettant une résistance à la recristallisation même à haute température [81,104].

Ainsi, avec l'ajout de Zr et/ou Sc, les alliages 7xxx semblent conformes pour une utilisation en LPBF. Cependant, ils restent très peu étudiés et présentent quelques complications de répétabilité à cause de l'évaporation du Zn et du Mg pendant la fabrication. La mise en place de post-traitement thermique adapté aux pièces complexes est un défi pour les années à venir.

### 6. Challenge de l'alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ti-Zr en LPBF

Dans la dernière partie de la revue bibliographique, nous présenterons les précipités responsables de la haute résistance mécanique des alliages AlCuMgAg. Ainsi que les premières études sur les alliages AlCuMg élaborés par fusion laser sur lit de poudre en lien avec la deuxième partie de nos travaux sur l'alliage AlCuMgAgZr.

#### 6.1-Alliage de la série 2xxx en fonderie

Les alliages de la série 2xxx sont connus pour être des matériaux non soudables avec une forte sensibilité à la fissuration à chaud. Ils sont habituellement utilisés dans le domaine de l'aérospatial. Plusieurs éléments d'alliage sont particulièrement intéressants pour ces systèmes surtout lorsqu'ils sont associés à certains traitements thermiques. Parmi eux, le magnésium et l'argent sont bien connus pour permettre la formation et la stabilité des précipités  $\Omega$  dans les alliages Al2139 [105][106]. Dans la suite de cette section, nous parlerons que de l'alliage AA2139 de fonderie qui se rapproche le plus de l'alliage d'aluminium à haute résistance que je présenterai dans ma partie expérimentale.

##### 6.1.1-Précipitation dans les alliages AlCuMgAg

Les alliages Al-Cu basent leur résistance sur la formation de précipités  $Al_2Cu$  issus de la décomposition de la solution solide d'aluminium. Cependant l'ajout de Mg et d'Ag a un effet important sur les précipités présents. La séquence de précipitation pour les alliages AlCuMgAg se présente de la manière suivante :



Dans les alliages Al-Cu, le durcissement est engendré par la phase métastable  $\theta'$  qui requiert une germination hétérogène pour se former. L'alliage nécessite des déformations mécaniques pour générer des sites de dislocations et atteindre une résistance maximale pendant le revenu [108,109]. De plus, l'ajout

## Étude bibliographique

unique de magnésium favorise la formation de la phase  $\Omega$  de structure orthorhombique par une germination hétérogène sur les boucles de dislocations. Le ratio Cu/Mg a un impact important sur la présence de ses précipités et leurs décompositions [110].

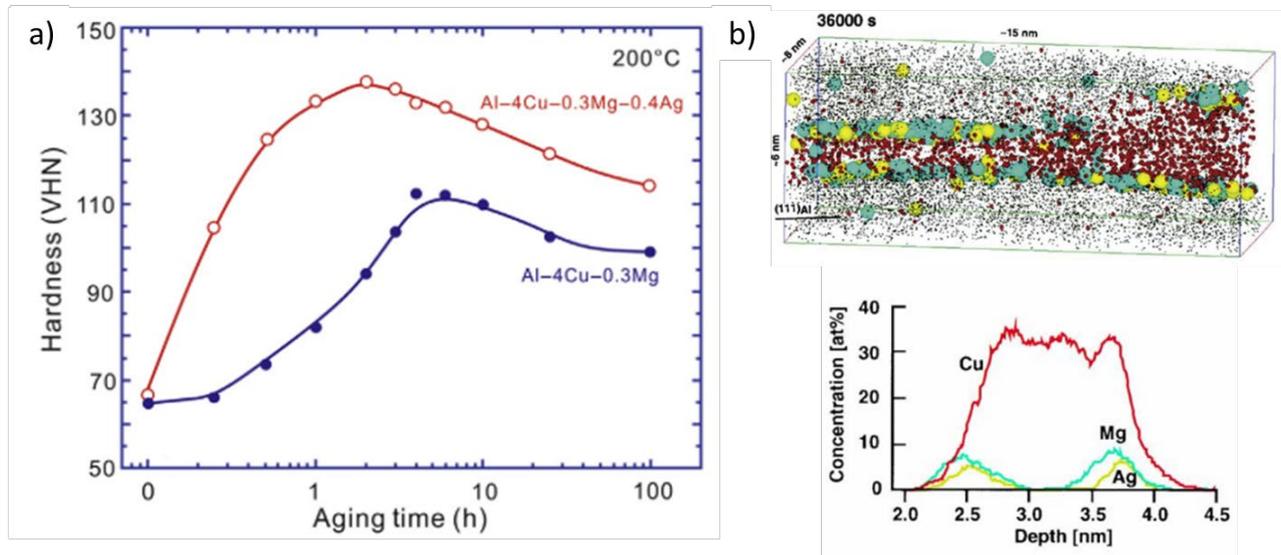


Figure I-26: a) Courbe de dureté des alliages Al-4Cu-0,3Mg et Al-4Cu-0,3Mg-0,4Ag au cours d'un revenu à 200°C [107]. b) Reconstruction 3D montrant la ségrégation des atomes de Mg et Ag à l'interface  $\Omega/\alpha$ -Al [111]

De surcroît, un faible ajout de Mg peut aussi entraîner le remplacement des précipités  $\theta'$  par des précipités métastables  $\Omega$ . Cette phase est d'autant plus renforcée quand on ajoute de l'Ag dans les alliages AlCuMg. Des études de sonde atomique tomographique sur des alliages AlCuMgAg ont montré une ségrégation des atomes de Mg et Ag à l'interface  $\Omega$ /matrice Al dans les premières étapes de durcissement [111] (voir Figure I-26). Ainsi, les co-amas Mg-Ag-Cu servent de site de germination hétérogène pour la formation des précipités  $\Omega$  dans les plans  $\{111\}$  [112]. Cette phase  $\Omega$  de structure hexagonale en forme de plaque permet à ses alliages d'avoir une excellente résistance mécanique de la température ambiante jusqu'à des températures avoisinant 200°C [113] (voir Figure I-26). Tandis qu'une étude sur un vieillissement prolongé à 250°C a montré le remplacement des précipités  $\Omega$  par la phase d'équilibre  $\theta$  [114].

Nous avons vu que la bonne résistance mécanique des alliages AlCuMgAg est dictée par un équilibre entre les précipités  $\Omega$  et  $\theta$  qui guide notamment les propriétés à haute température. Maintenant, nous verrons quel est l'impact du procédé LPBF sur la présence de ces phases durcissantes.

6.1.2-Alliage 2xxx fabriqué par LPBF avec du Zr

Malgré la forte sensibilité de l'alliage AlCuMg à la fissuration, les travaux Zhang et al. [84,85] ont démontré leur applicabilité en LPBF avec notamment l'ajout de Zr. Comme pour les autres séries d'alliages d'aluminium, ces auteurs ont observé à l'état brut de fabrication une microstructure bimodale avec une réduction importante de la taille de grain qui a engendré une augmentation de la limite élastique de 253 à 446 MPa [115,116] (voir Tableau I-3 en fin de chapitre). De plus, des images de STEM dans les travaux de Schuster ont permis d'identifier la structure eutectique S-Al<sub>2</sub>CuMg dans les joints de grain à l'état brut de fabrication comme prédit par Thermo Calc [117] (voir Figure I-27).

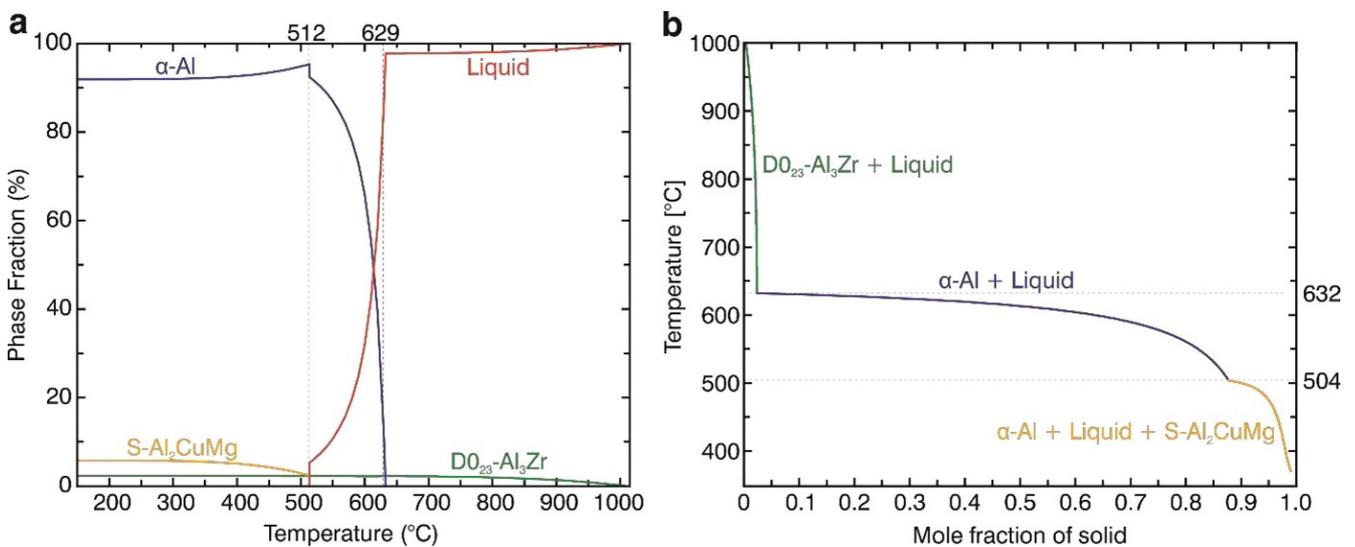


Figure I-27: a) Simulation Thermo-Calc à l'équilibre thermodynamique qui met en évidence les fractions de phases dans l'alliage Al-3,5Cu-4Mg-2Zr (%poids). b) Modèle de Scheil-Gulliver qui prédit la formation des différentes phases du même alliage en prenant en compte la solidification rapide [117]

Deux travaux se sont tournés vers l'étude de la précipitation pendant les traitements thermiques avec deux alliages AlCuMgZr présentant des teneurs en Mg différentes. En étudiant, l'effet du temps de mise en solution Y.Wang [118] et al ont montré qu'une mise en solution de 3h à 495°C est suffisante pour dissoudre le maximum de particules secondaire dans la matrice d'aluminium . Par ailleurs, les mêmes valeurs de durcissement pour des échantillons ayant subi une mise en solution puis un revenu et un échantillon directement vieilli à 370°C ont été observées. L'analyse EBSD dans l'échantillon qui a subi une mise en solution montre une augmentation de la taille de grains dans la région des grains équiaxes [118]. La précipitation multi-échelle observée dans les alliages AlCuMgZr produits par LPBF témoigne de leurs complexités microstructurales. Pour l'étude de Wang [119], le traitement T6 de mise en solution puis le revenu a permis la formation de la phase S', des précipités L1<sub>2</sub> Al<sub>3</sub>Zr de forme sphérique et en forme de

## Étude bibliographique

bâtonnets. De plus, des co-amas Cu-Mg correspondant aux zones GPB ont été observés par MET à haute résolution (voir Figure I-28).

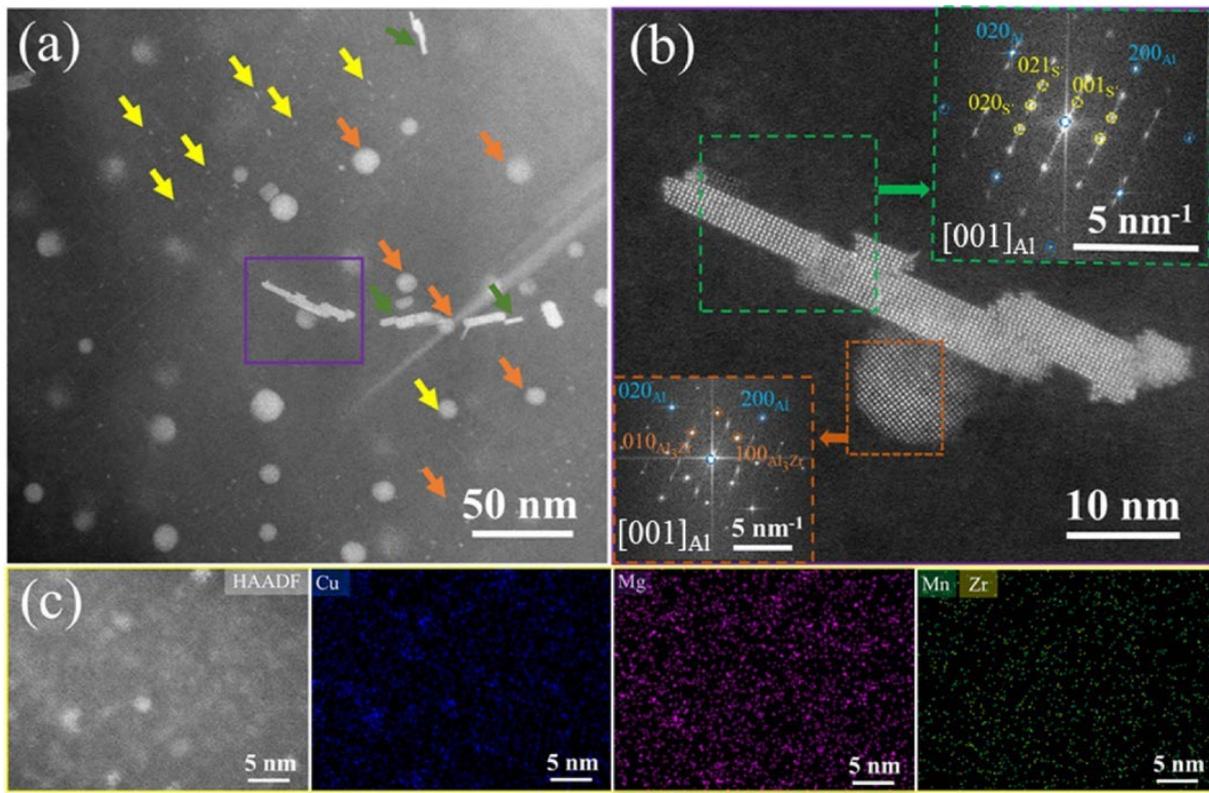


Figure I-28: (a-b) Images de MET montrant les précipités secondaires  $Al_3Zr$  et les précipités  $S'$  dans la matrice et c) Carto MET-EDS révélant la présence de co-amas Cu-Mg dans un alliage 2024 (AlCuMgMn) avec un ajout de Zr [119]

Les zones GPB représentent les principaux renforcements dans les alliages 2024 vieillies à température ambiante [120,121]. Tandis que le traitement de recuit direct permet de former que des précipités  $L1_2 Al_3Zr$  [118]. Les mêmes observations ont été faites dans l'étude de Schuster et al qui ont décidé de décomposer le traitement thermique en 3 parties pour optimiser au maximum la microstructure (voir Figure I-29) où ils ont réalisé un recuit directement après la fabrication pour former les précipités  $L1_2 Al_3Zr$  [117].

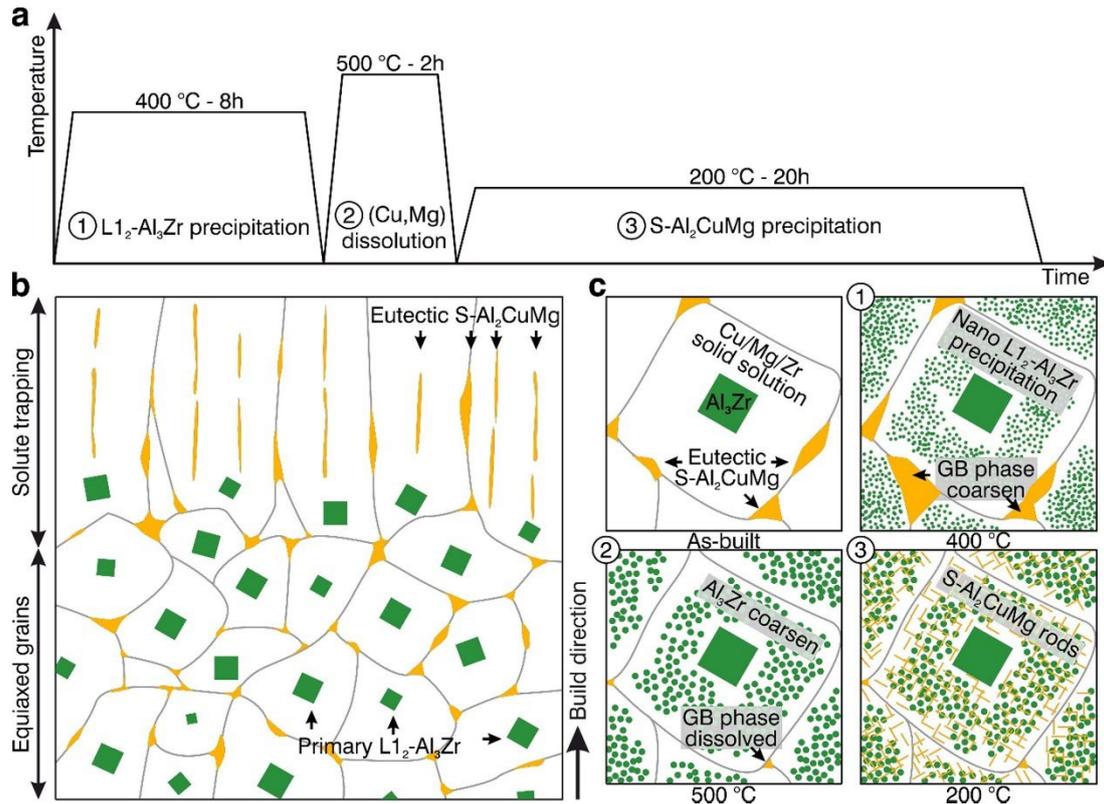


Figure I-29: (a et c) Schéma représentant l'évolution de la microstructure en fonction des étapes de traitements thermiques dans un alliage Al-3,5Cu-4Mg-2Zr (%poids). b) Illustration de la microstructure bimodale brute de fabrication avec des précipités cubiques L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr au centre des dendrites et des phases eutectiques S-Al<sub>2</sub>CuMg aux joints de grains [117]

Étant indispensable pour avoir assez de Cu et de Mg en solution solide pour former les précipités S en forme de bâtonnets, la mise en solution dissout les phases de Cu et de Mg présentes aux joints de grain. Après un revenu à basse température, ces précipités nanométriques apparaissent dans les grains [117]. Dans les deux cas, ils ont observé une importante augmentation de la résistance mécanique grâce à la formation de nombreux précipités. Ainsi ces deux méthodes de traitements thermiques permettent d'obtenir des alliages AA2024 avec des propriétés mécaniques équivalentes ou même supérieures à celles de l'alliage corroyé dans l'état T6 [122].

Les propriétés mécaniques présentées dans le Tableau I-3 montrent la diversité frappante en termes de tenues mécaniques des alliages d'aluminium à haute résistance élaborés par LPBF. L'architecture de ces nouveaux systèmes offre des valeurs de limite élastique presque deux fois supérieure à celles des alliages Al-Si.

## Étude bibliographique

Systèmes	État thermique	Limite élastique (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Références
<b>AlMgScZr (Scalmalloy)</b>	Brut	287	427	17	[123]
	Recuit	450-520	530	14	[80,92]
<b>AlMnMgScZr</b>	Brut	427-439	452-463	16-22	[98,99]
	Recuit	542-572	546-571	13-18	[98,99]
<b>AlZnMgScZr</b>	Brut	283	386	18	[102]
	T6	418	435	11	[102]
<b>AlCuMg</b>	Brut	253	393	6	[85]
<b>AlCuMgZr</b>	Brut	376	441	14	[124]
	T6	402	483	6,9	[118]

Tableau I-3: Propriétés de traction issues de la littérature sur des alliages à haute résistance mécanique fabriqués par LPBF

## 7. Conclusion et démarche de la thèse

Depuis quelques années, l'utilisation et l'étude des alliages d'aluminium pour la fusion laser sur lit de poudre ont pris un tournant important avec la création ou la modification d'alliages haute performance spécialement adaptés. Bien que les alliages Al-Si restent les plus exploités et les plus connus, leurs limites en résistance mécanique sont un frein pour leur utilisation dans de multiples domaines. L'ajout de Zr dans les matériaux conventionnels de coulées a permis la mise en forme de plusieurs alliages tels que les 7075 ou 2024, mais encore d'obtenir de nouvelles microstructures avec des phénomènes de piégeage de Zr en solution solide inaccessible avec les autres méthodes de mise en forme. Certains alliages de la série 3xxx ont même atteint des limites élastiques proches de 600 MPa équivalentes aux alliages corroyés. Ces microstructures complexes offrent de nombreuses possibilités pour peaufiner les traitements thermiques selon les besoins. De plus l'hétérogénéité des microstructures pousse à l'utilisation de techniques d'analyse ultraperformantes et pour caractériser l'effet du procédé LPBF, mais aussi l'évolution de la microstructure dans les différentes zones. Ainsi la fusion laser sur lit de poudre est une méthode très intéressante pour obtenir des alliages d'aluminium à haute résistance mécanique. Cependant, une compréhension plus approfondie des phénomènes de fissuration et des contraintes résiduelles produites permettrait d'avoir un meilleur contrôle sur ses alliages durant leur mise en forme.

Nous avons montré que les phénomènes microscopiques liés aux formations des microstructures dans les alliages Al-Si ont été largement étudiés. Au travers du traitement thermique de type de T5, il a été démontré qu'il est possible de conserver les microstructures générées par LPBF en supprimant la mise en solution. Néanmoins à l'échelle nanométrique, les microstructures ont été peu observées. Les vitesses de refroidissement associées au procédé LPBF agissent probablement sur le comportement des solutés. L'originalité des systèmes Al-Si interroge sur la décomposition de la solution solide et la structure des zones interdendritiques. Pour cela, une investigation plus poussée sur les relations microstructures-propriétés-procédé doit être effectuée. En s'appuyant sur les simulations thermodynamiques (Thermo Calc), une comparaison plus aboutie des traitements thermiques de type T5 et T6 va être réalisée. Nous observerons comment le procédé LPBF influence les cinétiques de précipitations dans les alliages Al-Si pour les deux traitements thermiques.

Comme nous avons pu le constater, l'utilisation des alliages Al-Si est limitée à haute température. Nous avons donc orienté nos travaux sur un nouveau système émergent peu étudié. Composé de 7 éléments, ce nouvel alliage d'aluminium repensé spécialement pour le LPBF possède une microstructure beaucoup plus complexe qu'il faut entièrement caractériser. Même si c'est un alliage avec une composition proche de son équivalent en fonderie, on s'attend à des changements majeurs en termes de finesse de microstructure, taille

## Étude bibliographique

des grains ou de traitements thermiques. Dans notre étude, nous montrerons pourquoi il est essentiel de modifier les compositions et quels sont les phénomènes microstructuraux associés. Avec une démarche identique aux alliages Al-Si, nous définirons une approche thermodynamique et expérimentale pour obtenir une microstructure optimisée procurant la meilleure résistance mécanique à froid et à chaud. Ces travaux se sont appuyés sur plusieurs méthodes de caractérisation qui seront présentées dans le chapitre suivant.

## 8. Bibliographie

- [1] G.N. Levy, R. Schindel, J.P. Kruth, Rapid manufacturing and rapid tooling with layer manufacturing (LM) technologies, state of the art and future perspectives, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 52 (2003) 589–609. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60206-6](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60206-6).
- [2] SmarTech Analysis, 2019 Additive Manufacturing Market Outlook, 2019. <https://www.smartechanalysis.com/reports/2019-additive-manufacturing-market-outlook/>.
- [3] S. Davide, This is how much additive manufacturing is worth in the top 20 global AM markets, *3D Print. Media Netw.* (2020). <https://www.3dprintingmedia.network/the-top-20-global-am-markets/>.
- [4] M. Alexandre, Infographie : Le marché de l'impression 3D en France en 7 chiffres clefs, *Primante3D.* (2020). <https://www.primante3d.com/donnees-francaises-31012020/>.
- [5] I. Kaur, P. Singh, State-of-the-art in heat exchanger additive manufacturing, *Int. J. Heat Mass Transf.* 178 (2021) 121600. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121600>.
- [6] R.G. Miyamoto, Y., Kaysser, W.A., Rabin, B.H., Kawasaki, A., Ford, *Functionally Graded Materials: Design, Processing and Applications (Materials Technology Series)*, 1999.
- [7] C. Cozmei, F. Caloian, Additive Manufacturing Flickering at the Beginning of Existence, *Procedia Econ. Financ.* 3 (2012) 457–462. [https://doi.org/10.1016/S2212-5671\(12\)00180-3](https://doi.org/10.1016/S2212-5671(12)00180-3).
- [8] C. Lindemann, U. Jahnke, M. Habdank, R. Koch, Analyzing Product Lifecycle Costs for a Better Understanding of Cost Drivers in Additive Manufacturing, in: *23rd Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2012*, 2012.
- [9] H.A. Colorado, D.E. Mendoza, H.-T. Lin, E. Gutierrez-Velasquez, Additive manufacturing against the Covid-19 pandemic: a technological model for the adaptability and networking, *J. Mater. Res. Technol.* 16 (2022) 1150–1164. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.12.044>.
- [10] Z. Hu, S. Mahadevan, Uncertainty quantification in prediction of material properties during additive manufacturing, *Scr. Mater.* 135 (2017) 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.014>.
- [11] T. Mukherjee, W. Zhang, T. DebRoy, An improved prediction of residual stresses and distortion in additive manufacturing, *Comput. Mater. Sci.* 126 (2017) 360–372. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.003>.
- [12] R. Melanie, Chaussures imprimées en 3D : la technologie au service de la personnalisation, *3Dnatives.* (2022). <https://www.3dnatives.com/chaussures-imprimees-en-3d-28042020/#!>
- [13] R. Melanie, Volkswagen et HP Metal Jet : vers une production de masse?, *3Dnatives.* (2018). <https://www.3dnatives.com/volkswagen-et-hp-metal-jet-130920183/>.
- [14] A. Di Donato, La fabrication additive métallique, *Tech. l'Ingenieur.* (2019) 34.
- [15] C. Galy, Étude des interactions matériau / procédé en vue d'une optimisation des conditions opératoires du procédé de fabrication additive SLM sur des alliages d'aluminium pour des applications aéronautiques, Université de Bordeaux, 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02325082/document>.

## Étude bibliographique

- [16] N.T. Aboulkhair, N.M. Everitt, I. Ashcroft, C. Tuck, Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 1 (2014) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.001>.
- [17] C. Weingarten, D. Buchbinder, N. Pirch, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg, *J. Mater. Process. Technol.* 221 (2015) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013>.
- [18] K. V Yang, P. Rometsch, T. Jarvis, J. Rao, S. Cao, C. Davies, X. Wu, Porosity formation mechanisms and fatigue response in Al-Si-Mg alloys made by selective laser melting, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.078>.
- [19] W. Yu, S.L. Sing, C.K. Chua, X. Tian, Influence of re-melting on surface roughness and porosity of AlSi10Mg parts fabricated by selective laser melting, *J. Alloys Compd.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.017>.
- [20] T. Kimura, T. Nakamoto, Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Des.* 89 (2016) 1294–1301. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.065>.
- [21] P. Delroisse, P.J. Jacques, E. Maire, O. Rigo, A. Simar, Effect of strut orientation on the microstructure heterogeneities in AlSi10Mg lattices processed by selective laser melting, *Scr. Mater.* 141 (2017) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.020>.
- [22] J. Verö, The hot-shortness of aluminum alloys, *Met. Ind.* 48 (1936) 431–494.
- [23] M. Tang, P.C. Pistorius, S. Narra, J.L. Beuth, Rapid Solidification: Selective Laser Melting of AlSi10Mg, *Jom.* 68 (2016) 960–966. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1763-3>.
- [24] H. min GUO, X. jie YANG, Preparation of semi-solid slurry containing fine and globular particles for wrought aluminum alloy 2024, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 17 (2007) 799–804. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60177-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60177-0).
- [25] G. Li, X. Li, C. Guo, Y. Zhou, Q. Tan, W. Qu, X. Li, X. Hu, M.-X. Zhang, Q. Zhu, Investigation into the effect of energy density on densification, surface roughness and loss of alloying elements of 7075 aluminium alloy processed by laser powder bed fusion, *Opt. Laser Technol.* 147 (2022) 107621. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107621>.
- [26] M. Rappaz, J.M. Drezet, M. Gremaud, A new hot-tearing criterion, *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1999) 449–455. <https://doi.org/10.1007/S11661-999-0334-Z>.
- [27] A. Sonawane, Mise en œuvre d'un alliage d'aluminium structural par fusion laser sur lit de poudres : étude des mécanismes de fissuration, thèse, Université Grenoble Alpes, 2021.
- [28] J.H. Martin, B.D. Yahata, J.M. Hundley, J.A. Mayer, T.A. Schaedler, T.M. Pollock, 3D printing of high-strength aluminium alloys, *Nature.* 549 (2017) 365–369. <https://doi.org/10.1038/nature23894>.
- [29] L. Thijs, K. Kempen, J.P. Kruth, J. Van Humbeeck, Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder, *Acta Mater.* 61 (2013) 1809–1819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.052>.

## Étude bibliographique

- [30] K. Wei, Z. Wang, X. Zeng, Element loss of AZ91D magnesium alloy during selective laser melting process, *Jinshu Xuebao/Acta Metall. Sin.* 52 (2016) 184–190. <https://doi.org/10.11900/0412.1961.2015.00212>.
- [31] K. Wei, Z. Wang, X. Zeng, Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg-Zn-Zr components, *Mater. Lett.* 156 (2015) 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.074>.
- [32] L. Thijs, K. Kempen, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder, *Acta Mater.* 61 (2013) 1809–1819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.052>.
- [33] K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, Mechanical Properties of AlSi10Mg Produced by Selective Laser Melting, *Phys. Procedia.* 39 (2012) 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.059>.
- [34] C.E. Roberts, D. Bourell, T. Watt, J. Cohen, A novel processing approach for additive manufacturing of commercial aluminum alloys, *Phys. Procedia.* 83 (2016) 909–917. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.095>.
- [35] M.L. Montero-Sistiaga, R. Mertens, B. Vrancken, X. Wang, B. Van Hooreweder, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting, *J. Mater. Process. Technol.* 238 (2016) 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.08.003>.
- [36] E. Louvis, P. Fox, C.J. Sutcliffe, Selective laser melting of aluminium components, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 275–284. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2010.09.019>.
- [37] B.T. Ogunsemi, T.E. Abioye, T.I. Ogedengbe, H. Zuhailawati, A review of various improvement strategies for joint quality of AA 6061-T6 friction stir weldments, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.070>.
- [38] J. Wu, X.Q. Wang, W. Wang, M.M. Attallah, M.H. Loretto, Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.012>.
- [39] V. Cauwenbergh Pierre, B. Anthony, T. Lore, V. Hooreweder Brecht, V. Kim, Heat Treatment Optimization via Thermo-Physical Characterization of AlSi7Mg and AlSi10Mg Manufactured by Laser Powder Bed Fusion (LPBF), in: *Euro PM2018 Congr., European Powder Metallurgy Association (EPMA)*, 2018.
- [40] N.T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague, 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Prog. Mater. Sci.* 106 (2019) 100578. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>.
- [41] U. Patakham, A. Palasay, P. Wila, R. Tongsri, MPB characteristics and Si morphologies on mechanical properties and fracture behavior of SLM AlSi10Mg, *Mater. Sci. Eng. A.* 821 (2021) 141602. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141602>.
- [42] X. Liu, C. Zhao, X. Zhou, Z. Shen, W. Liu, Microstructure of selective laser melted AlSi10Mg alloy, *Mater. Des.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107677>.
- [43] J.H. Rao, Y. Zhang, X. Fang, Y. Chen, X. Wu, C.H.J. Davies, The origins for tensile properties of selective laser melted aluminium alloy A357, *Addit. Manuf.* 17 (2017) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.007>.

## Étude bibliographique

- [44] A. Hadadzadeh, B.S. Amirkhiz, J. Li, M. Mohammadi, Columnar to equiaxed transition during direct metal laser sintering of AlSi10Mg alloy: Effect of building direction, *Addit. Manuf.* 23 (2018) 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.08.001>.
- [45] P. Van Cauwenbergh, V. Samaee, L. Thijs, J. Nejezchlebová, P. Sedlák, A. Iveković, D. Schryvers, B. Van Hooreweder, K. Vanmeensel, Unravelling the multi-scale structure–property relationship of laser powder bed fusion processed and heat-treated AlSi10Mg, *Sci. Rep.* 11 (2021) 6423. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85047-2>.
- [46] J.H. Rao, Y. Zhang, X. Fang, Y. Chen, X. Wu, C.H.J. Davies, The origins for tensile properties of selective laser melted aluminium alloy A357, *Addit. Manuf.* 17 (2017) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.007>.
- [47] A. Hadadzadeh, B.S. Amirkhiz, M. Mohammadi, Contribution of Mg<sub>2</sub>Si precipitates to the strength of direct metal laser sintered AlSi10Mg, *Mater. Sci. Eng. A.* 739 (2019) 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.055>.
- [48] A. Hadadzadeh, B. Shalchi Amirkhiz, B. Langelier, J. Li, M. Mohammadi, Microstructural consistency in the additive manufactured metallic materials: A study on the laser powder bed fusion of AlSi10Mg, *Addit. Manuf.* 46 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102166>.
- [49] L. Girelli, M. Tocci, M. Gelfi, A. Pola, Study of heat treatment parameters for additively manufactured AlSi10Mg in comparison with corresponding cast alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 739 (2019) 317–328. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.026>.
- [50] J.C. Pereira, E. Gil, L. Solaberrieta, M. San Sebastián, Y. Bilbao, P.P. Rodríguez, Comparison of AlSi7Mg0.6 alloy obtained by selective laser melting and investment casting processes: Microstructure and mechanical properties in as-built/as-cast and heat-treated conditions, *Mater. Sci. Eng. A.* 778 (2020) 139124. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.139124>.
- [51] A. Aversa, M. Lorusso, F. Trevisan, E. Ambrosio, F. Calignano, D. Manfredi, S. Biamino, P. Fino, M. Lombardi, M. Pavese, Effect of Process and Post-Process Conditions on the Mechanical Properties of an A357 Alloy Produced via Laser Powder Bed Fusion, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 68. <https://doi.org/10.3390/met7020068>.
- [52] R. Casati, M.H. Nasab, M. Coduri, V. Tirelli, M. Vedani, Effects of platform pre-heating and thermal-treatment strategies on properties of alsi10mg alloy processed by selective laser melting, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 954. <https://doi.org/10.3390/met8110954>.
- [53] J.G. Santos Macías, T. Douillard, L. Zhao, E. Maire, G. Pyka, A. Simar, Influence on microstructure, strength and ductility of build platform temperature during laser powder bed fusion of AlSi10Mg, *Acta Mater.* 201 (2020) 231–243. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.10.001>.
- [54] I. Dutta, S.M. Allen, A calorimetric study of precipitation in commercial aluminium alloy 6061, *J. Mater. Sci. Lett.* 10 (1991) 323–326. <https://doi.org/10.1007/BF00719697>.
- [55] C. Ravi, C. Wolverton, First-principles study of crystal structure and stability of Al–Mg–Si–(Cu) precipitates, *Acta Mater.* 52 (2004) 4213–4227. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2004.05.037>.

## Étude bibliographique

- [56] P. Yang, M.A. Rodriguez, L.A. Deibler, B.H. Jared, J. Griego, A. Kilgo, A. Allen, D.K. Stefan, Effect of thermal annealing on microstructure evolution and mechanical behavior of an additive manufactured AlSi10Mg part, *J. Mater. Res.* 33 (2018) 1701–1712. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.82>.
- [57] J. Fiocchi, A. Tuissi, P. Bassani, C.A. Biffi, Low temperature annealing dedicated to AlSi10Mg selective laser melting products, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 3402–3409. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.019>.
- [58] C. Zhang, H. Zhu, Y. Qi, X. Zeng, The Effect of Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melting AlSi10Mg, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 538 (2019) 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/538/1/012023>.
- [59] X.P. Li, X.J. Wang, M. Saunders, A. Suvorova, L.C. Zhang, Y.J. Liu, M.H. Fang, Z.H. Huang, T.B. Sercombe, A selective laser melting and solution heat treatment refined Al–12Si alloy with a controllable ultrafine eutectic microstructure and 25% tensile ductility, *Acta Mater.* 95 (2015) 74–82. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.05.017>.
- [60] A. Iturrioz, E. Gil, M.M. Petite, F. Garciandia, A.M. Mancisidor, M. San Sebastian, Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: influence of heat treatment condition on mechanical properties and microstructure, *Weld. World.* 62 (2018) 885–892. <https://doi.org/10.1007/s40194-018-0592-8>.
- [61] M. Fousová, D. Dvorský, A. Michalcová, D. Vojtěch, Changes in the microstructure and mechanical properties of additively manufactured AlSi10Mg alloy after exposure to elevated temperatures, *Mater. Charact.* 137 (2018) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.028>.
- [62] W. Li, S. Li, J. Liu, A. Zhang, Y. Zhou, Q. Wei, C. Yan, Y. Shi, Effect of heat treatment on AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting: Microstructure evolution, mechanical properties and fracture mechanism, *Mater. Sci. Eng. A.* 663 (2016) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.088>.
- [63] L. Zhou, A. Mehta, E. Schulz, B. McWilliams, K. Cho, Y. Sohn, Microstructure, precipitates and hardness of selectively laser melted AlSi10Mg alloy before and after heat treatment, *Mater. Charact.* 143 (2018) 5–17. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.04.022>.
- [64] J.H. Rao, Y. Zhang, K. Zhang, A. Huang, C.H.J. Davies, X. Wu, Multiple precipitation pathways in an Al-7Si-0.6Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Scr. Mater.* 160 (2019) 66–69. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.045>.
- [65] L. Girelli, M. Tocci, L. Montesano, M. Gelfi, A. Pola, Optimization of heat treatment parameters for additive manufacturing and gravity casting AlSi10Mg alloy, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 264 (2017) 012016. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/264/1/012016>.
- [66] R.N. Lumley, R.G. O'Donnell, D.R. Gunasegaram, M. Givord, Blister Free Heat Treatment of High Pressure Die-Casting Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 519–521 (2009) 351–358. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.519-521.351>.
- [67] G. Di Egidio, L. Ceschini, A. Morri, C. Martini, M. Merlin, A Novel T6 Rapid Heat Treatment for AlSi10Mg Alloy Produced by Laser-Based Powder Bed Fusion: Comparison with T5 and Conventional T6 Heat Treatments, *Metall. Mater. Trans. B* 2021. (2022) 1–20. <https://doi.org/10.1007/S11663-021-02365-6>.

## Étude bibliographique

- [68] W.H. Kan, Y. Nadot, M. Foley, L. Ridosz, G. Proust, J.M. Cairney, Factors that affect the properties of additively-manufactured AlSi10Mg: Porosity versus microstructure, *Addit. Manuf.* 29 (2019) 100805. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100805>.
- [69] I. Rosenthal, R. Shneck, A. Stern, Heat treatment effect on the mechanical properties and fracture mechanism in AlSi10Mg fabricated by additive manufacturing selective laser melting process, *Mater. Sci. Eng. A.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.074>.
- [70] K. V. Yang, P. Rometsch, C.H.J. Davies, A. Huang, X. Wu, Effect of heat treatment on the microstructure and anisotropy in mechanical properties of A357 alloy produced by selective laser melting, *Mater. Des.* 154 (2018) 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.05.026>.
- [71] E. Padovano, C. Badini, A. Pantarelli, F. Gili, F. D’Aiuto, A comparative study of the effects of thermal treatments on AlSi10Mg produced by laser powder bed fusion, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154822. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154822>.
- [72] L. Zhuo, Z. Wang, H. Zhang, E. Yin, Y. Wang, T. Xu, C. Li, Effect of post-process heat treatment on microstructure and properties of selective laser melted AlSi10Mg alloy, *Mater. Lett.* 234 (2019) 196–200. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.09.109>.
- [73] R. Casati, M. Vedani, Aging Response of an A357 Al Alloy Processed by Selective Laser Melting, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1800406. <https://doi.org/10.1002/adem.201800406>.
- [74] L. Tonelli, E. Liverani, A. Morri, L. Ceschini, Role of Direct Aging and Solution Treatment on Hardness, Microstructure and Residual Stress of the A357 (AlSi7Mg0.6) Alloy Produced by Powder Bed Fusion, *Metall. Mater. Trans. B.* 52 (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02179-6>.
- [75] Z. Xiao, Y. Yang, X. Luo, B. Huang, Investigation of interfacial reaction product of SiCf/C/Mo/Ti6Al4V composite through Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 081611. <https://doi.org/10.1063/1.4866463>.
- [76] Y. Kang, Y. Qiu, Z. Lei, M. Hu, An application of Raman spectroscopy on the measurement of residual stress in porous silicon, *Opt. Lasers Eng.* 43 (2005) 847–855. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASENG.2004.09.005>.
- [77] N.E. Uzan, R. Shneck, O. Yeheskel, N. Frage, High-temperature mechanical properties of AlSi10Mg specimens fabricated by additive manufacturing using selective laser melting technologies (AM-SLM), *Addit. Manuf.* 24 (2018) 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.033>.
- [78] Y. Cao, X. Lin, Q.Z. Wang, S.Q. Shi, L. Ma, N. Kang, W.D. Huang, Microstructure evolution and mechanical properties at high temperature of selective laser melted AlSi10Mg, *J. Mater. Sci. Technol.* 62 (2021) 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.066>.
- [79] J. Stolarz, O. Madelaine-Dupuich, T. Magnin, Microstructural factors of low cycle fatigue damage in two phase Al–Si alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 299 (2001) 275–286. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01428-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01428-3).
- [80] K. Schmidtke, F. Palm, A. Hawkins, C. Emmelmann, Process and mechanical properties: Applicability of a scandium modified Al-alloy for laser additive manufacturing, *Phys. Procedia.* 12 (2011) 369–374. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.047>.

## Étude bibliographique

- [81] A. Martin, M. Vilanova, E. Gil, M.S. Sebastian, C.Y. Wang, S. Milenkovic, M.T. Pérez-Prado, C.M. Cepeda-Jiménez, Influence of the Zr content on the processability of a high strength Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy by laser powder bed fusion, *Mater. Charact.* 183 (2022) 111650. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111650>.
- [82] S.Y. Zhou, Y. Su, H. Wang, J. Enz, T. Ebel, M. Yan, Selective laser melting additive manufacturing of 7xxx series Al-Zn-Mg-Cu alloy: Cracking elimination by co-incorporation of Si and TiB<sub>2</sub>, *Addit. Manuf.* 36 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101458>.
- [83] T. Qi, H. Zhu, H. Zhang, J. Yin, L. Ke, X. Zeng, Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode, *Mater. Des.* 135 (2017) 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.014>.
- [84] H. Zhang, H. Zhu, T. Qi, Z. Hu, X. Zeng, Selective laser melting of high strength Al-Cu-Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 656 (2016) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.101>.
- [85] H. Zhang, H. Zhu, X. Nie, J. Yin, Z. Hu, X. Zeng, Effect of Zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al-Cu-Mg alloy, *Scr. Mater.* 134 (2017) 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.036>.
- [86] F. Wang, D. Qiu, Z.-L. Liu, J.A. Taylor, M.A. Easton, M.-X. Zhang, The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium, *Acta Mater.* 61 (2013) 5636–5645. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.044>.
- [87] Y. Li, Z. Liu, Q. Xia, Y. Liu, Grain refinement of the Al-Cu-Mg-Ag alloy with Er and Sc additions, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 A (2007) 2853–2858. <https://doi.org/10.1007/S11661-007-9269-4/FIGURES/8>.
- [88] A.B. Spierings, K. Dawson, M. Voegtlin, F. Palm, P.J. Uggowitzer, Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting, *CIRP Ann.* 65 (2016) 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.057>.
- [89] A.B. Spierings, K. Dawson, T. Heeling, P.J. Uggowitzer, R. Schäublin, F. Palm, K. Wegener, Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting, *Mater. Des.* 115 (2017) 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.040>.
- [90] K.L. Kendig, D.B. Miracle, Strengthening mechanisms of an Al-Mg-Sc-Zr alloy, *Acta Mater.* 50 (2002) 4165–4175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00258-6).
- [91] B. Forbord, W. Lefebvre, F. Danoix, H. Hallem, K. Marthinsen, Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al<sub>3</sub>(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys, *Scr. Mater.* 51 (2004) 333–337. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.033>.
- [92] A.B. Spierings, K. Dawson, K. Kern, F. Palm, K. Wegener, SLM-processed Sc- and Zr- modified Al-Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.089>.
- [93] A.B. Spierings, K. Dawson, P. Dumitraschkewitz, S. Pogatscher, K. Wegener, Microstructure characterization of SLM-processed Al-Mg-Sc-Zr alloy in the heat treated and HIPed condition, *Addit. Manuf.* 20 (2018) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.011>.

- [94] M. Wang, R. Li, T. Yuan, C. Chen, L. Zhou, H. Chen, M. Zhang, S. Xie, Microstructures and mechanical property of AlMgScZrMn - A comparison between selective laser melting, spark plasma sintering and cast, *Mater. Sci. Eng. A.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.060>.
- [95] R. Ma, C. Peng, Z. Cai, R. Wang, Z. Zhou, X. Li, X. Cao, Manipulating the microstructure and tensile properties of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloy through heat treatment, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154773. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154773>.
- [96] A.Y. Churyumov, A. V Pozdniakov, A.S. Prosviryakov, I.S. Loginova, D.K. Daubarayte, D.K. Ryabov, V.A. Korolev, A.N. Solonin, M.D. Pavlov, S. V Valchuk, Microstructure and mechanical properties of a novel selective laser melted Al-Mg alloy 4 5 with low Sc content, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 126595.
- [97] J.R. Croteau, S. Griffiths, M.D. Rossell, C. Leinenbach, C. Kenel, V. Jansen, D.N. Seidman, D.C. Dunand, N.Q. Vo, Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting, *Acta Mater.* 153 (2018) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.053>.
- [98] Q. Jia, P. Rometsch, P. Kürsteiner, Q. Chao, A. Huang, M. Weyland, L. Bourgeois, X. Wu, Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms, *Acta Mater.* 171 (2019) 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.014>.
- [99] A. Wang, Y. Yan, Z. Chen, H. Qi, Y. Yin, X. Wu, Q. Jia, Characterisation of the multiple effects of Sc/Zr elements in selective laser melted Al alloy, *Mater. Charact.* 183 (2022) 111653. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111653>.
- [100] J. Lu, X. Lin, N. Kang, W. Huang, Characterizations of micro-nano structure and tensile properties of a Sc modified Al Mn alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Charact.* 178 (2021) 111305. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111305>.
- [101] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Elsevier Science, 2013.
- [102] L. Zhou, H. Pan, H. Hyer, S. Park, Y. Bai, B. McWilliams, K. Cho, Y. Sohn, Microstructure and tensile property of a novel AlZnMgScZr alloy additively manufactured by gas atomization and laser powder bed fusion, *Scr. Mater.* 158 (2019) 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.025>.
- [103] S. Sun, P. Liu, J. Hu, C. Hong, X. Qiao, S. Liu, R. Zhang, C. Wu, Effect of solid solution plus double aging on microstructural characterization of 7075 Al alloys fabricated by selective laser melting (SLM), *Opt. Laser Technol.* 114 (2019) 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.02.006>.
- [104] R. Mertens, L. Baert, K. Vanmeensel, B. Van Hooreweder, Laser powder bed fusion of high strength aluminum, *Mater. Des. Process. Commun.* 3 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1002/mdp2.161>.
- [105] B.A. Shollock, C.R.M. Grovenor, K.M. Knowlcs, Compositional studies of  $\omega$  and  $\theta'$  precipitates in an Al-Cu-Mg-Ag alloy, *Scr. Metall. Mater.* 24 (1990) 1239–1244. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(90\)90335-E](https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90335-E).
- [106] S. Bai, P. Ying, Z. Liu, J. Wang, J. Li, Quantitative transmission electron microscopy and atom probe tomography study of Ag-dependent precipitation of  $\Omega$  phase in Al-Cu-Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 687 (2017) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.045>.
- [107] D. Laughlin, K. Hono, *Physical Metallurgy of Light Alloys*, Elsevier, 2014.

## Étude bibliographique

- [108] N. Ünlü, B.M. Gable, G.J. Shiflet, E.A. Starke, The effect of cold work on the precipitation of  $\Omega$  and  $\Theta$  in a ternary Al-Cu-Mg alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 (2003) 2757–2769. <https://doi.org/10.1007/S11661-003-0177-Y>.
- [109] S.P. Ringer, B.C. Muddle, I.J. Polmear, Effects of cold work on precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) and Al-Cu-Li-(Mg-Ag) alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 26 (1995) 1659–1671. <https://doi.org/10.1007/BF02670753>.
- [110] S.C. Wang, M.J. Starink, N. Gao, Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited, *Scr. Mater.* 54 (2006) 287–291.
- [111] L. Reich, M. Murayama, K. Hono, Evolution of  $\Omega$  phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy -a three-dimensional atom probe study, *Acta Mater.* 46 (1998) 6053–6062. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00280-8).
- [112] I.S. Suh, J.K. Park, The shape and orientation of the minimum strain energy of coherent ellipsoidal precipitate in an anisotropic cubic material, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 4495–4503. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)00131-E](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00131-E).
- [113] I.J. Polmear, M.J. Couper, Design and development of an experimental wrought aluminum alloy for use at elevated temperatures, *Metall. Trans. A.* 19 (1988) 1027–1035. <https://doi.org/10.1007/BF02628387>.
- [114] A. Garg, J.M. Howe, Convergent-beam electron diffraction analysis of the  $\Omega$  phase in an Al-4.0 Cu-0.5 Mg-0.5 Ag alloy, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1939–1946. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90162-T](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90162-T).
- [115] H. Zhang, H. Zhu, T. Qi, Z. Hu, X. Zeng, Selective laser melting of high strength Al-Cu-Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 656 (2016) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.101>.
- [116] H. Zhang, H. Zhu, X. Nie, J. Yin, Z. Hu, X. Zeng, Effect of Zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted Al-Cu-Mg alloy, *Scr. Mater.* 134 (2017) 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.036>.
- [117] M. Schuster, A. De Luca, A. Mathur, E. Hosseini, C. Leinenbach, Precipitation in a 2xxx series Al-Cu-Mg-Zr alloy fabricated by laser powder bed fusion, *Mater. Des.* 211 (2021) 110131. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110131>.
- [118] Y. Wang, X. Lin, N. Kang, Z. Wang, Y. Liu, W. Huang, Influence of post-heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Zr alloy manufactured by selective laser melting, *J. Mater. Sci. Technol.* 111 (2022) 35–48. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2021.09.036>.
- [119] Y. Wang, X. Lin, N. Kang, Z. Wang, Y. Liu, W. Huang, Influence of post-heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Al-Cu-Mg-Zr alloy manufactured by selective laser melting, *J. Mater. Sci. Technol.* 111 (2022) 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.09.036>.
- [120] W. Wu, Y. Wang, J. Wang, S. Wei, Effect of electrical pulse on the precipitates and material strength of 2024 aluminum alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 608 (2014) 190–198. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.04.071>.

## Étude bibliographique

- [121] L. Kovarik, S.A. Court, H.L. Fraser, M.J. Mills, GPB zones and composite GPB/GPBII zones in Al–Cu–Mg alloys, *Acta Mater.* 56 (2008) 4804–4815. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2008.05.042>.
- [122] D.H. Kirkwood, Semisolid metal processing, *Int. Mater. Rev.* 39 (1994) 173–189. <https://doi.org/10.1179/imr.1994.39.5.173>.
- [123] A.B. Spierings, K. Dawson, P.J. Uggowitzer, K. Wegener, Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al<sub>3</sub>Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys, *Mater. Des.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.053>.
- [124] Y. Wang, X. Lin, N. Kang, Z. Wang, Q. Wang, Y. Liu, W. Huang, Laser powder bed fusion of Zr-modified Al–Cu–Mg alloy: Crack-inhibiting, grain refinement, and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* (2022) 142618. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142618>.



# Chapitre II.

## Matériels et méthodes

---

<b>1. Introduction</b>	<b>70</b>
<b>2. Présentation de l'entreprise et des missions réalisées</b>	<b>71</b>
<b>3. Fabrication des échantillons</b>	<b>72</b>
3.1- Fusion laser sur lit de poudre (LPBF)	72
3.2- Composition des matériaux	75
3.2.1- AlSi7Mg et AlSi10Mg	76
3.2.2- Al2139	76
3.3- Optimisation des paramètres	77
<b>4. Traitements thermiques</b>	<b>79</b>
<b>5. Préparations des échantillons et analyses mécaniques</b>	<b>80</b>
<b>6. Simulation Thermo Calc</b>	<b>81</b>
<b>7. Observation de la microstructure par microscopie</b>	<b>82</b>
7.1- Microscope électronique à balayage (MEB)	82
7.2- Microscope électronique à transmission	85
<b>8. Sonde atomique tomographique</b>	<b>89</b>
8.1- Principe de fonctionnement	89
8.2- Reconstruction du volume 3D	92
8.3- Artéfacts de mesure	93
8.3.1- Biais d'évaporation	94
8.4- Caractérisation des précipités	96

Matériels et méthodes

8.4.1- Fonction de distribution radiale (RDF) .....	96
8.4.2- Méthode d'identification .....	97
<b>9. Conclusion</b> .....	<b>102</b>
<b>10. Bibliographie</b> .....	<b>103</b>
<b>11. Annexe</b> .....	<b>105</b>

### 1.Introduction

Dans ce second chapitre, les missions réalisées au sein de MMB VOLUM-e seront présentées ainsi que les différentes étapes au cours de la fabrication de pièces en LPBF. Les différentes techniques de caractérisation utilisées seront également présentées.

L'accès au parc instrumental du laboratoire GPM à Rouen a permis de réaliser une caractérisation multi-échelle des microstructures. L'imagerie en microscopie à balayage (MEB) nous a donné une vision globale de l'architecture des différents systèmes. L'utilisation du PFIB (Plasma Focussed Ion Beam) au Xénon a facilité la préparation de nos échantillons en aluminium en protégeant des dégradations mais aussi en permettant de cibler les zones à analyser dans ces microstructures hétérogènes. La sonde atomique tomographique (SAT) et le microscope électronique en transmission (MET) ont fourni des informations importantes sur le comportement et la structure des phases à très fines échelles. De plus, la SAT a été un atout considérable pour analyser la composition locale dans les différentes régions. L'efficacité des traitements thermiques a d'abord été observée par mesure de la dureté Vickers puis par quelques essais de tractions.

## 2.Présentation de l'entreprise et des missions réalisées

Les échantillons ont été produits dans l'usine de MMB VOLUM-e située à Blangy-sur-Bresle au nord de la Seine-Maritime (76). La société MMB, fut fondée en 1971 tandis que VOLUM-e fut créé en 1999. Le groupe MMB VOLUM-e est né en 2021 de la fusion de MMB et VOLUM-e. Il emploie plus de 50 collaborateurs. Le groupe sert les industries du Luxe, de l'Automobile, de l'Aérospatiale/Aéronautique, du Médical et du High-Tech avec la conception, l'ingénierie et la fabrication de composants haut de gamme et technologiquement avancés. C'est l'une des premières entreprises qui ait obtenu la certification de vol pour des pièces réalisées par fabrication additive comme exposé à la Figure II-1.

VOLUM-e investit depuis 2003 dans la maîtrise de moyens de Fusion Laser sur Lit de Poudre (« Laser-Powder Bed Fusion-Metal » en anglais). Ses 13 systèmes sont de 4 dimensions différentes et chacun est dédié à un seul type de matériaux : aluminium, titane, alliages à base de nickel (Inconel et Hastelloy), aciers inox, base cuivre, cobalt chrome, bronze et or. Le pôle Recherche et Développement dispose de machines spécifiques multi matériaux affectées aux activités d'innovation. Le contexte et les objectifs des recherches sont en adéquations avec les objectifs de déploiement de nouvelles solutions d'allègement et d'amélioration de performance attendue par les équipes de R&T des donneurs d'ordres de l'aérospatial et l'aéronautique. Un contrôle très strict des étapes de fabrications (dépoudrage, nettoyage des pièces...), des paramètres machines (puissance laser, température du plateau...) et de l'environnement de fabrication (taux d'oxygène, flux d'argon...) est réalisé à chaque production.



*Figure II-1: Exemple d'un collecteur de turbopompe à hydrogène fabriqué par LPBF. Pièce à destination du moteur Vinci de la fusée Ariane produite en série chez MMB VOLUM-e depuis 2014*

## Matériels et méthodes

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai passé 40 % du temps en entreprise et 60% au laboratoire. Mes principales missions, que je ne présenterai pas dans ce manuscrit, étaient de participer au développement paramétrique des nouveaux alliages pour améliorer la densité ou l'état de surface des pièces. Il est primordial de modifier les paramètres de fabrications des alliages d'aluminium à haute résistance mécanique (décrit dans le chapitre 1) pour minimiser les risques des fissurations lors de l'élaboration de pièces massives. Une brève explication de notre démarche sera présentée dans la section suivante. J'ai appris également à créer et suivre une gamme de fabrication dans le respect des procédures qualité de la certification ISO 9100, dont un exemple est affiché en annexe (Figure II-29). Cette étape est essentielle pour assurer un bon suivi de la chaîne de production. L'ensemble des échantillons fabriqués pour la thèse ont été réalisés sur une machine de fusion laser sur lit de poudre dont le fonctionnement sera présenté dans la section suivante.

### 3.Fabrication des échantillons

Les poudres utilisées en fabrication additive sont généralement produites par atomisation au gaz ou au plasma. Ces méthodes d'élaboration permettent d'obtenir des particules sphériques avec une faible concentration en oxygène. De nombreuses techniques analytiques, généralement encadrées par des normes, sont disponibles pour caractériser les poudres. Certaines concernent la caractérisation précise du grain de poudre (morphologie, granulométrie, chimie de surface et globale), d'autres son comportement global (coulabilité, angle de talus, de repos, densité apparente). Il est important que les différentes étapes de production des poudres soient maîtrisées, puisque certains paramètres comme la granulométrie, la morphologie ou encore le taux d'oxygène peuvent grandement influencer la qualité des pièces. L'un des problèmes majeurs rencontrés actuellement par l'industrie de la fabrication additive reste l'inadéquation des techniques de caractérisation et de prédiction de la qualité du lit de poudre. À chaque étape du cycle de vie des poudres FA, des procédures strictes, validées par les équipes qualité sont mises en œuvre afin d'assurer une traçabilité complète et efficace. Néanmoins l'un des challenges actuels reste de faire des liens précis entre les propriétés intrinsèques des poudres et les propriétés finales des matériaux fabriqués.

#### 3.1-Fusion laser sur lit de poudre (LPBF)

Le procédé de fusion laser sur lit de poudre a été découvert il y a quelques dizaines d'années par C.R.Deckard. Il consiste en la fusion itérative de couches de poudre, à partir d'un fichier numérique appelé « STL pour Stereolitographie ». Ce fichier permet de créer une mosaïque de triangles pour décrire la géométrie de surface d'un objet en trois dimensions. De plus, la production des pièces en LPBF nécessite de multiples étapes de préparation (voir Figure II-2) parfois assez longue qui requiert une connaissance élevée des limites de fabrication liées aux machines.

## Matériels et méthodes

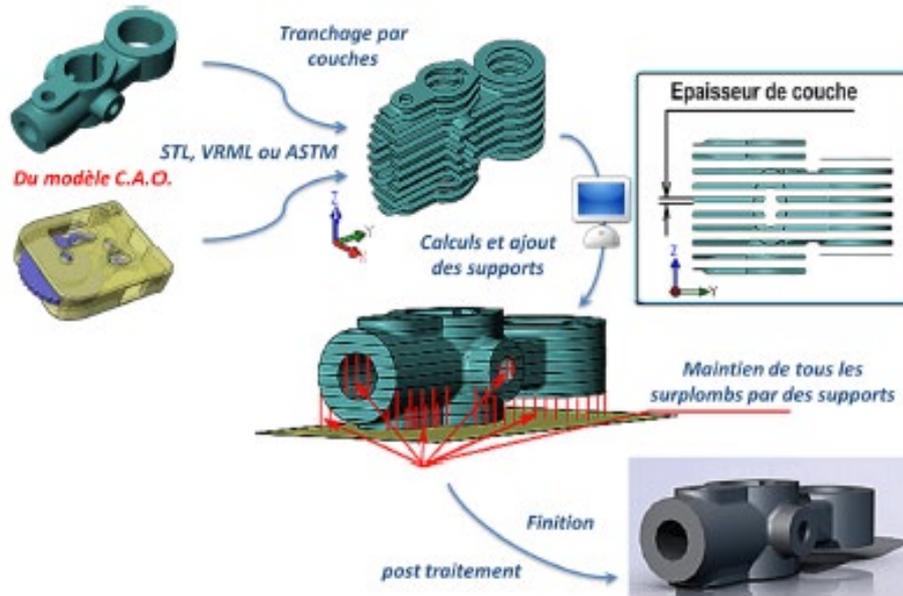


Figure II-2: Différentes étapes de préparation des plateaux de fabrication en LPBF [1]

Lors de la mise en machine, l'opérateur s'assure du bon réglage de la planéité du plateau de fabrication puis la poudre placée dans le réservoir (dispenseur) doit être bien tassée pour permettre une bonne mise en couche à l'aide du racleur pendant la fabrication. La première mise en couche est réalisée manuellement. Après la fusion de la couche, un racleur passe une première fois pour retirer les particules non fondues puis le plateau de fabrication descend légèrement à l'épaisseur de couche définie et le racleur passe une deuxième fois pour étaler une nouvelle couche de poudre (voir Figure II-3). Dans notre cas, la machine M290 d'EOS Figure II-28 est équipée d'un faisceau laser de type YAG (Yttrium – Aluminium – Grenat) avec une puissance maximale de 400W. Les pièces sont produites dans une enceinte contrôlée pour prévenir l'oxydation des poudres. Dans notre cas, le flux d'argon éjecte les fumées, les suies et les gouttes de métal liquide appelées « scories » pour éviter leur dépôt sur le lit de poudre pendant la fabrication. Ces scories en trop grand nombre peuvent altérer fortement la qualité des pièces.

## Matériels et méthodes

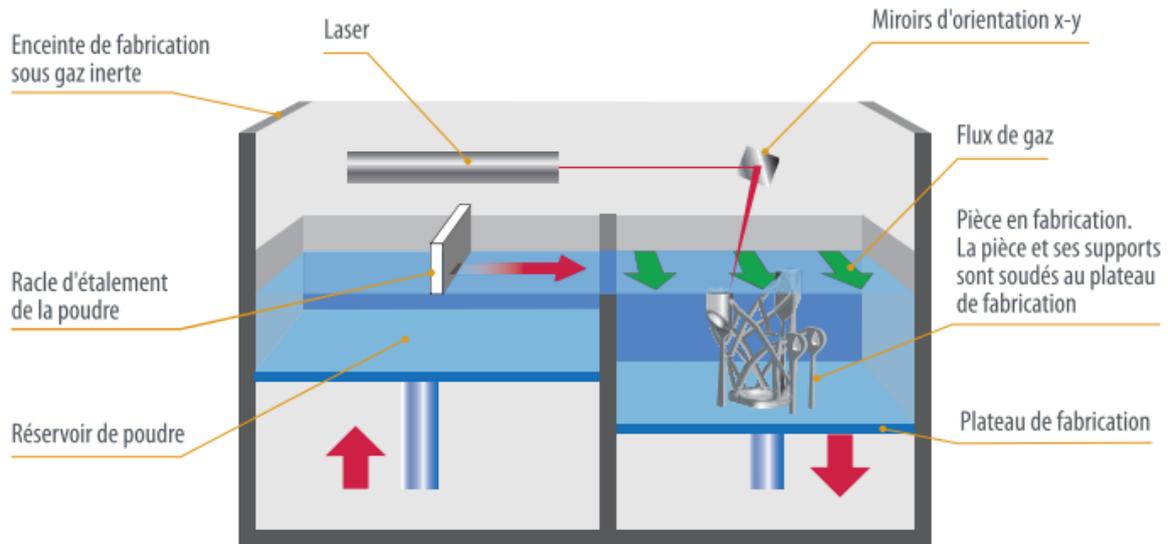


Figure II-3 : Schéma du principe de fonctionnement du procédé de fusion laser sur lit de poudre [2]

La maîtrise de cette méthode d'élaboration est complexe au vu des multiples paramètres qui interviennent. Dans le processus de réalisation d'une pièce, la préparation des plateaux à l'aide de différents logiciels est l'une des étapes les plus compliquées. Cela nécessite une connaissance accrue des limites de fabrication.

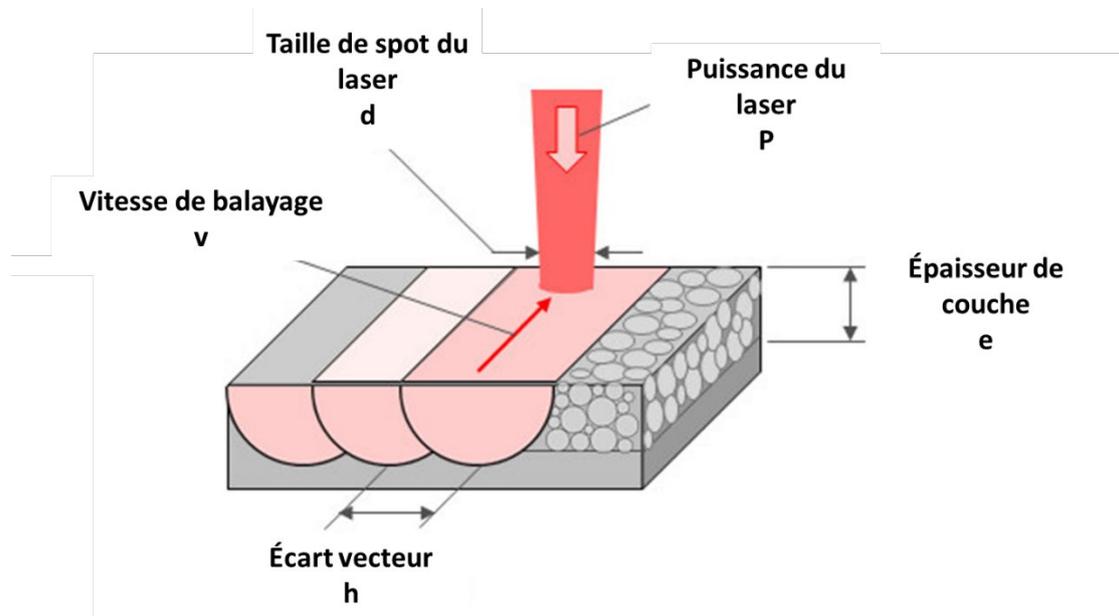


Figure II-4: Paramètres principaux pour le procédé de fusion laser sur lit de poudre [3]

## Matériels et méthodes

À partir d'un certain angle de fabrication (angle entre la verticale et le plateau), le supportage est conseillé pour maintenir la pièce et dissiper la chaleur du laser vers le plateau de fabrication afin d'éviter les déformations dues aux contraintes thermiques. Ces supports sont généralement longs et difficiles à enlever. Néanmoins, les principaux paramètres qui régissent le procédé LPBF sont la puissance, la vitesse de balayage, l'écart vecteur et l'épaisseur de couche (voir Figure II-4). L'écart vecteur définit le taux de recouvrement entre deux bains de fusion. L'énergie apportée par le laser entraîne la formation de bains de fusion dans le matériau. Ils sont visibles lors de l'observation d'une coupe verticale parallèle à la direction du laser d'un échantillon. Leurs tailles dépendent des paramètres associés.

La montée en maturité du procédé plus la mise en œuvre de matériau de plus en plus complexe nous obligent aujourd'hui à nous intéresser aux paramètres dits de second ordre tels que la stratégie de balayage du laser ou la température du plateau de fabrication. Le tableau ci-dessous (Figure II-5) donne une vision élargie de tous les paramètres qui influencent l'élaboration des pièces en LPBF. Pour la qualification des machines et des pièces, l'ensemble de ces paramètres doivent être mis sous contrôle.

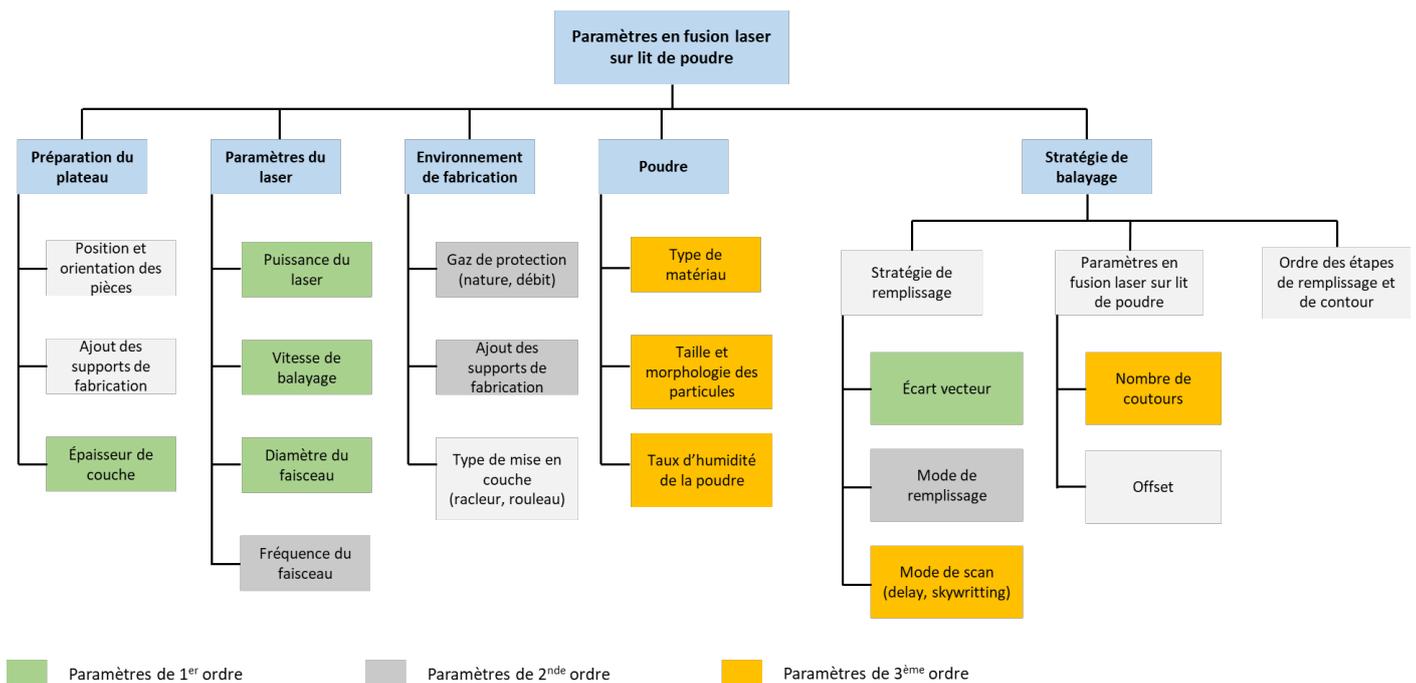


Figure II-5: Ensemble des paramètres liés au procédé LPBF pouvant influencer la qualité des pièces fabriquées [4]

### 3.2-Composition des matériaux

Les matériaux utilisés pour la caractérisation pendant la thèse proviennent de la société EOS, toutes les poudres ont été fabriquées par atomisation au gaz.

## Matériels et méthodes

### *3.2.1-AlSi7Mg et AlSi10Mg*

Les alliages Al-Si étudiés sont des matériaux développés initialement pour des procédés de fonderie. Ils ont été les premiers à être utilisés en LPBF à la fin des années 2000. Leurs compositions sont présentées ci-dessous :

<b>% massique</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>
<b><chem>AlSi7Mg0,6</chem></b>	Reste	6,5 - 7,5	0,45 - 0,7	< 0,1
<b><chem>AlSi10Mg</chem></b>	Reste	9 - 11	0,25 - 0,45	< 0,55

*Tableau II-1: Composition chimique des alliages d'aluminium AlSi7Mg0,6 et AlSi10Mg*

Les échantillons ont été préparés sur un plateau de fabrication à 55°C. Les paramètres appliqués sont qualifiés pour la production de pièces dans l'aérospatial. Ce sont des paramètres robustes et répétables dont les microstructures et les propriétés mécaniques associées sont bien connues. Les principaux paramètres sont détaillés dans le tableau ci-dessous. L'épaisseur de couche utilisée est de 30 µm.

	<b>Puissance du laser (W)</b>	<b>Écart-vecteur (mm)</b>	<b>Vitesse de balayage (mm/s)</b>
<b>Paramètres de fabrication</b>	370	0,13	1300

*Tableau II-2: Paramètres de fabrications principaux des échantillons AlSiMg*

### *3.2.2-Al2139*

Développé par la société EOS, l'Al2139 AM est un alliage issu de la fonderie pour des applications haute température, il a été modifié spécialement pour s'adapter au procédé de fusion laser sur lit de poudre. Ce matériau a été élaboré pour surmonter les phénomènes de fissuration des alliages 2xxx qui sont généralement non soudables. La composition de l'alliage est donnée dans le tableau ci-dessous. La teneur de Zr et Ti dans l'alliage est confidentielle, elle est placée dans la partie « autres métaux ».

## Matériels et méthodes

	<b>Cu</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ag</b>	<b>Si</b>	<b>Zn</b>	<b>Autres métaux</b>	<b>Al</b>
<b>% massique</b>	4,5 – 5,5	> 0,8	0,2 – 0,6	0,15 – 0,6	< 0,25	< 0,1	< 4	Reste

Tableau II-3: Composition chimique de l'Al2139 AM

Les échantillons ont été préparés avec un plateau de fabrication à 150°C. Nous avons utilisé les paramètres standard fixe correspondant à l'épaisseur de couche de 40µm fournis par EOS. Ces paramètres sont en cours de qualification pour la fabrication de pièces dans l'aéronautique.

### 3.3-Optimisation des paramètres

Lorsque de nouveaux alliages sont créés, des développements paramétriques sont nécessaires pour trouver les paramètres optimaux de fabrication. Avant de mettre le matériau sur le marché, le producteur de la poudre s'assure de son applicabilité en LPBF, mais les paramètres associés nécessitent des ajustements et des optimisations complémentaires. Ils ne sont pas toujours adaptés pour des pièces de géométries complexes. L'amélioration de l'état de surface est aussi un point important pour certaines applications. Une partie de mes missions au sein de MMB VOLUM-e a été l'optimisation des paramètres de fabrications pour d'autres alliages d'aluminium non présenté dans la thèse. Dans notre laboratoire chez MMB VOLUM-e, nous examinons la densité des pièces plus communément appelée « santé matière » dans l'industrie pour optimiser les paramètres de fabrication. Pour cela, les échantillons sont polis puis observés au microscope optique pour quantifier les défauts dans la matière (taux de porosité, forme des porosités ou fissures). L'analyse d'image par binarisation permet de remonter au taux de porosité. L'optimisation est toujours réalisée en plusieurs étapes pour éliminer efficacement les paramètres critiques (voir Figure II-6).

L'une des difficultés majeures dans le développement paramétrique est le changement d'échelle au moment d'exploiter les paramètres définis avec les petites éprouvettes pour des pièces de production. Certains phénomènes comme l'accumulation des contraintes résiduelles ne sont pas pris en compte pendant le développement. C'est pour cela qu'il faut intégrer des étapes d'industrialisation progressivement.

## Matériels et méthodes

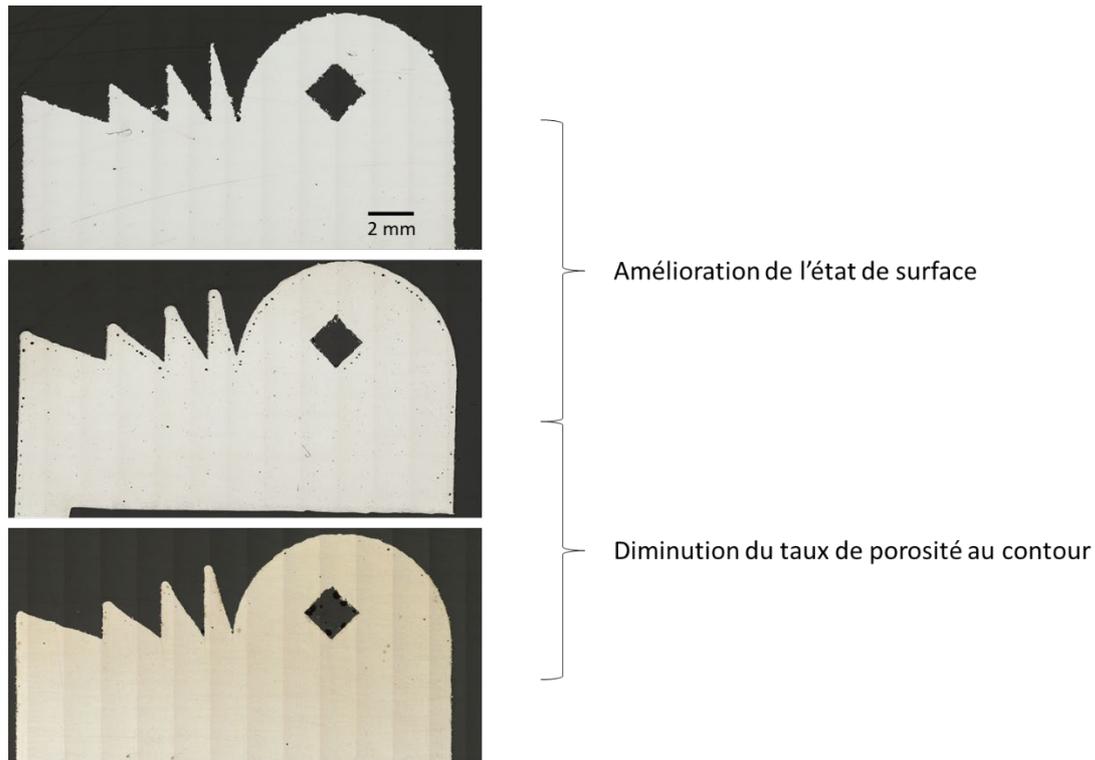


Figure II-6: Exemple d'optimisation des paramètres sur un nouvel alliage d'aluminium

L'uniformisation des grandeurs énergétiques est un guide important pour l'optimisation des paramètres, il permet de réduire le nombre de tests à réaliser, mais c'est aussi un moyen de relier certaines observations à des valeurs numériques pour fixer les paramètres limites. Nous utilisons l'équation de la densité volumique moyenne décrite ci-dessous :

$$D = \frac{P}{v * h * e}$$

P = puissance laser (W)

v = vitesse de balayage du laser (mm/s)

h = écart vecteur (mm)

e = l'épaisseur de couche (mm)

Néanmoins, cette équation est limitée, car elle ne prend pas en compte les temps de refroidissement pendant la fabrication. Par exemple, il est bien connu qu'une très forte densité d'énergie favorise la formation de porosité sphérique due à l'emprisonnement de gaz dans le bain de fusion [5]. Pour tous les matériaux, il existe une ou plusieurs plages optimales de densité d'énergie pour obtenir les taux de porosité

## Matériels et méthodes

les plus faibles (voir Figure II-7). Il est important de définir ces fenêtres paramétriques assez rapidement pour avoir une liberté de choix des paramètres en fonction des besoins. Par ailleurs, certains matériaux à haut point de fusion nécessitent l'utilisation de machines de type M400 (Figure II-28) ou M404 possédant des lasers plus puissants allant jusqu'à 1kW. Ces machines offrent aussi un plus grand choix de paramètres (épaisseurs de couches, multi-lasers...) permettant d'augmenter la productivité des matériaux maîtrisés sur la M290.

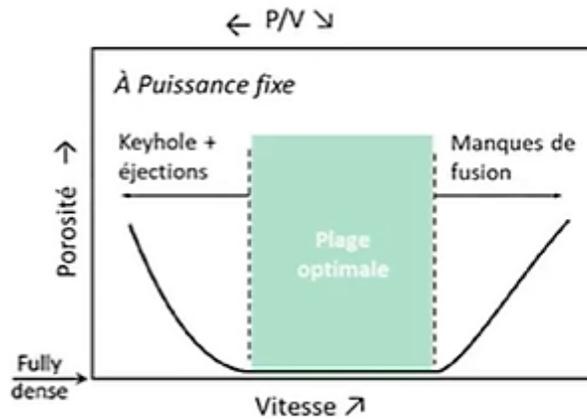


Figure II-7: Impact de la variation du couple puissance et vitesse du laser en LPBF sur les porosités [6]

En outre, de plus en plus en fabrication additive, on se demande comment limiter le taux d'hydrogène dans les poudres pour minimiser les porosités. C'est une tâche compliquée car le stockage des poudres entraîne une prise d'humidité. Chez MMB VOLUM-e, nous stockons nos lots de poudres dans des salles climatisées avec un taux d'humidité contrôlé afin d'éviter la dégradation de la matière. Néanmoins en cas de dégradation de la poudre, certaines pratiques comme l'étuvage ont montré leurs efficacités pour la réduction de l'humidité dans les poudres et en conséquence une diminution du taux de porosité comme observé dans l'étude de Li et al [7].

### 4. Traitements thermiques

Les alliages étudiés sont des matériaux sensibles au durcissement par précipitation. Pour cela, nous avons étudié deux types de traitement thermique pour l'AlSi7Mg0,6 et l'Al2139 AM, le traitement de type T6 et de type T5 décrits ci-dessous.

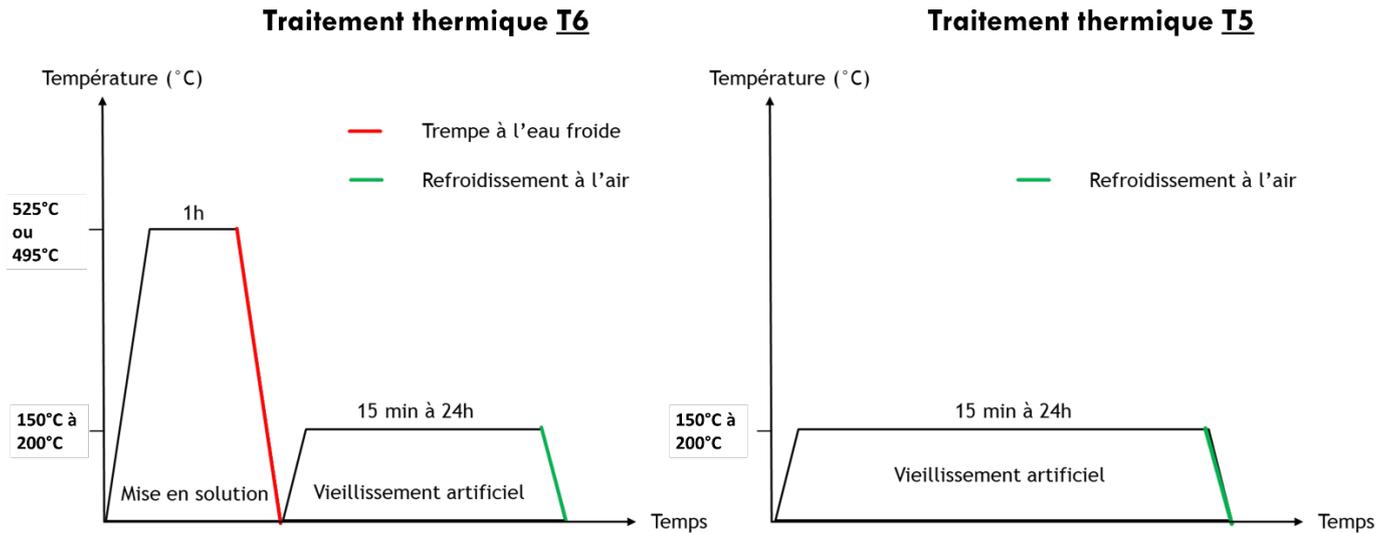


Figure II-8: Schéma des étapes au cours des traitements thermiques T5 et T6

Tous les traitements thermiques ont été réalisés sous air. Les mises en solution ont été faites dans un four tandis que les revenus à basse température ont été effectués dans une étuve. Pour le traitement de type T6, si les échantillons ne subissaient par immédiatement le revenu après la mise en solution, ils étaient stockés dans un congélateur pour éviter la maturation à température ambiante. L'alliage Al2139 AM est particulièrement sensible à ce phénomène.

Afin de minimiser le nombre des échantillons à fabriquer et les temps d'analyse, nous avons réalisé des essais de dureté sur de petits échantillons pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques pendant les traitements thermiques.

### 5. Préparations des échantillons et analyses mécaniques

Après avoir subi les différents traitements thermiques, les échantillons ont été enrobés puis polis jusqu'à 2400 microns au papier SiC pour éliminer les contraintes à la surface. Les tests de dureté Vickers ont été exécutés avec une charge de 300gf et un temps de maintien de la charge de 10s. La valeur de la dureté a été déterminée à partir d'au moins 5 mesures. Les essais ont été faits uniquement dans le sens vertical pour le matériau brut et ceux traités thermiquement.

Pour les analyses de microscopie à balayage, nous avons poli les échantillons avec le programme ci-dessous :

Étape	Surface/abrasif	RPM	Charge	Temps	Lubrifiant
1	Papier SiC 320	300 tr/min	25 N	2 ou 3 min	Eau
2	9µm MD-Largo	150 tr/min	30 N	5 min	Solution diamantée : Diapro All/Lar.9
3	3µm MD-Mol	150 tr/min	25 N	3 min 30	Solution diamantée : Diapro Mol-B3
4	1µm MD-Nap	150 tr/min	20 N	5 min	Solution diamantée : Diapro Nap-R1
5	¼ µm MD-Nap	150 tr/min	20 N	5 min	Solution diamantée : Diapro Nap-R 1/4
6	MD-Chem	150 tr/min	15 N	2 min	Silice colloïdale : OP-S Non dry + rinçage pendant 10 s à l'eau

Figure II-9: Différentes étapes de préparation des échantillons pour l'analyse microstructurale

Afin de révéler la microstructure de ces alliages d'aluminium, une attaque chimique a été faite. Pour cela, nous avons utilisé le réactif de Flick contenant 98 mL de H<sub>2</sub>O avec 2 mL de HF (acide fluorhydrique) pendant 30 secondes. Ensuite, nous avons effectué un rinçage à l'éthanol puis à l'eau.

Les essais de tractions réalisés dans ses travaux ont été faits par un sous-traitant selon la norme NF EN 2002-001.

## 6.Simulation Thermo Calc

Afin de prévoir les modifications microstructurales engendrées par le procédé LPBF et les phénomènes de précipitation pendant les traitements thermiques, le logiciel Thermo Calc a été utilisé. Cette méthode de simulation est largement exploitée par les concepteurs d'alliages pour optimiser ou développer de nouvelles compositions en fonction des propriétés attendues. La formation des microstructures lors des étapes de mises en forme est généralement guidée par la thermodynamique et thermocinétique dans les matériaux. Cet outil s'appuie sur une forte base de données résultant des caractéristiques métallurgiques traditionnelles à l'équilibre thermodynamique pour différents matériaux (Acier, inconel, aluminium...). La base de données TCAI6 « TT Al-Alloys Database v6.1 » des alliages d'aluminiums a été utilisée. Les calculs dans le logiciel ThermoCalc sont réalisés grâce à la méthode CALPHAD (Figure II-10), correspondant à l'acronyme anglais (CALculation of Phase Diagrams). Cette méthode permet de calculer les diagrammes de phases par rapport aux compositions demandées. Cela consiste à déterminer les quantités ou fractions de phases qui minimisent l'énergie de Gibbs totale du système (avec une température, composition et pression fixée) pour caractériser un système à l'équilibre.

Cependant, ces calculs ne prennent pas en compte les cinétiques de formations de ces phases, il est considéré que les phases se forment au bout d'un temps infini. Ainsi, il est compliqué de prédire l'impact du

## Matériels et méthodes

procédé LPBF sur la genèse des microstructures pendant la solidification. Pour cela, le mode Scheil-Gulliver [8] est utilisé, la diffusion dans le solide et liquide homogène n'est pas prise en compte, il estime seulement un équilibre local à l'interface solide/liquide. Cette méthode permet de mettre en évidence la formation des précipités  $Al_3(Zr,Ti)$  dans le liquide pour l'alliage Al2139.

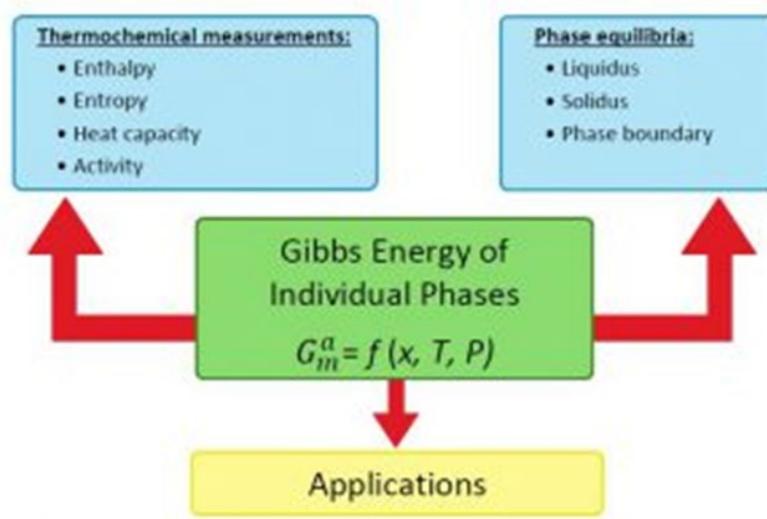


Figure II-10: Approche CALPHAD du logiciel Thermo Calc [9]

## 7. Observation de la microstructure par microscopie

### 7.1-Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est une technique d'imagerie basée sur les interactions électron-matière. Les divers détecteurs présents dans le MEB affichés sur la Figure II-11 permettent d'accéder à diverses informations telles que la topographie, le contraste chimique (détecteurs d'électrons rétrodiffusés) et la cristallographie. Dans cette étude, deux MEB ont été manipulés : un JEOL 7900F pour réaliser des images, des cartographies EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) et des analyses EDS (Energy dispersion spectroscopy) sur les différentes microstructures ; un PFIB (Plasma Focus Ion Beam) Helios utilisé majoritairement pour la préparation des échantillons destinés à la sonde atomique tomographique et au microscope électronique à transmission.

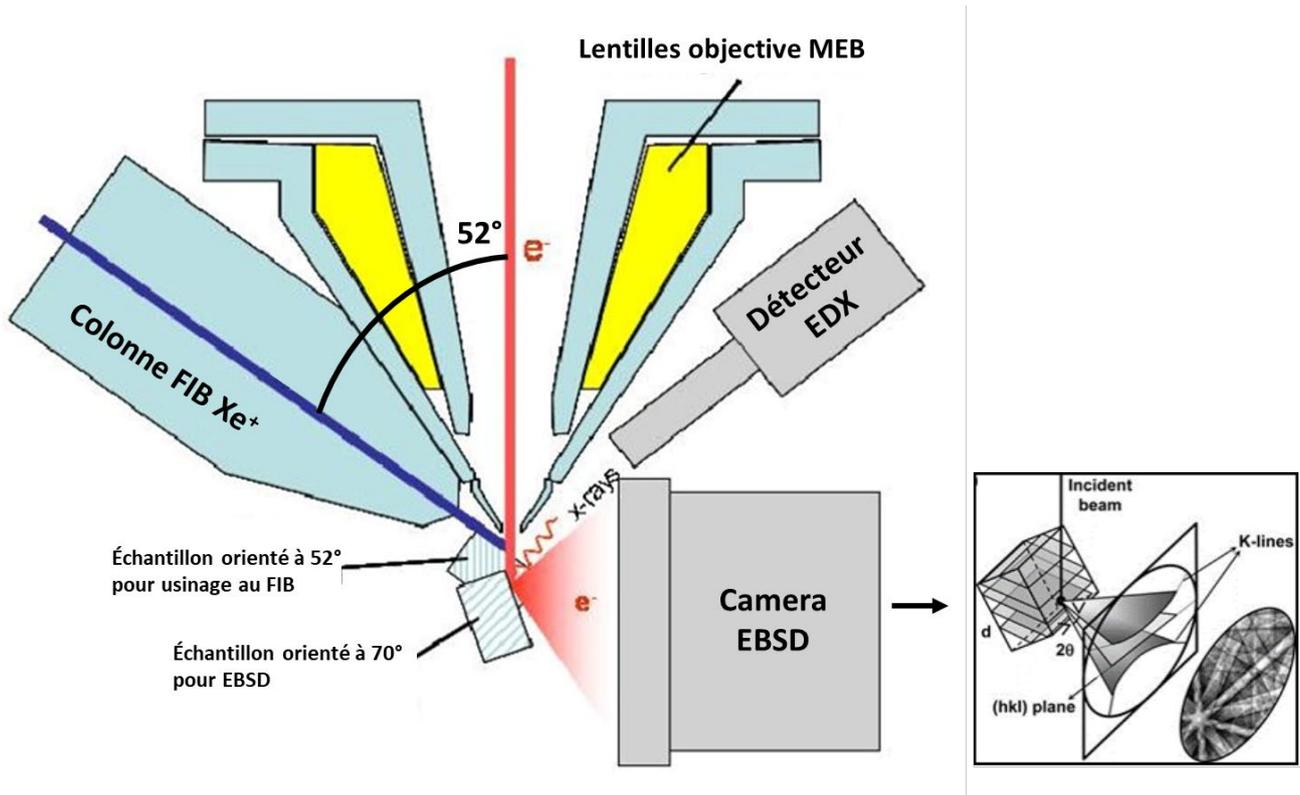


Figure II-11: schéma de la disposition de l'échantillon par rapport au mode utilisé sur le MEB [10]

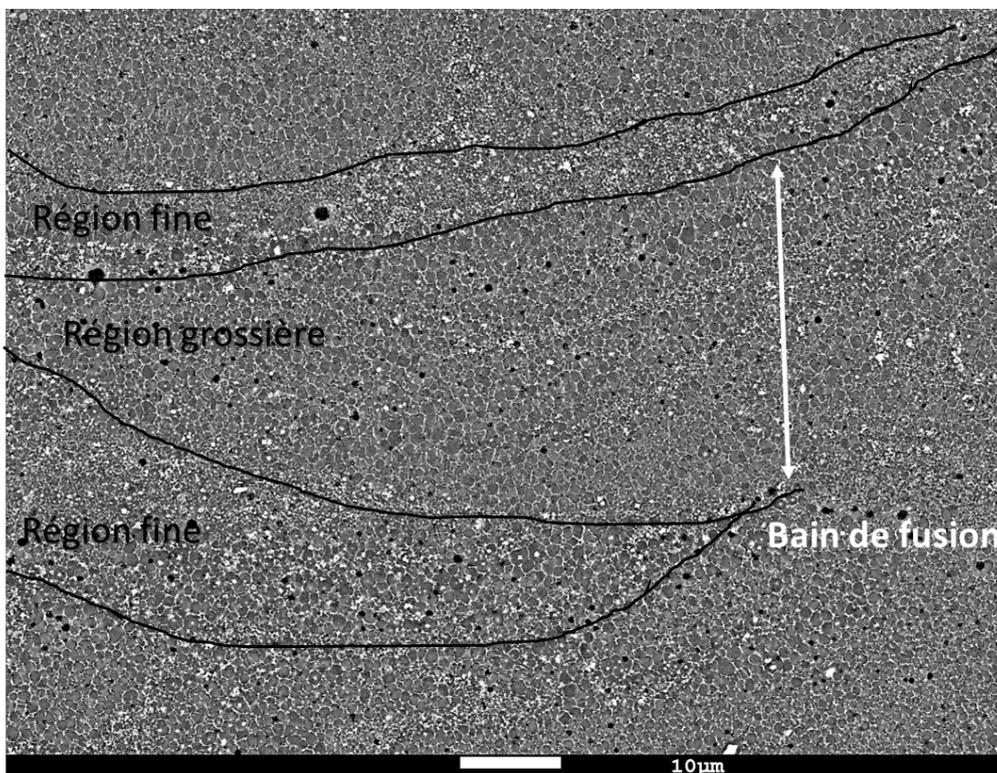
Dans nos travaux, les cartographies ont été utilisées pour déterminer la taille et l'orientation des grains. Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des électrons au niveau des plans cristallins de l'échantillon. Cette diffraction a lieu quand les plans du réseau satisfont la loi de Bragg. Ces électrons diffractés selon les plans du réseau forment deux cônes de diffraction qui se croisent sur un écran de phosphore placé devant l'échantillon pour former une paire de lignes de Kikuchi (représentées par les bandes sur la Figure II-11). Ces bandes correspondent aux plans diffractants, ainsi il est possible de remonter à l'orientation cristallographique de chaque point analysé. La qualité du diagramme de diffraction, essentiel pour l'indexation, dépend fortement de la préparation de l'échantillon car la profondeur d'analyse est de l'ordre de 20 nm. De plus, la résolution spatiale de 60 nm définie pour les alliages d'aluminium dans les travaux de Humphreys et al [11] est suffisante pour notre étude.

- Préparation des échantillons de SAT et de MET

La colonne FIB (Focus Ion Beam) permet de réaliser des micro-usinages pour la préparation des échantillons. Nous avons utilisé le PFIB-MEB de Helios (avec un faisceau d'ions Xe+) pour usiner les échantillons. Les deux colonnes se trouvent dans une configuration particulière, formant un angle de 52° entre elles, afin de limiter l'encombrement géométrique et d'avoir une focalisation des deux faisceaux sur le

## Matériels et méthodes

même point. Il y a deux raisons majeures qui nous ont poussés à faire les échantillons de SAT et MET uniquement par FIB. Dans les alliages AlSi, la teneur élevée en Si complique l'électropolissage à l'aide de bain chimique. Cela crée une importante oxydation de la matière. Au cours de la préparation de lame MET, les échantillons avaient complètement noirci après l'électropolissage. Pour l'alliage Al2139 AM, l'aspect hétérogène de la microstructure révélé après attaque chimique a attiré notre attention sur les différences de composition potentielles. Après les premières analyses, nous avons été confortés dans notre démarche. Ainsi, par la suite, les deux types de microstructures ont été observés séparément. Les régions fine ou grossière ont été distinguées à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE pour « Backscattered Electron » en anglais) comme illustré sur la Figure II-12. Dans ces travaux, l'utilisation du FIB a été indispensable pour mettre en évidence l'hétérogénéité de la microstructure à diverses échelles. La préparation de l'échantillon est divisée en trois étapes.



*Figure II-12: Exemple d'un contraste en électrons rétrodiffusés permettant la préparation des échantillons de MET et SAT sur les différentes zones que compose un bain de fusion dans un alliage Al2139 AM*

Premièrement, nous réalisons un mur en usinant la matière avec un très fort courant de 60 nA (voir Figure II-13). Après avoir déposé une couche de platine pour protéger la zone d'intérêt, deux tranchées sont creusées de part et d'autre de cette couche. Puis nous procédons à un « lift-out », à l'aide d'un micromanipulateur. Cette étape consiste à récupérer le mur puis à le fixer sur des prépointes par petits blocs (placés sur des micro coupons) pour la SAT et en entier sur un support en Cu pour le MET.

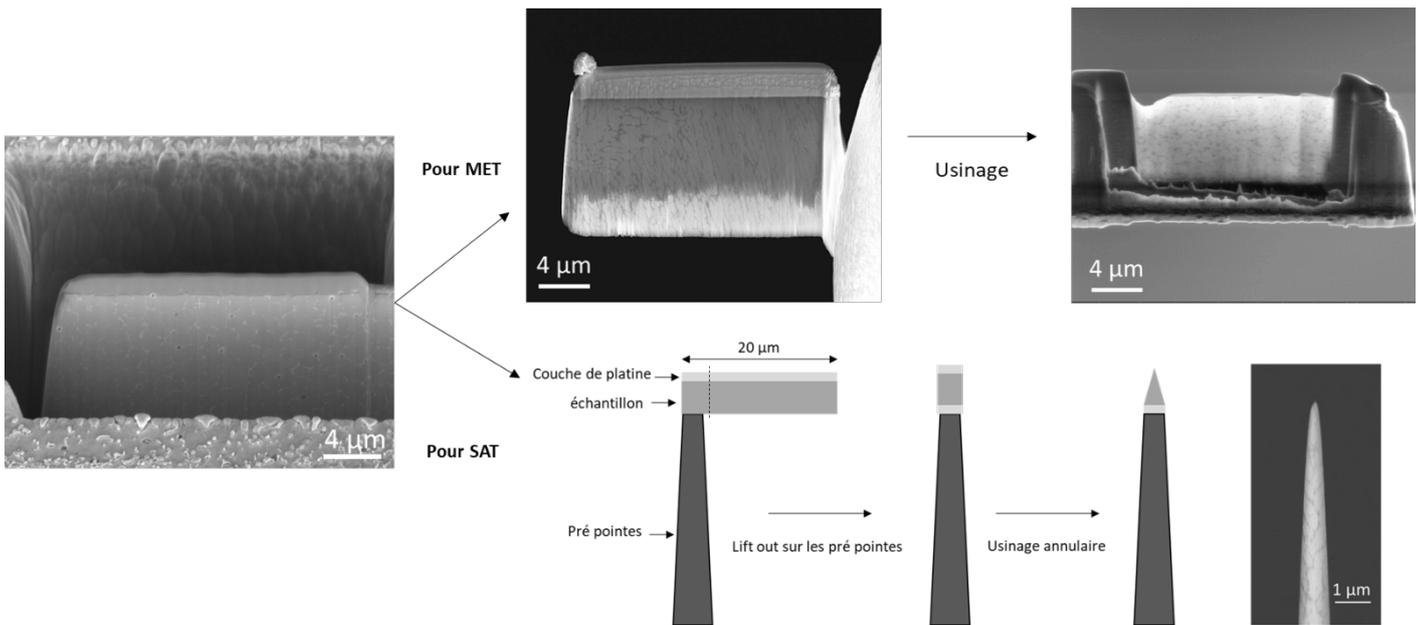


Figure II-13: Étapes de préparation des échantillons de MET et SAT par MEB-FIB

Deuxièmement, nous commençons l'usinage pour amincir le mur et les prépointes à plus faible courant. Il y a une spécificité entre la préparation pour la SAT et celle pour le MET. Au cours de l'affinage pour le MET, il est primordial de conserver la couche protectrice de platine pour éviter la pollution de la zone à analyser. De plus, la préparation de lame MET demande beaucoup plus d'étapes d'affinage avec une diminution progressive du courant et de la tension pour ne pas créer de trou ou provoquer une distorsion de la lame. A contrario, pour la SAT, la couche protectrice de platine doit être enlevée au fur et à mesure pour obtenir une pointe d'un rayon de courbure d'environ 100 nm comme décrit sur la Figure II-13.

Enfin, l'échantillon doit être nettoyé avec un faisceau d'une tension de 2kV pour retirer les dommages causés par l'usinage. L'utilisation d'un faisceau  $Xe^+$  dans cette étude a empêché les artéfacts de préparation liés au faisceau de  $Ga^+$  sur les alliages d'aluminium [12]. Ainsi, cette dernière étape n'a pas été appliquée sur nos échantillons. Les lames MET ont été systématiquement nettoyées au PIPS II (amincisseur ionique) avant l'analyse, grâce à ses faibles tensions, il permet de réaliser un polissage doux en fin de préparation.

### 7.2- Microscope électronique à transmission

Durant l'étude, les investigations de MET ont permis d'analyser la structure des précipités et leurs interfaces avec la matrice d'aluminium. Nous avons travaillé sur un JEOL ARM-200F à une tension de 200 kV. Le MET offre de multiples possibilités d'observations pour la caractérisation microstructurale. La finesse de la lame est primordiale, car le faisceau d'électrons doit passer à travers l'échantillon. Le MET présente deux

## Matériels et méthodes

modes de fonctionnement, un mode en diffraction où le détecteur est placé dans le plan focal du faisceau d'électrons et un mode d'imagerie appelé MET conventionnel ou haute résolution, où le détecteur est placé dans le plan image permettant ainsi de réaliser des micrographies de la microstructure.

Le MET conventionnel est basé principalement sur deux modes d'imagerie. Le mode champ clair (« Bright Field » : BF) correspondant au diaphragme ne laissant passer que la partie du faisceau incident transmis à travers l'échantillon sans diffraction. Le mode champ sombre (« Dark field » : DF) pour lequel le diaphragme est placé de telle sorte qu'il ne laisse passer que la partie du faisceau incident diffracté dans la direction choisit, les zones diffractées apparaissent plus claires sur l'image.

Pour les analyses à l'échelle atomique (interface matrice-précipité), nous avons effectué des clichés de MET à haute résolution, cette méthode consiste en l'interférence entre le faisceau transmis en ligne directe et le faisceau diffracté. On obtient une figure d'interférence permettant d'observer les colonnes atomiques.

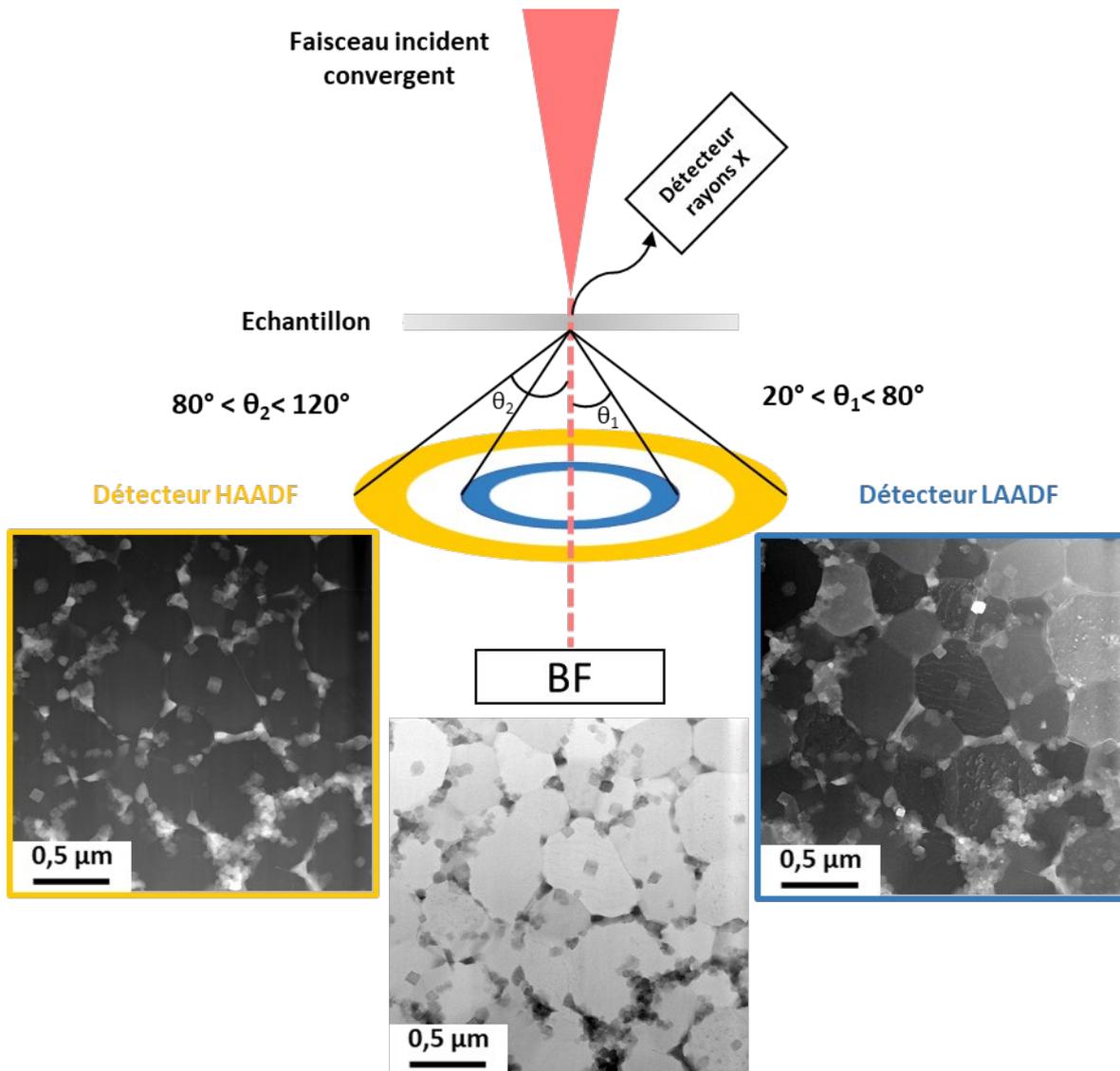


Figure II-14: Schéma de l'emplacement des détecteurs utilisés en mode STEM avec des images types correspondants

Une bonne partie des observations dans cette thèse a été réalisée en mode STEM, contrairement au MET conventionnel, un faisceau d'électrons focalisé balaie l'échantillon et mesure le ou les signaux obtenus pour chaque point [13,14]. Pour cela, une sonde électronique très petite inférieure à 1nm est utilisée. Une partie du faisceau d'électrons transmis est récupérée par les détecteurs à différents angles présentés à Figure II-14 pour former les différentes images. Ces angles de détection dépendent de la longueur de la caméra utilisée.

Le détecteur BF récolte les électrons diffusés à petits angles (élastiques ou inélastiques) pour avoir un contraste de phase. Le détecteur HAADF récolte les électrons diffusés à grands angles pour obtenir des contrastes chimiques. L'étude de Yamashita et al [15] a montré que le signal HAADF est proportionnel au carré du nombre atomique Z de l'élément. De plus, les angles de détection associés au détecteur HAADF,

## Matériels et méthodes

supérieurs aux angles de Bragg, réduisent le contraste de diffraction [16]. Ainsi plus un atome est lourd et plus il apparaîtra en clair sur les images. Ce mode nous a permis d'identifier aisément les zones riches en Zr et Ti dans nos échantillons comme affichées à la Figure II-14. A contrario, le détecteur LAADF récolte les électrons à plus petits angles (entre 20° et 80°) et des électrons diffractés par l'échantillon pour obtenir des informations structurales comme les joints de grains.

De plus, il est possible de faire une analyse chimique des phases avec les rayons X, lorsque les atomes sont soumis aux faisceaux d'électrons leurs interactions créent des rayons X par désexcitation des atomes ionisés (voir Figure II-14). Les rayonnements sont classés suivant leur énergie à l'aide d'un détecteur multi-canaux qui permet de tracer un spectre de dispersion d'énergie de l'échantillon, d'où le nom EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) comme exposé à la Figure II-15. La position en énergie et les intensités des raies permettent de remonter à la composition des éléments dans les zones balayées par le faisceau d'électrons.

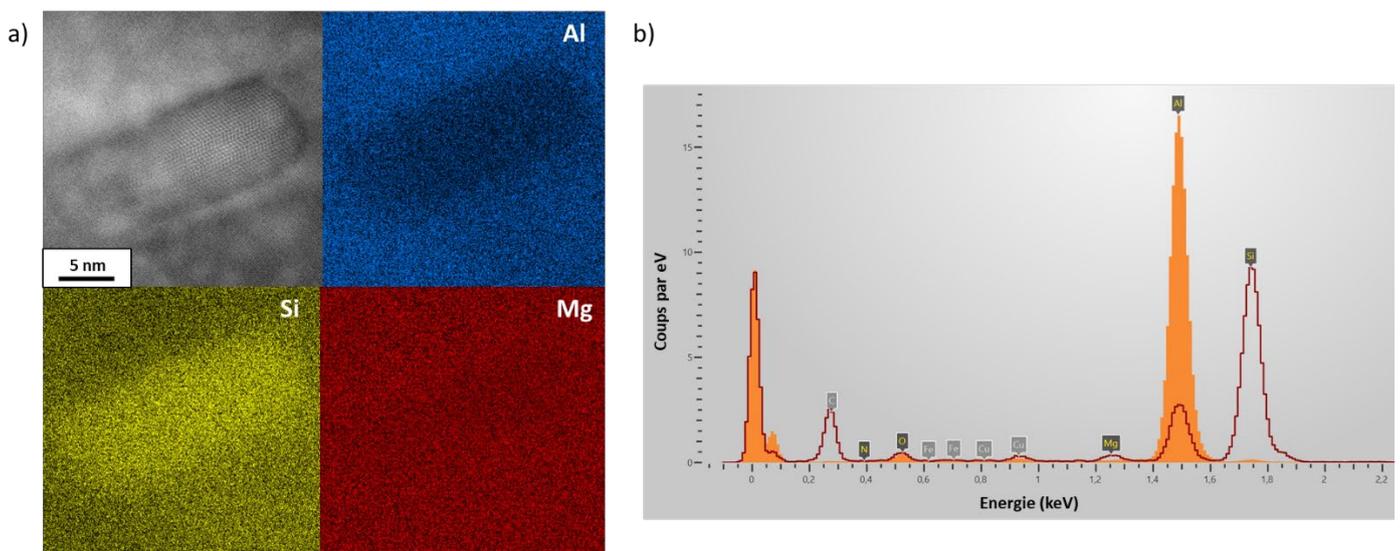


Figure II-15: a) exemple d'une cartographie EDX réalisé en mode STEM et b) d'un spectre de dispersion d'énergie associé à l'analyse EDX pour un échantillon AlSi7Mg0,6

Même si le MET offre de nombreuses informations, il est difficile d'obtenir des données quantitatives des phases observées. En effet, l'analyse chimique en mode STEM-EDX est limitée par plusieurs facteurs : une faible quantité de photons X collectée dans le détecteur ; une sensibilité importante au numéro atomique due à la probabilité d'obtenir un électron Auger lors du processus de désexcitation ; une possible modification des structures fragiles causée par le faisceau d'électrons due à la durée importante d'acquisition. C'est notamment pour cela que la sonde atomique tomographique a été utilisée.

## 8. Sonde atomique tomographique

### 8.1- Principe de fonctionnement

La sonde atomique tomographique est une technique d'analyse qui permet de réaliser une reconstruction 3D à l'échelle nanométrique. Elle repose sur l'ionisation et l'évaporation par effet de champ des atomes situés à l'extrémité d'un échantillon préalablement préparé sous la forme d'une pointe [17] (Figure II-16). Cette pointe a un rayon de courbure de l'ordre de 50 nm et est refroidie entre 20K et 80K pour limiter l'agitation thermique. L'analyse se déroule dans une enceinte sous ultra vide ( $P= 10^{-8}$  Pa). Sur les SAT, l'impulsion peut être générée par une sonde laser ou une sonde électrique. Pour cette étude, nous avons travaillé sur un LEAP 4000HR (Local Electrode Atom Probe) composé d'une sonde électrique.

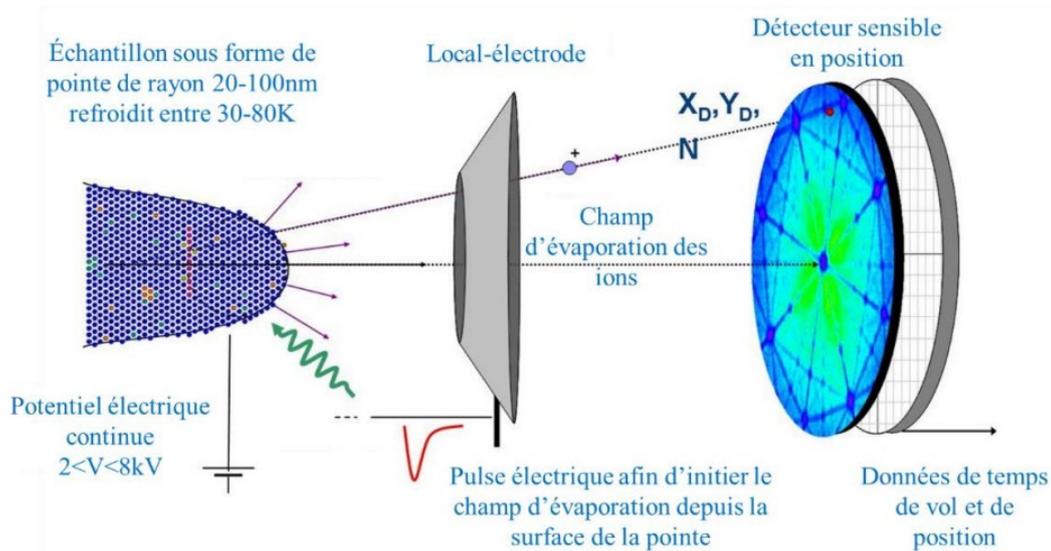


Figure II-16: Principe de fonctionnement de la sonde atomique tomographique assistée par laser [17]

Pour évaporer les atomes, un fort champ électrique de quelques kV est appliqué à l'échantillon, cela va générer un champ électrostatique défini par l'équation :

$$E = \frac{V}{\beta r}$$

Avec  $r$  : le rayon de courbure de la pointe,  $V$  : le potentiel électrique et  $\beta$  : une constante de l'instrument qui dépend de la forme de la pointe et de son environnement ( $\beta = 3$  à  $8$ ). Ainsi, on remarque que le champ électrostatique est très sensible au rayon de courbure de la pointe. Les atomes évaporés sont réceptionnés sur un détecteur sensible à la position en  $x$  et  $y$ , en calculant le temps mis par l'atome, nous pouvons remonter à la nature chimique de l'atome.

## Matériels et méthodes

Chaque ion arrivé sur le détecteur est associé à un temps de vol  $t$  mesuré entre l'impulsion électrique et l'arrivée de l'ion. L'atome ionisé est alors relié à son rapport masse sur charge défini par l'équation ci-dessous. Pour cela, il est supposé que l'ion se procure son énergie dans un temps négligeable par rapport au temps de vol et que sa vitesse soit nulle quand il quitte la surface de la pointe.

$$\frac{M}{n} = 2eV \left( \frac{t}{L} \right)^2$$

Avec  $M$  la masse de l'ion,  $n$  l'état de charge de l'ion,  $V$  le potentiel électrique en kV,  $e$  la charge élémentaire de l'électron,  $t$  le temps de vol en secondes et  $L$  la distance entre la pointe de l'échantillon et le détecteur. À partir de tout cela, il est possible d'obtenir un spectre de masse de la pointe analysée comme affiché à la Figure II-17, nous permettant d'identifier les espèces grâce à leur isotope.

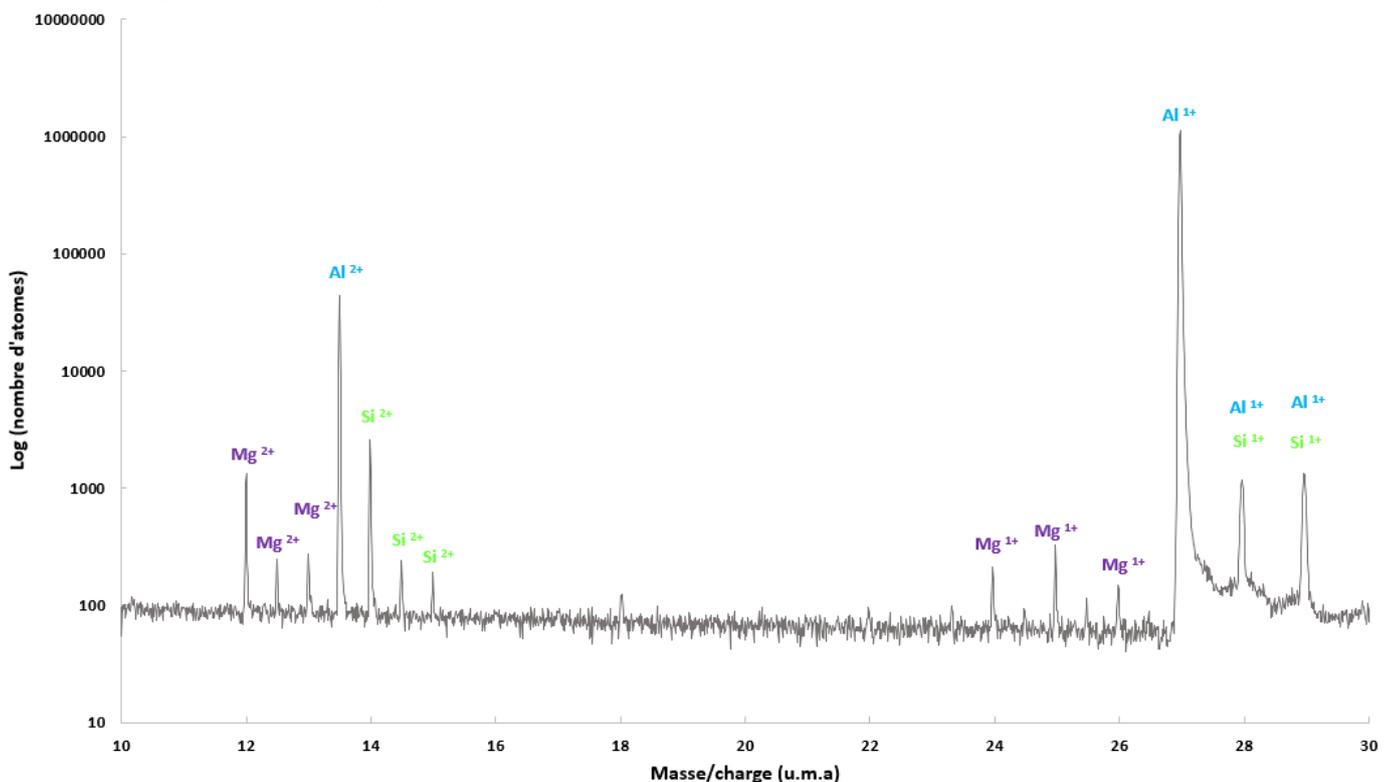


Figure II-17: Exemple de spectre de masse obtenu pour l'analyse d'un échantillon AlSiMg avec les pics identifiés

Néanmoins, des impuretés provenant du vide résiduel de l'instrument, généralement de l'hydrogène, ont tendance à s'associer avec les éléments pour former des molécules. L'hydrogène réagit très bien avec l'aluminium pour produire des hydrures tels que  $\text{AlH}^+$ ,  $\text{AlH}^{2+}$ . Pour les alliages AlSiMg, ils ont été pris en compte pour éviter une surestimation du Si [18]. En effet, les pics à 28 et 29 u.m.a présents sur la Figure II-17 sont alors identifiés comme des atomes d'Al pour les mesures de compositions. Les atomes

## Matériels et méthodes

d'hydrogène ont été négligés, car il est impossible de savoir s'ils proviennent de l'instrument ou de l'échantillon. De plus, d'après les courbes de Kingham [19], le champ d'évaporation de 25 V/nm utilisé dans cette étude ne favorise pas l'ionisation des atomes de Si en  $\text{Si}^{1+}$ , confirmant ainsi l'association des pics 28 et 29 u.m.a aux atomes d'Al.

Il est commun sur certains matériaux qu'un seul pic soit relié à deux types d'éléments à cause des recouvrements isotopiques. Dans le cas de l'alliage Al2139, on a constaté que les ions  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{1+}$  étaient associés au même pic (24 et 25 u.m.a) comme illustré sur la Figure II-18. Au regard de l'abondance naturelle de chaque ion, la décomposition des pics réalisée sur le logiciel IVAS a donné une répartition des ions comme définie sur le tableau dans la Figure II-18. Par la suite, nous avons identifié le pic à 24 u.m.a comme du  $\text{Ti}^{2+}$  et le pic à 25 u.m.a comme du  $\text{Mg}^{1+}$  pour le calcul des compositions.

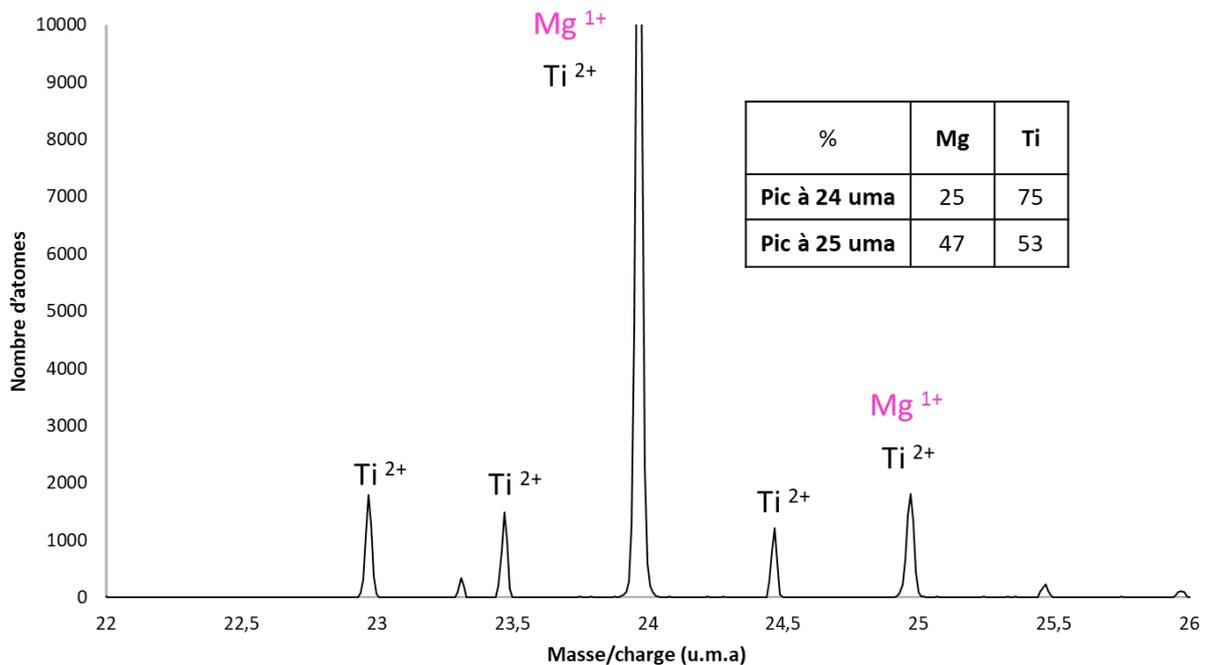


Figure II-18: Recouvrement isotopique entre les ions  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{1+}$  sur le spectre de masse de l'alliage Al2139 AM

Après l'analyse, le traitement de données est réalisé sur les logiciels IVAS et GPM 3D soft pour la reconstruction 3D. Plusieurs informations comme la composition chimique des précipités ou de la solution solide sont calculées.

Le tableau présenté ci-dessous montre l'ensemble des paramètres utilisés pour les analyses de sonde atomique tomographique.

	AlSiMg	Al2139 AM
<b>Fraction d'impulsion (%)</b>	20	20
<b>Fréquence d'impulsion (kHz)</b>	200	200
<b>Température d'analyse (K)</b>	45	25

Tableau II-4: Paramètres utilisés en SAT pour analyser les alliages d'aluminium

### 8.2-Reconstruction du volume 3D

Le détecteur enregistre la position en x et y des ions récoltés puis la position en z est déduite à partir de sa séquence d'évaporation. Le volume 3D est construit atome par atome. Néanmoins, le facteur de compression (m+1) et le facteur de forme k sont deux paramètres très importants qui doivent être déterminés pour obtenir une bonne reconstruction 3D. La valeur de (m+1) est définie à partir des pôles cristallins et la valeur de k à partir des distances interplans  $d_{hkl}$  correspondant à la direction cristallographique observée dans le volume [17].

Le logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy) utilisé généralement pour connaître les orientations de grains en EBSD est intégré dans IVAS pour reconnaître les pôles cristallins. Il permet d'identifier les pôles cristallins à partir de l'observation et de l'analyse des informations cristallographique extraits de la carte d'évaporation de champ [20] comme présentés à la Figure II-19.

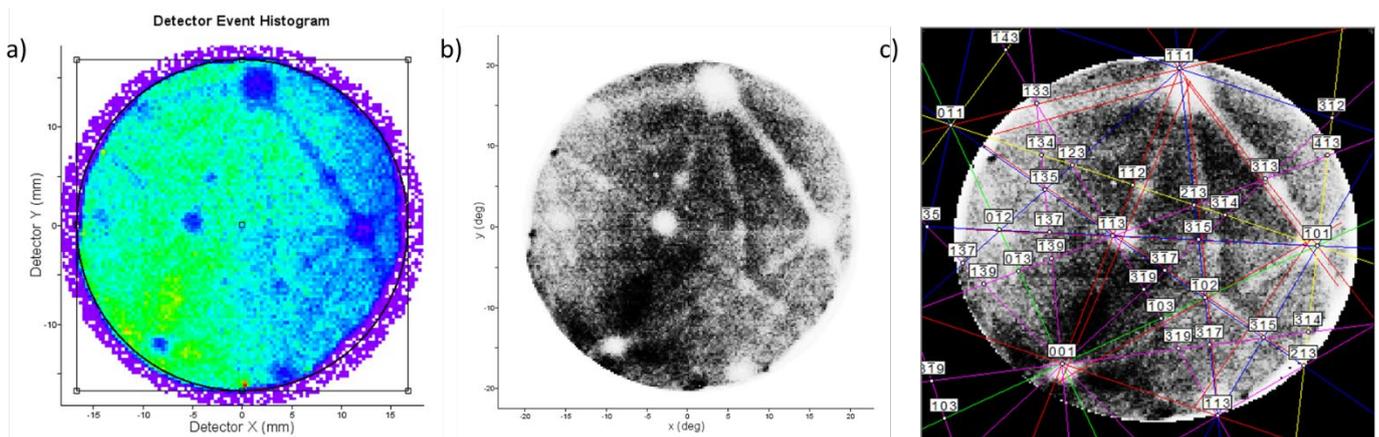


Figure II-19: Méthode de reconnaissance des pôles cristallographiques à l'aide du logiciel OIM. a) Image des pôles sur le détecteur après analyse. b) Seuillage pour accentuer la visibilité des pôles. c) détermination des pôles à l'aide des directions cristallographiques

## Matériels et méthodes

Une fois les pôles déterminés, le facteur de compression ( $m+1$ ) est calculé à partir de l'angle entre les pôles cristallographiques observés. Néanmoins, cet outil de reconnaissance dépend fortement du contraste de l'image du détecteur montrant les séquences d'évaporations. Pour appuyer cette technique, le pôle {111} facilement identifiable grâce à l'enrichissement en Si démontré par Pogatscher [21] a été repéré pour chaque analyse (voir Figure II-20).

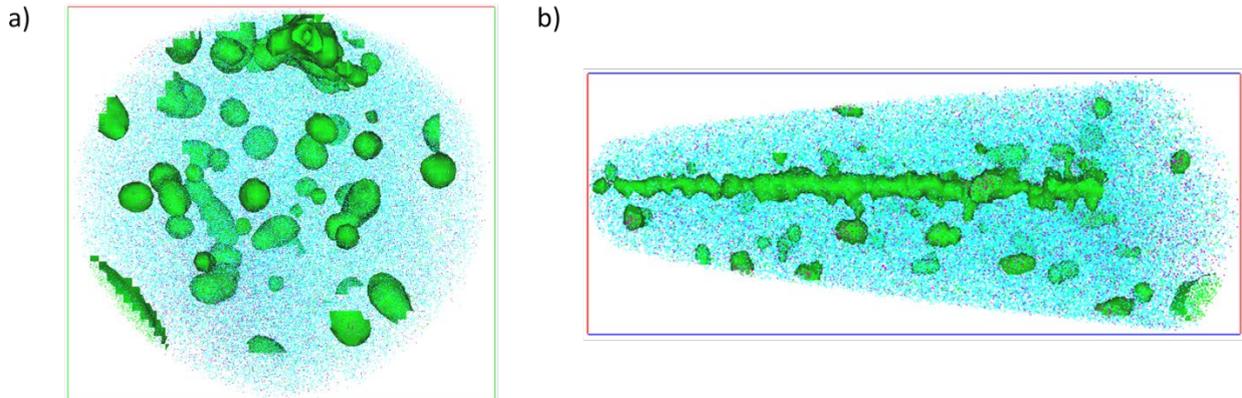


Figure II-20 : Ségrégation au pôle {111} des atomes de Si correspondant à l'analyse SAT de la figure 14

De plus, la valeur de  $k$  est calculée pour ajuster la distance inter-plan  $d$  mesuré par rapport à celle théorique. Pour cela, on utilise l'équation suivante :

$$K_{\text{nouveau}} = k_{\text{base}} \times \sqrt{\frac{d(\text{théorique})}{d(\text{mesuré})}}$$

Les premières étapes de traitement des données permettent de définir la forme et la longueur du volume 3D, par la suite les mesures de compositions peuvent être altérées par différents artéfacts se produisant pendant l'analyse.

### 8.3-Artéfacts de mesure

Il y a trois facteurs principaux qui influencent les mesures de composition dans les volumes 3D de SAT :

- La résolution en masse : Les pics du spectre de masse sont élargis à cause du déficit en énergie des ions, car leur rapport masse sur charge est plus élevé. L'évaporation n'a pas lieu au même moment pour un ion ayant une énergie plus faible comparée à celui évaporé avec un maximum d'énergie. L'utilisation d'un réflectron dans le LEAP 4000HR atténue ce phénomène.

## Matériels et méthodes

- Le bruit de fond : Il provient des ions de gaz ou de molécules détectés issus de la chambre d'analyse ainsi que du bruit blanc du détecteur. Il est systématiquement soustrait pour le calcul des compositions.
- Le recouvrement isotopique : les isotopes des différentes espèces correspondent à un même rapport masse sur charge sur le spectre de masse. La déconvolution permet de séparer les atomes de chaque espèce grâce à leur abondance naturelle pour un rapport masse sur charge donné.

### *8.3.1-Biais d'évaporation*

#### a) Effet de grandissement local

Dans un échantillon, les espèces peuvent avoir un champ d'évaporation différent qui produit un effet d'évaporation préférentielle. Cela peut être atténué en changeant la fraction d'impulsion ou la température d'analyse. À l'échelle de la microstructure, certains précipités peuvent aussi avoir un champ d'évaporation différent de la matrice, c'est le phénomène de grandissement local.

Si le champ d'évaporation du précipité est plus faible que celui de la matrice, le précipité s'évapore avant la matrice formant ainsi un rayon de courbure local plus grand. Les ions seront focalisés sur le détecteur donc on constatera une surdensité sur le détecteur. A contrario, si le champ d'évaporation du précipité est plus grand que la matrice, la matrice s'évapore avant le précipité, cela crée un rayon de courbure localement plus petit. Les ions seront alors défocalisés donc on observera une sous-densité sur le détecteur (voir Figure II-21 a et b). Pour les alliages AlSiMg, les atomes de Si avec un champ d'évaporation supérieure à la matrice peuvent migrer en surface, ce qui conduit à l'artefact montré sur la Figure II-20. Cet artefact peut rendre l'analyse des échantillons avec des précipités riches en Si très compliqué à cause du champ d'évaporation élevé du  $\text{Si}^{2+}$  qui est de 33 V/nm comparé à celui de l' $\text{Al}^{1+}$  qui est de 19 V/nm [17]. Ainsi, plus les précipités sont riches en Si et plus l'effet de grandissement local sera accentué (voir Figure II-21c). De plus, cela entraîne souvent une hausse brutale du champ électrique E qui mène à la rupture anticipée de la pointe.

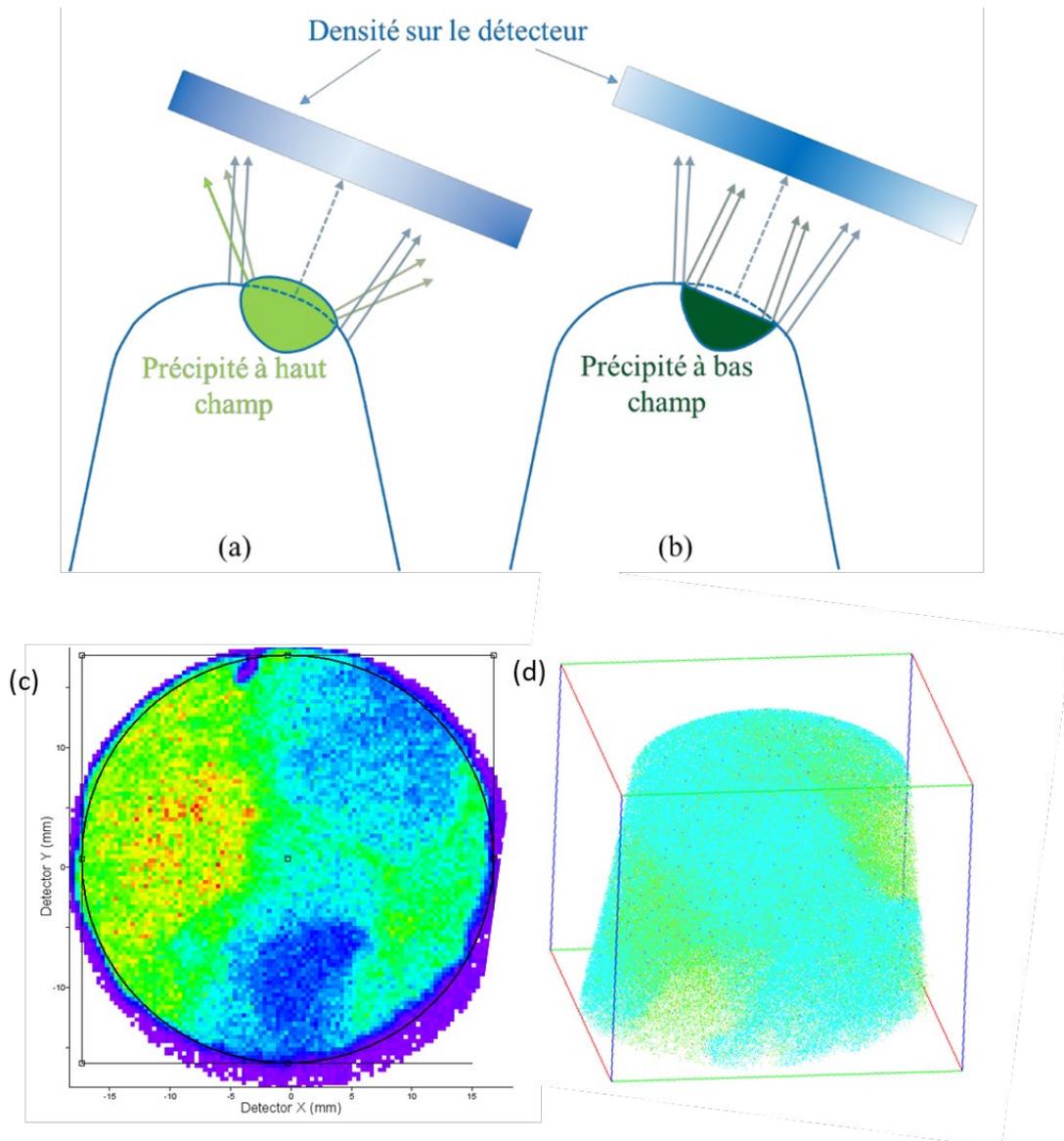


Figure II-21: illustration du phénomène de grossissement local a) pour un précipité à haut champ et b) un précipité à bas champ [17]. Schéma revisité par [22]. Les aberrations de trajectoire sont représentées par les flèches bleues. Exemple de grossissement local observé sur un échantillon d'AlSi7Mg0,6 brut de fabrication où l'on repère c) une sous densité sur le détecteur et d) les gros précipités riches en Si correspondants.

### b) Particularité des précipités $\beta''$ dans les systèmes Al-Si-Mg

Les précipités métastables dans les alliages AlSiMg sont bien connus pour leurs comportements particuliers en SAT. Les travaux de la thèse de F.De Geuser [18] réalisée au GPM au début des années 2000 ont montré que la différence de champ d'évaporation entre les précipités métastables  $\beta''$  et la matrice d'aluminium affectent énormément la mesure de leurs compositions. Pour résoudre cela, ils ont déterminé un protocole de mesure bien spécifique selon lequel la concentration d'Al au cœur des précipités est surestimée. L'influence du grossissement local sur les alliages AlMgSi est illustrée à la Figure II-22. Les atomes

## Matériels et méthodes

de Mg et Si défocalisé pendant l'analyse, qui proviennent du précipité, se trouvent dans la coquille riche en aluminium entourant le cœur du précipité repéré par l'identification des amas. Dans notre étude, du fait de l'interface bien définie des précipités  $\beta''$ , nous avons utilisé la méthode d'iso concentration pour l'identification. L'image de la Figure II-22a montre clairement qu'une simple identification du noyau de particules conduit systématiquement à une sous-estimation de la teneur en soluté. En réattribuant, les atomes de Mg et Si de la coquille dans le cœur du précipité, on obtient une composition corrigée (Figure II-22c) avec une teneur en aluminium plus adaptée. La vraie interface est définie par le changement de pente de la courbe représentant la concentration en aluminium.

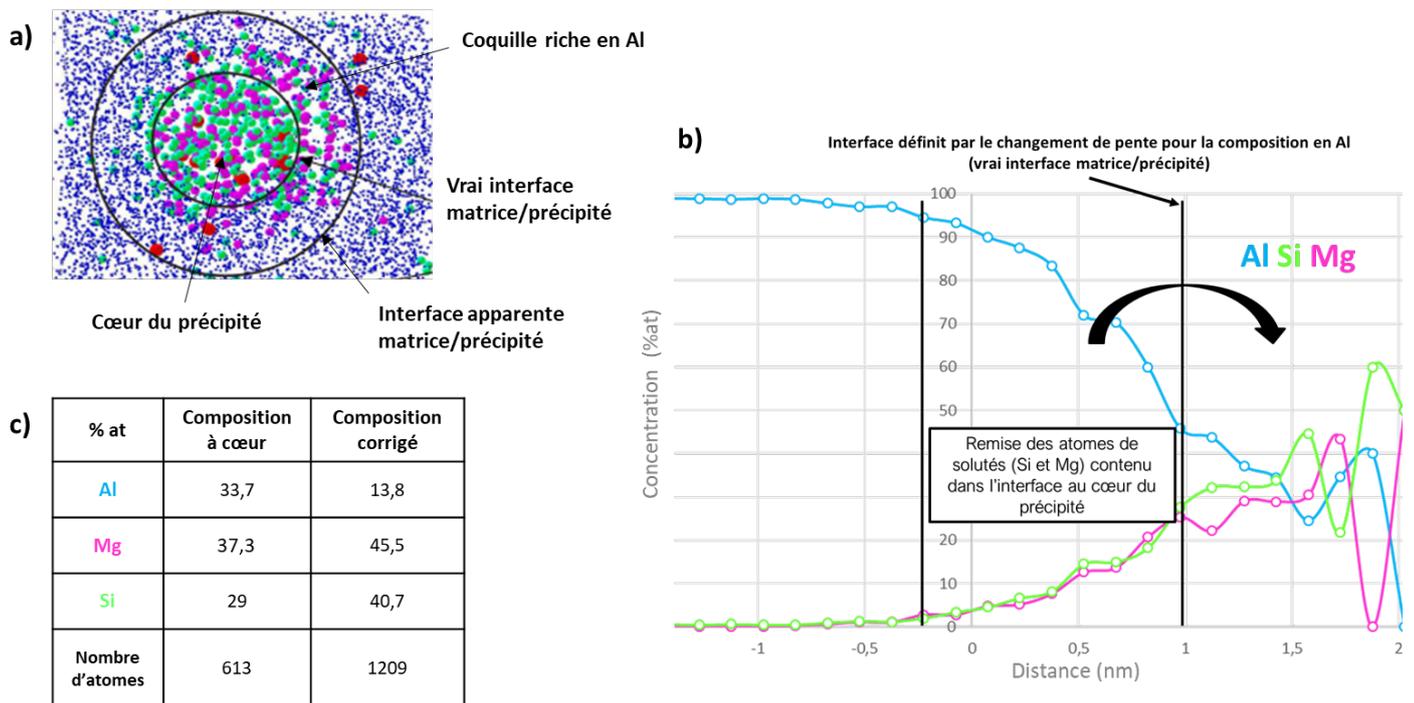


Figure II-22: Méthode de détermination de la composition des précipités  $\beta''$  comme dans les travaux de thèse de F. De Geuser [18].

a) Répartition des atomes dans le précipité  $\beta''$  identifié [18]. b) Profil de concentration à travers le précipité. c) Exemple de changement de composition après application de la méthode de De Geuser.

### 8.4- Caractérisation des précipités

#### 8.4.1-Fonction de distribution radiale (RDF)

Après avoir retiré tous les artéfacts de mesure sur la reconstruction 3D, nous identifions les précipités ou les amas présents dans le volume. Dans un premier temps, la fonction de distribution radiale est appliquée autour des atomes d'un élément pour observer s'il y a des regroupements d'atomes. Le volume aux alentours de chaque atome est divisé en plusieurs cercles concentriques de rayon  $r$  (Figure II-23). Pour chaque pas  $dr$ , la concentration est calculée afin de tracer une courbe à partir de l'équation suivante :

$$RDF_{i,j}(r, dr) = \frac{C_{i,j}(r, dr)}{C_j^0}$$

$C_j^0$  est la concentration globale de l'élément j dans le volume total analysé. Si la valeur de RDF est supérieure à 1, cela indique un enrichissement en élément j autour des atomes i.

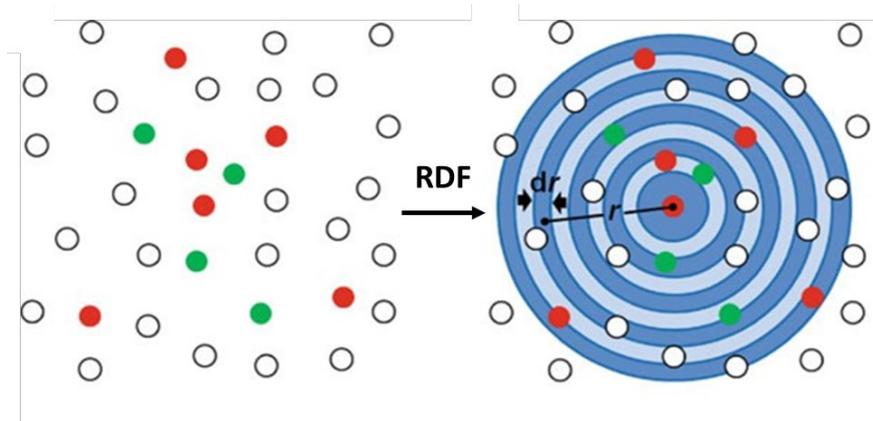


Figure II-23: Schéma de la fonction de distribution radiale appliquée autour d'un élément

Cette technique est très intéressante quand il est difficile de distinguer les précipités ou les amas directement sur la reconstruction 3D. Dans nos travaux, nous n'avons pas utilisé cette méthode pour identifier les précipités  $\beta''$  dans les alliages AlSiMg contrairement aux alliages Al2139 où la précipitation du Cu est très fine.

#### 8.4.2- Méthode d'identification

Pour identifier nos précipités, nous avons utilisé deux logiciels GPM3Dsoft et IVAS.

##### a) Identification des précipités par Isoconcentration

La méthode de l'isoconcentration est basée sur la détermination d'une concentration de seuil minimal pour isoler des blocs du volume 3D [17]. Les blocs adjacents se combinent après dans la plage de concentration établie pour former des isosurfaces qui représentent les précipités. Cette méthode est intéressante quand les précipités analysés ont une interface bien définie.

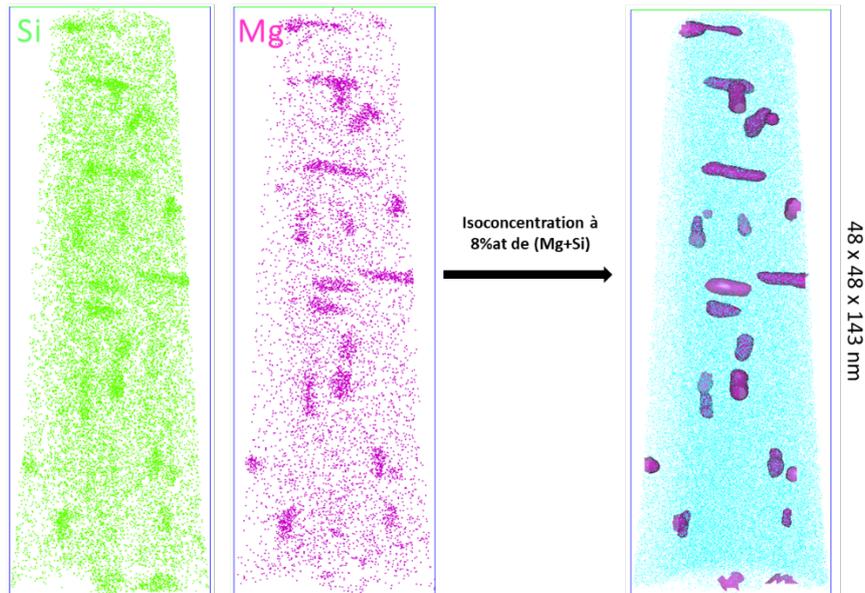


Figure II-24: Isoconcentration appliquée sur un alliage AlSi7Mg0,6 à l'état T5.

Par la suite, il est possible de constituer le profil de concentration en 3D (appelé « Proxigram ») à travers chaque précipité, du centre du précipité à un rayon maximum de 10nm avec un pas donné. Cette technique permet une caractérisation microstructurale et interfaciale plus solide en exploitant les données 3D disponibles dans les reconstructions 3D. Les profils de concentration générés au voisinage des interfaces sont indépendants de la géométrie des précipités [23]. La taille d'une classe pour la création des proxigrams est 0,15 nm.

Cette méthode a été utilisée pour calculer la composition des précipités  $\beta''$  et des précipités de Si diamant dans les alliages AlSiMg, mais aussi la composition des précipités  $Al_3(Zr,Ti)$  dans l'alliage Al2139 AM.

#### b) Identification des amas

Dans la première étape, il faut identifier les atomes appartenant aux précipités. Pour cela, nous avons employé deux méthodes, qui sont l'algorithme de distance de séparation maximale et l'Iso-position. À la fin de ce paragraphe, vous trouverez un tableau récapitulatif des méthodes utilisées pour chaque alliage.

- Distance de séparation maximale

Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la distance entre deux atomes de soluté dans un amas est inférieure à la distance entre deux atomes de solutés situés aléatoirement dans l'échantillon. Ainsi, si deux atomes sont séparés par une distance inférieure à  $d_{max}$ , ils seront considérés comme appartenant à un

## Matériels et méthodes

amas. Les autres espèces incluses dans un rayon  $d_{max}$  autour de l'atome sélectionné sont comprises dans le précipité identifié. Cette opération est répétée sur l'ensemble du volume analysé [17] (voir Figure II-25) .

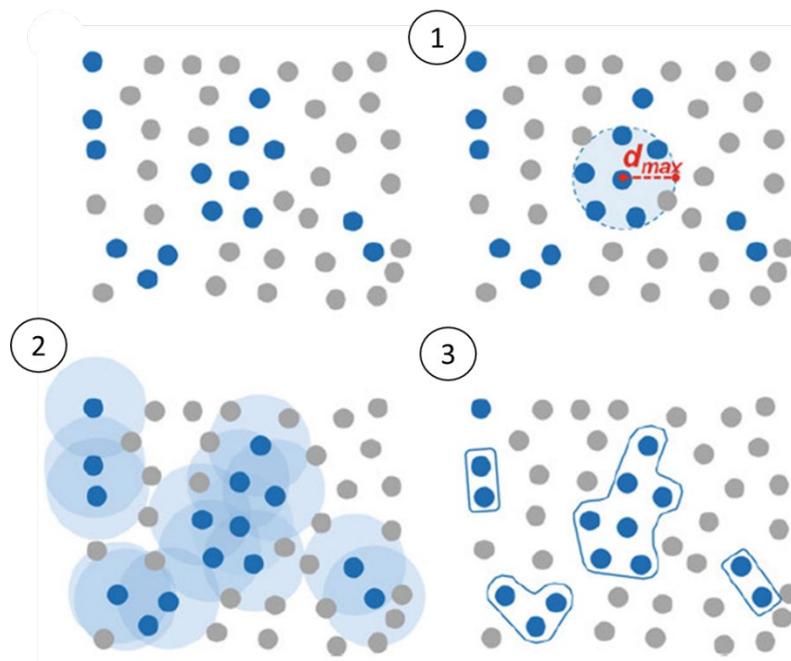


Figure II-25: Représentation 2D du fonctionnement de l'algorithme de distance de séparation maximum dans un volume analysé avec les différentes étapes [17]

- Méthode de l'Iso-position

La méthode de l'iso-position est un outil du logiciel GPM3D développé au Groupe de Physique des Matériaux à l'Université de Rouen. Tout d'abord, le volume analysé est divisé en plusieurs cubes, définissant une grille de composition, dont la taille peut être choisie. La composition moyenne de l'élément considéré de chaque cube est mesurée (Figure II-26), celle-ci est sensible à la taille de cubes. Néanmoins, cette composition est uniquement valable pour les atomes situés au centre du cube tandis que les atomes situés aux bords du cube dépendent des cubes voisins comme présentés sur la Figure II-26. La superposition des compositions moyennes dans une fonction gaussienne permet de corriger ce biais. Une concentration  $C_i$  est alors attribuée à chaque atome du volume, qui est la moyenne pondérée des concentrations des cubes voisins. Cela est appelé la délocalisation [24,25]. La pondération  $W_i$  lié à la concentration  $C$  du cube  $i$  dépend de la distance  $D_i$  de l'atome par rapport aux cubes adjacents comme illustrés à la Figure II-26c.

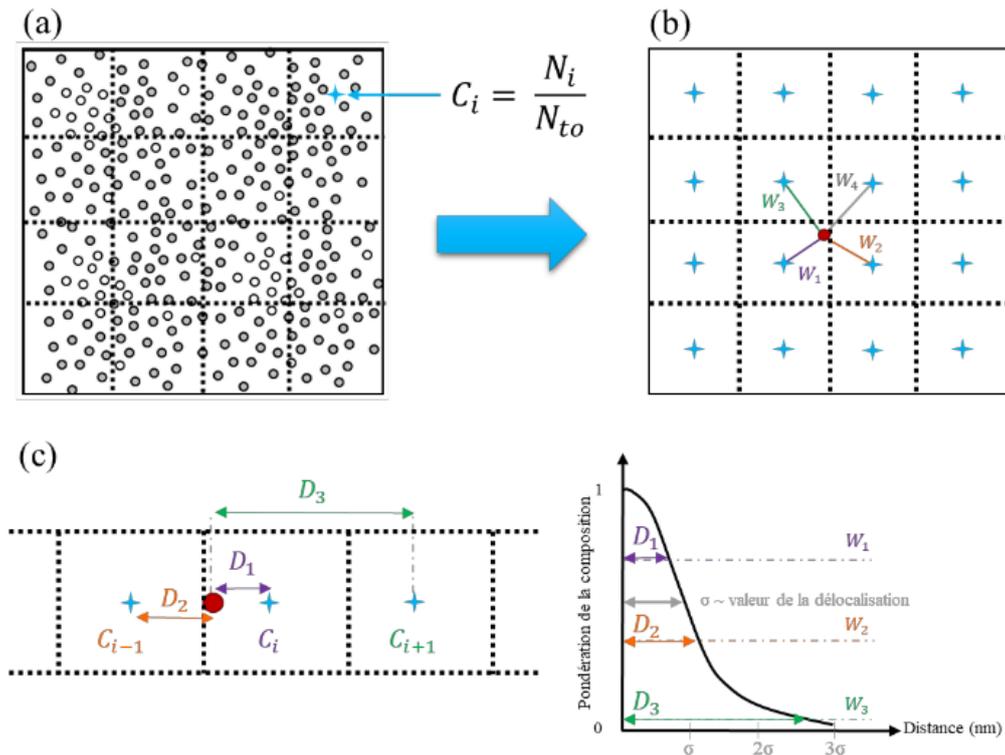


Figure II-26: a) Le volume est divisé en plusieurs grilles de composition. b) Calcul de la composition moyenne dans chaque cube. c) Application de la fonction gaussienne de délocalisation. [25]

Ainsi, les corrections apportées permettent l'attribution à chaque atome d'une concentration moyenne relevant de son environnement local. Enfin, il faut fixer alors le seuil de composition  $C_{min}$  comme paramètre critique pour savoir si les atomes appartiennent ou non à un précipité. Cette valeur doit être suffisamment faible pour détecter tous les précipités, mais assez élevée pour ne pas prendre en compte les petites fluctuations de concentration dans la matrice.

Pour diviser les amas, on doit identifier la distance de séparation maximale  $d_{max}$  pour les atomes appartenant à un même amas et  $N_{min}$  la quantité minimale pour la définition d'un amas. Tous les précipités qui ne respectent pas ces critères seront considérés comme atomes de la matrice.

### c) Composition des amas

Après avoir identifié les amas, plusieurs outils de mesure tels que le profil d'érosion ou le profil radial nous permettent de calculer la composition de ceux-ci. Nous avons utilisé le profil d'érosion uniquement pour évaluer la composition des amas formés dans l'alliage Al2139 AM à l'état T6. Avec cette méthode, on mesure la concentration depuis le cœur de l'amas vers la matrice avec un pas  $dr$  comme illustré sur la Figure

Matériels et méthodes

II-27. Nous pouvons en déduire la composition à cœur, la composition du précipité ou la composition de l'interface précipité/matrice.

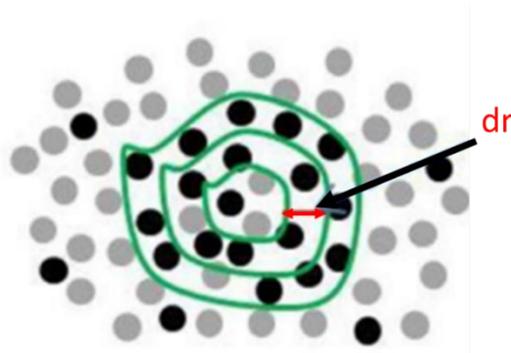


Figure II-27: Schéma du principe du profil d'érosion

Pour calculer les incertitudes liées à la mesure de composition des précipités, nous avons utilisé la formule ci-dessous :

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{C_i(1 - C_i)}{N}}$$

$C_i$  est la concentration d'atomes  $i$

$N$  est la quantité totale d'atomes détectés.

Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres utilisés pour l'identification et la caractérisation des précipités dans les alliages d'aluminium étudiés. Un protocole précis avec une approche heuristique a été suivie pour identifier les paramètres optimaux  $d_{max}$  et  $N_{min}$  pour les analyses sur l'AlSi10Mg.

	AlSi10Mg (amas Mg)	AlSi10Mg (amas Si)	AlSi7Mg	Al2139
<b>Méthode d'identification</b>	Distance de séparation maximale	Distance de séparation maximale	Isoconcentration	Iso-position
<b>Concentration seuil</b>	//	//	6 à 10%at (Si+Mg)	9,2 %at (Cu+Mg+Ag)
<b>Dmax</b>	1,8 nm	1 nm	//	//
<b>Nmin</b>	21	39	//	6

Tableau II-5: Paramètres utilisés pour le traitement de données de SAT

## 9. Conclusion

Les techniques utilisées dans ces travaux de thèses permettent de mener une approche multi-échelle pour la caractérisation des microstructures issues du LPBF. En nous appuyant sur les simulations thermodynamiques, nous avons défini plusieurs stratégies de traitements thermiques selon les microstructures recherchées. Dans un premier temps, le MEB permettra de réaliser une caractérisation large à l'échelle microscopique des échantillons vieillis. Puis quelques états thermiques subiront une analyse plus fine à l'échelle nanométrique (MET et SAT) avec une préparation des échantillons dans les zones spécifiques à l'aide du PFIB.

L'utilisation du MET permettra l'identification des structures métastables générées par le procédé LPBF mais aussi une caractérisation fine des précipités à l'échelle nanométriques. Afin de compenser les limites du MET, la SAT sera utilisée pour suivre de manière quantitative et qualitative l'évolution de la solution solide au cours des traitements thermiques. L'aspect très localisé des analyses permet une détermination précise de la composition des précipités et des amas, mesurant parfois quelques nanomètres. Le grand nombre d'atomes associés aux volumes analysés en fait une méthode d'analyse fiable pour évaluer la composition de très petits éléments.

## 10. Bibliographie

- [1] R. Allart, Formation fabrication additive, n.d.
- [2] A. Di Donato, La fabrication additive métallique, Tech. l'Ingenieur. (2019) 34.
- [3] M. Saunders, X marks the spot - find ideal process parameters for your metal AM parts, (2017). <https://www.linkedin.com/pulse/x-marks-spot-find-ideal-process-parameters-your-metal-marc-saunders/>.
- [4] T. De Terris, Fabrication additive par fusion laser sélective (SLM) d'un superalliage base nickel : relations procédé – microstructures – propriétés mécaniques., thèse, ENSAM Paris, 2019. <http://www.theses.fr/2019ENAM0061/document>.
- [5] T. Kimura, T. Nakamoto, Microstructures and mechanical properties of A356 (AlSi7Mg0.3) aluminum alloy fabricated by selective laser melting, Mater. Des. 89 (2016) 1294–1301. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.065>.
- [6] P. Peyre, Physique des procédés laser (lit de poudre SLM, poudre projetée DED), in: Ec. Thématique La Fabr. Addit. Métallique, 2021.
- [7] X.P. Li, K.M. O'Donnell, T.B. Sercombe, Selective laser melting of Al-12Si alloy: Enhanced densification via powder drying, Addit. Manuf. 10 (2016) 10–14. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2016.01.003>.
- [8] G.H. Gulliver, The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys, J Inst Met. 13 (1915) 263–291.
- [9] M. Stucky, L'alloy design par le calcul thermodynamique avec Thermo-Calc - MetalBlog, Metalblog. (2018). <https://metalblog.ctif.com/2018/07/23/lalloy-design-par-le-calcul-thermodynamique-avec-thermocalc/> (accessed July 10, 2022).
- [10] V. Von, M. Walczak Aus Breslau, Release Studies on Mesoporous Microcapsules for New Corrosion Protection Systems, (2007).
- [11] F.J. Humphreys, Y. Huang, I. Brough, C. Harris, Electron backscatter diffraction of grain and subgrain structures - resolution considerations, J. Microsc. 195 (1999) 212–216. <https://doi.org/10.1046/J.1365-2818.1999.00579.X>.
- [12] K.A. Unocic, M.J. Mills, G.S. Daehn, Effect of gallium focused ion beam milling on preparation of aluminium thin foils, J. Microsc. 240 (2010) 227–238. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2818.2010.03401.X>.
- [13] A. V. Crewe, J. Wall, J. Lanomore, Visibility of Single Atoms, Science (80-. ). 168 (1970) 1338–1340. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.168.3937.1338>.
- [14] M. Isaacson, M. Ohtsuki, M. Utlaut, Electron Microscopy of Individual Atoms, Introd. to Anal. Electron Microsc. (1979) 343–368. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5581-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5581-7_13).
- [15] S. Yamashita, J. Kikkawa, K. Yanagisawa, T. Nagai, K. Ishizuka, K. Kimoto, Atomic number dependence of Z contrast in scanning transmission electron microscopy, Sci. Reports 2018 81. 8 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30941-5>.

## Matériels et méthodes

- [16] A. Howie, L.D. Marks, S.J. Pennycook, New imaging methods for catalyst particles, *Ultramicroscopy*. 8 (1982) 163–174. [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(82\)90285-6](https://doi.org/10.1016/0304-3991(82)90285-6).
- [17] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Experimental Protocols in Atom Probe Tomography*, 2012. [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8_6).
- [18] F. Geuser, “Interprétation et traitement des données de sonde atomique tomographique: Application à la précipitation dans les Al-Mg-Si,” Thèse, Université de Rouen, 2005.
- [19] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surf. Sci.* 116 (1982) 273–301. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90434-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90434-4).
- [20] A.C. Day, A. V. Ceguerra, S.P. Ringer, Introducing a Crystallography-Mediated Reconstruction (CMR) Approach to Atom Probe Tomography, *Microsc. Microanal.* 25 (2019) 288–300. <https://doi.org/10.1017/S1431927618015593>.
- [21] S. Pogatscher, S.S.A. Gerstl, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzner, Atom probe tomography investigations of modified early stage clustering in Si-containing aluminum alloys, *Acta Phys. Pol. A.* 128 (2015) 643–646. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.128.643>.
- [22] A. Duchaussoy, Déformation intense d ’ alliages d ’ aluminium à durcissement structural : mécanismes de précipitation et comportement mécanique, thèse, Université de Rouen, 2020. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02893363>.
- [23] O.C. Hellman, J.A. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim, D.N. Seidman, Analysis of Three-dimensional Atom-probe Data by the Proximity Histogram., *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Canada.* 6 (2000) 437–444.
- [24] O.C. Hellman, J.B. Du Rivage, D.N. Seidman, Efficient sampling for three-dimensional atom probe microscopy data, *Ultramicroscopy*. 95 (2003) 199–205. [https://doi.org/10.1016/S0304-3991\(02\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00317-0).
- [25] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, *Atom probe tomography put theory into practice*, Academic Press, 2016.

## 11. Annexe



Figure II-28: Machines LPBF M290 et M400 d'EOS

Lot	Intitulé
10	Création du CDC
20	Validation de la proposition + création Numéro OF
30	Validation de la logique d'essai
40	Préparations CAO (Eprouvettes de traction et pièces de contrôle de la santé matière)
50	Production du plateau
60	Découpe fil du plateau
70	Traitement thermique
80	Analyses Laboratoire coupes micro + poudre
90	Analyse composition chimique (poudre + matériau fusionné)
100	Usinage
110	Traction à température ambiante
120	Traction à 250°C
130	Restitution des résultats

Figure II-29 : Exemple d'une gamme de fabrication correspondant à une étape dans le processus de qualification d'un nouvel alliage d'aluminium

# Chapitre III.

## Évolutions microstructurales dans le système Al-Si élaboré par LPBF

---

<b>1. Introduction</b>	<b>107</b>
<b>2. Gradients microstructuraux nanométriques générés par le procédé de fusion laser sur lit de poudre</b>	<b>107</b>
2.1- Structure hors équilibre dans la zone eutectique et durcissement par écrouissage	108
2.2- Quantification des amas dans la solution solide sursaturée	110
<b>3. Influence des traitements thermiques T5 et T6 sur la microstructure</b>	<b>113</b>
3.1- Impact sur la microdureté	113
3.2- Formation de nanoprécipités	116
3.2.1- Influence du traitement de type T5	116
3.2.2- Influence du traitement de type T6	119
<b>4. Discussion</b>	<b>121</b>
4.1- Microstructure brute de fabrication d'un alliage AlSi10Mg à l'échelle nanométrique	121
4.2- Effet des traitements thermiques sur un alliage AlSi7Mg0,6	124
4.2.1- Effet du vieillissement sur la dureté	124
4.2.2- Cinétique de précipitation pour le traitement thermique de type T6	125
4.2.3- Cinétique de précipitation pour le traitement thermique de type T5	129
<b>5. Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>6. Bibliographie</b>	<b>135</b>

## 1. Introduction

Les alliages d'aluminium (AlSi10Mg, AlSi7Mg) sont des matériaux classiques de fonderie. Ils ont une bonne coulabilité, une conduction thermique élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Ils font partie des alliages les plus connus et les plus utilisés en fusion laser sur lit de poudre (LPBF : Laser Powder Bed Fusion). L'élaboration de pièces offre une occasion unique d'obtenir un durcissement significatif par conception de microstructure. La vitesse de refroidissement élevée du procédé LPBF permet de piéger les systèmes métalliques dans des états complexes hors équilibre qui peuvent également servir de base à la conception de microstructures originales par des traitements thermiques bien définis.

L'étude bibliographique a montré l'influence du procédé LPBF sur le raffinement des microstructures et l'apport de nombreux phénomènes conférant une résistance mécanique élevée par rapport au même matériau élaboré par coulée conventionnelle. De plus, les travaux ont mis en évidence l'importance du traitement thermique pour obtenir les microstructures et les propriétés mécaniques souhaitées.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre l'effet du procédé de fusion laser sur lit de poudre (LPBF) sur la microstructure à de très fines échelles et de révéler les structures de précipitation pouvant être obtenues pour différents schémas de traitement thermique. Une attention particulière sera portée à la description des structures hors équilibre et des compositions résultant du refroidissement très rapide du procédé LPBF. En second lieu, les analyses des précipités et de la solution solide en SAT permettront d'examiner les cinétiques de précipitation pendant les traitements thermiques.

Les travaux présentés dans la section 2 ont été réalisés sur un alliage AlSi10Mg en collaboration avec l'université Catholique de Louvain et ceux de la section 3 avec un alliage AlSi7Mg<sub>0,6</sub> élaboré chez MMB VOLUM-e.

## 2. Gradients microstructuraux nanométriques générés par le procédé de fusion laser sur lit de poudre

Les travaux présentés dans cette section ont donné lieu à un article que nous avons publié en 2021 dans le journal « Materials & Design » [1].

2.1-Structure hors équilibre dans la zone eutectique et durcissement par écrouissage

Après fabrication, la microstructure est composée d'une succession de bains de fusion (sens vertical) dans lesquels il y a des cellules d'aluminium séparées par les zones eutectiques. Sur plusieurs microns, les cellules d'aluminium ont une orientation cristalline similaire, suggérant qu'elles appartiennent à un même cristal. Des observations non rapportées dans cette étude sont très proches de celles relatées dans de nombreux travaux [2,3]. La Figure III-1 présente les analyses de MET dans les cellules et dans les régions eutectiques. Ces résultats issus d'un échantillon préparé dans la région affectée thermiquement mettent en évidence l'absence de précipités à l'échelle nanométrique. Le refroidissement ultra rapide a probablement empêché la diffusion à longue distance des solutés et la séparation des phases. De plus, les contrastes correspondants à la distorsion du réseau sont visibles dans les cellules d'Al à côté des zones eutectiques. De telles distorsions peuvent être engendrées par un durcissement par écrouissage ou une variation du volume lors de la solidification de la phase eutectique.

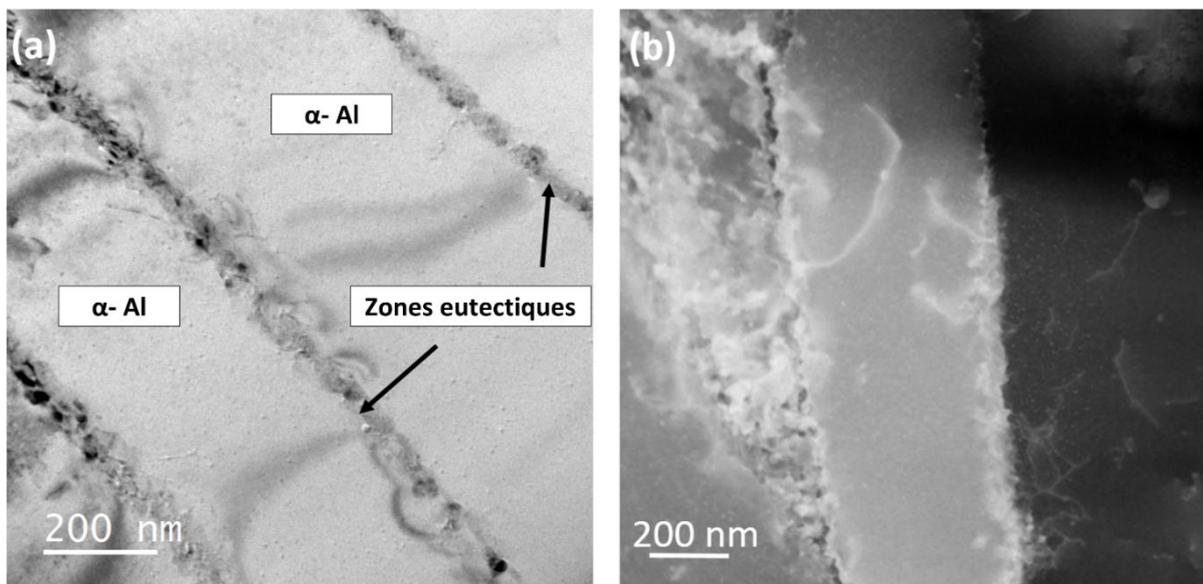


Figure III-1 : Images MET-BF des cellules d'aluminium séparées par les zones eutectiques. b) Image STEM-LAADF montrant la localisation préférentielle des dislocations autour des zones eutectiques

Les images de MET à haute résolution des régions eutectiques sont présentées dans la Figure III-2. Ces zones situées entre les cellules d'Al ont une épaisseur de 10 à 20 nm. Les franges de Moiré générées par le chevauchement des structures cristallines le long de l'échantillon révèlent la présence de nanocristaux ainsi qu'une phase amorphe dans la zone eutectique.

Cela est confirmé par la transformé de Fourier rapide (FFT) de la phase amorphe (cercle blanc de la Figure III-2a) décrite sur la Figure III-2b où plusieurs points concordent avec la fréquence spatiale des plans

{111} du silicium diamant. L'orientation aléatoire de ces réflexions est la signature d'une cristallisation d'orientation aléatoire dans la zone eutectique. Le calcul de la FFT pour la zone eutectique indique que les taches et le cercle de rayon  $3,2 \text{ nm}^{-1}$  sont générés par la région eutectique. Les nano précipités présents sur la Figure III-2c correspondent à un ordre local compatible avec la formation de plans {111} du Si diamant.

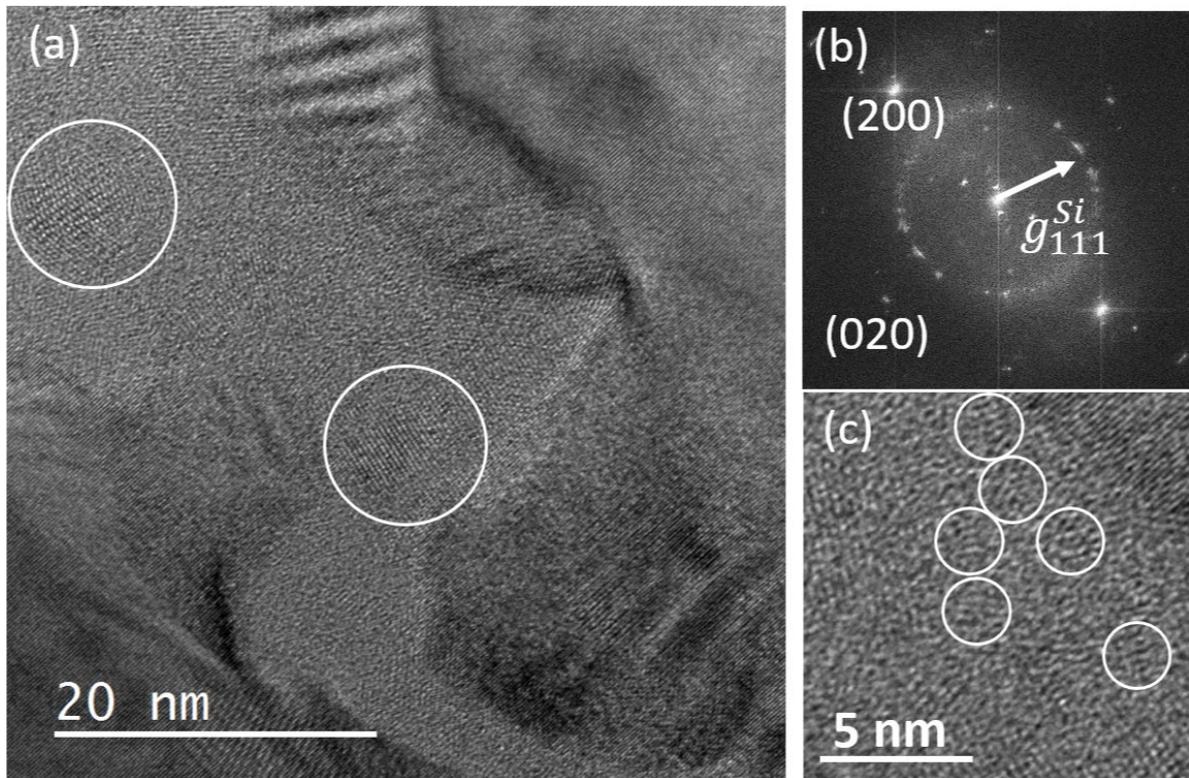


Figure III-2 : Alliage AlSi10Mg à l'état brut de fabrication. a) MET-HR dans la zone eutectique entre deux cellules d'aluminium orientées le long de l'axe de zone [001]. Zone dominée par un contraste amorphe contenant des nanocristaux indiqués par le cercle blanc. b) FFT de l'image (a). c) Vue agrandie de MET-HR de la zone eutectique. Les cercles mettent en évidence l'ordre local dans la région amorphe.

Une partie de la région eutectique a été interceptée au cours de l'analyse en SAT d'une région d'intérêt sur un échantillon préparé par MEB-FIB dont le résultat est illustré à la Figure III-3. Un enrichissement significatif en solutés est visible dans la reconstruction 3D (Figure III-3a). La quantification des variations locales de composition a été réalisée par rapport à cet enrichissement en identifiant d'abord des isosurfaces basées sur les fluctuations du taux de Si. Les profils de concentration le long de cette isosurface présentée sur la Figure III-3 b mettent en évidence trois régions distinctes. La région I montre dans un rayon de 2 nm, un rapport Mg/Si > 2 et une proportion d'Al d'environ 20 % at. Un contenu compatible avec un précipité de type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ayant une composition hors équilibre qui est liée à la teneur élevée en Al.

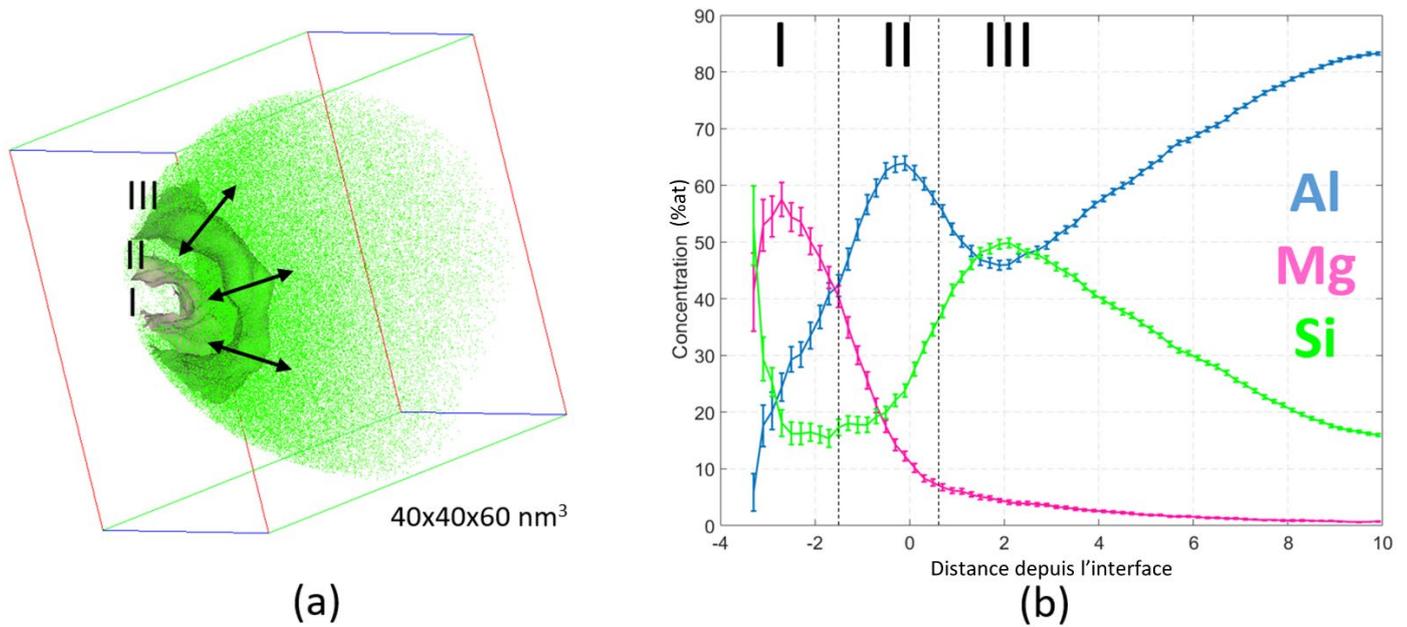


Figure III-3 : Analyse de SAT d'une zone eutectique dans un échantillon brut de fabrication. a) Reconstruction 3D montrant les atomes de Si avec une isosurface de 25,5 % at de Si. b) Profil de composition à travers l'isosurface de (a). Trois zones ont été identifiées.

La région II est beaucoup plus riche en Al, bien que le niveau d'atomes de soluté (> 30 % at) soit incompatible avec la structure d'une cellule d'aluminium. Il est entouré d'une coquille de composition presque équiatomique en Al et Si, dont les pourcentages en Si et Mg diminuent graduellement au fur à mesure que la teneur en Al augmente. Plusieurs indications sont donc fournies par l'analyse de SAT détaillée à la Figure III-3 : i) la teneur en Mg et Si varie progressivement du centre de la région eutectique vers la cellule d'Al environnante ; ii) Une diffusion modérée pendant le refroidissement rapide permet la précipitation à l'échelle nanométrique ; iii) Les profils de composition ne sont pas cohérents avec les états d'équilibre prédits par le diagramme de phase du système Al-Mg-Si. Maintenant que nous avons observé la présence de phases hors équilibre de type  $Mg_2Si$  dans la région eutectique, il serait intéressant d'étudier la solution solide pour identifier les amas se formant dans l'alliage brut de fabrication.

## 2.2-Quantification des amas dans la solution solide sursaturée

Des analyses APT ont été effectuées dans des cellules d'Al. La composition de la solution solide obtenue est détaillée dans le tableau 1. Dans les conditions d'équilibre inférieures à 180 °C, les solubilités du Si et du Mg doivent être négligeables (<0,05 % [3]). Comme prévu, le refroidissement rapide pendant le procédé LPBF induit une grande sursaturation dans les cellules d'Al et aucune précipitation n'a été observée hors de la zone affectée thermiquement (ZAT).

	Al	Si	Mg
Composition (%at)	96,78 ± 0,01	3,08 ± 0,01	0,14 ± 0,01

Tableau III-1 : Composition de la solution solide de l'alliage AlSi10Mg à l'état brut de fabrication

Cependant, des fluctuations évidentes de la distribution des solutés dans la solution solide d'aluminium sont visibles sur la Figure III-4 (a). Elles affectent à la fois le Mg et le Si à une échelle très fine. Afin de quantifier ces fluctuations, des fonctions de distribution radiale (RDF) [5,6] ont été calculées séparément dans le volume 3D de la Figure III-4 pour les atomes de Mg et les atomes de Si. Ils sont présentés sur la Figure III-4. La composition de Mg est en moyenne plus élevée autour des atomes de Mg alors qu'un enrichissement significatif en Si peut être observé. Ces enrichissements peuvent s'étendre légèrement au-dessus de 2 nm. Autour des atomes de Si, la répartition des solutés se révèle non aléatoire. Néanmoins, les informations précédentes ne permettent pas de déterminer si les enrichissements locaux en solutés correspondent à un ou plusieurs types d'amas. Pour cela, une quantification plus poussée du regroupement des solutés a été réalisée à l'aide d'une méthode d'identifications d'amas décrite dans le chapitre 2 et détaillée dans les travaux suivants [6,7]

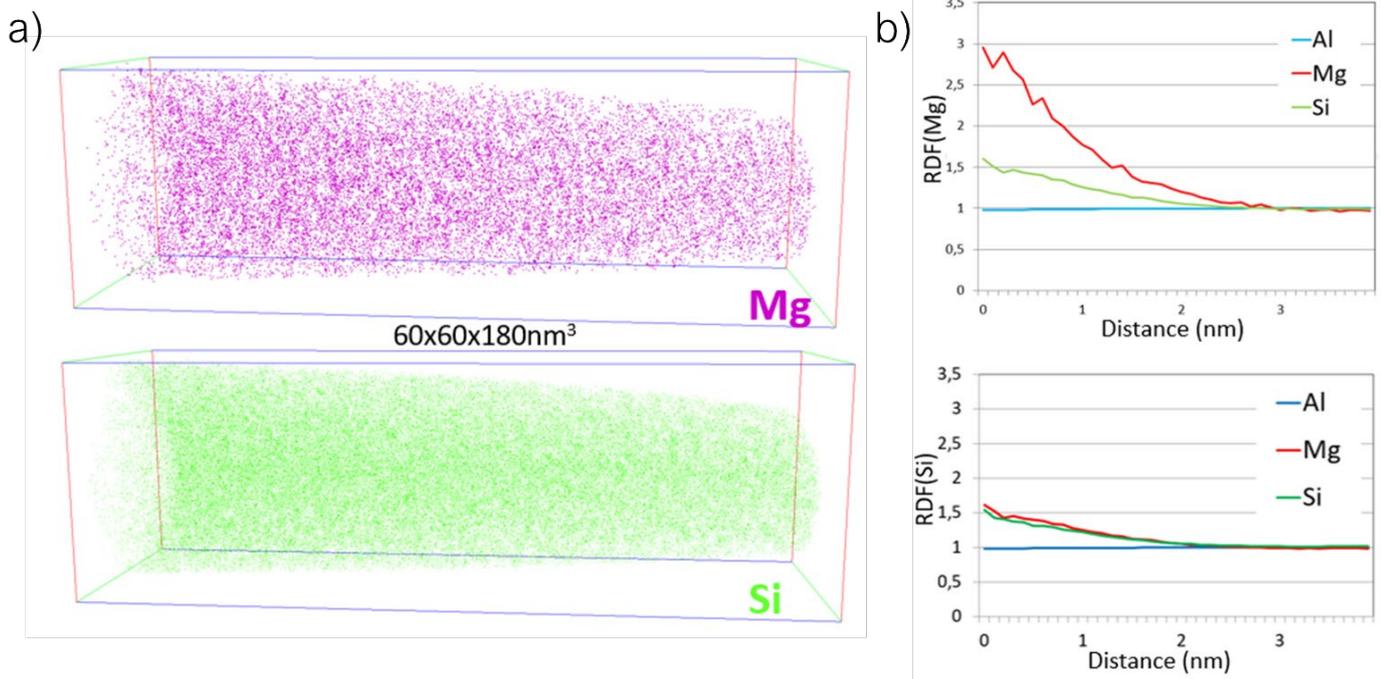


Figure III-4 : a) Reconstruction 3D d'une cellule d'Al dans un échantillon AlSi10Mg à l'état brut de fabrication. b) Calcul de la fonction de distribution radiale autour des atomes de Mg ou Si du volume représenté en (a).

Dans la Figure III-5 (a et b), une recherche d'amas effectuée sur les atomes de Si puis sur les atomes de Mg est présentée. Le ratio Mg/Si en fonction de la taille des amas riches en Mg a été tracé sur le graphique de la Figure III-5 (c). Bien que les plus grands amas aient un rapport Mg/Si proche de 2, d'importants écarts sont observés pour les amas de 100 à 200 atomes. Certains d'entre eux présentent un enrichissement significatif en Mg. A contrario, les amas riches en Si n'ont pas une teneur en Mg supérieure à la composition nominale. Ainsi, l'enrichissement en Mg mis en évidence par le calcul des fonctions de distribution radiale autour des atomes de Si est attribué aux atomes de Si présents dans les amas riches en Mg. La composition des amas de Si par rapport à leur taille est montrée sur la Figure III-5 (d). La teneur de Si moyenne mesurée est largement supérieure à 50 % at. Cela correspond à un enrichissement important comparé à la teneur moyenne de Si dans la solution solide (~ 3 % at voir Tableau III-1).

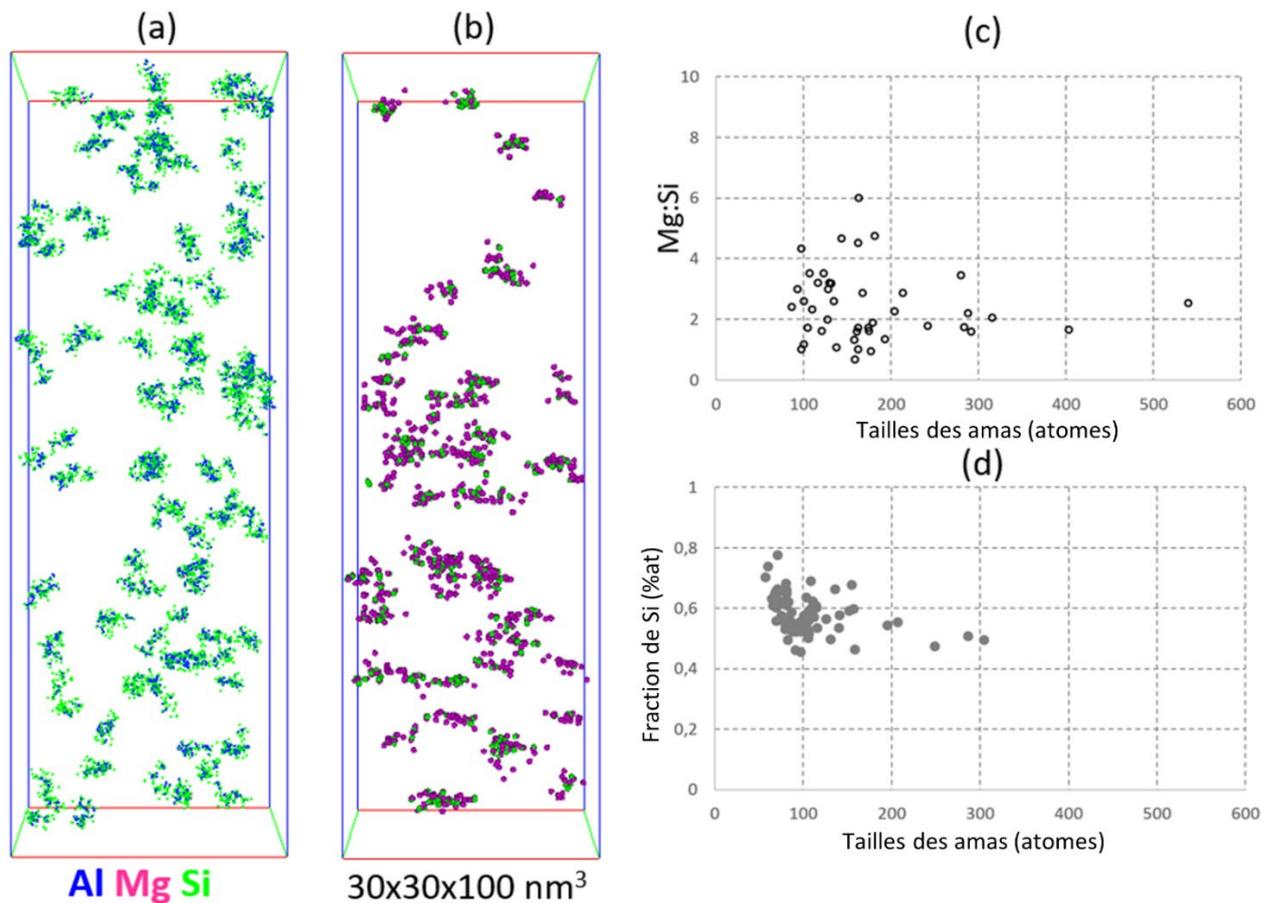


Figure III-5 : Amas identifiés par l'algorithme d'identification d'amas appliqué sur (a) les atomes de Si et (b) les atomes de Mg d'un échantillon préparé dans une cellule d'Al d'un alliage AlSi10Mg à l'état brut de fabrication. c) Ratio Mg/Si dans les amas identifiés dans (b). Fraction de Si dans les amas identifiés dans (a).

Enfin, les densités numériques des deux populations d'amas ont été calculées et sont intégrées dans le Tableau III-2. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur de ceux relevés dans des travaux sur

les alliages 6xxx corroyés [4,8]. Nous pouvons également noter qu'il y a deux fois plus d'amas de Si que de co-amas Mg/Si. Ceci est cohérent avec la sursaturation de Si beaucoup plus importante dans la solution solide par rapport à la sursaturation de Mg.

	<b>Amas riches en Mg</b>	<b>Amas riches en Si</b>
Densité numérique (m <sup>-3</sup> )	(4,9 ±0,5) 10 <sup>23</sup>	(8,9 ±0,9) 10 <sup>23</sup>

Tableau III-2 : Densités numériques des populations d'amas identifiés dans une cellule d'Al d'un alliage AlSi10Mg brut de fabrication

Les résultats sur les analyses de la microstructure à l'échelle nanométrique sur l'alliage AlSi10Mg ont révélé l'impact majeur du refroidissement dans la conception de phases métastables et d'une solution solide sursaturée en Si. L'application de traitements thermiques sur ce matériau entrainera probablement la décomposition de cette solution solide. Dans la section suivante, nous présenterons l'effet du vieillissement sur la précipitation nanométrique dans ce système. Par rapport à ce que nous avons observé dans la littérature (chapitre 1), nos travaux seront axés sur l'effet du traitement thermique T6 et T5.

L'étude sera focalisée sur la comparaison de l'évolution de la dureté entre un échantillon brut de fabrication et un échantillon trempé avec comme appui la SAT pour suivre l'évolution de la solution solide d'aluminium et la précipitation des phases durcissantes. La suite des analyses a été effectuée sur un alliage AlSi7Mg0,6. Or, l'étude bibliographique a montré que les alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg0,6 ont relativement le même comportement pendant les traitements thermiques. Les hypothèses faites dans la partie 2 seront par conséquent prises en compte pour la section suivante.

### 3. Influence des traitements thermiques T5 et T6 sur la microstructure

#### 3.1- Impact sur la microdureté

Des tests de dureté ont été réalisés pour déterminer la durée de mise en solution nécessaire pour homogénéiser la microstructure brute de fabrication et les pics de dureté pour différentes températures de revenu. Les résultats exposés sur la Figure III-6 montrent qu'un faible temps de vieillissement à 525 °C est efficace pour uniformiser la microstructure et rompre le réseau de silicium eutectique.

Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Pereira et al. [9] qui ont démontré qu'une courte mise en solution (~15 min) était suffisante pour les pièces élaborées par LPBF contrairement à celles de fonderie. Néanmoins, un si faible temps de traitement n'est pas envisageable dans l'industrie, car il serait compliqué

de contrôler l'homogénéité surtout dans les gros composants. Ainsi, nous avons choisi de réaliser une mise en solution d'une heure pour nous rapprocher des conditions industrielles.

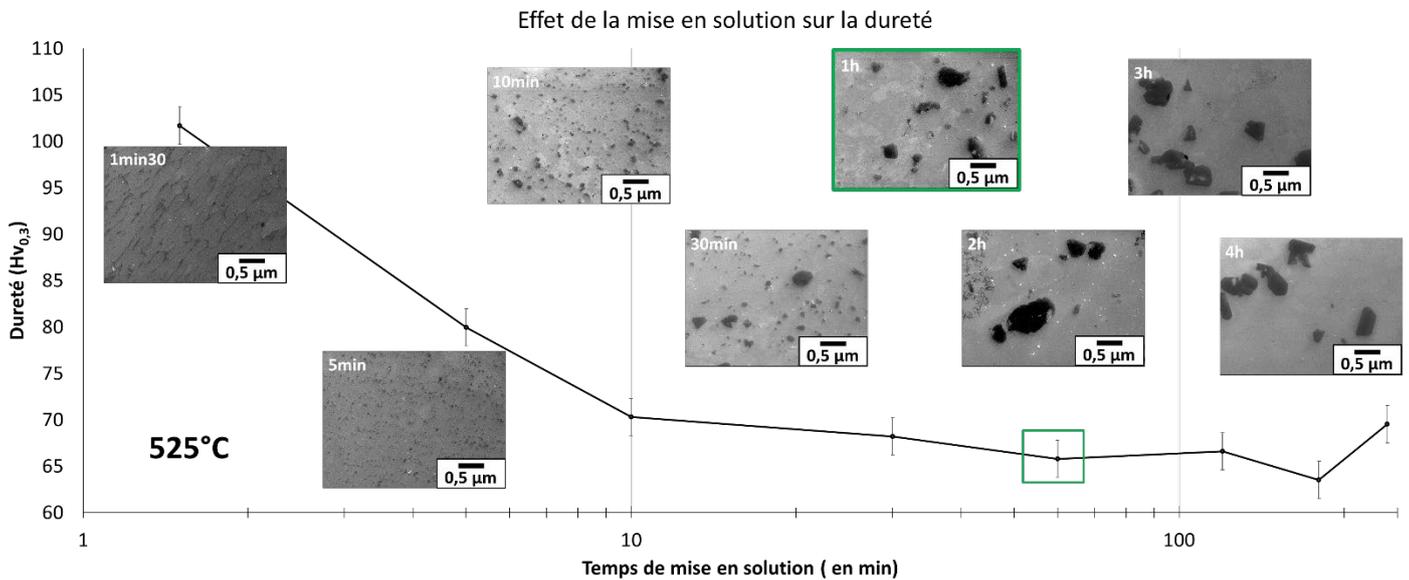


Figure III-6 : Courbe de dureté d'un échantillon brut de fabrication vieilli à 525 °C. Une image MEB de la microstructure à chaque point de mesure est présentée. Le carré vert sur la courbe correspond à l'échantillon vieilli pendant 1 h.

Les effets du durcissement engendré par les traitements thermiques T5 et T6 d'une pièce fabriquée par LPBF ont été comparés par la suite. Les courbes de la Figure III-7 présentent l'évolution de la dureté en fonction du temps de revenu à trois températures (150 °C, 175 °C et 200 °C) pour les deux traitements de vieillissement T5 et T6.

Pour le traitement de type T6, la mise en solution et la trempe à l'eau ont causé une importante diminution de la dureté de 45 Hv par rapport à l'état brut de fabrication (110 Hv). Pour les températures de vieillissement 150 et 175°C, nous avons observé un fort durcissement traduit par une augmentation de la dureté de 65 à 100 Hv. On atteint le pic de dureté deux fois plus vite à 175 °C (après 4 h), étant donné que la cinétique de précipitation est probablement plus lente à 150 °C. La dureté maximale est obtenue en 30 minutes à 200°C avec une valeur de 85 Hv.

Pour le traitement de type T5 réalisé à partir de l'échantillon brut, nous obtenons systématiquement une meilleure dureté pour les trois températures étudiées comparativement aux échantillons bruts de trempe. Contrairement au traitement de type T6, les trois températures permettent d'acquérir un durcissement similaire avec des valeurs comprises entre 125 et 130 Hv. Plus la température est faible, plus le temps pour atteindre le pic de dureté est élevé. On se demande alors si le revenu direct après fabrication

tire profit de la sursaturation importante en Si ainsi que la grande densité d'amas de solutés observés dans les cellules d'Al dans la section précédente.

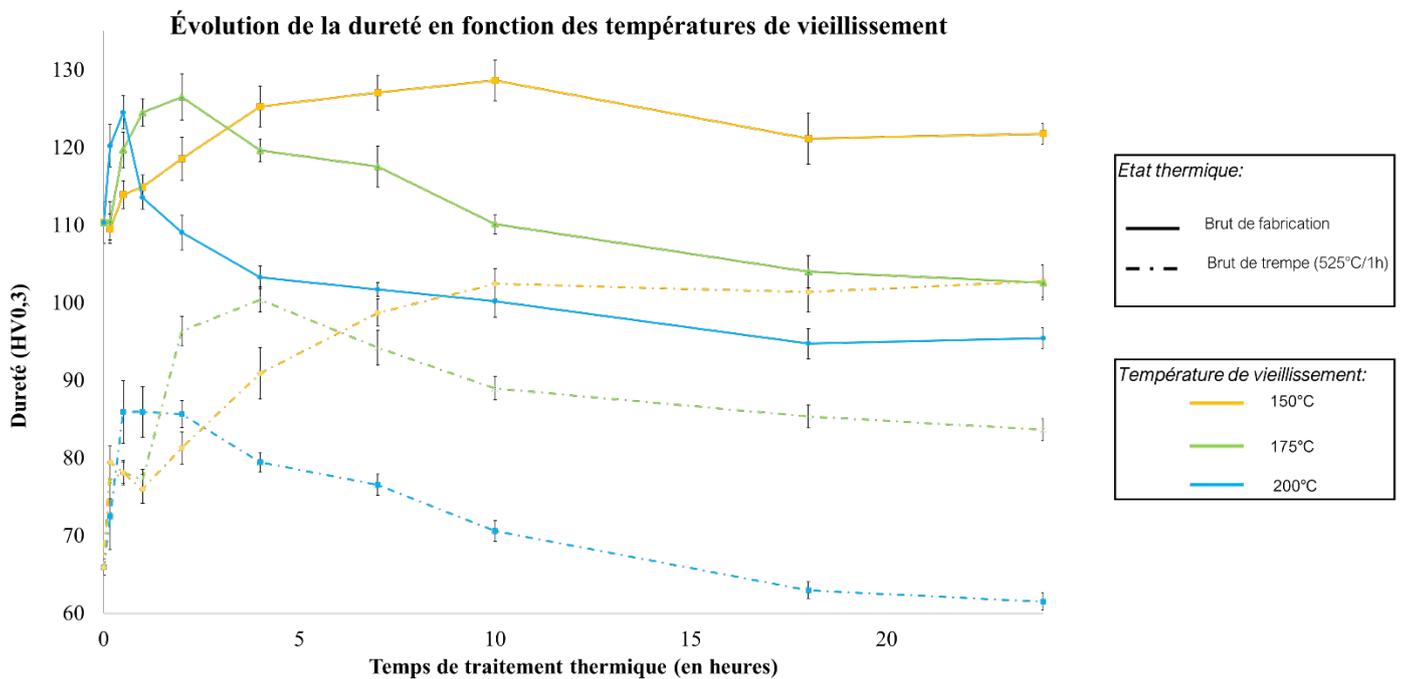


Figure III-7: Evolution de la dureté à différentes températures de revenu pour un alliage AlSi7Mg0,6 brut de fabrication et brut de trempe

Les paramètres de revenus optimaux pour l'alliage AlSi7Mg0,6 sont 150°C pendant 10 heures pour les traitements thermiques T5 et T6. Néanmoins, le comportement du matériau pendant le durcissement présente des différences significatives en fonction d'une part de l'application préalable d'une mise en solution et d'autre part de la température de vieillissement. Concentrons-nous d'abord sur l'effet de la température du vieillissement. Pour le traitement de type T6, le pic de dureté est plus petit à 200 °C alors que des maxima similaires sont obtenus pour 150 °C et 175 °C. Au contraire, pour le traitement de type T5, les valeurs de dureté maximale sont à peu près identiques. Seule la cinétique de vieillissement varie dans ce cas. Le pic est atteint à 1 h, 2 h et 10 h respectivement à 200,175 et 150 °C. Les températures de vieillissement de 150 °C génèrent un plateau important (allant de 5 à 12 h) à la dureté maximale. Ce résultat est assez majeur dans la mesure où il implique qu'un traitement thermique T5 peut être adapté à de grandes pièces, pour lesquelles l'inertie thermique est inévitable. L'application d'une mise en solution affecte légèrement la cinétique de vieillissement et en particulier le niveau de durcissement. La cinétique de durcissement est en effet décalée vers les temps les plus longs pour 200 et 175 °C (4 h au lieu de 2 h pour cette température par rapport au traitement T5). Mais encore une fois, un grand plateau est observé à 150 °C. Pour la suite des

travaux, nous avons analysé la précipitation et la solution solide des échantillons vieillis pour les deux traitements thermiques.

### 3.2-Formation de nanoprécipités

#### 3.2.1-Influence du traitement de type T5

La Figure III-8 présente l'évolution de la teneur en solutés dans la solution solide en fonction du temps de vieillissement à 150 °C pour le traitement de type T5 (c'est-à-dire sans application d'une mise en solution avant le revenu). Les mesures ont été réalisées par sonde atomique tomographique (SAT). Une caractéristique frappante est le niveau élevé de Si et de Mg (respectivement 2,54 % at et 0,18 % at) en solution solide au début du vieillissement. Cette importante sursaturation reste stable après 2 h à 150 °C avant de diminuer significativement après 10 heures. L'affaiblissement du taux de solutés s'accompagne d'une précipitation dense de deux types de précipités.

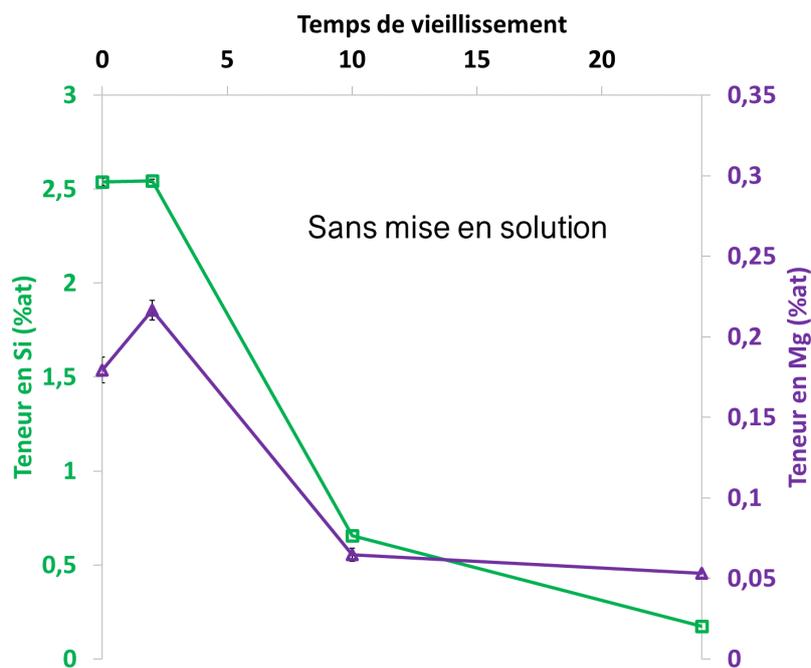


Figure III-8 : Évolution de la teneur en Si et Mg dans la solution solide d'aluminium au cours du vieillissement artificiel à 150 °C depuis l'état brut de fabrication (Traitement thermique de type T5). Les barres d'erreurs représentent l'écart type des fractions atomiques mesurées en SAT, compte tenu du grand nombre d'atomes collectés lors de l'analyses, elles sont très faibles.

Les reconstructions 3D après 2 h et 10 h sont affichées sur la Figure III-9. Elles montrent qu'après 2 h à 150 °C, nous constatons majoritairement la présence de nanoparticules de Si. Leur diamètre est d'environ 10 nm et leur composition est de  $95 \pm 0,09$  % at de Si et  $5 \pm 0,09$  % at d'Al. Cependant, aucune précipitation

de la phase  $\beta''$  n'est visible. Seules quelques zones légèrement enrichies en Mg coïncidant probablement à des zones GP sont aperçues. Après 10 h à 150 °C, ce qui correspond à la dureté maximum observée, une précipitation dense de  $\beta''$  est manifeste et aucune particule de Si n'a pu être détectée lors de nos investigations. Néanmoins, après 24 h de vieillissement, l'analyse de SAT exposée sur la Figure III-10 a révélé la présence de particules riches en Si dépourvue de Mg accompagnés de précipités  $\beta''$ . Ces observations mettent en avant une compétition entre la croissance des précipités  $\beta''$  et la croissance des particules de Si pendant le vieillissement. Il est important de noter qu'aucune zone GP n'a été détectée dans l'échantillon survieilli. Ceci est cohérent avec les travaux de Sha et al [10] qui suggèrent que le plateau de dureté correspond à un accroissement des précipités  $\beta''$  et à la diminution progressive de la densité de zones GP.

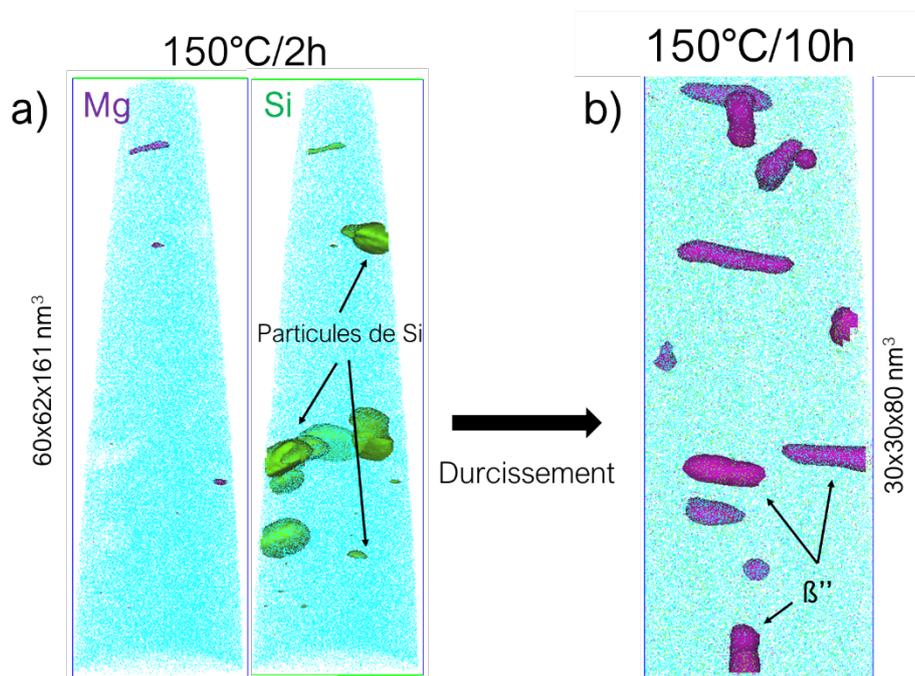


Figure III-9 : Reconstruction 3D des échantillons vieillis à 150 °C montrant a) une isosurface de 9%at de Mg et 22%at de Si puis b) les précipités durcissants au travers d'une isosurface de 8%at de (Si + Mg)

La composition des précipités identifiés au cours du vieillissement est récapitulée dans le Tableau III-3. Au début du durcissement, la décomposition initiale de la solution solide permet la formation de phases riches en Si avec une composition proche des zones GP. Ces précipités allongés en forme de bâtonnets observés dans le volume 3D ci-dessus sont les précurseurs des  $\beta''$  [11], dont le suivi du rapport Mg/Si en est un très bon indicateur.

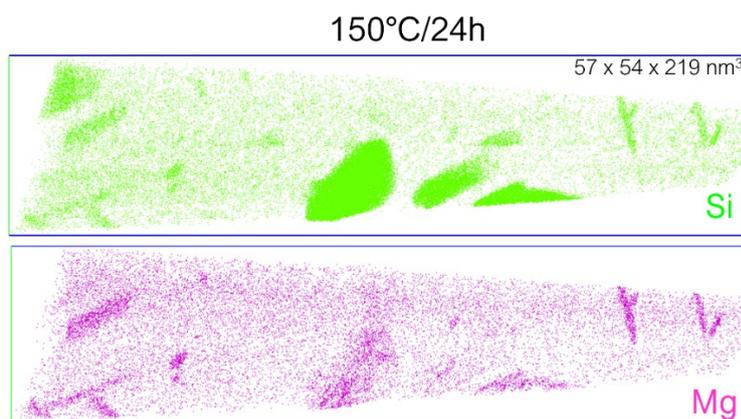


Figure III-10 : Reconstruction 3D d'un échantillon vieilli à 150 °C pendant 24 h montrant la distribution des atomes de Si et Mg

La composition à cœur des précipités évolue avec une augmentation progressive de la quantité de Mg, contre une diminution de la quantité de Si (cf. Tableau III-3). Les précipités au pic de dureté présentent une teneur en Si très supérieure à ce qui a été observé dans d'autres études [12,13]. Néanmoins, entre 10 et 24 h de vieillissement, les précipités tendent à se stabiliser avec une composition chimique de stœchiométrie  $Mg_5Al_2Si_4$  proche de ce qui est observé dans la littérature [12,13]. De plus, on remarque une évolution du ratio Mg/Si de 0,85 à 1,2, montrant la croissance des précipités  $\beta''$  comme rapporté dans la littérature [10].

Temps de vieillissement	2h	10h	24h
<b>Type T5</b>	Sous-vieilli	Pic de dureté	Sur vieilli
Types de précipités	Zones GP	$\beta''$	$\beta''$
Si (%at)	54,8 ± 0,9	45,7 ± 0,5	36,8 ± 0,5
Mg (%at)	31,7 ± 1,7	38,8 ± 0,5	42,6 ± 0,5
Al (%at)	13,5 ± 1,2	15,5 ± 0,4	20,6 ± 0,5
Ratio Mg/Si	0,6 ± 0,1	0,85 ± 0,1	1,2 ± 0,1

Tableau III-3 : Composition des précipités identifiés pendant les vieillissements successifs à 150 °C à partir de l'échantillon à l'état brut de fabrication

L'analyse de la précipitation et la solution solide pendant le traitement de type T5 a mis en évidence les phénomènes responsables de la bonne résistance du matériau. La sursaturation très élevée en Si dans la matrice a aussi un impact conséquent sur les cinétiques de précipitation. Dans la section suivante, nous présenterons les résultats sur le traitement de type T6.

### 3.2.2- Influence du traitement de type T6

La Figure III-11 présente l'évolution de la teneur en solutés dans la solution solide en fonction du temps de vieillissement à 150 °C pour le traitement de type T6 (c'est-à-dire juste après une mise en solution puis une trempe). Une quantité beaucoup plus faible de Si et de Mg est obtenue après trempe dans la solution solide d'aluminium par rapport à celle mesurée dans les échantillons bruts de fabrication. En effet, les teneurs en Si et en Mg sont respectivement de 0,74 % at et 0,31 % dans la matrice. Ces valeurs sont bien en dessous de celles évaluées dans les travaux de Sha et al [10] sur le même alliage élaboré par coulée (1,48 % at de Si et 0,51 % at de Mg). Cet écart peut être expliqué par deux phénomènes : 1) la précipitation de particules de Si micrométriques pendant la mise en solution pour les pièces LPBF (voir Figure III-6) ; 2) L'évaporation du Mg qui a un bas point de fusion pendant la mise en forme par LPBF (voir chapitre1).

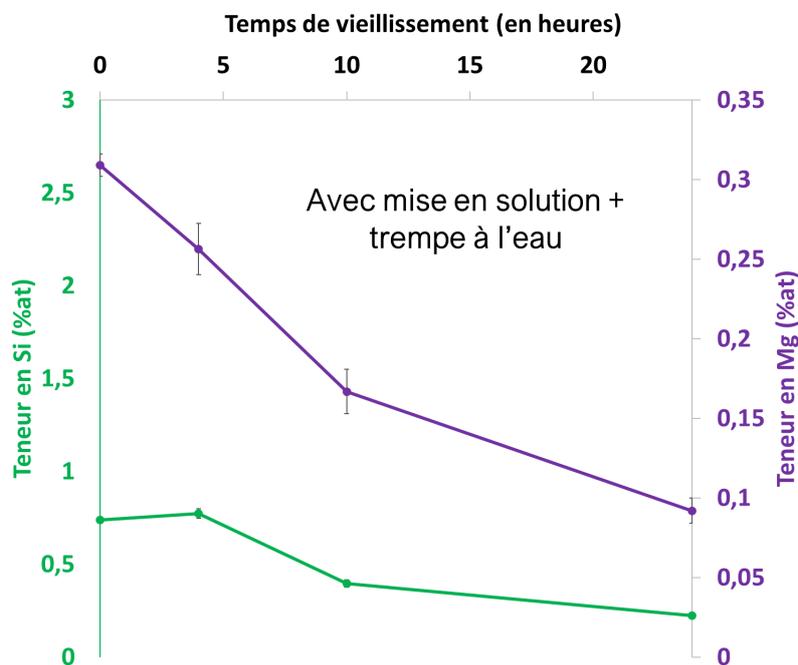


Figure III-11 : Évolution de la teneur en Si et Mg dans la solution solide d'aluminium au cours du vieillissement artificiel à 150 °C depuis l'état brut de trempe (Traitement thermique de type T6)

Ainsi, la mise en solution appliquée est complètement inefficace pour le Si. La sursaturation provoquée pendant la mise en forme en LPBF génère une grosse force motrice de germination pour la

précipitation du Si dès les premières minutes à 525 °C. Néanmoins, il se trouve que cette étape est appropriée pour le Mg, sa quantité dans la solution solide a quasiment doublé. Il convient donc de se questionner sur ce que cela impliquera durant le revenu à basse température. La précipitation sera-t-elle plus guidée par le magnésium ? Pourrions-nous former des précipités durcissants  $\beta''$  ?

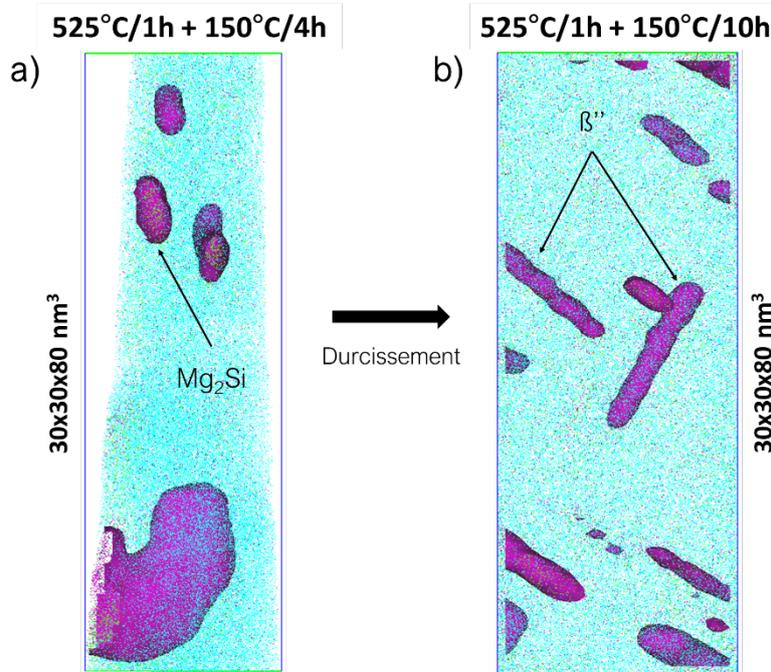


Figure III-12 : Reconstruction 3D des échantillons ayant subi une mise en solution vieillie à 150 °C montrant a) une isosurface de 10%at de (Mg+Si) puis b) les précipités durcissants au travers d'une isosurface de 6%at de (Si + Mg)

Dans les premières étapes de durcissement (de 0 à 4 h), nous remarquons une diminution de la teneur en Mg tandis que la teneur en Si reste stable. Cela s'explique notamment par la formation de précipités riches en Mg (voir Figure III-12). Nous aurions pu penser que ces précipités se développeraient pendant la mise en solution, mais nous n'avons détecté aucun précipité dans l'échantillon brut de trempe. Cependant, d'autres analyses sur le même état thermique ont révélé la présence de précipités avec une composition proche des  $\beta''$ .

Après 10 h de vieillissement à 150 °C, la formation de précipités en forme de bâtonnets est accompagnée d'une baisse de la teneur en Si et Mg dans la solution solide comme dans le cas du traitement thermique T5. La composition de ces précipités est en accord avec celle de la phase  $\beta''$  ( $Mg_5Al_2Si_4$ ), tel que nous l'avons observée au pic de dureté pour les échantillons de type T5 (voir Tableau III-4). De 10 à 24 h, durant le plateau de dureté, les précipités s'enrichissent en Si et s'appauvrissent fortement en Al.

Temps de vieillissement	4h		10h	24h
Type T6	Sous-vieilli		Pic de dureté	Sur vieilli
Types de précipités	Précurseurs $\beta''$	$\beta''$	$\beta''$	$\beta''$
Si (%at)	36,4 ± 0,4	44,3 ± 0,3	39,9 ± 0,8	46,7 ± 0,9
Mg (%at)	53,7 ± 0,4	45,6 ± 0,3	47,6 ± 0,9	48,4 ± 0,9
Al (%at)	9,9 ± 1,2	10,1 ± 0,2	12,7 ± 0,6	4,9 ± 0,4
Ratio Mg/Si	1,47 ± 0,1	1,03 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1 ± 0,1

Tableau III-4 : Composition des précipités identifiés pendant les vieillissements successifs à 150 °C à partir de l'échantillon homogénéisé à 525 °C pendant 1 h

Les analyses sur l'effet des traitements thermiques T5 et T6 sur la précipitation à très fine échelle laissent beaucoup d'interrogations sur le comportement des atomes de Si et de Mg au cours du vieillissement. Bien qu'il soit indéniable que les précipités de type  $\beta''$  engendrent un durcissement dans les deux cas, nous n'avons pas encore bien défini le rôle de chaque soluté. Le Si semble diriger la précipitation pour le T5 tandis que le Mg contrôle la précipitation pour le T6. Dans la section suivante, nous discuterons de différents résultats et nous proposerons une séquence de précipitation pour cet alliage.

#### 4. Discussion

Les observations présentées dans nos travaux se sont concentrées sur l'impact du procédé LPBF sur la microstructure formée et son évolution pendant les différents post-traitements à une très fine échelle. En s'appuyant fortement sur les analyses de SAT, nous avons eu une vision globale sur le comportement des nanostructures des alliages Al-Si de l'état brut de fabrication à l'état sur-vieilli.

##### 4.1-Microstructure brute de fabrication d'un alliage AlSi10Mg à l'échelle nanométrique

La vitesse de refroidissement extrêmement élevée et les nombreux gradients thermiques au cours de la mise en forme par LPBF ont généré une microstructure hétérogène. Nos investigations réalisées dans les différentes zones à l'échelle nanométrique grâce au MET à haute résolution et à la SAT ont permis de détailler plus précisément les phénomènes associés. Une grande attention a été accordée au détail de la

composition et de la structure des régions eutectiques. Dans la littérature, la caractérisation de la zone eutectique des alliages Al-Si à l'état brut de fabrication fournit le plus souvent des cartographies chimiques par EDS couplées à des observations MEB, MET ou STEM à moyenne résolution [13] — [16], bien qu'un article de Maeshima et Oh-ishi [18] est rapportée une analyse SAT des particules riches en Si dans les zones eutectiques. Dans notre étude, en comparant les données MET/STEM et SAT, la caractéristique de non-équilibre thermodynamique de la région eutectique à l'état brut de fabrication a été révélée.

L'existence d'une matrice amorphe dans les régions eutectiques a été démontrée. Cette matrice amorphe est susceptible de contenir de grandes concentrations d'Al et de Si, comme l'indiquent les profils de concentrations de la Figure III-3. À l'intérieur de cette matrice amorphe, la séparation de phase commence par l'établissement d'un ordre à courte distance compatible avec la structure du Si diamant. Certains cristaux de Si sont également visibles. L'analyse SAT d'une région eutectique a aussi révélé un enrichissement local assimilable à la formation d'un précipité de type  $Mg_2Si$ . Néanmoins, dans la mesure où elles sont susceptibles de se développer sans une orientation spécifique avec les cellules d'Al, on ne s'attend pas à obtenir un contraste évident en MET à moins que leur axe ne soit par hasard orienté le long de la direction d'observation. La diffusion à courte distance permet donc le début d'une décomposition à l'état solide qui est aussitôt arrêté pendant le procédé LPBF. Il est clair que la vitesse de refroidissement peut dans certaines sections de l'AlSi10Mg brut de fabrication, être assez importante pour retenir partiellement les zones eutectiques à l'état vitreux. En outre, les fortes contraintes thermiques associées à la solidification rapide des zones eutectiques impliquent un renforcement local dû à la déformation des cellules d'Al adjacentes, comme le montre la Figure III-1. Cet écrouissage a été observé en moyenne à proximité de ces zones eutectiques. À l'intérieur d'un bain de fusion, il en résulte la formation d'un motif répété constitué d'une zone eutectique entourée de cristaux d'Al dont le niveau de durcissement par écrouissage diminue progressivement vers leur centre.

À l'intérieur des cellules d'Al étudiées par SAT, une sursaturation significative de la solution solide a été mise en évidence (Tableau III-1). Dans leurs travaux, Maeshima et Oh-ishi [18] ont étudié la solution solide d'un alliage AlSi10Mg. Ils ont relevé que les amas concernaient principalement les atomes de Mg, le Si en étant exclu et ne contribuant pas non plus à la formation d'amas Si. Ces auteurs ont de la même manière réalisé une quantification des amas à l'aide d'une méthodologie de distance entre les premiers voisins. Néanmoins, en basant leur calcul uniquement sur les premiers voisins, cette quantification a été affectée par un faible rapport signal sur bruit, comme discuté en détail dans certains ouvrages et revues sur le sujet [6,7,19]. Les mêmes auteurs ont en fin de compte suggéré que les amas de solutés à l'état brut de fabrication n'influencent pas de manière significative la dureté du matériau, mais peuvent agir sur la précipitation des particules  $Mg_2Si$  ou Si.

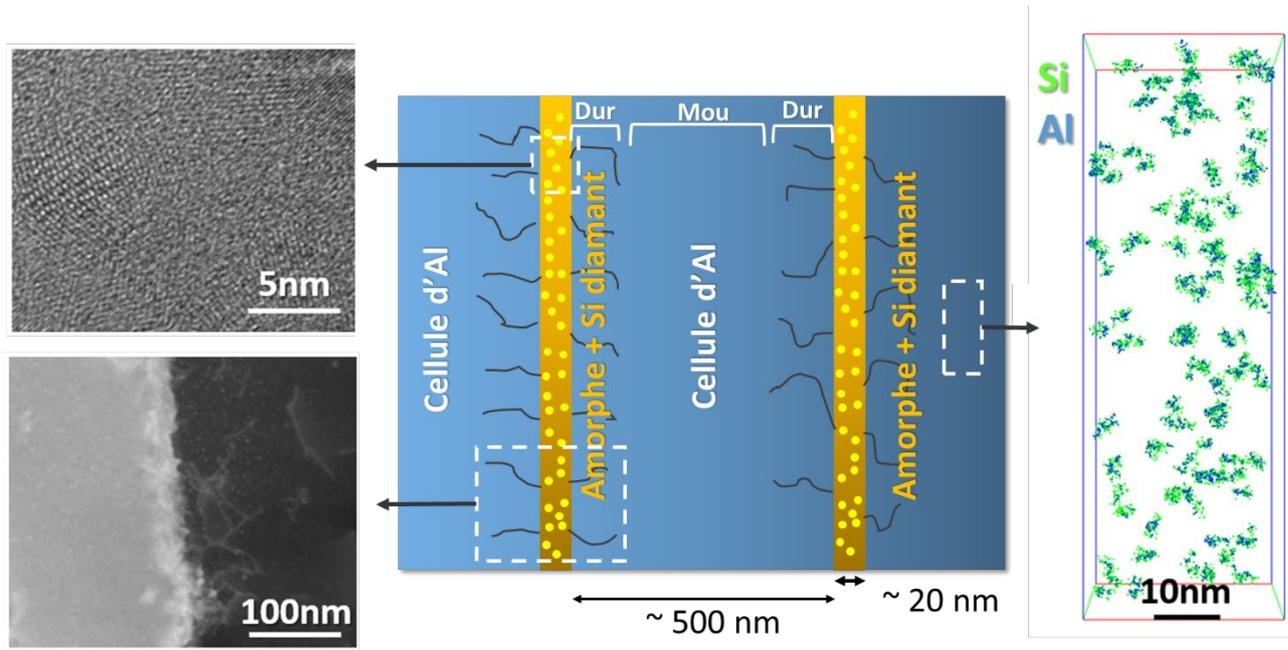


Figure III-13 : Nanostructure conçue par le procédé de fusion laser sur lit de poudre d'un alliage AlSi10Mg

Dans nos travaux, en suivant un protocole bien défini pour l'identification des amas [6], [19] — [21], le type d'amas présents dans la solution solide à l'état brut de fabrication a été clairement établi. L'analyse des amas a révélé qu'il en existe deux types bien distincts : i) les co-amas Mg-Si, dont le rapport Mg/Si est égal ou supérieur à 2 ; ii) les amas riches en Si exempts de Mg, avec une concentration en Si supérieure à 50%at. Ces résultats confirment que malgré la forte vitesse de refroidissement inhérente au procédé LPBF, un regroupement à courte distance se produit déjà dans la solution solide d'aluminium sursaturée. La présence de ces amas va évidemment jouer un rôle important sur la précipitation ultérieure des phases durcissantes si le matériau subit un traitement de type T5. On s'attend à ce que les amas riches en Mg avantagent la formation de la phase d'équilibre  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si prédite par le diagramme de phase ternaire. Pendant ce temps, les amas riches en Si, qui sont deux fois plus nombreux que les amas riches en Mg, devraient favoriser la formation de Si diamant, également prédit par le diagramme de phase ternaire.

Ainsi, bien que l'alliage AlSi10Mg soit très étudié, nos travaux ont permis de mettre en avant l'architecture microstructurale à l'échelle nanométrique se formant pendant la mise en forme par LPBF. Un schéma de synthèse détaillant cette architecture est présenté à la Figure III-13. Dans la suite de la section, nous discuterons du comportement de cette microstructure pendant un traitement de type T6 et T5.

4.2-Effet des traitements thermiques sur un alliage AlSi7Mg0,6

*4.2.1-Effet du vieillissement sur la dureté*

Nos résultats ont d'abord démontré que le gain de dureté hérité par le procédé LPBF pouvait être systématiquement maintenu pour des températures de vieillissement de 150 °C, 175 °C et 200 °C. Il a également été confirmé qu'une baisse de dureté est observée même pour le traitement thermique avec une mise en solution courte. Pour le traitement thermique de type T6, le durcissement par précipitation à basse température est obtenu. Cependant, le niveau de durcissement induit par la précipitation est toujours inférieur à la perte de dureté impliquée par la mise en solution. De plus, dans les travaux de Rao et al [23], il a été montré que la mise en solution permet la totale relaxation des contraintes résiduelles. Au contraire, le traitement de type T5 octroie une contribution de durcissement par précipitation s'additionnant à la dureté préexistante de la microstructure hors équilibre issu du LPBF. Dans la mesure où les traitements thermiques compris entre 150 °C et 200 °C devraient également réduire les contraintes résiduelles [24], il est démontré ici que les traitements de type T5 représentent le triple avantage suivant :

- i) conserver les spécificités microstructurales responsables d'un durcissement majeur ;
- ii) diminuer les contraintes résiduelles accumulées pendant le procédé LPBF ;
- iii) produire un important durcissement par précipitation à partir de la solution solide sursaturée.

De plus, la comparaison des courbes de dureté entre les traitements de type T6 et T5 a mis en évidence une autre caractéristique intéressante. En effet, le pic de dureté pour le traitement T5 à 150 °C présente un long plateau, allant de 5 à 12 heures de vieillissement. Ceci est d'un grand intérêt, si de grosses pièces doivent être vieilles en tenant compte des gradients thermiques inévitables.

Au-delà du comportement de durcissement, une attention particulière a été accordée ici à la cinétique de décomposition de la solution solide pour les traitements de type T5 et T6. L'application d'un traitement thermique avec mise en solution préalable fait potentiellement une grande différence, car elle contrôle la quantité de solutés en excès dans la solution solide, ce qui facilitera davantage le processus de durcissement par précipitation. Les expériences de SAT ont permis d'observer l'évolution de la solution solide et d'identifier la composition des précipités durcissants. Ces évolutions sont abordées dans les sections suivantes.

4.2.2-Cinétique de précipitation pour le traitement thermique de type T6

À partir du diagramme de phase ternaire à l'équilibre thermodynamique de l'alliage AlSi7Mg0,6 calculé à partir de ThermoCalc, la fraction molaire des phases en présence est présentée à la Figure III-14. D'après ces calculs, on peut espérer la mise en solution du Mg et Si partielle, car les précipités de Si diamant et Mg<sub>2</sub>Si sont présents à 525 °C. Cependant, la solubilité du Mg est plus élevée à 525 °C qu'en dessous de 200 °C donc il y a peu de précipitation de Mg<sub>2</sub>Si attendu. La matrice sursaturée en Si (2,5 % at) se décomposera probablement en partie pour former des précipités de Si diamant afin de retrouver un équilibre thermodynamique.

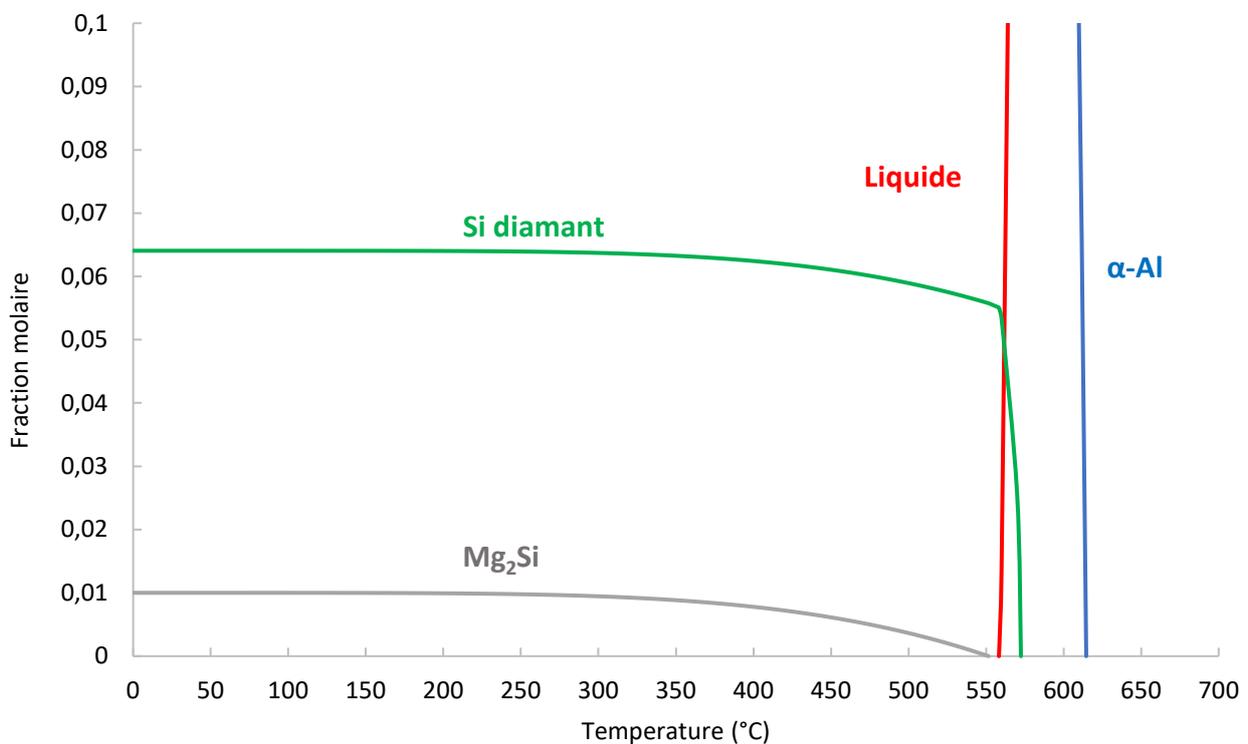


Figure III-14 : Fraction molaires des phases en présence à l'équilibre thermodynamique de l'alliage AlSi7Mg0,6

La teneur en solutés de la solution solide d'aluminium a été mesurée par SAT à l'état brut de fabrication, après 1 h à 525 °C (désigné mise en solution) et postérieurement à diverses combinaisons de température et de temps de vieillissement. Les résultats sont résumés sur la Figure III-15. Un constat intéressant est que la teneur en Mg passe de 0,18 % at à l'état brut de fabrication à 0,31 % at dans l'état brut de trempe (condition T4). Cela montre l'efficacité de la mise en solution pour les atomes de Mg. Néanmoins, la teneur en Mg piégé par la trempe en solution solide est très inférieure à la limite de solubilité attendue à 525 °C comme décrite par Thermo Calc (Tableau III-5). Cet écart peut s'expliquer par l'évaporation du Mg au cours du procédé LPBF dû à son bas point de fusion comme mentionnée dans plusieurs études [25,26].

	525 °C	200 °C	150 °C
Si (at %)	0,97	0,007	0,0015
Mg (at%)	0,56	0,006	0,0015

Tableau III-5: Simulation thermo Calc à l'équilibre thermodynamique de la teneur en Si et Mg à différentes températures dans la matrice d'un alliage AlSi7Mg0,6

Une observation similaire est réalisée pour le Si, la concentration dans la matrice brute de mise en solution (condition T4) est inférieure à sa limite de solubilité à 525°C à l'équilibre thermodynamique dans l'alliage AlSi7Mg0,6. Au vu de la quantité importante de Si présent dans le matériau, il est clair que certains phénomènes interfèrent avec le traitement d'homogénéisation. De surcroît, l'alliage de coulée de même composition dans l'état T4 présente une teneur en Si de 1,48 % at, deux fois supérieur à celui de LPBF.

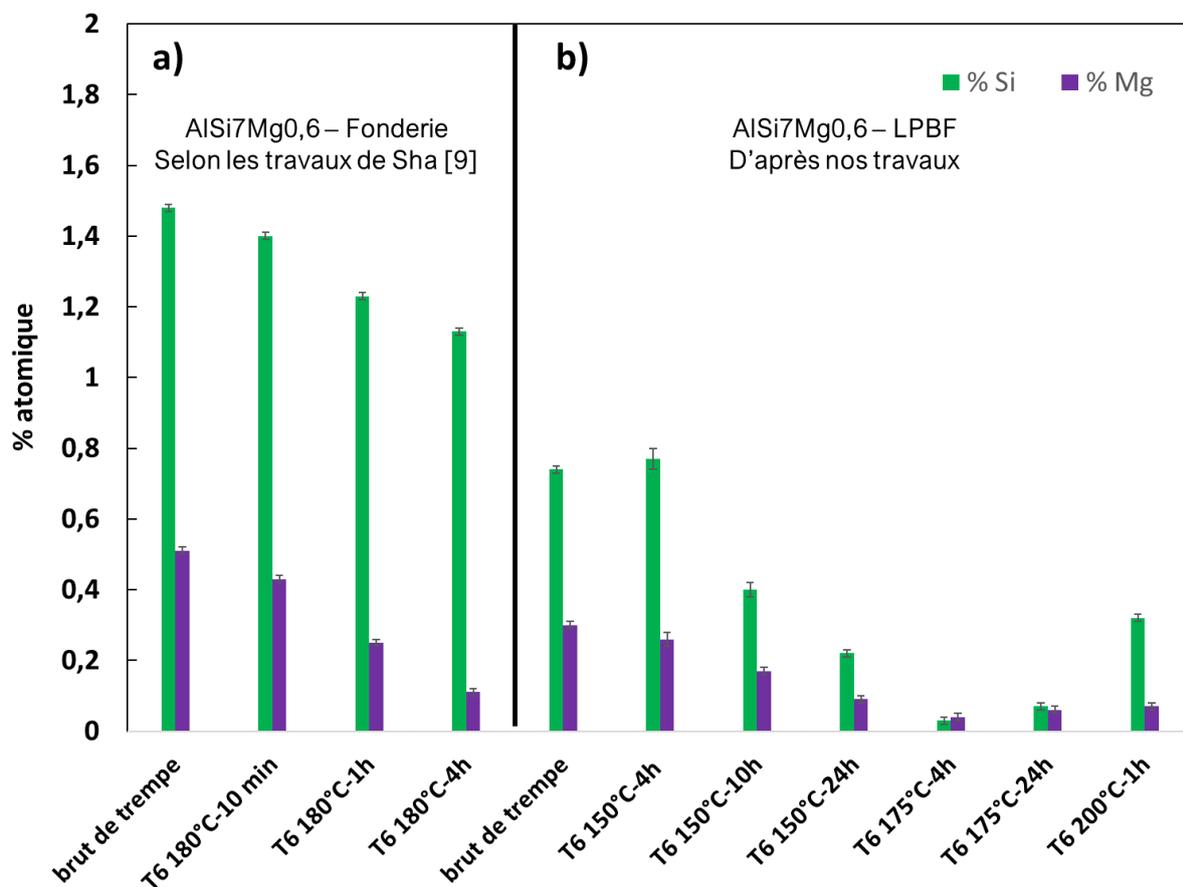


Figure III-15: Comparaison de l'évolution de la teneur en Si et Mg dans la matrice pour un alliage AlSi7Mg0,6 élaboré a) par coulée [10] et b) par LPBF avec différentes températures de vieillissement au cours de traitement thermique de type T6

Bien qu'il soit clair que des grosses particules de Si se forment durant le traitement à 525°C, il est important de connaître l'influence d'un court temps d'homogénéisation sur la teneur en Si dans la solution solide après la trempe. Pour cela, nous allons faire l'hypothèse qu'à l'état brut d'élaboration, la solution solide d'aluminium présente suivant une direction  $x$  une variation sinusoïdale de la concentration en Si  $C(x,t)$ , de longueur d'onde  $\lambda$  (l'espacement entre zones eutectiques), d'amplitude initiale  $K_0$  autour de la concentration nominale  $C_0$  :

$$C(x,t) = K(t) * \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + C_0$$

En appliquant la deuxième loi de Fick [27–29], nous pouvons prédire l'évolution de l'amplitude  $K(t)$  :

$$K(t) = K_0 * e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ avec } \tau = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 D}$$

Dans cette équation, apparaît un temps d'amortissement  $\tau$  fonction du coefficient  $D$  du silicium et de  $\lambda$ .

D'après nos analyses de MET, l'espacement entre les zones eutectiques est évalué à 500 nm. Le coefficient de diffusion du Si dans l'aluminium à 525 °C est de  $3,38 * 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . En considérant que l'alliage est homogénéisé lorsque l'amplitude des fluctuations de concentration est divisée d'un facteur 100, on retrouve l'équation suivante pour estimer le temps d'homogénéisation nécessaire :

$$\ln\left(\frac{1}{100}\right) = -\frac{4\pi^2 D t}{\lambda^2}$$

Le temps nécessaire pour diviser l'amplitude des fluctuations d'un facteur 100 est ainsi estimé de l'ordre de 0,10 seconde. Néanmoins, cette valeur théorique n'est pas totalement vraie, car il existe des variations importantes de compositions et des tailles de dendrites (entre le plan vertical et le plan horizontal) à l'échelle des bains de fusion. En remplaçant l'espacement entre les zones eutectiques par la distance entre le cœur et la limite d'un bain de fusion ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) caractéristique des macroségrégation, on obtient un temps d'homogénéisation d'environ 15 min.

Ainsi la durée de mise en solution appliquée est largement suffisante pour dissoudre complètement le Si dans la matrice d'Al, afin d'avoir une matrice sursaturée uniforme. La formation de précipités de Si diamant consomme le Si en excès en provenance des zones interdendritiques dissoutes et d'une partie de la matrice sursaturée. D'où l'intérêt de minimiser le temps de mise en solution pour empêcher une décomposition trop avancée de la solution solide avant le revenu à basse température. On peut donc

conclure que l'excès de Si en solution solide à l'état brut de fabrication accélère le développement de précipités Si comme remarqué dans les travaux de Gupta [30].

Lors de la première étape de durcissement à 150 °C, des précipités avec une composition proche des Mg<sub>2</sub>Si ont été observés par SAT. Bien que prédits par le diagramme de phase à 525 °C, ces phases n'ont pas été examinées dans les échantillons bruts de mise en solution. La faible quantité de précipités attendue peut-être une explication. Ils héritent potentiellement des phases de type Mg<sub>2</sub>Si analysés dans la zone eutectique de l'échantillon brut de fabrication (voir section 2.1-). Dans ce cas, la structure métastable nanométrique formée pendant le procédé LPBF n'est pas complètement supprimée pendant la mise en solution. Cela est cohérent avec la simulation Thermo Calc de l'alliage (Figure III-14) qui prédit une dissolution totale des précipités Mg<sub>2</sub>Si à une température supérieure à 550 °C. L'observation par SAT d'une plaquette de type Mg<sub>2</sub>Si au pic de dureté à 175 °C appuie cette hypothèse (voir Figure III-16). Les premiers précipités nanométriques qui se forment après la mise en solution ont tendance à être très riches en Mg par opposition à ce qui a été vu pour l'alliage de coulée [10].

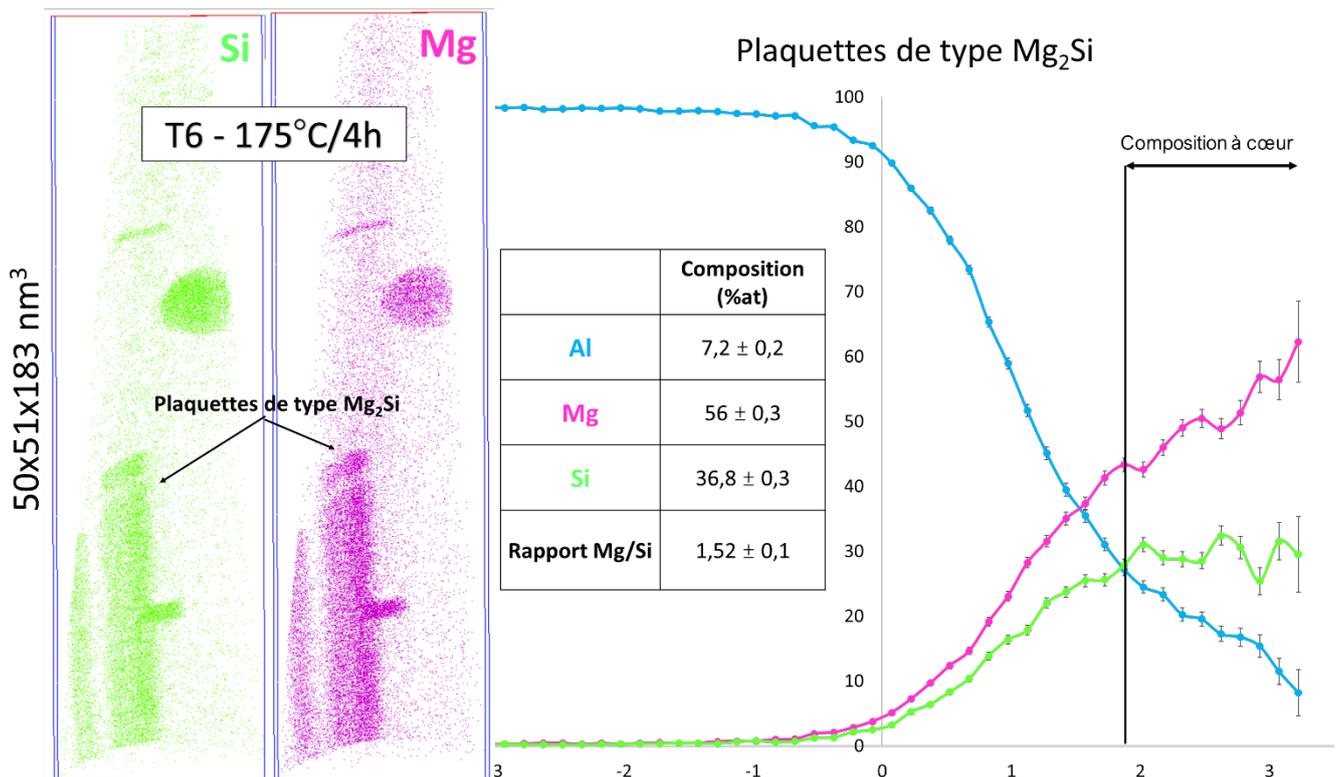


Figure III-16: Reconstruction 3D d'un échantillon d'AlSi7Mg0,6 élaborés par LPBF brut de trempe après un vieillissement de 4h à 175°C qui révèle les précipités de Si et de Mg

Néanmoins, le pic de durcissement observé après 10h à 150°C est attribué à une densité élevée de précipités β'' avec un rapport moyen Mg/Si d'environ 1,2 comme rapporté par les travaux avec des alliages

de coulées similaires [10,12]. La teneur élevée de Si et Mg relevée dans la solution solide (Figure III-15) qui est supérieure à la limite de solubilité à 150 °C (Tableau III-5), permet d'entrevoir la croissance des précipités pendant le sur-vieillissement. Il est important de noter que la décomposition de la solution solide à 150 °C est beaucoup plus lente qu'à 175 °C (Figure III-15), au bout de 4 h, la totalité du Si et du Mg de la matrice a été consommée à 175 °C contrairement à 150 °C où il faut plus de 24 h.

Ainsi, l'alliage AlSi7Mg0,6 élaboré par LPBF présente quelques modifications par rapport à l'alliage de coulée AlSiMg avec du silicium en excès. La formation ultra rapide des précipités de Si diamant à haute température entraîne l'utilisation d'une bonne partie du Si nécessaire pour les précipités  $\beta''$ . Dans la section, nous verrons comment l'application d'un traitement thermique de type T5 permet de minimiser ces phénomènes.

#### *4.2.3-Cinétique de précipitation pour le traitement thermique de type T5*

Pour préserver la microstructure générée pendant le procédé LPBF (voir chapitre 1 et section 2), l'étape de mise en solution a été supprimée dans de nombreux travaux [9,31,32]. Cela permet de garder une microstructure fine et une matrice sursaturée en Si. Dans cette étude, nous avons analysé par SAT trois stades de précipitation pour suivre la précipitation.

Après mise en forme par LPBF, nous avons pu constater une quantité considérable de Si dans la solution solide, trois fois plus élevée que celle présente après trempe. A contrario, la teneur en Mg est plus importante après mise en solution. Par conséquent, nous avons cherché à comprendre l'impact des teneurs initiales en soluté de la solution solide sur la cinétique et la structure de précipitation.

Les premiers stades de durcissement sont accompagnés par la formation de précipités très riches en Si. De plus, leur ratio Mg/Si compris entre 0,4 et 0,6 nous permet de les identifier comme des zones GP [10]. Même si leur densité est relativement faible, ils présentent une morphologie en forme de bâtonnets semblable aux précipités  $\beta''$  observés au préalable. On s'attend probablement à voir un durcissement piloté par l'excès de Si. La reconstruction 3D a aussi mis en évidence la présence de petits et gros précipités de Si diamant. En cause, la décomposition de la solution solide pendant le procédé LPBF à cause des nombreux cycles thermiques [33] ou dès les premières étapes de précipitation à 150 °C. À ce stade, on peut dire qu'il y aura une compétition entre les précipités  $\beta''$  et les précipités de Si diamant. En théorie, les co-amas Mg/Si favorisent la formation des  $\beta''$  tandis que les amas de Si favorisent la formation des précipités de Si diamant. Néanmoins, contrairement aux travaux de Rao [31] où sont observés seulement des précipités de Si diamant au pic de durcissement, nos analyses de SAT ont révélé une grande densité de précipités  $\beta''$  après 10 h à

150 °C. Une question se pose maintenant : est-ce que les amas de Si peuvent contribuer à la formation de précipités  $\beta''$  ?

Si les amas de Si formaient uniquement des précipités de Si diamant on s'attendrait à voir une densité élevée en SAT au pic de durcissement. Cependant, nous n'avons identifié que des précipités  $\beta''$  et des zones GP. En regardant de plus près la solution solide mesurée par SAT, on remarque que la teneur en Si au pic de durcissement pour les trois températures reste très haute comparée à la teneur en Mg.

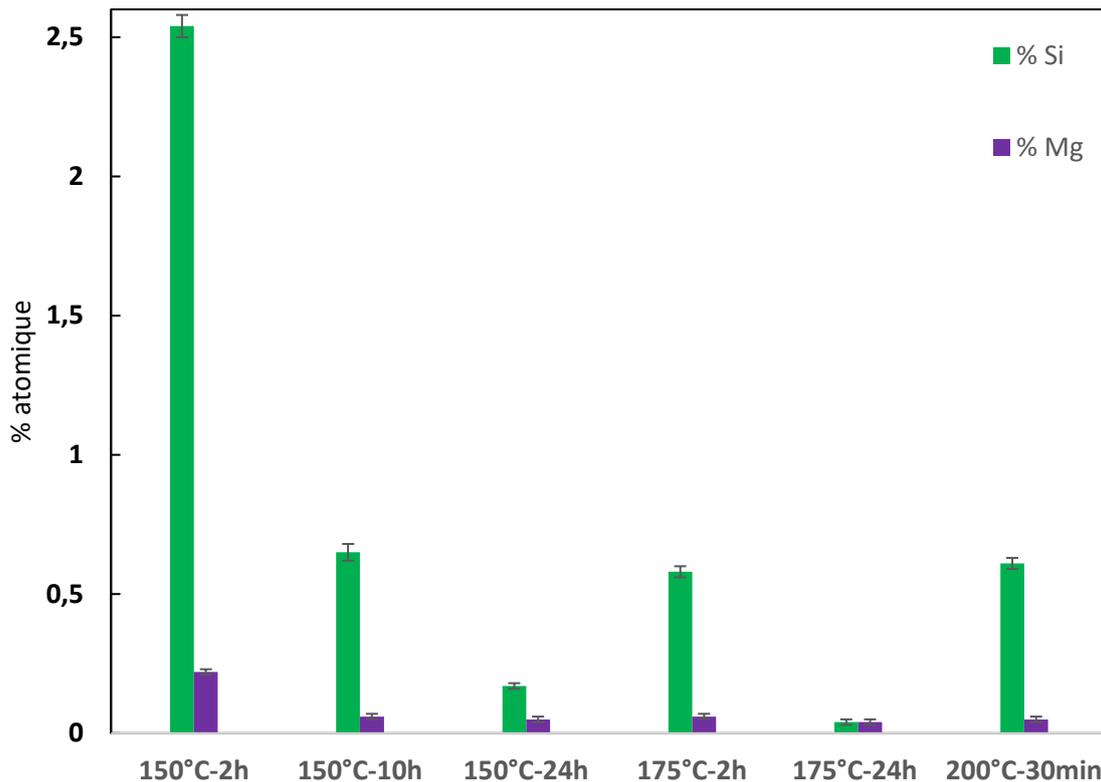


Figure III-17: Comparaison de l'évolution de la teneur en Si et Mg dans la matrice pour un alliage AlSi7Mg0,6 élaboré par LPBF avec différentes températures de vieillissement au cours de traitement thermique de type T5

Or, l'évolution de la composition des précipités montre une diminution progressive du Si à mesure que le temps de vieillissement augmente alors qu'on observe une augmentation de la concentration en Mg. Le système semble s'adapter au début par un excès de Si dans les précipités, mais ceux-ci se stabilisent au cours du vieillissement avec une composition classique des  $\beta''$ . On peut légitimement se demander d'où vient le Mg qui enrichit les précipités sachant que la teneur en Mg reste identique entre 10 h et 24 h de vieillissement à 150 °C. Contrairement à ce que Hadadzadeh et al. [33] ont démontré, nous pensons que le Mg présent dans les zones riches en Si eutectique dès l'étape brute de fabrication diffuse vers les précipités  $\beta''$  et ainsi permet leurs grossissements. D'autre part, la chute de la teneur en Si entre 10 h et 24 h à 150 °C

pourrait s'expliquer par la formation ou le grossissement des précipités Si diamant pour retrouver l'équilibre thermodynamique du système comme le prédit le diagramme de phase (Figure III-14). L'analyse d'un échantillon survieilli à 175 °C pendant 24 h confirme cette hypothèse. Le profil de concentration illustré à la Figure III-18 montre la présence d'un précipité de Si diamant.

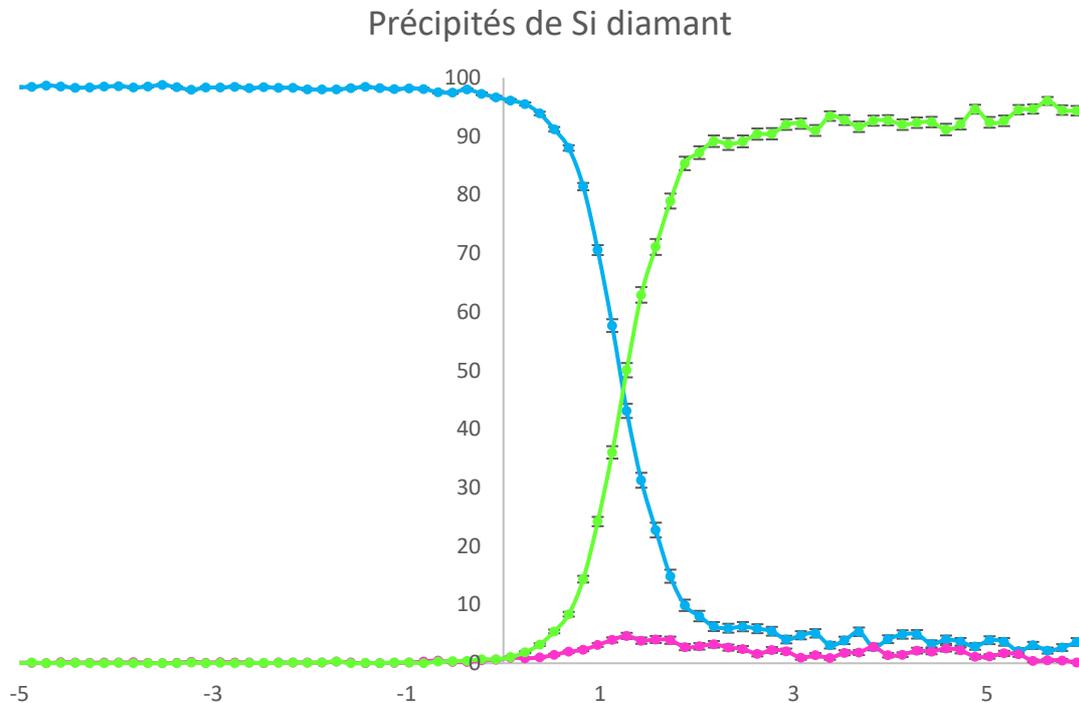


Figure III-18 : Profil de concentration d'un précipité de Si diamant identifié dans un échantillon vieilli pendant 24 h à 175 °C

En supposant que le réseau eutectique riche en Si reste intact comme l'affirment Cauwenbergh et al [32], nous présentons à la Figure III-19 un schéma de synthèse de la microstructure formée au pic de durcissement à 150 °C

### Pic de durcissement à 150°C

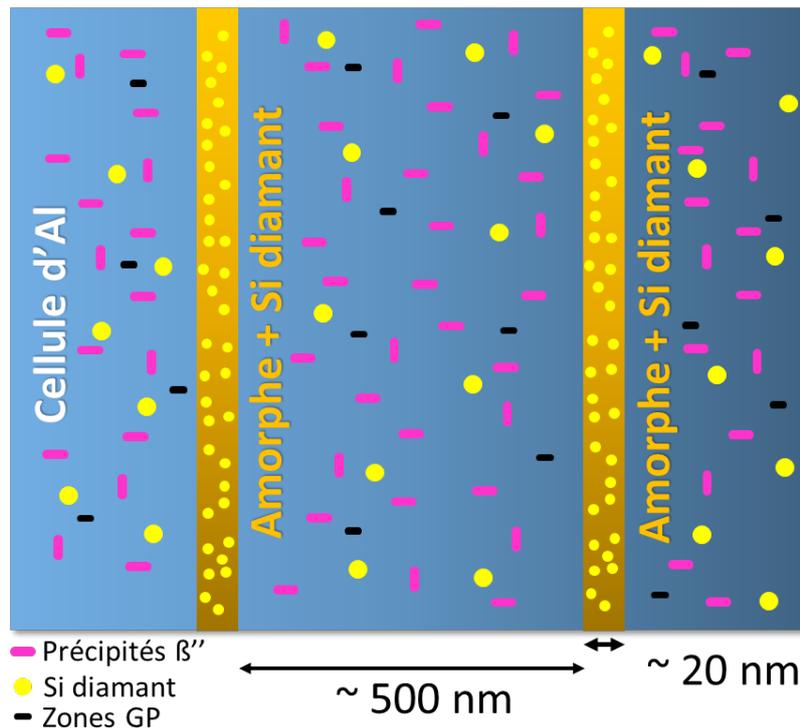


Figure III-19: Schéma de synthèse de la microstructure d'un alliage AlSi7Mg0,6 après 10h à 150°C. Les précipités de Si diamant dans les cellules d'aluminium ont été constatés dans plusieurs études [31,32]

Le dernier point à noter est que la présence de précipité  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si à l'équilibre thermodynamique n'a pas été observé dans l'échantillon survieilli même avec une cinétique accélérée par un revenu à 175 °C. Ceci est cohérent avec les travaux de Gupta [30] qui montre que l'excès de Si favorise la formation de précipités Si et empêche la formation de précipités  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si, car il y a un épuisement du Si de la matrice avant la réaction permettant la formation de Mg<sub>2</sub>Si. De plus, il y a peu de possibilités que des précipités  $\beta''$  se forment à ce temps de vieillissement pour le T5, étant donné que la teneur en Mg est bien trop faible.

Finalement, à l'aide de l'association de deux types de précipités, la structure de précipitation tient son rôle, elle durcit l'alliage. D'un point de vue industriel, l'application de revenu à des températures avoisinant 150 °C permet d'obtenir un meilleur contrôle du durcissement grâce au retardement de la cinétique de précipitation. C'est indispensable pour avoir un traitement thermique homogène sur les grosses pièces.

## 5. Conclusion

Dans ces travaux, la fine microstructure héritée du procédé de fusion laser sur lit de poudre des alliages AlSi10Mg et AlSi7Mg0,6 ont été étudiée. Des observations à très haute résolution ont permis de révéler l'existence d'une zone eutectique amorphe dans laquelle un ordre à courte distance de la structure de Si diamant a été observé. Dans ces régions eutectiques, les premiers stades de séparation de phase pourraient aussi être mis en évidence par la présence de nanocristaux de Si et par l'existence de champs de compositions complexes déterminés par SAT. La solidification ultra rapide apparente des régions eutectiques implique une déformation locale dans les cellules d'aluminium. La microstructure des bains de fusion est régie par une succession de zones eutectiques entourées de cristaux d'Al durcis par écrouissage.

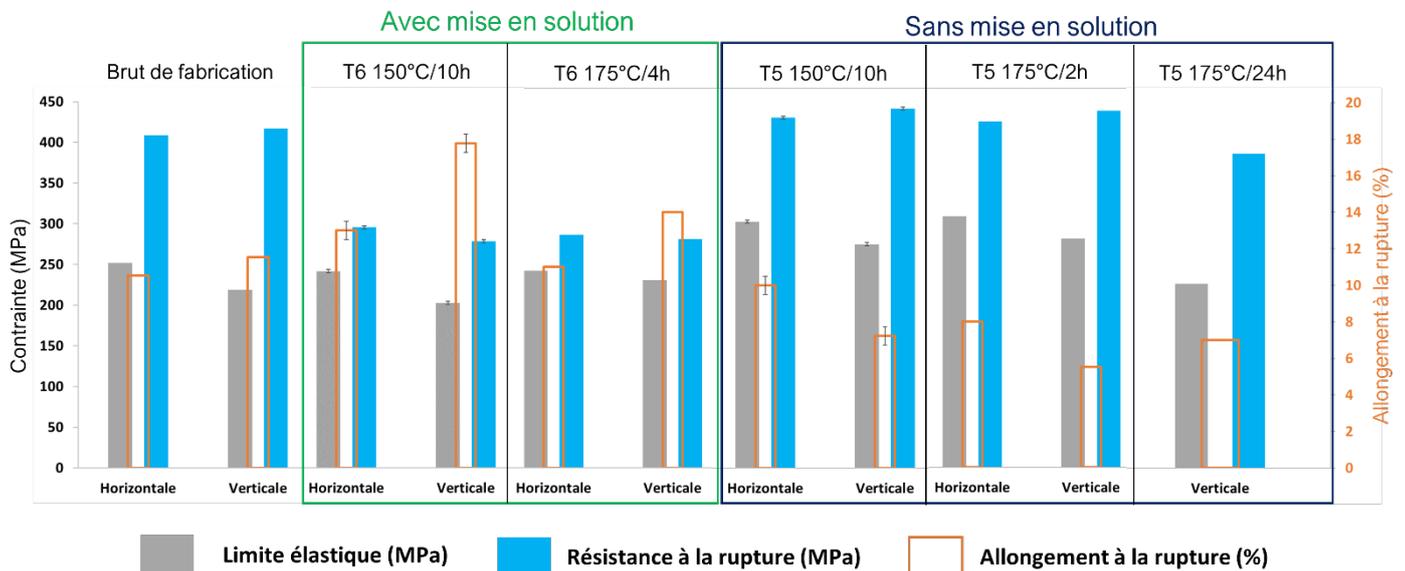


Figure III-20: évolution des propriétés mécaniques d'un alliage AlSi7Mg0,6 par rapport aux traitements thermiques de type T5 et T6. Certaines valeurs ne présentent pas de barre d'erreur car elles correspondent à une éprouvette tractionnée.

L'étude comparative de l'impact des traitements thermiques T5 et T6 sur le durcissement a montré que la suppression de la mise en solution avant le revenu est une véritable alternative pour augmenter la résistance mécanique de l'alliage AlSi7Mg0,6. Le traitement de type T5 est le moyen le plus efficace d'obtenir un bon compromis ductilité/résistance comme observé sur les résultats de traction de la Figure III-20. D'un point de vue mécanique, le traitement de type T6 efface tous les avantages du procédé LPBF. La mise en solution provoque le grossissement de la microstructure en favorisant la décomposition ultra rapide du Si en excès pour former des précipités Si micrométrique. Ces caractéristiques microstructurales entraînent une chute de la résistance à la traction d'environ ~150 MPa au pic de dureté à 150 °C comparé à l'échantillon vieilli directement. De plus, le traitement thermique de type T5 est d'un intérêt industriel important, car il

permet de s'affranchir de l'étape de mise en solution. Les pièces avec des géométries fines présentent un risque accru de distorsion durant la trempe à l'eau.

	<b>T5</b>	<b>T6</b>
<b>Etat initial</b>	Grande densité d'amas Mg/Si et Si Précipité Mg <sub>2</sub> Si dans la zone eutectique Solution solide sursaturée (excès de Si)	Solution solide sursaturée
<b>Etat sous vieilli</b>	zones GP (ratio Mg/Si de 0,4 à 0,6) – riche en Si Précipité Si diamant Solution solide sursaturée en Si	Précipités β-Mg <sub>2</sub> Si (ratio Mg/Si ~1,5) Précurseurs riche en Mg
<b>Pic de durcissement</b>	Précipités β'' (ratio Mg/Si de 0,8 à 1) Zones GP (ratio Mg/Si ~ 0,6) Précipité Si diamant	Précipités β'' (ratio Mg/Si ~1,2)
<b>Etat sur-vieilli</b>	Grossissement des précipités Si Grossissement des précipités β''	Grossissement des précipités β''

*Tableau III-6 : Synthèse des cinétiques de précipitation à l'échelle nanométrique pour les traitements thermiques T6 et T5 par rapport aux analyses en SAT*

À travers les analyses de SAT, nous avons suivi la décomposition de la solution solide et la précipitation au cours des traitements thermiques T5 et T6. La haute densité de co-amas Mg/Si et d'amas Si couplée avec la solution solide sursaturée en Si observés jouent un rôle important sur le durcissement par précipitation. L'association des précipités de Si diamants nanométriques et des précipités β'' à l'état T5 permet d'obtenir un durcissement maximal supérieur de 30 % à l'état T6. La sursaturation engendrée par le procédé LPBF fournit une grande force motrice au Si pour piloter la précipitation. L'application d'une mise en solution affaiblie considérablement la matrice en Si, laissant ainsi le Mg diriger la précipitation à l'état T6. Les cinétiques de précipitation retenue sont résumées dans le Tableau III-6. Enfin, la séquence de précipitation pour T5 LPBF AlSi7Mg0.6 suit celle commune pour les alliages AlSiMg coulés avec une cinétique accélérée par rapport à T6 LPBF AlSi7Mg0.6 qui favorise les précipités riches en Mg après traitement thermique en solution.

Malgré leurs bonnes aptitudes à être mis en forme par LPBF, les alliages Al-Si présentent des propriétés mécaniques modérées même à basse température. Afin de résoudre cette problématique, certains aspects des microstructures comme la taille de grain et la précipitation stable à haute température doivent être améliorés. Pour cela, dans le chapitre 4, nous nous intéresserons à un nouvel alliage d'aluminium à haute résistance spécialement modifié pour le LPBF.

## 6. Bibliographie

- [1] W. Lefebvre, G. Rose, P. Delroisse, E. Baustert, F. Cuvilly, A. Simar, Nanoscale periodic gradients generated by laser powder bed fusion of an AlSi10Mg alloy, *Mater. Des.* 197 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109264>.
- [2] L. Thijs, K. Kempen, J.P. Kruth, J. Van Humbeeck, Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder, *Acta Mater.* 61 (2013) 1809–1819. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.052>.
- [3] R. Casati, M. Vedani, Aging Response of an A357 Al Alloy Processed by Selective Laser Melting, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1800406. <https://doi.org/10.1002/adem.201800406>.
- [4] M.W. Zandbergen, Q. Xu, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Data analysis and other considerations concerning the study of precipitation in Al-Mg-Si alloys by Atom Probe Tomography, *Data Br.* 5 (2015) 626–641. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2015.09.045>.
- [5] E.A. Marquis, Phd thesis, Northwestern University, 2002.
- [6] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 69 (2010) 37–62. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.05.001>.
- [7] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, X. Sauvage, Atom probe tomography put theory into practice, Academic Press, 2016.
- [8] M. Torster, H.S. Hasting, W. Lefebvre, C.D. Marioara, J.C. Walmsley, S.J. Andersen, R. Holmestad, The influence of composition and natural aging on clustering during preaging in Al-Mg-Si alloys, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3481090>.
- [9] J.C. Pereira, E. Gil, L. Solaberrieta, M. San Sebastián, Y. Bilbao, P.P. Rodríguez, Comparison of AlSi7Mg0.6 alloy obtained by selective laser melting and investment casting processes: Microstructure and mechanical properties in as-built/as-cast and heat-treated conditions, *Mater. Sci. Eng. A.* 778 (2020) 139124. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.139124>.
- [10] G. Sha, H. Möller, W.E. Stumpf, J.H. Xia, G. Govender, S.P. Ringer, Solute nanostructures and their strengthening effects in Al-7Si-0.6Mg alloy F357, *Acta Mater.* 60 (2012) 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.029>.
- [11] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, Atomic model for GP-zones in a 6082 Al-Mg-Si system, *Acta Mater.* 49 (2001) 321–328. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00302-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00302-5).
- [12] G. Meyruey, V. Massardier, W. Lefebvre, M. Perez, Over-ageing of an Al-Mg-Si alloy with silicon excess, *Mater. Sci. Eng. A.* 730 (2018) 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.094>.
- [13] H.S. Hasting, A.G. Frøseth, S.J. Andersen, R. Vissers, J.C. Walmsley, C.D. Marioara, F. Danoix, W. Lefebvre, R. Holmestad, Composition of  $\beta''$  precipitates in Al-Mg-Si alloys by atom probe tomography and first principles calculations, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 123527. <https://doi.org/10.1063/1.3269714>.

- [14] H. Rao, S. Giet, K. Yang, X. Wu, C.H.J. Davies, The influence of processing parameters on aluminium alloy A357 manufactured by Selective Laser Melting, *Mater. Des.* 109 (2016) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.009>.
- [15] B. Chen, S.K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda, K. Kondoh, Strength and strain hardening of a selective laser melted AlSi10Mg alloy, *Scr. Mater.* 141 (2017) 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.025>.
- [16] C. Yan, L. Hao, A. Hussein, P. Young, J. Huang, W. Zhu, Microstructure and mechanical properties of aluminium alloy cellular lattice structures manufactured by direct metal laser sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 628 (2015) 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.063>.
- [17] J. Wu, X.Q. Wang, W. Wang, M.M. Attallah, M.H. Loretto, Microstructure and strength of selectively laser melted AlSi10Mg, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.012>.
- [18] T. Maeshima, K. Oh-ishi, Solute clustering and supersaturated solid solution of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Heliyon.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01186>.
- [19] L.T. Stephenson, M.P. Moody, S.P. Ringer, Theory of Solute Clustering in Materials for Atom Probe, *Philos. Mag.* 91 (2011) 2200–2215. <https://doi.org/10.1080/14786435.2011.554909>.
- [20] L.T. Stephenson, Cluster analysis under microscope: quantitative techniques for atom probe analysis of solute clustering in multi-component materials, Phd thesis, University of Sydney, 2009.
- [21] R.P. Kolli, D.N. Seidman, Comparison of compositional and morphological atom-probe tomography analyses for a multicomponent Fe-Cu steel, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 272–84. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070675>.
- [22] R.K.W. Marceau, L.T. Stephenson, C.R. Hutchinson, S.P. Ringer, Quantitative atom probe analysis of nanostructure containing clusters and precipitates with multiple length scales., *Ultramicroscopy.* 111 (2011) 738–42. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2010.12.029>.
- [23] J.H. Rao, Y. Zhang, X. Fang, Y. Chen, X. Wu, C.H.J. Davies, The origins for tensile properties of selective laser melted aluminium alloy A357, *Addit. Manuf.* 17 (2017) 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.007>.
- [24] V. Cauwenbergh Pierre, B. Anthony, T. Lore, V. Hooreweder Brecht, V. Kim, Heat Treatment Optimization via Thermo-Physical Characterization of AlSi7Mg and AlSi10Mg Manufactured by Laser Powder Bed Fusion (LPBF), in: *Euro PM2018 Congr., European Powder Metallurgy Association (EPMA)*, 2018.
- [25] K. Wei, Z. Wang, X. Zeng, Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg-Zn-Zr components, *Mater. Lett.* 156 (2015) 187–190. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.074>.
- [26] G. Li, X. Li, C. Guo, Y. Zhou, Q. Tan, W. Qu, X. Li, X. Hu, M.-X. Zhang, Q. Zhu, Investigation into the effect of energy density on densification, surface roughness and loss of alloying elements of 7075 aluminium alloy processed by laser powder bed fusion, *Opt. Laser Technol.* 147 (2022) 107621. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107621>.

- [27] S.N. Samaras, G.N. Haidemenopoulos, Modelling of microsegregation and homogenization of 6061 extrudable Al-alloy, *J. Mater. Process. Technol.* 194 (2007) 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.03.126>.
- [28] T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, N. Usami, K. Nakajima, New method for measurement of interdiffusion coefficient in high temperature solutions based on Fick's first law, *J. Cryst. Growth.* 241 (2002) 387–394. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01316-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01316-7).
- [29] S. Ding, W.T. Petuskey, Solutions to Fick's second law of diffusion with a sinusoidal excitation, *Solid State Ionics.* 109 (1998) 101–110. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00103-9).
- [30] A.K. Gupta, D.J. Lloyd, S.A. Court, Precipitation hardening in Al–Mg–Si alloys with and without excess Si, *Mater. Sci. Eng. A.* 316 (2001) 11–17. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01247-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01247-3).
- [31] J.H. Rao, Y. Zhang, K. Zhang, A. Huang, C.H.J. Davies, X. Wu, Multiple precipitation pathways in an Al-7Si-0.6Mg alloy fabricated by selective laser melting, *Scr. Mater.* 160 (2019) 66–69. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.045>.
- [32] P. Van Cauwenbergh, V. Samaee, L. Thijs, J. Nejezchlebová, P. Sedlák, A. Iveković, D. Schryvers, B. Van Hooreweder, K. Vanmeensel, Unravelling the multi-scale structure–property relationship of laser powder bed fusion processed and heat-treated AlSi10Mg, *Sci. Rep.* 11 (2021) 6423. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-85047-2>.
- [33] A. Hadadzadeh, B. Shalchi Amirkhiz, B. Langelier, J. Li, M. Mohammadi, Microstructural consistency in the additive manufactured metallic materials: A study on the laser powder bed fusion of AlSi10Mg, *Addit. Manuf.* 46 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102166>.

# Chapitre IV.

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

---

<b>1. Introduction</b> .....	<b>139</b>
<b>2. Impact du procédé LPBF sur la microstructure à différentes échelles</b> .....	<b>140</b>
<b>3. Traitement thermique et propriétés mécaniques d'un alliage Al-Cu-Mg-Ag-Mn-Zr-Ti à haute teneur en solutés</b> .....	<b>148</b>
3.1- Intérêt de la mise en solution .....	148
3.1.1- Microstructure à l'échelle micrométrique.....	149
3.1.2- Microstructure à l'échelle nanométrique.....	154
3.2- Vieillissement après mise en solution (Type T6).....	157
3.3- Vieillissement direct (type T5) .....	165
<b>4. Discussion</b> .....	<b>169</b>
4.1- Conception d'une microstructure complexe (région fine et région grossière).....	170
4.2- Microstructure équiaxe.....	171
4.3- Effet des traitements thermiques .....	172
<b>5. Conclusions</b> .....	<b>176</b>
<b>6. Bibliographie</b> .....	<b>178</b>

## 1.Introduction

La mise en forme des alliages Al-Si en LPBF présente de nombreux atouts microstructuraux et mécaniques parfois supérieurs à ceux de fonderie. Cependant, dans un objectif d'utilisation pour des applications à des températures avoisinant 200°C, de nouveaux alliages doivent être développés ou modifiés pour répondre à cette demande. Ces matériaux souvent issus de la fonderie sont très sensibles à la fissuration. Pour cela, l'ajout de Zr permet d'atténuer ce phénomène par raffinement de grain in situ guidé par les précipités  $Al_3Zr$  solides dans l'aluminium fondu. Ainsi quel impact cela aura-t-il sur la microstructure obtenue par LPBF ? Dans l'alliage étudié quel sera le rôle du Ti ?

La première partie montrera les principales difficultés rencontrées pour rendre les alliages d'aluminium à haute résistance compatibles avec le procédé LPBF. La deuxième partie des travaux sera focalisée sur le matériau Al-Cu-Mg-Ag-Mn-Zr-Ti de désignation commerciale appelée « Al2139 AM<sup>®</sup> », conçu spécialement pour la fusion laser sur lit de poudre. L'objectif de cette étude est d'évaluer à de multiples échelles l'impact du procédé sur la microstructure et la réponse de ce système aux traitements thermiques.

## 2. Impact du procédé LPBF sur la microstructure à différentes échelles

L'alliage Al-Cu-Mg-Ag-Mn connu sous le nom de Al2139 en fonderie est un matériau qui présente une bonne résistance mécanique à haute température grâce au développement de précipités durcissants  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) et  $\Omega$  ( $\text{AlCuMgAg}$ ). La composition de l'alliage a été modifiée pour prévenir les phénomènes de fissuration en FA avec notamment l'ajout de Zr et de Ti, qui tiennent le rôle de raffineurs de grain et favorisent la formation de grains équiaxes [1].

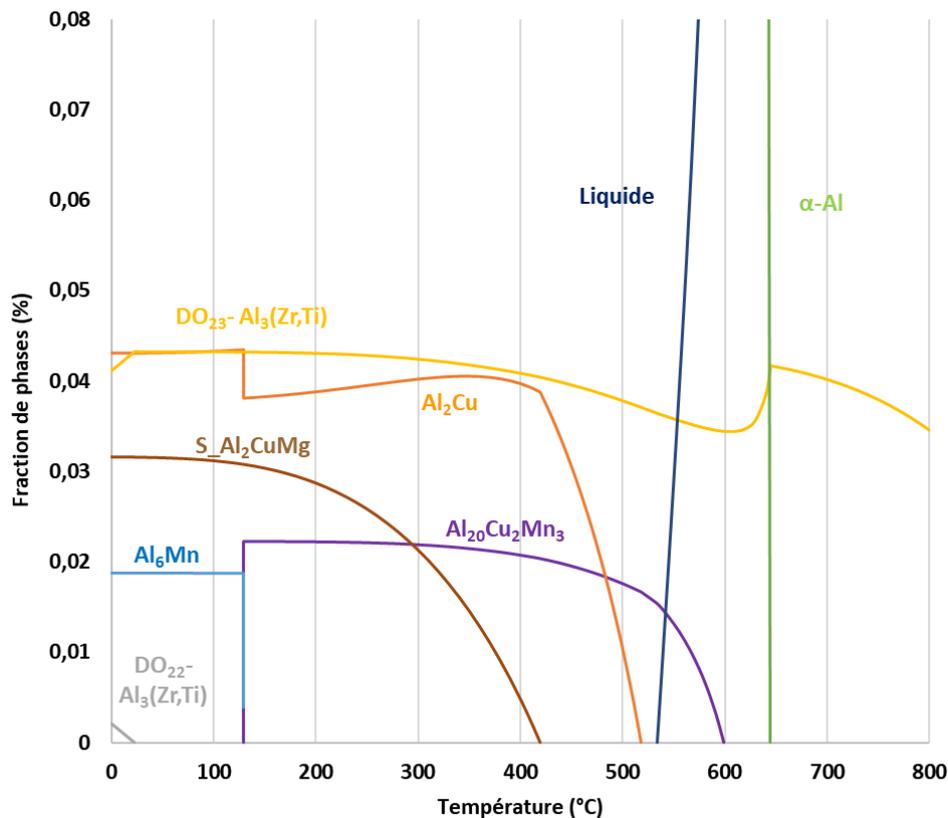


Figure IV-1 : Calculs Thermocalc pour l'alliage Al2139 AM réalisé à partir de la composition de la poudre mesurée par ICP. Ce graphique représente l'évolution des fractions molaires respectives des phases en présence en fonction de la température.

La fraction des phases attendues à l'équilibre thermodynamique présenté sur la Figure IV-1 met en évidence l'association du Ti et du Zr pour former des précipités. De plus, nous observons un alliage très complexe avec de multiples phases pouvant se constituer durant le vieillissement. On s'appuiera sur ces calculs thermodynamiques pour évaluer l'impact du procédé LPBF sur la microstructure de ce matériau.

La Figure IV-2a montre une image de microscopie optique d'un échantillon brut de fabrication d'un alliage Al2139AM dans le plan vertical. Nous pouvons observer une microstructure très complexe composée

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

de deux phases qu'on appellera région fine (RF) et région grossière (RG) qui sont présentées à Figure IV-2. Dans les deux zones, nous avons constaté l'existence de précipités cuboïdes au centre des cellules d'aluminium avec une densité beaucoup plus importante dans la région fine qu'on peut distinguer grâce au contraste chimique du Zr et du Ti (Figure IV-2 b et c). Ils ont une taille d'environ 500 nm dans la région grossière contre 100 nm dans la région fine.

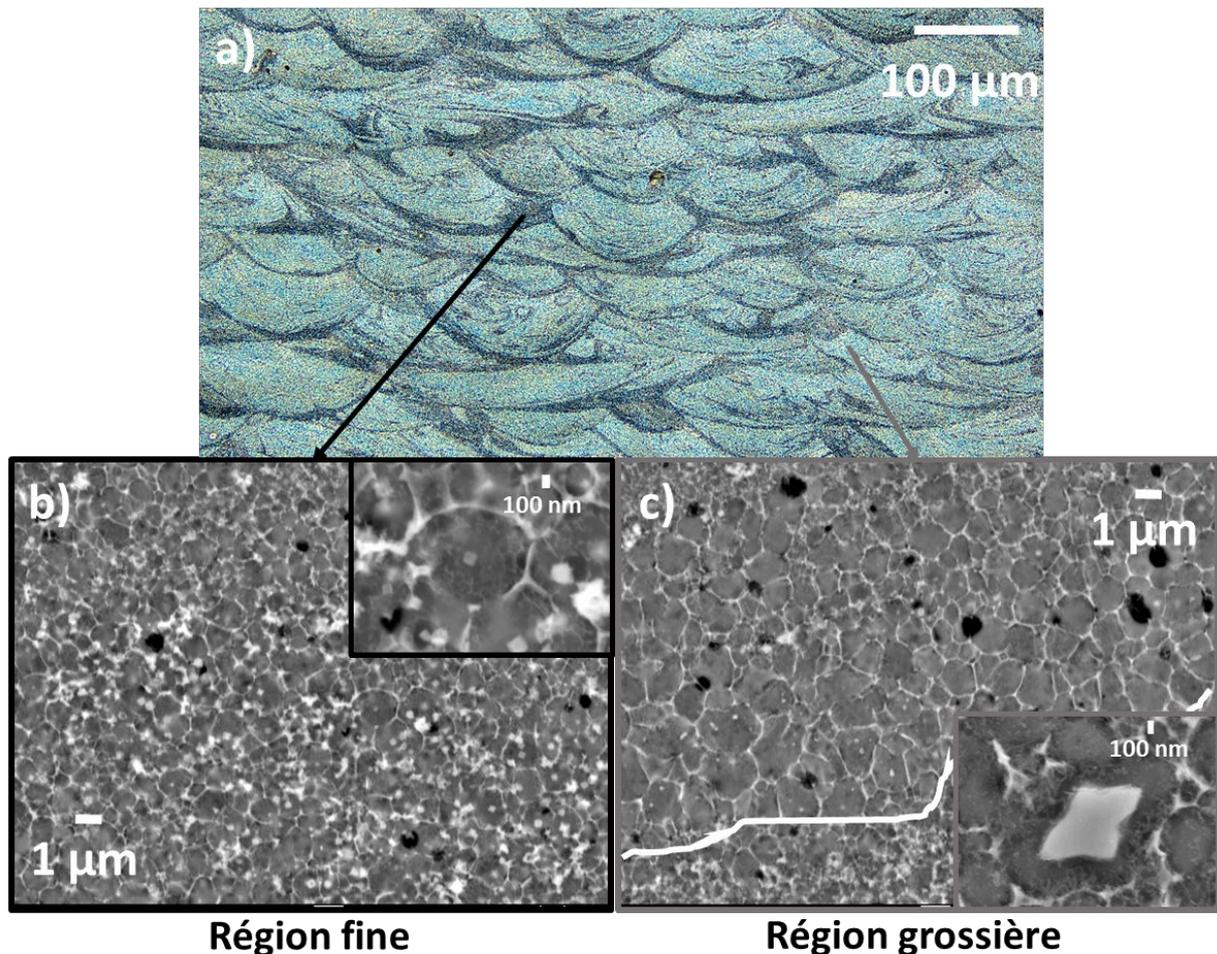


Figure IV-2 : Microstructure à différentes échelles d'un échantillon brut d'alliage Al2139 AM fabriqué par LPBF. a) Micrographie optique révélant les bains de fusion d'une section verticale après une attaque chimique au sodium. Images MEB montrant les deux zones présentes dans le bain de fusion : b) région fine représentée par la zone noire et c) la région grossière représentée par la zone verte avec un zoom sur une particule cuboïde au centre d'une cellule d'aluminium

La morphologie des grains observés par analyses d'EBS (Figure IV-3) a mis en évidence une microstructure totalement équiaxe. Une analyse plus précise sur chaque zone nous a permis de mesurer une taille de grains d'environ  $0,6 \pm 0,20 \mu\text{m}$  pour la RF et de  $0,8 \pm 0,26 \mu\text{m}$  pour la RG. À cause de la résolution en taille limitée en EBS, surtout avec les alliages d'aluminium, le pourcentage d'erreur est très élevé. Cependant, les images de MET présentées dans le paragraphe suivant confirmeront cette tendance.

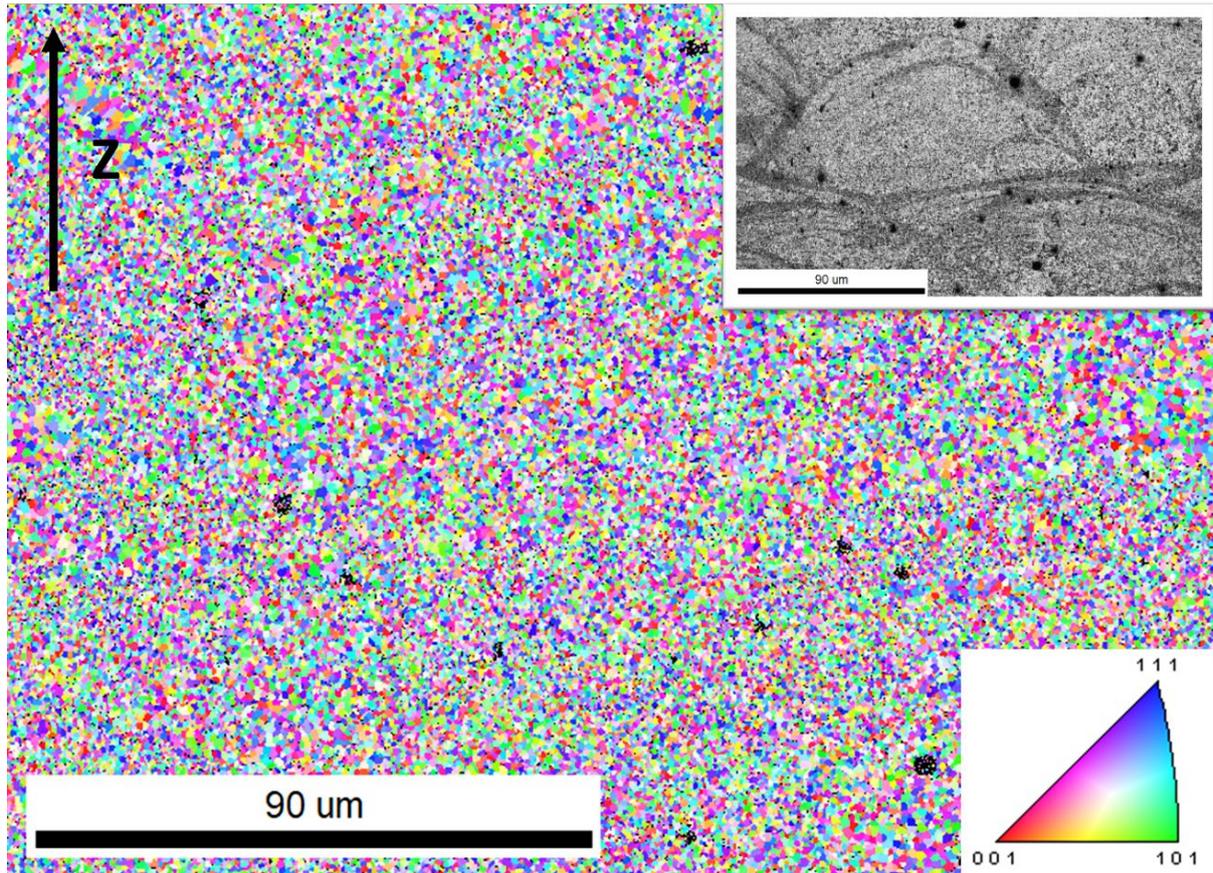


Figure IV-3 : Cartographie EBSD montrant la distribution des grains dans le bassin de fusion de l'échantillon brut avec un insert de l'image MEB correspondante

Pour confirmer les résultats de MEB, nous avons réalisé des analyses de MET en champ clair des différentes zones. La Figure IV-4a montre l'absence de précipités dans la RG ainsi que leur faible densité dans cette zone. De plus, des précipités sont également observés le long des joints de grains en complément de ceux au centre des cellules (Figure IV-4b). En accord avec les résultats d'EBS, nous constatons une taille de grain supérieure presque d'un facteur de 2 dans la région grossière (Figure IV-4a) comparée à la région fine (Figure IV-4b).

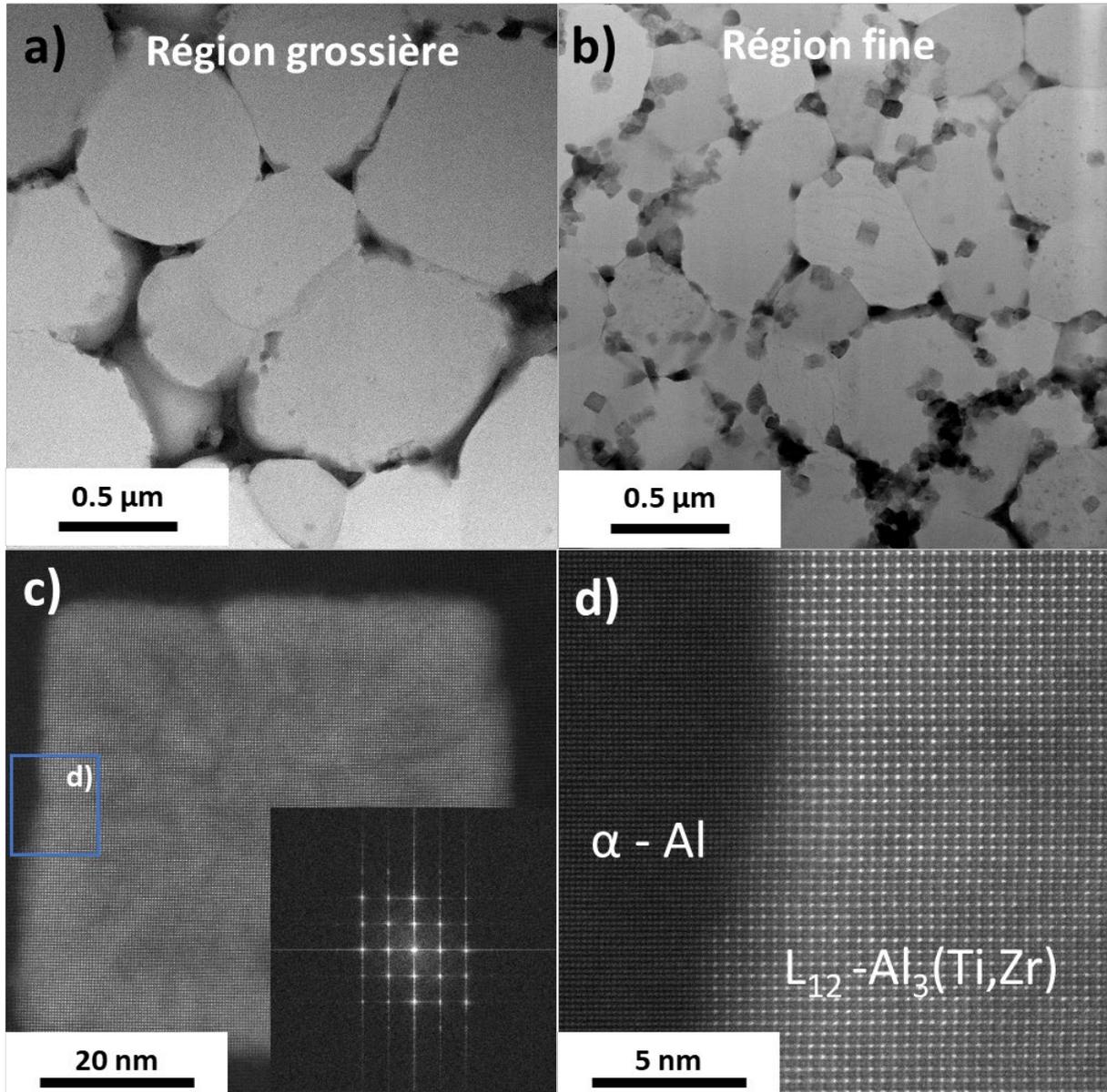


Figure IV-4 : Images MET-BF d'un échantillon brut Al2139 AM dans a) la région grossière et b) la région fine. (c-d) Images STEM-HAADF haute résolution d'une nanoparticule cuboïde dans la région fine montrant la haute cohérence entre la matrice d'Al et les précipités  $L_{12}$ - $Al_3(Zr, Ti)$ . L'insert de l'image (c) représente le diagramme FFT de la particule  $Al_3(Zr, Ti)$

De même, l'image de STEM haute résolution de la Figure IV-4c illustre la présence de particules cuboïdes dans les grains de la RF. Le calcul de la transformation de Fourier rapide (FFT) tel que représenté sur l'insert de la Figure IV-4c avec des tâches de super-réseau confirme la structure cristalline  $L_{12}$ . La parfaite cohérence cristalline entre la matrice et le précipité prouve qu'il favorise la germination hétérogène de la phase  $\alpha$ -Al pendant l'élaboration en LPBF. En effet, la phase  $Al_3(Ti, Zr)$  est déjà présente avant que ne débute la solidification de  $\alpha$ -Al, comme indiqué par les calculs ThermoCalc. La continuité du réseau cristallin entre  $Al_3(Ti, Zr)$  et  $\alpha$ -Al démontre une solidification épitaxiale sur les précipités cuboïdaux  $Al_3(Ti, Zr)$ . Cela confirme

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

leur rôle dans l'affinement des grains par une plus grande densité de sites de germination pour  $\alpha$ -Al. Il en résulte la formation d'une microstructure équiaxe comme on l'a observé sur la Figure IV-3.. Le même type d'observation a été rapporté dans de nombreuses études sur des alliages d'aluminium à haute résistance avec des raffineurs de grains [2–5].

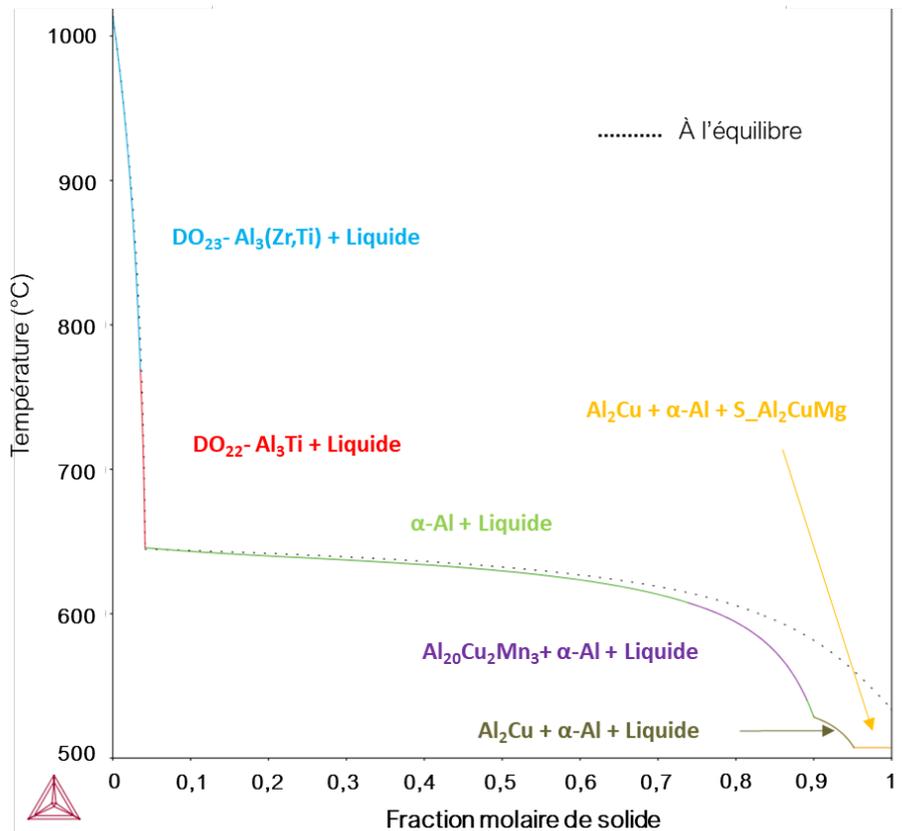


Figure IV-5 : Simulation Thermo Calc selon le modèle Scheil-Gulliver de l'alliage Al2139 AM. Ce graphique montre les phases créées successivement durant la solidification en prenant en compte un refroidissement rapide dit « hors équilibre thermodynamique »

Par la suite, nous avons réalisé des simulations via Thermocalc pour prédire les phases à l'équilibre dans ce système, mais aussi voir leurs ordres de formation durant le refroidissement. Pour se rapprocher au mieux des conditions du procédé LPBF, nous avons utilisé le modèle de Scheil-Gulliver. Dans celui-ci, il est considéré que la diffusion dans le liquide est infinie et nulle dans le solide. Le domaine d'existence des précipités  $Al_3(Zr, Ti)$  est largement supérieur à la température du liquidus (Figure IV-1). Ainsi, ils se retrouvent dans la masse fondue durant la solidification. Ceci est confirmé par la présence des particules  $Al_3(Zr, Ti) - L_{12}$  dès la première étape de solidification dans l'état métastable (Figure IV-5). En effet, les hautes vitesses de refroidissement favorisent le développement de la structure métastable  $L_{12}$  [6] [7]. Ces observations sont en accord avec les analyses de STEM qui démontrent la croissance des grains d'aluminium sur ces précipités. Il est important de noter que l'élément Ag n'est pas pris en compte dans la composition pour la simulation.

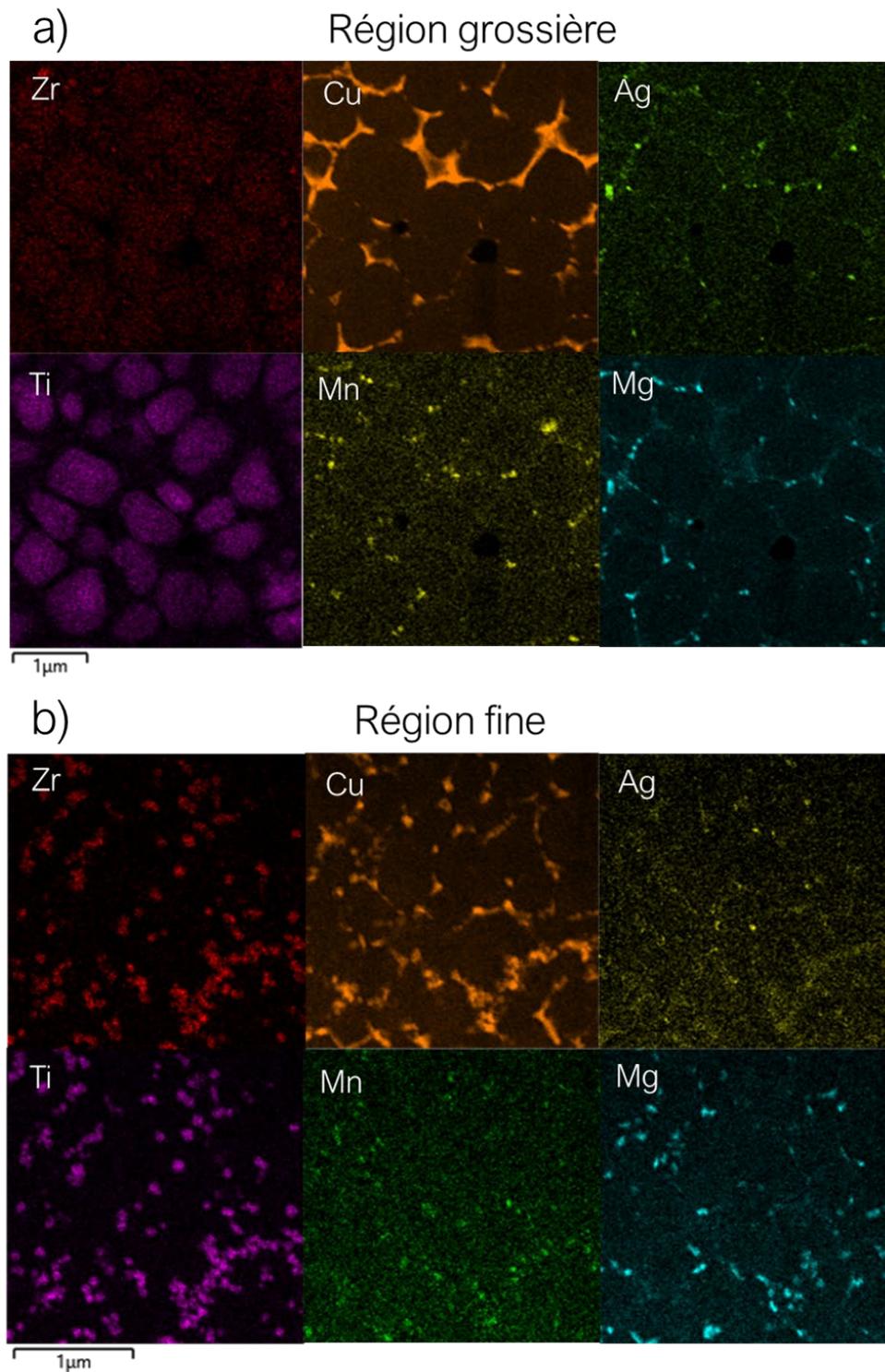


Figure IV-6 : Cartographie STEM-EDS d'un échantillon Al2139 AM brut de fabrication prélevé a) dans la région grossière et b) dans la région fine

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

Les études par STEM-EDS de la composition chimique des phases dans les deux régions ont révélé la présence de zones interdendritiques (que l'on assimilera à des zones intergranulaires) riches en Cu (Figure IV-6). Des analyses similaires sur un alliage Al-Cu-Mg-Zr ont permis d'identifier la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg avec des images de STEM-HR [8] comme prédit par Thermocalc (Figure IV-1). De plus, on observe des nanoprécipités riches en Mn, Mg et Ag au niveau des joints de grains. Nous pouvons constater une affinité entre les atomes de Mn et de Mg. Les zones riches en Zr et Ti représentent les précipités cuboïdes au centre des cellules mais également présents aux grains qui contiennent du Cu (Figure IV-6).

La Figure IV-6 met en évidence le piégeage de l'ensemble du Ti de la RG en solution solide d'aluminium. Cette information est moins marquée pour le Zr qui se retrouve en petite quantité dans les joints de grain. Les résultats de sonde atomique tomographique exposés dans la Figure IV-7c confirment ces analyses. La concentration de Ti mesurée est de 0,99 % at dans la RG contre 0,08 % at dans la RF. La même tendance est observée pour la concentration de Zr évaluée à 0,78 % at dans RG contre 0,11 % at dans RF. Pendant la solidification, presque l'intégralité du Ti et du Zr est consommée pour former les précipités primaires L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>(Zr, Ti) dans la RF. Ainsi, une très grande densité de particules germinatrices était disponible pour la croissance des formations de grains équiaxes.

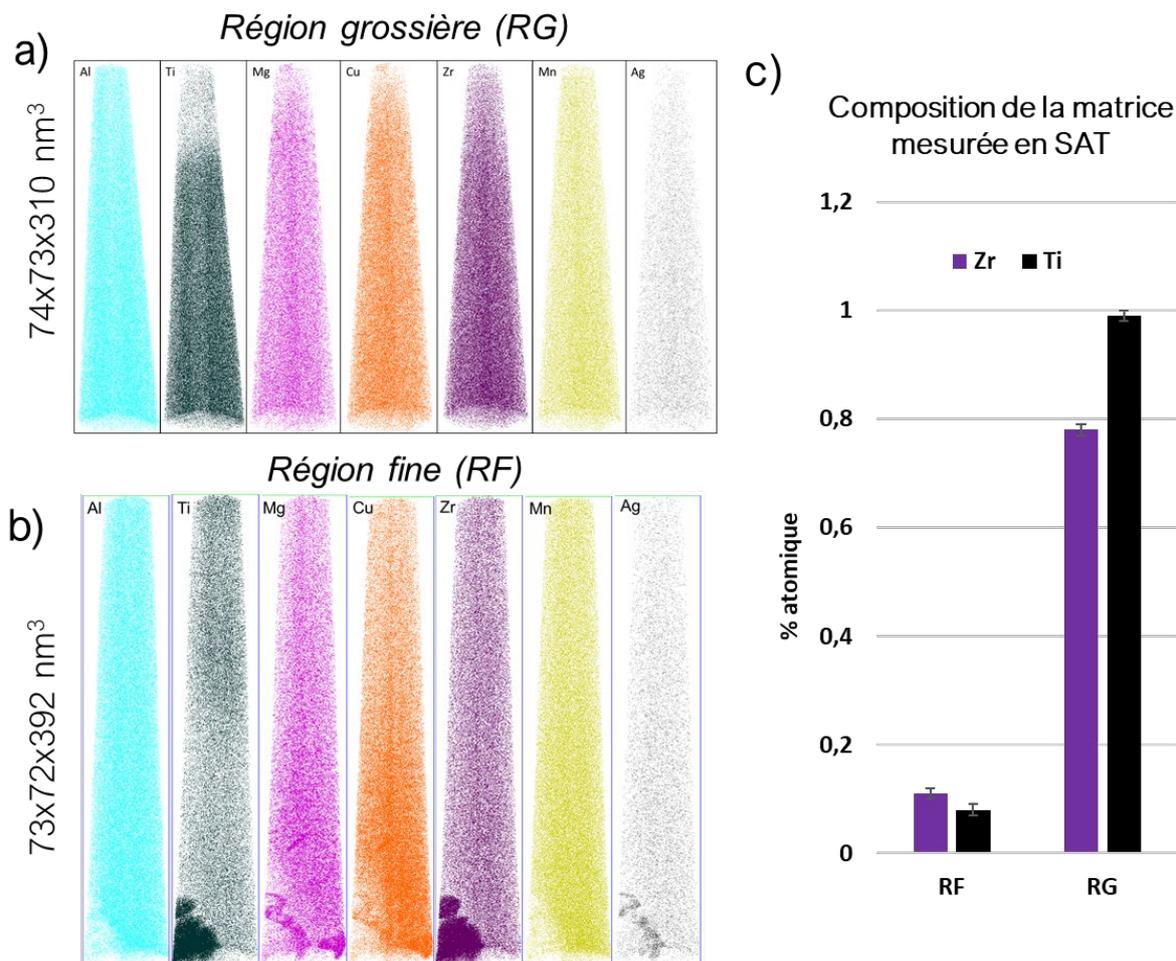


Figure IV-7 : Reconstitutions 3D SAT de l'alliage Al2139 AM montrant la distribution des solutés dans la solution solide d'aluminium pour a) la région grossière et b) la région fine. c) Les teneurs en Zr et Ti dans les deux zones ont été déterminées par SAT avec au moins  $5 \times 10^6$  atomes.

Les cartographies EDS de la Figure IV-6 montrent qu'il semble y avoir une plus grande densité de nanoprécipités riches en Mg dans la zone fine que dans la zone grossière. De même, des fluctuations évidentes de la distribution des solutés dans la solution solide d'Al sont visibles sur la Figure IV-7 b et c. Elles affectent tous les éléments à une échelle très fine. Cependant, une partie d'un précipité  $Al_3$  (Zr, Ti) a été intercepté pendant l'analyse de SAT comme on peut le voir sur la Figure IV-7 b. À l'aide d'une isoconcentration de 8%at en Zr, nous avons déterminé une concentration de 12,8 % at de Zr et 11,3 % at de Ti correspondant bien à la stœchiométrie d' $Al_3$  (Zr, Ti). L'étude de Mair et al. a rapporté sur des précipités similaires une teneur de 7,6 % at de Ti et 3%at de Zr grâce à une mesure quantitative locale d'un point EDX au centre de la particule.

L'ensemble de nos analyses confirme que la conception d'alliages d'aluminium à haute résistance mécanique avec de nombreux composants favorise la création de microstructures très complexes. Le

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

procédé de fusion laser sur lit de poudre permet la formation de multiples phases métastables dès l'élaboration. De même, l'utilisation du Zr et du Ti en tant que raffineurs de grains entraîne une germination hétérogène efficace des grains d'Al à partir des particules  $Al_3$  (Zr, Ti), qui solidifient en premier. Il en résulte une microstructure totalement équiaxe avec deux régions bien distinctes dont l'origine sera discutée dans la 4. Par la suite, nous présenterons nos résultats sur l'effet des vieillissements sur la microstructure dans le matériau. Une approche similaire à l'échantillon brut sera menée avec une analyse multiéchelle de la région fine et de la région grossière.

### 3. Traitement thermique et propriétés mécaniques d'un alliage Al-Cu-Mg-Ag-Mn-Zr-Ti à haute teneur en solutés

Lors du développement d'un matériau pour le procédé LPBF, le choix des traitements thermiques adéquats pour maximiser leur résistance est primordial. Cependant, il y a plusieurs paramètres à prendre en compte avant d'y arriver :

- Définir les précipités durcissants potentiels.
- Éliminer les trempes à l'eau pour éviter la distorsion des pièces.
- Prendre en compte l'évolution des porosités à haute température.
- Éliminer les contraintes résiduelles accumulées pendant la fabrication.

Ainsi, les géométries assez complexes et fines réalisables par LPBF ne facilitent pas toujours la mise en place des traitements thermiques dans l'industrie. Dans notre approche, nous avons d'abord appliqué une démarche conventionnelle aux alliages Al-Cu-Mg en effectuant des traitements de type T6 puis nous avons envisagé des vieillissements sans trempe de type T5 ou recuit.

#### 3.1-Intérêt de la mise en solution

Dans ce matériau, la présence de Zr et Ti modifie l'approche qu'on peut avoir pour la mise en place des traitements thermiques. Habituellement, la mise en solution est utilisée pour homogénéiser la microstructure et remettre le Cu et le Mg en solution solide pour former les précipités durcissants  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) et  $\Omega$  ( $AlCuMgAg$ ) pendant le revenu à basse température. Cependant à ces températures, on pourrait s'attendre à la formation de précipités de type  $L1_2$  issus de la décomposition de la solution solide sursaturé observée à l'état brut de fabrication. Dans un premier temps, nous avons balayé la microstructure à

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

différentes échelles pour évaluer l'impact de la mise en solution. Dans cette partie, l'association de multiples techniques d'analyse révèle l'effet de la modification de la composition et l'impact du procédé LPBF sur le comportement du matériau.

### *3.1.1-Microstructure à l'échelle micrométrique*

Pour réaliser ces travaux, nous avons choisi deux températures : 490 °C préconisée par le producteur de la poudre et 525 °C qui doit permettre la dissolution des phases  $Al_2Cu$  et  $S-Al_2CuMg$  présentes dans les joints de grains comme prédit par les simulations Thermocalc dans la Figure IV-1.

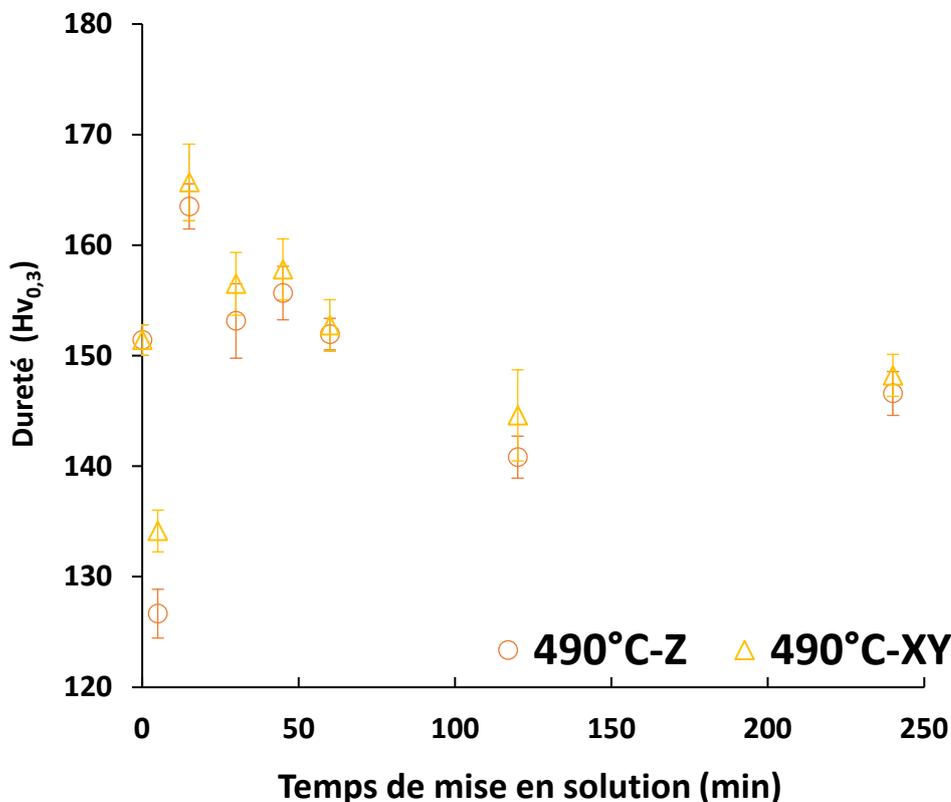


Figure IV-8 : Évolution de la dureté en fonction du temps pendant une mise en solution à 490 °C

Dans un premier temps, nous avons réalisé des tests de dureté pour les coupes horizontale (XY) et verticale (Z) à ces deux températures pour déterminer le temps nécessaire pour homogénéiser la microstructure brute de fabrication (Figure IV-8 et Figure IV-9). Dès les premières minutes de vieillissement, nous observons une augmentation importante de 150 à 175 Hv pour l'échantillon traité à 525 °C tandis qu'on voit une diminution de 150 à 135 Hv pour l'échantillon traité à 490 °C. Après cela, à 490 °C, on aperçoit une évolution de la dureté à 165 Hv au bout de 15 minutes puis une baisse progressive jusqu'à 145 Hv où elle se

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

stabilise après 2 heures. À 525 °C, après le pic de dureté, la résistance chute également de 175 à 140 Hv après 2 heures.

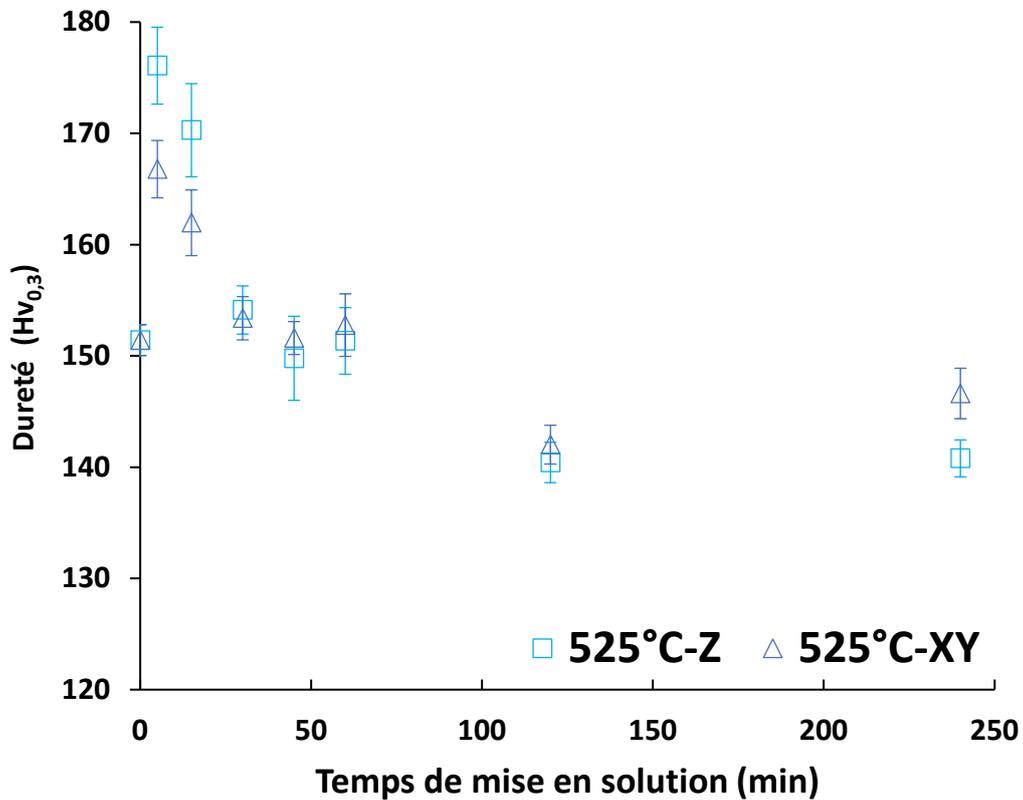


Figure IV-9 : Évolution de la dureté en fonction du temps pendant une mise en solution à 525 °C

Dans les deux cas, nous observons un léger plateau après 45 minutes de mise en solution. Ainsi, les courbes de la Figure IV-8 et Figure IV-9 mettent en avant la complexité dans la mise en œuvre de traitement thermique pour cet alliage. Dans la section 4, nous discuterons des différents phénomènes impactant la dureté au cours de la mise en solution.

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle



Figure IV-10 : Coupe micrographique montrant les porosités sur deux échantillons bruts de mise en solution. Le texte en rouge correspond au taux de porosité des échantillons.

De plus, les coupes micrographiques effectuées sur deux échantillons traités respectivement à 490 °C et 525 °C pendant 1 h décrivent une densité de porosité plus élevée pour la plus haute température de mise en solution. Pour limiter le risque de grossissement des porosités, nous avons choisi par la suite de caractériser l'échantillon vieilli à 490 °C pendant 45 minutes.

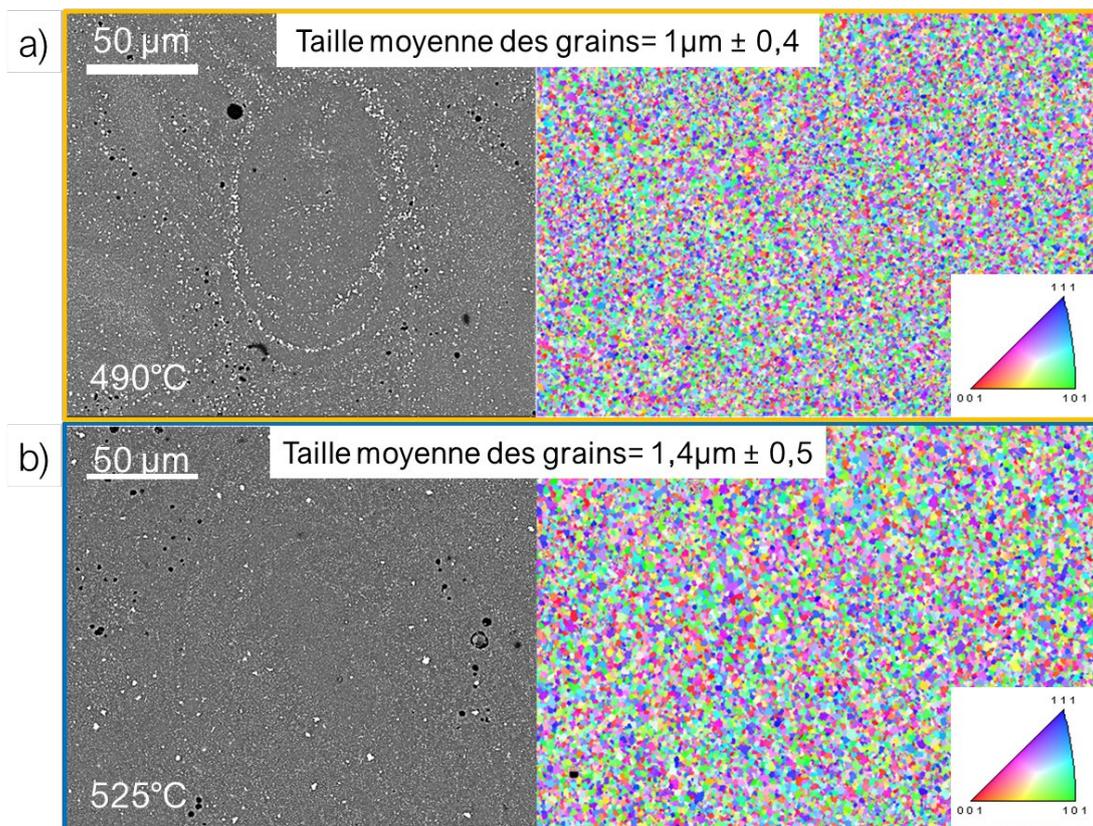


Figure IV-11 : Microstructure de l'alliage Al2139 AM avec une cartographie EBSD après une mise en solution a) à 490 °C/45 min et b) 525 °C/45 min

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

Afin de relier les résultats de dureté à l'évolution de la microstructure, nous avons réalisé des images MEB avec différents grossissements et des cartographies EBSD. La Figure IV-11a met en évidence la formation de précipités représentés en blanc (contraste en BSE) dans la région fine qui est associée à la zone refondue (zone en noir sur la Figure IV-2a). D'après les analyses d'EDS sur la Figure IV-12a, ils correspondent à une phase riche en Cu. Cette précipitation n'est pas observée dans l'échantillon vieilli à 525 °C. Cette constatation est cohérente avec les simulations Thermocalc (voir Figure IV-1a) qui prédisent une possibilité de créer des phases  $Al_2Cu$  jusqu'à 517 °C. Des résultats semblables ont été obtenus dans plusieurs alliages ayant subi un traitement thermique à des températures inférieures à 500 °C [9] [8].

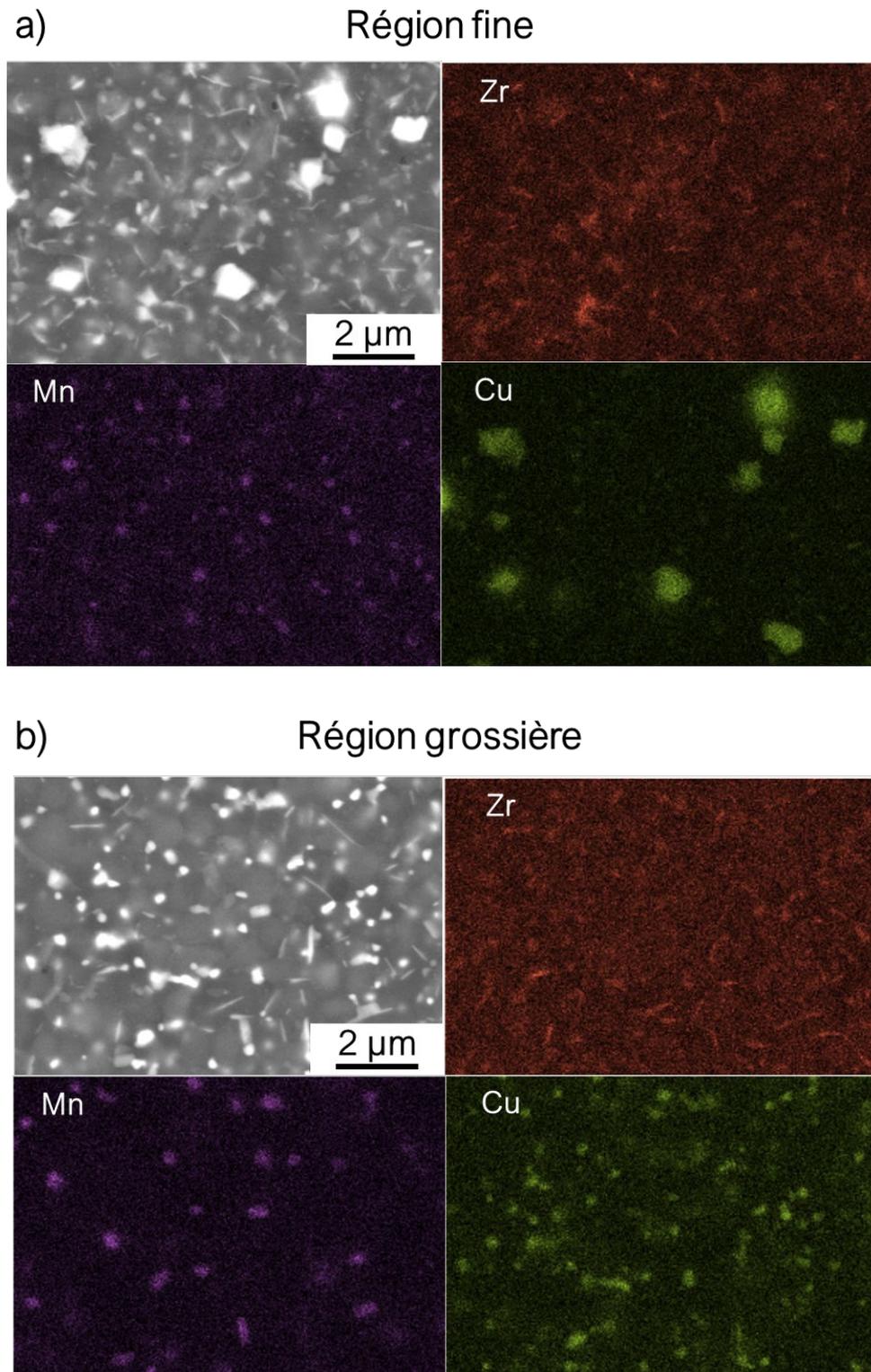


Figure IV-12 : Cartographie MEB-EDS montrant les distributions du Cu, Zr, Mn dans les régions FR a) et CR b) dans l'échantillon traité à 490 °C pendant 45 min.

La mise en solution à 490°C permet de conserver une microstructure hétérogène avec une distinction des différentes zones liées au bain de fusion (Figure IV-11) comme rapporté par les images de la Figure IV-12

qui montrent la microstructure des régions fines et grossières. De plus, les cartographies EDS présentées à la Figure IV-12 a et b mettent en évidence la présence de dispersoïdes de Mn après le vieillissement, correspondant probablement à la phase  $Al_6Mn$  prédite par Thermocalc à l'équilibre thermodynamique. Des précipités en forme de bâtonnets riches en Zr ont aussi été identifiés. Les précipités de Cu sont également observés dans la région grossière. Afin d'obtenir des informations sur l'évolution de la solution solide et la structure de certains précipités, nous avons utilisé la SAT et le MET à haute résolution pour quantifier ces observations.

### *3.1.2-Microstructure à l'échelle nanométrique*

Au vu de la finesse de la microstructure, l'utilisation de techniques d'analyses telles que la SAT et le MET est primordiale pour la compréhension des changements microstructuraux dans la région fine et la région grossière. L'architecture très complexe de ce matériau lui confère une précipitation multi-échelle avec des phénomènes bien distincts. Le passage d'une concentration de Mn de 0,3 à 0,06 at % décrite sur la Figure IV-13. après le traitement thermique à 490 °C témoignent de la formation des dispersoïdes constatés en MEB. À l'aide des cartographies EDS (Figure IV-12), nous observons la disparition des zones interdendritiques constituées de Cu. Les mesures de la teneur en Cu dans la matrice pour les deux régions ont mis en évidence une augmentation après la mise en solution. Ainsi, les phases de Cu dissoutes au niveau des joints de grain ont permis l'enrichissement de la solution solide d'aluminium et ont également contribué au grossissement ou à la création des précipités micrométriques riches en Cu visibles sur la Figure IV-12. Nous pouvons noter qu'aucune présence de Mg n'a été relevée dans les précipités. Alors, la phase riche en Cu est identifiée comme des  $Al_2Cu$ .

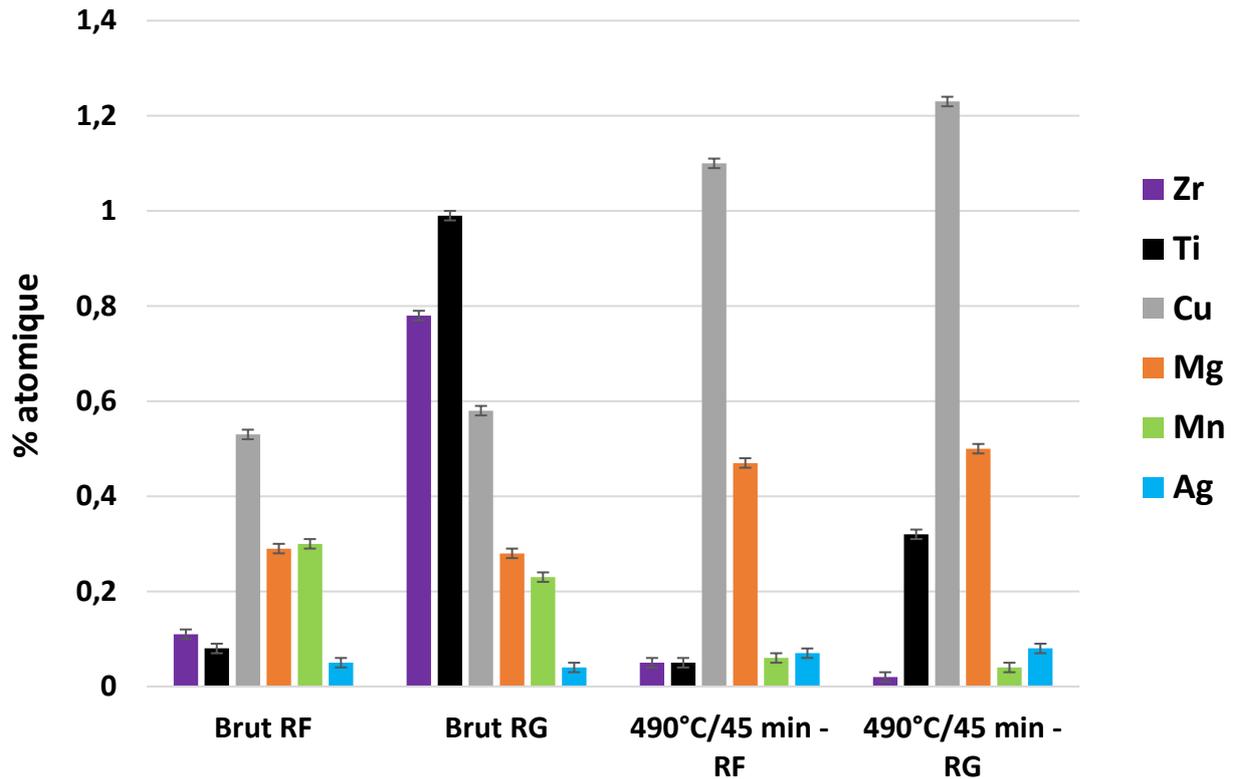


Figure IV-13 : Évolution de la quantité d'éléments d'alliages dans la solution solide d'aluminium durant l'homogénéisation comparée à l'échantillon brut

Cependant, tout comme le Cu, les mesures de SAT ont révélé une hausse de la teneur en Mg après le traitement de 45 minutes à 490 °C (Figure IV-13). Cela a été suffisant pour remettre en solution une partie du Cu et du Mg qui s'associeront probablement pendant le revenu pour former la phase S prédite par Thermocalc. En dernier lieu, les analyses de SAT réalisées sur la RG ont prouvé la présence de précipités nanométriques contenant environ 20 at % de Zr et 11 at % de Ti (Figure IV-14). Dans la Figure IV-15, l'image de MET dans la RG révèle une importante densité de particules  $Al_3$ (Zr, Ti) après la mise en solution. Elles sont présentées avec un fort grossissement, ainsi que leurs réflexions dans la FFT correspondante.

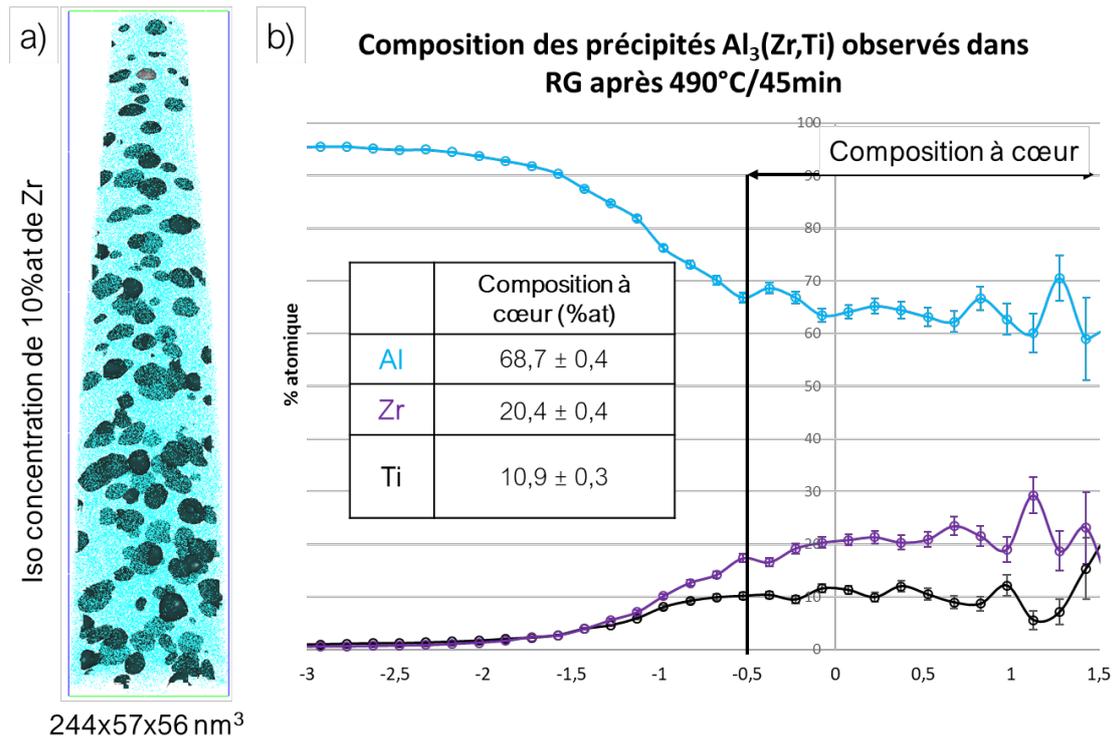


Figure IV-14 : a) Reconstruction 3D SAT dans la région grossière révélant la présence de précipités Al<sub>3</sub>(Zr, Ti) avec b) le profil de concentration moyen à les précipités Al<sub>3</sub>(Zr, Ti) après un 490 °C pendant 45 minutes

De par leurs compositions et leurs structures, elles sont identifiées comme des précipités secondaires Al<sub>3</sub>(Zr, Ti) de type L1<sub>2</sub>. Par ailleurs, les mesures de la solution solide d'aluminium par SAT prouvent que la totalité du Zr et une grande quantité de Ti ont été consommées pendant le traitement thermique pour la formation de Al<sub>3</sub>(Zr, Ti).

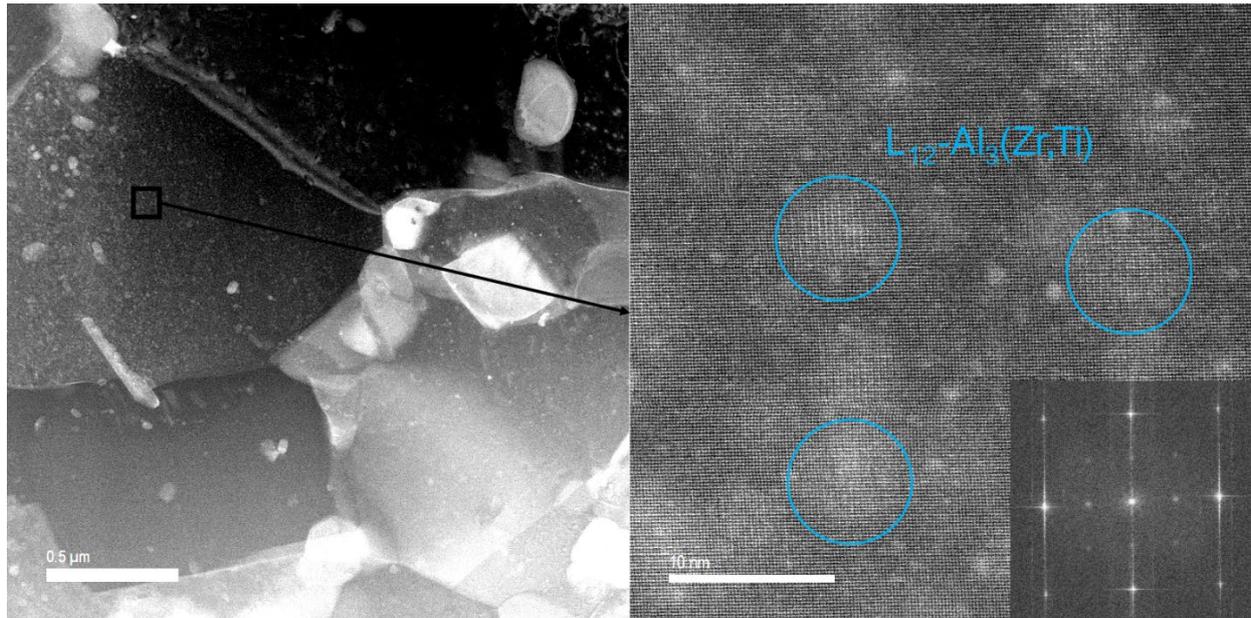


Figure IV-15 : Images STEM - HAADF montrant la microstructure dans la région grossière avec un zoom sur la haute densité de précipités  $L_{12} - Al_3 (Zr, Ti)$ . L'insert dans l'image de droite représente la FFT de la particule  $Al_3 (Zr, Ti)$  qui correspond aux réflexions de type  $L_{12}$ .

Pour conclure, l'ensemble des résultats sur l'Al2139 modifié pour la fusion laser sur lit de poudre témoigne de la complexité microstructurale de ces systèmes. Le Ti et le Zr jouent un double rôle qui facilite la mise en forme en réduisant la fissuration à chaud, mais aussi qui favorise le durcissement pendant le traitement thermique haute température, alors que ce traitement tient le rôle de traitement d'homogénéisation et de mise en solution pour d'autres éléments d'addition tels que Cu et Mg. La quantité importante d'éléments d'alliages impose un contrôle précis des différents vieillissements pour promouvoir les phases les plus bénéfiques afin d'obtenir la meilleure résistance mécanique. Ainsi quel sera l'interaction des précipités  $Al_3(Zr,Ti)$  avec les éléments impliqués dans la précipitation de  $\theta (Al_2Cu)$  et  $\Omega (AlCuMgAg)$ . La trempe va-t-elle engendrer une sursaturation assez importante de Cu, Mg et Ag pour obtenir une grande force motrice de germination? C'est dans cette optique que l'effet de différents vieillissements a été entrepris et synthétisé dans la section qui suit.

### 3.2-Vieillissement après mise en solution (Type T6)

À la suite du traitement de mise en solution réalisé, une bonne partie des éléments se trouve en très faible quantité dans la matrice d'aluminium. De plus, le vieillissement à 490°C pendant 45 minutes a été efficace pour atteindre une composition chimique quasiment homogène entre la zone fine et la zone grossière (Figure IV-13). Il est attendu que Cu et Mg réagissent lors du revenu pour former la

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

phase  $S_{Al_2CuMg}$  (Figure IV-16). Les calculs ThermoCalc (Figure IV-16) indiquent en effet une large plage de température pour précipiter cette phase. Notons également que le matériau trempé est très sensible à la maturation.

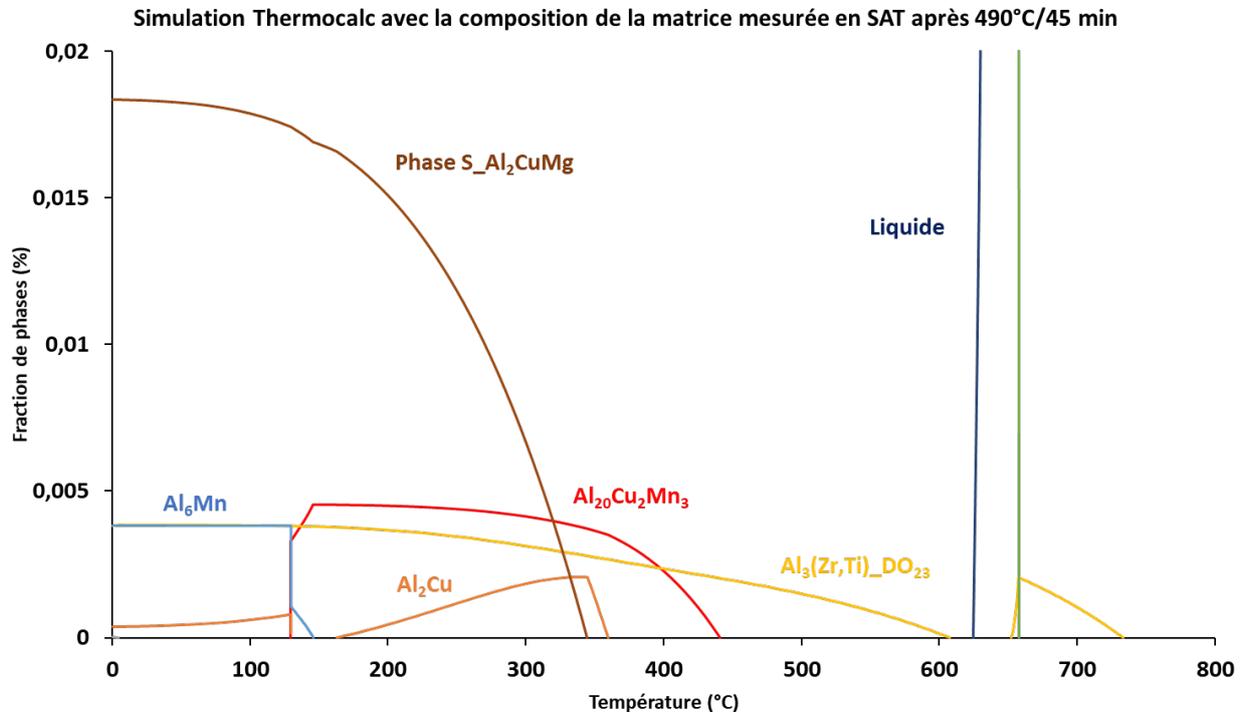


Figure IV-16 : Simulation ThermoCalc de l'alliage Al2139 AM réalisé à partir de la composition de la matrice mesurée en SAT après 45 minutes à 490 °C

Cependant, nous n'avons pas pu prendre en compte l'effet de l'Ag pour la simulation. Or, il a été démontré dans les alliages de coulée que cet élément a un grand impact sur la précipitation d' $Al_2CuMg$  [10–12]. De plus, notre étude a mis en évidence l'augmentation de la teneur en Ag dans la solution solide. On peut s'attendre à la participation de l'Ag dans le processus de formation des précipités durcissants.

Pour évaluer cela, dans cette étude, nous observons l'effet du revenu pour des températures allant de 150 °C à 200 °C. Des mesures de dureté ont été effectuées pour des temps de 15 min à 24 h. Des essais en parallèle ont été réalisés pour évaluer l'impact de la maturation sur les propriétés mécaniques.

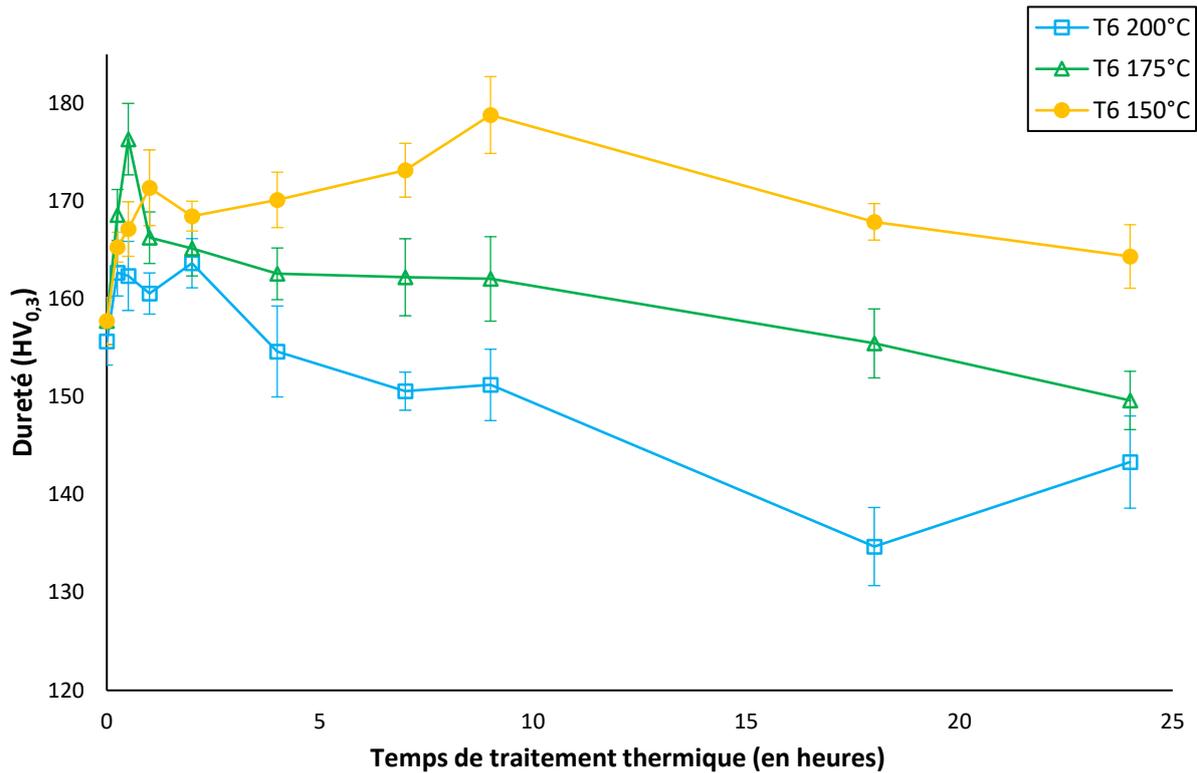


Figure IV-17 : Évolution de la dureté des échantillons bruts de mise en solution en fonction du temps pendant un revenu de 150 à 200 °C

La Figure IV-17 montre la dureté de l'alliage trempé après un traitement de 45 minutes à 490 °C. Dès les premières minutes de vieillissement, nous observons une augmentation de la dureté pour les températures de 150 °C et 175 °C. Un pic de dureté est atteint rapidement à 175 °C avec une valeur moyenne mesurée à  $176 \pm 4$  Hv en 30 minutes (Figure IV-17 courbe verte). Une valeur proche de  $179 \pm 4$  Hv est évaluée à 150 °C, mais avec un temps de revenu de 9 heures (Figure IV-17 courbe jaune). La cinétique de précipitation est visiblement plus lente à 150 °C, ce qui retarde l'arrivée au pic de dureté. Cependant, le traitement à 150°C semble le plus approprié pour une utilisation industrielle, car même après 18 h de traitement nous obtenons une dureté proche de 170 Hv. Le vieillissement à 200 °C fournit un plus faible durcissement avec une dureté maximum de  $163 \pm 2$  Hv. Après une exposition prolongée à 18 h, la dureté peut chuter jusqu'à  $135 \pm 4$  Hv. Pour la suite des travaux, nous nous sommes basés uniquement sur l'échantillon vieilli à 150 °C pour observer la précipitation en SAT. Au vu de l'homogénéité de la composition chimique dans les deux zones, nous avons préparé les échantillons pour les analyses de SAT à partir de la région grossière uniquement.

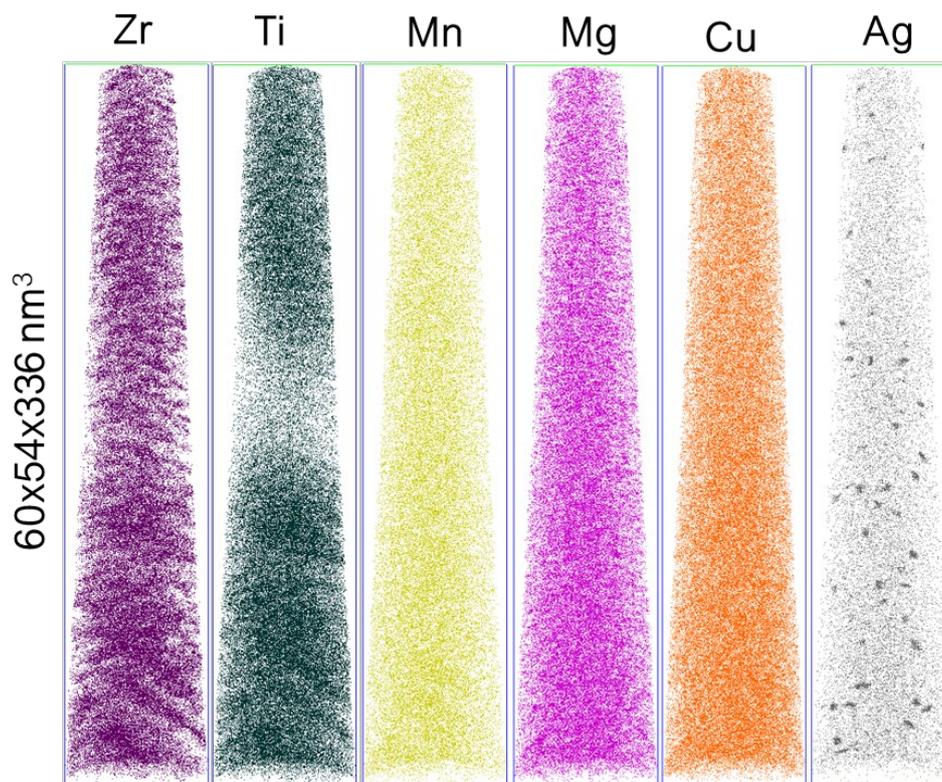


Figure IV-18 : Reconstruction 3D SAT de l'échantillon Al2139 AM au pic de dureté T6 à 150 °C

La reconstruction 3D de l'échantillon au pic de dureté T6 à 150 °C observé sur la Figure IV-18 met en évidence différents phénomènes microstructuraux à l'échelle nanométrique pouvant induire un durcissement. La présence des précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) après le revenu à 150°C témoigne de leur stabilité à des températures inférieures à 300 °C comme rapporté dans de nombreux travaux [13,14]. Le tableau ci-dessous montre la taille et la densité des précipités après et avant le vieillissement à 150 °C. Nous constatons que les valeurs sont proches avec une légère augmentation après le revenu.

	<b>490 °C/45 min</b>	<b>490 °C/45 min + trempe à l'eau + 150 °C/9 h</b>
Rayon moyen des précipités $Al_3$ (Zr, Ti)	3,4 ± 1,1	4,0 ± 1,0
Densité des précipités $Al_3$ (Zr, Ti)	3,36 x 10 <sup>23</sup>	1,17 x 10 <sup>24</sup>

Tableau IV-1 : Caractéristiques des précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) après traitement thermique

De plus, le volume analysé met en évidence une zone appauvrie en Ti où nous observons une précipitation d' $Al_3Zr$  (voir Figure IV-18). Ces résultats rappellent l'hétérogénéité constatée dans la région

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

grossière à l'état brut. Le Ti était totalement exclu des zones inter-dendritiques (voir Figure IV-6). Les autres éléments sont répartis uniformément dans la reconstruction 3D de la Figure IV-18. Cependant, des fluctuations apparentes de la distribution des solutés dans la matrice sont visibles et affectent à la fois Cu et Mg à une échelle très fine. Le vieillissement à basse température a de la même façon permis la formation d'une quantité importante d'amas riches en Ag identifiables sur la Figure IV-18.

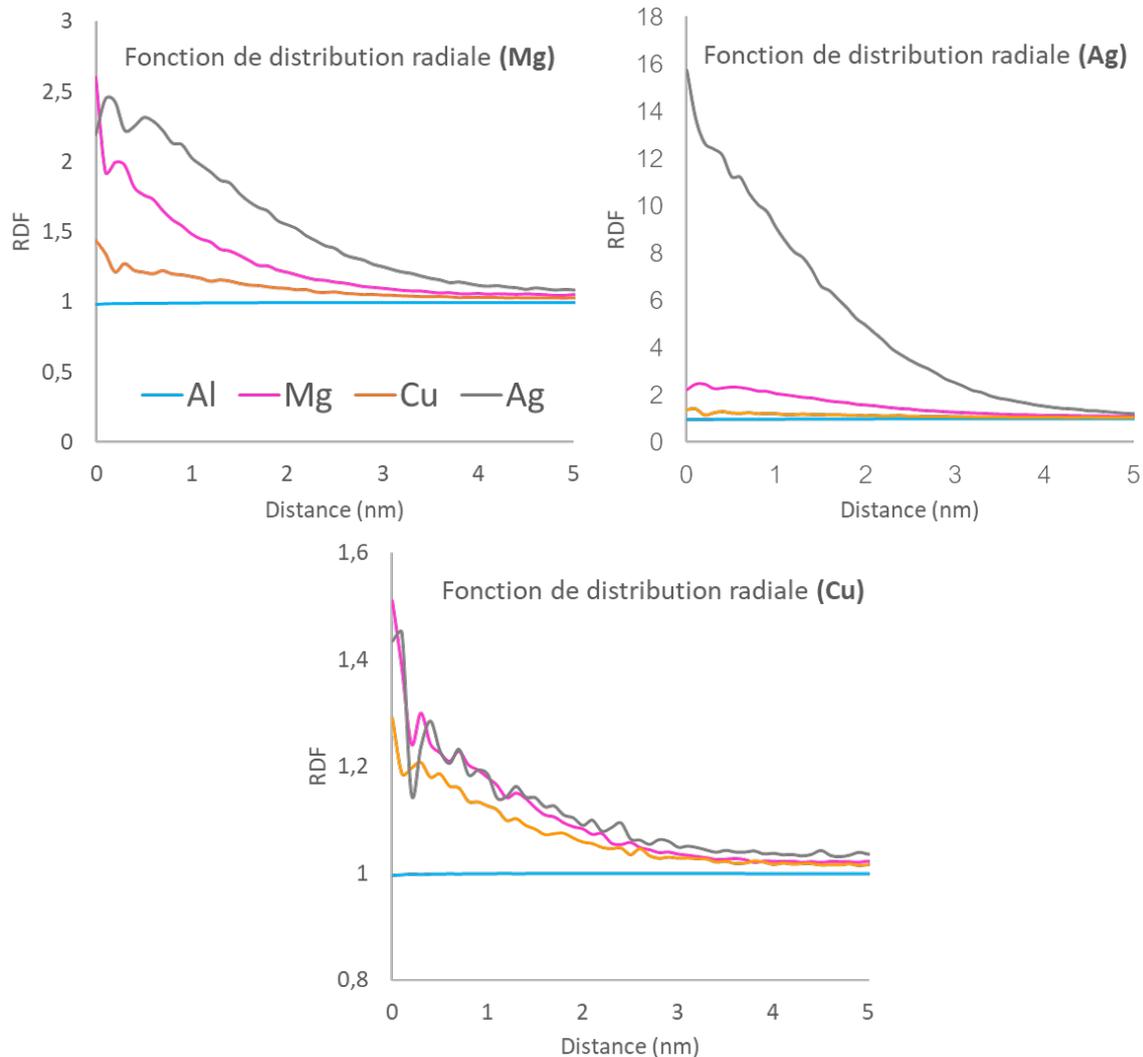


Figure IV-19 : Fonction de distribution radiale calculée autour des atomes de Cu, Mg et Ag à partir des analyses de SAT réalisées dans un alliage Al2139 AM brut de mise en solution (490°C/45 min)

Afin de quantifier ces fluctuations, les fonctions de distribution radiales ont été calculées séparément dans la reconstruction SAT de la Figure IV-18 pour les atomes de Cu et les atomes de Mg. Elles sont représentées sur la Figure IV-19. Autour des atomes d'Ag, la composition d'Ag est en moyenne plus élevée alors qu'un léger enrichissement en Mg peut également être observé. Ces enrichissements peuvent s'étendre au-dessus de 3 voire 4 nm. De plus, la fonction de distribution autour des atomes de Mg et autour des atomes

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

de Cu révèle une distribution des solutés non aléatoires, témoignant de l'affinité importante entre les éléments Cu, Mg et Ag (voir Figure IV-19). Néanmoins, il est impossible de conclure à partir des calculs si les enrichissements locaux en solutés correspondent à une ou plusieurs populations d'amas. Ainsi, une quantification plus pointue a été entreprise à l'aide d'une méthodologie de recherches d'amas décrite dans [15,16].

La Figure IV-20 présente l'évolution de la concentration du Cu, Mg et Ag en fonction de la taille des amas. Elles révèlent deux types de populations d'amas : les petits amas Cu-Mg avec un ratio Cu/Mg proche de 1 où l'Ag est exclu et les amas riches en Ag avec pas ou peu de Cu. Le ratio Cu/Mg de 1 suggère que les amas sont les précurseurs des précipités S-Al<sub>2</sub>CuMg. Le graphique de la Figure IV-20 montre que la concentration en Ag augmente avec la taille des amas. De plus, une diminution de la teneur en Cu fait chuter le ratio Cu/Mg à presque 0,5.

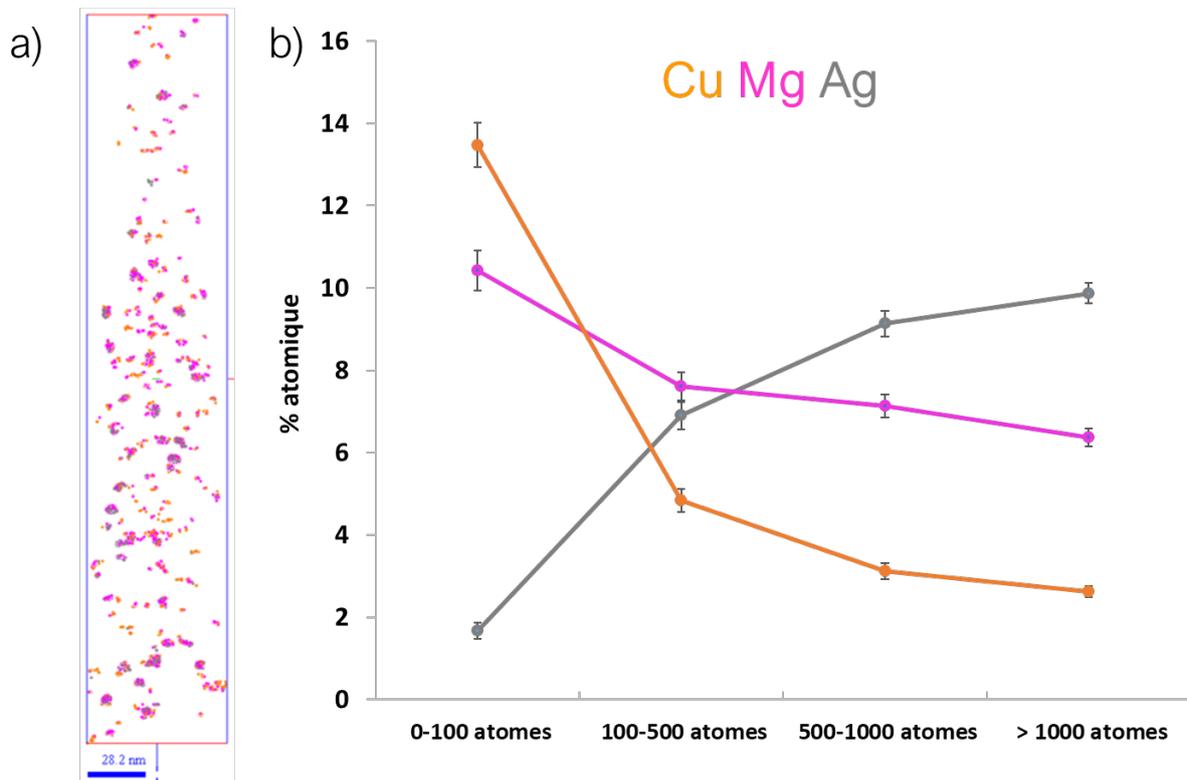


Figure IV-20 : a) Amas de soluté détectés par l'algorithme de détection des amas appliqué sur les atomes de Cu, Mg, Ag dans l'échantillon à l'état T6 vieilli à 150 °C b) évolution de la teneur des éléments en fonction de la taille des amas

Comme dans les alliages de coulée, ces trois composants jouent un rôle important dans le durcissement à basse température. Dans notre étude, nous n'avons pas observé de précipités  $\theta$  (Al<sub>2</sub>Cu) et  $\Omega$  (AlCuMgAg) au pic de dureté. L'interaction entre les nombreux éléments d'alliages peut modifier la cinétique

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

de précipitation ou encore empêcher le développement des précipités  $Al_2Cu$ . Pour évaluer cela, une investigation sur le matériau sur-vieilli doit être réalisée.

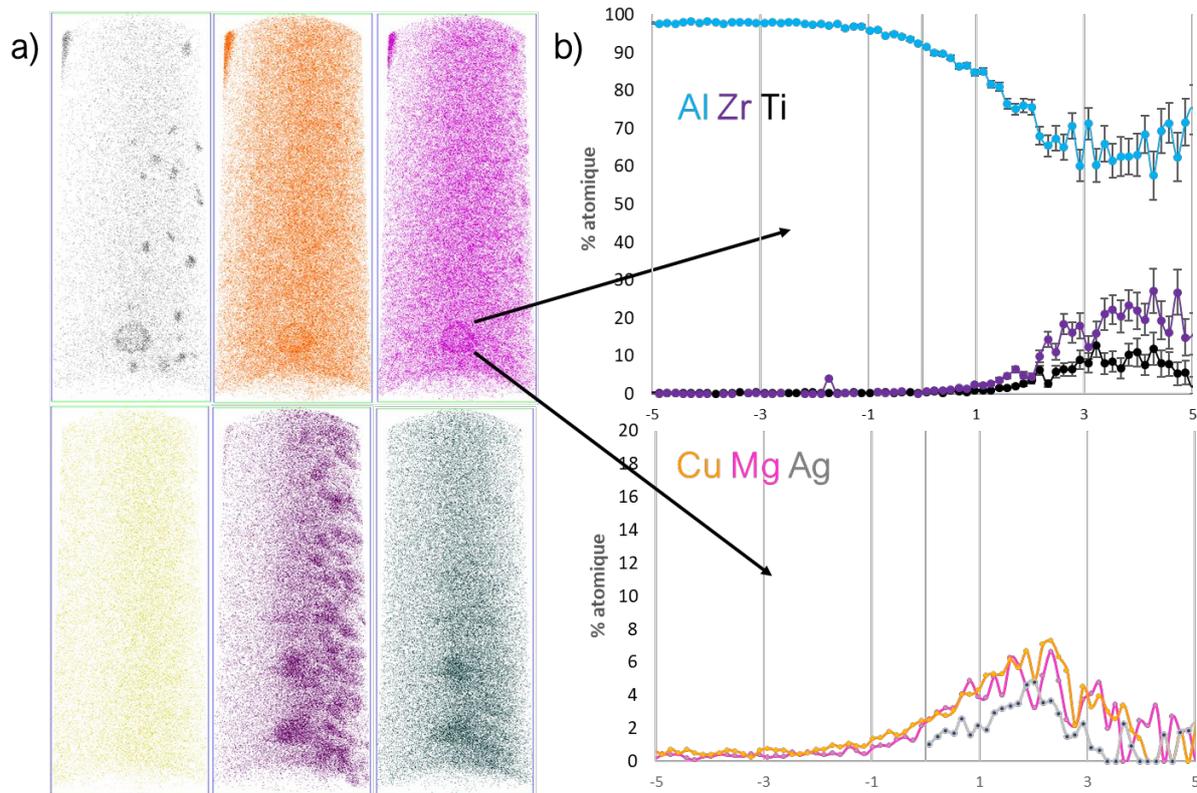


Figure IV-21 : a) Reconstruction 3D montrant la ségrégation du Cu, du Mg et de l'Ag autour des précipités  $Al_3$  (Zr, Ti). b) Profil de concentration à travers le précipité indiqué par la flèche noire

De plus, la Figure IV-21 met en évidence une importante ségrégation de Cu, Mg et Ag à l'interface matrice-précipité  $Al_3$  (Zr, Ti). Ce phénomène n'a été constaté qu'une seule fois sur les trois analyses que nous avons réalisés sur cet état thermique, mais nous pouvons penser que la présence des phases secondaires  $Al_3$  (Zr, Ti) influence fortement la germination des précipités  $Al_2Cu$ . Un résultat similaire a été remarqué dans un alliage Al-Cu-Nb-Zr où les auteurs ont déduit que les précipités  $Al_3Zr$  servaient de site pour la germination hétérogène pour les plaquettes  $Al_2Cu$  de type  $\theta''$  [17]. Cela peut expliquer la haute résistance mécanique de ce matériau à température ambiante et à 250 °C (voir Tableau IV-2 à la section 3.3-). Ces résultats sont équivalents à ceux observés dans les travaux de Makineni pour les alliages Al-Cu-Nb-Zr de coulée [17].

En outre, comme indiqué par le diagramme de phase de la Figure IV-16, la phase S- $Al_2CuMg$  peut se former à température ambiante. Pour cela, nous avons évalué la dureté de quelques échantillons avec des temps ou des températures de mise en solution différentes. Ainsi, le graphique de la Figure IV-22 montre un écart important d'environ 15 Hv entre un échantillon vieilli à 490 °C pendant 45 minutes et un échantillon

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

traité pendant 2 heures. De même, les échantillons vieillis présentent une dureté comparable, voire même plus faible. L'utilisation de traitements d'homogénéisation trop longs ou à une trop haute température semble intéressante pour remettre davantage de Cu ou de Mg dans la matrice. Cependant cela induit probablement un grossissement des précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) qui sont très sensibles à des températures supérieures à 400 °C [13]. De plus, nous constatons que le vieillissement à température ambiante permet d'obtenir des valeurs de dureté équivalentes au revenu à 150 °C. Pour la suite de l'étude, nous n'avons pas eu le temps de caractériser cet état thermique en sonde atomique tomographique afin de le comparer avec l'échantillon vieilli à 150 °C.

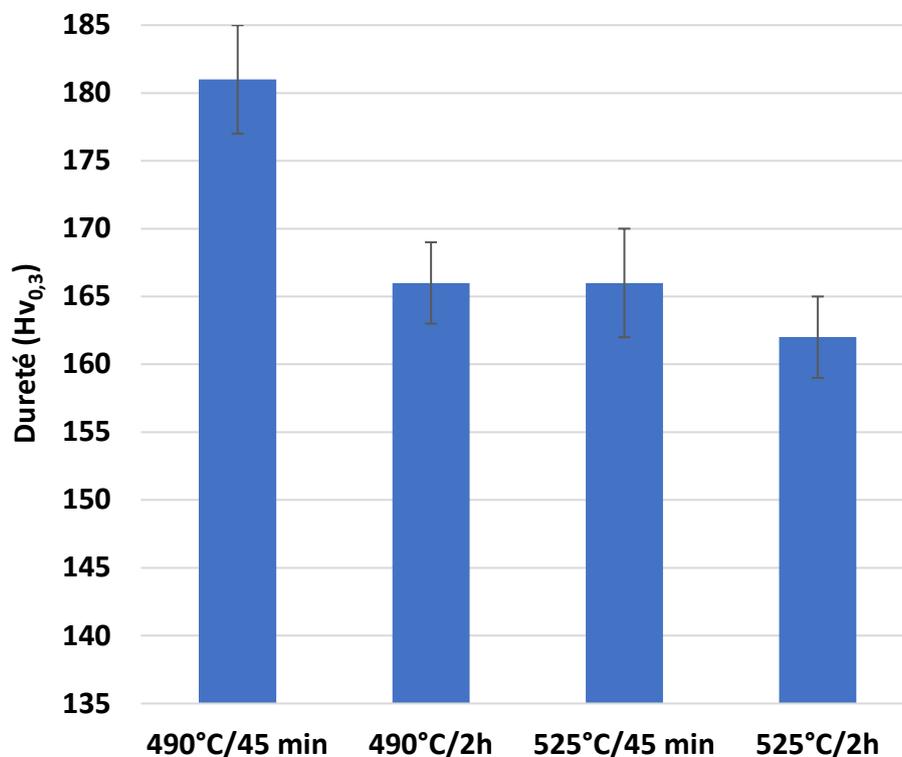


Figure IV-22 : Influence du temps et de la température de mise en solution sur la dureté après un vieillissement à température ambiante supérieure à 3 jours

Enfin, la caractérisation après traitement de mise en solution des échantillons Al2139 élaborés par LPBF a mis en évidence la complexité de ses microstructures. L'analyse de la cinétique de précipitation a révélé des phases proches de ce qui est observé dans les alliages de coulée Al-Cu-Mg-Ag. Les éléments tels que le Cu, le Mg et l'Ag jouent un rôle important dans le durcissement à basse température. Cependant, les précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) créés à plus haute température semblent fortement influencer la formation et la croissance des précipités riches en Cu, en Mg et en Ag. Une analyse complémentaire de l'état sur-vieilli

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

permettra de savoir s'ils retardent simplement la cinétique de précipitation décrite pour l'alliage Al-Cu-Mg-Ag [18].

3.3-Vieillessement direct (type T5)

Les résultats sur le traitement thermique de type T6 sont très satisfaisants mais l'un des points forts de la fusion laser sur lit de poudre est la fabrication de pièces avec des géométries complexes comprenant souvent des sections très fines. L'utilisation d'une trempe à l'eau pour refroidir après la mise en solution est une étape critique pouvant mener à la distorsion des pièces. Dans le but de faciliter la chaîne de post-traitement de ce matériau, nous avons réalisé des tests sur des échantillons vieillis sans mise en solution. Dans la même démarche que les travaux sur l'alliage AlSi7Mg0,6, une comparaison de l'évolution de la dureté en fonction du temps pour des revenus de 150 à 200°C a été réalisée par rapport au traitement de type T6. Contrairement aux alliages Al-Si, l'alliage « Al2139 AM® » a été conçu spécialement pour la fusion laser sur lit de poudre tirant ainsi profit de mécanismes de précipitation plus complexes.

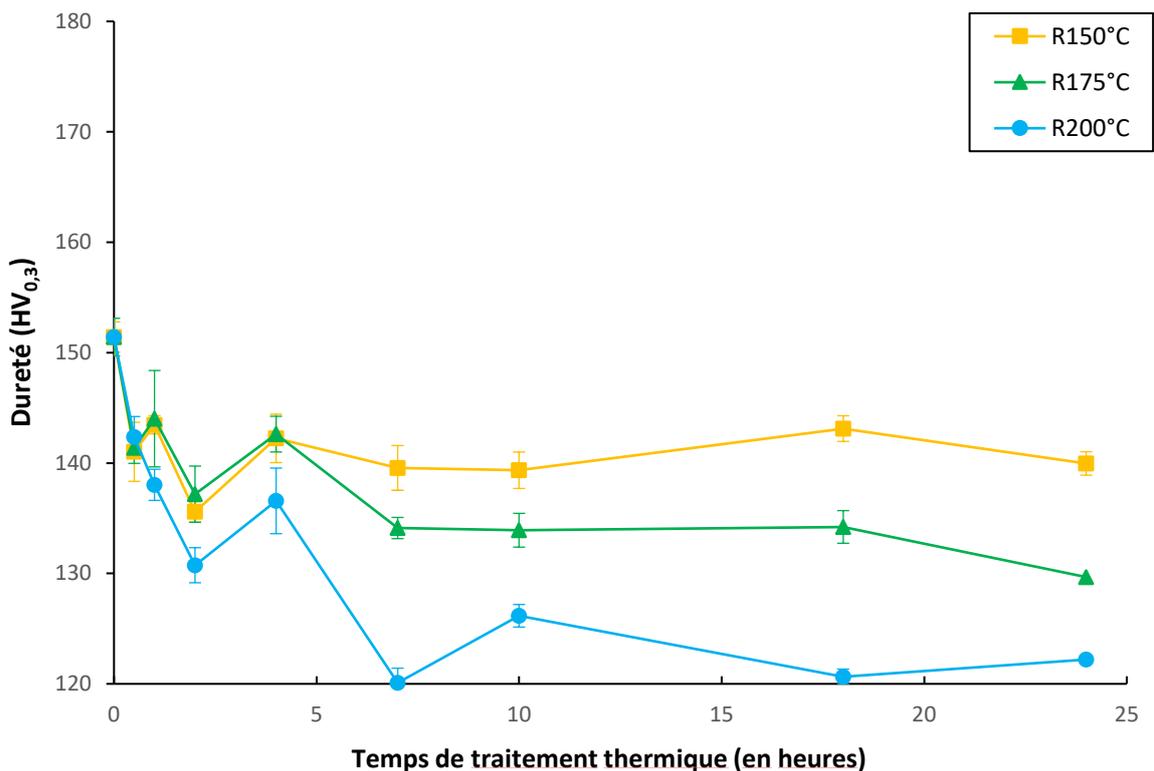


Figure IV-23 : Évolution de la dureté des échantillons bruts de fabrication en fonction du temps pendant un revenu de 150 à 200 °C

La Figure IV-23 montre l'évolution de la dureté durant un traitement de type T5 (revenu sans mise en solution préalable) où l'on observe une chute de la résistance pour toutes les températures de

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

vieillessement. Plus la température est élevée et plus la dureté diminue avec un plateau atteint vers 7 h de revenu. Les résultats de la section précédente ont mis en évidence le piégeage important de Zr et de Ti en solution solide dans la région grossière, mais cela ne suffit pas pour obtenir des précipités  $Al_3(Zr, Ti)$ , car ils se forment à des températures supérieures à 300 °C [19]. De plus, étant très faible dans la solution solide d'aluminium, la teneur en Cu et en Mg ne favorise pas le développement des précurseurs des précipités  $\theta$  et  $\Omega$  comme montré dans ces études [20] [21]. Par manque de temps, nous avons de choisi de ne pas caractériser la microstructure des échantillons vieillis de 150 à 200 °C sans mise en solution. Ces traitements thermiques n'étaient pas adaptés mais pour la suite, un recuit à 380 °C pendant 4 heures a été réalisé.

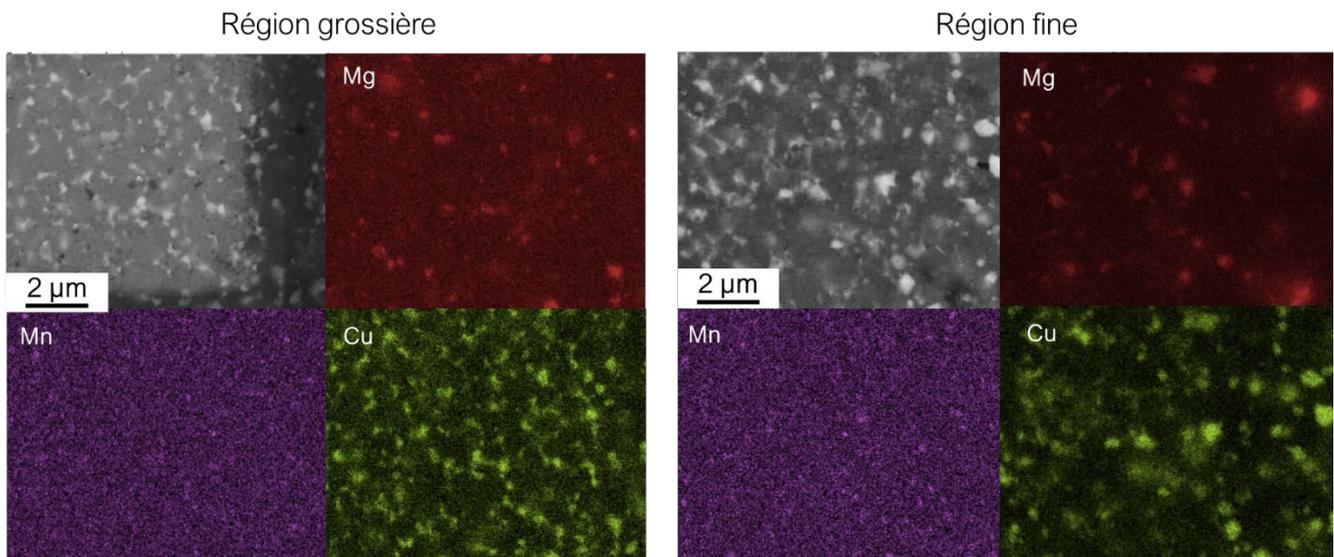


Figure IV-24 : Cartographie MEB-EDS montrant les distributions du Cu, Mg, Mn dans l'échantillon recuit à 380 °C pendant 4 h

Dans de nombreuses études [7] [22] [23] , il a été montré que les précipités secondaires  $Al_3(Zr, Ti)$  se formaient entre 300 et 400 °C. La concentration de Ti et de Zr dans la matrice d'aluminium observée dans la RG offre une grande force motrice pour la germination des précipités secondaires  $Al_3(Zr, Ti)$ . Nous avons réalisé une cartographie EDS au MEB avec le même grandissement que celui de la Figure IV-12 afin d'évaluer l'impact de ce recuit sur la microstructure à l'échelle microscopique. La Figure IV-24 montre que les zones inter-dendritiques riches en Cu dans les deux régions sont conservées à l'issue du vieillissement de 4 h à 380 °C.

Contrairement au traitement de mise en solution, des précipités riches en Mg sont clairement identifiables. Cela est en accord avec les compositions de la matrice mesurée par SAT pour les échantillons recuits décrites sur la Figure IV-25. La faible quantité de Mg présente à l'état brut de fabrication a été consommée pour former ces précipités à partir des phases précurseurs révélées au MET (Figure IV-6). De

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

plus, nous notons l'existence des précipités nanométriques de Mn qui correspondent probablement à ceux observés à l'état brut (Figure IV-6). Il est possible que les précipités de l'état brut aient grossi durant le recuit mais la résolution du MEB ne nous permet pas de confirmer cette hypothèse. Des analyses de MET doivent être réalisées pour cela. Il est important de constater la diminution de la teneur en Cu dans la matrice qui peut être attribué à l'accroissement des phases riches en Cu (Figure IV-25).

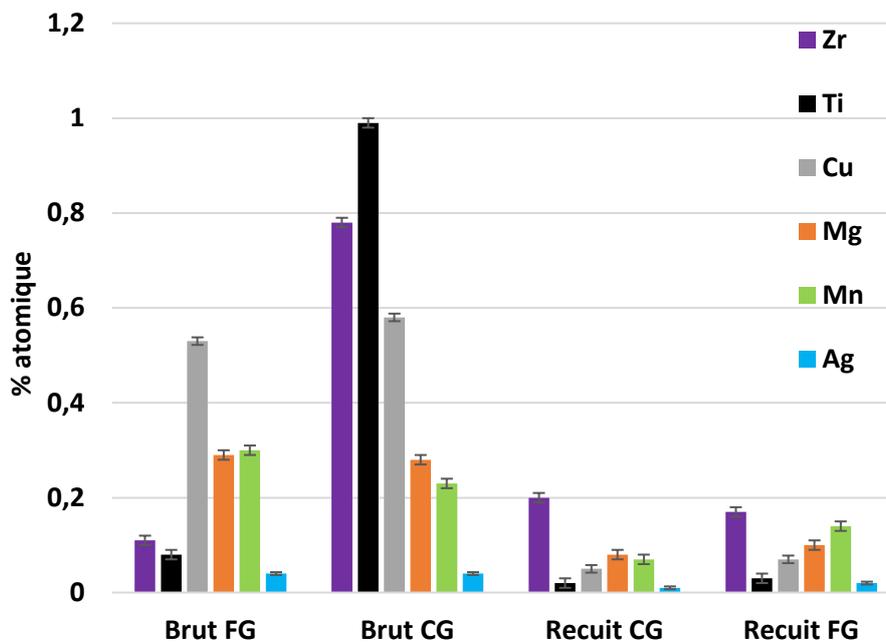


Figure IV-25 : Évolution de la quantité d'éléments d'alliages dans la solution solide d'aluminium durant le recuit (380°C/4h) comparé à l'échantillon brut

Cependant le traitement de recuit à 380 °C pendant 4 h a permis de former des précipités nanométriques riches en Zr. La reconstruction 3D d'un échantillon analysé en SAT (Figure IV-26) montre la haute densité de ces précipités dans le matériau recuit. À l'aide d'une iso concentration de 5%at en Zr, nous avons déterminé une quantité de 33 % at (à cœur) de Zr sur une moyenne de 70 précipités. Cette composition est proche de la stœchiométrie d'Al<sub>3</sub>Zr. Ces précipités ont un rayon moyen de 2,1 ± 0,6 nm, qui est inférieur à ceux mesurés après l'homogénéisation et après les revenus (Tableau IV-1). Contrairement à ce qui a été observé après la mise en solution, les atomes de Ti n'ont pas participé à la formation de ces précipités. D'après les travaux de Knipling et al [24], cette absence de Ti dans les précipités peut s'expliquer par la limite de solubilité élevée du Ti dans l'aluminium solide ou à la faible diffusivité du Ti dans l'aluminium par rapport au Zr. Néanmoins, la composition de la matrice mesurée par SAT met en évidence une consommation quasi totale du Ti pendant le recuit. À ce stade, il serait intéressant de suivre les différentes phases de précipitation tout au long du recuit pour comprendre l'évolution de la solution solide d'aluminium.

	<b>Limite d'élasticité Rp<sub>0,2</sub> (MPa)</b>	<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	<b>Allongement à la rupture (%)</b>
Brute de fabrication	444 ± 7	469 ± 4	10,5 ± 1,5
État T6	533 ± 6	539 ± 9	3,4 ± 0,2
Recuit	477 ± 4	477 ± 4	2,4 ± 0,1
État T6 <b>Traction à 250 °C</b>	279 ± 6	312 ± 2	7 ± 0,1
Recuit <b>Traction à 250 °C</b>	174 ± 4	261 ± 2	18,5 ± 1,5

*Tableau IV-2 : Récapitulatif des résultats mécaniques de l'alliage Al2139 AM*

Le traitement de recuit appauvrit fortement la matrice (Figure IV-25). Les analyses préliminaires sur les échantillons recuits à 380 °C pendant 4 h prouvent que la complexité de la microstructure nous oblige à réaliser plusieurs étapes de traitement thermique afin de tirer profit des éléments d'alliages pour la précipitation. Les résultats des tests de traction présentés dans le Tableau IV-2 montrent que la limite élastique et la résistance à traction sont inférieures d'environ 60 MPa pour les échantillons recuits par rapport à ceux à l'état T6. Cette différence peut s'expliquer par l'absence des précipités riches en Ag et des amas Cu-Mg qui sont précurseurs à la formation des précipités  $\theta$  (Al<sub>2</sub>Cu) et  $\Omega$  (AlCuMgAg). De plus, le manque de Ti dans les précipités Al<sub>3</sub>Zr peut induire une diminution de la résistance mécanique. Les travaux de Knipling et al [13] ont prouvé que l'ajout de Ti dans un alliage Al-Zr permet d'augmenter la dureté maximum obtenue au cours du vieillissement. Cette hypothèse est confirmée par les tractions réalisées à 250 °C qui dénote un écart de 100 MPa en limite élastique. De plus l'allongement à la rupture après recuit est deux fois supérieur à ceux après T6 pour les essais à 250 °C. Sachant que les précipités Al<sub>3</sub>Zr sont stables à cette température [13,14], cette différence peut être attribuée aux phases riches en Cu. Il serait intéressant de faire des analyses de MET sur les éprouvettes de traction pour observer le comportement des dislocations vis-à-vis des précipités.

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

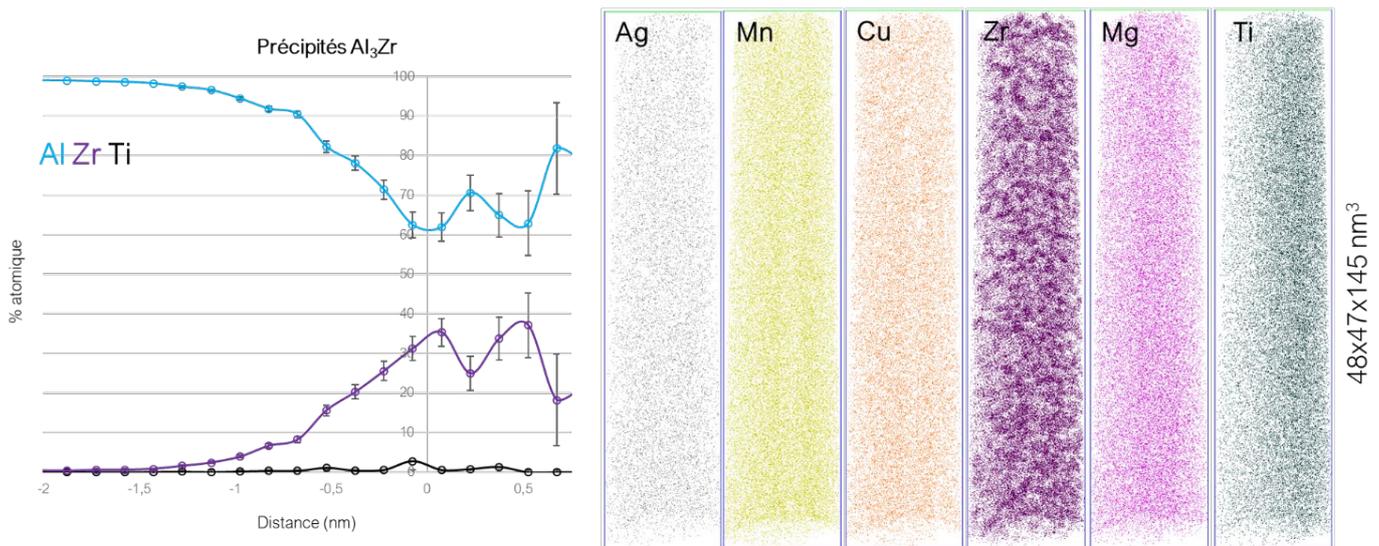


Figure IV-26 : Reconstruction 3D révélant la présence de précipités  $Al_3Zr$  avec le profil de concentration moyen à travers les précipités  $Al_3Zr$  après un recuit à 380 °C pendant 4 h

Afin d'adapter les traitements thermiques à la complexité géométrique des pièces fabriquées par fusion laser sur lit de poudre, il est primordial de comprendre les différentes cinétiques de précipitation associées. Nos analyses ont permis d'explorer les précipités mis en cause dans le durcissement mais aussi les limites des traitements de revenu sans mise en solution préalable. Pour aller plus loin, des études complémentaires doivent être réalisées pour suivre l'évolution du Ti en solution solide et observer son implication dans la formation des précipités  $Al_3Zr$ .

### 4. Discussion

Dans ce travail, nous avons réalisé une caractérisation multi-échelle d'un alliage AlCuMgMnAg modifié par l'addition de Ti et Zr. Dans le cadre de la conception d'un matériau dédié à la fabrication additive, certains aspects doivent être considérés pour avoir des pièces denses, mais aussi de très bonnes résistances mécaniques. Les éléments d'alliages tels que le Mn, Cu, Mg sont bien connus pour favoriser le durcissement par précipitation après un revenu. Des études récentes sur le système Al-Cu-Mg ont montré leur forte sensibilité à la fissuration à chaud durant la solidification [25,26]. De manière générale, les alliages corroyés à haute résistance mécanique sont difficilement mis en œuvre en LPBF. Pour concevoir ces alliages, il faut des composants capables de raffiner les grains et créer des précipités nanométriques pendant le vieillissement. Depuis des années, le Ti et le Zr sont connus pour former des particules  $Al_3X$  favorisant la germination hétérogène [27–29].

4.1-Conception d'une microstructure complexe (région fine et région grossière)

Jusqu'ici, l'origine de la formation d'une zone granulaire fine et d'une zone granulaire grossière n'a pas été discutée. Un fait marquant, que nous identifions comme l'origine de ces deux zones est le développement de particules  $Al_3(Zr,Ti)$  pendant la solidification. Les simulations Thermocalc corrélées aux images de la figure 1 montrent que celles-ci croissent dans la masse fondue dès le premier stade. Avant que l' $\alpha$ -Al ne commence à se solidifier, une grande population de nanoparticules primaires d' $Al_3(Zr,Ti)$  se forme in situ. Cette microstructure est directement liée aux variations de la vitesse de refroidissement et du gradient thermique. Du fait de la distribution gaussienne de l'apport de la chaleur, les plus faibles vitesses de solidification se trouvent au fond des bains de fusion, cela favorise la croissance des précipités cuboïdes  $Al_3(Zr, Ti)$  présents en grandes quantités dans la région fine (Fig 4).

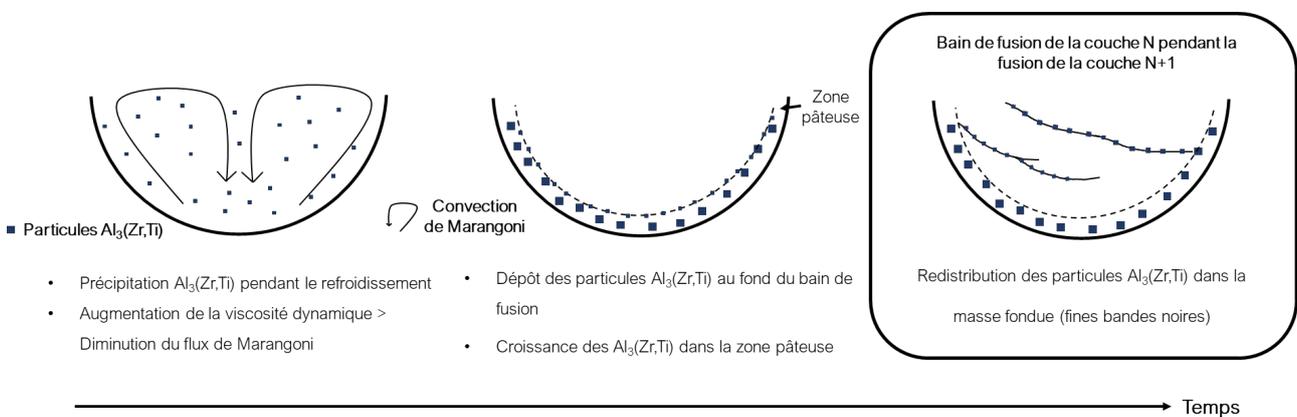


Figure IV-27: Schéma du mécanisme de formation des particules  $Al_3(Zr,Ti)$  au sein d'un bain de fusion

Durant la solidification, le ralentissement du flux de Marangoni causé par l'augmentation de la viscosité dynamique entraîne le dépôt des particules au sein du bain de fusion comme décrit les travaux de Zhang et al [30] sur un alliage AlMgScZr. Ils ont aussi introduit le rôle que pourraient jouer les débris d'oxydation pour la précipitation primaires d' $Al_3(Sc, Zr)$ .

Lors du balayage laser de la couche suivante, une redistribution des  $Al_3(Zr, Ti)$  déjà formés dans la couche précédente s'opère, les conduisant à se disperser dans la masse fondue. Les travaux de Griffiths et al. [3] ont montré que le rebalayage laser permet d'affiner la microstructure en supprimant les grains colonnaires par germination de précipités  $Al_3Zr$  dans la zone fondue. La convection de la matière semi-solide au cœur du bain de fusion peut alors servir de transporteur pour les précipités primaires déjà existants (Figure IV-26). Ce phénomène a été observé dans les travaux de Buttard et al. [31], qui ont déduit que cela se passait pendant la solidification de la couche N (couche fusionnée). De plus, les analyses de la solution

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

solide obtenues par SAT ont mis en évidence le piégeage en solution solide du Zr et du Ti dans la région grossière comparé à la région fine. Les températures très élevées au cœur du bain de fusion augmentent considérablement leurs solubilités. L'utilisation du procédé LPBF pour la mise en forme de ces alliages engendre une microstructure hétérogène à différentes échelles. L'une des particularités de cette méthode de fabrication est la vitesse de refroidissement qui atteint des valeurs comprises entre  $10^3$  et  $10^6$  K/s. Une condition qui influence grandement les mécanismes de solidification au sein du bain de fusion.

Dans l'alliage Al2139 AM étudié, la simulation Scheil-Gullivers présentée à la Figure IV-5 prédit la formation de particules  $Al_3(Zr,Ti)$  de type  $DO_{23}$  (structure d'équilibre tétragonale [32]). Or, nos analyses de MET ont révélé des précipités de forme cubique avec une structure  $L1_2$  montrant une forte cohérence avec la matrice d'aluminium. Cela est en accord avec les études de Knipling et al [28,32] qui précisent qu'une telle vitesse de refroidissement est suffisante pour former des précipités de type  $L1_2$  avec une structure cubique face centrée. Les précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) ont une grande capacité à agir comme agents de germination hétérogène pour les grains d'aluminium. Par conséquent, la cohérence matrice-précipités permet une diminution de la surfusion nécessaire pour la germination hétérogène conduisant à un raffinement de grain comme décrit dans les travaux de Turnbull et Vonnegut [33]. Des observations similaires ont été faites dans de nombreux systèmes étudiés en LPBF [2–5]. D'autant que les grains équiaxes ont une meilleure résistance aux contraintes thermiques et au retrait qui sont inhérents au procédé LPBF [34].

D'un point de vue chimique, l'hétérogénéité est expliquée par la hausse de la vitesse de refroidissement vers le haut du bain de fusion comme rapporté par [35]. En effet, ces conditions de solidification sont nécessaires pour empêcher la précipitation des  $Al_3$  (Zr, Ti) et faciliter la formation d'une solution solide sursaturée. Ainsi dans notre étude, nous avons mesuré une teneur en Zr et Ti dans la matrice (Figure IV-7) bien supérieure à leurs limites de solubilités dans l'Al comme décrit dans les travaux de Knipling et al [28]. La présence de ces précipités explique la formation de fins grains équiaxes dans la région fine. Néanmoins, leur absence dans la région grossière n'induit pas le développement de grains colonnaires comme cela a été rapporté dans de nombreuses études [2,6,7]. Dans la section suivante, nous discuterons des derniers éléments pouvant expliquer une telle efficacité de raffinement de grains.

### 4.2-Microstructure équiaxe

Les affineurs de grains tels que le Ti, Zr et Sc sont utilisés pour permettre la mise en forme des pièces par LPBF. Cependant, il reste beaucoup de questionnements sur les éléments mis en jeu pour obtenir des microstructures dénuées de grains colonnaires. De nombreuses investigations sur les alliages Al-Cu-Mg en LPBF prouvent la difficulté d'acquérir une microstructure en totalité équiaxe [36,37], [38], [5,39]. Dans notre

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

étude, les analyses d'EBSD de la Figure IV-3 ont révélé une structure affinée. Dans un premier temps, cet affinement peut être attribué à la température de plateau élevée qui diminue le gradient thermique [40]. Avec cette démarche, un 7075 modifié au Ti a pu être fabriqué avec une microstructure entièrement équiaxe [37]. D'autres auteurs ont préféré augmenter la teneur en Zr pour réaliser un affinage complet [41]. Dans cette optique, il est important de souligner que la vitesse de refroidissement nécessaire pour former une solution solide sursaturée augmente avec la teneur en Ti et Zr [6,42]. On peut s'interroger sur l'efficacité de l'association du Zr et du Ti qui a déjà été réalisée dans l'étude de Mair et al. [2]. Ces auteurs obtiennent une microstructure bimodale avec une distinction claire entre les grains colonnaires et les grains équiaxes. Dans nos travaux l'utilisation d'un plateau chauffé à 150 °C pourrait justifier la microstructure totalement équiaxe.

Certaines études [5,6,41] justifient cette efficacité de raffinement de grains par la forte restriction de croissance engendrée par le Ti dans les alliages. Toutefois, les récents travaux de Tan [43] ont rapporté que ce facteur n'est pas un indicateur approprié pour évaluer l'efficacité d'affinage des grains en LPBF à l'inverse des procédés de coulées conventionnels. Ils précisent qu'une concentration de soluté suffisante offrira un rejet de soluté plus important lors de la solidification provoquant une surfusion plus conséquente. Ainsi, l'ajout de soluté a une grande influence sur l'activation de noyaux hétérogènes dans les bains de fusion. Une concentration en soluté idéale accroît l'effet de raffinages des grains.

De surcroît, une étude de Jia et al. [14] a mis évidence la diminution de la solubilité du Zr dans l'aluminium fondu avec l'ajout de Cu pouvant entraîner une précipitation accrue d' $Al_3Zr - L_{12}$ . Ainsi, tous ces éléments réunis nous permettent d'avoir une microstructure totalement équiaxe pour l'alliage Al2139 modifié au Ti et Zr au contraire de ce qui a été vu dans les travaux d'Elambasseril [39] sur un Al2139-AlTiB. Il est important de noter que l'intégralité des particules  $Al_3$  (Zr, Ti) n'agit pas comme agent de germination (Figure IV-4 et Figure IV-6), ceux présents aux joints de grain sont peut-être poussés par l'interface solide/liquide pendant la solidification.

La complexité des nouveaux alliages d'aluminium pour la fabrication additive ne facilite pas la compréhension des différents mécanismes mis en jeu, mais les derniers travaux de Tan et al. [37,43] ont permis une grande avancée sur certaines notions. Dans la suite, nous discuterons des résultats sur l'effet des traitements thermiques sur la microstructure de l'Al2139 modifié au Ti et au Zr.

### 4.3-Effet des traitements thermiques

Dans ce matériau, le traitement thermique a été réalisé en plusieurs étapes afin d'obtenir la microstructure souhaitée et atteindre la résistance la plus élevée. La conception de la séquence de traitement

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

thermique est donc essentielle pour tirer profit de la précipitation à l'échelle micrométrique et nanométrique. Un schéma des modifications microstructurales associées est présenté à la Figure IV-28.

L'importante sursaturation en Zr et en Ti mesuré en SAT dans la région grossière fournira une force motrice de germination élevée pour la précipitation. En effet, la grande concentration de précipités secondaires  $L1_2\text{-Al}_3$  (Zr, Ti) dans la RG (Figure IV-14) est responsable des pics de dureté pendant la mise en solution à 490 et 525 °C. La quasi-totalité du Zr et du Ti a été consommée comme en témoigne la solution solide d'aluminium sur la Figure IV-13. Ces précipités n'ont pas été observés dans la RF en SAT. Cependant la forte diminution de la dureté observée à 490°C avant le pic de dureté peut être liée au grossissement des précipités  $\text{Al}_2\text{Cu}$  observés en MEB dès l'étape brute de fabrication. Ils sont connus pour vieillir vite à des températures supérieures à 250 °C [9]. De plus, la diminution de la dureté après le pic est une conséquence du grossissement des précipités secondaires  $L1_2\text{-Al}_3$  (Zr, Ti). Généralement ils sont connus pour empêcher la croissance des grains à des températures avoisinant les 300 °C [28,44]. Cependant, la présence de précipités en bâtonnets riches en Zr et en Ti (Figure IV-12) est souvent une preuve de la transformation de l'état  $L1_2$  métastable à  $\text{DO}_{23}$  stable. L'étude de Knippling et al. [13] a montré qu'une température de 450 °C est suffisante pour observer ce changement. De plus, des travaux sur un alliage AlMgZr (Addaloy) élaboré par LPBF ont démontré l'existence de précipités en forme de bâtonnets riches en Zr après un sur vieillissement de 60 h à 400 °C accompagnés par une chute importante de la dureté [7]. Ainsi pour minimiser l'effet néfaste de la croissance de ces phases, la mise en solution de 45 min à 490 °C a été choisie.

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

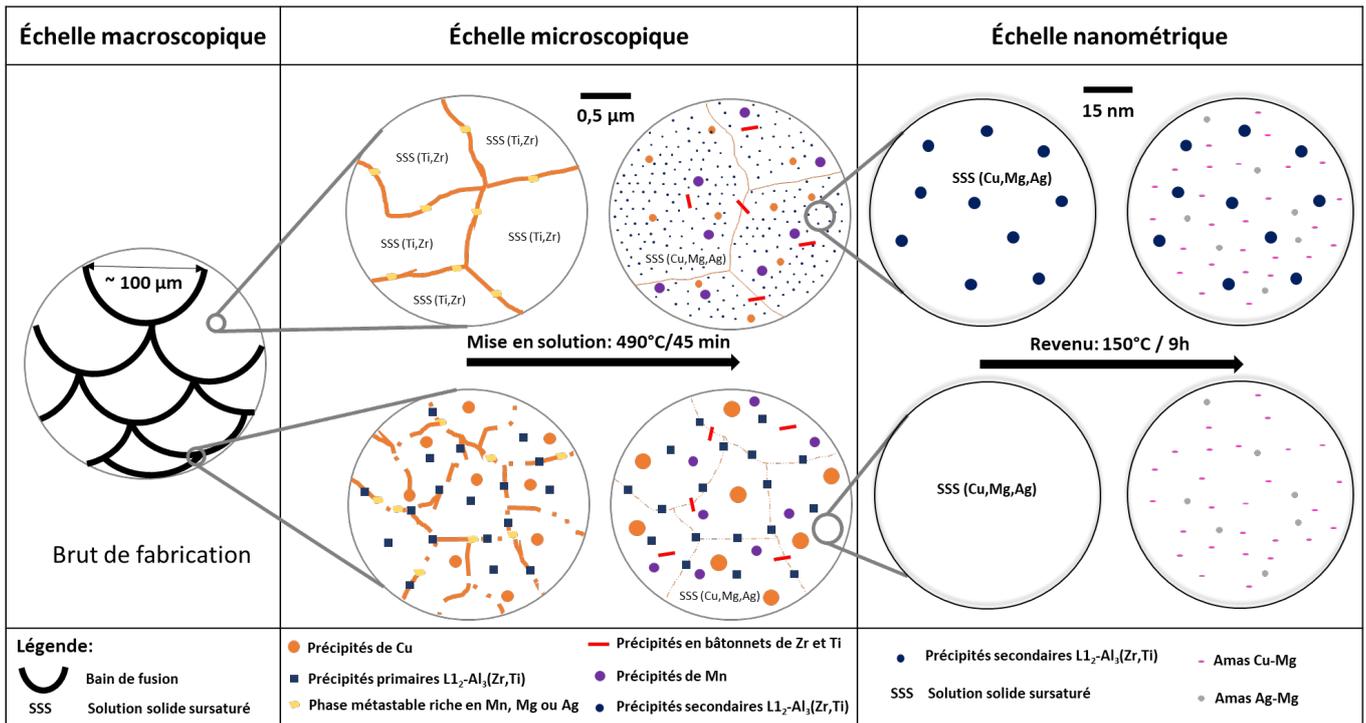


Figure IV-28: Représentation schématique des différents précipités se formant au cours du traitement thermique de type T6 à partir de l'état brut de fabrication de l'alliage Al2139 AM. Ces traitements agissent à l'échelle micrométrique et nanométrique.

L'alliage étudié se base sur un système AlCuMgAg bien connu dans les alliages corroyés pour sa bonne résistance mécanique à haute température [11,45]. Dans l'approche menée pour le choix des traitements thermiques, il est primordial de prendre en compte la dissolution du Cu et du Mg dans la matrice pour créer les précipités  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) et  $\Omega$  ( $\text{AlCuMgAg}$ ). Dans nos travaux, les analyses de la solution solide d'aluminium par SAT après le vieillissement à 490 °C pendant 45 min ont mis en évidence la double utilité de ce traitement thermique. Il permet de former les précipités secondaires  $\text{L}_{12} - \text{Al}_3$  (Zr, Ti), mais aussi de remettre du Cu et du Mg dans la matrice (Figure IV-14 et Figure IV-13). La dissolution de l'eutectique  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al}_2\text{Cu}$  aux JDG démontrée par les cartographies EDS de la figure 10 a beaucoup enrichi la solution solide en Cu et Mg. Bien que la température de 490°C est bien en dessous des 540°C pour dissoudre  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , la concentration de 2,5 % poids de Cu mesuré par SAT dans notre alliage après 45 minutes est proche des 3 % poids mesurés par Zamani et al. [46] après 1 h à 520 °C dans un alliage de fonderie. Ces auteurs ont démontré que le temps d'homogénéisation est uniquement influencé par la finesse de la microstructure.

Ainsi, nous aurions pu choisir une température plus élevée ou un temps plus long pour la mise en solution afin d'obtenir des teneurs en Cu de 4%pds comme rapporté Zamani [46], mais la complexité microstructurale de l'alliage ne le permet pas. Nous aurions perdu tous les bénéfiques microstructuraux des précipités  $\text{Al}_3$  (Zr, Ti). De plus, d'un point de vue industriel, cette étape du traitement thermique est plus

adaptée au traitement thermique présenté par Schuster et al. [8] qui est divisé en deux parties. Cependant à ce stade, l'approche microstructurale à l'échelle nanométrique est différente des alliages de coulés Al-Cu-Mg-Ag, les précipités  $Al_3$  (Zr, Ti) pourront jouer un rôle de perturbateur sur la précipitation des phases  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) et  $\Omega$  (AlCuMgAg) à basse température [47].

Après avoir défini, le temps et la température de mise en solution optimale, nous avons réalisé un revenu à 150 °C. Les différentes analyses de SAT ont révélé la présence d'une grande densité d'amas riches en Cu, Mg et Ag au pic de dureté. Nous avons identifié la présence d'amas Cu-Mg très pauvre en Ag et d'amas Mg-Ag très pauvre en Cu. Ces résultats sont cohérents avec les études de Bai et al. [21,48]. Néanmoins, la teneur en Cu dans les amas Mg-Ag est beaucoup plus faible dans nos travaux (Figure IV-25). De plus, Bai et al. ont prouvé l'importance des amas Mg-Ag dans leur matériau pour former des précipités  $\Omega$  [21]. Cela peut justifier la légère diminution du Mg par rapport au Cu dans la Figure IV-25. Les analyses de SAT ont permis de clairement reconnaître des amas riches en Ag (supérieur à 100 atomes) comme cela a été rapporté dans des alliages AlCuMgAg soudés [49,50]. Ils expliquent la présence de cette phase grâce à la formation de particules Ag par une solidification hors équilibre comme nous l'avons observé par MET à la Figure IV-4.. Ainsi, l'apparition des précipités riches en Ag pendant le revenu à 150 °C pourrait être la conséquence d'un enrichissement local en atomes d'Ag dû principalement au manque de solutés (Mg et Cu) dans la matrice pour développer les phases  $\theta$  et  $\Omega$  [49]. Cependant, Gable et al. [51] ont déterminé qu'une concentration de Mg supérieur à 0,3 % poids est suffisante pour le contrôle d'une précipitation dense de  $\Omega$ . Dans ce cas, d'après nos résultats, nous avons envisagé deux hypothèses sur le comportement des amas identifiés :

- Les amas Cu-Mg serviront de précurseurs pour la formation des précipités  $S_{Al_2CuMg}$  ou la formation des précipités  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ). Il y a une possibilité qu'ils se transforment en amas Mg-Ag-Cu selon Li et al [52].
- Les amas Mg-Ag vont favoriser la croissance en précipités  $\Omega$  (AlCuMgAg) comme montré par les travaux suivant [53–55].

La précipitation dense des phases  $\Omega$  et  $\theta$  au pic de dureté n'a pas été observé dans notre alliage. L'interaction des précipités  $Al_3$ (Zr,Ti) avec les amas Mg-Ag et Cu-Mg ralentit probablement la cinétique de croissance comme estimé à l'aide de simulation en champ de phase dans l'étude de Makineni et al [17]. De plus, une quantité insuffisante de Cu (voir Figure IV-13) en solution solide ne permet pas la formation d'une grande quantité de précipités  $\Omega$  et  $\theta$  [56].

## 5. Conclusions

Les modifications apportées à l'alliage Al2139 issu de fonderie ont permis de résoudre les problèmes de fissuration en fusion laser sur lit de poudre. L'ajout de Ti et de Zr entraîne le raffinement des grains in situ au cours du procédé LPBF, ce qui réduit fortement la fissuration et favorise l'augmentation de la résistance mécanique comparée aux méthodes conventionnelles. L'étude multi-échelle a révélé une microstructure bimodale ultrafine créée par une solidification en deux étapes. Les phénomènes inhérents au procédé LPBF ont induit la formation de phases métastables. Une grande densité de précipités primaires  $Al_3$  (Zr, Ti) cohérents avec la matrice a été observé dans la région fine. Ces particules agissent comme de puissants noyaux privilégiant la germination hétérogène des grains d'aluminium lors de la solidification. De plus, les fortes vitesses de refroidissement ont permis d'obtenir une solution solide sursaturée en Zr et en Ti dans la RG.

L'hétérogénéité de la microstructure à différentes échelles complexifie la mise en place de traitements thermiques adaptés à ce matériau. Le traitement d'homogénéisation entraîne dans un premier temps la formation de précipités micrométriques (dispersoïdes de Mn et phases riches en Cu) et une grande densité de phases nanométriques secondaires  $L_{12}-Al_3$  (Zr, Ti) dans la région grossière à partir de la solution solide sursaturée. Ce traitement a joué un double rôle puisqu'il a aussi engendré l'enrichissement de la matrice en Cu, Mg et Ag grâce à la dissolution des phases présentes aux joints de grains. Le grossissement des porosités et des précipités secondaires  $Al_3$  (Zr, Ti) durant le vieillissement à 490 °C réduit fortement le choix des températures et des temps d'homogénéisation. Il faut trouver un compromis entre le renforcement par précipitation d' $Al_3$  (Zr, Ti) et la dissolution maximale des éléments (Cu, Mg, Ag) impliqués dans la précipitation pendant le revenu à 150°C.

L'analyse de la microstructure au pic de dureté à 150 °C a mis en évidence deux classes, des petits amas avec un ratio Cu/Mg proche 1 et des gros amas avec une forte teneur en Ag. Ces amas ont été identifiés comme les potentiels précurseurs pour la formation des précipités  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) et  $\Omega$  (AlCuMgAg). Les résultats préliminaires montrent un impact du procédé LPBF sur la cinétique de précipitation de l'alliage AlCuMgAg défini pour les méthodes conventionnelles. De plus, la haute densité de précipités secondaires  $L_{12}-Al_3$ (Zr,Ti) semble retarder la formation des phases riches en Cu et Mg par rapport aux mêmes alliages non adaptés au procédé LPBF. Tout cela contribue à la haute limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  (533 MPa) et résistance à la traction  $R_m$  (539 MPa) à l'état T6.

D'un point de vue industriel, le traitement thermique de type T6 à 150°C permet d'avoir un meilleur contrôle du durcissement pour les grosses pièces avec une inertie thermique importante. Une exposition

## Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

prolongée à 150°C pourrait favoriser la transition amas - précipités  $\theta$ (Al<sub>2</sub>Cu) et  $\Omega$  (AlCuMgAg). A l'opposé, une exposition à des températures supérieures à 250°C entraînera probablement un grossissement des précipités nanométriques et micrométriques riches en Cu, ainsi qu'une forte diminution de la résistance mécanique. La forte stabilité thermique des précipités secondaires L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr permet cependant de garder un niveau durcissement tel que souhaité dans les différents secteurs d'applications.

La complexité des microstructures et des phénomènes inhérents au procédé LPBF nous amène aujourd'hui à avoir une approche différente pour l'étude et le choix des traitements thermiques. Dans nos travaux, les analyses préliminaires sur le revenu sans mise en solution n'ont pas été concluantes. Pour avoir une idée plus précise des mécanismes en jeu, il est important de comprendre l'implication du Ti dans la précipitation pour des recuits entre 300 et 400 °C.

## 6. Bibliographie

- [1] J.H. Martin, B.D. Yahata, J.M. Hundley, J.A. Mayer, T.A. Schaedler, T.M. Pollock, 3D printing of high-strength aluminium alloys, *Nature*. 549 (2017) 365–369. <https://doi.org/10.1038/nature23894>.
- [2] P. Mair, I. Letofsky-Papst, G. Leichtfried, Microstructural features and mechanical properties of a novel Ti- and Zr-modified Al-Mn alloy processed by laser powder bed fusion, *J. Alloys Compd.* 897 (2022) 163156. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163156>.
- [3] S. Griffiths, M.D. Rossell, J. Croteau, N.Q. Vo, D.C. Dunand, C. Leinenbach, Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al-Mg-Zr alloy, *Mater. Charact.* 143 (2018) 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.033>.
- [4] Q. Tan, J. Zhang, Q. Sun, Z. Fan, G. Li, Y. Yin, Y. Liu, M.-X. Zhang, Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles, *Acta Mater.* 196 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.026>.
- [5] J. Zhang, J. Gao, B. Song, L. Zhang, C. Han, C. Cai, K. Zhou, Y. Shi, A novel crack-free Ti-modified Al-Cu-Mg alloy designed for selective laser melting, *Addit. Manuf.* 38 (2021) 101829. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101829>.
- [6] M. Roscher, S. Balachandran, D. Mayweg, E. Jägler, Development of Al-Ti-based alloys for laser powder bed fusion, *Addit. Manuf.* 47 (2021) 102315. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102315>.
- [7] J.R. Croteau, S. Griffiths, M.D. Rossell, C. Leinenbach, C. Kenel, V. Jansen, D.N. Seidman, D.C. Dunand, N.Q. Vo, Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting, *Acta Mater.* 153 (2018) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.053>.
- [8] M. Schuster, A. De Luca, A. Mathur, E. Hosseini, C. Leinenbach, Precipitation in a 2xxx series Al-Cu-Mg-Zr alloy fabricated by laser powder bed fusion, *Mater. Des.* 211 (2021) 110131. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110131>.
- [9] Y. Shi, K. Yang, S.K. Kairy, F. Palm, X. Wu, P.A. Rometsch, Effect of platform temperature on the porosity, microstructure and mechanical properties of an Al-Mg-Sc-Zr alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A.* 732 (2018) 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.049>.
- [10] X. Zhou, Z. Liu, S. Bai, M. Liu, P. Ying, The influence of various Ag additions on the nucleation and thermal stability of  $\Omega$  phase in Al-Cu-Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 564 (2013) 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.081>.
- [11] S. Bai, X. Zhou, Z. Liu, P. Xia, M. Liu, S. Zeng, Effects of Ag variations on the microstructures and mechanical properties of Al-Cu-Mg alloys at elevated temperatures, *Mater. Sci. Eng. A.* 611 (2014) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.065>.
- [12] S. Bai, P. Ying, Z. Liu, J. Wang, J. Li, Quantitative transmission electron microscopy and atom probe tomography study of Ag-dependent precipitation of  $\Omega$  phase in Al-Cu-Mg alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 687 (2017) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.045>.

- [13] K. KNIPLING, Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during aging at 450–600°C, *Acta Mater.* 56 (2008) 1182–1195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.011>.
- [14] Z.H. Jia, J.P. Couzinie, N. Cherdoudi, I. Guillot, L. Arnberg, P. Asholt, S. Brusethaug, B. Barlas, D. Massinon, Precipitation behaviour of Al<sub>3</sub>Zr precipitate in Al-Cu-Zr and Al-Cu-Zr-Ti-V alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 22 (2012) 1860–1865. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61398-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61398-8).
- [15] W. Lefebvre-Ulrikson, F. Vurpillot, S. Xavier, *Three-Dimensional Reconstruction in Atom Probe Tomography: Basics and Advanced Approaches*, Elsevier Inc., 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804647-0.00007-3>.
- [16] E.A. Marquis, J.M. Hyde, Applications of atom-probe tomography to the characterisation of solute behaviours, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 69 (2010) 37–62. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2010.05.001>.
- [17] S. Kumar Makineni, S. Sugathan, S. Meher, R. Banerjee, S. Bhattacharya, S. Kumar, K. Chattopadhyay, Enhancing elevated temperature strength of copper containing aluminium alloys by forming L12 Al<sub>3</sub>Zr precipitates and nucleating  $\theta''$  precipitates on them, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11154. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11540-2>.
- [18] D. Laughlin, K. Hono, *Physical Metallurgy of Light Alloys*, Elsevier, 2014.
- [19] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 (2007) 2552–2563. <https://doi.org/10.1007/S11661-007-9283-6/FIGURES/8>.
- [20] Q. Xiao, H. Liu, D. Yi, D. Yin, Y. Chen, Y. Zhang, B. Wang, Effect of Cu content on precipitation and age-hardening behavior in Al-Mg-Si-xCu alloys, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1005–1013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.221>.
- [21] S. Bai, Z. Liu, X. Zhou, P. Xia, S. Zeng, Mg-controlled formation of Mg-Ag co-clusters in initial aged Al-Cu-Mg-Ag alloys, *J. Alloys Compd.* 602 (2014) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.008>.
- [22] A.B. Spierings, K. Dawson, P. Dumitraschkewitz, S. Pogatscher, K. Wegener, Microstructure characterization of SLM-processed Al-Mg-Sc-Zr alloy in the heat treated and HIPed condition, *Addit. Manuf.* 20 (2018) 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.011>.
- [23] C.N. Kuo, P.C. Peng, D.H. Liu, C.Y. Chao, Microstructure Evolution and Mechanical Property Response of 3D-Printed Scalmalloy with Different Heat-Treatment Times at 325 °C, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 555. <https://doi.org/10.3390/met11040555>.
- [24] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Atom Probe Tomographic Studies of Precipitation in Al-0.1Zr-0.1Ti (at.%) Alloys, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 503–516. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070882>.
- [25] H. Zhang, H. Zhu, T. Qi, Z. Hu, X. Zeng, Selective laser melting of high strength Al–Cu–Mg alloys: Processing, microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 656 (2016) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.101>.

- [26] B. Ahuja, M. Karg, K.Y. Nagulin, M. Schmidt, Fabrication and Characterization of High Strength Al-Cu Alloys Processed Using Laser Beam Melting in Metal Powder Bed, *Phys. Procedia*. 56 (2014) 135–146. <https://doi.org/10.1016/J.PHPRO.2014.08.156>.
- [27] A.L. Greer, A.M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans, D.J. Bristow, Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al-Ti-B, *Acta Mater.* 48 (2000) 2823–2835. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00094-X).
- [28] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Nucleation and precipitation strengthening in dilute Al-Ti and Al-Zr alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 38 (2007) 2552–2563. <https://doi.org/10.1007/S11661-007-9283-6/FIGURES/8>.
- [29] F. Wang, D. Qiu, Z.-L. Liu, J.A. Taylor, M.A. Easton, M.-X. Zhang, The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium, *Acta Mater.* 61 (2013) 5636–5645. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.05.044>.
- [30] H. Zhang, D. Gu, J. Yang, D. Dai, T. Zhao, C. Hong, A. Gasser, R. Poprawe, Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties, *Addit. Manuf.* 23 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.07.002>.
- [31] M. Buttard, B. Chehab, R. Shahani, F. Robaut, G. Renou, C. Tassin, E. Rauch, P. Donnadieu, A. Deschamps, J.-J. Blandin, G. Martin, Multi-scale microstructural investigation of a new Al-Mn-Ni-Cu-Zr aluminium alloy processed by laser powder bed fusion, *Materialia*. 18 (2021) 101160. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101160>.
- [32] K.E. Knipling, D.C. Dunand, D.N. Seidman, Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys - A review, *Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech.* 97 (2006) 246–265. <https://doi.org/10.3139/146.101249>.
- [33] D. Turnbull, B. Vonnegut, Nucleation Catalysis., *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1292–1298. <https://doi.org/10.1021/ie50510a031>.
- [34] T. Böllinghaus, H. Herold, C.E. Cross, J.C. Lippold, Hot cracking phenomena in welds II, *Hot Crack. Phenom. Welds II*. (2008) 1–467. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78628-3>.
- [35] W. Kurz, R. Trivedi, Rapid solidification processing and microstructure formation, *Mater. Sci. Eng. A*. 179–180 (1994) 46–51. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90162-7).
- [36] P. Mair, J. Braun, L. Kaserer, L. March, D. Schimbäck, I. Letofsky-Papst, G. Leichtfried, Unique microstructure evolution of a novel Ti-modified Al-Cu alloy processed using laser powder bed fusion, *Mater. Today Commun.* 31 (2022) 103353. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103353>.
- [37] Q. Tan, Z. Fan, X. Tang, Y. Yin, G. Li, D. Huang, J. Zhang, Y. Liu, F. Wang, T. Wu, X. Yang, H. Huang, Q. Zhu, M.X. Zhang, A novel strategy to additively manufacture 7075 aluminium alloy with selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A*. 821 (2021) 141638. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141638>.
- [38] Y. Wang, X. Lin, N. Kang, Z. Wang, Q. Wang, Y. Liu, W. Huang, Laser powder bed fusion of Zr-modified Al-Cu-Mg alloy: Crack-inhibiting, grain refinement, and mechanical properties, *Mater.*

- Sci. Eng. A. (2022) 142618. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142618>.
- [39] J. Elambasseril, M.J. Benoit, S. Zhu, M.A. Easton, E. Lui, C.A. Brice, M. Qian, M. Brandt, Effect of process parameters and grain refinement on hot tearing susceptibility of high strength aluminum alloy 2139 in laser powder bed fusion, *Prog. Addit. Manuf.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00259-2>.
- [40] K. V. Yang, Y. Shi, F. Palm, X. Wu, P. Rometsch, Columnar to equiaxed transition in Al-Mg(-Sc)-Zr alloys produced by selective laser melting, *Scr. Mater.* 145 (2018) 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.021>.
- [41] G. Li, E. Brodu, J. Soete, H. Wei, T. Liu, T. Yang, W. Liao, K. Vanmeensel, Exploiting the rapid solidification potential of laser powder bed fusion in high strength and crack-free Al-Cu-Mg-Mn-Zr alloys, *Addit. Manuf.* 47 (2021) 102210. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102210>.
- [42] S. Hori, S. Saji, A. Takehara, Metastable phase and grain refinement in rapidly solidified Al-Zr alloys, *Keikinzoku/Journal Japan Inst. Light Met.* 31 (1981) 793–797. <https://doi.org/10.2464/JILM.31.793>.
- [43] Q. Tan, Y. Yin, A. Prasad, G. Li, Q. Zhu, D.H. StJohn, M.X. Zhang, Demonstrating the roles of solute and nucleant in grain refinement of additively manufactured aluminium alloys, *Addit. Manuf.* 49 (2022) 102516. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.102516>.
- [44] C.N. Kuo, P.C. Peng, D.H. Liu, C.Y. Chao, Microstructure evolution and mechanical property response of 3d-printed scalmalloy with different heat-treatment times at 325°C, *Metals (Basel)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/met11040555>.
- [45] X.Y. Liu, Q.L. Pan, L.Y. Zheng, Q.R. Fu, F. Gao, M.X. Li, Y.M. Bai, Effect of aging temper on the thermal stability of Al-Cu-Mg-Ag heat-resistant alloy, *Mater. Des.* 46 (2013) 360–365. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.10.039>.
- [46] M. Zamani, S. Toschi, A. Morri, L. Ceschini, S. Seifeddine, Optimisation of heat treatment of Al-Cu-(Mg-Ag) cast alloys, *J. Therm. Anal. Calorim.* 139 (2020) 3427–3440. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08702-x>.
- [47] Q. Xiao, H. Liu, D. Yi, D. Yin, Y. Chen, Y. Zhang, B. Wang, Effect of Cu content on precipitation and age-hardening behavior in Al-Mg-Si-xCu alloys, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 1005–1013. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.10.221>.
- [48] S. Bai, Z. Liu, P. Ying, J. Wang, A. Wang, Quantitative study of the solute clustering and precipitation in a pre-stretched Al-Cu-Mg-Ag alloy, *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 1288–1296. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.258>.
- [49] J. Wang, Z. Liu, S. Bai, J. Cao, J. Zhao, L. Luo, J. Li, Microstructure evolution and mechanical properties of the electron-beam welded joints of cast Al-Cu-Mg-Ag alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 801 (2021) 140363. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.140363>.
- [50] M. Gazizov, R. Kaibyshev, Effect of pre-straining on the aging behavior and mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 625 (2015) 119–130. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.11.094>.

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

- [51] B.M. Gable, G.J. Shiflet, J.A. Starke, Alloy development for the enhanced stability of  $\Omega$  precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 2006 374. 37 (2006) 1091–1105. <https://doi.org/10.1007/S11661-006-1079-6>.
- [52] J. Li, Z. An, F.S. Hage, H. Wang, P. Xie, S. Jin, Q.M. Ramasse, G. Sha, Solute clustering and precipitation in an Al–Cu–Mg–Ag–Si model alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 760 (2019) 366–376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.06.021>.
- [53] S.P. Ringer, T. Sakurai, I.J. Polmear, Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys, *Acta Mater.* 45 (1997) 3731–3744. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00039-6).
- [54] M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys, *Acta Mater.* 47 (1999) 1537–1548. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00033-6).
- [55] L. Reich, M. Murayama, K. Hono, Evolution of  $\Omega$  phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy -a three-dimensional atom probe study, *Acta Mater.* 46 (1998) 6053–6062. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00280-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00280-8).
- [56] S.L. Lee, C.T. Wu, Y. De Chen, Effects of Minor Sc and Zr on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-4.6Cu-0.3Mg-0.6Ag Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 1165–1172. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1364-2>.

Effet du procédé LPBF et des traitements thermiques sur un alliage Al-Cu-Mg-Mn-Ag modifié au Ti et Zr : une approche multi-échelle

# Chapitre V.

## Conclusions générales et perspectives

---

Cette thèse a eu pour objectif d'améliorer les connaissances sur deux alliages d'aluminium exploités en fusion laser sur lit de poudre par la société MMB VOLUM-e. L'étude multi-échelle des microstructures issues des alliages AlSiMg et Al2139 AM est une étape importante pour comprendre les mécanismes de formation des phases par rapport à ce qui est observé avec les méthodes d'élaboration conventionnelles. L'emploi de ces alliages pour fabriquer des pièces critiques dans l'aérospatial ou l'aéronautique nous oblige à maîtriser les caractéristiques microstructurales aux différents stades de la chaîne de production. En service, ces pièces subiront des contraintes thermiques et mécaniques qui seront susceptibles de faire évoluer leur état microstructural, d'où l'intérêt de mieux connaître et mieux concevoir les microstructures de départ pour anticiper ces phénomènes. Pour répondre à ces problématiques, les travaux étaient axés sur deux sujets :

- Comprendre en quoi le procédé LPBF impactent tant les microstructures résultantes des traitements thermiques standards associés aux alliages AlSiMg ;
- Comprendre les mécanismes qui facilitent la mise en œuvre d'un alliage d'aluminium Al2139 à haute résistance mécanique modifié issu de fonderie par LPBF ainsi que les traitements thermiques de durcissement adaptés aux microstructures recherchées.

Afin d'identifier l'effet du procédé LPBF sur les microstructures, nous avons utilisé une approche multi-échelle en nous appuyant principalement sur des techniques d'analyse avancées qui donnent des informations à l'échelle nanométrique voir même à l'échelle atomique. Le chapitre 1 a montré que les microstructures des AlSiMg sont très connues et maîtrisées en LPBF. Il a permis également d'expliquer l'inadéquation de certains traitement thermique standard. A contrario, les alliages d'aluminium à haute résistance mécanique comme l'Al2139 font l'objet de plus en plus d'études grâce à l'utilisation de l'effet raffineur de grain des éléments germinateurs introduits dans les compositions de poudres. Même si plusieurs associations d'éléments germinateurs (Zr, Zr-Sc, Ti-Sc) ont été essayées, nous avons constaté qu'il y a peu d'informations sur l'impact d'un système Zr-Ti dans les alliages AlCuMg.

En se basant sur les microstructures brutes de fabrication, nos travaux ont consisté à lier les cinétiques de durcissement avec les cinétiques de précipitations pour les traitements thermiques de type T5

## Conclusions générales et perspectives

et T6. Le rôle des solutés a été éclairci par un suivi de la composition de la solution solide à différents états thermiques (sous-vieilli, pic de dureté, sur-vieilli). Pour valider les microstructures optimisées après traitement thermique, des essais de tractions ont été réalisés.

Afin de synthétiser les résultats obtenus, je vais comparer la nouvelle approche de conception d'alliages avec les alliages AlSiMg de fonderie pour montrer l'importance des changements de compositions des matériaux élaborés par LPBF.

Dans un premier temps, l'impact du procédé LPBF sur les microstructures à très fine échelle a été observé. Le refroidissement extrêmement rapide en LPBF a induit une grande sursaturation de Si dans la matrice et favorisé la formation de phases métastables dans les alliages étudiés. À tel point, qu'a pu être révélé l'existence d'une zone eutectique amorphe non prédite par le diagramme de phase dans l'alliage AlSi10Mg. Dans ces zones eutectiques, les analyses de MET ont mis à jour la présence de nanocristaux de Si ainsi qu'une déformation locale à l'interface avec les grains d'aluminium. La caractérisation par SAT a mis en évidence l'existence d'amas de Si et de Mg-Si avec une composition hors équilibre de type  $Mg_2Si$  dans la région eutectique. La composition de la matrice a montré une sursaturation. Toutes ces caractéristiques microstructurales ont fourni au matériau une résistance mécanique supérieure à celle observée avec les procédés conventionnels.

À l'inverse des alliages AlSi, les alliages d'aluminium 2xxx sont connus pour être non soudables. L'introduction d'éléments germinateurs (Zr et Ti) dans la composition des poudres a résolu les problèmes de fissuration par raffinement de grains in situ au cours du procédé LPBF. Les gradients de vitesses de solidification au cœur d'un bain de fusion créent une microstructure bimodale composée de deux régions (fine et grossière) se différenciant par leur taille de grain, leur composition et les précipités présents. Les fortes vitesses de refroidissement ont permis d'une part la formation de précipités primaires  $Al_3(Zr,Ti)$  de type  $L1_2$  cohérents avec la matrice d'aluminium dans la région fine; et, d'autre part, d'obtenir une solution solide sursaturée en Zr et Ti dans la région fine. Ces particules agissent comme des sites de germination pour la formation de grains d'aluminium équiaxes.

L'augmentation des teneurs en solution solide des éléments d'alliages grâce au procédé LPBF est l'un des principaux critères qui oblige la restructuration des traitements thermiques pour ces alliages d'aluminium. Cette sursaturation fournit en effet une grande force motrice de précipitation, dont l'amplitude agit sur les cinétiques de décomposition ainsi que sur les structures de précipitation.

Dans un deuxième temps, afin d'adapter les traitements thermiques aux microstructures complexes de LPBF, nous avons suivi l'évolution de la dureté pour des vieillissements de type T6 et T5.

## Conclusions générales et perspectives

Pour l'alliage AlSi7Mg0,6, nous avons montré que le traitement thermique T6 standard n'est pas du tout adapté. La mise en solution à très haute température entraîne un grossissement important de la microstructure en seulement 10 min à 525°C. D'un point de vue homogénéisation de la solution solide, cela permet une augmentation de la teneur en Mg mais entraîne une diminution de la teneur en Si. Malgré tout, les résultats de SAT ont prouvé que les précipités  $\beta''$  sont responsables du durcissement de l'état trempé au pic de dureté T6. La matrice étant appauvrie en Si, c'est le Mg qui dirige la précipitation. Contrairement au T6, l'application du revenu à 150°C directement après la fabrication offre un meilleur contrôle des précipités de Si diamant qui restent de taille nanométrique. Une précipitation dense des  $\beta''$  a aussi été observée au pic de dureté. Cette combinaison confère une meilleure résistance aux pièces traitées uniquement à 150°C.

Pour l'alliage Al2139 AM, il s'est avéré que le traitement thermique T6 standard est le plus adapté. Néanmoins, l'ajout de Zr et de Ti nous oblige à ajuster les temps et les températures selon les propriétés mécaniques souhaitées. Nous avons observé deux séquences de précipitation bien distinctes. Les précipités secondaires  $L_{12}$  -  $Al_3(Zr,Ti)$  favorisent une bonne résistance mécanique à chaud tandis que les amas Cu-Mg et Mg-Ag permettent d'avoir une bonne résistance à froid. Dans cette optique, la température et le temps de mise en solution ont été diminués pour réduire le grossissement des phases riches en Zr et Ti tout en conservant une légère homogénéisation de la solution solide. Avec une résistance à la rupture et une limite élastique supérieure à 500 MPa, cet alliage se positionne clairement comme un candidat pour des applications critiques dans l'aéronautique ou l'aérospatial.

D'un point de vue industriel, l'investigation des phénomènes de précipitation dans ces alliages a permis d'une part de renforcer les connaissances sur les évolutions microstructurales en réponse à des traitements thermiques et d'autre part de décrire pourquoi l'alliage Al2139 AM présente un si fort intérêt en fusion laser sur lit de poudre. Dans un processus de qualification et de renforcement de la qualité de la chaîne de production pour le nouvel alliage, l'étude a montré qu'il faut être très vigilant sur les temps de mise en solution. À haute température, la densité des pièces peut être dégradée à cause du grossissement des porosités. Le contrôle des microstructures est une étape importante pour une montée en maturité des alliages d'aluminium en LPBF. De plus, la flexibilité des microstructures selon les cahiers des charges est un atout pour une utilisation plus large.

À travers ces travaux un premier palier a été passé concernant la compréhension des cinétiques de précipitation dans les systèmes d'intérêt au cours du traitement thermique T6. Néanmoins, l'état de stabilité thermodynamique du système n'a pas été observé à 150°C. Il serait intéressant de réaliser des analyses SAT et MET à l'état sous-vieilli pour voir si on obtient l'état d'équilibre et si les précipités  $Al_3(Zr,Ti)$  influencent bien la formation des précipités  $\theta(Al_2Cu)$  et  $\Omega(AlCuMgAg)$ . De plus, ce matériau sera confronté à des

## Conclusions générales et perspectives

températures proches de 200°C en service, l'analyse de la microstructure après un long vieillissement à 200°C pourrait confirmer ou non la stabilité des structures de précipitation nanométriques.

Un des défis majeurs dans la chaîne de production est la suppression de l'étape de mise en solution qui peut causer la distorsion des pièces pendant la trempe. Dans ces travaux, nous n'avons pas assez étudié en détail le traitement de recuit pour l'alliage Al2139. Les travaux préliminaires ont clairement montré l'absence d'une précipitation du Cu, Mg ou de l'Ag et du Ti dans les précipités Al<sub>3</sub>Zr. Il sera nécessaire de réaliser une observation approfondie en SAT de l'effet du recuit entre 300°C et 400°C avec l'appui des essais de dureté.

La compréhension fine des phénomènes associés au procédé LPBF est un atout important pour le développement et la qualification des nouveaux matériaux. En comprenant le comportement des solutés, nous aurons plus d'éléments pour dimensionner les propriétés et les performances de ses alliages d'aluminium d'intérêt stratégique pour l'industrie.

**Titre** : Relation microstructure-propriétés mécaniques-procédés dans des pièces en alliages à base d'aluminium élaborées par fabrication additive

**Mots-clés** : fusion laser sur lit de poudre, LPBF, aluminium, précipitation, sonde atomique tomographique, fabrication additive

**Résumé** :

La fusion laser sur lit de poudre (LPBF) est un procédé utilisé en fabrication additive qui permet la mise en forme d'une large variété de pièces complexes notamment pour les secteurs de l'aéronautique et l'aérospatial. Le système Al-Si est la famille d'alliages d'aluminium la plus communément utilisée pour la fabrication de pièces élaborées par LPBF. Ces alliages sont bien connus pour leur bonne coulabilité, leur haute conductivité thermique ainsi que pour leur bonne résistance à la corrosion. Cependant, les fortes vitesses de refroidissement inhérentes au procédé LPBF génèrent des microstructures ultrafines et des phases hors-équilibre avec une sursaturation en Si dans la matrice d'Al bien en-dessus de la limite de solubilité attendue dans les systèmes Al-Si.

Afin de tirer profit des fortes vitesses de refroidissement et des gradients thermiques, de nouveaux alliages d'aluminium ont été développés ou modifiés spécialement pour le procédé LPBF. Ces matériaux réputés non soudables ont pu être mis en forme par fabrication additive grâce à l'introduction d'éléments germinateurs tels que le zirconium et le titane afin de limiter les phénomènes de fissuration à chaud.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact du procédé de fusion laser sur lit de poudre et des traitements thermiques sur la formation de précipités et la composition des phases induites par le refroidissement rapide dans ces alliages d'aluminium. Dans ce contexte, le comportement des atomes de Si et Mg a été analysé pour les alliages Al-Si ainsi que l'effet de l'ajout de Zr et Ti dans l'alliage Al2139. Il est révélé que le procédé LPBF permet d'obtenir des structures complexes avec des gradients de microstructure à l'échelle micrométrique et nanométrique, modifiant ainsi les cinétiques de précipitation par rapport au procédé conventionnel. L'ensemble de ces éléments contribue à la haute résistance mécanique de ces matériaux notamment l'Al2139 AM qui peut atteindre une limite élastique ( $R_{p0,2}$ ) et une résistance à la traction ( $R_m$ ) supérieures à 500 MPa.

Pour répondre aux objectifs, une caractérisation microstructurale multi-échelle a été entreprise, de la microscopie électronique à balayage jusqu'à la Sonde Atomique Tomographique. Compte tenu de la microstructure héritée du procédé LPBF, des traitements thermiques spécifiques ont été conçus pour améliorer la réponse au durcissement de l'alliage. Le niveau de durcissement a pu être mis en relation avec l'évolution de la microstructure de l'alliage.

**Title:** Relation microstructure - process - mechanical properties in aluminum-based alloy parts produced by additive manufacturing

**Keywords:** laser powder bed fusion, LPBF, aluminum, precipitation, atom probe tomography

**Abstract:**

The Laser Beam Powder Bed Fusion (PBF-LB) process is used for the additive manufacturing (AM) of metal parts and is capable of producing a wide variety of complex parts for aeronautic and aerospace sectors. Al-Si system is the most common aluminum alloy series used for the 3D manufacturing of parts by means of the PBF-LB method. They are known for their good flowability, high thermal conductivity and good corrosion resistance. However, rapid solidification causes ultrafine microstructure and non-equilibrium phases with supersaturation of Si in the Al matrix beyond the maximum solubility expected for the Al-Si system.

In order to take advantage of the high cooling rate and thermal gradient, new aluminum alloys have been developed or modified specifically for the LPBF process. These materials, known as non-weldable, could be formed by additive manufacturing due to the introduction of grain refiners elements such as zirconium and titanium to limit the hot cracking effects.

The main objective of this study is to evaluate the impact of the Laser Powder Bed Fusion (LPBF) process and heat treatments on the formation of precipitates and the composition of phases inherited by the rapid solidification process. In this context, clustering of Si and Mg atoms has been analysed for Al-Si alloys as well as the effect of adding Zr and Ti in Al2139 alloy. The LPBF process allows to obtain complex structures with microstructure gradients at the micrometer and nanometer scale, which modifies the precipitation kinetics compared to the conventional process. All these elements contribute to the high mechanical strength of these materials, especially Al2139 AM which can reach a yield strength ( $R_{p0,2}$ ) and a tensile strength ( $R_m$ ) higher than 500 MPa.

In this study, a multi-scale microstructural characterization approach was chosen, from scanning electron microscopy to Atom Probe Tomography. From the knowledge of the microstructure inherited from the PBF-LB process, specific heat treatments were designed to improve the hardening response of the alloy and the level of hardening will be put into relation with the evolution of the alloy's microstructure.