



HAL
open science

Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif produits par Laser Beam Melting (LBM)

Maxime Limousin

► **To cite this version:**

Maxime Limousin. Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif produits par Laser Beam Melting (LBM). Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEE003 . tel-03927394

HAL Id: tel-03927394

<https://theses.hal.science/tel-03927394>

Submitted on 6 Jan 2023

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.



ÉCOLE
CENTRALE LYON



N° d'ordre NNT : 2018LYSEE003

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée conjointement
au sein de l'École centrale de Lyon
et de l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne

Ecole Doctorale N° 488
Science Ingénierie Santé

Spécialité
Mécanique et Ingénierie

Soutenue à huis clos le 29/03/2018, par :
Maxime Limousin

**Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en
acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif
produits par Laser Beam Melting (LBM)**

CONFIDENTIEL INDUSTRIE

Devant le jury composé de :

Mme Cécile LANGLADE	Professeur, UTBM	Présidente
M. Eric MAIRE	Directeur de Recherche CNRS, INSA Lyon	Rapporteur
M. Patrice PEYRE	Directeur de Recherche CNRS, ENSAM Paris	Rapporteur
Mme. Nathalie CAILLAULT	Expert Edison - Functional materials, Schneider Electric	Examinatrice
M. Daniel PAYERNE-BARON	Regional Category Manager, Schneider Electric	Invité
M. Benoit MOEVUS	Président de TiTa CREUSET, TiTa CREUSET	Invité
M. Philippe BERTRAND	Professeur, ENISE	Directeur de thèse
M. Christophe COLIN	Chargé de Recherche, Mines ParisTech	Co-directeur de thèse

Spécialités doctorales :
 SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCÉDÉS
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL.

Responsables :
 K. Wédel, Directeur de recherche
 S. Druzier, professeur
 F. Ony, Maître de recherche
 B. Gay, Directeur de recherche
 D. Guillet, Directeur de recherche
 O. Roustant, Maître-assistant
 O. Boissier, Professeur

ENSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (Bulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	PR2	Sciences et génie de l'environn	FAYOL
BENABEN	Patrick	PR1	Sciences et génie des matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLAN	Didier	PR0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean Pierre	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaid	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR1	Informatique	FAYOL
BORBELY	Andras	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environn	SMS
BOUCHER	Xavier	PR2	Génie Industriel	FAYOL
BRODHAG	Christian	DR	Sciences et génie de l'environn	FAYOL
BURLAT	Patrick	PR2	Génie Industriel	FAYOL
COURNIL	Michel	PR0	Génie des Procédés	DIR
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences et génie des matériaux	SMS
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR1	Génie Industriel	CMP
DEBAYLE	Johan	CR	Image Vision Signal	CIS
DELAFOSSÉ	David	PR1	Sciences et génie des matériaux	SMS
DESRAYAUD	Christophe	PR2	Mécanique et ingénierie	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR0	Génie Industriel	FAYOL
DRAPIER	Sylvain	PR1	Mécanique et ingénierie	SMS
FEILLET	Dominique	PR2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR1	Sciences et génie des matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR0	Sciences et génie de l'environn	DIR
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
GERINGER	Jean	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	CIS
GIRARDOT	Jean-jacques	MR(DR2)	Informatique	FAYOL
GOEURIOT	Dominique	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences et génie de l'environn	SPIN
GROSSEAU	Philippe	DR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	PR1	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	DR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HAN	Woo-Suck	CR	Mécanique et ingénierie	SMS
HERRI	Jean Michel	PR1	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR2	Microélectronique	CMP
KERMOUCHE	Guillaume	PR2	Mécanique et Ingénierie	SMS
KLOCKER	Helmut	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environn	FAYOL
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et ingénierie	FAYOL
LI	Jean Michel		Microélectronique	CMP
MALLIARAS	Georges	PR1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	PR2	Mécanique et ingénierie	CIS
MONTHAILLET	Franck	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR2	Génie des Procédés	DFG
PIJOLAT	Christophe	PR0	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean Charles	PR0	Image Vision Signal	CIS
POURCHEZ	Jérémy	CR	Génie des Procédés	CIS
ROUSTANT	Olivier	MA(MDC)		FAYOL
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences et génie des matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR(DR2)	Sciences et génie de l'environn	CMP
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA(MDC)	Sciences et génie des matériaux	SMS
VIRICELLE	Jean Paul	MR(DR2)	Génie des Procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences et génie des matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR0	Génie industriel	CIS

ENSE : Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (Bulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

BERGHEAU	Jean-Michel	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
BERTRAND	Philippe	PU	Génie des procédés	ENISE
DUBUJET	Philippe	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FEULVARCH	Eric	MCF	Mécanique et Ingénierie	ENISE
FORTUNIER	Roland	PR	Sciences et Génie des matériaux	ENISE
HAMDI	Hédi	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
LYONNET	Patrick	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
RECH	Joël	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SI LARBI	Amir	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
SMUROV	Igor	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
TOSCANO	Rosario	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE
ZAHOUANI	Hassan	PU	Mécanique et Ingénierie	ENISE

Mise à jour : 03/11/2015

PR 0 Professeur classe exceptionnelle
 PR 1 Professeur 1^{ère} classe
 PR 2 Professeur 2^{ème} classe
 PU Professeur des Universités

Ing. Ingénieur
 MCF Maître de conférences
 MR (DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
 FAYOL Institut Henri Fayol
 CMP Centre de Microélectronique de Provence

Remerciements

Au travers de l'expérience de la thèse, j'ai été amené à rencontrer un certain nombre de personnes. Beaucoup m'ont énormément apportés, me donnant de leur temps sans compter afin de me faire partager leur passion. Travaillant bien souvent dans l'ombre, j'aimerais ici les mettre en avant et les remercier pour leur générosité.

Les deux premières personnes qui m'ont témoigné leur confiance sont Philippe BERTRAND, mon directeur de thèse à l'ENISE qui, au travers de son suivi tout au long de ces années, a su me laisser toute l'autonomie dont j'avais besoin pour évoluer. En second vient Daniel PAYERNE-BARON de Schneider Electric, responsable alors de l'unité T2C à Eybens. Il a su parfaitement m'intégrer à Schneider Electric et au projet MOULINNOV, réussissant à gérer de façon admirable la relation parfois difficile entre industrie et recherche académique qui s'incarne dans une thèse CIFRE.

De toutes les personnes que j'ai rencontrées au sein de cette entreprise, je tiens particulièrement à nommer les équipes de T2C, Open Lab et 38TEC dont Nathalie C., Florence D., Patrick M., Franck A., Claude D., Jean-Marc, Michel, Frédéric C., Sylvain G., Pascal F., Joseph, Lionel, Claudine, Bruno, Patrice, Patrick B., Franck D., Claude B., David, Yoann, Laurent V., Kalliope et Thierry V.. Merci à tous pour votre accueil chaleureux et votre aide durant ces 4 dernières années.

A l'ENISE, je saluerai particulièrement pour leur aide, leur prévenance et leur dévouement, Hocine, Julien S., Maryane, Isabelle, Carmella, Laurence, Christophe C., Florent, Romain, et mes collègues de promotion Mathieu, Axel et Dorian. J'ai beaucoup apprécié le temps passé parmi vous, bien souvent trop court.

J'ai également eu la chance d'être accueilli au sein du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Fort d'une longue tradition d'excellence dans la recherche et l'enseignement, je dois l'essentiel de ma formation aux différentes équipes qui y travaillent. Beaucoup sont à citer, parmi eux : Karine, Maria, Gérard, Daniel P., Lyn Thi, Nicole, Aude, Odile, Brigitte, Antoine, Kévin, Jean-Dominique, Anne-Laurent, ainsi que beaucoup de doctorant dont Pierre, Toinou, Olivier, Delphine, Vincent, Thibaut, et Juline.

Travailler sur le projet MOULINNOV m'a également permis de faire la connaissance de nombreuses personnes parmi les équipes des partenaires du consortium et même en-dehors. Parmi elles, j'ai eu la chance de passer un certain temps avec le personnel d'IPC, Guillaume, Olivier, Laurent V.B., Stéphane et Julien B., avec qui nous avons vécu de savoureux instants autour de la machine de fusion laser. Merci également à Florence D. et Christophe R. du CETIM, ainsi qu'à Marc B. et Emmanuel M. de CEMA pour leur soutien et leurs encouragements tout au long du projet. Plus généralement, merci à l'ensemble des partenaires du projet MOULINNOV qui ont su tolérer avec bienveillance mes incessantes relances et nos interminables présentations. Merci également à Benoit Moevus de Tita Creuset, pour son intérêt et sa patience lors de notre collaboration.

Je tiens également à remercier Cécile LANGLADE, Patrice PEYRE et Eric MAIRE, respectivement Présidente du Jury et rapporteurs, pour avoir accepté d'examiner mon travail, sachant la quantité de travail que cela requiert.

Cette liste, bien que contenant de nombreux noms, ne saurait être complète sans la mention de personnes particulières, dont je sais déjà ne pouvoir leur exprimer pleinement ma reconnaissance

Remerciements

tant elles m'ont apporté. Je leur dois assurément beaucoup plus qu'il ne me serait possible de les en remercier en une vie.

Je commencerai cette énumération de mes démiurges par mon collègue de travail, compagnon de labeur, camarade d'infortune, le Guillaume Tell de l'Alsace, le seul portugais à escalader les murs au lieu de les bâtir, l'excellent Daniel MARCOS. Je lui suis énormément reconnaissant pour tous les instants que nous avons pu partager. Merci à toi.

Pour Christophe COLIN, je dirai ceci : d'entre tous, il est certainement celui à qui je dois le plus dans cette aventure. Personnellement, je ne connais pas d'autre personne ayant une telle passion pour la science, pour l'enseignement et pour ses thésards. Il nous a accompagnés tout au long de cette expérience, faisant preuve de patience, nous donnant les outils pour cette épreuve et pour le reste de notre carrière. Je sais, même si tu prétendras le contraire, que plusieurs années ne suffiront pas à te rendre tout ce que tu m'as donné. Merci.

Enfin, je ne pourrais terminer sans citer ma famille, mes parents, mon frère, pour lesquelles il n'existe pas de mots qui seraient à même d'approcher l'infini sentiment que j'éprouve à leur égard lié à toute une vie de soutien, d'éducation et d'amour. A ma compagne, j'emprunterai les mots d'un autre « *Jamais ne passe une nuit, jamais ne passe un jour, sans que dans ma pensée je ne te voie et ne t'attende ; on n'a jamais pu chauffer une fournaise ou un four, à un point tel que mes soupirs ne soient encore plus cuisants, et quand il m'arrive de te voir auprès de moi, j'étincelle comme le fer dans un feu ardent, et je voudrais te dire tant de choses que dans ma précipitation à parler, la flèche ne peut être décochée.* » de Michelangelo di Lodovico Buonarroti Simoni, 1540.

Sommaire

Remerciements.....	V
Sommaire	VII
Glossaire des abréviations et notations.....	IX
Introduction	1
Chapitre 1 Sélection des matériaux.....	5
I. Attentes et exigences des matériaux.....	7
II. Les aciers	11
III. Les verres métalliques massifs	30
IV. Conclusion	61
V. Références	63
VI. Annexes.....	73
Chapitre 2 Développement du X40CrMoVN16-2.....	103
I. Introduction.....	105
II. Elaboration de la poudre	106
III. Recherche paramétrique	124
IV. Conclusion	162
V. Références	165
VI. Annexes.....	167
Chapitre 3 Traitements thermiques de l'acier X40CrMoVN16-2	185
I. Introduction.....	186
II. Etat de la matière brute de fabrication.....	186
III. Etude des traitements thermiques post-fabrication.....	194
IV. Conclusion	210
V. Références	212
VI. Annexes.....	214
Chapitre 4 Développement du verre métallique massif à base FeCo-	221
I. Introduction.....	223
II. Présentation de l'équipement pour la fabrication de la poudre	226
III. Développement de la poudre de verre métallique.....	229
IV. Développement SLM	239
V. Conclusion et perspectives	253
VI. Références	255
VII. Annexes.....	257

Chapitre 5 Caractérisations du X40CrMoVN16-2 et démonstrateurs industriels	289
I. Introduction.....	291
II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)	292
III. Cas d'études.....	306
IV. Conclusions.....	310
V. Références	312
VI. Annexes.....	314
Conclusion générale et perspectives.....	323

Glossaire des abréviations et notations

Acronyme	Définition
ALM	Additive Laser Manufacturing
AM	Additive Manufacturing
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BMG	Bulk Metallic Glasses
CCT	Continuous Cooling Transformation
CdM	Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt, Evry
CFAO	Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur
cfc	cubique à faces centrées
CIC	Compression Isostatique à Chaud
DMD	Direct Metal Deposition
DRPHS	Dense Random Packing of Hard Spheres
DRX	Diffraction de Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBSD	Electron BackScatter Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ENISE	Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne
EOS	Electro Optical Systems
EX-AFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FUI	Fonds Unique Interministériel
GFA	Glass Forming Ability
HRC	Dureté Rockwell C
HV	Dureté Vickers
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IPC	Innovation Plasturgie Composites
LBM	Laser Beam Melting
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MOULINNOV	Développement de MOULes INNOVants

Glossaire des abréviations et notations

PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
PVD	Physical Vapor Deposition
RMC	Reverse Monte Carlo
SLM	Selective Laser Melting
TIG	Tungsten Inert Gas
TRC	Transformations en Refroidissement Continu
TRL	Technology Readiness Level
TThs	Traitements Thermiques
T2C	Tool Competences Center
UTS	Ultimate Tensile Strength
WDS	Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy
ZAT	Zone Affectée Thermiquement
38TEC	Technopole

Symbole	Définition	Unité
A	coefficient d'absorption	-
a et c	paramètre de la maille martensitique	[Å]
Ac ₁	température de début de formation de l'austénite à la chauffe	[°C]
Ac ₃	température de fin de formation de l'austénite à la chauffe	[°C]
Ar ₁	température de début de formation de l'austénite au refroidissement	[°C]
Ar ₃	température de fin de formation de l'austénite au refroidissement	[°C]
α	dilatation thermique	[$\mu\text{m.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$] ou [$10^{-6}.\text{K}^{-1}$]
α	ferrite	-
α'	martensite	-
C	couple	[N.m]
C _{max}	couple maximal	[N.m]
C _{eq}	taux de carbone équivalent	[wt.%]
C _{p_l}	capacité calorifique massique d'un liquide	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C _{p_s}	capacité calorifique massique d'un solide	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
Cr _{eq}	taux de chrome équivalent	[wt.%]
d	distance entre canal de régulation thermique et surface moulante	[mm]
d _{versée}	densité versée d'une poudre (souvent exprimée en pourcentage de la densité vraie)	[g/cm ³]
d _{tapée}	densité tapée d'une poudre (souvent exprimée en pourcentage de la densité vraie)	[g/cm ³]
d _{vraie}	densité vraie	[g/cm ³]
d _{v_{10, 50, 90}}	diamètre des particules de poudre aux 1 ^{er} , 5 ^{ème} et 9 ^{ème} déciles volumiques	[μm]
Dil _{(H), (S)}	taux de dilution d'un cordon par rapport à la hauteur ou à la surface	-
e _{app}	largeur apparente d'une section transverse d'un cordon	[μm]
e _{ZAT}	largeur de la zone affectée thermiquement d'une section transverse d'un cordon	[μm]
E	module d'Young	[GPa]
E _l	énergie linéique	[J.mm ⁻¹]
Ev ou E _{vect}	écart vecteur entre deux cordons successifs	[μm]

Glossaire des abréviations et notations

E_{vol}	énergie volumique	[J.mm ⁻³]
ε_y	déformation élastique	[%]
ε_p	déformation plastique	[%]
A ou ε_f	allongement ou déformation à rupture	[%]
F_{nom}	charge nominale	[N]
F_0	charge initiale	[N]
ΔF	incrément de charge	[N]
ϕ	diamètre	[mm]
ϕ_l	diamètre du faisceau laser au plan focal	[μ m]
ϕ_{int}	diamètre d'interaction du faisceau laser avec le lit de poudre	[μ m]
γ_{lv}	tension de surface liquide/vapeur	[N.m ⁻¹]
γ	austénite	-
h	hauteur	[mm]
H_{app}	hauteur apparente d'un cordon	[μ m]
H_{bain}	hauteur du bain fondu d'une section transverse d'un cordon	[μ m]
H_{ZAT}	hauteur de la zone affectée thermiquement	[μ m]
H_{Zr}	profondeur de la zone refondue d'une section transverse d'un cordon	[μ m]
ΔH_f	enthalpie massique de fusion	[J.kg ⁻¹]
I_{Carr}	Indice de Carr	[%]
$I_{Hausner}$	Indice d'Hausner	-
I_{zi}	indice de sensibilité de Baeur et Hamby	-
K_c	ténacité	[MPa. \sqrt m]
L	constante de Lorenz	[W. Ω /K ²]
λ	conductivité thermique	[W/m.K]
M_s	température de début de transformation martensitique	[°C]
M_f	température de fin de transformation martensitique	[°C]
m_{alcool}	masse de la fiole remplie d'alcool	[g]
$m_{\frac{1}{2} alcool}$	masse de la fiole remplie à moitié d'alcool	[g]
$m_{alcool + poudre}$	masse de la fiole remplie d'alcool avec une petite quantité de poudre	[g]
$m_{\frac{1}{2} alcool + poudre}$	masse de la fiole remplie à moitié d'alcool avec une petite quantité de poudre	[g]
$m_{imbibée}$	masse d'un échantillon imbibé de liquide	[mg]

$m_{\text{immergée}}$	masse d'un échantillon immergé dans un liquide	[mg]
m_{sec}	masse d'un échantillon pesé à sec	[mg]
μ	coefficient de frottement	-
Ni_{eq}	taux de nickel équivalent	[wt.%]
N_{max}	nombre maximal de cycles	-
N_{ref}	nombre de cycles de référence	-
ω_e	largeur de bande de lasage	[mm]
P_{Tot}	porosité totale	[%]
P ou P_f	puissance délivrée par le faisceau laser	[W]
P_{abs}	puissance absorbée	[W]
P_f	porosité fermée	[%]
P_{lp}	porosité du lit de poudre	[%]
P_{moy}	porosité moyenne	[%]
$P_{\text{moy}80\%}$	porosité moyenne raisonnée à 80%	[%]
P_o	porosité ouverte	[%]
R	rayon	[mm]
r_{ebain}	rapport d'élanement d'un bain	-
r_{ecordon}	rapport d'élanement apparent d'un cordon	-
$r_{\text{e}2r}$	rapport d'élanement de la zone refondue d'un cordon	-
R_C	vitesse de refroidissement critique pour la formation d'une phase amorphe	[°C/s] ou [K/s]
ρ ou ρ_{th}	masse volumique théorique	[g/cm ³]
ρ_{liq}	masse volumique du liquide	[g/cm ³]
R_m ou σ_f	résistance mécanique à rupture	[MPa]
$R_{p0,2}$ ou $\sigma_{y0,2}$ ou $\sigma_{e0,2}$	limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique	[MPa]
S_a	rugosité arithmétique d'une surface	[μm]
S_{bain}	aire du bain liquide d'une section d'un cordon	[μm^2]
σ_{contact}	pression de contact	[MPa]
σ_D	limite d'endurance	[MPa]
σ_e	conductivité électrique	[$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$]
$\sigma_{e0,2\text{compression}}$	limite d'élasticité à 0,2% de déformation en compression	[MPa]
σ_{flexion}	résistance mécanique à rupture en traction	[MPa]
σ_{traction}	résistance mécanique à rupture en traction	[MPa]

Glossaire des abréviations et notations

σ_{nom}	contrainte nominale	[MPa]
σ_{therm}	contrainte mécanique issue de phénomènes thermiques	[MPa]
σ_y	limite d'élasticité	[MPa]
S_{ZR}	aire de la zone refondue d'une section transverse d'un cordon	[μm^2]
$\Delta\sigma$	contrainte incrémentale	[MPa]
T_{amb}	température ambiante	[°C] ou [K]
T_{aust}	température d'austénitisation	[°C]
t_{aust}	temps de maintien à la température d'austénitisation	[min]
T_{evap}	température d'évaporation	[°C] ou [K]
T_{fct}	température de fonctionnement	[°C] ou [K]
T_{fluide}	température du fluide de trempe	[°C]
T_g	température de transition vitreuse	[°C] ou [K]
T_l	liquidus	[°C] ou [K]
T_{max}	température maximale d'utilisation	[°C] ou [K]
t_{max}	épaisseur maximale en dessous de laquelle un alliage peut être obtenu à l'état amorphe	[mm]
t_{nc}	coordonnée de temps du nez de la courbe de cristallisation d'un alliage métallique sur le diagramme CCT	[s]
T_{nc}	coordonnée de temps du nez de la courbe de cristallisation d'un alliage métallique sur le diagramme CCT	[°C] ou [K]
T_{plateau}	température du plateau de fabrication	[°C]
T_s	solidus	[°C] ou [K]
T_x	température de cristallisation	[°C] ou [K]
T_{rg}	température de transition vitreuse réduite	-
ΔT_x	fenêtre de transition vitreuse	[°C] ou [K]
ΔT	différence de température	[°C] ou [K]
τ_r	taux de recouvrement	[%]
θ	angle de contact d'un cordon avec la couche précédente	[°]
v	vitesse de balayage du faisceau laser	[mm/s]
ν	coefficient de Poisson	-
ΔZ_{piston}	incrément de déplacement du plateau de fabrication	[μm]
ΔZ ou ΔZ_{poudre}	épaisseur de poudre	[μm]
(x, y, z)	repère orthonormé de l'espace	-

Introduction

Cette thèse a été réalisée sous convention CIFRE, sous la tutelle de *Schneider Electric Industries* et plus particulièrement ses entités *Tool Competences Center (T2C)* et *Technopole (38TEC)*, et avec l'encadrement de *l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE)* ainsi que celui de *l'Ecole des Mines de Paris* et de son *Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt*. Ces travaux portent sur le développement d'alliages métalliques ferreux mis en forme par un procédé de fabrication additive : la Fusion Laser Selective (SLM). Cette thèse s'inscrit dans le contexte industriel de la fabrication d'outils pour l'injection plastique.

En France, ce secteur d'activités a été fortement impacté par l'ouverture des marchés européens dans un premier temps, puis asiatiques, dont les coûts de main d'œuvre, nettement inférieurs, diminuent la compétitivité des moulistes français. Ainsi, selon les statistiques en vigueur en 2009, la part du marché français, en forte baisse depuis 5 ans (*ante-2009*), n'est que de 550 millions d'euros par rapport aux 5 milliards du marché européen et des 20 milliards que compte l'économie de ce secteur à l'échelle mondiale.

Ce contexte économique particulier, lié à la mondialisation, impose donc aux outilleurs français d'être capables d'offrir des produits innovants pour survivre. Ces innovations peuvent prendre différents aspects : production d'outils plus performants, capables de produire des pièces plus complexes, ou d'injecter de nouveaux polymères. Il peut être également question de gain de productivité ou de durée de vie, mais aussi de réduction des délais de production des moules. Avec l'avènement de la fabrication additive lors de ces dernières années, des applications ont rapidement vu le jour dans le secteur de l'outillage, et aujourd'hui encore, une part importante de la recherche dans ce domaine porte sur ces technologies. Dans ce sens, plusieurs acteurs du territoire français se sont regroupés en 2012 autour du projet FUI MOULINNOV.

Ce projet, d'envergure nationale, a donné naissance à trois thèses, dont celle-ci, et implique 10 partenaires répartis sur l'ensemble du territoire français. On retrouve 3 outilleurs, dont 2 PME, avec la société *CEMA* au Mans et la société *CERO* à St Nazaire, et l'entreprise *Schneider Electric* via ses unités *T2C* et *38TEC* à Grenoble. On note également la présence de 2 autres sociétés : *LIFCO* à Saint Etienne, filiale du groupe *IREIS*, qui propose des solutions de traitements des poudres, et la société *SAPPI*, à Vaulx en Velin, du groupe *SOFIPLAST*, qui est spécialisée dans le domaine des traitements de surface (revêtements contre l'usure, la corrosion ou pour la lubrification, mais aussi des traitements de décapage, grenailage et autres). Deux centres techniques participent également au projet : le *CETIM* avec son antenne de Saint Etienne, acteur du développement de l'industrie de la mécanique bien connu en France, et *IPC* à Oyonnax, anciennement le *PEP*, devenu centre technique de la plasturgie en 2015. Enfin, 3 universitaires ont été associés au projet : *ARMINES* représentant le *Centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt* de *l'Ecole des Mines de Paris* à Evry, *l'ENISE* à Saint-Etienne et le *GeM, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique*, de *l'Université de Nantes*.

Le projet, commencé en octobre 2013, comporte 2 axes de recherche : un axe sur la simulation numérique, relative à la formation et solidification du bain fondu, thèse de Pierre-Yves DURAND, et un axe sur le développement de matériaux mis en forme par SLM pour inserts de moule. Ce dernier axe vise 2 avancées : l'amélioration de l'efficacité calorifique de l'insert et l'augmentation de sa durée de vie. L'efficacité calorifique de l'insert (partie noble du moule) consiste à développer un alliage offrant une conductivité thermique accrue tout en conservant la tenue mécanique du

matériau en cycle de production, thèse de Daniel MARCOS. La conductivité thermique est un élément essentiel pour les moules d'injection plastique car elle pilote le temps de cycle et les gradients thermiques au cours d'un cycle d'injection. Il en découle une amélioration de la qualité des pièces produites et une diminution du temps de refroidissement. Cela peut conduire *in fine* à la simplification de la conception des inserts, avec pour objectif final, la suppression des systèmes de régulation thermique. Dans une moindre mesure, la durée de vie des inserts peut être améliorée.

La thèse présentée ici s'intéresse au deuxième volet matériaux du projet relatif à l'augmentation de la durée de vie des outils. Elle vise à produire par SLM et à caractériser des inserts en verre métallique massif et en acier inoxydable pour l'injection plastique. L'objectif est de répondre aux nombreuses contraintes que rencontre la matière du moule, de sa fabrication par SLM à la production de pièces en polymère injecté. Principalement, il convient de surmonter les phénomènes d'usure liés à de l'oxydation/corrosion, de l'abrasion, du grippage et de la fissuration par fatigue thermique et mécanique (exemples disponibles en **FIGURE 1**). Pour répondre à ces contraintes, deux matériaux ont été identifiés : un acier inoxydable martensitique à haut taux d'azote peu répandu dans l'industrie du moule que l'on est en mesure d'amener à un niveau de maturité TRL 5 (*Technology Readiness Level*), et un verre métallique massif base Fe totalement innovant dont on cherche à faire la preuve du concept (TRL 2). En effet, cette famille de matériaux offre d'extraordinaires propriétés mécaniques, tribologiques et chimiques de par son état métallurgique (très haute dureté, faible coefficient de frottement et excellente résistance à la corrosion). Cependant, les verres métalliques n'ont encore jamais constitué de pièces de fortes épaisseurs (supérieure à quelques millimètres). En effet, pour atteindre ses propriétés spécifiques, le verre métallique doit présenter une absence totale de phases cristallines. Cependant, les recuits successifs subis par la matière lors de la mise en forme par SLM peuvent potentiellement induire une cristallisation entière ou partielle du matériau amorphe. Ce changement d'état est *a posteriori* catastrophique pour l'application visée. Cette cristallisation, dépend de plusieurs facteurs tels que : l'épaisseur de l'insert, les cinétiques de refroidissement mises en jeu par le procédé de mise en forme et la composition chimique de l'alliage. Pour l'instant limité à des pièces d'au moins quelques millimètres d'épaisseur, il est envisagé d'utiliser la technologie SLM pour dépasser cette limite. En effet, étant donné que durant ce procédé de mise en forme, un faible volume de matière est fondu puis refroidi, il est possible d'atteindre le domaine d'amorphisation du verre sélectionné et de construire progressivement des épaisseurs importantes. Il est cependant à craindre l'apparition de fissures liées aux forts gradients thermiques et vitesses de refroidissement mis en jeu, ainsi qu'une cristallisation potentielle liée à la succession des couches consolidées induisant une certaine température de recuit dans la construction.



Figure 1 - Dégradation des inserts de moule d'injection plastique après 6 mois d'exploitation (projet MOULINNOV).

L'ensemble du développement de ces deux matériaux et des différentes études associées sont regroupés en 5 chapitres.

Le **premier chapitre** décrit la méthodologie de sélection des compositions des deux matériaux, l'acier et le verre métallique massif. Cette méthodologie s'est basée sur la définition du Cahier des Charges qui rassemble les contraintes de l'injection plastique, de la mise en forme par SLM et l'objectif principal du projet, à savoir l'augmentation de la durée de vie des inserts de moule par une meilleure tenue à l'usure et à la corrosion. Du côté des aciers, il a été dressé la liste des nuances actuellement utilisées en plasturgie et en fabrication additive. Des règles ont été établies pour le choix d'une nuance optimale (X40CrMoVN16-2, référencé X15TN chez *Aubert & Duval*). Du côté des verres métalliques, ce chapitre 1 présente cette famille de matériaux peu ordinaires ainsi que leurs propriétés exceptionnelles. Il met également en place une série de règles pour la sélection d'une composition à partir d'une base de données construite à partir de la littérature. Finalement, la nuance sélectionnée est présentée (verre à base de FeCo).

Le **CHAPITRE 2** se focalise sur l'alliage X40CrMoVN16-2. Il met en place toute la gamme opératoire pour la construction par SLM de pièces de bonne qualité. Etant donné que cette nuance d'acier est nouvelle pour la fabrication additive, l'étude commence par définir l'approvisionnement en poudre et sa caractérisation (granulométrie, morphologie, état métallurgique et autres). Enfin, ce chapitre se termine par le développement en SLM de cette nuance d'acier. Ce développement est divisé en 3 étapes afin d'aboutir à un jeu de paramètres opératoires viables pour la construction d'un volume 3D en un minimum d'opérations. Ce chapitre contribue également à donner quelques éléments de réponse quant à l'interaction laser/matière.

De fait, le **CHAPITRE 3** se concentre sur la métallurgie des pièces en acier mises en forme par SLM. La microstructure du brut de fabrication est donc étudiée. Sa dureté s'étant révélée insuffisante pour les objectifs fixés, le développement d'un traitement thermique est mis en place. Ce dernier doit

Introduction

permettre d'optimiser la dureté du matériau tout en relaxant le maximum de contraintes résiduelles. L'évolution de la dureté est décrite à chaque étape du traitement.

Le **CHAPITRE 4** revient sur la nuance du verre métallique massif sélectionné au début de l'étude. Equivalent du chapitre 2 pour l'acier, ce chapitre retrace le développement de la mise en forme par SLM du verre métallique. Pareillement, la première partie détaille les opérations et itérations nécessaires à l'obtention d'une poudre de la nuance choisie. En fin de chapitre, l'étude paramétrique du procédé SLM du verre est présentée. Toutefois, l'étape d'obtention de la poudre ayant nécessité un travail plus long et plus important que pour l'acier, l'étude n'a pu aboutir à un jeu de paramètres pour la production de cubes sains. Néanmoins, des résultats encourageants sont obtenus et exposés dans ce chapitre.

Pour terminer ce manuscrit, le **5^{ème} et dernier Chapitre** présente les résultats des différents essais qui ont été mis en œuvre afin de caractériser la nuance d'acier mise en forme par SLM. Il comprend l'étude des propriétés thermiques et mécaniques du brut et du traité thermiquement, ainsi que son comportement en conditions industrielles. Il permet d'établir les avancées de ces travaux par rapport à l'état de l'art présenté au premier chapitre.

Chapitre 1 Sélection des matériaux

Résumé du chapitre

Pour ce premier chapitre, il est question de choisir les nuances d'acier et de verre métallique massif optimales. Dans un premier temps, les attentes matériaux sont définies en fonction des contraintes induites par l'injection plastique et les attentes du projet. L'objectif est la réduction de l'usure des outils attribuée principalement aux phénomènes de corrosion et d'usure par contact. Le cahier des charges étant défini, les nuances d'aciers disponibles en fabrication additive et celles utilisées de nos jours dans le domaine de l'injection sont ensuite passées en revue. Constatant un manque de propriétés, une base de données est construite en intégrant les différents alliages proposés dans le commerce et la littérature. Différents critères de sélection sont ensuite appliqués, permettant d'aboutir à la nuance X40CrMoVN16-2 qui est présentée. Bien qu'elle offre les meilleurs compromis en termes de propriétés mécaniques, thermiques et résistance à la corrosion, d'autres familles de matériaux sont susceptibles d'être encore plus performants. C'est le cas notamment des verres métalliques massifs. La dernière partie de ce chapitre présente ces matériaux aux propriétés exceptionnelles, à savoir : leur structure, la façon dont ils sont obtenus ainsi que les différentes classes et propriétés qui leurs sont associées. Ce chapitre se termine par la sélection d'une nuance optimale pour la fabrication d'outil dans le cadre de l'injection plastique au moyen du procédé de fusion laser sélective.

Sommaire

Chapitre 1 Sélection des matériaux	5
I. Attentes et exigences des matériaux	7
A. Injection plastique	7
1. Aperçu de la plasturgie.....	7
2. Contraintes induites par l'injection	9
B. Attentes du projet	10
II. Les aciers	11
A. Les nuances de la plasturgie.....	11
B. Les nuances de la fabrication additive métallique (AM)	13
C. Méthodologie et sélection de la nuance d'acier de l'étude.....	14
1. Critères de sélection.....	14
2. Choix d'une nuance	22
D. Un acier inoxydable martensitique à haut taux d'azote : X15TN ou X40CrMoVN16-2.....	25

1.	Analyse de la composition et de la microstructure.....	25
2.	Propriétés par rapport aux nuances de la plasturgie et de celles de la fabrication additive métallique.....	29
E.	Synthèse sur les aciers.....	30
III.	Les verres métalliques massifs	30
A.	Présentation et définition des métaux amorphes.....	31
1.	Définition et microstructure.....	31
2.	Préparation, vitrification et aptitude à l'amorphisation	34
3.	Elaboration des verres métalliques	40
B.	Propriétés des verres métalliques	43
1.	Propriétés physiques	43
2.	Comportement mécanique	44
3.	Aptitude à la résistance à la corrosion	47
C.	Sélection d'une nuance optimale.....	52
1.	Différentes familles de verres : propriétés et applications	53
2.	Mise en place de critères de sélection et choix d'une nuance	58
D.	Présentation de la nuance FeCo.....	59
E.	Synthèse des verres métalliques	60
IV.	Conclusion	61
V.	Références	63
VI.	Annexes	73
A.	Simulation de l'influence de la conductivité thermique et de la distance canaux/surface moulante sur le temps de refroidissement.....	73
B.	Cahiers des charges pour la sélection des nuances	76
1.	Acier.....	77
2.	Verre métallique.....	78
C.	Relation entre dureté et tenue mécanique pour les aciers	78
D.	Familles d'aciers	81
E.	Composition chimiques de quelques nuances connues d'acier.....	82
F.	Données sur le X15TN	83
G.	Présentations de 2 nuances de verres métalliques supplémentaires.....	84
H.	Cartographies et relations entre propriétés des verres métalliques massifs	85
1.	Propriétés thermiques.....	86
2.	Propriétés mécaniques.....	87
3.	Relations entre propriétés mécaniques et thermiques	90
4.	Effets des éléments d'addition sur les propriétés des verres métalliques massifs base Fe 93	
5.	Comparaison des propriétés des aciers et des verres métalliques massifs	99

I. Attentes et exigences des matériaux

L'objectif de ces travaux est la production d'inserts capables de supporter un nombre d'injection plus élevé. En dehors des paramètres d'injection (pression, température, nature du polymère), le seul facteur qu'il est possible de modifier pour y parvenir est l'interface polymère/empreinte. Il convient donc de faire intervenir un traitement de surface (revêtement, grenailage et autre), ou de modifier le matériau composant l'empreinte. D'un point de vue stratégique, il est préférable de limiter le nombre d'opération subie par un moule. Par conséquent, les traitements de surface ne sont pas à privilégier. Ils rajoutent par ailleurs une complexité dans la production des inserts (anticipation de l'altération de la surface, usure non uniforme, rechargement complexe et autre). Le changement de matériau reste donc, à terme, la solution la plus enviable.

Dans cette partie, le contexte de l'injection plastique sera exposé, ainsi que les contraintes qui en découlent. Les objectifs seront également traduits en critères chiffrés facilitant la sélection d'un matériau optimal.

A. Injection plastique

1. Aperçu de la plasturgie

Parmi les diverses techniques utilisées pour la transformation des polymères, l'injection sous presse reste la plus employée pour nos objets du quotidien. Débutée en France dans les années 1930, elle s'applique aussi bien aux thermoplastiques qu'aux thermodurcissables. Les premiers sont composés de chaînes macromoléculaires linéaires et peuvent être façonnés en changeant leur état avec un apport de chaleur [1]. Leur viscosité diminue et ils deviennent alors liquides au-delà d'une certaine température. Une fois refroidis et solidifiés, ils peuvent à nouveau changer de forme en répétant ce processus. Les plus connus sont issus des familles des polyamides, polyesters, polyéthers, polystyréniques, polysulfures et bien d'autres. On compte ainsi près de 20 classes différentes. Les thermodurcissables ont, quant à eux, un comportement différent. Leur mise en forme se fait par polymérisation de petites molécules ou par réticulation de macromolécules [1]. Dans les deux cas, une fois la matière rigidifiée (par cuisson ou par action d'un catalyseur), il n'est plus possible d'opérer un changement de forme. Les plus connus de ces polymères sont les polyuréthanes, silicones et résines époxy, étendus à une quinzaine de familles différentes.

Le principe du procédé d'injection en presse, décrit en **FIGURE I. 1**, est assez simple [2], [3]. Dans un premier temps, la partie mobile est amenée au contact de la partie fixe par un système de fermeture qui applique alors une pression de contact. La matière première, stockée le plus souvent sous forme de granulés dans la trémie d'alimentation, est ensuite convoyée par la vis d'alimentation en rotation guidée dans un fourreau dans lequel se trouvent des résistances chauffantes. Les granulés, froids au début de la vis d'alimentation, s'échauffent à mesure qu'ils se rapprochent de la tête d'injection. L'ensemble du bloc d'alimentation est alors porté au contact de la partie fixe et une translation de la vis permet l'injection sous pression de la matière liquide. Le polymère occupe alors l'espace libre dans la partie moulante du moule. Le procédé d'injection continue avec un temps de maintien et un temps de refroidissement pour les thermoplastiques, ou un temps de réticulation (cuisson ou injection de catalyseur) pour les thermodurs. La pression de fermeture du moule est alors supprimée puis la partie mobile translate et permet l'éjection de la pièce qui est évacuée par un système de convoyage. Le cycle d'injection est alors terminé et l'on peut passer au suivant.

Un moule est donc composé de 2 sous-ensembles, un fixe et un mobile, eux-mêmes assemblés d'éléments similaires. On retrouve ainsi une ou plusieurs empreintes avec le(s) porte(s) empreinte(s) associé(s), les colonnes de guidage, les semelles, le bloc d'éjection (le plus souvent présent sur la

partie mobile uniquement), des entretoises et autres. Suivant les cas, des éléments occasionnels peuvent intervenir tels que des tiroirs, des plaques chauffantes, des blocs pour l'alimentation en fluide caloporteur (dans le cas d'une régulation thermique) et bien d'autres choses encore.

Ces travaux se focalisent sur l'empreinte qui est véritablement au cœur du procédé. C'est elle qui donne la forme à la pièce et qui conditionne son aspect, ses dimensions et sa qualité de surface. Il faut savoir qu'en moyenne, un moule supporte entre 1 et 10 millions de cycles avant mise au rebut. Entre temps, des étapes de maintenance interviennent et il est même parfois nécessaire de refaire l'empreinte. Celle-ci n'est d'ailleurs pas nécessairement composée d'un seul bloc et peut être constituée de plusieurs noyaux rapportés. Cela permet, entre autre, de ne changer que les parties usées lors de la maintenance et d'appliquer des matières ou des traitements coûteux qu'aux zones fonctionnelles.

Les technologies de fabrication additive, et particulièrement ici celles basées sur lit de poudre, ont d'ailleurs induit un changement important dans la conception et la production de ces inserts. Auparavant, les possibilités pour la réalisation des circuits de régulation thermique étaient assez limitées. Globalement, deux cas se présentaient, soit on réalise une série de perçages entrecroisés qui, avec l'intégration de bouchons, forment un circuit de refroidissement rudimentaire, soit ce circuit est réalisé en fraisage sur 2 plaques que l'on vient souder par la suite. Cependant, avec des empreintes complexes, comprenant des parois minces ou des parois à forte variation de section, on atteint assez vite les limites de telles solutions. L'utilisation de matériaux à plus forte conductivité thermique permet de limiter le problème mais ne le résout pas. En effet, dans le cadre du projet *MOULINNOV*, une simulation réalisée par *IPC* a montré que plus la distance entre le canal de régulation thermique et la surface moulante est faible et moins la conductivité thermique a d'influence sur la productivité du moule (voir *ANNEXE V.A*). C'est bien là tout l'intérêt de ces technologies de fabrication additive qui permettent l'implantation de canaux au plus proche des surfaces moulantes. La liberté de design qu'offrent ces procédés permet d'épouser les surfaces et de créer un réseau de régulation thermique optimisé. Des zones jusqu'alors inaccessibles peuvent être maintenant refroidies facilement. Les gradients thermiques sont parfaitement maîtrisés, les temps de production diminués et les qualités des pièces produites augmentées.

En revanche, les matériaux couramment accessibles pour ces technologies restent peu diversifiés et pas tout à fait adaptés à l'injection plastique.

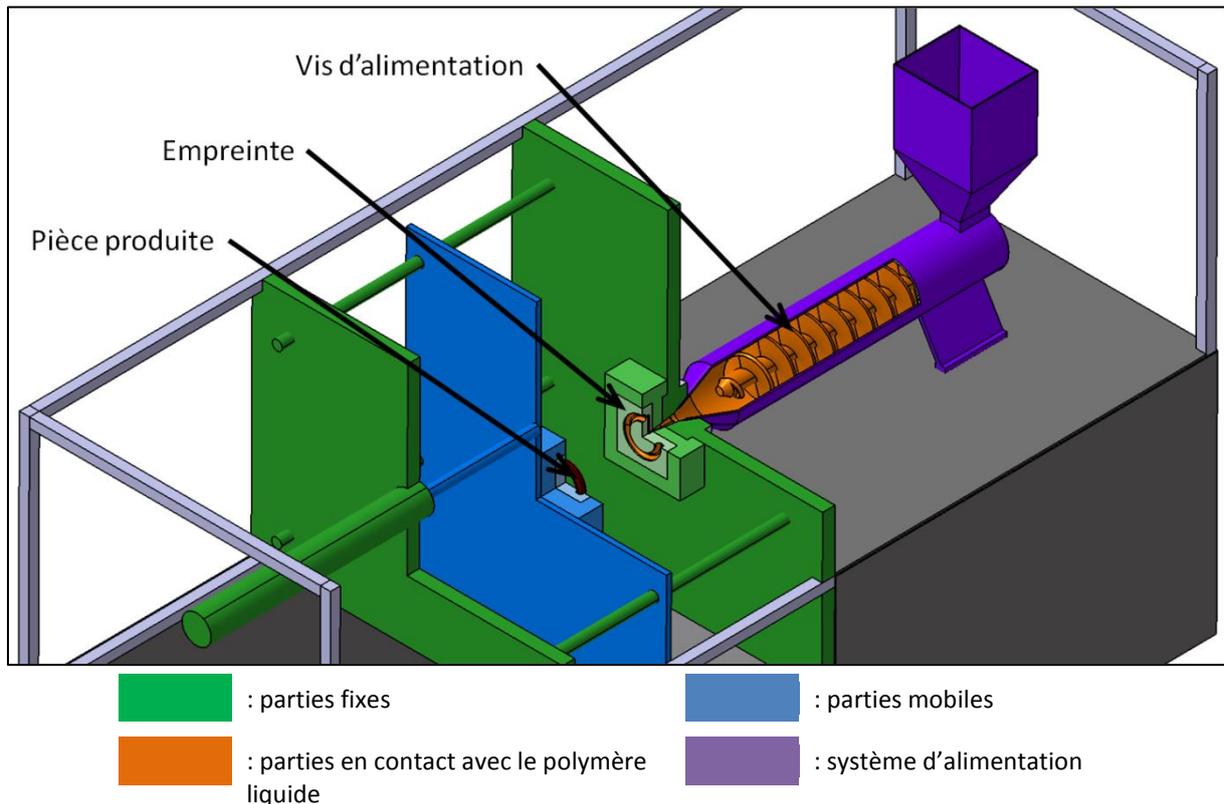


Figure I. 1 - Schéma de principe de l'injection plastique (cas d'un moule mono-empreinte).

2. Contraintes induites par l'injection

Au cours d'un cycle d'injection, l'empreinte et sa matière qui la compose subissent diverses contraintes d'origine et de nature différentes. Avant d'en dresser la liste, il est important de garder à l'esprit qu'il s'agit d'un procédé cyclique et que, par conséquent, des phénomènes de fatigue sont présents à chaque étape.

En premier lieu, lors de la fermeture du moule, l'empreinte subit les premières sollicitations mécaniques. On retrouve des contraintes de compression, de flexion et de grippage liées aux frottements des surfaces du moule en contact. La répétition des cycles peut être catastrophique sur les parois fines et ce, d'autant plus qu'elles présentent des défauts ou des contraintes résiduelles (induites lors de la fabrication ou des traitements thermiques).

C'est au moment de l'injection du polymère que l'on note le plus grand nombre et la plus grande diversité de contraintes. Si on reste du côté mécanique, on retrouve des phénomènes d'abrasion liés au déplacement du polymère dans le moule. Cette usure est d'autant plus sévère que le plastique injecté est chargé en éléments abrasifs. En effet, afin de renforcer les propriétés mécaniques des matières injectées, on inclut un certain pourcentage de particules dures du type verre, carbone ou céramique, et ce sous différentes formes : particules sphériques, fibres courtes, longues et autres. Il arrive également que les conditions d'injection produisent un effet diesel, phénomène à éviter pour raisons esthétiques. Un mélange d'air, de gaz ou de vapeurs de plastique, peut se retrouver piégé et comprimé à la pression d'injection et il est alors possible de générer une explosion. A répétition, ce phénomène peut grandement détériorer l'outillage. Par ailleurs, ces mêmes vapeurs, lorsqu'elles se mélangent au peu d'humidité présente dans le moule, peuvent engendrer des composés acides,

hyper-concentrés, capables d'attaquer la surface moulante. Malheureusement, ce phénomène de corrosion sous contrainte est toujours plus ou moins présent et bien qu'individuellement il ne soit pas significatif, la répétition des cycles reste catastrophique.

Enfin, lors de l'ouverture du moule et de l'éjection de la pièce, les sollicitations les plus notables sont encore d'ordre mécanique. A l'ouverture, on retrouve les mêmes problématiques de grippage qu'à la fermeture, pouvant aller jusqu'à l'arrachement de matière. Quant à l'éjection, la pièce peut légèrement forcer sur le moule étant donné qu'elle se solidifie et rétrécit avec la baisse de température. Ce retrait, plutôt bien maîtrisé, dépend de nombreux facteurs tels que l'épaisseur de la pièce, la nature du polymère, la température d'injection et la vitesse de refroidissement. Bien que cette dernière contrainte reste relativement peu élevée, elle peut devenir majeure pour les nervures et sections fines à la suite d'un grand nombre de cycles.

D'autres contraintes interviennent tout au long du cycle d'injection. C'est le cas notamment des contraintes liées aux cycles thermiques. En effet, avec l'injection du polymère à chaud et son refroidissement (et éventuellement une étape de cuisson), l'empreinte se dilate et se contracte suite aux variations de température. Selon les matériaux (ou traitements envisagés), les gradients thermiques induisent des contraintes mécaniques sous l'effet de la dilatation. On note aussi une usure par corrosion tout au long des cycles. L'eau étant le fluide utilisé dans la plupart des circuits de refroidissement (éventuellement de chauffe), les canaux de régulation souffrent de corrosion aqueuse. Il faut d'ailleurs ajouter que ces derniers peuvent s'encrasser avec soit des dépôts d'oxydes, soit des dépôts de minéraux contenus dans l'eau, et plus spécialement lorsque celle-ci est de mauvaise qualité (exploitation des moules d'injection en Asie ou en Afrique).

B. Attentes du projet

De manière générale, la majeure partie des maintenances effectuées sur les moules d'injection sont soit liées aux problèmes de corrosion, soit liées à l'apparition de bavures sur les pièces produites, conséquence de l'érosion par abrasion des arrêtes vives de l'insert. Ce sont donc les principaux phénomènes auxquels il faudra particulièrement prêter attention lors de la sélection des matériaux. Quant à la mise au rebut des moules, elle est bien souvent liée à la rupture des empreintes (parois fines, nervures, ou éléments élancés) ou à un trop grand nombre de maintenance.

Nous nous efforcerons donc de choisir un matériau offrant une bonne dureté pour lutter contre l'usure par contact et une bonne résistance à la corrosion pour limiter les attaques corrosives intergranulaires. Nous veillerons également à choisir une nuance de matériau la moins fragile possible pour tout ce qui est lié aux phénomènes de fatigue. Ainsi, on évitera les alliages à fortes dilatations thermiques et on s'appliquera, au moment de la production, à limiter le plus possible tout type de défauts (physiques ou chimiques).

Tel que décrit dans le dossier du projet MOULINNOV, le gain visé est une augmentation de la durée de vie des outils d'un facteur 2. Il est aussi question de pouvoir injecter plus librement les nouveaux biopolymères particulièrement corrosifs.

De plus, le projet est défini comme étant de niveau TRL 5 sur l'échelle des Technology Readiness Level (TRL), signifiant qu'un démonstrateur doit être disponible à la fin du projet. Dans l'objectif d'assurer cette contrainte, le choix a été fait de développer deux matériaux : une nuance d'acier issue du commerce, mais pas nécessairement utilisée en fabrication additive, et une nuance de verre métallique massif plus innovante mais aussi plus incertaine. Un cahier des charges strict a donc été rédigé pour chacun de ces matériaux et sont disponibles en **ANNEXE V.B**. Ils seront détaillés dans les prochaines sous-parties avec la démarche mise en place pour la sélection de ces nuances.

II. Les aciers

Vieux de plusieurs millénaires, les aciers ont été exploités très tôt pour leurs remarquables propriétés. Aujourd'hui encore, ils représentent les métaux les plus utilisés avec 1 554 223 kt produites dans le monde en 2015 contre 223 300 kt pour le titane en 2014, 57 890 kt en 2015 pour l'aluminium, 22 880 kt pour le cuivre en 2014 (sources : *World Steel Association*, *International Titanium Association*, *World Aluminium* et *International Copper Study Group*).

L'abondance du fer sur terre en fait une famille d'alliage peu onéreuse, les rendant présents dans la quasi-totalité des secteurs industriels. On en retrouve ainsi dans nos moyens de transport, nos moyens de production et de construction, mais aussi dans l'agroalimentaire, l'industrie minière, en médecine et bien d'autres secteurs. Ils sont principalement utilisés pour leurs excellentes propriétés mécaniques et magnétiques.

Dans ce travail, la démarche mise en place pour la sélection d'une nuance optimale comprend plusieurs étapes. Elle commence par l'édition d'une base de données comprenant une liste importante des différentes nuances existantes, qu'elles soient utilisées en plasturgie, en fabrication additive ou dans d'autres secteurs. De cette bibliothèque de données, des critères de sélection ont été mis en place afin de répondre aux diverses contraintes et attentes du projet. Cette méthode a permis d'aboutir à une nuance présentée à la fin de cette partie.

A. Les nuances de la plasturgie

Depuis les débuts de la plasturgie, les aciers sont fortement utilisés dans les moules d'injection. Au sein du consortium MOULINNOV, les moulistes utilisent plusieurs nuances qu'ils dédient à des fonctionnalités particulières en fonction de leurs propriétés.

La nuance la plus largement répandue pour la composition des empreintes, est la très célèbre nuance Z38 (X38CrMoV5), encore notée 1.2343 ou H11 en norme américaine. Cet alliage de la famille des aciers à outils pour travail à chaud est spécialement conçu pour les outils de production. Il offre une bonne résistance à l'usure mécanique avec, notamment, une bonne dureté (autour de 52 HRC après traitement thermique) et une bonne résistance à chaud. Sa microstructure lui permet un excellent comportement au polissage et son taux d'éléments d'alliage relativement bas lui offre une bonne conductivité thermique, de l'ordre de 30 W/m.K. Certaines de ses propriétés peuvent être améliorées avec quelques ajouts et modifications mineures de sa composition (ajout d'un faible pourcentage de Tungstène pour un meilleur polissage).

Lorsqu'il est nécessaire d'avoir une certaine résistance à la corrosion, les nuances avec une concentration en Chrome plus élevée sont privilégiées. En premier lieu, on retrouve la nuance X40Cr13, ou 1.2083, et ses dérivées issues du croisement des aciers à outils et des aciers inoxydables. A 0,40 wt.% en Carbone et 13-14 wt.% en Chrome, cet alliage offre une résistance à la corrosion intéressante ainsi qu'une bonne dureté et une bonne aptitude au polissage. Certaines variantes sont proposées avec, par exemple, un peu plus de Carbone afin d'augmenter la précipitation de carbures, et donc sa résistance à l'usure et sa tenue mécanique, ou avec un ajout supplémentaire de Chrome pour sa tenue à la corrosion. Ainsi, un ajout de Molybdène et une légère augmentation de la teneur en Chrome conduit à la nuance X13T6 d'Aubert et Duval spécifique au moule d'injection plastique corrosif. En effet, le Molybdène présente un double effet contre la corrosion en stabilisant et renforçant la couche de protection passive [4] (cicatrisation de ses défauts et réduction des sites d'apparition de la corrosion par piqûres en limitant sa propagation). L'élément Molybdène est également un meilleur carburigène que le Chrome et permet ainsi de conserver ce dernier en solution solide plutôt que sous forme de carbures. La nuance Stavax d'Uddeholm descend également

de la nuance X40Cr13 avec un faible ajout de Vanadium qui lui permet une meilleure résistance à l'usure et un meilleur polissage par précipitation de carbures secondaires.

Chez Schneider, deux autres nuances sont parfois utilisées pour les empreintes. Il s'agit des nuances M333 et M340 de Böhler qui sont un peu plus techniques que les précédentes. En effet, ces nuances ont été développées avec les moulistes pour répondre à des besoins spécifiques. Ainsi, la nuance M333 [5] a une excellente résistance à la corrosion. Bien que sa teneur en Chrome ne change pas par rapport à une nuance X40Cr13, sa concentration en Carbone a été diminuée à 0,27 wt.% et un peu d'Azote a également été ajouté, à hauteur de 0,11 wt.%. La diminution du Carbone sans modification du Chrome permet de garder celui-ci en solution et améliore donc sa tenue à la corrosion. Pour l'Azote, son action est plus complexe et joue aussi bien sur les propriétés mécaniques que sur la tenue à la corrosion. Par rapport à cette dernière aptitude, l'Azote est connu pour être un puissant élément gammagène (de 20 à 30 fois supérieur au Nickel suivant les équations employées, cf. équations **Eq. I. 3**) et réduit également la diffusion du Chrome dans le Fer. Ces deux phénomènes tendent donc à augmenter la proportion de Chrome en solution solide, augmentant ainsi la résistance à la corrosion. Cette diminution de Carbone et cet ajout d'Azote font donc de la nuance M333, un excellent alliage pour la tenue en corrosion.

L'acier M340 [6] est, quant à lui, conçu pour la résistance à l'usure tout en offrant une bonne résistance à la corrosion (meilleure que le X40Cr13 mais moins efficace que le M333). Pour ce faire, les teneurs en Carbone et Chrome ont été largement augmentées (de 0,40 à 0,54 wt.% de C et de 13,5 à 17,3 wt.% pour le Cr), et des éléments fortement carburigènes ont été ajoutés tels que 1,1 wt.% de Mo et 0,1 wt.% de V. Ces modifications de composition entraînent une forte précipitation secondaire de carbures après trempe et revenu, ce qui permet de gagner 5 HRC par rapport à la nuance M333 et X40Cr13. D'un autre côté, cette précipitation perturbe d'autant plus le réseau cristallin ce qui fait chuter la conductivité thermique de 25 W/m.K pour ces nuances à 15 W/m.K pour le M340.

Des aciers faiblement alliés sont également utilisés lorsqu'il n'est pas nécessaire d'avoir une bonne résistance à la corrosion. La nuance 40CrMnMo8, ou 1.2311, et ses nuances dérivées sont utilisées au sein du consortium. Issue de la famille des aciers à outils, la nuance comprend 0,40 wt.% de C, 1,5 wt.% de Mn, 1,9 wt.% de Cr et 0,2 wt.% de Mo. Cette composition lui permet d'offrir à la fois une bonne dureté mais aussi une excellente ténacité pour les outils fortement sollicités. Cet acier offre également une bonne aptitude au polissage et une excellente conductivité thermique (de l'ordre de 35 W/m.K). Un léger ajout de Soufre conduit à la nuance 1.2312 (ou 40CrMnMoS8). Les propriétés mécaniques et thermiques sont conservées, en revanche l'aptitude au polissage est amoindrie au profit d'une meilleure usinabilité. En effet, l'effet du soufre est bien connu : il diminue le coefficient de frottement des outils coupants via la formation d'inclusions de MnS jouant le rôle de lubrifiant et améliorant également la fragmentation des copeaux [7]. Une autre variante à la nuance 1.2311 est la nuance 1.2738 ou 40CrMnMoS8-6-4, qui se différencie par un ajout de 1 wt.% de Ni et de 0,2 wt.% de Mo. Cet alliage est proposé pour les fortes épaisseurs dans le sens où il améliore la trempabilité de l'acier et permet de conserver une dureté à cœur plus élevée. Cette capacité provient essentiellement de l'ajout de Ni, élément gammagène bien connu, qui abaisse la température d'austénitisation et qui retarde et ralentit la transformation perlitique, augmentant ainsi la force motrice pour la transformation martensitique au moment de la trempe. Dans le même sens, il existe la nuance 1.2711 ou 55NiCrMoV7, dont les teneurs en Carbone, Nickel et Molybdène sont augmentées, accompagnées d'un ajout de Vanadium et d'une diminution du Manganèse et du Chrome. Ces modifications de compositions permettent d'augmenter les propriétés mécaniques tout en conservant la bonne trempabilité à cœur de l'acier, sa dureté est alors de 58 HRC après trempe contre 51 HRC pour la nuance 40CrMnMo8 (1.2311). En revanche, cette dureté chute rapidement avec l'élévation de la température de revenu, et n'atteint plus que 42 HRC à 500°C. Dans ce sens, l'acier 1.8523 ou 40CrMoV13-9 permet de conserver cette tenue mécanique. En terme de

composition chimique, cet acier a la même teneur en Carbone que le 1.2311 mais perd son Manganèse au profit d'une augmentation en Chrome (concentration triplée) et en Molybdène (teneur quintuplée). Un peu de Vanadium est également ajouté à hauteur de 0,2 wt.%. Ces changements apportent un renforcement après trempe et revenu plus efficace que par précipitations secondaires. Ainsi après trempe et revenu à 500°C, la dureté est de 47,5 HRC contre 42 HRC pour les nuances 1.2311 et 1.2711.

B. Les nuances de la fabrication additive métallique (AM)

En AM (Additive Manufacturing), peu de nuances sont disponibles en comparaison des filières plus « traditionnelles ». Pour les aciers, on retrouve globalement 5-6 nuances disponibles sur le marché [8]. Les plus répandues sont les aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L. Si on reste dans les aciers inoxydables, mais à durcissement structural cette fois, on retrouve deux nuances bien connues qui sont les aciers 17-4PH et 15-5PH. On note également la présence d'aciers à outils pour travail à chaud du type H11/H13, très courants dans le domaine de l'outillage mais malheureusement peu étudiés en SLM. Enfin, le maraging 300, matériau phare d'EOS, est aussi très connu dans le monde de la fabrication additive métallique.

Historiquement, la nuance 304 ou X5CrNi18-10 (1.1301), est le premier des aciers inoxydables à avoir été développé par Eduard Maurer et Benno Strauss dans les années 1900, 1910 [9]. Cette nuance et sa nuance dérivée bas carbone le 304L ou X2CrNi18-09 (1.4307), développée bien plus tard pour une meilleure soudabilité, font partie des aciers au chrome-nickel qui donnent naissance à la famille des aciers inoxydables austénitiques. Leur composition confère une excellente résistance à la corrosion, les amenant à être utilisés dans de nombreux secteurs d'activités tels que l'automobile, la construction, la coutellerie, l'agro-alimentaire, le médical, les tuyauteries, le transport de produits chimiques, pharmaceutiques et autres. Afin de pousser encore plus loin la résistance à l'oxydation de ces aciers et d'améliorer leur tenue en température, un ajout de 2 wt.% de molybdène a été réalisé, donnant naissance aux nuances 316 (X5CrNiMo17-12-2) et 316L (X2CrNiMo17-12-2), respectivement 1.4401 et 1.4404. Ces nouvelles propriétés font de ces aciers d'excellents matériaux pour les secteurs de la chimie, pétrochimie, construction, médical, nucléaire et autres. Ces nombreuses applications ont conduit à ce que ces nuances soient parmi les premières à avoir été développées en fabrication additive. Suivant les évolutions de la technologie, elles ont d'abord été étudiées en frittage laser [10], [11] puis en fusion laser sélective [12], [13], [14], [15], [16]. Les principaux défauts rencontrés au cours de son développement en AM sont ici la porosité et les microfissures [14]. De par leur composition, ces alliages présentent une structure austénitique, chargée en chrome, nickel et molybdène. Cela leur confère donc une grande résistance à la corrosion mais avec malheureusement des résistances mécaniques insuffisantes pour notre application, de l'ordre de 420 à 580 MPa en limite d'élasticité [17].

Dans ce sens, les aciers inoxydables à durcissement structural (ou encore à durcissement par précipitation) sont très intéressants. Un des tous premiers, commercialisés en 1948 par Armco, est l'acier 17-4 PH ou X5CrNiCuNb16-4 (1.4542). De par sa teneur en chrome, ≈ 17 wt.%, et en nickel, ≈ 4 wt.%, sa résistance à la corrosion est proche de la nuance 304. En revanche, il montre de bien meilleures propriétés mécaniques, grâce notamment à l'ajout de cuivre, $\approx 3,5 - 4$ wt.%, de niobium, $\approx 0,3$ wt.%, et voire un peu de tantale en complément du niobium. Ces modifications de composition lui permettent une précipitation, après vieillissement, très fine et bien dispersée dans la matrice, renforçant ainsi ses propriétés mécaniques. A la même période, l'acier 15-5 PH ou X5CrNiCu15-5 (1.4545), a été mis sur le marché par la même société. Globalement, il s'agit de la même composition chimique que le 17-4 PH mais avec des concentrations de chrome et de nickel quelque peu modifiées. Les différentes études de mise en forme du 17-4 PH en SLM [18], [19], [20], [21], [22] et [23], ont montré qu'il était possible d'atteindre des duretés de l'ordre de 41 HRC après traitements

thermiques [19], et une résistance à rupture d'environ 1100 MPa [23]. Spierings et al. ont d'ailleurs montré qu'il est possible d'atteindre une limite en fatigue plus importante pour un 15-5 PH que pour un 316L, tous deux étant réalisés par SLM [24]. L'analyse des constructions réalisées en 17-4 PH [21], [23], révèle une structure principalement martensitique en sortie de fabrication avec la présence de grains austénitiques colonnaires. Les principaux enjeux de l'étude paramétrique sont, ici aussi, la réduction de porosité et de microfissures.

Matériaux moins alliés, les aciers à outils H11, X37CrMoV5-1 ou 1.2343, et son pendant plus carboné l'acier H13, X40CrMoV5-1 ou 1.2344, présentent des propriétés mécaniques plus importantes. Ils font partie du groupe des aciers à outils au chrome pour travail à chaud. Cependant, et bien que ces alliages soient extrêmement répandus dans l'industrie mécanique, peu d'études ont été publiées sur leur développement en SLM. On retrouve essentiellement la nuance H13 [25], [26], qui a d'ailleurs été étudiée dans le cadre de la fabrication de moule d'injection [27]. Mertens et al. ont montré [26] qu'il est possible d'atteindre des résistances à rupture entre 1600 et 2000 MPa dans le cas du brut de fabrication. Ils ont étudié l'influence des conditions opératoires et mettent en avant la possibilité d'obtenir des pièces brutes de SLM aux propriétés mécaniques similaires à un produit coulé puis traité thermiquement. Malheureusement, le faible taux de chrome contenu dans ces nuances n'offre pas une résistance à la corrosion suffisante pour notre application.

Enfin, l'acier maraging 300 à 18 wt.% de Ni, X3NiCoMoTi18-9-5 ou 1.2709, est probablement l'acier le plus connu en AM. Il appartient à la famille des aciers à durcissement structural par vieillissement qui a vu le jour dans les années 1950. Conçu dans l'idée de limiter le taux de carbone à un taux d'impureté, cet acier se renforce par précipitation grâce à un vieillissement thermique de plusieurs heures après trempe. L'absence de carbone et de traitement particulier lui confère une bonne aptitude à la mise en forme avec une combinaison résistance mécanique/ténacité intéressante. Ces propriétés en font un matériau très utilisé dans l'outillage, l'aéronautique et le sport automobile entre autres. Mis en œuvre par SLM [28], [29], [30], Kempen et al. ont montré [31] qu'il est possible d'atteindre des résistances mécaniques de l'ordre de 2000 MPa, similaires à des fabrications classiques. Cependant, là aussi, son absence de chrome l'exclut de notre étude.

C. Méthodologie et sélection de la nuance d'acier de l'étude

Bien que les domaines de la plasturgie et de la fabrication additive regroupent un certain nombre d'alliages, les différentes combinaisons de propriétés qu'ils offrent en termes de résistance à la corrosion, de tenue mécanique et de conductivité thermique, ne sont pas adaptées aux attentes du projet. Une plus grande variété de nuances a donc été envisagée dans ces travaux. Une base de données a été construite à partir des catalogues des aciéristes tels qu'Aubert et Duval, Bhöler-Uddeholm, Thyssen Krupp, Ugitech, Dorrenberg et bien d'autres. Dans la mesure du possible, les nuances et leurs propriétés ont été intégrées via différentes sources afin d'améliorer la qualité de cette bibliothèque de données. Ainsi, c'est plus de 500 références (nuance/fournisseur) qui ont été prises en compte.

1. Critères de sélection

La sélection d'une nuance optimale se fait via la mise en place de différents critères et cartographies. Ces dernières incluent quelques nuances représentatives (**TABLE A.I. 6**), en plus de celles citées dans les parties **II.A.** et **II.B.**, et sont construites dans la plupart des cas avec un axe conductivité thermique à 20°C (W/m.K) et un axe résistance à rupture en traction (MPa). En effet, ces deux propriétés donnent un aperçu du comportement de la nuance et celui de l'empreinte en fonctionnement. Les données n'étant pas toujours exhaustives, la tenue mécanique et les différentes duretés ont été reliées entre elles grâce aux lois de comportement disponibles en **ANNEXE V.C.**

Le premier critère utilisé ici est celui de la dureté. En effet, il est établi qu'en présence d'abrasion [32], l'augmentation de cette propriété permet de réduire l'usure des outils. C'est par ailleurs une des principales attentes de la nuance désirée. La sélection des alliages est donc limitée à leur aptitude à atteindre une valeur minimale de ≈ 55 HRC à cœur. Le deuxième critère, par ordre d'importance, est la teneur en chrome des nuances qui définit la résistance à la corrosion des aciers. La teneur en Cr sera à minima de 12 wt.% et sera fonction du taux de carbone. Son influence sera approfondie plus loin.

Enfin, d'autres critères ont été utilisés pour cette sélection, à commencer par la conductivité thermique. Bien qu'il ait été montré que son influence peut être minimisée grâce à la fabrication additive, cf. **ANNEXE VI.A**, son rôle dans la performance et la tenue en fatigue des outils reste important. Elle donne un aperçu de la productivité d'un moule de par son effet sur l'évacuation des calories. Ce refroidissement conditionne aussi bien le temps de cycle que la montée en température de l'insert. Or, plus celui-ci monte en température, plus il se dilate et plus il est contraint. Une bonne conductivité thermique permet donc d'abaisser cette température et ces contraintes, et améliore par conséquent la tenue en fatigue thermique de l'insert. Dans les métaux, la conductivité thermique est issue de deux phénomènes : la conduction par électrons, propre aux matériaux conducteurs, et la conduction par phonons associée à la vibration du réseau cristallin (pour cette dernière, il est question de transmettre la chaleur par vibration du réseau cristallin et par paquet d'énergie appelé phonon). Ces deux concepts étant d'ordre physique, la conductivité thermique est le reflet d'une limitation de ces phénomènes par des effets résistifs [33]. Il convient donc d'exprimer les effets des perturbations du réseau cristallin issues de la présence d'impuretés. Dans notre cas, ces impuretés sont introduites, entre autres, par les éléments d'alliage sous forme de précipités, d'inclusions, d'éléments de substitution ou autres. On conçoit donc que plus une nuance est alliée et plus sa conductivité thermique diminue. C'est ce qu'illustre la **FIGURE I. 2** où la conductivité est d'abord égale à celle du fer pur pour ensuite diminuer rapidement en fonction du taux d'éléments d'alliage jusqu'à tendre vers 10 W/m.K où le réseau cristallin est tellement perturbé que la conduction par électrons est quasi nulle. A noter que cette valeur correspond par ailleurs à la conductivité thermique des céramiques (matériaux non conducteurs).

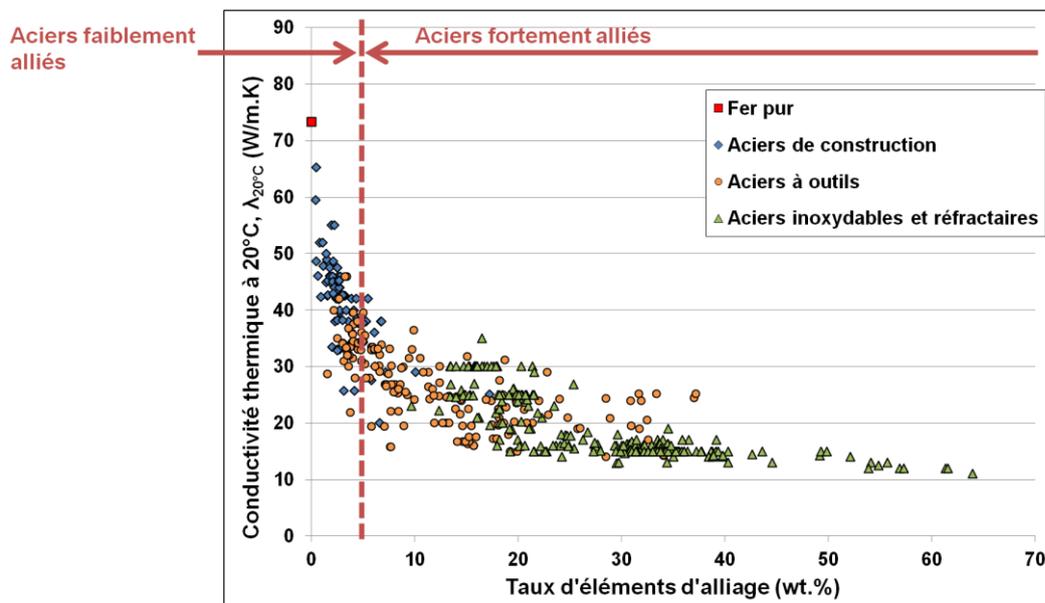


Figure I. 2 - Conductivité thermique des aciers en fonction de leur taux d'alliage.

Le taux d'éléments d'alliage, si déterminant pour la conductivité thermique, est défini comme la somme des teneurs en éléments d'addition. Ce sont ces éléments qui conditionnent les propriétés mécaniques et thermiques des nuances d'aciers, classées en fonction de leur composition (cf. **ANNEXE V.D**). Cette classification en fonction de la composition chimique et du traitement thermique appliqué, permet de tirer certaines conclusions sur le comportement des différentes familles d'acier comme le suggère la **FIGURE I. 3**.

Ainsi, les aciers de construction, qui comprennent les nuances Fe-C les moins alliées, offrent *a priori* de bonnes conductivités thermiques mais avec des tenues mécaniques disparates. L'ajout de Chrome et d'un fort taux de carbone, qui composent la majeure partie des aciers pour roulement, permet d'améliorer cette tenue mécanique, exemple du 100C6. Pour les aciers faiblement alliés, certaines nuances ont d'ailleurs été conçues dans l'optique d'améliorer leurs propriétés mécaniques via des traitements de nitruration ou de cémentation. Cependant, ces opérations n'affectent que la surface des pièces qui conservent à cœur une dureté faible. Enfin, pour l'ensemble des aciers peu alliés, leurs propriétés mécaniques s'effondrent rapidement avec l'élévation de la température de revenu après trempe (elle-même bornée par la température d'utilisation). D'autre part, ils n'ont aucune résistance contre la corrosion ce qui conduit à ne pas sélectionner cette famille d'acier pour notre application.

Cette propriété de résistance à la corrosion définit d'ailleurs une classe à part entière que sont les aciers inoxydables et réfractaires. Pour être considérée comme telle, une nuance doit contenir moins de 1,2 wt.% de Carbone et un minimum de 10,5 wt.% de Chrome. Certains alliages sont d'ailleurs ambigus puisqu'ils peuvent être considérés à la fois comme des aciers inoxydables et comme des aciers à outils. Il existe cependant un critère qui permet de classer la résistance à la corrosion des nuances de manière relativement correcte et sans se soucier de leur classification. Il s'agit de l'indice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) défini par la norme ASTM G48. Calculé selon l'équation **Eq. I. 1**, il fait intervenir les concentrations des éléments Chrome, Molybdène, Tungstène et Azote améliorant la résistance à la corrosion d'un alliage. Cependant, il ne fait ni intervenir le Nickel, qui y contribue également dans certains cas, ni le Carbone qui, lui, détériore cette propriété en appauvrissant la solution solide en Chrome qu'il précipite sous forme de fins carbures.

$$PREN = \%Cr + 3,3. (\%Mo + 0,5. \%W) + 16. \%N \quad \text{Eq. I. 1}$$

De manière générale, plus cet indice est élevé et meilleure est la résistance à la corrosion de la nuance. Quelques exemples sont donnés dans la **TABLE I. 1**.

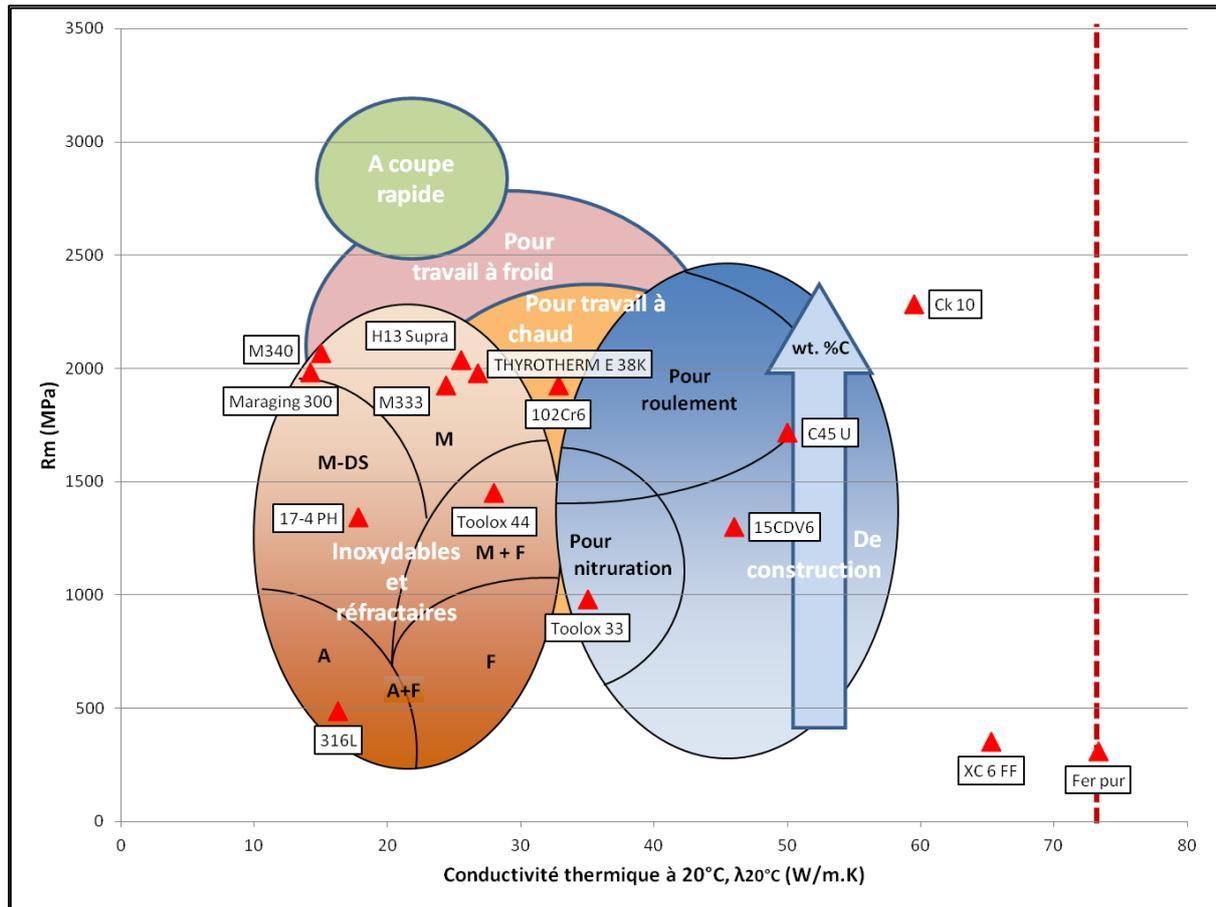
Table I. 1 - Valeurs types de l'indice PREN de certains alliages connus.

Nuances	wt.% Cr	PREN
M333	13.5	15.27
M340	17.3	20.93
316L	17	26.85
2205	22.5	35.95
904L	21	37.45
FERRINOX 255	25.5	40.01
2507	25	42.68

L'association des cartographies présentées en **FIGURE I. 3** et **FIGURE I. 4** nous permet d'en déduire le comportement de ces aciers d'un point de vue résistance mécanique, conductivité thermique et résistance à la corrosion. Les nuances avec les indices PREN les plus forts, au delà de 25, font

majoritairement parties des aciers inoxydables austénitiques et aciers réfractaires. Leur fort taux d'éléments d'alliage en fait des aciers peu conducteurs thermiquement et occasionne de faibles propriétés mécaniques dans la mesure où ils subissent une hypertrempe pour une remise en solution de tous leurs éléments d'addition et ainsi permettre une résistance à la corrosion plus efficace. Les nuances dont les indices PREN sont compris entre 10 et 25, composent le reste des aciers inoxydables dit ferritiques, martensitiques ou ferrito-martensitiques, ainsi que quelques aciers à outils pour travail à chaud et travail à froid. Dans l'ensemble, ces alliages étant moins alliés, ils offrent de meilleures conductivités thermiques tout en proposant une bonne résistance à la corrosion. Ils bénéficient également de très bonnes propriétés mécaniques apportées par les différents traitements thermiques : formation de martensite, précipitation secondaire ou durcissement structural. Les aciers dont les indices PREN sont inférieurs à 10 seront à éviter pour le développement d'inserts à haute durée de vie puisqu'ils n'offrent pas une bonne résistance à la corrosion. Il s'agit du reste des aciers à outils pour travail à froid et travail à chaud, ainsi que des aciers de construction.

Il existe également des aciers issus de la métallurgie des poudres avec un indice PREN très élevé tels que les aciers à outils à coupe rapide encore appelés aciers rapides. Cependant, ces nuances ne sont pas conçues pour une bonne résistance à la corrosion bien qu'elles aient entre 5 et 10 wt.% de Chrome et une forte teneur en Tungstène. Par ailleurs, leur forte teneur en Carbone, supérieure à 1 wt.%, leur permet, via une métallurgie complexe, d'offrir d'excellentes propriétés mécaniques à chaud mais réduit inévitablement leur tenue à l'oxydation. Ces aciers sont utilisés entre autres comme outils de coupe en usinage et dans le travail des métaux en feuilles. Ils ont le désavantage d'être très compliqués, voire quasi-impossible, à mettre en forme via le procédé SLM. En effet, en raison de leur fort taux d'éléments d'alliage, ces nuances sont très sensibles aux phénomènes de ségrégation chimique et de fissuration, notamment à cause de la concentration en carbone très élevée (*cf.* le paragraphe sur le carbone équivalent ci-dessous).



- A : Aciers austénitiques** **A+F : Aciers austéno-ferritiques**
F : Aciers ferritiques **M+F : Aciers ferrito-martensitiques**
M : Aciers martensitiques **DS : Aciers à durcissement structural**

*les compositions chimiques des nuances rapportées sur le graphique sont disponibles en Annexe VI.0.

Figure I. 3 - Cartographie des familles d'acier selon leur conductivité thermique à 20°C et leur résistance mécanique.

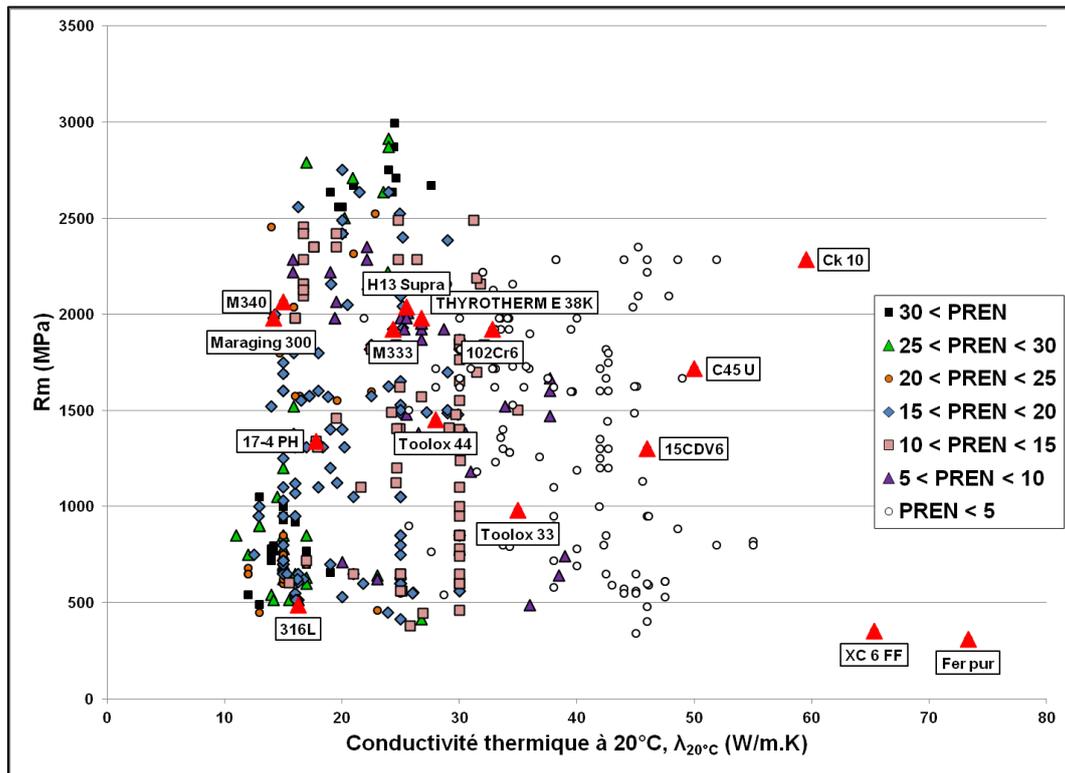


Figure I. 4 - Répartition des aciers suivant leur indice PREN sur une cartographie, résistance mécanique/conductivité thermique.

Cette aptitude à la mise en forme par fusion laser est une partie importante de ces travaux. Pour les aciers, il est d'ailleurs possible de la prédire dans une certaine mesure. En effet, le comportement du matériau au cours du procédé de fabrication par fusion laser présente des similitudes avec les procédés de soudage. Pour les aciers au Carbone et les aciers faiblement alliés, on utilise l'indice du Carbone équivalent. Cet indice indique la propension d'une nuance à se fragiliser dans la zone proche des soudures (ZAT). Il définit en quelque sorte la trempabilité des aciers faiblement alliés. Il se calcule suivant l'équation **Eq. I. 2** [34] et relie un acier facilement soudable à un taux $C_{eq} < 0,4$ wt.%. Au-delà, des risques de fissuration sont à prévoir qui peuvent être atténués grâce à l'application d'une chauffe préalable.

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} \quad \text{Eq. I. 2}$$

Pour ces travaux, un autre outil associé aux aciers fortement alliés sera utilisé au vu des attentes matériaux en matière de résistance à la corrosion et de propriétés mécaniques. Il s'agit du diagramme de Schaeffler qui fait intervenir les notions de Chrome et de Nickel équivalents [35]. Ces deux indices permettent, en fonction des éléments alphas et gamma d'une nuance, de prédire sa microstructure et les risques associés après un refroidissement rapide typique d'une solidification après soudage ou lasage (cf. la cartographie disponible sur la **FIGURE I. 5**). Ainsi, la zone de composition idéale se situe entre 18 et 24 wt.% en Cr_{eq} et entre 4 et 14 wt.% en Ni_{eq} . Plus l'alliage s'éloigne de cette zone, plus il sera susceptible de former des défauts. Pour les aciers dont le $Cr_{eq} < 18$ wt.% et le $Ni_{eq} < 10$ wt.%, il est fort possible que de la fissuration à froid se manifeste. Les nuances présentant un fort taux de $Ni_{eq} > 14$ wt.% sont sensibles à la fissuration à chaud tandis que les nuances à forts taux de $Cr_{eq} > 24$ wt.% ont tendance à former des phases fragiles de type Sigma.

Enfin, pour les aciers à faible Ni_{eq} <5-6 wt.%, et dont le Cr_{eq} est compris entre 16 et 30 wt.%, ils sont susceptibles de se fragiliser par croissance des grains.

Depuis 1949, d'autres recherches ont permis d'affiner les équations utilisées en faisant intervenir des éléments supplémentaires [36], [37]. Pour ces travaux, les calculs du Cr_{eq} et Ni_{eq} **EQ. I. 3** se font à partir des équations fournies par Pickering [38] qui considèrent l'influence des éléments Vanadium, Titane, Tungstène, Aluminium, Cuivre et Azote, autres que ceux proposés par Schaeffler.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2.\%Si + 1,5.\%Mo + 5.\%V + 5,5.\%Al + 1,75.\%Nb + 1,5.\%Ti + 0,75\%W$$

Eq. I. 3

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5.\%Mn + 0,3.\%Cu + 30.\%C + 25.\%N$$

Le positionnement des nuances d'aciers alliés dans le diagramme de Schaeffler de la **FIGURE I. 5**, combiné aux valeurs de conductivité thermique de ces alliages permet de confirmer dans un premier temps ce qui a été vu plus haut, à savoir que les nuances ayant tendance à former de la martensite ou de la ferrite offrent les meilleures conductivités. A l'inverse, les aciers très fortement alliés, enclins à former une structure austénitique, présentent les valeurs de conductivité les plus petites. Par ailleurs, les aciers inoxydables, dont les propriétés semblaient jusque là intéressantes, se situent dans la zone de fissuration à chaud proche de la zone idéale, à l'exception des nuances très fortement alliées.

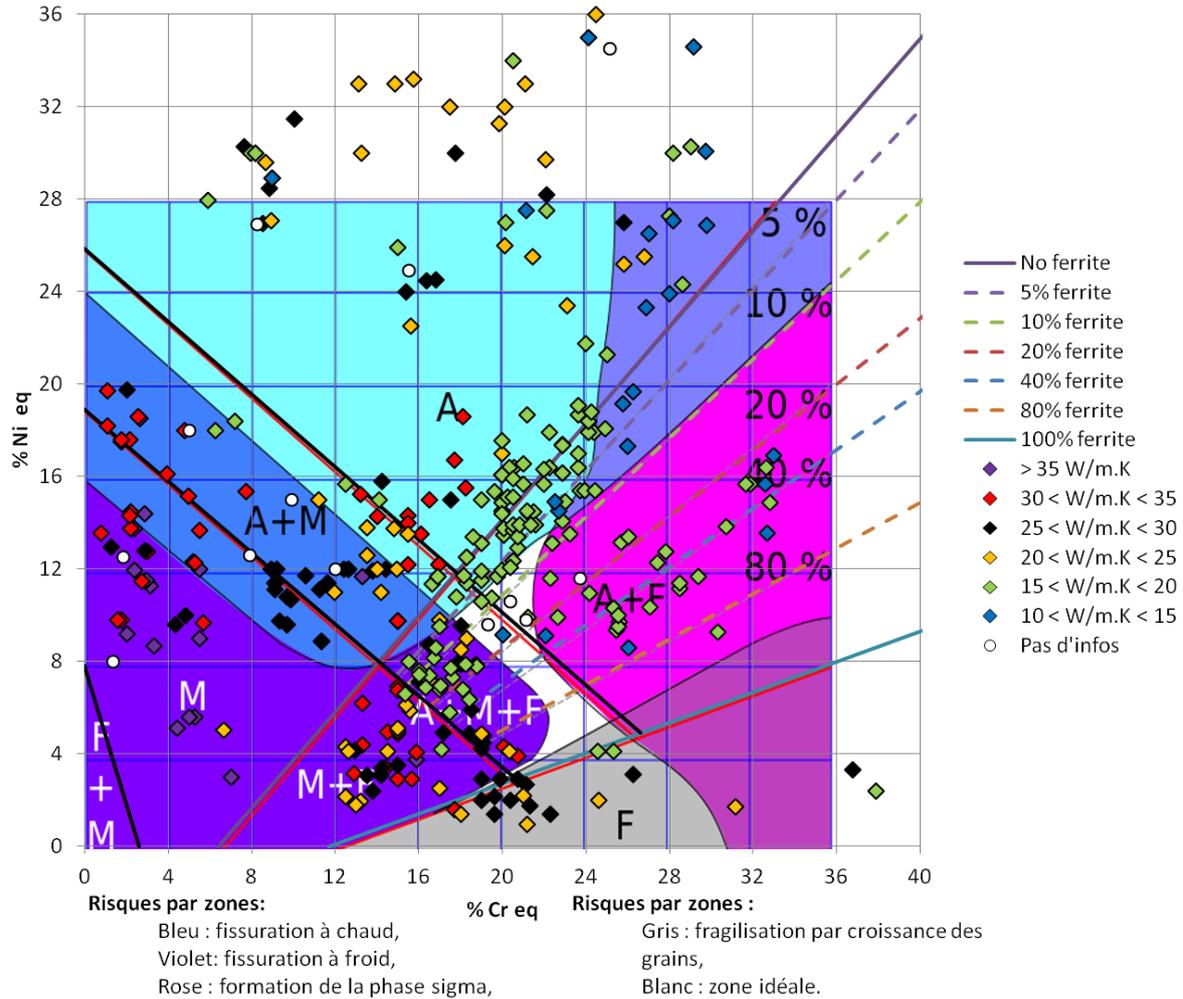


Figure I. 5 - Diagramme de Schaeffler et aciers fortement alliés.

Enfin, deux derniers aspects ont été regardés pour la sélection d'une nuance optimale : la stabilité dimensionnelle, définie par le coefficient de dilatation, et la réponse aux traitements thermiques. L'importance de la stabilité réside en 2 points. Premièrement, si lors de la montée en température la déformation de l'insert est trop importante, la précision dimensionnelle chute et les pièces produites ne sont plus aux cotes désirées. Deuxièmement, dans le cas d'un insert travaillant en fatigue thermique, on sous-entend que l'acier doit pouvoir supporter la contrainte mécanique issue du cyclage thermique. Or, la dilatation thermique intervient dans l'expression de cette contrainte qui se calcule selon l'équation **Eq. I. 4** :

$$\sigma_{therm} = E \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad \text{Eq. I. 4}$$

avec E (MPa) le module d'Young, α ($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) la dilatation thermique et ΔT (K) la différence de température entre l'intérieur des canaux de régulation thermique et la surface moulante. Chacun de ces paramètres étant en facteur, leur augmentation implique automatiquement une élévation de cette contrainte d'origine thermique. En générale, les aciers ont une dilatation aux alentours de 11-13 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$ à 100°C à l'exception des aciers inoxydables austénitiques très fortement alliés du type réfractaire dépassant les 16 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$.

Finalement, le comportement mécanique de la nuance après traitement thermique peut être critique. En effet, suivant le cycle d'injection que subit l'insert, une température de fonctionnement

est imposée. Elle ne doit en aucun cas affecter l'insert et ses propriétés. Au regard des températures d'injection, la température de l'insert ne devrait pas excéder les 350°C en fonctionnement. Par conséquent, la nuance devra conserver ses caractéristiques mécaniques à cette température voire au-delà si l'on prend en compte l'effet du cycle dans le temps. Or, comme décrit précédemment, certaines nuances d'aciers voient leurs propriétés mécaniques chuter lorsque la température de revenu dépasse les 300-350 °C. C'est particulièrement le cas des aciers peu alliés qui voient leur martensite, formée durant la trempe, être complètement adoucie (perte en Carbone) par un revenu trop haut. Bien qu'il en soit de même pour les alliages plus complexes, leur composition chimique fait que la diffusion du Carbone, contenu dans la martensite, induit une précipitation de carbures secondaires qui permet de renforcer leur matrice et de conserver, voire d'augmenter, leurs propriétés mécaniques.

2. *Choix d'une nuance*

L'ensemble de ces critères et de ces cartographies fournissent une bonne compréhension du comportement des aciers et de leurs propriétés. Les cartographies mettent en avant l'importance de la composition chimique des nuances et des différentes familles d'acier sur leurs différentes caractéristiques. Les critères chiffrés qui se trouvent dans le cahier des charges permettent ensuite d'éliminer les nuances ne convenant pas. Ils ont d'ailleurs été abaissés afin de ne pas exclure des solutions proches, éventuellement intéressantes, et moins onéreuses. Ainsi, n'ont été sélectionnés dans un premier temps que les alliages dont la teneur en Cr $\geq 10,5$ wt.%, avec une résistance à rupture supérieure à 1600 MPa, une conductivité thermique minimale de 15 W/m.K et dont les traitements thermiques conviennent à l'application. Les nuances obtenues ont été comparées aux résultats issus du logiciel CES SELECTOR (<https://www.grantadesign.com/fr/products/ces/>) pour les mêmes contraintes afin d'augmenter la qualité de la sélection.

Parmi les compositions restantes de la **FIGURE I. 6**, on retrouve essentiellement des aciers inoxydables martensitiques et des aciers à outils pour travail à froid. On remarque d'ailleurs la présence de quelques nuances actuellement utilisées dans l'industrie. L'étape suivante est l'application du critère d'aptitude à la mise en forme par SLM qui vise à écarter les aciers à composition chimique complexe ou à fort taux de Carbone (risque important de fissuration).

On distingue ainsi sur la **FIGURE I. 7**, trois ensembles de nuances. Un premier groupe d'alliage composé d'aciers déjà utilisés dans l'industrie du moule et dont les propriétés sont encadrées par celles du M340 et M333. Des deux groupes restants, on en remarque un dont la conductivité thermique est équivalente mais avec des tenues mécaniques supérieures, et l'autre qui, à l'inverse, offre des caractéristiques mécaniques similaires mais avec, cette fois, des conductivités thermiques supérieures.

Parmi les nuances connues du monde de la plasturgie, on retrouve donc les nuances M333, M340 et acier STAVAX de chez Bhöler-Uddeholm, ainsi que l'acier X13T6 (X40CrMo15) d'Aubert et Duval. A cela s'ajoute la nuance TKM 2083 (X42Cr13) de chez Thyssen Krupp qui possède quasiment la même composition chimique que le X13T6 mais sans Molybdène et avec un peu moins de Chrome. Cette différence conduit à des propriétés mécaniques légèrement inférieures ainsi qu'à une résistance à la corrosion un peu moins efficace. On note aussi la présence de la nuance R17X (X90CrMoV18) de chez Dörrenberg, référencée comme acier inoxydable martensitique. Bien que comprenant du Molybdène et un haut taux de Chrome, cet acier n'a pas la meilleure résistance contre la corrosion parmi les nuances de ce groupe. En effet, il possède également un taux de Carbone très élevé qui induit une forte précipitation de différents carbures (Chrome, Molybdène et Vanadium), appauvrissant ainsi la matrice en Chrome. Ces phases durcissantes lui permettent en revanche d'avoir une bonne résistance à l'usure de contact. De manière générale, c'est la nuance M333 qui offre la meilleure conductivité thermique de ce groupe avec plus de 24 W/m.K à 50°C. Suivent les nuances X13T6 et

TKM 2083 à 22,5 W/m.K qui sont meilleures que les nuances M340, STAVAX et R17X qui restent inférieures à 18 W/m.K à 20°C. A l'inverse, les propriétés mécaniques du M340 et du STAVAX sont au-dessus des autres nuances. Les alliages X13T6, TKM 2083 et R17X ont pratiquement les mêmes tenues mécaniques bien que ce dernier soit plus sensible à l'élévation de la température de revenu. L'acier M333 offre des propriétés intermédiaires.

Deux alliages se distinguent *a priori* de cet ensemble de par leurs caractéristiques thermiques. Il s'agit des nuances N540 (X46Cr13) et UGI 4116N (X50CrMoV15). La première nuance est un acier inoxydable ferritique de chez Bhöler-Uddeholm. Proche de la nuance X40Cr13 (1.2083), elle contient cependant un peu plus de Carbone. Bien que cela diminue sa résistance à la corrosion, la précipitation de carbures de Chrome complexes permet d'augmenter sa résistance à l'usure. Cela permet également d'alléger la solution solide en éléments d'addition. Sa conductivité thermique peut alors atteindre les 30 W/m.K laquelle est légèrement supérieure à celle de la nuance d'origine. L'alliage UGI 4116N, produit par Ugitech, a une composition chimique plus complexe : 0,50 wt.% de C, 14,5 wt.% de Cr, 0,6 wt.% de Mo et plus de 0,1 wt.% de V. Elle contient en plus 0,1 wt.% de N par rapport à la nuance R17X. Cette composition lui permet d'être plus efficace contre la corrosion et d'avoir une meilleure conductivité thermique bien que sa tenue mécanique soit moins importante.

Enfin, deux autres aciers présentent de bonnes propriétés mécaniques, meilleures même que la nuance M340 et dont les conductivités thermiques sont équivalentes au M333. Il s'agit de deux aciers inoxydables martensitiques produits par Aubert et Duval, le X15TN (X40CrMoVN16-2) et le XDBD (X105CrMo17, AISI 440 C). Le premier possède une composition chimique comprise entre celles des nuances M340 et M333. Avec un taux d'Azote et de Chrome plus important que le M333 sa résistance à la corrosion devrait en être meilleure. De plus, ses concentrations en Molybdène, Vanadium et Carbone, plus importantes que celles de la nuance M340 à l'exception du Carbone, lui permettent d'avoir les meilleures caractéristiques mécaniques de la sélection. De propriétés légèrement inférieures, l'alliage XDBD offre cependant une tenue mécanique importante grâce à son taux de Carbone très élevé, 1 wt.%, et ses concentrations en éléments carburigènes (notamment le Chrome à 18 wt.% et le Molybdène à 0,5 wt.%).

Dans l'objectif de sélectionner une nuance qui doit permettre d'augmenter la durée de vie des outillages, elle devra opposer de bonnes propriétés contre les deux sources principales d'usure à savoir : l'abrasion et la corrosion. Comme il a été démontré à maintes reprises, la première diminue avec l'augmentation de la dureté en surface. La seconde est réduite grâce à la concentration de certains éléments tels que le Chrome, le Molybdène ou l'Azote. Au vu de ces attentes, la nuance X15TN d'Aubert et Duval est toute désignée. Elle présente la meilleure dureté et le meilleur indice PREN, bien que son taux de Carbone soit assez élevé. Qui plus est, lorsque l'on regarde le positionnement du X15TN sur le diagramme de Schaeffler de la **FIGURE I. 8**, son aptitude au lasage, sans être la meilleure, est assez proche de la nuance M340 sur laquelle il est possible de pratiquer des opérations de rechargement (soudure TIG).

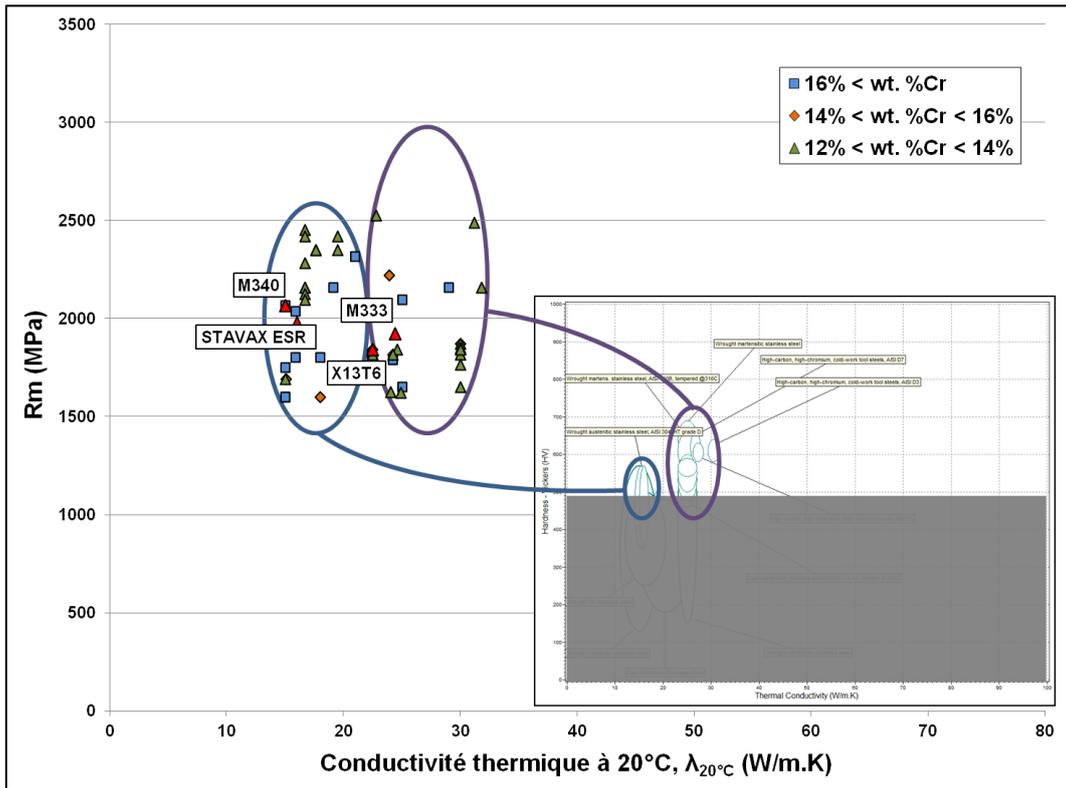


Figure I. 6 - Nuances sélectionnées et validation par CES SELECTOR

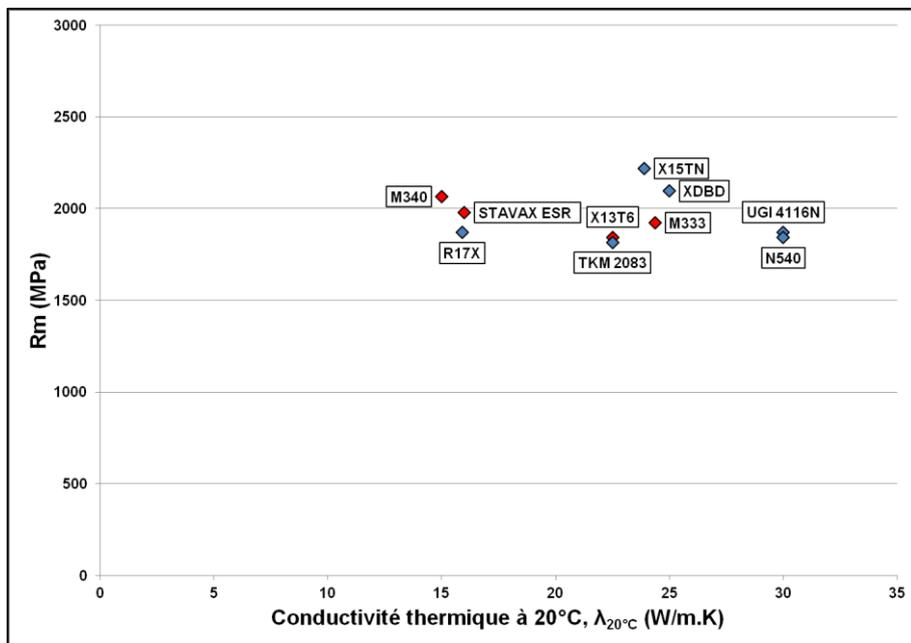


Figure I. 7 - Nuances sélectionnées pour la haute résistance à la corrosion et à l'usure.

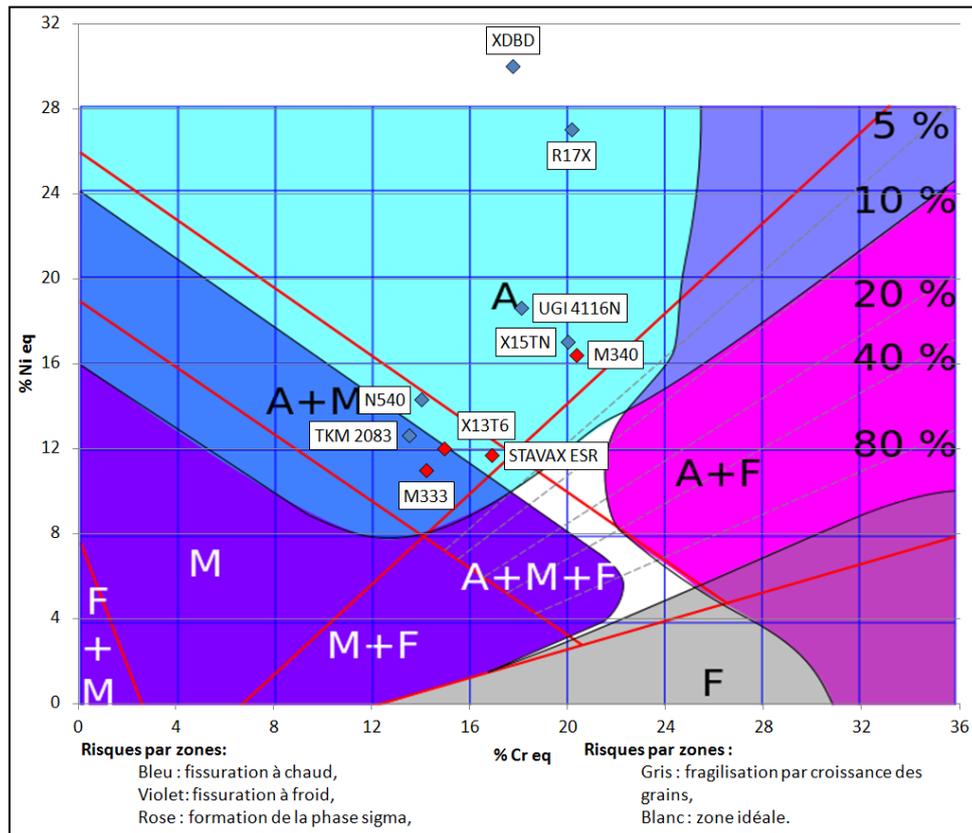


Figure I. 8 - Diagramme de Schaeffler des nuances sélectionnées.

D. Un acier inoxydable martensitique à haut taux d'azote : X15TN ou X40CrMoVN16-2

Initialement conçu pour les roulements de l'aéronautique, les excellentes propriétés de cet acier lui ont rapidement permis de se faire une place parmi d'autres applications telles que les instruments chirurgicaux, les lames de coupe en milieu corrosif, la coutellerie, les pièces de frottement ou encore l'outillage (coulée du verre). Le point commun de ces applications est que cet acier confère à la fois une bonne résistance à la corrosion, une bonne résistance à l'abrasion et une bonne ténacité. Souvent comparé à l'acier X105CrMo17, elle en reprend la bonne dureté tout en améliorant les autres propriétés.

1. Analyse de la composition et de la microstructure

Comme le reste des aciers, c'est sa composition chimique qui lui confère ses propriétés intéressantes. Il est donc important de connaître les concentrations de ses éléments d'addition et leurs interactions, ne serait ce que pour anticiper les défauts et améliorer les propriétés du matériau une fois la fabrication additive terminée. La **TABLE I. 2** fournit sa composition chimique issue de la fiche technique d'Aubert et Duval [39]. Cet alliage est classé parmi les aciers inoxydables martensitiques comprenant du Molybdène, du Vanadium, peu de Nickel mais pas de Titane ni de Niobium selon la norme NF EN 10027-2. La liste suivante de noms ou appellations donne quelques désignations de cet alliage :

- EN 10027 : X40CrMoVN16-2

- UNS : S42025
- Euro Number : 1.4123

Table I. 2 - Composition chimique de l'alliage X40CrMoVN16-2.

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	N	Ni
Min.	Bal.	0,37	-	-	15,00	1,50	0,20	0,16	-
Max		0,45	0,60	0,60	16,50	1,90	0,40	0,25	0,30

Cette nuance a donc été spécialement conçue pour répondre à la fois à la résistance à l'usure par abrasion et à la corrosion. Or, comme il a été montré dans les parties précédentes, ces deux propriétés peuvent être antinomiques. La résistance à l'abrasion demande une haute dureté ce qui revient bien souvent à augmenter la teneur en carbone des aciers. Encore une fois, les conséquences de ce haut taux de Carbone sont la coalescence des carbures, la sensibilisation au chrome et donc la diminution de la résistance à la corrosion qui s'aggrave avec l'élévation de la température. Un haut taux de carbone peut également entraîner une baisse de la limite de la résistance mécanique en fatigue avec la fragilisation de l'acier de par la précipitation de carbures de Chrome aux joints de grains. L'idée est donc de maintenir une dureté comparable à une nuance de type X105CrMo17 (XDBD) mais avec beaucoup moins de carbone. Cela permettrait de diminuer la fragilité de l'acier, d'augmenter sa résistance à la corrosion avec la suppression d'une partie de la précipitation des carbures de Chrome qui peut alors rester en solution et de limiter la proportion d'austénite résiduelle après trempe (le carbone étant un fort élément gammagène, plus que l'azote, il favorise la stabilité de la phase austénitique). Ce dernier point est important pour notre application. En effet, nous avons vu que la phase austénitique présente un coefficient de dilatation thermique plus élevé que la phase martensitique ou ferritique. Ceci implique que si ces deux phases, Fe γ et Fe α , sont toutes deux présentes dans un même alliage, une élévation de température entraînerait des contraintes internes supplémentaires. Les phénomènes de fatigue thermique en seraient alors aggravés.

Donc, pour conserver cette haute dureté tout en limitant la proportion de carbone, l'idée a été d'en substituer une partie par de l'azote, tout en maintenant la teneur en Carbone dans la plage des 0,40 – 0,50 wt.% [39]. Il n'y a qu'assez récemment d'ailleurs que les aciers alliés à l'azote sont apparus. Bien que le procédé de nitruration soit aussi vieux que l'élaboration des premiers aciers, il est ici question d'une concentration d'azote en solution solide et non d'un traitement de surface. Initialement très peu soluble dans le fer, l'azote est un élément très léger, de petite taille, volatile et qui présente une grande diffusivité. Il est donc difficile d'en conserver une concentration importante en solution, nécessitant une surveillance lors de cette étude. En effet, les matériaux sélectionnés subiront de nombreux cycles thermiques au cours de ces travaux (atomisation, fusion laser, traitements thermiques). Aussi, il sera possible qu'une partie de l'azote soit perdue durant ces différentes étapes.

Actuellement, il n'existe que deux moyens pour améliorer la concentration de l'azote dans le fer. Le premier est de faire varier la nature et la proportion des éléments d'addition dont les effets sont illustrés sur la **FIGURE I. 9**. Bien que divers éléments jouent sur sa solubilité, tous n'ont pas le même comportement [40], [41]. Le chrome, le manganèse et le molybdène permettent ainsi une plus grande concentration d'azote, et ce d'autant plus que leur teneur augmente. A l'inverse, le titane et le vanadium diminuent sa solubilité à partir d'une certaine concentration critique. En effet, ces deux éléments présentant une forte affinité avec l'azote, ils ont tendance à précipiter sous forme de nitrides, réduisant ainsi sa solubilité dans le fer. C'est également le cas de l'aluminium dans une

moindre mesure. Enfin, d'autres éléments comme le cobalt et le bore diminuent la solubilité de l'azote dès leur incorporation.

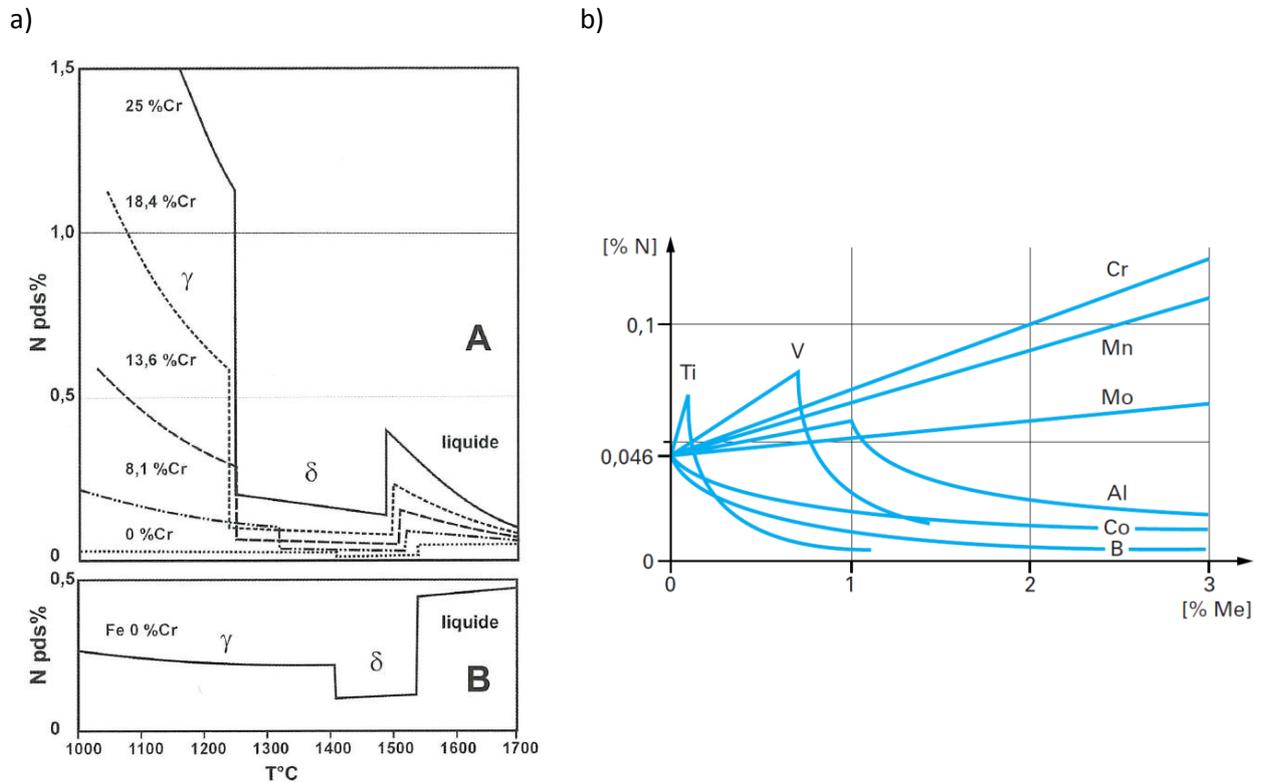


Figure I. 9 - Evolution de la solubilité de l'azote dans le fer a) en fonction de la température et de la teneur en Chrome [42], b) en fonction de la concentration de divers éléments métalliques [41].

La deuxième solution pour augmenter le taux d'azote d'un alliage est d'intervenir lors de son élaboration. Il y a, par exemple, les techniques bien connues des traitements de surface telles que la nitruration en phase gazeuse, à partir d'atmosphère comprenant de l'ammoniac, la nitruration sous plasma, l'implantation d'ions N_2^+ , et la nitruration par laser [43]. Cependant, toutes ces techniques ne sont que des traitements de surface. Leur action est donc limitée par l'épaisseur des pièces à traiter, contrairement à la refusion sous laitier et sous pression qui est relativement récente [44]. En effet, cette technologie consiste à incorporer l'azote, provenant d'une atmosphère sous pression, à l'alliage en phase liquide ($\sim 1600^\circ\text{C}$). Il est alors possible d'augmenter sa concentration en élevant la pression du gaz et l'on peut ainsi atteindre une teneur de quelques wt.% d'azote. C'est d'ailleurs cette technique qui est utilisée pour élaborer le X40CrMoVN16-2.

Cette amélioration de la concentration d'azote dans les aciers permet d'en exploiter les propriétés intéressantes. Etant un élément léger, ses atomes renforcent le réseau ferreux par solution solide d'insertion sur les sites octaédriques. Bien que plus petit que le carbone, son effet durcissant est plus important. En effet, il ne joue pas seulement sur la distorsion du réseau cristallin, mais aussi sur les liaisons intermétalliques qu'il renforce en augmentant le nombre d'électrons libres [45]. L'azote ainsi dispersé en solution favorise la création de fins précipités (réduction de la diffusion du Carbone [46]) et permet de former des nitrures et carbonitrures, très durs et réfractaires qui limitent la coalescence des grains. Les propriétés mécaniques de résistance et de dureté en sont nettement améliorées [47]. De nombreuses études se sont également intéressées à l'impact de l'addition d'azote sur les propriétés de fatigue. J.B. Vogt a ainsi montré que l'ajout d'azote dans des aciers austénitiques ou duplex permet d'augmenter leur résistance en fatigue [48], [49].

La diminution de la coalescence des grains et de la diffusivité du chrome permet également d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage. En effet, dans les aciers, c'est le chrome qui joue principalement le rôle de protection contre la corrosion. Il forme en surface une couche passive et étanche d'oxyde de chrome, capable de se régénérer. Pour que cette protection soit efficace, il doit être bien dispersé en solution et présent à une teneur minimale de 10,5 wt.% (début des aciers inoxydables). Or, cet élément est carburigène, c'est-à-dire qu'il a tendance à s'associer avec le Carbone pour former des composés définis tels que les carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 . Dans le cas du $M_{23}C_6$, ce précipité est responsable de la sensibilisation du matériau aux joints de grains. En germant de façon privilégiée sur les défauts du réseau cristallin tels que les joints de grains, les mâcles et les dislocations, ces précipités $M_{23}C_6$ absorbent une grande quantité de chrome provenant de ces défauts et de la matrice environnante. Or l'oxydation de l'acier se fait, entre autre, par diffusion de l'oxygène dans la matière et cette diffusion est plus rapide dans les joints de grains que dans la matrice. Si ces derniers sont appauvris en chrome, ils sont donc plus sensibles à la corrosion. L'azote, en limitant la diffusivité du chrome, réduit la coalescence de ces carbures et donc la sensibilisation des nuances à l'azote. De cette manière, la résistance à la corrosion de l'alliage s'en trouve améliorée. De plus, l'azote joue directement sur cette propriété en formant des couches de nitrures protectrices en surface pour certains ratios azote/carbone [50].

Le molybdène a également cette double action sur les propriétés mécaniques et sur la résistance à la corrosion. D'un point de vue mécanique tout d'abord, il améliore la trempabilité des nuances et stabilise les carbures. Élément carburigène, il présente une meilleure affinité avec le carbone que le chrome. Des atomes de molybdène peuvent donc se substituer au fer ou au chrome afin de former des carbures. Ceci conduit donc, comme pour l'azote, à une augmentation de la résistance à la corrosion de l'acier puisqu'il permet de garder une meilleure proportion de Cr en solution. Cette amélioration a fait l'objet de nombreuses études et n'est pas seulement indirecte. Le molybdène améliore directement cette résistance [4] et notamment la résistance à la corrosion par piqûres par le biais de plusieurs actions : il stabilise et renforce la couche de protection passive, comble ses défauts, réduit l'apparition des sites de corrosion par piqûres et limite leur propagation. Il améliore également la repassivation des surfaces.

C'est d'ailleurs pour cette raison que ces éléments, chrome, molybdène et azote, interviennent dans l'indice PREN de la qualification de la résistance à la corrosion exposé plus haut.

Enfin, le vanadium est présent comme élément d'addition dans le but unique de renforcer les propriétés mécaniques des aciers. Avec sa forte affinité pour le carbone, il participe au renforcement de l'alliage par précipitation secondaire. Les carbures de vanadium germent finement en inclusion et sont dissous à des températures d'austénitisation bien supérieures à 900-1000°C (le carbure VC, le moins réfractaire des carbures MC issu du groupe V, a un point de fusion à 2500-2600°C). Par conséquent, ils limitent la croissance du grain austénitique jusqu'à ces températures de dissolution [51]. Ayant une plus grande affinité avec le C que le Cr, il contribue ainsi à l'augmentation de la résistance à la corrosion. Cet élément est également très gourmand en azote auquel il s'associe pour former des nitrures et carbonitrures de type V(N,C).

Cette composition, relativement complexe et à haut taux d'éléments d'alliage, induit différentes microstructures suivant les traitements thermiques appliqués. Sans passer en revue toutes les éventualités possibles, voici quelques données importantes :

Table I. 3 - Points de transformation du X40CrMoVN16-2 en fonction de la température d'austénitisation [39].

Température d'austénitisation T_{aust}	1050 °C	1075 °C
Ac_1	850 / 870 °C	
Ac_3	890 / 900 °C	
M_s	120 / 130 °C	80 / 100 °C
M_f	- 50 / - 60 °C	- 80 / - 100 °C

A noter que les points de début et de fin de transformation martensitique sont très bas. De plus, le diagramme CCT (*Continuous Cooling Transformation*), donné en **ANNEXE V.F**, ne fait pas mention de la formation de martensite à des vitesses de refroidissement supérieures à 10^3 °C.s^{-1} . Ces deux informations permettent d'anticiper la microstructure qui sera obtenue après fusion laser. En effet, il est fortement probable que les pièces fabriquées soient entièrement austénitiques et ce pour 2 raisons : soit M_s n'est pas atteint en raison de la chaleur rémanente liée au procédé de lasage couche par couche qui maintient une certaine température dans la pièce, soit la vitesse de refroidissement, de l'ordre de 10^4 à 10^5 °C.s^{-1} en SLM, est trop importante et dépasse le domaine de la transformation martensitique, possibilité démontrée pour les aciers [52].

Bien que cette microstructure à l'issue du SLM ne convienne pas pour notre application, l'étude des traitements thermiques développés au **CHAPITRE 3** permettra de l'ajuster.

2. Propriétés par rapport aux nuances de la plasturgie et de celles de la fabrication additive métallique

D'après les informations fournies par Aubert et Duval, à partir desquelles cet acier a été sélectionné, de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et de comportement à la corrosion peuvent être attendues.

Après trempe et revenu, la microstructure de l'alliage permet d'atteindre une haute dureté pour différentes températures de revenu. Comprise entre 55 et 59 HRC, elle dépasse les duretés que l'on peut atteindre avec les nuances conventionnellement utilisées en plasturgie et en AM comme les nuances M333, M340, X13T6, 17-4PH, 15-5PH, Maraging 300 ou encore Z38, et elle est sans comparaison avec les nuances inoxydables austénitiques 316L et 304L. Bien que ces deux dernières nuances offrent les meilleures résistances à la corrosion, leur faible tenue mécanique et leur important coefficient de dilatation thermique les condamnent. Sur le plan de la tenue à la corrosion justement, l'alliage X40CrMoVN16-2 est plus résistant que toutes les autres nuances (M340, X13T6, 17-4PH, 15-5PH, Maraging 300 et Z38) et est comparable à la nuance M333 dont la supériorité, ou l'infériorité, dépend de la microstructure et des traitements thermiques. Il partage avec ce dernier une haute conductivité thermique, $\geq 25 \text{ W/m.K}$, supérieure à celle des autres nuances à l'exception des aciers moins alliés, cf. la **FIGURE I. 10**.

De ce fait, l'acier X40CrMoVN16-2 offre le meilleur compromis de propriétés basées sur la résistance à la corrosion, la conductivité thermique et la dureté. Bien qu'existant dans le commerce, il n'est pas encore employé en fabrication additive. Le **CHAPITRE 2** fera état de son développement de mise en forme avec ce procédé de fusion laser.

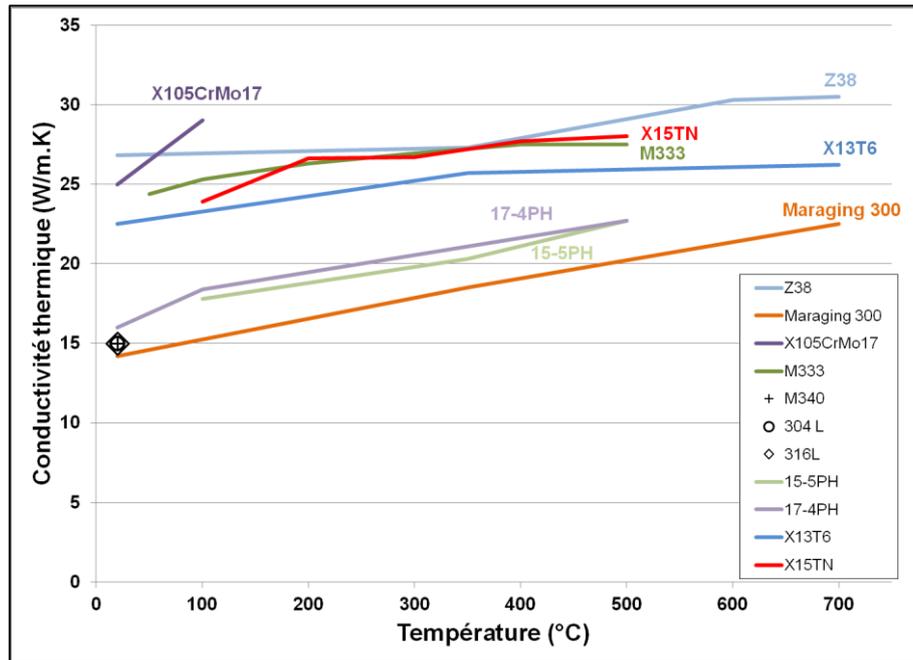


Figure I. 10 - Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température pour les différents alliages de la plasturgie et AM.

E. Synthèse sur les aciers

Les objectifs du projet étant le développement d'inserts offrant des durées de vie améliorées, les matériaux sélectionnés devront résister aux différentes formes d'usure présentes en injection plastique. Que ce soit les nuances d'aciers couramment utilisées dans l'outillage du moule d'injection, ou celles disponibles pour la fabrication additive, aucune de ces nuances n'offre un ensemble de propriétés satisfaisant le Cahier des Charges. Un vaste ensemble d'alliages a donc été considéré à partir des catalogues fournisseurs et a été passé en revue au travers de différents critères de résistance mécanique, tenue à la corrosion, propriétés thermiques, aptitude au soudage et autres. Cette démarche a mis en avant la nuance X40CrMoVN16-2 qui offre une excellente tenue mécanique, une bonne résistance à la corrosion et une conductivité thermique intéressante.

Cependant, bien que cet acier offre les meilleurs compromis, il existe d'autres familles de matériaux capables de fournir de meilleures propriétés. Quand il est question de résister à de la compression, à de l'usure par abrasion ou à de la corrosion, à des températures relativement basses, les verres métalliques constituent d'excellents candidats. La fin de ce chapitre présente ces matériaux peu communs, leurs structures, leurs procédés d'élaboration, ainsi que les différentes familles et leurs propriétés. De cette revue des verres métalliques massifs, une sélection de la meilleure famille est faite pour son possible développement par fusion laser.

III. Les verres métalliques massifs

Au travers du procédé d'injection plastique, les contraintes d'abrasion et de corrosion sont celles qui causent les usures les plus sévères. Parmi la grande variété d'alliages métalliques, la famille des matériaux non-cristallins offre d'intéressantes propriétés pour limiter ces usures. Ces capacités

remarquables sont liées à leur structure atomique, ou plutôt à leur absence de structure. Classiquement, les alliages de fer, de titane, de nickel, d'aluminium et d'autres métaux, organisent leurs atomes en grains cristallographiques dont la structure, la composition, la taille et les contraintes internes varient selon les éléments d'alliage et les conditions d'obtention. Dans le cas des métaux non-cristallins, les atomes ne présentent pas d'organisation schématique, du moins pas à partir d'une certaine distance, et peuvent même présenter une structure aléatoire. C'est cet arrangement particulier qui leur confère des propriétés remarquables [53], et notamment une excellente résistance à la corrosion et une très haute dureté.

A. Présentation et définition des métaux amorphes

1. Définition et microstructure

Au sens strict, les verres métalliques sont des alliages métalliques, obtenus depuis l'état liquide, et définis par l'impossibilité de réduire leur structure à une maille élémentaire, reproductible à grande distance par translation, afin de caractériser la microstructure de l'alliage dans son ensemble (à l'inverse de la phase cubique centrée pour le Fe – α ou encore de l'hexagonale compacte pour le Ti – α). Dans le cas des métaux amorphes, les atomes forment des clusters, ou paquets d'atomes denses, dont l'organisation n'est pas encore très bien connue. Bien que de nombreuses recherches existent sur le sujet [54], plusieurs modèles sont proposés suivant l'approche envisagée et l'ordre de grandeur étudié. A courte distance, le modèle le plus simple est celui de l'empilement de sphères solides isodimensionnelles et indéformables (DRPHS, Dense Random Packing of Hard Spheres) initié dans les années 1960 par J. Bernal [55], [56], D.G. Scott [57] et J.L. Finney [58], et étudié dans un premier temps pour les liquides métalliques monoatomiques. Cette méthode se base sur l'empilement de sphères (atomes) de taille identique, de façon à obtenir un ensemble le plus dense possible, sans toutefois obtenir de configuration cristalline. Le raisonnement de Bernal [55] aboutit à 5 figures différentes, visibles sur la **FIGURE I. 11**, dont le tétraèdre est la figure la plus dense de par sa configuration. Cependant, lorsque l'on tente d'en remplir un volume 3D par empilement, des espaces vides apparaissent à partir d'un certain nombre d'atomes (12 atomes en l'occurrence). Ces espaces peuvent être gérés de 2 manières. La première manière est de modifier les cellules en formant 8 tétraèdres et en occupant les espaces vacants des sites octaédriques. Cette configuration est d'ailleurs la cellule unitaire de la phase cfc. La seconde manière consiste à répartir cet espace supplémentaire entre chaque atome et de former ainsi un icosaèdre quelque peu distendu (souplesse autorisée par la nature des liaisons interatomiques métalliques). Ce type de cellule est d'ailleurs souvent rencontré dans les verres métalliques.

Une autre approche consiste à envisager la structuration des atomes dans les verres métalliques par le biais du potentiel énergétique. Ici encore, les recherches [59] ont montré que l'icosaèdre permet de minimiser cette énergie de liaison pour des formations à courte distance. Cependant, l'empilement de cette cellule génère des défauts à grande distance.

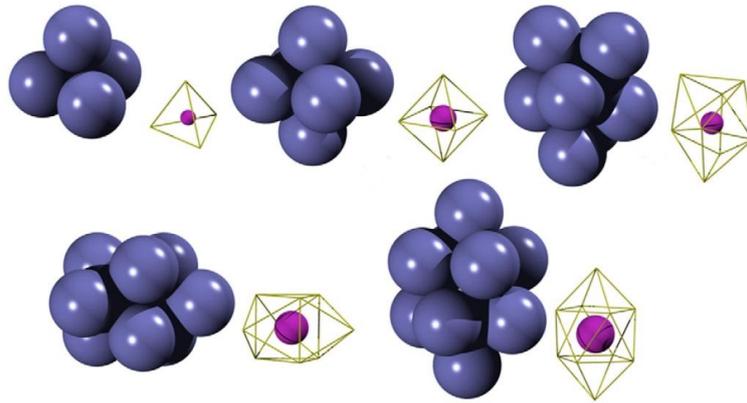


Figure I. 11 - Les 5 figures de Bernal [54] (Les sphères violettes représentent les espaces libre au sein des figures).

Concernant le modèle DRPHS, Polk [60] montre dans ses travaux que la densité obtenue est sensiblement inférieure à celle mesurée expérimentalement dans le cas de verres de type métaux/non-métaux. Pour y remédier, il a proposé que, bien que les atomes métalliques s'organisent en clusters, les non-métaux occupent les espaces libres au sein de ces coquilles métalliques. Cela implique une relation métal/non-métal privilégiée par rapport à celle non-métal/non-métal, ce qui a d'ailleurs été confirmé par Greer [61] dans le cas d'un système NiB (les liaisons Ni-B y sont présentes contrairement aux liaisons B-B qui y sont absentes). Cette approche initie l'idée d'affinité chimique. Sur ce thème, le modèle de Gaskell [62], [63], propose que les clusters dans les verres métalliques tendent à respecter, à courte distance, le même agencement des atomes que celui observé dans les phases cristallines de même composition. La différence avec l'arrangement cristallin réside dans l'empilement de ces cellules (de proportion stœchiométrique) à l'échelle intermédiaire qui se fait de manière aléatoire pour les verres. Il propose alors les prismes trigonaux comme cellules élémentaires. Ces derniers semblent bien adaptés pour décrire la structure de verres dont la composition est proche d'une proportion métal/non-métal de 3:1. Cependant, ce modèle reste encore relativement simple. Même pour des verres de composition binaire, la structuration atomique ne dépend pas que d'un seul type de cellule. Dans ce sens, Evteel et al. [64] ont montré que dans le cas de verres Fe-M (M pouvant être Carbone, Bore, Phosphore), 3 clusters différents, illustrés sur la **FIGURE I. 12**, sont présents. Plus récemment, Sheng et al. [65] ajoutent un aspect dimensionnel à la détermination du type de cellule créée, relativisant la théorie proposée par Gaskell du rapprochement de la structure des clusters à celles des cristaux. Par exemple, dans le cas du verre $Ni_{80}B_{20}$, la structure prédominante est celle du prisme trigonal, tandis que dans le verre $Ni_{81}P_{19}$, c'est celle de l'anti-prisme cubique avec 2 octaèdres tronqués qui prévaut (et ce bien que les cristaux Ni_3P et Ni_3B soient tous deux de type prismatique trigonal). Cet arrangement à courte distance tranche avec la proposition de Gaskell d'une cellule stœchiométrique unique.

Si l'on regarde la structure à un ordre de grandeur intermédiaire, Sheng et al. [65] reprennent et confirment l'idée d'un arrangement de clusters suivant le modèle d'empilement de sphères proposé par Miracle [66]. Dans ce modèle, il reprend la cellule de la phase cfc pour expliquer la structure de plusieurs verres métalliques pluri-éléments [67]. L'idée est un empilement de clusters octaédriques d'atomes métalliques (α) qui entourent un atome non-métallique (β) (schéma de principe présenté sur la **FIGURE I. 13**). Les sites interstitiels inhérents à cette structure peuvent être occupés par d'autres éléments (Ω et γ). A la différence de la maille cfc, la distorsion du réseau empêche la périodicité à grande distance.

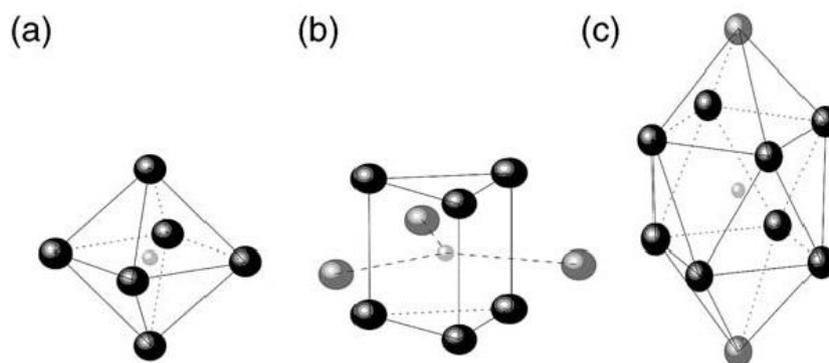


Figure I. 12 - Structures principales des éléments métalliques trouvées par Evteel [64], a) l'octaèdre, b) le prisme trigonal et c) l'anti-prisme cubique comprenant 2 octaèdres tronqués.

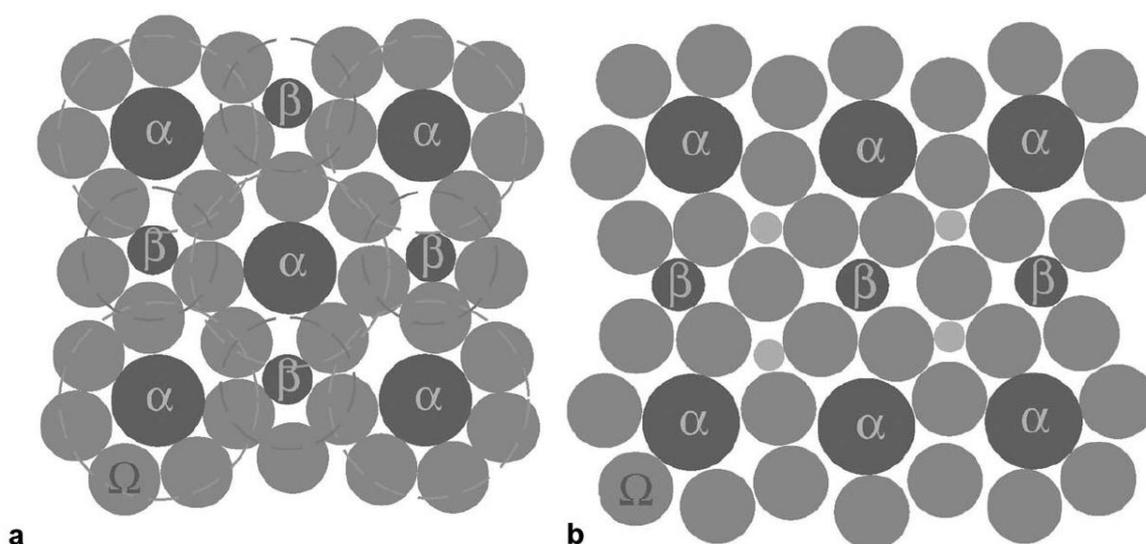


Figure I. 13 - Schéma d'une cellule cfc de clusters dans le plan a) $\{1\ 0\ 0\}$ et b) $\{1\ 1\ 0\}$ [67].

Actuellement, cette idée de clusters interpénétrés est privilégiée pour expliquer la structure atomique des verres métalliques. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que la forme et la taille de ces clusters changent en fonction des éléments de la nuance (métaux, terres rares, métalloïdes et autres, concentration, enthalpie de mélange, différence de taille et autres paramètres).

La détermination exacte de ces clusters, de leur arrangement et de leur proportion, est par ailleurs d'une extrême difficulté. Numériquement, plusieurs outils de simulation existent pour étudier la structure des verres. Ces outils permettent d'avoir des informations sur ce qui se passe à l'échelle atomique dans la matière. On dénombre ainsi la modélisation Reverse Monte Carlo (RMC), la simulation Moléculaire Dynamique et la modélisation *ab-initio* [68], [69], [70], [71] et [72].

Cependant, bien que ces méthodes permettent d'avoir une idée détaillée des phénomènes qui interviennent, ces modèles ont besoin d'être alimentés et confrontés à la réalité. Malheureusement, les techniques de mesures expérimentales ne fournissent pas d'informations suffisamment précises pour déterminer localement la structure 3D d'une cellule. Généralement, c'est une information statistique qui est collectée. Les techniques les plus couramment utilisées sont les systèmes de diffraction, qu'ils soient à rayons X, à électrons ou à neutrons [73], la spectrométrie Mössbauer, l'absorption de rayons X (plus particulièrement l'EX-AFS), mais aussi la spectroscopie à résonance

magnétique nucléaire et les instruments d'observations poussés tels que la microscopie électronique en transmission ou la microscopie électronique en fluctuation [74].

En résumé, ce que l'on sait aujourd'hui de la structuration des verres métalliques c'est qu'il est difficile de prédire l'arrangement atomique. De manière générale, il est question d'un réseau de clusters interpénétrés, et bien qu'il existe nombre d'outils numériques et de mesures expérimentales, aucune règle ne semble s'établir pour prédire leur forme et leur répartition, mais il est tout de même possible de le faire au cas par cas.

2. Préparation, vitrification et aptitude à l'amorphisation

Afin d'obtenir cette structuration particulière, il est nécessaire de refroidir l'alliage suffisamment vite, de l'état liquide à l'état solide, afin d'hériter le plus possible de l'arrangement atomique du liquide. On parle alors de vitesse de refroidissement critique R_C , dont la **FIGURE I. 14** permet d'en expliquer facilement le sens. Il s'agit de la vitesse de refroidissement minimale à laquelle l'alliage doit être refroidi, du liquidus T_l jusqu'à l'état solide, afin d'éviter le nez de la zone de cristallisation présentée sur le diagramme CCT (*Continuous Cooling Transformation*). Cette vitesse de refroidissement critique R_C se définit alors comme suit :

$$R_C = \frac{T_l - T_{nc}}{t_{nc}} \quad \text{Eq. I. 5}$$

où T_l correspond au liquidus, t_{nc} et T_{nc} sont les coordonnées (temps ; température) du nez de la zone de cristallisation.

L'approche thermodynamique permet de comprendre de manière intuitive le déroulement de la formation d'un verre. Pour cela, on s'intéresse à l'évolution du volume spécifique en fonction de la température, cf. **FIGURE I. 15**. Dans des conditions de refroidissement habituelles d'un alliage métallique liquide, le volume spécifique diminue avec la chute de la température suivant la contraction symbolisée par la droite (d_1) jusqu'au liquidus (T_l). Intervient alors la solidification de l'alliage, via la germination de grains cristallins, jusqu'au solidus (T_s) entraînant une baisse importante du volume spécifique (parmi d'autres propriétés). Les cristaux ainsi formés se contractent ensuite en refroidissant suivant le coefficient de dilatation thermique (d_3) spécifique à l'alliage.

Le refroidissement d'une nuance amorphisable est différent. Une baisse de température suffisamment rapide depuis l'état liquide permet de conserver la nuance sous cette forme. La température de l'alliage descend sous le liquidus sans pour autant cristalliser et il entre alors en état surfondu ou sous-refroidi. Ce liquide, hors équilibre, continue de se contracter en refroidissant suivant (d_1), extrapolée depuis l'état liquide. Les atomes perdent en mobilité et la viscosité de la nuance augmente. A partir d'une certaine température, ces derniers ne peuvent plus se déplacer et l'alliage se fige dans cet état liquide surfondu, donnant naissance à la structure atomique décrite précédemment. La nuance est dite amorphe, et elle continue de se contracter suivant un coefficient de dilatation thermique (d_2) qui lui est spécifique. Cette température à laquelle le changement d'état intervient, de liquide surfondu à l'état amorphe, est appelée température de transition vitreuse et est notée T_g . Cette dernière dépend en partie de l'alliage et de sa composition mais aussi de la cinétique à laquelle intervient ce changement d'état. Avec une vitesse de refroidissement plus importante, le changement d'état intervient plus tôt, la température de transition vitreuse est alors plus élevée ($T_{g_2} < T_{g_1}$), ainsi que le volume spécifique de l'alliage (proportion de volume libre plus importante).

Il est ensuite intéressant de regarder les phénomènes qui interviennent lors de la chauffe d'un alliage dans un tel état microstructural. Avec l'élévation de température, le volume spécifique augmente,

toujours suivant (d_2), jusqu'à ce que les atomes aient suffisamment de mobilités pour que l'alliage redevienne visqueux (changement d'état intervenant à la température de transition vitreuse T_g). Le volume libre est relaxé, les atomes s'organisent et la cristallisation intervient à une température notée T_x . Une fois cristallisé, l'alliage se comporte de la même manière qu'un métal cristallin de composition identique.

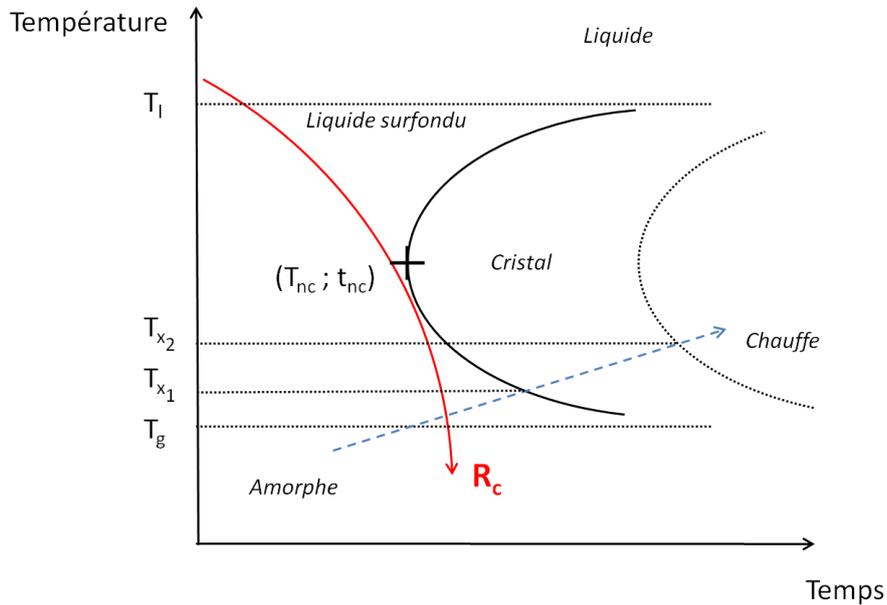


Figure I. 14 - Schéma d'un diagramme CCT montrant le nez de cristallisation.

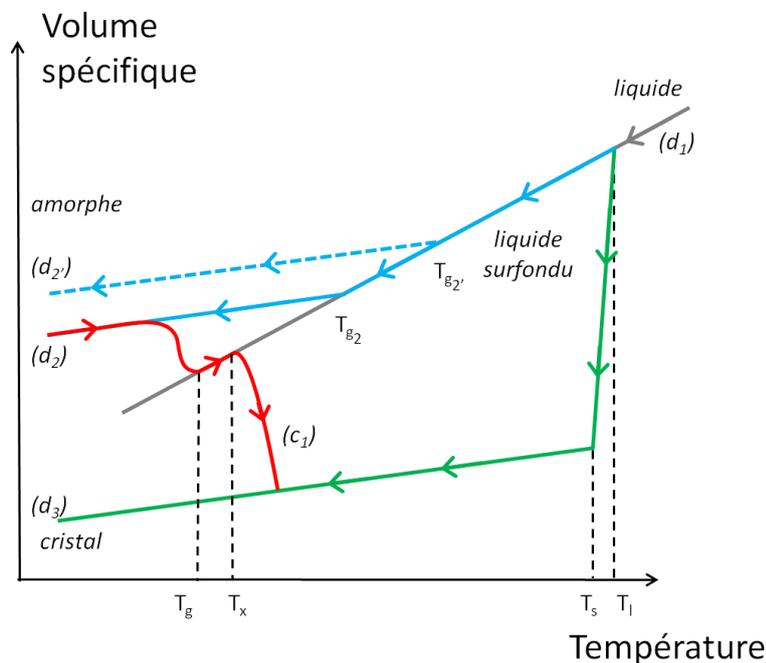


Figure I. 15 - Evolution du volume spécifique d'un alliage métallique au cours de son refroidissement depuis l'état liquide.

Les phénomènes d'obtention d'une phase amorphe, que nous venons de décrire plus haut, conduisent à s'interroger sur le comportement des verres devant cette transformation. Existe-t-il des différences ? Tous les verres sont-ils capables d'être produits avec la même épaisseur ? Pour

répondre à ces questions, il faut s'intéresser à la notion d'aptitude à l'amorphisation ou GFA (pour Glass Forming Ability).

Interviennent alors la vitesse de refroidissement critique R_c et l'épaisseur maximale t_{max} dans laquelle il est possible de produire une nuance totalement amorphe. Plus cette dernière est importante, et plus cela signifie que le verre est facile à former. Il a d'ailleurs été montré que ces deux données sont liées, comme illustré sur la **FIGURE I. 16**, et qu'elles permettent de distinguer deux groupes de verres métalliques. Le premier est composé de verres nécessitant des vitesses de refroidissement très importantes, de l'ordre de 10^6 K.s^{-1} , et dont l'épaisseur maximale n'est que de quelques dizaines de microns (quelques centaines tout au plus). Ils sont à différencier des nuances que l'on qualifie de verres métalliques massifs (ou BMG pour Bulk Metallic Glasses) et dont les vitesses de refroidissement critiques sont bien plus faibles, allant de 1 K.s^{-1} à 10^3 K.s^{-1} . Les épaisseurs critiques de ces alliages vont de quelques millimètres à plusieurs centimètres. La frontière est d'ailleurs quelque peu floue pour les différencier. Il existe un consensus disant que pour qualifier une nuance de verre métallique massif, elle doit pouvoir être produit dans des épaisseurs allant de 1 à 10 mm suivant les auteurs.

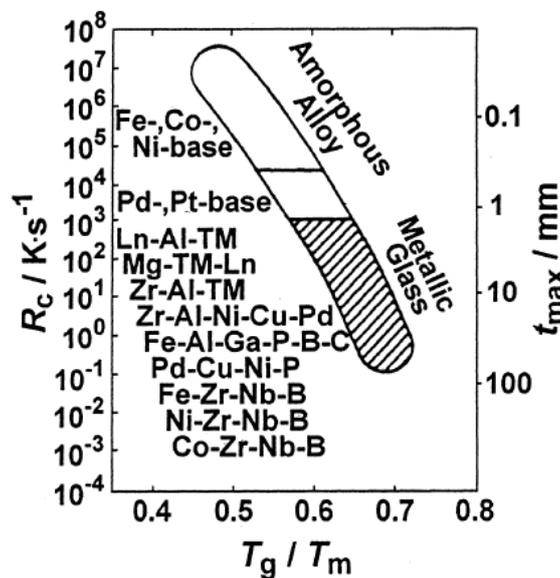


Figure I. 16 - Relation entre vitesse de refroidissement critique R_c , de l'épaisseur maximale t_{max} et de la température de transition vitreuse réduite T_g/T_m ou T_g/T_l [75].

D'un point de vue thermodynamique, on utilise les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion (liquidus), que nous avons vu précédemment, pour qualifier et quantifier cette facilité à laquelle un verre se forme. Ces températures sont mesurées en ATD (*Analyse Thermique Différentielle*) ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), chacune étant facilement identifiable comme illustré sur la **FIGURE I. 17**. Allant de 400 K à ~950 K suivant la composition, la température de transition vitreuse T_g est suivie par une réaction endothermique jusqu'à la température de cristallisation T_x . Cette dernière transformation est exothermique, ce qui implique que le système précédent est hors équilibre et qu'une fois la transformation initiée, elle libère elle-même de l'énergie qui l'autoalimente. Concernant le liquidus T_l , il est mesuré de la même manière. Il encadre avec le solidus T_s la réaction de fusion qui est endothermique (absorption de chaleur). En combinant ces températures sous forme de paramètres adimensionnels, il est possible de qualifier le GFA des verres métalliques.

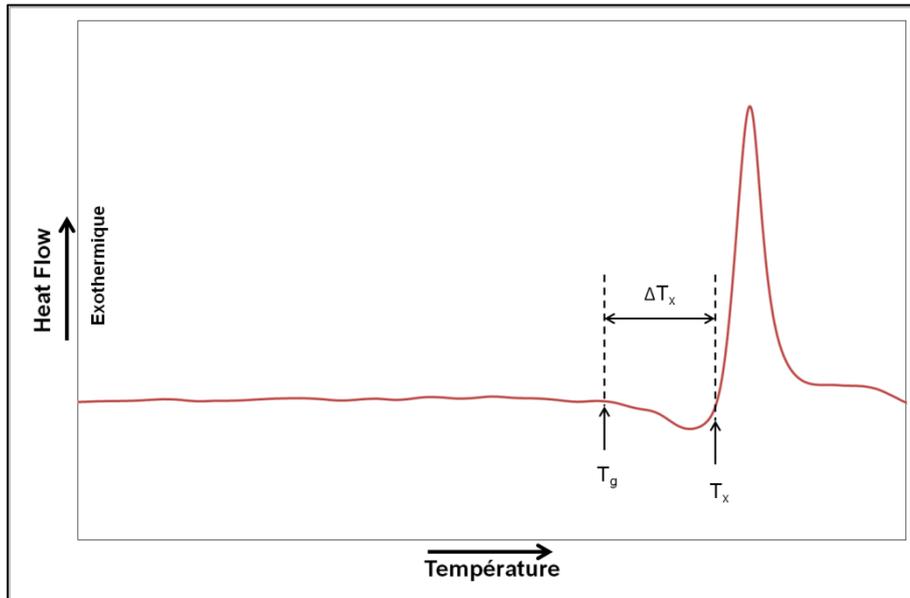


Figure I. 17 - Thermogramme ATD d'un échantillon de verre métallique ($\text{Fe}_{0.335}\text{Co}_{0.335}\text{Nb}_{0.06}\text{B}_{0.27}\text{Cu}_{0.1}$).

A ce sujet, un grand nombre de critères existent, comme ceux listés dans la **TABLE I. 4** accompagnés de leur référence. Il s'agit de ceux qui sont les plus couramment cités. Le premier paramètre est appelée température de transition vitreuse réduite [76]. Il traduit l'éloignement de la formation du verre depuis le liquidus. Autrement dit, moins il est nécessaire de descendre en température pour obtenir un état solide amorphe depuis le liquidus, plus la formation du verre sera facilitée. D'après ce raisonnement, un T_g égal à T_l caractériserait un verre idéal, T_{rg} prenant alors la valeur de 1. Dans la pratique, il s'est avéré que $T_{rg} \leq 0,4$ est une bonne condition pour former un verre métallique.

Le deuxième paramètre, ΔT_x , correspond à la plage d'existence du liquide surfondu [77]. Plus il est important et plus il traduit la stabilité de la phase amorphe par rapport à la cristallisation. Si le raisonnement ci-dessus est conservé et que l'on pose $T_g = T_x = T_l$, ΔT_x prend alors la valeur nulle.

Le paramètre γ [78] traduit quant à lui le positionnement de la courbe de cristallisation du diagramme CCT dans le repère temps / température. Comme il a été vu, plus un verre métallique possède une vitesse de refroidissement critique faible, et plus il sera facile de l'amorphiser. Cette vitesse de refroidissement critique consiste donc à éviter le nez de la courbe de cristallisation du diagramme CCT dont les coordonnées sont $(t_{nc}; T_{nc})$. On en déduit donc que plus ces coordonnées sont élevées, plus R_c sera faible et plus il sera facile de former du verre. Or, la position du nez de la courbe de cristallisation sur l'axe de la température, T_{nc} , peut s'approcher à $\frac{1}{2}(T_g + T_l)$. Pour la composante temporelle, plus la courbe de cristallisation sera éloignée dans le temps, et plus R_c sera faible. La **FIGURE I. 14** illustre qu'une courbe plus décalée dans le temps entraîne une valeur de T_x plus élevée pour des conditions de chauffe similaires. Le regroupement de ces deux coordonnées donne le paramètre γ tel que décrit dans la **TABLE I. 4**. Les paramètres γ_m [79] et γ_c [80] tentent d'améliorer la corrélation du critère γ avec R_c en incluant ΔT_x . L'application de $T_g = T_x = T_l$ induit $\gamma = 0,5$, $\gamma_m = 1$ et $\gamma_c = 1$.

Les paramètres suivant, α et β , sont proposés par les mêmes auteurs Mondal et Murty [81]. Dans leurs travaux, ils considèrent que la stabilité de la phase liquide surfondue augmente avec la diminution de T_l , et que cette stabilité thermique de la phase amorphe croît avec T_x . Ils définissent ainsi le paramètre, α , comme le rapport de ces deux températures. On peut, comme auparavant, faire intervenir ΔT_x et T_{rg} dans la définition de ce paramètre α . On retrouve alors clairement la stabilité de la phase amorphe et sa facilité d'obtention. D'ailleurs, le paramètre β est également

défini par ces deux concepts puisqu'il fait directement intervenir la température de transition vitreuse réduite et définit la stabilité de la phase cristalline comme le rapport entre T_x et T_g au lieu de leur différence. La valeur idéale théorique de ces deux paramètres est alors $\alpha = 1$ et $\beta = 2$.

Pour le paramètre K_{gl} , le plus ancien, Hrubý [82] tient un raisonnement empirique en se disant que l'aptitude à l'amorphisation d'un verre est directement proportionnel à ΔT_x et inversement proportionnel à $(T_l - T_x)$. Il s'en suit que son critère K_{gl} , est défini comme le rapport entre ΔT_x et $(T_l - T_x)$ et dont la valeur idéale est indéterminée.

La définition du paramètre δ est quelque peu différente [83]. Ici, on considère dans un premier temps que la formation d'une phase amorphe est d'autant améliorée que le taux de nucléation et de grossissement des grains est faible voire supprimé. Ces deux phénomènes physiques peuvent s'exprimer en fonction de la température de transition vitreuse comme $T_g / (T_l - T_g)$. Le paramètre δ est alors obtenu en couplant cette expression à la stabilité de la phase amorphe exprimée par T_x / T_g . Sa valeur idéale théorique tend vers $+\infty$.

Pour le paramètre β' [84], Yuan et al. reprennent ce dernier raisonnement en posant que les taux de germination et de grossissement des grains dépendent principalement de $T / (T_l - T)$ et de la viscosité η . Leur hypothèse est que la précipitation d'une phase cristalline n'est pas possible lorsque la température est inférieure à T_x au refroidissement. C'est pourquoi le GFA est défini par le ratio $T_x / (T_l - T_x)$. Concernant l'aspect visqueux, η devient très grand à l'approche de T_g . Par conséquent, plus cette température est élevée et proche de T_l , plus il sera facile de former un verre, ce qui se traduit par un ratio $T_g / (T_l - T_g)$ élevé. Le paramètre β' se définit alors par l'association de ces deux ratios et tend vers l'infiniment grand comme valeur idéale. Cependant, bien que les auteurs trouvent ici une bonne description du GFA d'un grand nombre de verres métalliques, ils constatent que ce paramètre est moins efficace quand il s'agit des verres à base de Zr-, Fe- ou Ni-.

Le paramètre φ a été construit en observant l'évolution de la viscosité d'un verre métallique en fonction de sa vitesse de refroidissement critique et de sa température de transition vitreuse réduite. Or, il est apparu que cette dernière pouvait surestimer ou sous-estimer l'aptitude à la formation d'une phase amorphe dans un verre. Les auteurs, Fan et al. [85], corrigent donc cette méprise en couplant T_{rg} à un facteur $(\Delta T_x / T_g)^a$ exprimant la stabilité de la phase amorphe normalisée par la température de transition vitreuse. Ce paramètre prend idéalement une valeur nulle.

Enfin, Long et al. [86] considèrent que le GFA d'un verre métallique se définit mieux par la stabilité de sa phase liquide surfondue et de sa phase amorphe. La première stabilité peut être exprimée par T_{nc} , la coordonnée de température du nez de la courbe de cristallisation du diagramme CCT, cf. **FIGURE I. 14**. Plus la phase liquide surfondue d'une nuance sera stable, plus T_{nc} sera faible, et meilleure sera son aptitude à la formation d'un verre métallique. Son expression $\frac{1}{2} (T_g + T_l)$, normalisée par T_g , est alors complétée avec la stabilité de la phase amorphe pour définir le paramètre ω . Celui-ci prend idéalement la valeur nulle lorsque $T_g = T_x = T_l$.

Table 1. 4 - Paramètres les plus couramment utilisés pour caractériser le GFA des verres métalliques et leurs déclinaisons.

Paramètres GFA	Références	Valeurs souhaitées
$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$	[76]	1
$\Delta T_x = T_x - T_g$	[77]	0
$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} = \frac{T_x}{T_l \cdot (1 + T_{rg})}$	[78]	0,5
$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} = \frac{T_x + \Delta T_x}{T_l}$	[79]	1
$\gamma_c = \frac{3T_x - 2T_g}{T_l} = \frac{T_x + 2 \cdot \Delta T_x}{T_l}$	[80]	1
$\alpha = \frac{T_x}{T_l} = \frac{T_x - T_g + T_g}{T_l} = \frac{\Delta T_x}{T_l} + T_{rg}$	[81]	1
$\beta = \frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l} = \frac{T_x}{T_g} + T_{rg} = \frac{T_x}{T_l} \cdot \frac{1}{T_{rg}} + T_{rg}$	[81]	2
$\Delta T_{rg} \text{ ou } K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x} = \frac{\Delta T_x}{T_l - T_x} = \frac{\Delta T_x}{T_l \cdot (1 - T_x/T_l)}$	[82]	$\frac{0}{0}$
$\delta = \frac{T_x}{T_l - T_g} = \frac{T_x}{T_l \cdot (1 - T_{rg})}$	[83]	∞
$\beta' = \frac{T_x \cdot T_g}{(T_l - T_x)^2} = \frac{T_x}{T_l} \cdot \frac{T_{rg}}{(1 - T_x/T_l)^2}$	[84]	∞
$\varphi = T_{rg} \cdot \left(\frac{\Delta T_x}{T_g}\right)^{0.143} = T_{rg} \cdot \left(\frac{\Delta T_x}{T_l} \cdot \frac{1}{T_{rg}}\right)^{0.143}$	[85]	0
$\omega = \frac{T_g}{T_x} - \frac{2 \cdot T_g}{T_g + T_l} = T_{rg} \cdot \frac{T_l}{T_x} - \frac{2 \cdot T_{rg}}{T_{rg} + 1}$	[86]	0

La sélection d'un paramètre idéal est sujette à controverse. Chaque auteur fournit des données pour appuyer son choix et certaines études comparatives existent afin de déterminer le meilleur paramètre [87]. Cependant, Suryanarayana C. et Inoue A. constatent dans leurs travaux [88], qu'il arrive fréquemment que les données utilisées soient incomplètes ou erronées. Ils proposent eux-mêmes des études comparatives [89] et concluent qu'aucun paramètre ne se distingue vraiment des autres. Confrontés à une large gamme de verres métalliques, chaque critère montre une bonne corrélation pour certains systèmes (en comparaison avec l'épaisseur critique t_{max}). Par exemple, les systèmes à base Au, Co, Mg, Nd, Pd ou Pr montrent d'excellents résultats avec des corrélations $R^2 > 0,8$. A l'inverse, les systèmes à base Fe, Ni, Pt ou Zr semblent les plus difficilement prédictibles avec des corrélations $R^2 \leq 0,1$. Par ailleurs, même si certains paramètres se montrent quelques peu meilleurs suivant les cas étudiés, les autres critères conservent des tendances d'évolution similaires et restent tout à fait pertinents.

Néanmoins, l'étude de ces paramètres apporte quelques éléments de compréhension sur les phénomènes qui interviennent lors de la vitrification. Il est possible d'en tirer des tendances pour améliorer la composition des verres métalliques. Si l'on se concentre sur les deux premiers paramètres T_{rg} et ΔT_x , qui découlent d'une approche physique relativement simple, ΔT_x , traduisant la stabilité de la phase amorphe par rapport à la cristallisation, devrait être le plus grand possible. Le critère T_{rg} décrit quant à lui la facilité avec laquelle un verre est obtenu. En effet, plus celui-ci aura une valeur proche de 1, et plus T_g sera proche de T_l , ce qui signifie que l'on a besoin de descendre moins bas en température pour solidifier l'alliage et former un verre. Une conséquence directe de ce raisonnement est que l'on va chercher des compositions d'alliages dont le diagramme de phase présente un eutectique profond. On cherchera alors à élaborer des nuances qui offrent un liquidus très bas. Bien que T_g varie également, il a été montré que son évolution est bien moins importante que celle du liquidus [90] d'où un raisonnement axé sur la température de liquidus.

De plus, étant donné que le changement d'état intervenant à T_g induit une forte viscosité, on en conclut que cette température doit être malgré tout importante pour avoir un bon GFA et une bonne stabilité de la phase amorphe. C'est pourquoi un rapport important des rayons atomiques, ainsi qu'une enthalpie de mélange fortement négative entre éléments majeurs, permettent d'augmenter la compacité et l'ordre chimique à courte distance [91]. De même, la multiplication des éléments contenus dans le verre permet de diminuer la diffusivité des atomes, augmentant ainsi la viscosité de l'alliage et la stabilité de sa phase amorphe.

Intégrant ces réflexions aux données générées au fur et à mesure de l'élaboration de nouveaux verres et de la création de nouveaux modèles, Inoue [88] propose quelques règles empiriques pour la formation de verres métalliques massifs :

- L'alliage doit comprendre au minimum 3 éléments (et la formation du verre est facilitée par l'augmentation du nombre d'éléments),
- Une différence de taille atomique est nécessaire avec une valeur indicative minimale d'au moins 12%,
- Les principaux éléments doivent présenter une enthalpie de mélange négative,
- Et la présence d'un eutectique profond entre éléments est fortement conseillée.

3. Elaboration des verres métalliques

A partir des conventions établies précédemment, différentes méthodes d'élaboration des verres métalliques ont été investiguées. Dans cette partie, l'étude est focalisée sur l'élaboration à partir de l'état liquide et des différents procédés de mise en forme basés sur un refroidissement rapide bien qu'il existe d'autres techniques induisant un état amorphe : PVD (*Physical Vapor Deposition*), implantation ionique, mechanical alloying, ...

a) Obtention de la composition

Avant solidification, il est nécessaire d'obtenir l'alliage sous sa forme liquide et homogène. Bien souvent cette étape est couplée avec la mise au point de sa composition chimique. Le principe est d'établir la gamme d'opérations à effectuer pour obtenir un alliage homogène avec un minimum d'impuretés.

Une des principales techniques utilisées est la préparation de l'alliage dans un four à arc. Les éléments de base utilisés sont de très haute pureté, bien souvent supérieure à 99,9%. Cependant, ils ne sont pas tous mélangés en une seule opération. Des alliages intermédiaires sont préparés suivant les affinités chimiques et les diagrammes de phases des constituants. L'utilisation de fusions multiples permet d'homogénéiser l'alliage. Ces fusions sont opérées en plaçant la charge dans un

creuset refroidi, le plus souvent en cuivre, dans une atmosphère sous argon. Des arcs électriques entre électrodes fournissent l'énergie nécessaire à la fusion de la charge. Cette méthode intervient dans l'élaboration de nombreux verres métalliques [92].

Autre technique très répandue, la fusion par induction en creuset froid présente de nombreux avantages. Son principe consiste à placer la charge dans un creuset refroidi, bien souvent en cuivre, et de la chauffer par induction en la plongeant dans un champ électromagnétique. A l'état liquide, la charge est maintenue en lévitation sans contact avec le creuset. Le champ électromagnétique, en plus d'assurer la montée en température et la lévitation de la charge, permet son mélange par brassage électromagnétique en pilotant les flux de convection dans le liquide. Cette opération se réalise aussi bien sous atmosphère contrôlée que sous vide. Les gros avantages de cette méthode sont qu'elle limite fortement les pollutions liées à l'élaboration et permet d'obtenir un alliage très homogène.

Coupler à l'élaboration, une technique récente permet d'augmenter le GFA des nuances au moment de leur préparation. Il s'agit de la méthode d'élaboration par vibration électromagnétique. Présentée dans les travaux de Tamura et al. [93], cette méthode consiste à casser les clusters d'atomes dans le bain liquide. La nucléation est ainsi fortement réduite et la croissance de grains grandement retardée [94] et [95]. L'effet est obtenu par l'interaction de champs électriques alternés et de champs magnétiques stationnaires. Ces vibrations sont appliquées sur l'alliage en fusion avant solidification et il est alors possible de former les verres métalliques à des vitesses de refroidissement moins importantes ou dans de plus fortes épaisseurs.

b) Mise en forme des verres

Pour obtenir un matériau solide à partir de cet état liquide, différentes technologies peuvent être appliquées suivant les vitesses de refroidissement nécessaires et les épaisseurs désirées.

La première composition à avoir été amorphisée est l'alliage $Au_{75}Si_{25}$ par W. Klement Jr., Pol Duwez and R.H. Willens en 1959 [96]. La vitesse de refroidissement nécessaire pour obtenir un état amorphe à partir de cette nuance est de l'ordre de 10^6 K.s^{-1} . La technique mise au point pour obtenir un tel refroidissement consiste à projeter de fines gouttelettes fondues sur un substrat très conducteur thermiquement [97]. Un film fin est alors produit à partir de ces projections (de l'ordre de 20-50 μm d'épaisseur). Le taux de refroidissement, compris entre 10^4 et 10^{10} K.s^{-1} , dépend de l'épaisseur du film produit, de l'alliage, des propriétés thermiques du substrat et de l'efficacité de l'échange thermique entre eux.

Cependant, les matériaux ainsi produits présentent des sections d'épaisseur variable, limitant leur exploitation. Les développements des années 70's ont consisté à perfectionner ce procédé de solidification rapide en aboutissant à la technique dite de *melt spinning*, présentée sur la **FIGURE I. 18**, avec toutes ses variantes [98]. Le principe de fonctionnement consiste à projeter un jet liquide, continu et maîtrisé, d'un alliage fondu par induction sur une roue ou un cylindre en rotation en matériau très conducteur thermiquement. Cette technique permet également d'atteindre d'importante vitesse de refroidissement, de l'ordre de $10^5 - 10^6 \text{ K.s}^{-1}$, avec une épaisseur de rubans allant de quelques dizaines à plus d'une centaine de microns. Les paramètres ajustables sont : le diamètre du jet liquide, sa pression de projection, l'atmosphère, la nature du substrat, sa température et sa vitesse de rotation. De par sa simplicité de conception et d'emploi, cette technique a été largement répandue pour produire les premiers verres amorphes.

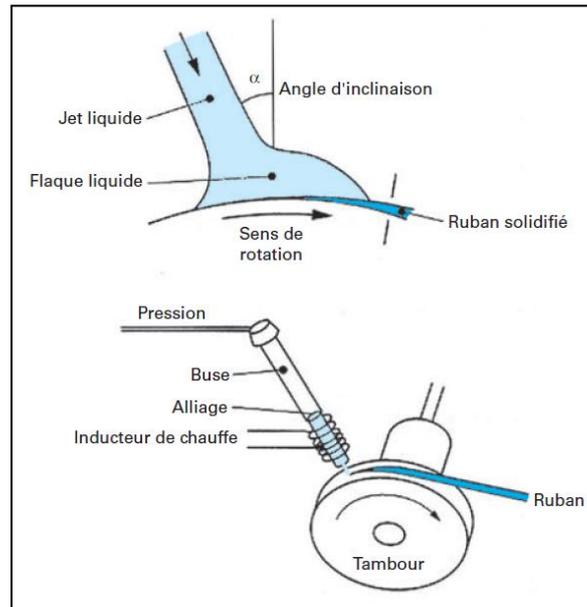


Figure I. 18 - Descriptif de la technique de melt-spinning [99].

Une meilleure compréhension des verres métalliques et de leur formation a permis à Chen de produire les premiers verres métalliques de l'histoire considérés comme massifs [100]. Etudiant plusieurs systèmes (Pt-Ni-P, Pd-Ni-P et Pd-(Fe, Co, Ni, Cu, Ag, ou Au)-Si), il a été capable de produire des échantillons de 1 à 3 mm de diamètre par trempe à eau. Cette technique consiste à placer l'alliage fondu dans un tube, l'état liquide étant obtenu par des méthodes classiques de chauffage par induction ou au moyen d'un four à arc. La matière du tube est choisie afin d'éviter les interactions avec la préparation. Généralement en quartz, il peut être, par exemple, produit en Fe pour les alliages de Mg [101] qui dissolvent le Si du quartz qui agit alors comme contaminant initiant la nucléation. Les vitesses de refroidissement atteintes par cette méthode sont de l'ordre 10^2 K.s^{-1} .

En 1982, Drehman et al. [102], ont réussi à obtenir un état amorphe sur 6 mm à partir de l'alliage $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Ils ont procédé par un refroidissement lent de l'alliage liquide, $1,4 \text{ K.s}^{-1}$, sur une surface de silicium fondu. Ils ont ensuite appliqué une succession de cycles de fusion et de solidification tout en procédant à des attaques chimiques de surface afin de supprimer régulièrement les impuretés responsables de la nucléation. S'inspirant de ce contrôle des impuretés, Kui et al. [103] ont réussi en 1984 à atteindre 10 mm de verre métallique avec cette même composition en utilisant la méthode de fusion sous flux. Il est aussi question d'appliquer des cycles de fusion et solidification à l'alliage, mais cette fois-ci, ce dernier est plongé dans un flux d'oxyde en fusion (solution de B_2O_3 fondu pour Kui et al.). Les phénomènes de ségrégation permettent de dissoudre les différentes impuretés dans le bain et de réduire ainsi les sites de nucléation, augmentant par la même le GFA du verre.

Une autre technique pour la production de verres métalliques massifs, probablement la plus répandue, est celle du moulage. Bien que plusieurs variantes existent, le principe de fonctionnement reste le même. Il est question d'évacuer les calories de l'alliage en fusion par contact avec les parois métalliques d'un moule. La technique la plus simple consiste à couler l'alliage dans un moule en cuivre [104]. La préparation de l'alliage liquide se fait généralement par chauffage soit par induction, soit par application d'arcs électriques. La matière du creuset qui accueille la charge peut être constituée de différents matériaux en fonction de leur réactivité avec l'alliage. Ce dernier, une fois liquide, est injecté sous faible pression dans un moule en cuivre dont la forme varie (cavité cylindrique de différentes sections, rainure conique, fente pour production de tôles, formes complexes pour la fabrication de pièces et autres). Si aucune pression n'est appliquée, il s'agit d'un moulage par gravité. En revanche, l'utilisation d'une pression ou d'une dépression aboutit à des

techniques distinctes. L'application d'un bouchon métallique avec une faible pression sur la surface libre du liquide après coulée est appelée *cap-casting*. Cette technique a permis de tripler l'épaisseur critique de certains verres [105]. Il est également possible d'injecter sous haute pression la préparation [106]. La charge est préparée dans un fourreau et injectée dans un moule par l'action mécanique d'un piston. Afin de limiter les défauts dans les pièces obtenues, il est également possible d'appliquer une pression sur l'alliage en fusion dans le moule. Cela a d'ailleurs d'autres avantages : la charge bénéficie d'un meilleur contact avec les parois du moule pour l'extraction des calories. Qui plus est, le métal liquide étant sous pression, cela revient à induire une solidification depuis une plus haute température au moment du refroidissement (relation de Clausius-Clapeyron). Enfin, l'utilisation d'une dépression, *squeeze casting*, peut également être utilisée dans le cas de moules de faible section (< 6 mm). Ici, il est question « d'attirer » l'alliage fondu dans le moule en le plaçant sous vide [107].

B. Propriétés des verres métalliques

L'intérêt d'un matériau est défini par les applications qu'il permet. L'accroissement des sollicitations, l'utilisation dans des conditions encore plus extrêmes ou le besoin de propriétés spécifiques font que le développement de nouveaux matériaux aux propriétés remarquables est au cœur des avancées technologiques. Les verres métalliques massifs s'inscrivent parfaitement dans ce contexte. En effet, que ce soit pour leurs propriétés mécaniques, leurs capacités à résister à des environnements très agressifs ou leurs caractéristiques magnétiques, les verres métalliques suscitent un grand intérêt et permettent d'élargir le champ des possibles.

Ces matériaux peu ordinaires, ont très vite été exploités pour leurs propriétés remarquables. Dans ce qui suit, on tentera d'expliquer les caractéristiques propres aux verres métalliques, et particulièrement leur comportement mécanique et leur résistance à la corrosion, deux propriétés intéressantes pour notre application. A noter que les données et les mécanismes qui sont ici présentés font référence à l'état actuel des connaissances de la communauté scientifique dans ce domaine. Pour certaines propriétés, les études n'ont été menées que sur quelques compositions et il est donc difficile d'en tirer des principes de fonctionnement applicables à l'ensemble des verres métalliques.

1. Propriétés physiques

La propriété la plus facile à mesurer est sans doute celle de la densité. Bien qu'il ait été expliqué que l'arrangement atomique dans les verres tend à maximiser la compacité, la densité des verres reste inférieure à celle des matériaux cristallins. En cause, l'arrangement à grande distance qui est plus efficace dans un cristal que dans un état liquide figé. De plus, l'augmentation de la vitesse de refroidissement lors de la solidification dans les verres tend à augmenter le volume libre et donc à diminuer la densité.

Ce volume libre a d'ailleurs une influence sur presque toutes les propriétés des verres métalliques. C'est le cas de la diffusion des atomes dans une phase amorphe. Dans les verres, il est en effet rapporté deux comportements distincts sur les mécanismes de déplacement des atomes suivant que l'on soit ou non dans la région du liquide surfondu [108]. Pour la plage *sub-T_g* où le verre est considéré à l'état amorphe, il est reconnu que la diffusion opère de façon similaire aux matériaux cristallins. Les atomes se déplacent par sauts successifs à courte distance et ils affectent la diffusion de la même manière en fonction de leur taille et de leur affinité chimique avec les autres éléments de la solution. La proportion de volume libre augmente cette diffusivité. En effet, de par sa définition, il augmente le nombre de sites vacants que peut occuper un atome. En revanche, dans l'état de liquide surfondu, les mécanismes sont différents. Au lieu d'un déplacement à courte distance, la

diffusion fait ici intervenir un plus grand nombre d'atomes où l'énergie thermique permet de les recombinaison sur une échelle intermédiaire, améliorant ainsi la diffusivité de l'atome [109].

De même, la dilatation thermique est affectée par la proportion de volume libre, du moins jusqu'à une certaine température. En effet, dans un premier temps, l'augmentation de la température induit une dilatation. Cependant, elle contribue à la relaxation structurale du verre, autrement dit, à la disparition du volume libre. Par conséquent, le coefficient de dilatation thermique d'un verre brut de trempe est bien souvent inférieur à celui d'un verre relaxé. En général, il oscille entre 10 et $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une phase amorphe suivant la composition et les conditions d'obtention du verre. Pour des températures supérieures à T_g , on note un changement important dans sa valeur où l'expansion thermique est similaire à celle de l'état liquide [110]. Enfin, le coefficient de dilatation thermique chute après T_x reprenant le comportement habituel des matériaux cristallins.

Enfin, la conductivité thermique est une des propriétés importantes, surtout au regard de notre application, et les mécanismes qui lui sont associés apportent une bonne compréhension des matériaux. La conductivité thermique correspond à la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Dans les métaux, cette propriété est issue de deux phénomènes : la conduction par électrons, liée à leur facilité de déplacement dans le nuage électronique, et la conduction par phonons, vibration des atomes par paquets d'énergie. Concernant la partie électronique, elle peut être déterminée dans les verres à basse température en utilisant la loi de Wiedemann-Franz qui relie la conductivité thermique λ à la conductivité électrique σ_e par la température T et la constante de Lorenz L .

$$\lambda = L \cdot T \cdot \sigma_e \quad \text{Eq. I. 6}$$

Etant donné la structure désordonnée des verres, il a été montré que la résistivité électrique, l'inverse de la conductivité, d'une phase amorphe est deux fois plus faible que celle de la phase cristalline de même composition [111]. Cependant, on connaît encore relativement mal son comportement dans les verres. Haruyama et al. [112] ont par exemple montré qu'elle évolue en fonction des éléments présents dans la nuance, de leur proportion, et des conditions d'obtention des verres. Pour en revenir à la conductivité thermique, si la loi de Wiedemann-Franz est pertinente, la partie de la conductivité thermique liée aux mouvements des électrons est donc faible pour les verres en comparaison avec les matériaux cristallins. Cela s'explique par la difficulté des électrons à se déplacer dans une structure désordonnée. Pour la partie issue des phonons, les études sont encore plus rares. Il semblerait que la conductivité thermique liée aux phonons n'évolue pas en fonction de la température mais qu'elle est grandement influencée par les éléments chimiques présents dans la composition. D'après l'étude présentée par Harms et al. [113], elle serait même responsable des différences dans les conductivités thermiques mesurées dans les verres de différentes compositions. En termes de valeurs, la conductivité thermique des verres oscille entre 4-5 et 12-14 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui est beaucoup plus faibles que pour les métaux cristallins qui vont de ~ 10 à 400-450 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2. Comportement mécanique

Une grande partie de l'engouement vis-à-vis des verres métalliques est issue de leurs propriétés mécaniques remarquables. Il a cependant fallu attendre la fin des années 80's et le développement des verres massifs pour que de réels progrès soient faits dans ce domaine. En effet, antérieurement à cette période, les alliages amorphes qu'il était possible de produire l'étaient sous la forme de fins rubans rendant difficile le développement d'essais mécaniques. Depuis, il a été possible de produire plusieurs verres dans différentes bases, lesquelles pouvaient atteindre plusieurs millimètres voire plusieurs centimètres d'épaisseur.

Il a alors été montré que les verres métalliques ont pratiquement tous une déformation élastique pouvant atteindre 2%, que leur module d'élasticité est proche de celui de leur élément majeur et qu'ils peuvent atteindre des limites à rupture très élevées par rapport à leur état cristallin (par exemple, la contrainte à rupture d'un verre base Fe peut se rapprocher des 5 GPa). Cependant, les verres métalliques présentent une faible déformation plastique à l'ambiante, ceci étant principalement lié à leurs modes d'endommagement. On distingue d'ailleurs 2 modes de déformation suivant les conditions de sollicitation.

Lorsque la température est inférieure à $0,5-0,7.T_g$, on parle de déformations hétérogènes. En effet, dans ces conditions, la plasticité des verres métalliques provient d'une déformation localisée par création et propagation de bandes de cisaillement. De par ce type de déformation, les verres métalliques se rangent dans la famille des matériaux à relaxation par déformation, à l'inverse des métaux cristallins qui peuvent être durcis par déformation (écrouissage). La formation et la propagation de bandes de cisaillement ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses recherches. Une des premières théories, développée par Spaepen en 1977 [114] et illustrée en image *a*) de la **FIGURE I. 19**, interprète la déformation par la création et l'écoulement du volume libre. Utilisant les espaces interatomiques, l'énergie fournie par les sollicitations permet à un atome de faire un « saut » et d'occuper l'espace libre voisin. Son modèle compare les mécanismes de « sauts » à la diffusion atomique qui, elle, est isotrope (déplacement possible dans les deux sens). A l'inverse, les sauts atomiques générés par sollicitations mécaniques sont anisotropes. Dans ce cas de figure, l'atome, dans sa nouvelle position, possède une énergie libre inférieure à sa position d'origine et le déplacement n'est pas réversible. La relaxation provient alors du désordre chimique et de l'augmentation du volume libre créé par l'écoulement. Un autre modèle, développé par Argon [115], suggère des zones de translation par cisaillement, illustrées en image *b*) de la **FIGURE I. 19**. Cette théorie fait intervenir un nombre d'atomes plus important, se déplaçant de manière coopérative sous une contrainte mécanique. Assez semblable à la propagation d'une dislocation, ces zones, initiées autour des sites de volume libre (densité minimale), prennent la forme d'un disque dont le plan contient la direction de cisaillement. Semblable au schéma monoatomique de Spaepen, la relaxation intervient avec le déplacement de ces groupements d'atomes.

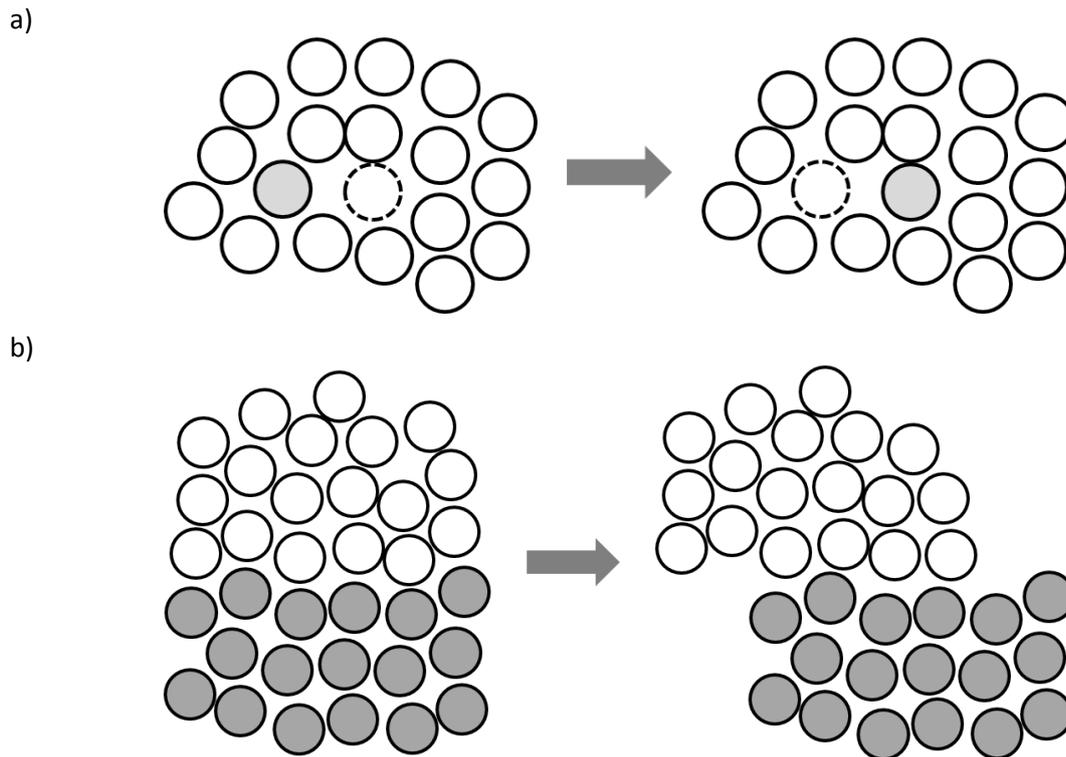


Figure I. 19 - Modes de déformations hétérogènes des verres à basse température a) modèle d'écoulement par saut atomique [114], b) modèle de zones de translation par cisaillement [115].

Ces mécanismes de déplacement peuvent être perçus lors des essais mécaniques. En effet, à la suite d'une relaxation, une diminution de la contrainte est enregistrée. Si la vitesse de déformation est suffisamment faible, cette relaxation par déformation est parfaitement visible. Les courbes de chargement en fonction du déplacement prennent alors un aspect en escalier très caractéristique. Cependant, il a été montré [116] que l'augmentation de la vitesse de déformation lisse les courbes de chargement, suggérant que les événements d'écoulement se rapprochent suffisamment les uns des autres pour que les contraintes et les déformations associées apparaissent continues.

Enfin, au-delà de $0,5-0,7.T_g$, la déformation est considérée proche d'un écoulement visqueux où chaque élément contribue à la déformation du matériau. A faible vitesse de déformation et hautes températures, le régime de déformation est considéré comme Newtonien, la déformation est alors proportionnelle aux sollicitations appliquées. A l'inverse, le comportement devient non-Newtonien pour des vitesses de déformation élevées et des températures plus basses. Ces phénomènes sont bien illustrés par les travaux de Lu et al. [117], comme montrés sur la **FIGURE I. 20**. Cela implique que pour une faible vitesse de déformation, il est possible d'atteindre de très grandes elongations. Plusieurs travaux [118], [119], [120] et [121] ont établi qu'il était possible d'atteindre des déformations de plus de 1000% ce qui suscite bien entendu un fort intérêt industriel. En effet, il est alors possible de mettre en forme les verres métalliques facilement.

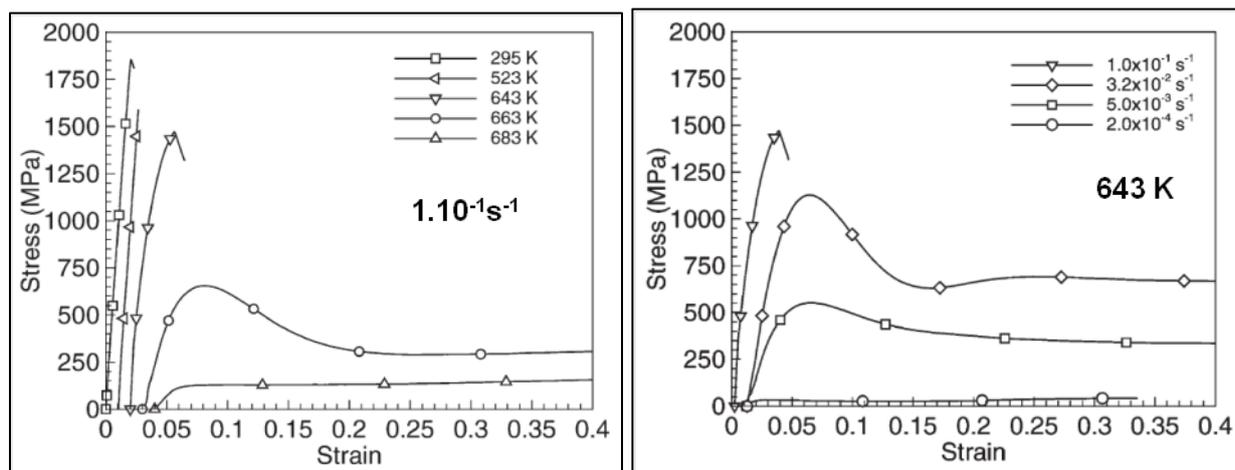


Figure I. 20 - Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation pour différentes températures à $10^{-1}s^{-1}$ (à gauche), et différentes vitesses de déformation à 643 K (à droite) [117].

3. Aptitude à la résistance à la corrosion

Au vu de leurs excellentes propriétés mécaniques, mis à part leur ductilité à basse température, les verres métalliques sont susceptibles d'être employés comme pièces de contact et peuvent être confrontés à divers environnements. Leur comportement en corrosion humide a donc été étudié dans différentes conditions. Cependant, bien que de nombreuses compositions aient été analysées afin d'accéder aux rôles des différents éléments chimiques, il reste encore beaucoup de familles qui n'ont pas été contrôlées. Essentiellement, les données de corrosion concernent les bases Cu, Fe, Zr, Ni, Ti et Mg au détriment d'autres familles telles que les bases Au, Ca, Ce, Co, La, Nb, Nd, Pd, Pr, Pt, Sm et Y. Les essais de corrosion humide sont principalement de 2 types : mesure de la perte de masse ou courbe potentiocinétique. Concernant la première méthode, un échantillon est plongé dans une solution (HCl, NaCl, $Na_2S_2O_4$ et NH_3) pour un temps et une température donnés. Les échantillons sont pesés avant et après immersion pour déterminer la perte de masse induite par la corrosion humide. Parfois, on raisonne en épaisseur perdue par unité de temps en mm/an ou $\mu m/an$. La seconde méthode consiste à mesurer un courant en faisant varier le potentiel appliqué au matériau plongé dans une solution à l'aide d'un potentiomètre. La courbe issue de cette mesure, schématisée sur la **FIGURE I. 21**, fournit des informations permettant de caractériser le comportement en corrosion de l'échantillon. Les courants et potentiels de corrosion (i_{corr} , E_{corr}) correspondent à l'intensité minimale pour un faible potentiel en début de mesure. Par la suite, le potentiel est augmenté et l'intensité croît jusqu'à atteindre un palier à (i_{pass}) qui caractérise la formation de la couche de protection passive. Plus ce courant est faible, et moins le matériau a besoin d'énergie pour former une couche de protection et donc plus il sera résistant. Si le potentiel continue de croître, la couche passive se rompt et l'intensité augmente brusquement. La tension correspondante est associée au potentiel de piqûre (E_{pit}). Plus ce potentiel est éloigné de (E_{corr}), plus leur différence est grande, meilleure sera la stabilité de la couche passive. Enfin, une fois la couche rompue, le potentiel est de nouveau diminué jusqu'à ce que le courant atteigne la valeur de (i_{pass}) indiquant la régénération de la couche passive. Si ce potentiel (E_{pp}) est supérieur à (E_{corr}), le matériau ne subira pas de corrosion par piqûres en conditions normales. Inversement, s'il lui est inférieur, le matériau peut développer ce genre d'attaque par piqûres après un certain temps d'exposition. Par conséquent, pour une meilleure résistance à la corrosion, (E_{pp}) est souhaité supérieur le plus possible à (E_{corr}).

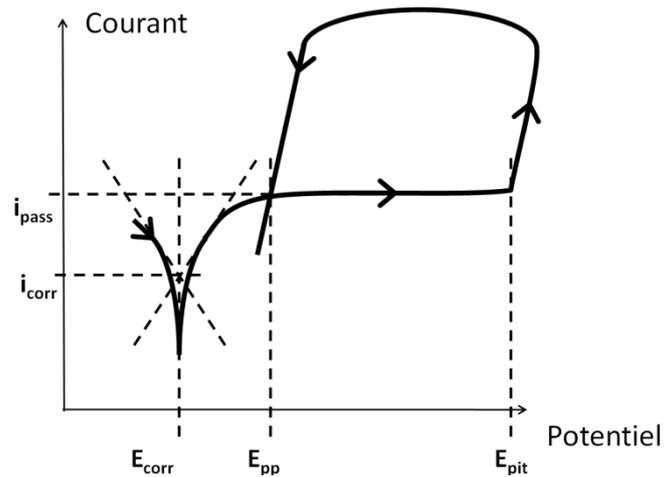


Figure I. 21 - Schéma d'une courbe potention-cinétique d'un métal.

De manière générale, ces études ne permettent pas d'établir un schéma universel du comportement des verres en corrosion humide. Les couches passives se composent différemment et les éléments permettant d'améliorer leur résistance à la corrosion varient d'une famille à l'autre. En effet, les différentes familles de verre n'ont pas toutes la même sensibilité aux différentes solutions utilisées en laboratoire.

Pour les bases cuivre, ce sont principalement les alliages Cu-Zr-Ti, Cu-Hf-Ti et Cu-Zr-Al qui ont été étudiés. Il s'avère que cette famille de verre est plus sensible à la corrosion en milieu chloré, HCl et NaCl, qu'avec l'utilisation de solutions telles que H₂SO₄ ou HNO₃ et ce d'au moins un ordre de grandeur. Les différents travaux [122], [123], [124], [125], [126] et [127] menés sur le sujet indiquent que certains éléments comme le Nb, le Mo ou le Ta, permettent d'améliorer drastiquement la résistance à la corrosion avec seulement l'addition de quelques at.% et ce, même si l'alliage n'est pas complètement amorphe [128], [129]. Les analyses XPS des surfaces attaquées indiquent que le cuivre est affecté en premier alors que le niobium a plus un rôle d'enrichissement de la couche de protection passive.

Concernant les alliages à base de fer, des essais d'enrichissement ont été menés avec les éléments Cr, Ni, Mo, Ta, Y, Nb, B, N et P afin de déterminer leur efficacité vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Les études ont principalement concernées la nuance (Fe, Cr, Mo)_{2/3}(C, B)_{1/3} avec parfois l'ajout de Co de 5 à 30 at.%. Comme pour les matériaux cristallins, le chrome permet d'augmenter la résistance à la corrosion des verres à base de Fe. Cependant, à l'inverse des aciers qui en demandent au minimum 10,5 wt.% de Cr, les verres n'en nécessitent qu'à quelques at.%. En effet, les recherches menées sur le sujet [130], [131] indiquent que seulement 4 at.% de Cr permet de réduire de près de 3 ordres de grandeur le taux de corrosion dans une solution NaCl (**FIGURE I. 22**) et qu'un ajout de 8 at.% de Cr au verre Fe_{71,4-x}C_{7,1}Si_{4,4}B_{6,5}P_{8,6}Cr_xAl₂ permet de diviser par 2 son taux de corrosion dans une solution d'acide sulfurique à 70°C [131]. Pour la nuance [(Fe_{0,6})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{0,96}Nb_{0,04}, une autre étude [132] a montré que l'ajout de 0,2 at.% de Ni au fer permet de faire apparaître un courant de passivation dans une solution de 0,5 M NaCl et de diminuer ce courant d'au moins un ordre de grandeur dans des solutions de 0,5 M NaOH et de 0,5 M H₂SO₄. L'azote, le niobium et l'yttrium ont des effets sur la corrosion du verre (Fe, Cr, Mo)_{2/3}(C, B)_{1/3}. Zohdi et al. [133] ont montré que ce verre, plus résistant que l'acier inoxydable 316L, peut abaisser son courant passif de manière importante avec l'ajout de seulement 4 at.% de Nb, comme le montre les courbes potention-cinétiques de la **FIGURE I. 23**. De même, pour des compositions similaires, d'autres recherches ont établi que l'azote [134], le bore [135] et le phosphore [136] permettent d'améliorer la résistance à la corrosion. Le cas

de l'yttrium est un peu différent dans le sens où il est montré qu'un ajout de 0,5 at.% diminue cette résistance, mais que si l'on augmente sa teneur, alors le phénomène s'inverse et la stabilité de la couche passive est améliorée [137]. Le cas du Mo semble également quelque peu différent. Dans le cas de milieux très agressifs, il permet de réduire le taux de corrosion du verre en raison de sa plus lente dissolution dans les solutions corrosives [138]. En revanche, cette dissolution ne disparaît jamais complètement, même dans la couche passive, ce qui aurait tendance à limiter la stabilité de cette couche passive [139]. La teneur en molybdène, bien que souhaitée, est donc à restreindre pour une bonne résistance à la corrosion.

De par la grande utilisation des aciers, le comportement en corrosion des verres à base de Fe a été également étudié en fonction des traitements thermiques qui leur sont appliqués. Ainsi, les différents états du verre, brut de fabrication, relaxé, partiellement ou totalement cristallisé, ont pu être confrontés vis-à-vis de leur tenue à la corrosion. Ainsi, Long et al. [140] indiquent qu'un verre métallique qui a été relaxé, du fait de sa meilleure stabilité et de sa plus faible concentration de défauts, aura une meilleure résistance à la corrosion qu'un verre brut de fabrication. Plus le verre sera relaxé, meilleur sera son comportement à la corrosion. En revanche, une recristallisation complète diminue fortement la résistance à la corrosion de l'alliage base Fe (**FIGURE I. 24**) qui s'apparente alors à un acier dont le comportement à la corrosion est contrôlé par sa teneur en chrome. De même, Pardo et al. [141] ont étudié quant à eux, l'influence de la teneur en chrome de verres à base de Fe et à base de Co sous 3 états : amorphe, nanocristallisé et complètement cristallisé. Pour la base Fe, l'état cristallin se comporte de la même manière qu'un acier vis-à-vis de la corrosion. Ils montrent également que l'état amorphe donne une meilleure résistance bien que l'état nanocristallisé ait un comportement proche de l'état amorphe (dégradation relativement faible). Ils ont ensuite remplacé le fer par du cobalt et ont obtenu des résultats similaires : l'état amorphe a une meilleure tenue à la corrosion que l'état nanocristallin qui lui-même est meilleur que la structure complètement cristallisée. Par ailleurs, ils mettent en avant la meilleure tenue à la corrosion de la base Co par rapport à la base Fe.

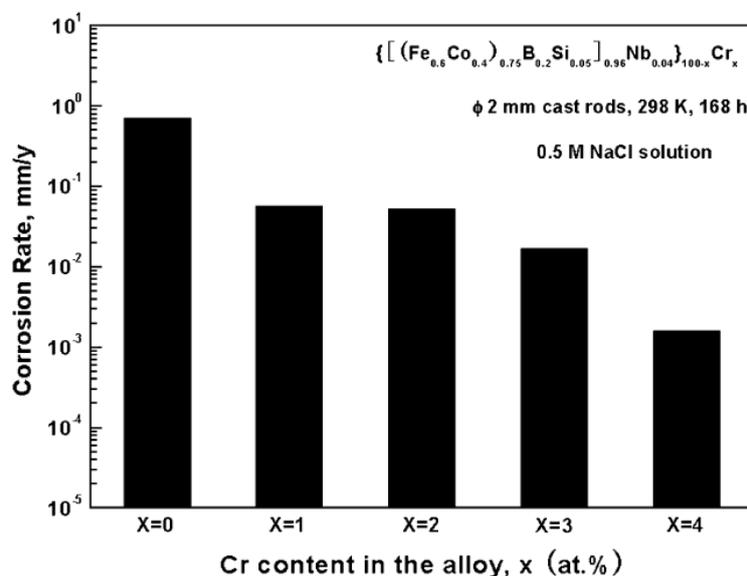


Figure I. 22 - Evolution du taux de corrosion du verre $\{[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\}_{100-x}\text{Cr}_x$ en fonction de la teneur en Cr en immersion dans une solution 0,5 M NaCl pendant 168h à l'ambiante [130].

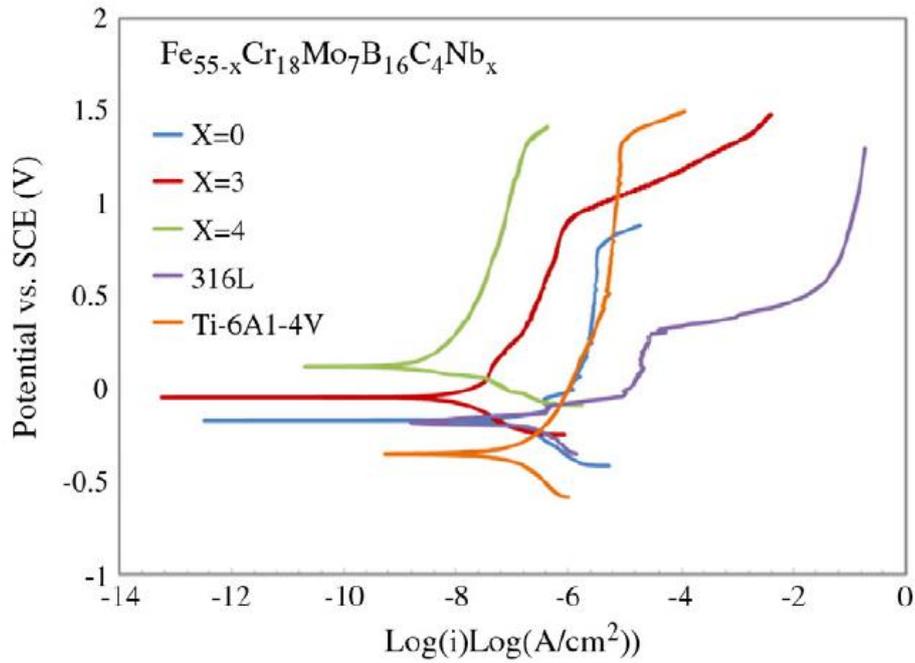


Figure I. 23 - Potentiels de corrosion de 3 verres métalliques, de l'acier 316L et du TA6V à 37°C dans une solution de Ringer [133].

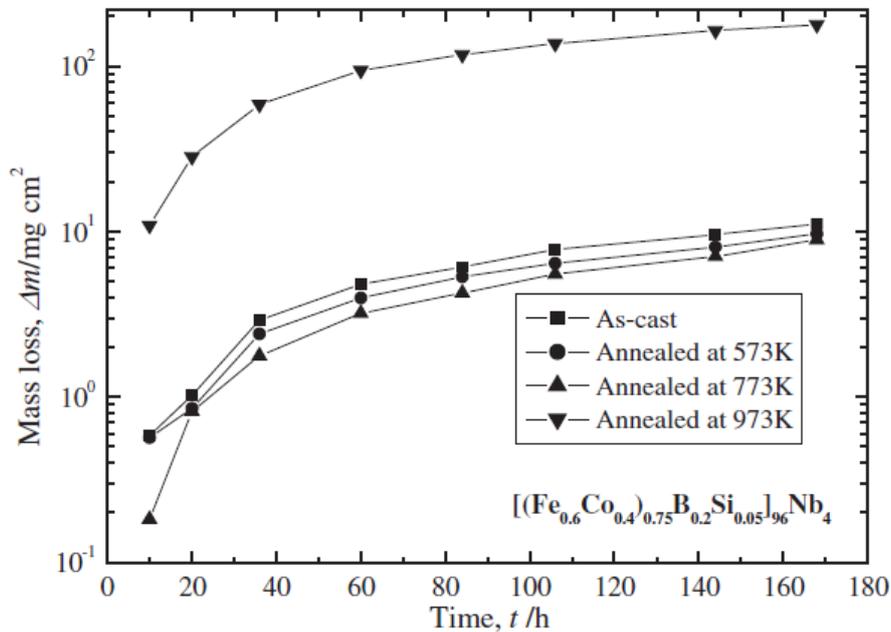


Figure I. 24 - Perte de masse d'un verre dans différents états plongé dans une solution de 0,1 kmol/m³ H₂SO₄ à l'ambiante [140].

Sur des raisonnements similaires, les bases Zr ont été très étudiées. Considérées comme les premiers verres métalliques massifs, ils ont trouvé de nombreuses applications industrielles grâce à leurs intéressantes propriétés et à leur forte épaisseur qu'il est possible d'atteindre en production. De plus, étant biocompatibles, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches sur le plan de la résistance en milieu agressif. Deux compositions majeures ont principalement été regardées : les nuances Zr-

Cu-Al et Zr-Ti-Ni-Cu-(Be) puis leurs dérivées. Les premières recherches ont porté sur l'état amorphe et l'état cristallin de la nuance $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. Il s'est avéré [142] que l'état amorphe n'est pas forcément meilleur que l'état cristallin suivant la solution utilisée. Peter et al. [143], ont indiqué que, même si les deux états montrent des signes de corrosion par piqûres, les courbes potentiocinétiques indiquent que le verre (état amorphe) demande plus de temps aux piqûres pour s'initier. Ces recherches et d'autres [144] ont également montré, comme pour les bases Cu, que les bases Zr sont plus sensibles à la corrosion en milieu chloré qu'avec des solutions de type HNO_3 ou H_2SO_4 . Dans ces solutions plutôt agressives, les bases Zr sont facilement sujettes à cette corrosion par piqûres. De même que pour les bases Cu ou Fe, il existe des éléments d'addition susceptibles de relever cette résistance. Il semble par exemple, que le titane et le niobium améliorent la tenue à la corrosion. Il a d'ailleurs été montré [145] que le niobium est plus efficace dans ce rôle. En effet, qu'il soit substitué au zirconium ou à l'aluminium dans le verre Zr-Cu-Al-Ni [125], [146], le niobium permet de réduire drastiquement la corrosion et ce même en milieu chloré. Avec l'analyse des surfaces, il a été montré que les couches passives sont enrichies en zirconium et en aluminium, et que le niobium permet d'en renforcer la stabilité chimique.

Déjà très connus à l'état cristallin pour leur très bon comportement en corrosion, les verres métalliques à base de Ni présentent également une excellente résistance en milieu chloré. A tel point que les concentrations des solutions utilisées sont 6 à 12 fois supérieures par rapport aux autres familles de verres. Cependant, contrairement aux bases Zr, les alliages de nickel vitrifiés subissent une corrosion croissante avec l'apparition de phases cristallines. Si les îlots cristallisés ne dépassent pas 2 nm en taille, la couche passive qui se forme en surface arrive à maintenir une protection satisfaisante. Cependant, dès qu'ils dépassent 5 nm, le film passif ne suffit pas et la résistance à la corrosion diminue [147]. Ce phénomène a d'ailleurs nécessité une réduction de la taille des échantillons pour être sûr de leur état amorphe après élaboration. A l'inverse des autres bases ou familles, qui ont pu fournir des échantillons de verres massifs sous forme de tiges de quelques millimètres de diamètre, les bases Ni ont nécessité en grande partie une production par *melt-spinning* ou dans des diamètres de 1 mm au maximum, malgré des nuances de verres massifs. Parmi ces compositions, la nuance Ni-Cr-P-B et ses dérivées ont été étudiées avec des ajouts de Mo, Cr, Nb et Ta. Il a été constaté que le chrome et le niobium améliorent la résistance à la corrosion. Habazaki et al. [148] ont montré que pour leur nuance, une augmentation de la teneur en chrome est plus efficace qu'une concentration en niobium plus élevée. De même, Qin et al. [149], ont montré que la substitution du niobium par du tantale permettait d'augmenter le GFA de leur nuance, de diminuer le courant passif et d'améliorer la tenue à la corrosion de leur nuance. Leurs résultats ont ensuite été comparés avec le 316L (**FIGURE I. 25**). Dans leurs travaux, plusieurs solutions corrosives ont été utilisées et il s'est avéré que ces verres sont particulièrement sensibles au fluorure de sodium.

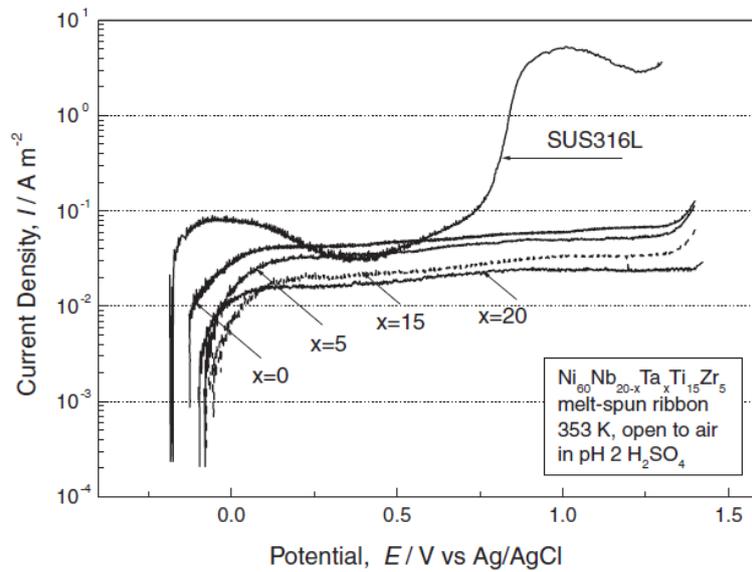


Figure I. 25 - Courbes potention-cinétiques du verre $Ni_{60}Nb_{20-x}Ta_xTi_{15}Zr_5$ et du 316L immergés dans une solution de H_2SO_4 à $80^\circ C$ [149].

Grandement utilisés dans l'aéronautique et le médical pour leurs excellentes propriétés mécaniques et biocompatibilité, les verres à base de Ti ont également fait l'objet de recherches pour améliorer leur résistance à la corrosion, et particulièrement la nuance Ti-Zr-Ni-Cu et ses dérivées (notamment une nuance sans nickel qui est connu comme élément allergène). Ainsi, Qin et al. [150] ont montré qu'un ajout de 5 at.% de Co/Cu/Nb/Ta permettait de baisser le courant passif et d'augmenter la stabilité de la couche passive dans leur nuance.

Bien que chaque famille ait ses particularités, l'ensemble de tous ces travaux sur la tenue à la corrosion rend tout de même possible l'émergence de quelques règles. Ainsi, l'état amorphe d'un verre étant réalisé par solidification rapide, il présente une bonne homogénéité chimique et contient moins de défauts que les matériaux cristallins avec l'absence de joints de grains et de sites privilégiés d'attaque corrosive tels que les macles, les dislocations et autres. C'est pourquoi leur résistance à la corrosion est améliorée. Cette tenue peut d'ailleurs être optimisée soit en stabilisant la nuance par un traitement de revenu sous la température de transition vitreuse, soit en renforçant la couche de protection passive par l'addition d'éléments chimiques. Le Nb, Cr, Mo et Ta ressortent d'ailleurs régulièrement comme éléments stabilisants de ce film de protection. Cependant, il ne faut pas oublier qu'en modifiant la composition des verres, on modifie également leur capacité à s'amorphiser. Le risque est alors de former des phases cristallines qui seront des sites d'initiation pour le développement de phénomènes de corrosion. Il a tout de même été montré que, si ces phases cristallines sont extrêmement fines, < 2-3 nm, et qu'elles sont bien dispersées dans la matrice amorphe. Il est alors possible que le film passif puisse les protéger. En revanche, des tailles de phases cristallines supérieures deviennent critiques pour la résistance à la corrosion de verres métalliques massifs.

C. Sélection d'une nuance optimale

A l'inverse des aciers, les verres métalliques n'ont jamais été utilisés au sein du consortium MOULINNOV et sont très peu répandus dans le commerce. La construction de la base de données a donc consisté à rassembler autant d'informations que possible sur les familles de verres qui nous intéressent. Toutes les données sont issues de la littérature. En l'occurrence, plus de 750 compositions ont été référencées.

1. Différentes familles de verres : propriétés et applications

Parmi le très grand nombre de nuances existantes, la première façon de distinguer les différentes classes ou familles de verres se fait par la nature de leurs éléments de base et d'addition. Takeuchi et Inoue [151] distinguent ainsi 7 groupes de verres en fonction des enthalpies de mélanges de leurs éléments constitutifs, de leurs différences de rayon atomique et de leur positionnement dans le tableau de classification périodique (métaux de transition, métalloïdes, terres rares et autres). Ils en déduisent des règles empiriques de développement suivant l'appartenance des nuances de verres à ces groupes et leur nombre d'éléments. Leurs travaux montrent que les verres à plusieurs éléments héritent principalement des propriétés de l'élément chimique présent en plus grande proportion, bien que ces propriétés puissent être modifiées avec les éléments mineurs de la composition.

De nos jours, une très grande variété de composition a été identifiée pour la formation de verres métalliques massifs. Ils appartiennent principalement à une quinzaine de bases différentes : Al-, Ca-, Co-, Cu-, Fe-, La-, Mg-, Ni-, Pd-, Pt-, Ti-, Zr, terres rares et quelques combinaisons d'éléments majeurs telles que Zr-Cu, Fe-Co et autres. Chacune de ces familles propose des propriétés qui lui sont propres, entraînant des applications particulières. Malgré tout, ces matériaux purement issus de la recherche ont encore peu d'utilisations industrielles comparativement aux autres familles d'alliages métalliques.

Les verres les plus en vogue sont les bases Zr-. Produits phares de la société Liquidmetal (<http://liquidmetal.com/>), ils trouvent de nombreuses applications dans différents secteurs. Par exemple, dans les produits de sports (raquette, batte, club de golf, ...), grâce à leur haute déformation élastique à 2%, 4 fois supérieure à celle des métaux cristallins (~0,4-0,5%). Leur très bonne résistance mécanique et leur excellente homogénéité chimique leur permettent également de bien s'implanter en micromécanique [152]. On les retrouve aussi dans les ressorts [153], les pièces pour l'aéronautique [154] et dans différents capteurs [155]. En effet, un des grands avantages des verres métalliques est qu'ils proposent de très bonnes résistances à rupture pour des rigidités relativement basses. Cette caractéristique leur permet notamment de produire des capteurs bien plus sensibles. En effet, les bases Zr- offrent en moyenne une résistance à rupture de l'ordre de 1700 MPa, pouvant aller jusqu'à 2000 MPa tout en conservant un module de Young d'environ 90 GPa. Cette haute résistance leur permet d'atteindre des duretés de l'ordre de 5 GPa (environ 500 HV). Thermiquement, leur température de transition vitreuse se situe en moyenne autour de 670 K, pouvant aller jusqu'à 750 K. Leur température de cristallisation est en moyenne égale à 745 K, et induit un ΔT_x relativement important de l'ordre de 83 K. C'est d'ailleurs leurs bonnes propriétés de vitrification, avec un T_{rg} de 0,59 en moyenne, qui ont fait de ces verres à base de Zr les premiers à être commercialisés.

Autres alliages développés, les bases Ti-, de par leur biocompatibilité, ont été étudiés pour des applications médicales [156], [157]. Elles ont également trouvé des applications dans le domaine des capteurs [158] comme pour les verres à base de Zr. Cependant, elles leur sont légèrement supérieures en termes de résistance mécanique à la rupture, atteignant en moyenne 1750 MPa avec un maximum autour de 2200 MPa. Les duretés obtenues montent jusqu'à 6,53 GPa (environ 660 HV). Les bases Ti- conservent également les modules d'élasticité de leurs homologues cristallins avec en moyenne une rigidité de 100 GPa. Les températures de transition vitreuse, de 670 K en moyenne, et de cristallisation, de 725 K, indiquent une amorphisation plus délicate que pour les bases Zr-. Ce qui est d'ailleurs confirmé avec les valeurs moyennes de ΔT_x et T_{rg} égales à 55 K et 0,56 respectivement.

La micromécanique s'est également intéressée aux bases Ni-, notamment pour la fabrication de micro-engrenages [159], [160]. Leurs excellentes résistances aux divers agents corrosifs leur ont également permis de s'implanter dans des piles à combustibles [161]. Mécaniquement, elles vont encore plus loin en dépassant les 2700 MPa de résistance à la rupture, toujours en conservant le

module d'élasticité des métaux cristallins à environ 105 GPa. De plus, elles présentent des températures de transition vitreuse et de cristallisation bien supérieures aux deux bases précédentes, atteignant respectivement 829 K et 910 K.

Cependant, ces excellentes caractéristiques ont été dépassées par celles proposées par les bases Fe-. Bien que leurs tenues mécaniques soient parmi les plus importantes, elles adoptent un comportement fragile qui les éloigne des applications industrielles. On citera comme exemple, les billes de *shot peening* proposées par Inoue et al. [162], démontrant leur fort intérêt mais aussi leur faible tenue dans le temps par rapport aux billes d'aciers déjà utilisées. Les bases Fe- ont malgré tout été très largement utilisées dans l'industrie, non pas pour leurs propriétés mécaniques, mais plutôt pour leurs excellentes propriétés magnétiques [163], [164] et [165]. Cette caractéristique n'étant pas utile pour notre application, nous nous concentrerons sur les autres propriétés. Comme déjà dit plus haut, les bases Fe- offrent parmi l'ensemble des verres métalliques les meilleures résistances à la rupture avec une moyenne à 3500 MPa et allant jusqu'à plus de 4800 MPa. Avec un module d'élasticité avoisinant en moyenne les 190 GPa, les duretés que l'ont peut atteindre sont bien plus élevées que les autres familles de verres massifs déjà présentées. En moyenne, il est question de dureté de plus de 11 GPa (près de 1200 HV). D'un point de vue thermique, les différentes températures caractéristiques sont aussi parmi les plus élevées. Il faut compter plus de 810 K pour T_g , avec un maximum à 920 K, et 860 K en moyenne pour T_x avec un maximum à 981 K. Ces valeurs en font des nuances relativement difficiles à vitrifier avec un ΔT_x à 53 K en moyenne et un T_{rg} à 0,58.

D'autres familles de verres ont également trouvé des applications dans différents secteurs. Sans être exhaustif, on citera le cas de la joaillerie qui utilise les bases Zr- (<http://liquidmetal.com/>), Au- et Pt- [166].

Pour ce qui est des propriétés des autres familles de verres, certaines de leurs caractéristiques sont regroupées sur les **FIGURE I. 26** à **FIGURE I. 31**. Par ailleurs, le regroupement de ces données permet de tenir un raisonnement intéressant sur l'ensemble des verres métalliques massifs (d'autres cartographies sont disponibles en **ANNEXE VI.H**). En effet, il semblerait que pour les propriétés thermiques, ΔT_x reste relativement constant quelques soient les évolutions de T_g ou de T_x . Il est d'ailleurs possible de l'encadrer entre 0 et 154 K avec une valeur moyenne égale à 58 K pour l'ensemble des verres. On constate toutefois que pour les bases Mg-, Cu- et Fe-, les valeurs de ΔT_x sont en grande majorité en-dessous de cette valeur moyenne de 58 K, tandis que pour les bases Pd-, Zr-, Co- et Mo-, les valeurs de ΔT_x sont au-dessus, confirmant ainsi leur bonne aptitude à la vitrification.

C'est d'ailleurs ce que semble confirmer la **FIGURE I. 27** qui illustre la température de transition vitreuse réduite T_{rg} des verres métalliques massifs. Pour une valeur moyenne de 0,58, les meilleures compositions peuvent monter à plus de 0,67 voire 0,70. Il s'agit des compositions à base de Pd et de certains terres rares. Toutefois, d'autres verres issus des terres rares présentent parmi les plus faibles températures de transition vitreuse réduite, inférieures à 0,47. Cependant, ce constat peut également s'appliquer à de nombreux autres verres métalliques, notamment ceux à base de Zr ou de Fe qui sont caractérisés par cette dualité. Ces deux graphes en **FIGURE I. 26** et en **FIGURE I. 27**, illustrent bien la difficulté de trouver un critère universel pour définir l'aptitude à l'amorphisation des verres métalliques. Chacun semble mettre en avant un comportement différent qui peut être moins vrai suivant la famille de verre métallique envisagée.

Pour ce qui est des propriétés mécaniques, il est également possible de relier certaines caractéristiques entre elles. Par exemple, le graphe de la **FIGURE I. 28**, permet par la relation de l'élasticité linéaire isotrope, d'encadrer la déformation élastique dans les verres. Souvent associée dans la littérature à la valeur de 2%, les données que nous avons obtenues indiquent que cette déformation élastique est plutôt comprise entre 1,45% et 2,15% avec une valeur moyenne proche de

1,8%. De même, Wang déduit de ses travaux [167] les relations suivantes pour les verres : $\sigma_f = E/50$, $Dureté = 2,5.\sigma_f$ et $Dureté = E/20$. Ces résultats sont très proches des nôtres puisque que nous trouvons : $\sigma_f \approx E/51$ (**FIGURE I. 29**), $Dureté = 2,96.\sigma_f$ et $Dureté = E/17,30$ (**FIGURE I. 30**). En termes de résistance ou de dureté, les bases Co- semblent offrir les plus hautes valeurs, suivies de près par les bases Fe-. Les bases Ni-, aux valeurs légèrement inférieures, se distinguent de par leur comportement mécanique. En effet, pour ces verres à base de Ni, deux groupes se distinguent et les relations sont plus proches de : $\sigma_f \approx E/26$ et $Dureté \approx E/9 \mid E/15$. On retrouve ensuite les bases Cu-, Ti-, Zr-, Al- ainsi que les familles issues des terres rares. Enfin, les bases La- et Mg- possèdent les propriétés mécaniques les plus faibles.

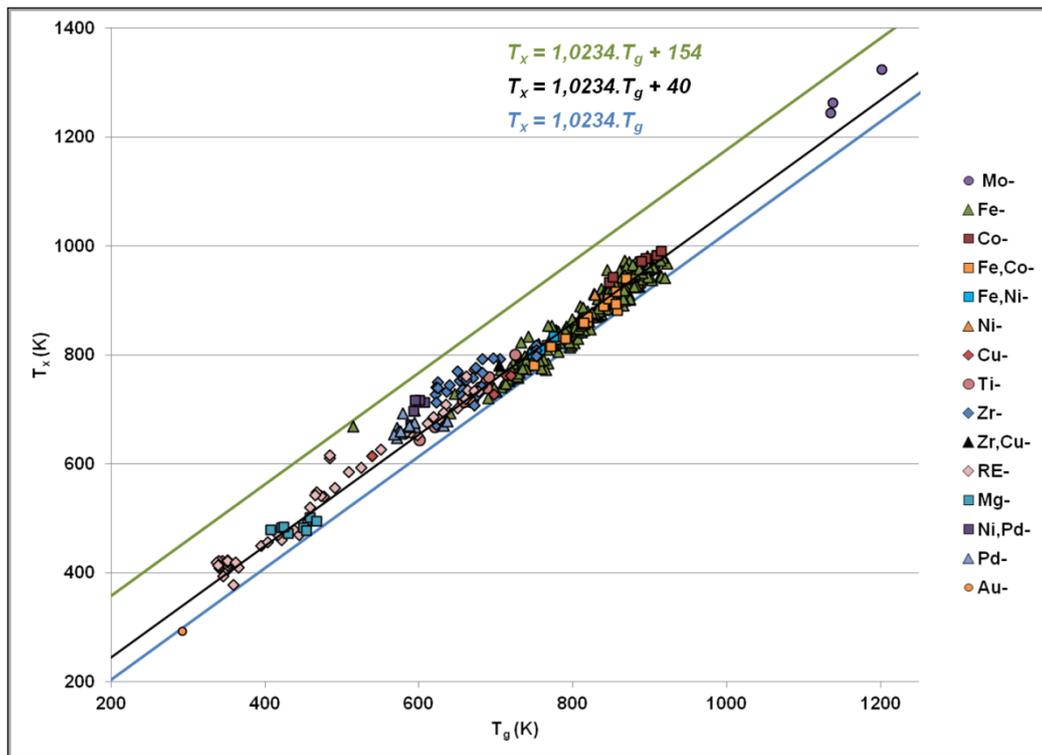


Figure I. 26 - Températures de transition vitreuse et de cristallisation des différentes familles de verres métalliques massifs.

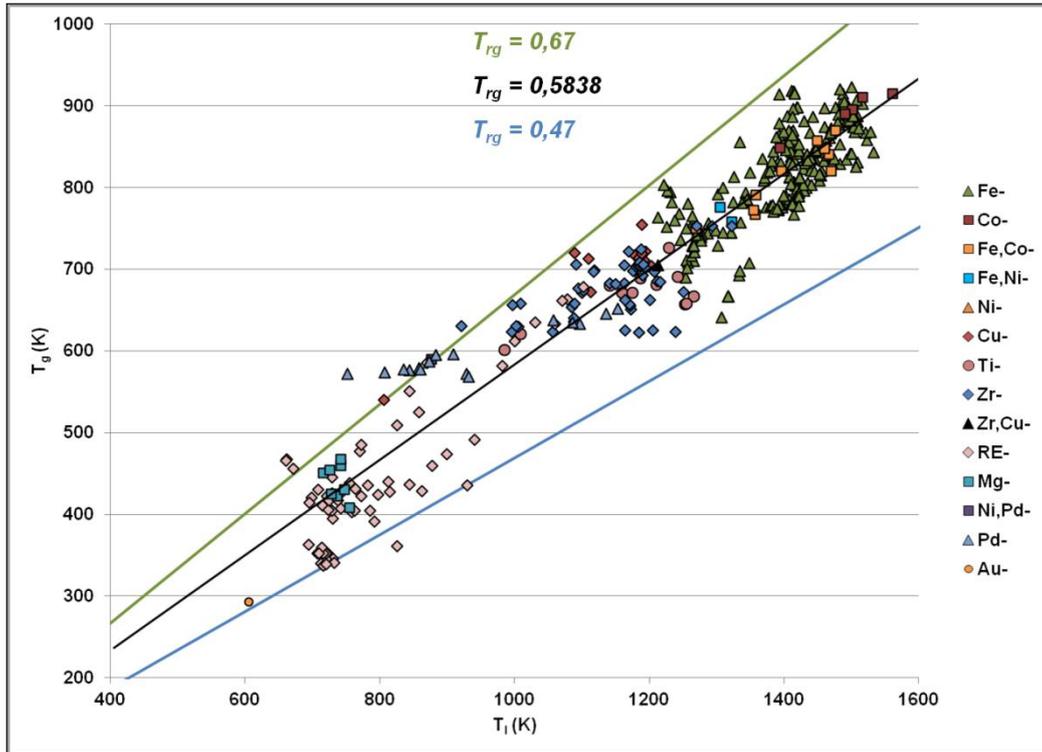


Figure I. 27 - Illustration de la température de transition vitreuse réduite des différentes familles de verres métalliques massifs.

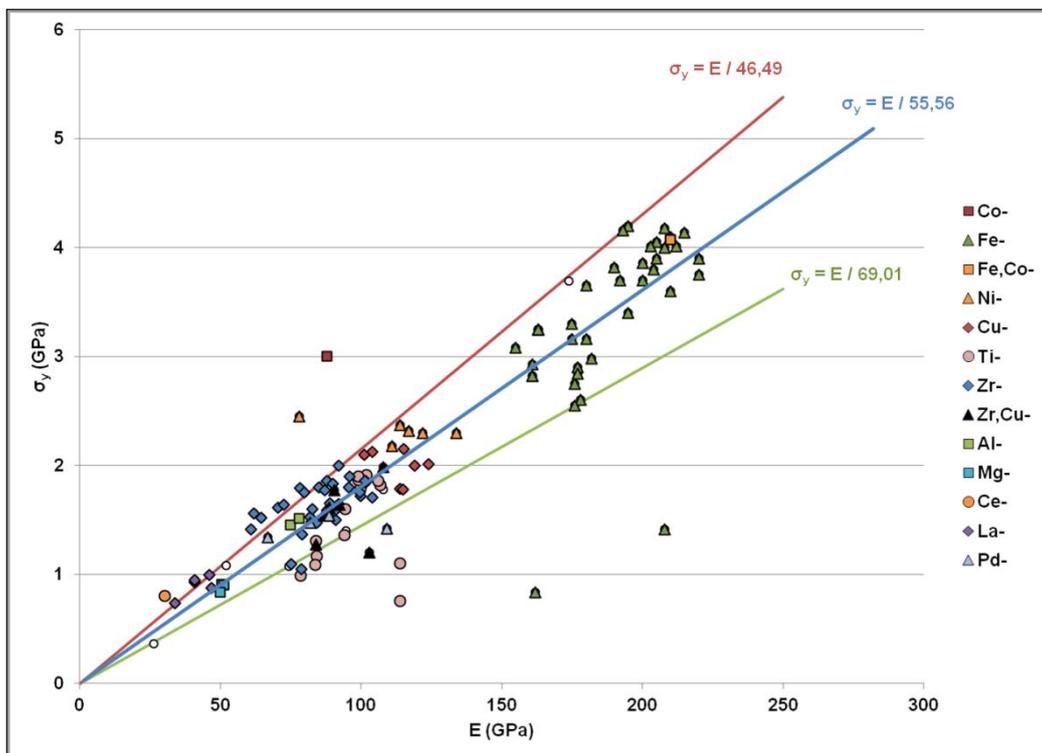


Figure I. 28 - Limite d'élasticité en fonction du module d'Young de différentes familles de verres métalliques massifs.

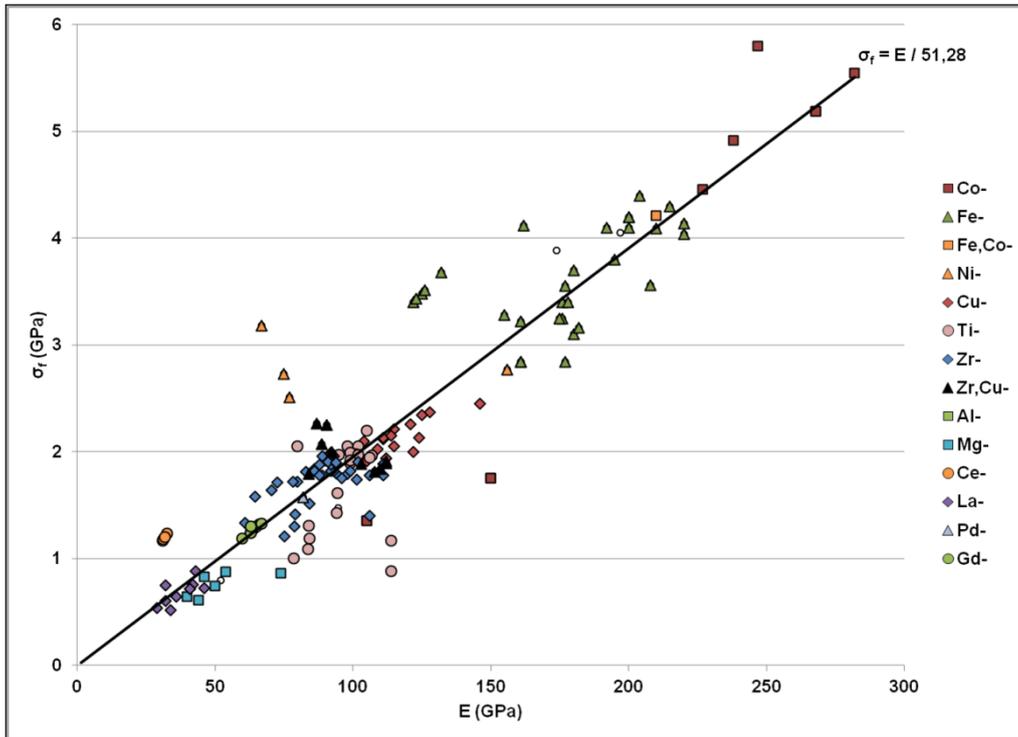


Figure I. 29 - Limite à rupture conventionnelle en fonction du module d'Young de différentes familles de verres métalliques massifs.

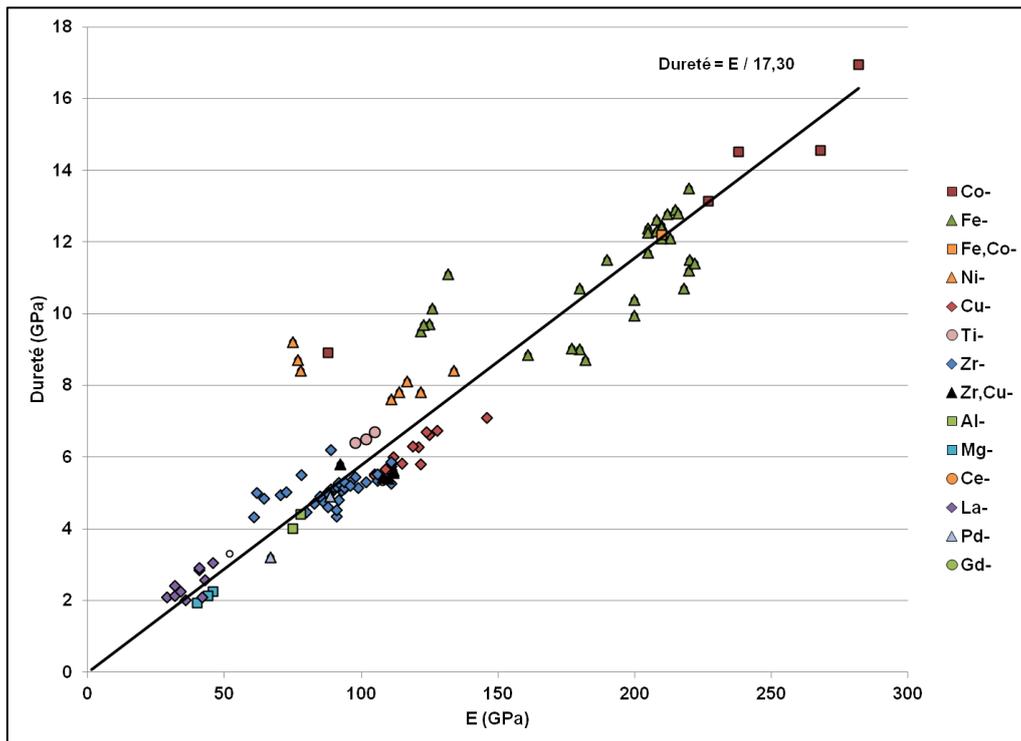


Figure I. 30 - Dureté de différentes familles de verres métalliques massifs en fonction de leur module d'élasticité.

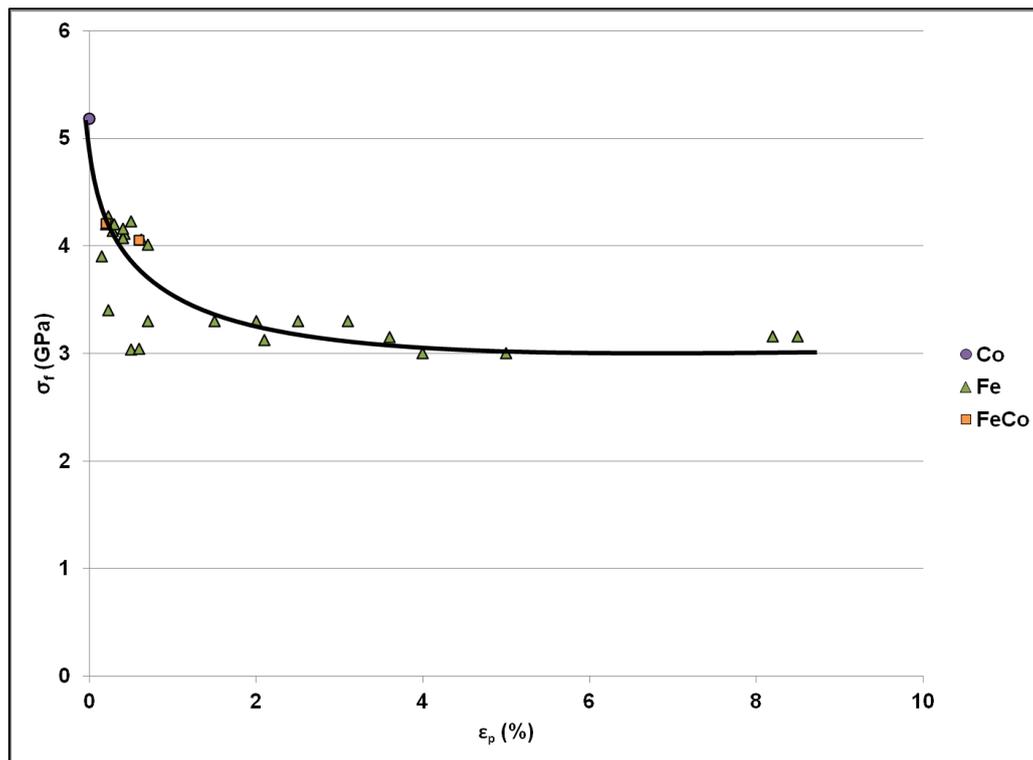


Figure I. 31 - Résistance à la rupture en fonction de la déformation plastique des verres métalliques massifs.

L'ensemble de ces données permet, après l'application de critères de sélection, de définir la ou les nuances de verre qui satisferont les besoins d'innovations du projet.

2. Mise en place de critères de sélection et choix d'une nuance

Jusqu'à présent, les verres métalliques massifs sont majoritairement obtenus par refroidissement rapide dans un moule en cuivre. Ce procédé, bien qu'il puisse être amélioré, limite les épaisseurs de matériau amorphe qu'il est possible d'atteindre. En effet, plus grande sera la quantité à amorphiser, plus l'évacuation des calories par le moule devra être importante et plus les conditions d'échanges devront être performantes.

Ces travaux de thèse se proposent de contourner ce point grâce au procédé de fusion laser sélective. En effet, l'avantage de cette technologie est qu'elle fait intervenir un volume de matière fondue très faible duquel les calories sont facilement évacuées. Il est alors possible d'atteindre des vitesses de refroidissement importantes et d'obtenir ainsi un état amorphe de la matière.

Toutefois, les verres métalliques étant de faibles conducteurs thermiques, cette chaleur issue du bain fondu sera difficilement transmise par conduction du plateau et supports de fabrication. S'installe alors une température de recuit dans la partie de la pièce consolidée au cours du procédé de fabrication. Si cette température est trop importante, elle peut induire une cristallisation du verre. C'est pourquoi la nuance sélectionnée devra présenter des températures de cristallisation et de transition vitreuse assez hautes pour éviter ce phénomène.

Un autre argument en faveur de ce critère est apporté par l'application visée. Un moule d'injection plastique étant un échangeur thermique, ce dernier montera forcément en température. Comme pour le traitement thermique des aciers, cette température de fonctionnement ne devra pas altérer les propriétés du verre métallique par un changement d'état (amorphe à cristallin). Dans la

littérature, il est conseillé que cette température de fonctionnement n'excède pas 0,5 à 0,7 fois la température de transition vitreuse.

Il a donc été décidé de lui fixer une limite à 800 K (soit 527°C), autorisant les températures de fonctionnement T_{fct} , ou de revenu en SLM, suivantes :

- $T_{fct} = 623$ K (soit 350°C), pour $0,78.T_g$,
- $T_{fct} = 573$ K (soit 300°C), pour $0,72.T_g$,
- $T_{fct} = 493$ K (soit 220°C), pour $0,62.T_g$.

Ce premier critère limite déjà fortement le choix des nuances de verres possibles puisqu'il exclut toutes celles issues des bases autres que Co-, Fe-, Mo- et Ni-. En effet, seules ces familles de verres proposent des températures de transition vitreuse supérieures à 800 K.

La nuance sélectionnée parmi ces différentes bases cherchera à maximiser cette propriété. Cependant, cette caractéristique ne suffit pas à elle seule pour définir une nuance optimale adaptée à la fois au procédé de mise en forme par SLM et à l'application visée (insert de moule d'injection). L'objectif de ce projet est la réduction de l'usure des inserts puisque les verres ont naturellement une bonne résistance à la corrosion, ce dernier critère étant basé sur les propriétés mécaniques.

Bien qu'une dureté importante soit souhaitée, celle-ci est généralement assurée par les verres métalliques qui sont à minima équivalents aux meilleurs aciers. Toutefois, les verres métalliques ont un comportement plus fragile que leurs homologues cristallins à dureté équivalente. Or, le procédé de fusion laser faisant invariablement intervenir des défauts, une rupture critique des pièces est à redouter. Pour limiter ce phénomène, un verre avec une bonne ténacité est à souhaiter puisque cette caractéristique traduit la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure, les défauts présents faisant office de sites d'initiation. Malheureusement, ces matériaux étant encore en plein développement, très peu d'informations sur la ténacité sont disponibles. En revanche, en pointe de fissure se trouve une zone de plasticité. Dans ces travaux, la ténacité sera donc remplacée par la capacité qu'un verre a à se déformer plastiquement.

De ce point de vue, les meilleures bases sont issues des familles Ti-, Zr- et ZrCu- avec la possibilité d'atteindre plus de 5% de déformation plastique. Cependant, leurs caractéristiques thermiques étant trop faibles, nous resterons sur les bases Co-, Fe-, Mo- et Ni-, qui n'offrent malheureusement au mieux qu'un peu plus de 3% de déformation plastique. Malgré tout, si cette propriété devait s'avérer cruciale par la suite, des études [168] ont montré qu'il est possible de l'augmenter de manière drastique en induisant une cristallisation partielle aux dépens d'un maintien d'une bonne tenue à la corrosion.

Excluant les bases Co- et Mo- pour des raisons économiques et stratégiques, la sélection finale a abouti à trois compositions issues des bases Fe-, FeNi- et FeCo-. Dans ces travaux, nous présenterons uniquement la composition issue de la base FeCo- cette composition étant celle qui d'une part, est la plus prometteuse, et qui d'autre part a été menée le plus loin. Les autres sont brièvement présentées en **ANNEXE VI.G**.

D. Présentation de la nuance FeCo

Précisément, il s'agit de la nuance issue des travaux de Zhao et al. [169] dont la composition exacte est $(Fe_{0,335}Co_{0,335}Nb_{0,06}B_{0,27})_{99,9}Cu_{0,1}$. Ses principales caractéristiques sont rassemblées dans la **TABLE I. 5**.

Cette composition est le fruit de plusieurs travaux visant à augmenter la plasticité des bases Fe- et des bases Co- sans diminuer leur résistance mécanique. Yao et al. [170] développent dans un premier

temps une nuance simple à trois éléments Fe-Nb-B. Le niobium est ajouté au système Fe-B qui est à l'origine des nuances amorphes à base de Fe. Élément lourd, le niobium apporte plusieurs avantages. Il possède notamment un coefficient de Poisson parmi les plus élevés, traduisant la transition ductile/fragile chez certains verres [171]. Il renforce également le réseau de prismes trigonaux Fe-B responsable des hautes résistances mécaniques des bases Fe- [172] Enfin, il améliore le GFA de la nuance [173].

Dans la continuité de ces travaux, Zhao et al. [169] partent de la composition $Fe_{71}Nb_6B_{23}$, proposée par Yao, et remplacent la moitié du Fe par du Co afin d'améliorer le GFA de la nuance. Ils modifient ensuite la teneur en B et la fixent à 27 at.% produisant un verre dont la limite d'élasticité est égale à 4860 MPa et dont la déformation plastique peut atteindre 1,4 %. La suite de leurs travaux a été d'ajouter du Cu à cette composition. Cet élément ayant une enthalpie de mélange positive avec le Fe, il génère des ségrégations chimiques permettant d'augmenter la plasticité de façon significative jusqu'à 3,7 %. Cette valeur confère à cette composition l'une des meilleures plasticités des bases Fe-.

Table I. 5 - Propriétés de la nuance FeCo- fournies par la littérature [169].

Composition	$(Fe_{0.335}Co_{0.335}Nb_{0.06}B_{0.27})_{99.9}Cu_{0.1}$
Densité (g/cm ³)	7,250
T _g (K)	857*
T _x (K)	916*
T _l (K)	1450*
ΔT _x (K)	59*
T _{rg}	0,591*
σ _y (MPa)	4 830
ε _y (%)	2
σ _f (MPa)	4 890
ε _p (%)	3,7
Dureté (HV)	1 220

* données mesurées pour la composition exempte de cuivre

De plus, l'avantage de cette composition, en dehors des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, est que des systèmes similaires ont été étudiés en corrosion. Ainsi, dans leurs travaux, Long et al. [130] ont montré que pour la composition $(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$, dont les éléments d'addition et le rapport métaux/métalloïdes sont très proches du verre de Zao, un ajout de 4 at.% de Cr permet d'augmenter drastiquement la tenue à la corrosion en milieu chloré sans pour autant modifier ses propriétés thermiques. Ainsi, s'il s'avère que notre composition est insuffisante pour résister à la corrosion, il sera encore possible de l'améliorer.

E. Synthèse des verres métalliques

Matériaux en plein développement, les verres métalliques offrent un assortiment unique de propriétés. Obtenus par un refroidissement rapide, leur microstructure se traduit par un empilement de clusters d'atomes propres à chaque composition. Cet arrangement particulier leur permet d'offrir

d'excellentes propriétés en termes de corrosion, de résistances mécaniques et de caractéristiques magnétiques.

C'est justement cette bonne tenue à la corrosion et les très hautes duretés qui rendent les verres métalliques si attrayants pour le domaine de l'injection plastique. Cependant, les procédés d'obtention et de mise en forme de tels matériaux ne sont pas suffisants aujourd'hui pour fabriquer des formes complexes avec des parois de fortes épaisseurs. Ces travaux de thèse se concentrent donc sur l'utilisation du procédé SLM pour lever cette barrière.

En prenant en compte les différentes contraintes pour l'application visée et celles du procédé de mise en forme, une nuance optimale est sélectionnée de la même façon que pour les aciers. Le choix s'est arrêté sur une composition issue des bases FeCo qui offrent les plus hautes caractéristiques thermiques ainsi que les meilleures résistances mécaniques et la plus grande plasticité. Des systèmes similaires ont également été étudiés, laissant la possibilité d'améliorer fortement leur tenue en corrosion.

IV. Conclusion

Depuis près d'un siècle qu'existe l'injection plastique, de nombreuses recherches ont été menées sur le sujet. Que ce soit sur les polymères ou les outils d'injection, un fort intérêt économique entoure l'ensemble du procédé.

Ces travaux de thèse se concentrent sur la partie outillage, ayant pour but d'en limiter l'usure. De ce point de vue, plusieurs phénomènes limitent la durée de vie des empreintes d'injection. On recense ainsi de la corrosion, de l'usure par contact et de la fatigue thermique et mécanique. Le projet dans lequel évolue cette thèse, s'intéresse fortement à réduire l'usure issue de la corrosion et des phénomènes de contact (abrasion, fretting, grippage et autres).

Pour cela, une solution sous forme de matériau massif est préférée à des traitements de surface qui rajoutent de la complexité dans la conception et la maintenance des outils. Le projet MOULINNOV, dans lequel évoluent ces travaux de thèse, ayant un niveau de maturité TRL 5, nécessite de fournir un démonstrateur en fin de projet. Afin d'assurer cette contrainte, 2 solutions matériaux sont envisagées pour limiter l'usure des inserts : un matériau issu des filières traditionnelles dont l'adaptation au procédé de mise en forme par SLM est moins incertaine, et un matériau innovant issu de la famille des verres métalliques massifs qui représente un réel défi à relever.

Bien que l'objectif de la nuance d'acier soit d'assurer la livraison d'un démonstrateur en fin de projet, une démarche est engagée afin de sélectionner un alliage qui puisse améliorer le comportement des inserts dans le temps. Différents critères de sélection, traduisant diverses propriétés et aptitudes, sont présentés et appliqués à une base de données regroupant les nuances utilisées par l'industrie de la plasturgie, par les procédés de fabrication additive et qui rassemble la majeure partie des nuances disponibles sur le marché. Le processus de sélection aboutit au choix d'un acier martensitique inoxydable à haut taux d'azote, produit par Aubert et Duval sous la marque X15TN ou X40CrMoVN16-2. En effet, cet acier est particulièrement adapté à l'application de l'outillage pour l'injection plastique de par ses propriétés mécaniques, thermiques et de tenue à la corrosion. Ce panel de caractéristiques lui permet de se distinguer des autres nuances, même au regard de celles actuellement utilisées par les moulistes. Les éléments chimiques qui le composent suggèrent qu'une partie de l'azote qu'il contient puisse être perdu lors des différentes opérations thermiques qu'il sera amené à subir tout au long de son développement. C'est un des points délicats qui sera à surveiller tout comme la possibilité de fissuration à chaud, induite par ses fortes concentrations en éléments d'addition, lors des opérations de lasage.

Enfin, aux contraintes que subissent les inserts en injection plastique, les verres métalliques massifs y répondent parfaitement avec des propriétés intéressantes. Héritées de leurs structures exemptes de réseau cristallin à grande distance, ces propriétés peuvent être bien au-delà des capacités des alliages habituels de fer, de titane, de cuivre ou autres. Les verres métalliques proposent en outre de très hautes duretés et d'excellentes tenues à la corrosion. Cependant, leur état amorphe particulier nécessite des conditions d'obtention bien spécifiques, notamment de refroidissement rapide. En l'état actuel des choses, ces structures ne peuvent être reproduites que sur quelques millimètres voire quelques centimètres d'épaisseur. Ces travaux de thèse proposent l'utilisation du procédé de mise en forme par SLM pour lever ces restrictions. En effet, le principe de construction couche par couche induit une fusion d'un petit volume de matière à chaque passage du faisceau laser. Ces petites quantités de matières fondues permettent d'atteindre des vitesses de refroidissement suffisamment importantes pour conduire à l'état amorphe de ces matériaux. Toutefois, comme nous le verrons plus loin, de sérieux enjeux demeurent sur la fissuration et le recuit de ces matériaux, induit par le procédé.

Les chapitres suivant détaillent les méthodes de développement et les résultats obtenus pour ces deux voies matériaux mis en forme par SLM.

V. Références

- [1] C.-A. Naudin, “Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères,” *Techniques de l’ingénieur*, vol. A3035. 1995.
- [2] M. CHATAIN and A. DOBRACZYNSKI, “Injection des thermoplastiques : les moules,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. A3680. 1995.
- [3] L. MUZSNAY, “Injection des thermoplastiques : les presses,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. A3690. 1993.
- [4] T. Mesquita, “Aciers inoxydables et corrosion localisée : le rôle du molybdène,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 2012.
- [5] BÖHLER, “BÖHLER M333 ISOPLAST Acier pour Moules de matières plastiques.”
- [6] BÖHLER, “BÖHLER M340 ISOPLAST Acier pour moules de matières plastiques.”
- [7] G. Murry, “Aciers Généralités,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. M300. 1993.
- [8] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, “Additive manufacturing of metals,” *Acta Mater.*, vol. 117, pp. 371–392, 2016.
- [9] “Non-Rusting Iron-Chromium-Nickel Alloys,” in *ASTM Symposium*, 1924.
- [10] W. O’Neill, C. J. Sutcliffe, R. Morgan, a. Landsborough, and K. K. B. Hon, “Investigation on Multi-Layer Direct Metal Laser Sintering of 316L Stainless Steel Powder Beds,” *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 48, no. 1, pp. 151–154, 1999.
- [11] D. Gu and Y. Shen, “Processing conditions and microstructural features of porous 316L stainless steel components by DMLS,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 1880–1887, 2008.
- [12] I. Yadroitsev, a. Gusarov, I. Yadroitsava, and I. Smurov, “Single track formation in selective laser melting of metal powders,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 12, pp. 1624–1631, 2010.
- [13] I. Yadroitsev and I. Smurov, “Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape,” *Phys. Procedia*, vol. 5, pp. 551–560, 2010.
- [14] R. Li, Y. Shi, Z. Wang, L. Wang, J. Liu, and W. Jiang, “Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4350–4356, 2010.
- [15] E. Yasa and J. P. Kruth, “Microstructural investigation of selective laser melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting,” *Procedia Eng.*, vol. 19, pp. 389–395, 2011.
- [16] A. Riemer, S. Leuders, M. Thöne, H. A. Richard, T. Tröster, and T. Niendorf, “On the fatigue crack growth behavior in 316L stainless steel manufactured by selective laser melting,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 120, pp. 15–25, 2014.
- [17] A. A. Deev, P. A. Kuznetcov, and S. N. Petrov, “Anisotropy of mechanical properties and its correlation with the structure of the stainless steel 316L produced by the SLM method,” *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 789–796, 2016.
- [18] L. Facchini, N. Vicente, I. Lonardelli, E. Magalini, P. Robotti, and M. Alberto, “Metastable

- austenite in 17-4 precipitation-hardening stainless steel produced by selective laser melting,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, no. 3, pp. 184–188, 2010.
- [19] L. E. Murr, E. Martinez, J. Hernandez, S. Collins, K. N. Amato, S. M. Gaytan, and P. W. Shindo, “Microstructures and Properties of 17-4 PH Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 167–177, 2012.
- [20] M. Averyanova, E. Cicala, P. Bertrand, and D. Grevey, “Experimental design approach to optimize selective laser melting of martensitic 17-4 PH powder: part I – single laser tracks and first layer,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 28–37, 2012.
- [21] H. Gu, H. Gong, D. Pal, K. Rafi, T. Starr, and B. Stucker, “Influences of Energy Density on Porosity and Microstructure of Selective Laser Melted 17-4PH Stainless Steel,” in *Proceedings of Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference (SFF Symposium)*, 2013, pp. 474–489.
- [22] a B. Spierings, M. Schoepf, R. Kiesel, and K. Wegener, “Optimization of SLM productivity by aligning 17-4PH material properties on part requirements,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 20, no. 6, pp. 444–448, 2014.
- [23] Z. Hu, H. Zhu, H. Zhang, and X. Zeng, “Experimental investigation on selective laser melting of 17-4PH stainless steel,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 87, pp. 17–25, 2017.
- [24] A. B. Spierings, T. L. Starr, and K. Wegener, “Fatigue performance of additive manufactured metallic parts,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 19, no. 2, pp. 88–94, 2013.
- [25] P. Laakso, T. Riipinen, A. Laukkanen, T. Andersson, A. Jokinen, A. Revuelta, and K. Ruusuvoori, “Optimization and simulation of SLM process for high density H13 tool steel parts,” *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 26–35, 2016.
- [26] R. Mertens, B. Vrancken, N. Holmstock, Y. Kinds, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, “Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts,” *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 882–890, 2016.
- [27] M. Mazur, M. Leary, M. Mcmillan, J. Elambasseril, and M. Brandt, “SLM additive manufacture of H13 tool steel with conformal cooling and structural lattices,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 22, no. 3, pp. 504–518, 2016.
- [28] K. Kempen, E. Yasa, L. Thijs, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, “Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel,” *Phys. Procedia*, vol. 12, no. PART 1, pp. 255–263, 2011.
- [29] E. A. Jäggle, P. Choi, J. Van Humbeeck, and D. Raabe, “Precipitation and austenite reversion behavior of a maraging steel produced by selective laser melting,” *Journal of Materials Research*, vol. 29, p. 2072, 2014.
- [30] G. Casalino, S. L. Campanelli, N. Contuzzi, and A. D. Ludovico, “Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 65, pp. 151–158, 2015.
- [31] T. Burkert and A. Fischer, “The Effects of Heat Balance on the Cold Formation within Marage 300 Processed by Selective Laser Melting,” *Solid Free. Fabr. Symp.*, vol. XXXIII, no. 2, pp. 81–87, 2015.
- [32] R. Lévêque, “Aciers à outils Mise en œuvre,” *Techniques de l’Ingénieur*, vol. m4587, pp. 0–22,

- 2012.
- [33] M. Laurent and P. Vuillermoz, "Conductivité thermique des solides," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. K420. pp. 1–29, 2013.
- [34] M. Grumbach, "Aciers d'usage général," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M305. 1991.
- [35] A. L. Schaeffler, "Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal," *Met. Prog.*, pp. 56–680, 1949.
- [36] C. . Long and W. T. Delong, "The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal," *Weld. J.*, pp. 281–297, 1973.
- [37] R. H. Espy, "Weldability of Nitrogen-Strengthened Stainless Steels," *Weld. J.*, pp. 149–156, 1982.
- [38] F. B. Pickering, *Physical metallurgy and the design of steels*. London: Applied science publishers, 1978.
- [39] Aubert&Duval, "X15TN, X40CrMoVN16-2, A high hardness, corrosion and fatigue resistance martensitic grade."
- [40] J. C. Rawers, N. A. Gokcen, and R. D. Pehlke, "High nitrogen concentration in Fe-Cr-Ni alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 24, no. 1, pp. 73–82, 1993.
- [41] P. PERROT and J. FOCT, "Gaz autres que l'hydrogène dans le fer et les aciers," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M 4275. pp. 1–23.
- [42] M. DURAND-CHARRE, *La microstructure des aciers et des fontes*, 2nd ed. 2012.
- [43] P. Schaaf, "Laser nitriding of metals," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–161, 2002.
- [44] J. Rawers, G. Slavens, and H. Du, "High-Pressure Processing and Characterization of Fe-High-C / N Alloys," *J. Mater. Synth. Process.*, vol. 6, no. 2, pp. 147–154, 1998.
- [45] V. G. Gavriljuk, "Atomic Scale Mechanisms of Strengthening of Nitrogen Steels," in *Materials Science Forum*, 1999, vol. 318–320, pp. 3–12.
- [46] P. Marshall, *Austenitic Stainless Steels: Microstructure and Mechanical Properties*. Springer Science & Business Media, 1984.
- [47] R. Fan, M. Gao, Y. Ma, X. Zha, X. Hao, and K. Liu, "Effects of Heat Treatment and Nitrogen on Microstructure and Mechanical Properties of 1Cr12NiMo Martensitic Stainless Steel," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 11, pp. 1059–1066, 2012.
- [48] J. B. Vogt, S. Degallaix, and J. Foct, "Low cycle fatigue life enhancement of 316 L stainless steel by nitrogen alloying," vol. 4, no. 4, pp. 211–215, 1984.
- [49] J.-B. Vogt, "Fatigue properties of high nitrogen steels," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 117, no. 3, pp. 364–369, 2001.
- [50] K. M. Yuzo HOSOI, Shigeru MOTOKI, Yukio SHIMOIDE, Yasutoshi SASAKI, "Effect of Nitrogen, Carbon and Tungsten on High-temperature Oxidation of 12%Cr-15%Mn Austenitic Steel," *ISIJ Int.*, vol. 36, no. 1 996, pp. 834–839, 1996.
- [51] M. Hantcherli, "Influence d'éléments d'addition sur les transformations de la martensite

- revenue dans les aciers faiblement alliés,” Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2010.
- [52] J. C. Zhao and M. R. Notis, “Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 15, pp. 135–207, 1995.
- [53] W. H. Wang, C. Dong, and C. H. Shek, “Bulk metallic glasses,” *Mater. Sci. Eng. Reports*, vol. 44, no. 2–3, pp. 45–90, 2004.
- [54] Y. Q. Cheng and E. Ma, “Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses,” *Prog. Mater. Sci. Elsevier*, vol. 56, no. 4, pp. 379–473, 2011.
- [55] J. D. Bernal, “Geometry of the structure of monatomic liquids,” *Nature*, vol. 185, pp. 68–70, 1960.
- [56] J. D. Bernal, “The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 280, no. 1382, pp. 299–322, 1964.
- [57] G. D. Scott, “Packing of spheres : Packing of Equal Spheres,” *Nature*, vol. 188, pp. 908–909, 1960.
- [58] J. L. Finney, “Random Packings and Structure of Simple Liquids .1. Geometry of Random Close Packing,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 319, no. 1539, pp. 479–493, 1970.
- [59] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, “Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 24, pp. 4950–4963, 1987.
- [60] D. E. Polk, “Structural model for amorphous metallic alloys,” *Scr. Metall.*, vol. 4, no. 2, pp. 117–122, 1970.
- [61] a. L. Greer, “Metallic glasses...on the threshold,” *Mater. Today*, vol. 12, no. 1–2, pp. 14–22, 2009.
- [62] P. H. Gaskell, “A new structural model for transition metal–metalloid glasses,” *Nature*, vol. 276, no. 5687, pp. 484–485, 1978.
- [63] P. H. Gaskell, “A new structural model for amorphous transition metal silicides, borides, phosphides and carbides,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 32, no. 1–3, pp. 207–224, 1979.
- [64] A. V. Evteev, A. T. Kosilov, and E. V. Levchenko, “Atomic mechanisms of formation and structure relaxation of Fe₈₃M₁₇ (M: C, B, P) metallic glass,” *Acta Mater.*, vol. 51, no. 9, pp. 2665–2674, 2003.
- [65] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma, “Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses,” *Nature*, vol. 439, no. 7075, pp. 419–425, 2006.
- [66] D. B. Miracle, “A structural model for metallic glasses,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 697–702, 2004.
- [67] D. B. Miracle, “The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 16, pp. 4317–4336, 2006.
- [68] R. L. McGreevy and L. Pusztai, “Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures,” *Mol. Simul.*, vol. 1, pp. 359–367, 1988.

- [69] R. L. McGreevy, "Reverse Monte Carlo modelling," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 46, pp. R877–R913, 2001.
- [70] M. P. Allen and D. Tildesley, *Computer simulation of liquids and liquid crystals*. 1986.
- [71] A. R. Leach, *Molecular Modelling : Principles and Applications*, Prentice H. 2001.
- [72] Payne M. C., M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradient," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, 1992.
- [73] T. . Hufnagel, X. Gu, and A. Munkholm, "Anomalous small-angle X-ray scattering studies of phase separation in bulk amorphous Zr_{52.5}Ti₅Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀," *Mater. Trans.*, vol. 42, no. 4, pp. 562–564, 2001.
- [74] J. Wen, Y. Q. Cheng, J. Q. Wang, and E. Ma, "Distinguishing medium-range order in metallic glasses using fluctuation electron microscopy: A theoretical study using atomic models," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, 2009.
- [75] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 279–306, 2000.
- [76] D. Turnbull, "Under what conditions can a glass be formed?," *Contemp. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969.
- [77] A. Inoue, "High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates," *Mater. Trans.*, vol. 36, no. 7, pp. 866–875, 1995.
- [78] Z. P. Lu and C. T. Liu, "A new glass forming-forming ability criterion for bulk metallic glasses," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 13, pp. 3501–3512, 2002.
- [79] X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, "New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, pp. 23–25, 2007.
- [80] S. Guo and C. T. Liu, "New glass forming ability criterion derived from cooling consideration," *Intermetallics*, vol. 18, no. 11, pp. 2065–2068, 2010.
- [81] K. Mondal and B. S. Murty, "On the parameters to assess the glass forming ability of liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 16–17, pp. 1366–1371, 2005.
- [82] A. Hrubý, "Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA," *J. Phys.*, vol. 22, no. 11, pp. 1187–1193, 1972.
- [83] Q. J. Chen, J. Shen, F. H.B., J. F. Sun, Y. J. Huang, and D. G. McCartney, "Glass-forming ability of an Iron-based alloy enhanced by Co addition and evaluated by a new criterion," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 22, no. 7, pp. 1736–1738, 2005.
- [84] Z. Z. Yuan, S. L. Bao, Y. Lu, D. P. Zhang, and L. Yao, "A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 459, no. 1–2, pp. 251–260, 2008.
- [85] G. J. Fan, H. Choo, and P. K. Liaw, "A new criterion for the glass-forming ability of liquids," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 1, pp. 102–107, 2007.
- [86] Z. Long, H. Wei, Y. Ding, P. Zhang, G. Xie, and A. Inoue, "A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 207–219,

- 2009.
- [87] S. Guo, Z. P. Lu, and C. T. Liu, "Identify the best glass forming ability criterion," *Intermetallics*, vol. 18, no. 5, pp. 883–888, 2010.
- [88] C. Suryanarayana and A. Inoue, *Bulk metallic glasses*, Boca Raton. CRC Press, 2011.
- [89] C. Suryanarayana, I. Seki, and A. Inoue, "A critical analysis of the glass-forming ability of alloys," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, pp. 355–360, 2009.
- [90] R. W. Cahn, "Metallic Glasses," *Materials Science and Technology: a comprehensive treatment*, vol. 9, Cambridge, pp. 493–548, 1991.
- [91] A. R. Yavari, "Small Volume Change on Melting As a New Criterion," *Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, pp. 165–168, 1983.
- [92] H. Ma, E. Ma, and J. Xu, "A new Mg₆₅Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn₅Ag₅Y₁₀ bulk metallic glass with strong glass-forming ability," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 10, pp. 2288–2291, 2003.
- [93] T. Tamura, K. Amiya, R. S. Rachmat, Y. Mizutani, and K. Miwa, "Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 4, pp. 289–292, 2005.
- [94] T. Tamura, D. Kamikihara, Y. Mizutani, and K. Miwa, "Effect of frequency of electromagnetic vibrations on glass-forming ability in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glasses," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 5, pp. 1360–1364, 2006.
- [95] T. Tamura, D. Kamikihara, N. Omura, and K. Miwa, "Effect of Electromagnetic Vibrations on Fe-Co-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses," *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 1, pp. 53–57, 2007.
- [96] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, "Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys," *Nature*, vol. 187, no. 4740, pp. 869–870, 1960.
- [97] P. Duwez and R. H. Willens, "Rapid Quenching of Liquid Alloys," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. 227, pp. 362–365, 1963.
- [98] L. A. Jacobson and J. McKittrick, "Rapid Solidification Processing," *Mater. Sci. Eng.*, no. R11, pp. 355–408, 1994.
- [99] Y. CHAMPION, "Alliages métalliques amorphes," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. m4025, no. 0. 2011.
- [100] H. S. Chen, "Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses," *Acta Metall.*, vol. 22, no. 12, pp. 1505–1511, 1974.
- [101] K. Amiya and A. Inoue, "Preparation of bulk glassy Mg₆₅Y₁₀Cu₁₅Ag₅Pd₅ alloy of 12 mm in diameter by water quenching," *Mater. Trans.*, vol. 42, no. 3, pp. 543–545, 2001.
- [102] A. J. Drehman, A. L. Greer, and D. Turnbull, "Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 41, no. 8, p. 716, 1982.
- [103] H. W. Kui, A. L. Greer, and D. Turnbull, "Formation of bulk metallic glass by fluxing," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 45, no. 6, pp. 615–616, 1984.
- [104] A. Inoue, Y. Shinohara, Y. Yokoyama, and T. Masumoto, "Solidification analyses of bulky Zr₆₀Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅Pd₅ glass produced by casting into wedge shape copper mold," *Mater. Trans.*, vol. 36, no. 10, pp. 1276–1281, 1995.

- [105] Y. Yokoyama, E. Mund, A. Inoue, and L. Schultz, "Production of Zr55Cu30Ni5Al10 Glassy Alloy Rod of 30 mm in Diameter by a Cap-Cast Technique," *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 12, pp. 3190–3192, 2007.
- [106] A. Inoue, T. Nakamura, and N. Nishiyama, "Mg–Cu–Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method," *Mater. Trans.*, vol. 33, no. 10, pp. 937–945, 1992.
- [107] I. a. Figueroa, P. a. Carroll, H. a. Davies, H. Jones, and I. Todd, "Preparation of Cu-based bulk metallic glasses by suction casting," in *In SP-07, Proceedings of the Fifth Decennial International Conference on Solidification Processing*, 2007, pp. 23–25.
- [108] F. Faupel, W. Frank, M.-P. Macht, H. Mehrer, V. Naundorf, K. Rätzke, H. R. Schober, S. K. Sharma, and H. Teichler, *Diffusion in condensed matter: Methods, materials, models*, no. 75. 2003.
- [109] L. Sjögren, "Temperature dependence of viscosity near the glass transition," *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*, vol. 79, no. 1, pp. 5–13, 1990.
- [110] N. Nishiyama, M. Horino, and A. Inoue, "Thermal expansion and specific volume of Pd40Cu30Ni10P20 alloy in various states," *Mater. Trans. Jim*, vol. 41, no. 11, pp. 1432–1434, 2000.
- [111] N. Mattern, U. Kühn, H. Hermann, S. Roth, H. Vinzelberg, and J. Eckert, "Thermal behavior and glass transition of Zr-based bulk metallic glasses," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 351–354, 2004.
- [112] O. Haruyama, H. M. Kimura, and A. Inoue, "Thermal stability of Zr-based glassy alloys examined by electrical resistance measurement," *Mater. Trans.*, vol. 37, no. 12, pp. 1741–1747, 1996.
- [113] U. Harms, T. D. Shen, and R. B. Schwarz, "Thermal conductivity of Pd40Ni40-xCuxP20 metallic glasses," *Scri*, vol. 47, pp. 411–414, 2012.
- [114] F. Spaepen, "A microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses," *Acta Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 407–415, 1977.
- [115] A. S. Argon, "Plastic deformation in metallic glasses," *Acta Metall.*, vol. 27, no. 1, pp. 47–58, 1979.
- [116] C. A. Schuh, T. G. Nieh, and Y. Kawamura, "Rate Dependence of Serrated Flow During Nanoindentation of a Bulk Metallic Glass," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 7, pp. 1651–1654, 2002.
- [117] J. Lu, G. Ravichandran, and W. L. Johnson, "Deformation behavior of the Zr41.2-Ti13.8-Cu12.5-Ni10-Be-22.5 bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 12, pp. 3429–3443, 2003.
- [118] G. Wang, J. Shen, J. F. Sun, Y. J. Huang, J. Zou, Z. P. Lu, Z. H. Stachurski, and B. D. Zhou, "Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 3, pp. 209–217, 2005.
- [119] T. G. Nieh and J. Wadsworth, "Homogeneous deformation of bulk metallic glasses," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 3, pp. 387–392, 2006.
- [120] Y. Kawamura, T. Nakamura, and K. B. Kim, "Superplasticity in

- Pd₄₀Ni₄₀P₂₀
Metallic Glass,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 304–306, pp. 349–354, 1999.
- [121] W. J. Kim, Y. K. Sa, J. B. Lee, and H. G. Jeong, “High-strain-rate superplasticity of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ sheet fabricated by squeeze casting method,” *Intermetallics*, vol. 14, no. 4, pp. 377–381, 2006.
- [122] C. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang, and A. Inoue, “Corrosion Behavior of Cu – Zr – Ti – Nb Bulk Glassy Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 44, pp. 749–753, 2003.
- [123] C. Qin, W. Zhang, H. Kimura, K. Asami, and A. Inoue, “New Cu-Zr-Al-Nb Bulk Glassy Alloys with High Corrosion Resistance,” *Mater. Trans.*, vol. 45, pp. 1958–1961, 2004.
- [124] C. Qin, K. Asami, T. Zhang, W. Zhang, and A. Inoue, “Effects of Additional Elements on the Glass Formation and Corrosion Behavior of Bulk Glassy Cu-Hf-Ti Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 5, pp. 1042–1045, 2003.
- [125] K. Asami, H. Habazaki, A. Inoue, and K. Hashimoto, “Recent development of highly corrosion resistant bulk glassy alloys,” in *New Frontiers of Processing and Engineering in Advanced Materials*, 2005, vol. 502, pp. 225–230.
- [126] M. K. Tam, S. J. Pang, and C. H. Shek, “Effects of niobium on thermal stability and corrosion behavior of glassy Cu-Zr-Al-Nb alloys,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 4, pp. 762–766, 2006.
- [127] K. Asami, C. L. Qin, T. Zhang, and A. Inoue, “Effect of additional elements on the corrosion behavior of a Cu-Zr-Ti bulk metallic glass,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 235–239, 2004.
- [128] C. L. Qin, W. Zhang, K. Asami, H. Kimura, X. M. Wang, and A. Inoue, “A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 14, pp. 3713–3719, 2006.
- [129] C. Qin, W. Zhang, K. Amiya, K. Asami, and A. Inoue, “Mechanical properties and corrosion behavior of (Cu_{0.6}Hf_{0.25}Ti_{0.15})₉₀Nb₁₀ bulk metallic glass composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449–451, pp. 230–234, 2007.
- [130] Z. L. Long, Y. Shao, X. H. Deng, Z. C. Zhang, Y. Jiang, P. Zhang, B. L. Shen, and a. Inoue, “Cr effects on magnetic and corrosion properties of Fe-Co-Si-B-Nb-Cr bulk glassy alloys with high glass-forming ability,” *Intermetallics*, vol. 15, no. 11, pp. 1453–1458, 2007.
- [131] S. L. Wang and S. Yi, “The corrosion behaviors of Fe-based bulk metallic glasses in a sulfuric solution at 70 °c,” *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1950–1953, 2010.
- [132] Z. L. Long, C. T. Chang, Y. H. Ding, Y. Shao, P. Zhang, B. L. Shen, and a. Inoue, “Corrosion behavior of Fe-based ferromagnetic (Fe, Ni)-B-Si-Nb bulk glassy alloys in aqueous electrolytes,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 40–41, pp. 4609–4613, 2008.
- [133] H. Zohdi, H. R. Shahverdi, and S. M. M. Hadavi, “Effect of Nb addition on corrosion behavior of Fe-based metallic glasses in Ringer’s solution for biomedical applications,” *Electrochem. commun.*, vol. 13, pp. 840–843, 2011.
- [134] J. Jayaraj, K. B. Kim, H. S. Ahn, and E. Fleury, “Corrosion mechanism of N-containing Fe-Cr-Mo-Y-C-B bulk amorphous alloys in highly concentrated HCl solution,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449–451, pp. 517–520, 2007.

- [135] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, "Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance," *Corros. Sci.*, vol. 44, pp. 1847–1856, 2002.
- [136] S. J. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, "Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance," *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 489–497, 2002.
- [137] Z. M. Wang, Y. T. Ma, J. Zhang, W. L. Hou, X. C. Chang, and J. Q. Wang, "Influence of yttrium as a minority alloying element on the corrosion behavior in Fe-based bulk metallic glasses," *Electrochim. Acta*, vol. 54, pp. 261–269, 2008.
- [138] M. W. Tan, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, and K. Hashimoto, "The role of chromium and molybdenum in passivation of amorphous Fe-Cr-Mo-P-C alloys in de-aerated 1 M HCl," *Corros. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 2137–2151, 1996.
- [139] K. Asami, "Effect of Molybdenum on the Anodic Behavior of Amorphous Fe-Cr-Mo-B Alloys in Hydrochloric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 10, p. 2130, 1980.
- [140] Z. Long, B. Shen, Y. Shao, C. Chang, Y. Zeng, and A. Inoue, "Corrosion Behaviour of [(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ Bulk Glassy Alloy in Sulphuric Acid Solutions," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 10, pp. 2566–2570, 2006.
- [141] A. Pardo, M. C. Merino, E. Otero, M. D. López, and A. M'hich, "Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 30–31, pp. 3179–3190, 2006.
- [142] V. Schroeder, C. J. Gilbert, and R. O. Ritchie, "Comparison of the corrosion behavior of a bulk amorphous metal, Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}, with its crystallized form," *Scr. Mater.*, vol. 38, no. 10, pp. 1481–1485, 1998.
- [143] W. . Peter, R. . Buchanan, C. . Liu, P. . Liaw, M. . Morrison, J. . Horton, C. . Carmichael, and J. . Wright, "Localized corrosion behavior of a zirconium-based bulk metallic glass relative to its crystalline state," *Intermetallics*, vol. 10, no. 11, pp. 1157–1162, 2002.
- [144] T. C. Chieh, J. Chu, C. T. Liu, and J. K. Wu, "Corrosion of Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ bulk metallic glasses in aqueous solutions," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 20, pp. 3022–3025, 2003.
- [145] V. R. Raju, U. Kühn, U. Wolff, F. Schneider, J. Eckert, R. Reiche, and A. Gebert, "Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 1, pp. 173–177, 2002.
- [146] S. Pang, T. Zhang, K. Asami, and A. Inoue, "Formation, Corrosion Behavior, and Mechanical Properties of Bulk Glassy Zr-Al-Co-Nb Alloys," *J. Mater. Res.*, vol. 18, no. 7, pp. 1652–1658, 2003.
- [147] H. Katagiri, S. Meguro, M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Sato, A. Kawashima, K. Asami, and K. Hashimoto, "An attempt at preparation of corrosion-resistant bulk amorphous Ni-Cr-Ta-Mo-P-B alloys," *Corros. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 183–191, 2001.
- [148] H. Habazaki, H. Ukai, K. Izumiya, and K. Hashimoto, "Corrosion behaviour of amorphous Ni-Cr-Nb-P-B bulk alloys in 6M HCl solution," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 318, no. 1–2, pp. 77–86, 2001.
- [149] C. L. Qin, W. Zhang, H. Nakata, H. Kimura, K. Asami, and A. Inoue, "Effect of tantalum on corrosion resistance of Ni-Nb(-Ta)-Ti-Zr glassy alloys at high temperature," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 4, pp. 858–862, 2005.

- [150] F. Qin, X. Wang, A. Kawashima, S. Zhu, H. Kimura, and A. Inoue, "Corrosion Behavior of Ti-Based Metallic Glasses," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 8, pp. 1934–1937, 2006.
- [151] A. Takeuchi and A. Inoue, "Classification of Bulk Metallic Glasses By Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application To Characterization of the Main Alloying Element," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 12, pp. 2817–2829, 2005.
- [152] J. Schroers, T. Nguyen, S. O’Keeffe, and A. Desai, "Thermoplastic forming of bulk metallic glass—Applications for MEMS and microstructure fabrication.pdf," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 449–451, pp. 898–902, 2007.
- [153] K. Son, H. Soejima, N. Nishiyama, X. M. Wang, and A. Inoue, "Process development of metallic glass wires by a groove quenching technique for production of coil springs," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 248–252, 2007.
- [154] H. Soejima, N. Nishiyama, H. Takehisa, M. Shimanuki, and A. Inoue, "Viscous flow forming of Zr-based bulk metallic glasses for industrial products," *Metastable, Mech. Alloy. Nanocrystalline Mater.*, vol. 24–25, pp. 531–534, 2005.
- [155] N. Nishiyama, K. Amiya, and A. Inoue, "Novel applications of bulk metallic glass for industrial products," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 32–40, pp. 3615–3621, 2007.
- [156] S. L. Zhu, X. M. Wang, F. X. Qin., and A. Inoue, "A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 459, no. 1–2, pp. 233–237, 2007.
- [157] S. L. Zhu, X. M. Wang, G. Q. Xie, F. X. Qin, M. Yoshimura, and A. Inoue, "Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 4, pp. 287–290, 2008.
- [158] C. Ma, N. Nishiyama, and A. Inoue, "Fabrication and characterization of Coriolis mass flowmeter made from Ti-based glassy tubes," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 407, no. 1–2, pp. 201–206, 2005.
- [159] M. Ishida, H. Takeda, D. Watanabe, K. Amiya, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Saotome, and A. Inoue, "Fillability and Imprintability of High-strength Ni-based Bulk Metallic Glass Prepared by the Precision Die-casting Technique," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 4, pp. 1239–1244, 2004.
- [160] M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome, and A. Inoue, "Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 149–154, 2007.
- [161] A. Inoue, T. Shimizu, S. Yamaura, Y. Fujita, S. Takagi, and H. Kimura, "Development of glassy alloy separators for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 7, pp. 1706–1710, 2005.
- [162] A. Inoue, I. Yoshii, H. Kimura, K. Okumura, and J. Kurosaki, "Enhanced shot peening effect for steels by using Fe-based glassy alloy shots," *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 11, pp. 2391–2395, 2003.
- [163] N. Nishiyama, K. Amiya, and A. Inoue, "Bulk Metallic Glasses for Industrial Products : New structural and functional applications," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 4, pp. 1245–1250, 2004.
- [164] R. Hasegawa, "Applications of amorphous magnetic alloys in electronic devices," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 287, pp. 405–412, 2001.
- [165] R. Hasegawa, "Applications of amorphous magnetic alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377,

- no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 90–97, 2004.
- [166] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W. L. Johnson, and A. Peker, “Precious bulk metallic glasses for jewelry applications,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 235–238, 2007.
- [167] W. H. Wang, “The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 3, pp. 487–656, 2012.
- [168] S. F. Guo, L. Liu, N. Li, and Y. Li, “Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity,” *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 6, pp. 329–332, 2010.
- [169] C. Zhao, C. Dun, Q. Man, and B. Shen, “Enhancement of plastic deformation in FeCoNbB bulk metallic glass with superhigh strength,” *Intermetallics*, vol. 32, pp. 408–412, 2013.
- [170] J. H. Yao, J. Q. Wang, and Y. Li, “Ductile Fe-Nb-B bulk metallic glass with ultrahigh strength,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, 2008.
- [171] X. J. Gu, A. G. McDermott, S. J. Poon, and G. J. Shiflet, “Critical Poisson’s ratio for plasticity in Fe-Mo-C-B-Ln bulk amorphous steel,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 21, 2006.
- [172] M. Imafuku, C. Li, M. Matsushita, and A. Inoue, “Formation of τ -Phase in Fe 60 Nb 10 B 30 Amorphous Alloy with a Large Supercooled Liquid Region,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. Part 1, No. 1, 2002.
- [173] J. H. Yao, H. Yang, J. Zhang, J. Q. Wang, and Y. Li, “The influence of Nb and Zr on glass-formation ability in the ternary Fe–Nb–B and Fe–Zr–B and quaternary Fe–(Nb,Zr)–B alloy systems,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 392–401, 2008.
- [174] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, and A. Inoue, “Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses with High Strength above 4000 MPa and Distinct Plastic Elongation,” *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 4, pp. 1214–1218, 2004.
- [175] J. M. Park, G. Wang, R. Li, N. Mattern, J. Eckert, and D. H. Kim, “Enhancement of plastic deformability in Fe-Ni-Nb-B bulk glassy alloys by controlling the Ni-to-Fe concentration ratio,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 3, pp. 5–7, 2010.

VI. Annexes

A. Simulation de l’influence de la conductivité thermique et de la distance canaux/surface moulante sur le temps de refroidissement

Dans le but de comprendre et d’anticiper le comportement de certains matériaux étudiés dans le projet MOULINNOV, le personnel d’IPC a réalisé une simulation numérique de quelques cycles d’injection plastique.

Les différentes données d’entrée qu’ils ont utilisées sont disponibles dans les tables ci-dessous.

Cette étude permet, entre autre, de pondérer le rôle de la conductivité thermique d’un insert avec celui de la conception et notamment du choix d’implantation des canaux de régulation thermique. Les résultats, représentés sur la **FIGURE A.I. 1**, montrent par exemple qu’entre un acier inoxydable de type M340 et un cuivre au Be, la différence de conductivité thermique, d’un facteur 16, permet de

gagner ~ 4s sur le temps de cycle pour une distance canal/surface moulante de 40 mm, et seulement ~ 0,50 s pour une distance de 5 mm. Ainsi, plus la conductivité thermique est faible, plus la distance canal/surface moulante est importante. De même, plus cette distance est grande, plus la conductivité thermique joue un rôle prépondérant dans le processus.

C'est ce que traduisent les indices de sensibilité simples de Baeur et Hamby de la **TABLE A.I. 3**. Ce modèle s'écrit comme suit :

$$I_{zi} = \{max_{zi}[y(z)] - min_{zi}[y(z)]\}/max_{zi}[y(z)] \quad \text{Eq. A.I. 1}$$

où z_i représente le facteur dont on veut connaître l'influence sur les valeurs $y(z)$. Les autres facteurs \bar{z}_i sont bien entendus fixés. Ainsi, on s'aperçoit avec les résultats de la **TABLE A.I. 3** que l'indice de Baeur et Hamby pour la conductivité thermique est plus grand pour une distance canal/surface moulante importante.

De même, l'indice de sensibilité simple de Baeur et Hamby de cette distance canal/surface moulante est plus élevé lorsque la conductivité thermique est faible.

Tout ceci traduit le fait que, pour les inserts d'un moule d'injection plastique, un matériau présentant une conductivité thermique importante autorisera une certaine liberté de conception, allant éventuellement jusqu'à pouvoir supprimer ces systèmes de régulation thermique. A l'inverse, un matériau faiblement conducteur n'est pas condamné à réduire la productivité de l'outillage. Une implantation judicieuse des canaux de régulation pourra rattraper cette faible capacité du matériau à dissiper les calories.

Table A.I. 1 - Informations sur la modélisation de production d'une pièce en thermoplastique.

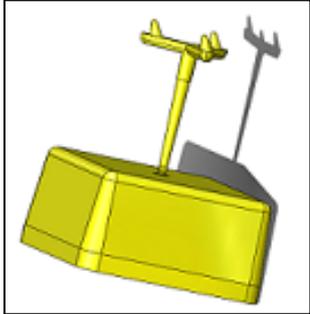
Paramètres de la simulation numérique	Pièce simulée
Logiciel : MoldTherm Polymère : ABS Epaisseur pièce : 2 mm Conductivité thermique polymère : 0,17 W/m.K Masse volumique polymère : 1 g/cm ³ Capacité calorifique polymère à 180°C : 1998 J/kg.K Température d'injection : 230°C Température d'éjection : 90°C Temps d'injection : 2s Temps d'ouverture/fermeture : 5s Fluide caloporteur : eau Coefficient d'échange du fluide : 10 kW/m ² .K Température du fluide : 15°C	

Table A.I. 2 - Résultats de la simulation 1D réalisée par IPC.

Matières				Polymère	Distance canal / surface moulante			
Outillage					5 mm	10 mm	20 mm	40 mm
matière	conductivité	masse volumique	capacité calorifique		tps de refroidissement			
Cu	388 W/mK	8,90 g/cc	380 J/kg.°C	ABS	7,45 s	7,45 s	7,46 s	7,51 s
CuBe0,5%	250 W/mK	8,25 g/cc	420 J/kg.°C		7,47 s	7,47 s	7,50 s	7,60 s
CuBe2%	100 W/mK	8,75 g/cc	420 J/kg.°C		7,52 s	7,57 s	7,69 s	7,94 s
Navinic 10	50 W/mK	8,90 g/cc	380 J/kg.°C		7,62 s	7,73 s	8,00 s	8,53 s
Z38CDV5	32 W/mK	7,80 g/cc	460 J/kg.°C		7,72 s	7,91 s	8,32 s	9,19 s
M340	15 W/mK	7,70 g/cc	430 J/kg.°C		8,03 s	8,48 s	9,46 s	11,57 s
MS-1.2709	15 W/mK	8,10 g/cc	460 J/kg.°C		8,01 s	8,46 s	9,44 s	11,53 s
MS-1.2709*	15 W/mK	8,10 g/cc	460 J/kg.°C		PA	6,02 s	6,35 s	7,03 s

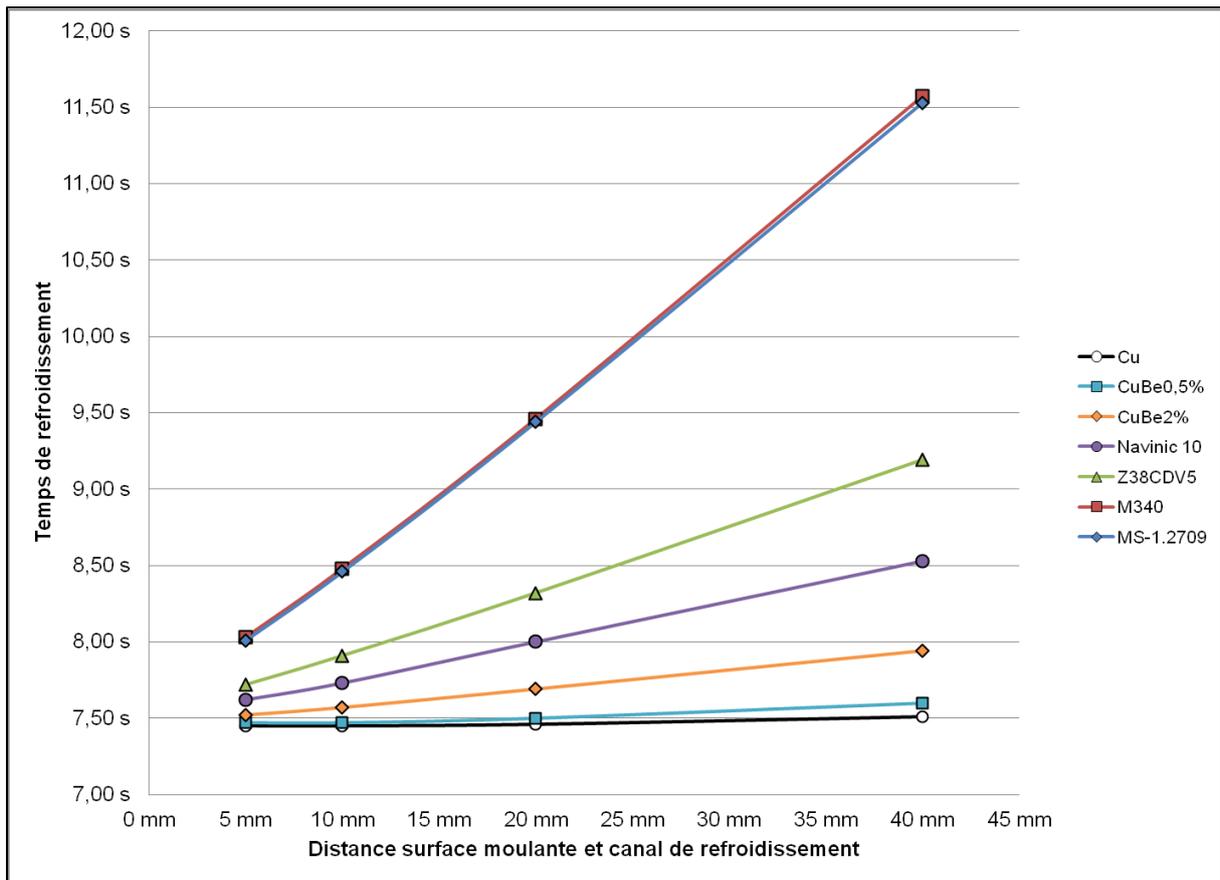


Figure A.I. 1 - Evolution du temps de refroidissement en fonction du matériau et de la distance canal/surface moulante.

Table A.I. 3 - Sensibilité de la conductivité thermique et de la distance canal/surface moulante sur le temps de refroidissement.

Indices de sensibilité simple de Bauer and Hamby					
d (mm)	d = 5	d = 10	d = 20	d = 40	
λ (W/m.K)	0,049	0,082	0,153	0,260	

λ (W/m.K)	$\lambda = 15$	$\lambda = 32$	$\lambda = 50$	$\lambda = 100$	$\lambda = 250$	$\lambda = 388$
Distance canal/surface moulante (mm)	0,305	0,160	0,107	0,053	0,017	0,008

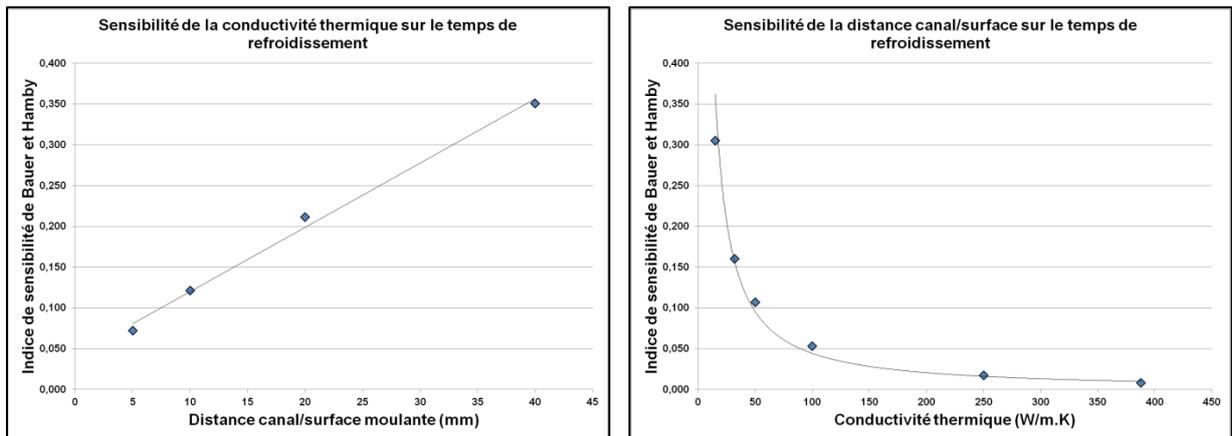


Figure A.I. 2 - Evolution des sensibilités de la conductivité thermique et de la distance canal/surface moulante sur le temps de refroidissement d'un moule.

B. Cahiers des charges pour la sélection des nuances

Afin de ne pas alourdir le contenu de ce chapitre, les Cahiers des Charges utilisés pour la sélection des nuances d'acier et de verre métallique massif ont été placés, ici, en Annexe. Ils regroupent l'ensemble des propriétés matériaux souhaitées à l'issue du procédé de mise en forme. Le matériau idéal n'existant pas, une échelle de priorités (P0 à P2) traduit l'importance de ces différents paramètres.

1. Acier

Table A.I. 4 - Cahier des Charges des matériaux conventionnels base fer : Moule acier à haute résistance à la corrosion et à l'usure.

Contraintes	Valeurs	Priorités
Haute teneur en Cr (résistance à la corrosion)	wt. %Cr > 12 %	P0
Résistance à l'usure	Dureté ≥ 55 HRC	P0
Aptitude au polissage	poli miroir	P0
Température max d'utilisation	T ≤ 350°C	P0
Traitement de revenu	TR ≤ 500 °C	P0
Aptitude à la mise en forme par SLM	Bonne	P0
Porosité	P _{Tot} ≤ 0,2 %	P0
Fatigue thermique (limite d'endurance)	360 MPa (ΔT = 150°C)	P0
Fatigue en flexion (limite d'endurance)	400 MPa	P0
Aptitude au soudage	Diagramme de Schaeffler	P0
Usinabilité par électroérosion	$\sigma_e \geq 10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$	P1
Résistance à la compression	R _m ≥ 1900 MPa	P1
Stabilité dimensionnelle	$\alpha \leq 12 \mu m/m.K$	P1
Usinabilité par outils coupants	A définir	P1
Rigidité suffisante	150 ≤ E ≤ 200 GPa	P1
Limite d'élasticité à 0,2%	R _{p0.2} ≥ 1500 MPa	P1
Masse volumique	$\rho \leq 8 \text{ kg/dm}^3$	P2
Température de fusion (liquidus)	T _l ≈ 1500 °C	P2
Coefficient de Poisson	$\nu \approx 0,3$	P2
Allongement à la rupture	A% ≈ 5%	P2
Aptitude aux TTh	Ac ₃	P2

Légende :

P0 : Priorité absolue

P1 : Prioritaire

P2 : Non-prioritaire

2. Verre métallique

Table A.I. 5 - Cahier des Charges des matériaux innovants : Moule à haute durée de vie et à hautes propriétés mécaniques.

Contraintes	Valeurs	Priorités
Résistance à la corrosion	Excellente	P0
Résistance à l'usure	Bonne (dureté \approx 1000 HV)	P0
Aptitude au polissage	Bonne	P0
Température max d'utilisation	$T_{\max} \leq 623$ K soit $T_{\max}/T_g \approx 0,7$	P0
Tenue en température	$T_g \approx 800$ K	P0
Aptitude à la mise en forme par SLM	$T_x \geq 773$ K ($\Rightarrow T_x \approx 913$ K)	P0
Porosité	$P_{\text{Tot}} \leq 0,2$ %	P0
Fatigue thermique (limite d'endurance)	360 MPa ($\Delta T \approx 150^\circ\text{C}$)	Défini de 10^6 à 10^7 cycles
Fatigue en flexion (limite d'endurance)	400 MPa	
Usinabilité par électroérosion	$\sigma_e \geq 10^6 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	P1
Résistance à la compression	σ_f ou $R_m \geq 3000$ MPa	P1
Stabilité dimensionnelle	$\alpha \leq 12$ $\mu\text{m}/\text{m} \cdot \text{K}$	P1
Rigidité suffisante	$150 \leq E \leq 200$ GPa	P1
Limite d'élasticité à 0,2%	$\sigma_{y0,2}$ ou $R_{p0,2} \geq 2500$ MPa	P1
Masse volumique	$\rho \leq 8$ g/cm ³	P2
Température de fusion	$T_f \approx 1200$ K	P2
Coefficient de Poisson	$0,3 < \nu < 0,4$	P2
Allongement à la rupture	$\epsilon_f \approx 5\%$ soit $\epsilon_p \approx 3\%$	P2
Aptitude aux TTh	T_g et T_x importants	P2

Légende :

P0 : Priorité absolue

P1 : Prioritaire

P2 : Non-prioritaire

C. Relation entre dureté et tenue mécanique pour les aciers

Il existe plusieurs critères pour qualifier et quantifier la résistance d'un matériau. Dans le cas des aciers, on parle souvent de dureté et résistance à rupture. A ce propos, différents systèmes de mesure coexistent pour les quantifier. Malheureusement, aucune standardisation n'existe sur le sujet, et les différents sidérurgistes n'utilisent pas une échelle universelle, même au sein de leur propre gamme de matériaux. Des lois de comportement normées permettent de faire le lien entre ces deux propriétés pourtant différentes. Pour ces travaux de thèse, nous en avons regroupées autant que possibles afin d'en extraire une relation plus générale permettant de comparer les différentes données fournisseurs entre elles.

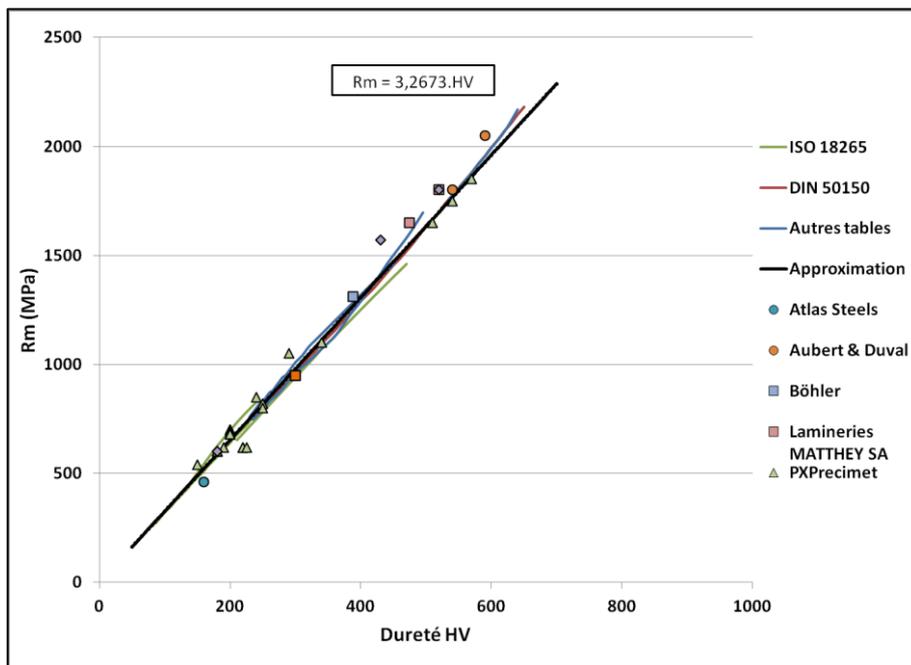


Figure A.I. 3 - Conversion entre dureté Vickers et résistance à la rupture.

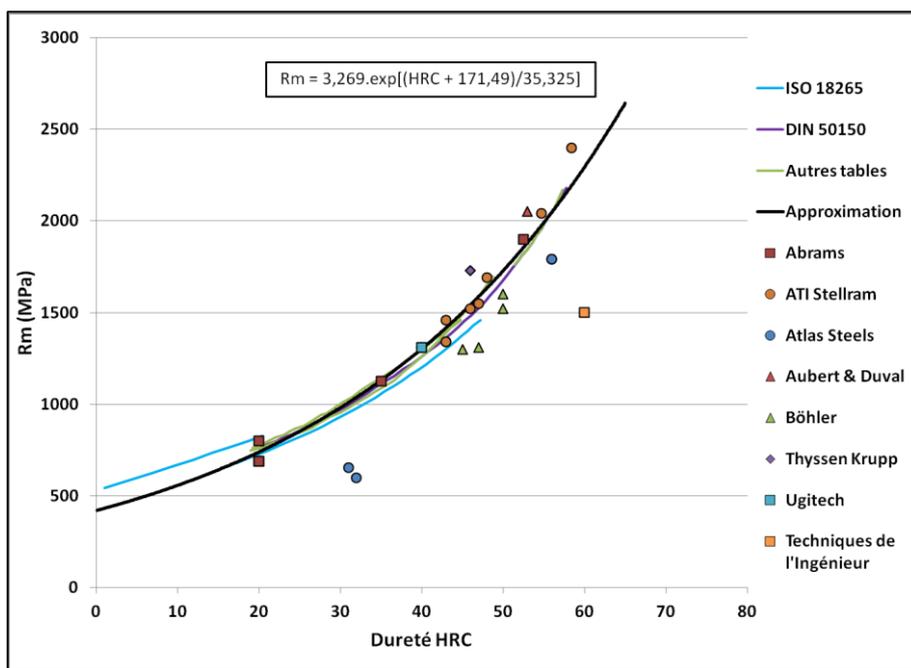


Figure A.I. 4 - Conversion entre dureté HRC et résistance à la rupture.

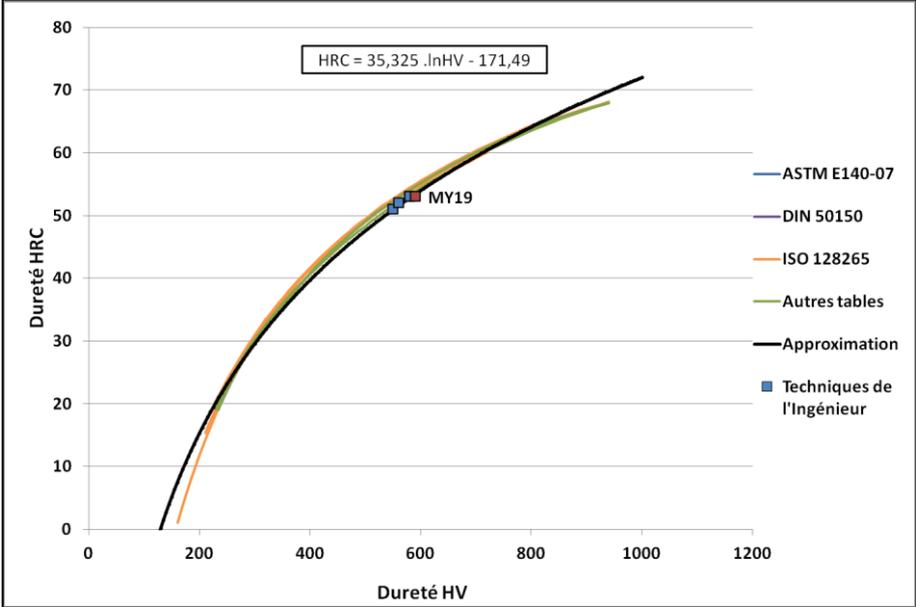


Figure A.I. 5 - Relation entre dureté HV et dureté HRC.

D. Familles d'aciers

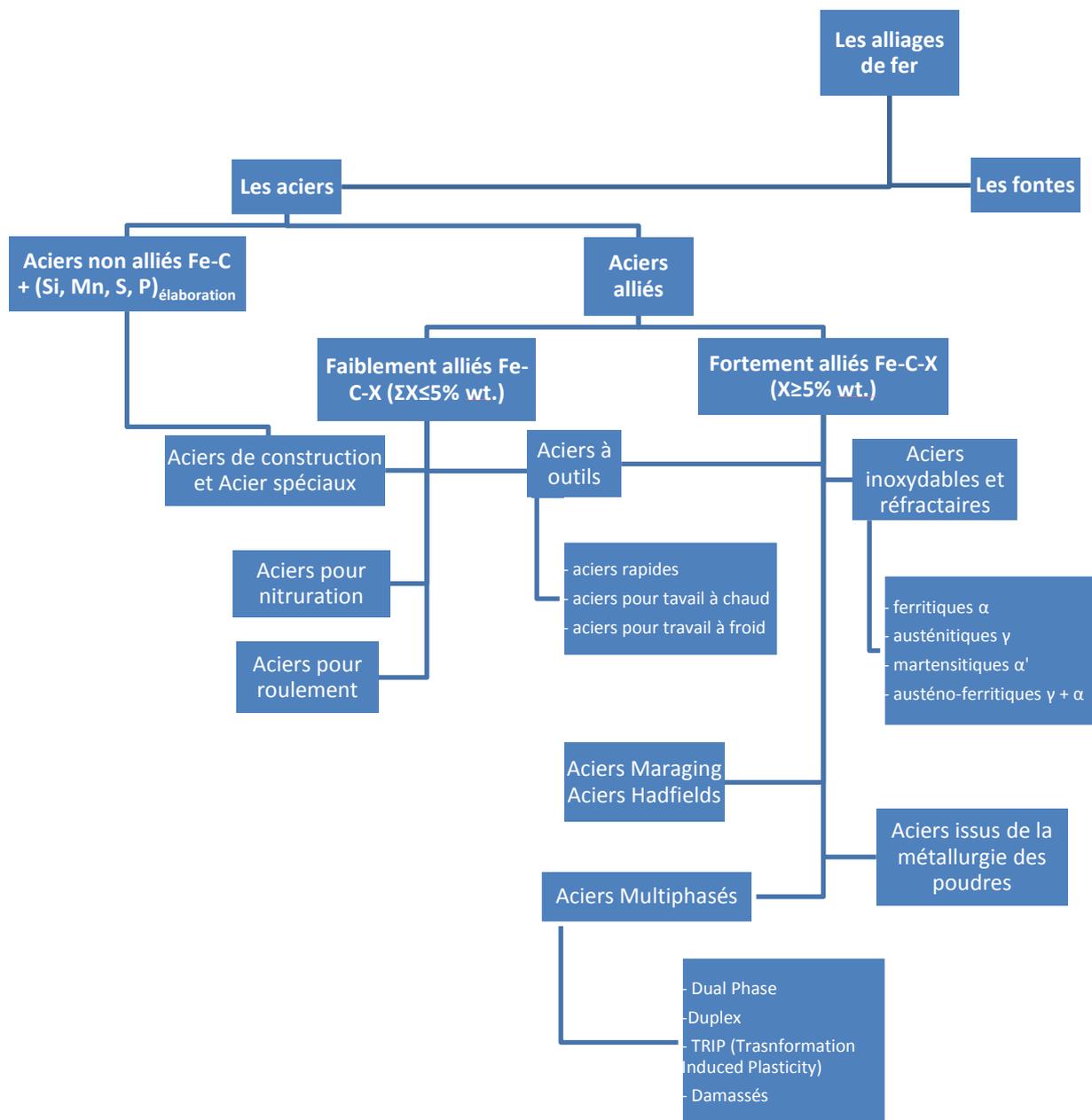


Figure A.I. 6 - Classification des aciers.

E. Composition chimiques de quelques nuances connues d'acier

Table A.I. 6 - Compositions chimiques de quelques nuances connues d'acier.

Nuance	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Autres
Fer pur	100	-	-	-	-	-	-	-
XC6FF 1.1009	Bal.	0,06	-	0,4	-	-		-
Ck10 ou CC10 1.1121	Bal.	0,10	-	0,35	-	-	-	-
C45U ou XC48 1.1730	Bal.	0,45	0,3	0,7	-	-	-	-
15CDV6 ou 15CrMoV6 1.7734	Bal.	0,15	-	-	1,25	0,9	0,25	-
102Cr6 1.2067	Bal.	1	-	-	1,5	-	-	-
Toolox 33 [®]	Bal.	0,23	-	0,8	1,2	0,3	-	-
Toolox 44 [®]	Bal.	0,32	0,8	0,8	1,35	0,8	0,14	-
Thyrotherm E 38K [®] ou X35CrMoV5-1	Bal.	0,35	0,3	0,3	5	1,35	0,45	-
H13 ou X40CrMoV5-1 1.2344	Bal.	0,40	-	-	5,1	1,35	1,1	-
M333 [®]	Bal.	0,27	0,35	0,26	13,51	-	-	N 0,11
M340 [®]	Bal.	0,54	0,45	0,40	17,3	1,1	0,1	-
17-4PH ou X5CrNiCuNb16-4 1.4542	Bal.	0,07	-	-	16,5	-	-	Ni 4 Cu 4 Nb 0,35
316L ou X2CrNiMo18-12-2 1.4404	Bal.	0,03	0,75	2	17	2,5		Ni 12 N 0,1
Maraging 300 ou X3NiCoMoTi18-9-5 1.2709	Bal.	0,03	-	-	-	5	-	Ni 18 Co 10 Ti 1

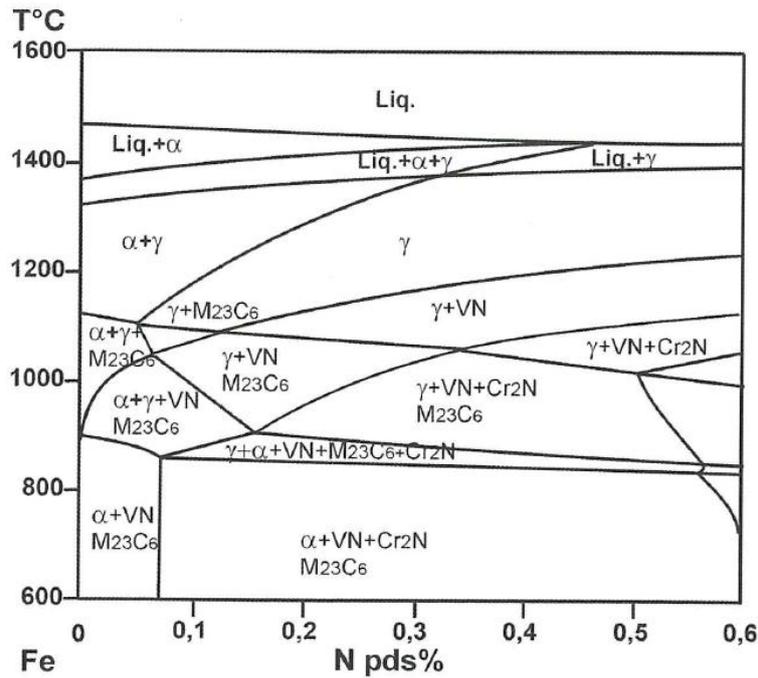


Figure A.I. 8 - Isoplète pour un acier de composition 0,4C-15,5Cr-1,8Mo-0,3V-N [42].

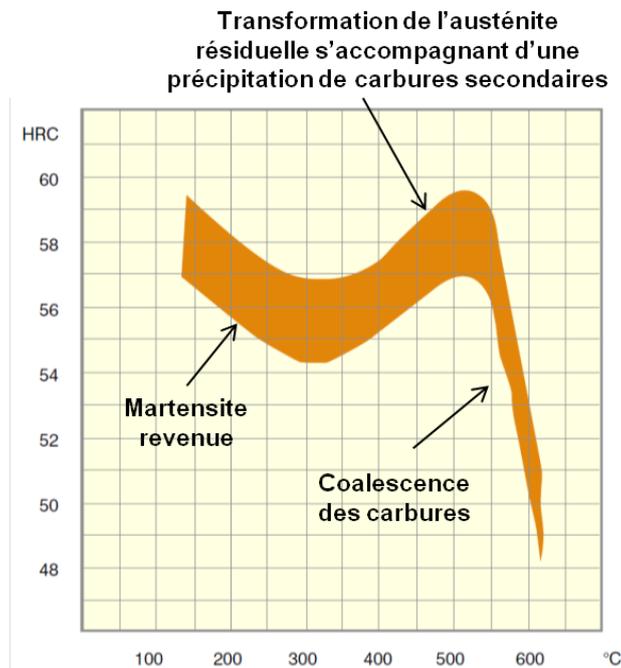


Figure A.I. 9 - Evolution de la dureté du X40CrMoVN16-2 en fonction de la température de revenu après une austénitisation entre 980 et 1080°C [39].

G. Présentations de 2 nuances de verres métalliques supplémentaires

Comme expliqué dans le corps de ce chapitre, la sélection initiale a conduit à l'identification de 3 compositions de verres métalliques au total. Nous reprenons ici sous forme de tableau les 2 autres nuances qui n'ont pas été présentées.

Table A.I. 7 - Description de la nuance de verre métallique massif à base de Fe [174].

Composition chimique	$\text{Fe}_{72}\text{Si}_4\text{B}_{20}\text{Nb}_4$ [174]
Densité (g/cm^3)	6,808
T_g (K)	829
T_x (K)	876
ΔT_x (K)	47
ε_v (%)	2,1
σ_f (MPa)	4 200
ε_p (%)	1,9
Dureté (HV)	955

Table A.I. 8 - Description de la nuance de verre métallique massif à base de FeNi [175].

Composition chimique	$(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{70}\text{Nb}_6\text{B}_{23}$ [175]
Densité (g/cm^3)	7,763
T_g (K)	748
T_x (K)	802
ΔT_x (K)	54
E (GPa)	174
σ_v (MPa)	3 694
ε_v (%)	2
σ_f (MPa)	3 888
ε_p (%)	4,2

H. Cartographies et relations entre propriétés des verres métalliques massifs

Le regroupement de données sur les propriétés des verres métalliques, effectué lors de la construction de la bibliothèque de données, est exploité ici. Les cartographies suivantes montrent les relations entre les propriétés thermiques et mécaniques, et donnent des pistes sur leurs évolutions en fonction des éléments chimiques de la composition.

1. Propriétés thermiques

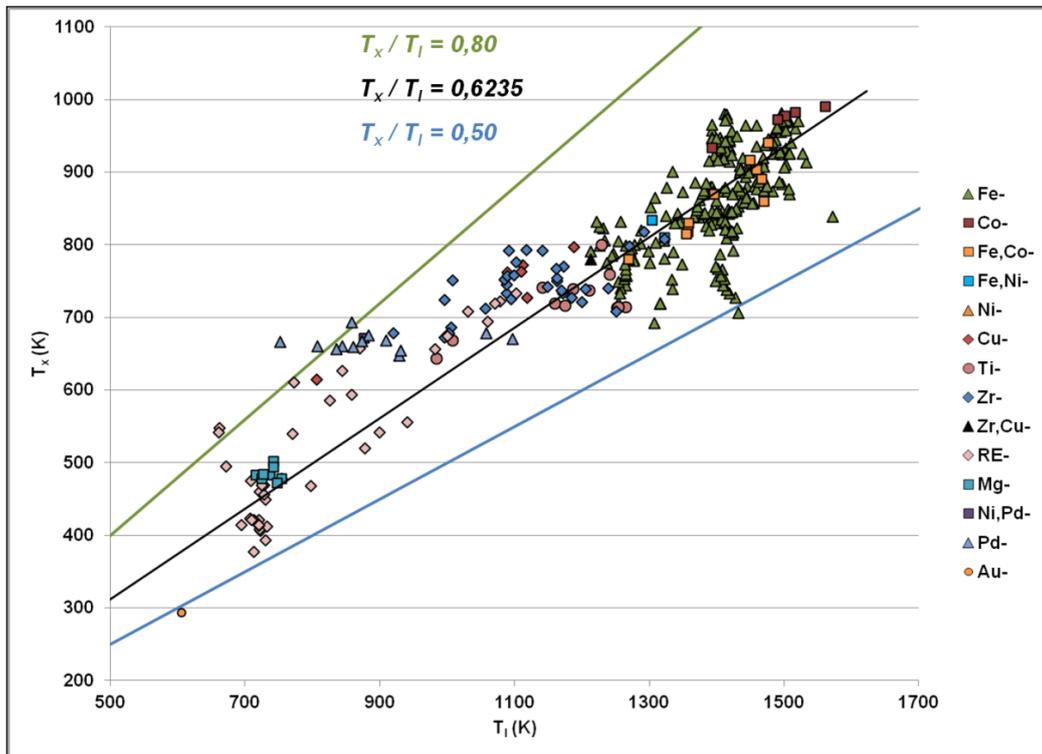


Figure A.I. 10 - Température de cristallisation en fonction du liquidus des différentes familles de verres métalliques massifs.

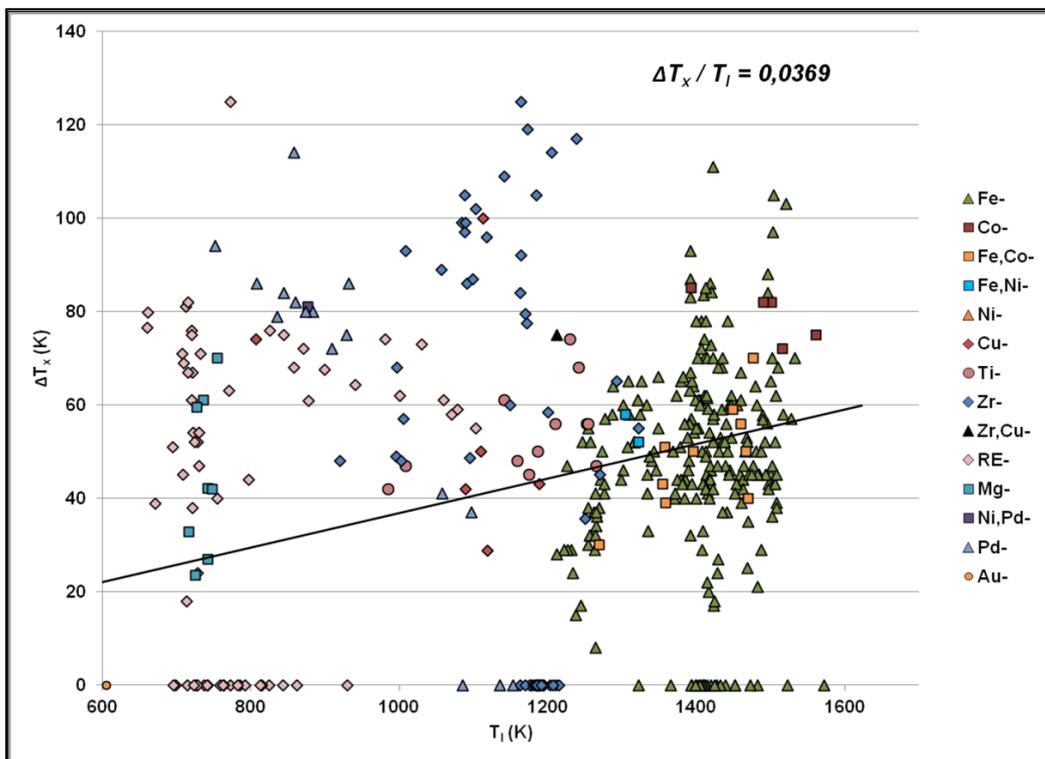


Figure A.I. 11 - Fenêtre de transition vitreuse en fonction du liquidus des différentes familles de verres métalliques massifs.

2. Propriétés mécaniques

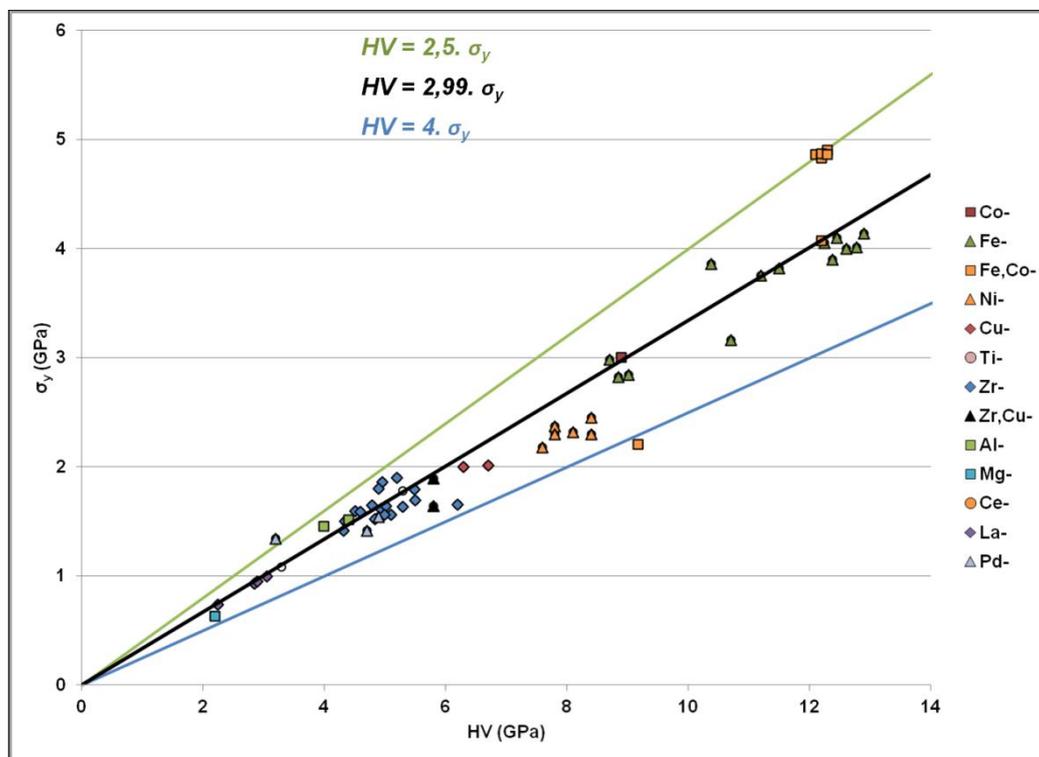


Figure A.I. 12 - Limite d'élasticité en fonction de la dureté des différentes familles de verres métalliques massifs.

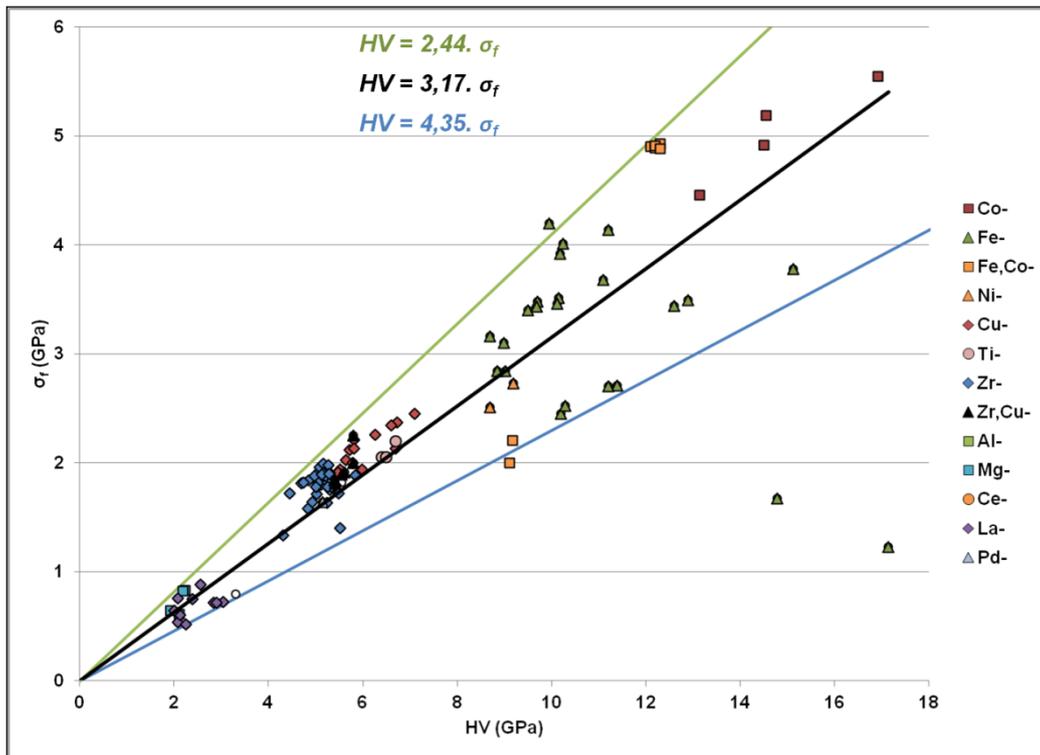


Figure A.I. 13 - Résistance à la rupture en fonction de la dureté Vickers des différentes familles de verres métalliques massifs.

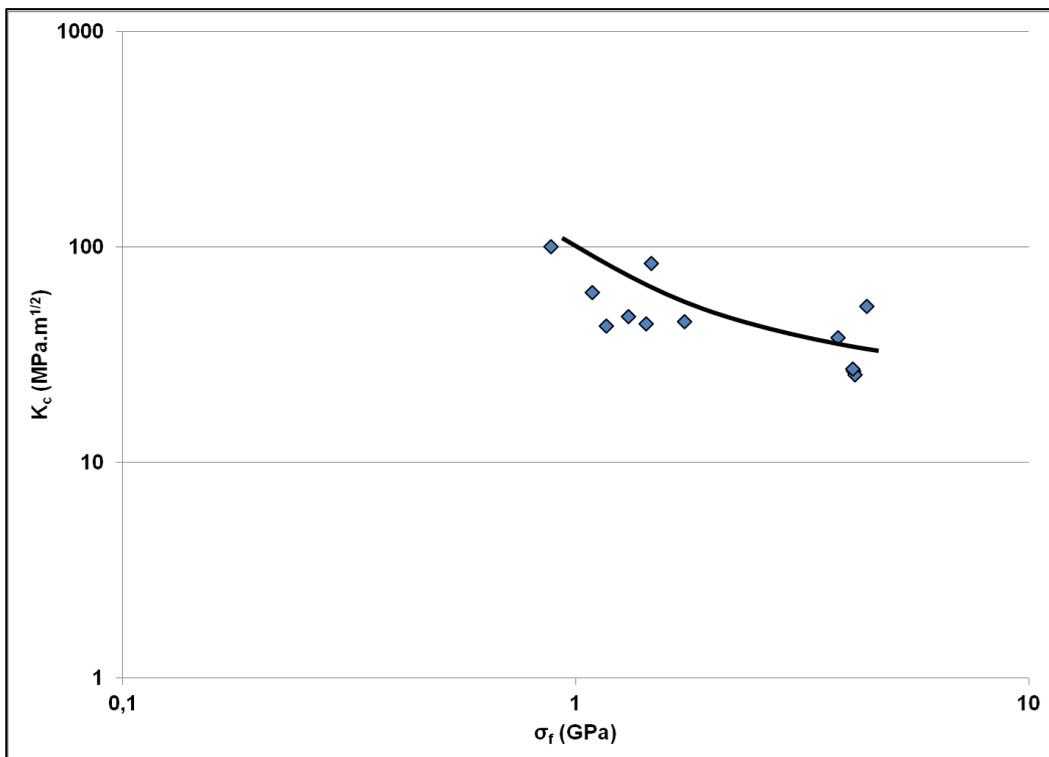


Figure A.I. 14 - Ténacité en fonction de la résistance à la rupture de verres métalliques massifs.

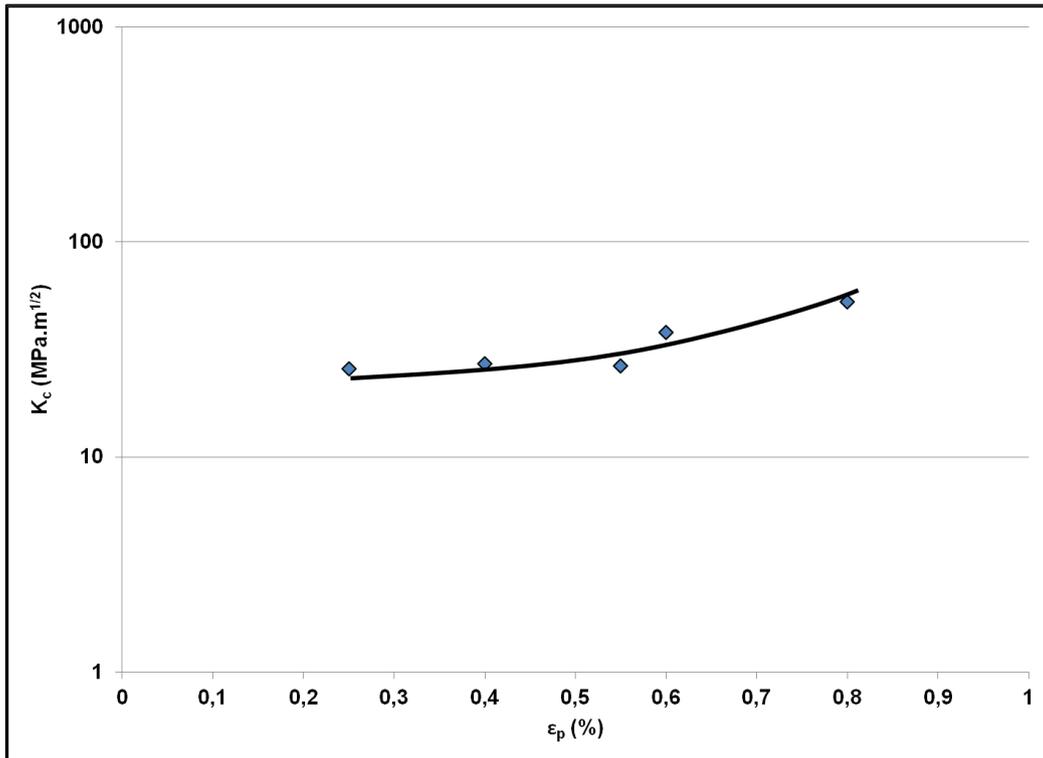


Figure A.I. 15 - Ténacité en fonction de la déformation plastique de verres métalliques massifs.

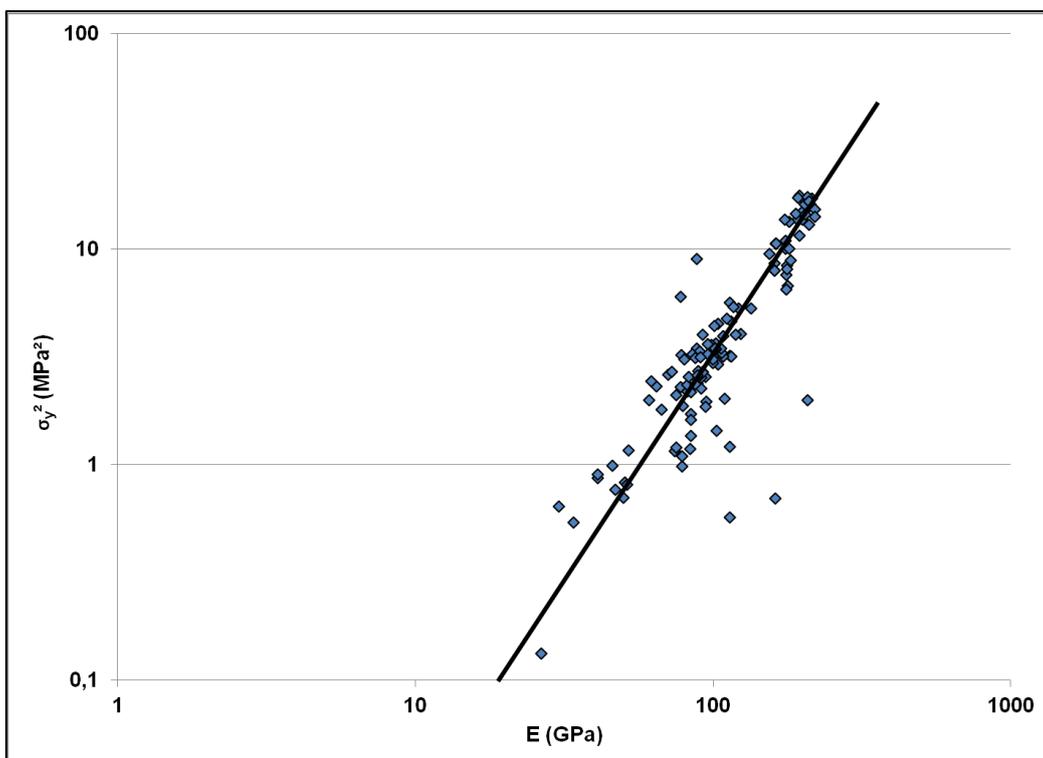


Figure A.I. 16 - Limite d'élasticité au carré en fonction de la rigidité de verres métalliques massifs.

3. Relations entre propriétés mécaniques et thermiques

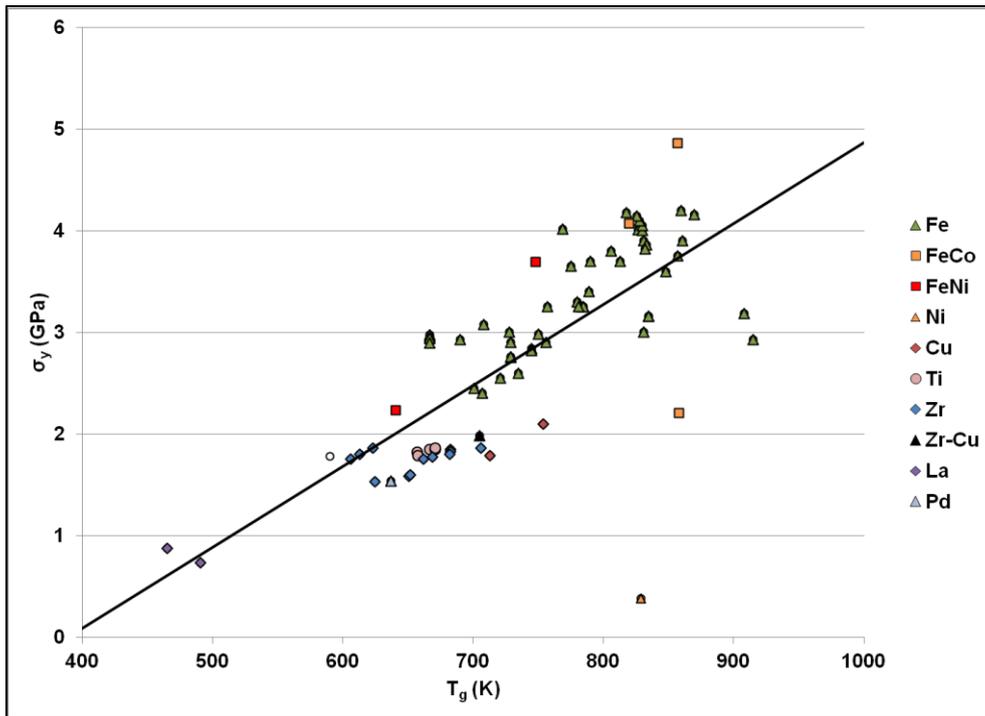


Figure A.I. 17 - Limite d'élasticité en fonction de la température de transition vitreuse des différentes familles de verres métalliques massifs.

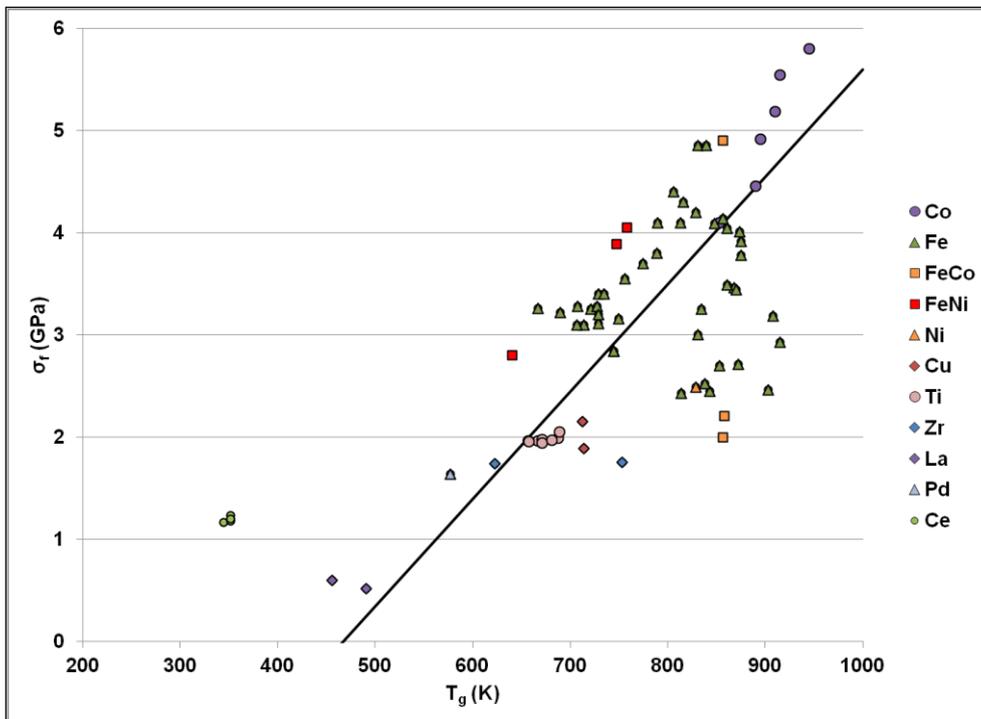


Figure A.I. 18 - Résistance à la rupture en fonction de la température de transition vitreuse des différentes familles de verres métalliques massifs.

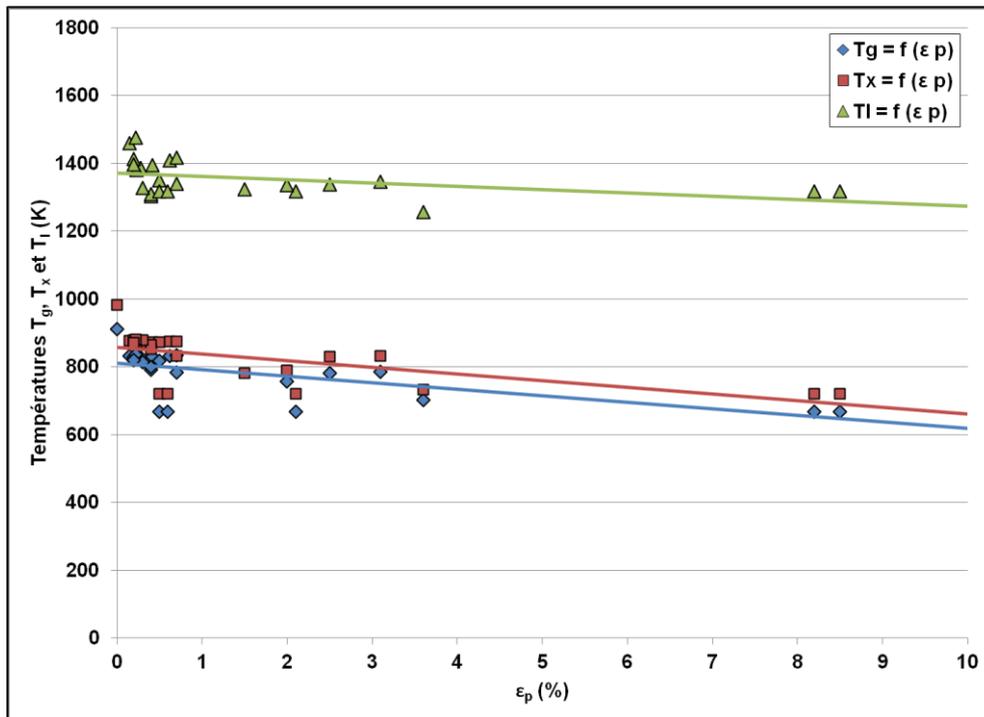


Figure A.I. 19 - Températures de transition vitreuse, de cristallisation, de liquidus en fonction de la déformation plastique de verres métalliques massifs.

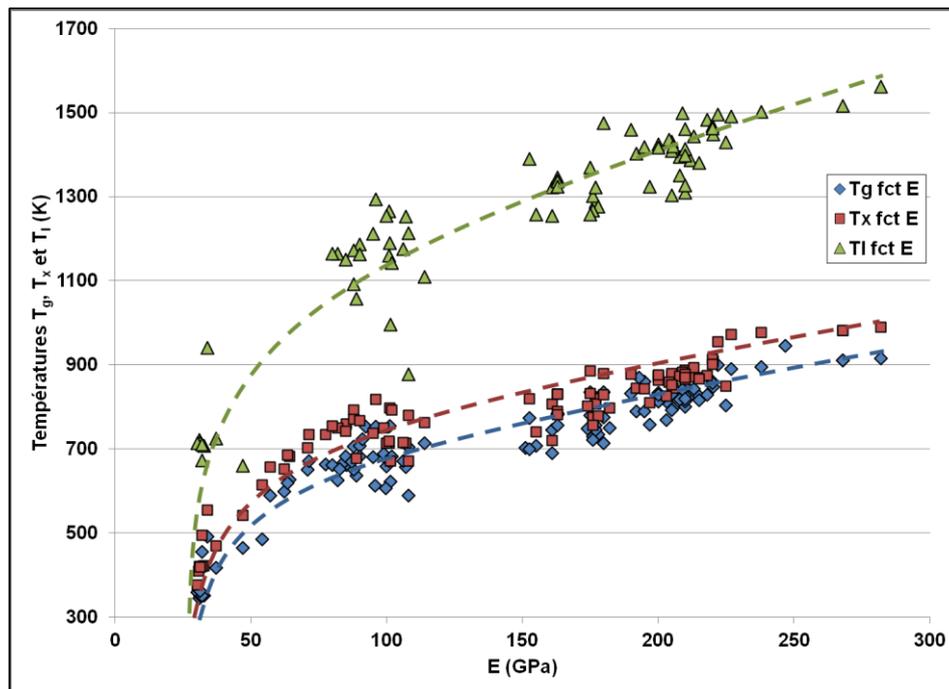


Figure A.I. 20 - Températures de transition vitreuse, de cristallisation, de liquidus en fonction du module d'élasticité de verres métalliques massifs.

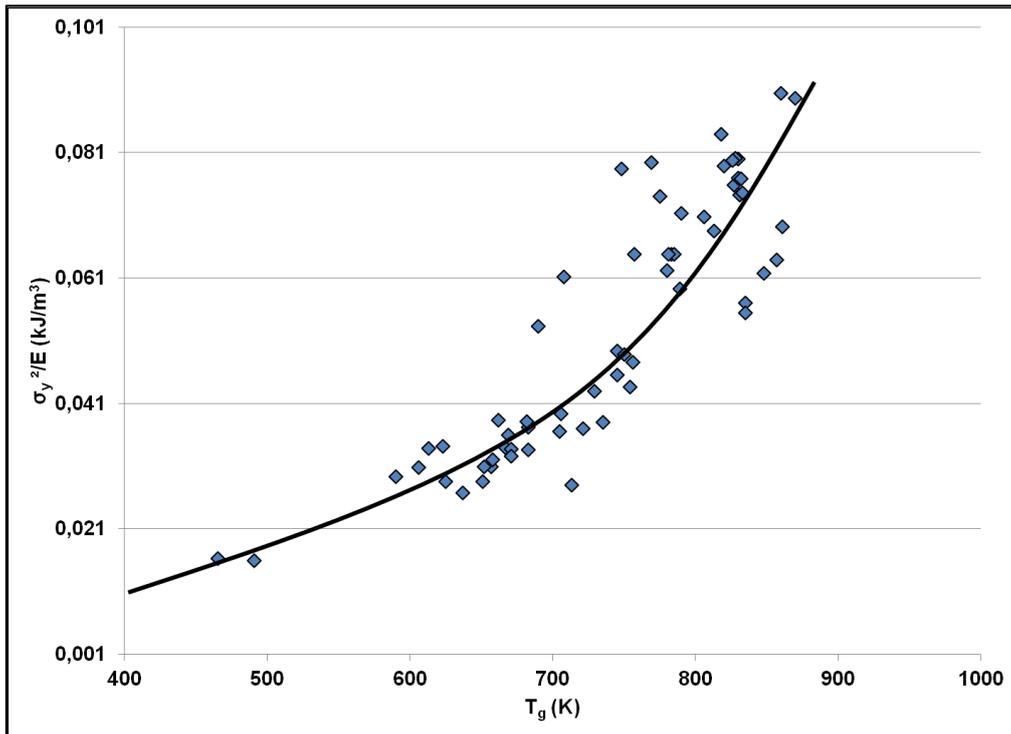


Figure A.I. 21 - Résilience en fonction de la température de transition vitreuse de verres métalliques massifs.

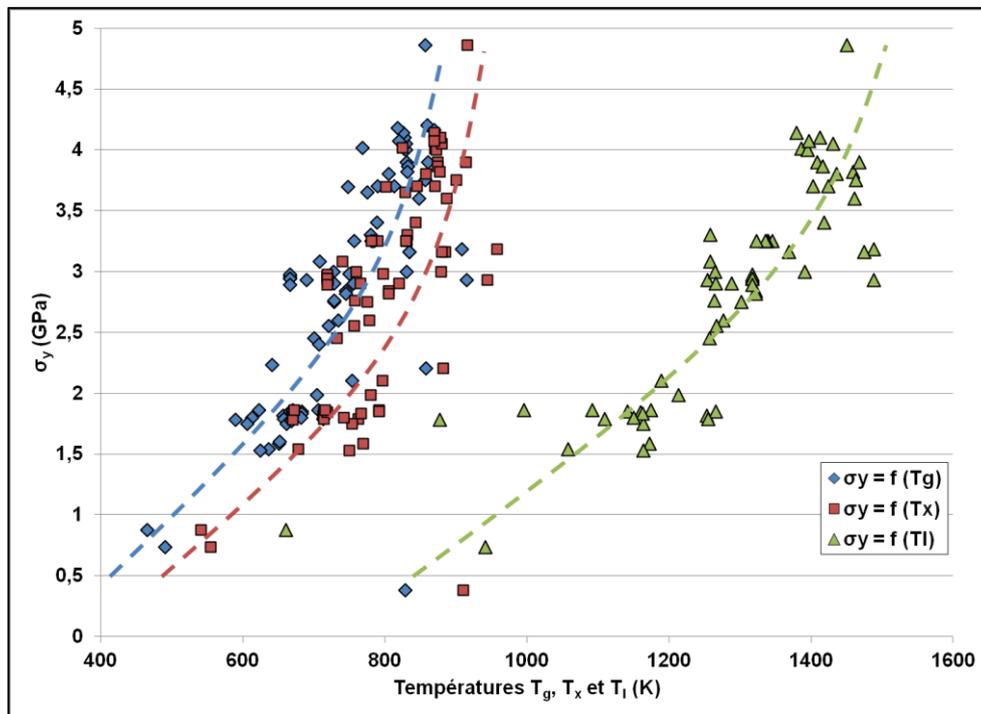


Figure A.I. 22 - Limite d'élasticité en fonction de la température de transition vitreuse, de cristallisation, ou de liquidus de verres métalliques massifs.

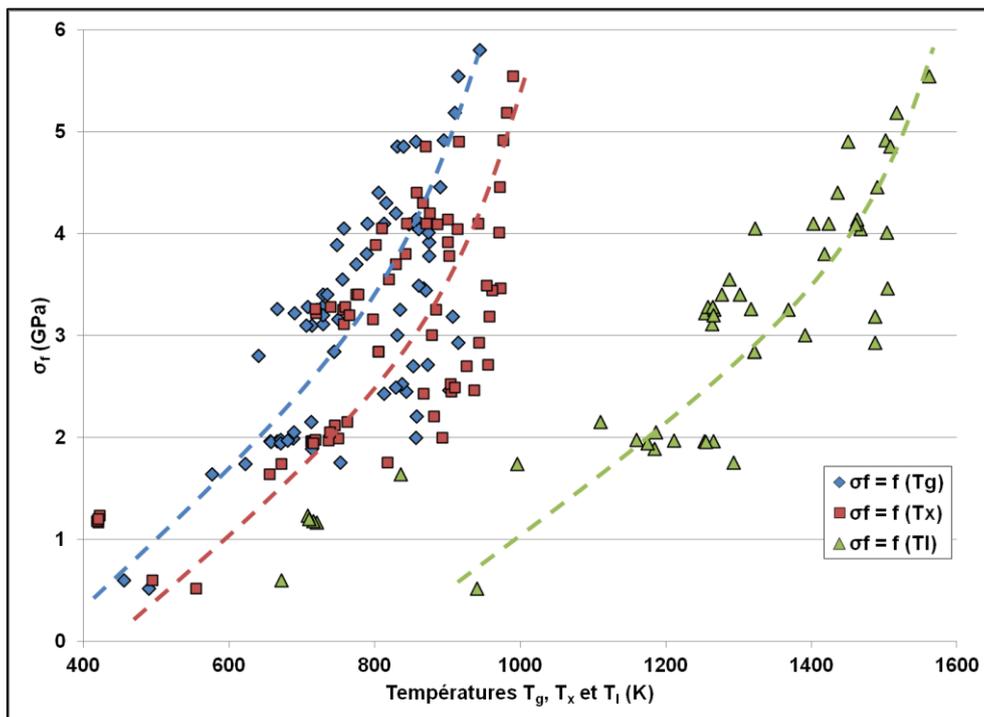


Figure A.I. 23 - Résistance à la rupture en fonction de la température de transition vitreuse, de cristallisation, ou de liquidus de verres métalliques massifs.

4. Effets des éléments d'addition sur les propriétés des verres métalliques massifs base Fe

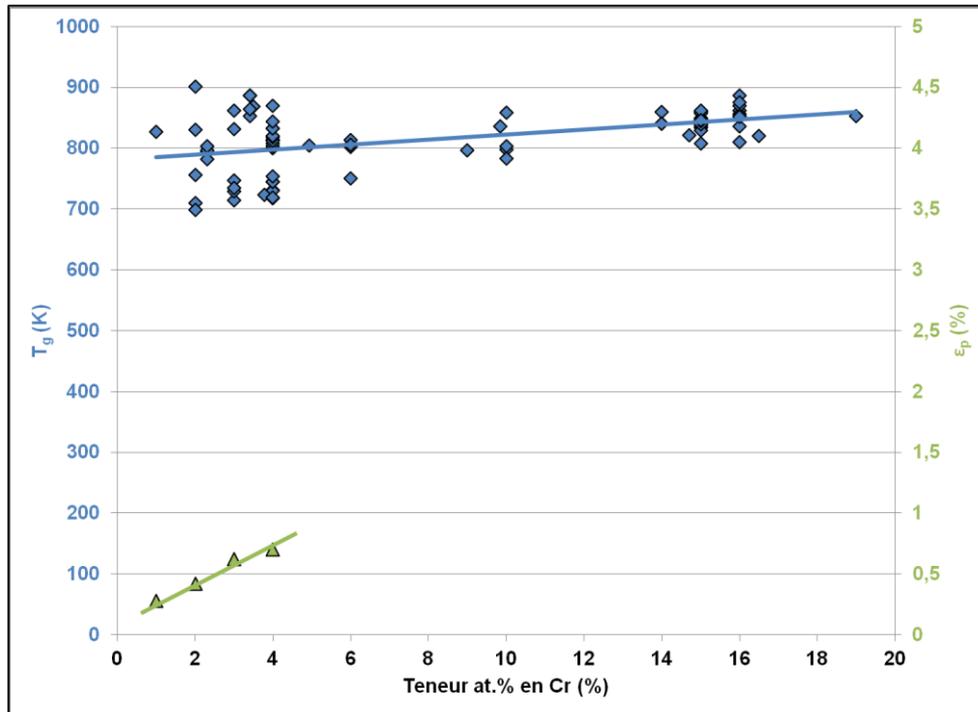


Figure A.I. 24 - Effet du Chrome sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

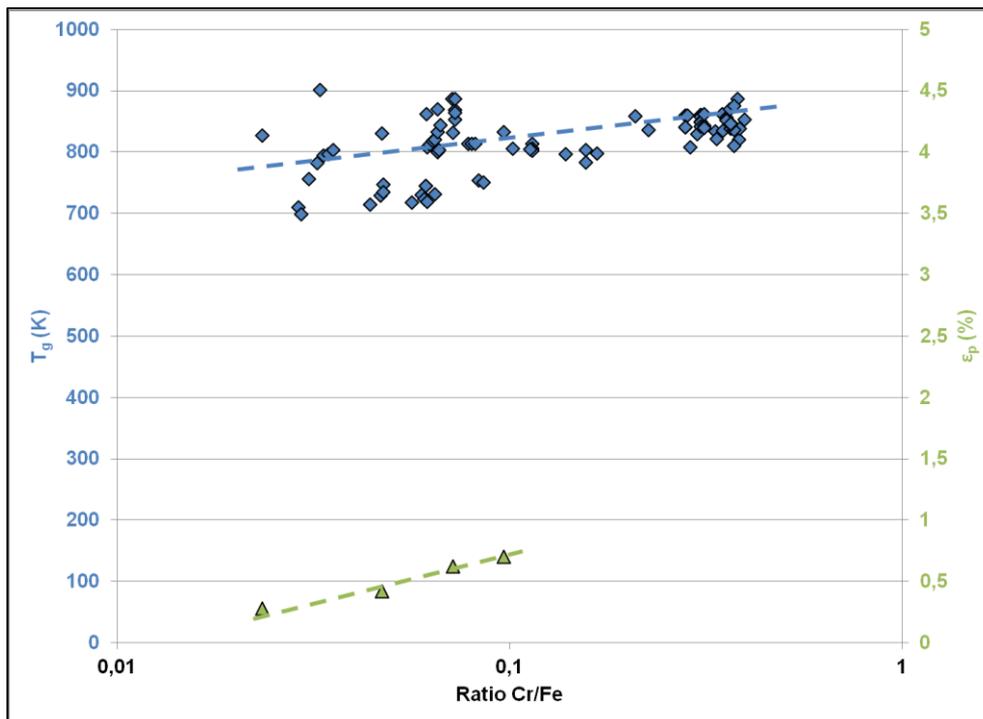


Figure A.I. 25 - Influence de la teneur en Chrome par rapport à celle du Fer sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

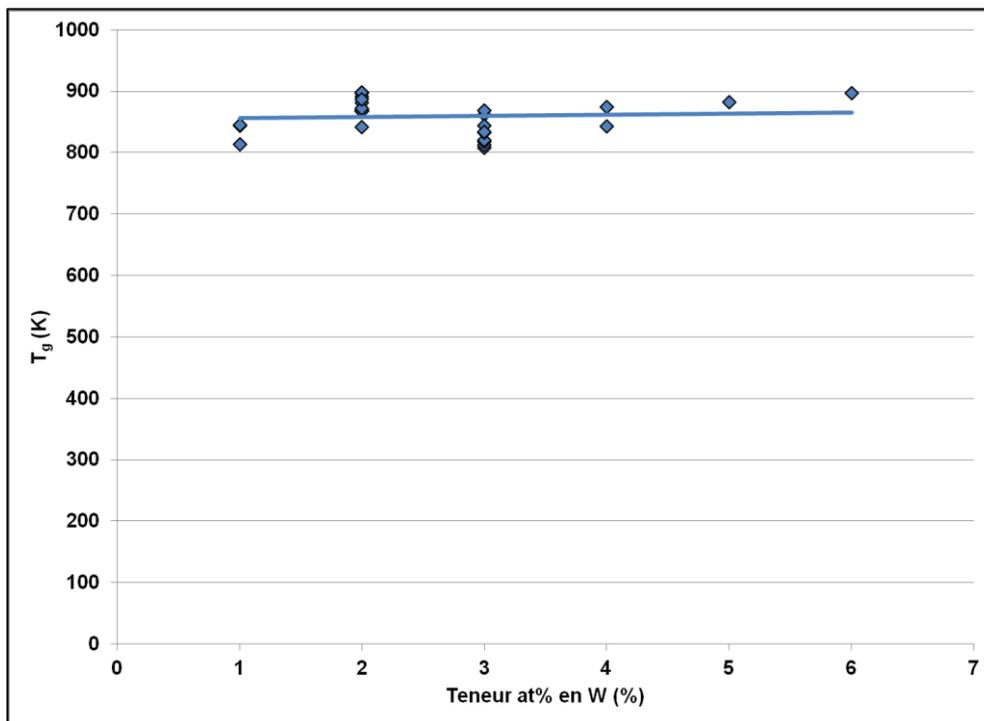


Figure A.I. 26 - Effet du Tungstène sur la température de transition vitreuse des verres métalliques à base Fe.

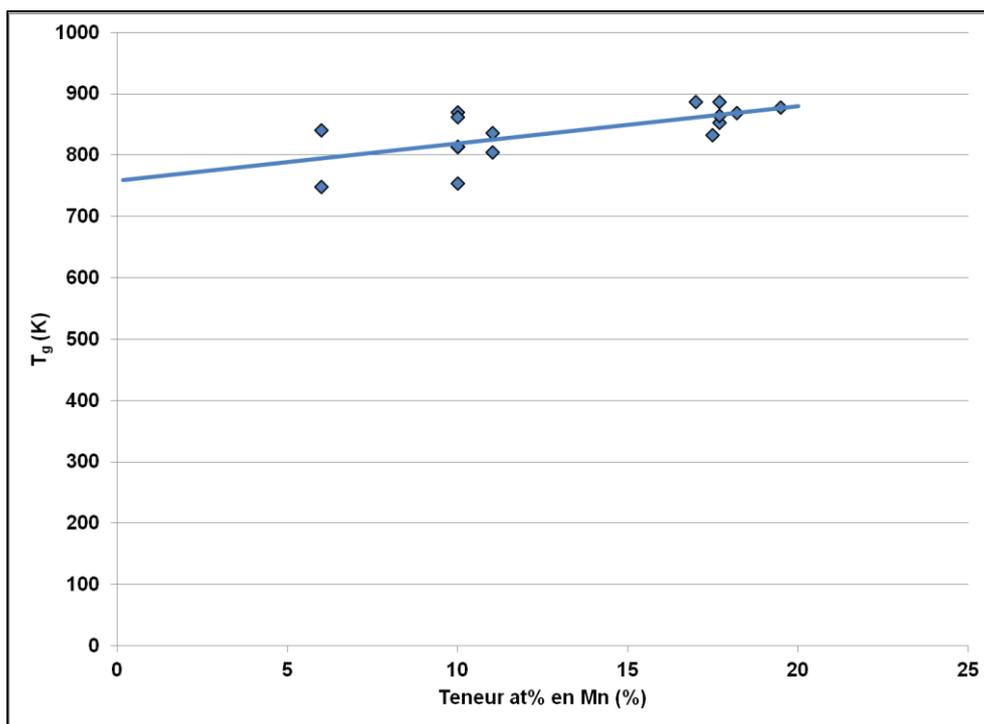


Figure A.I. 27 - Effet du Manganèse sur la température de transition vitreuse des verres métalliques à base Fe.

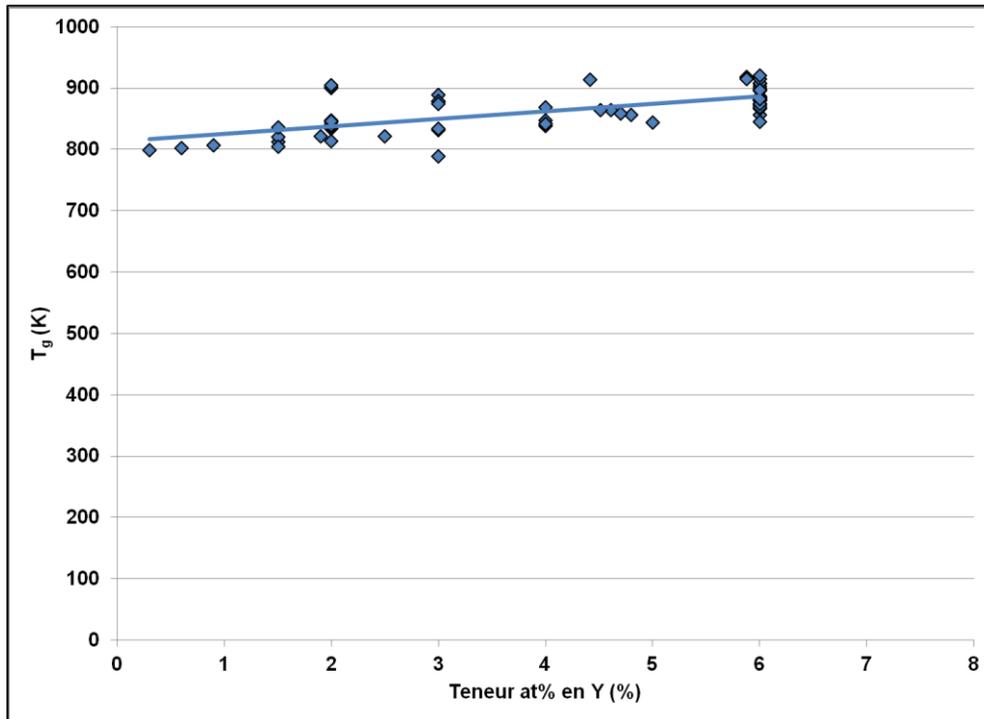


Figure A.I. 28 - Effet de l'Yttrium sur la température de transition vitreuse des verres métalliques à base Fe.

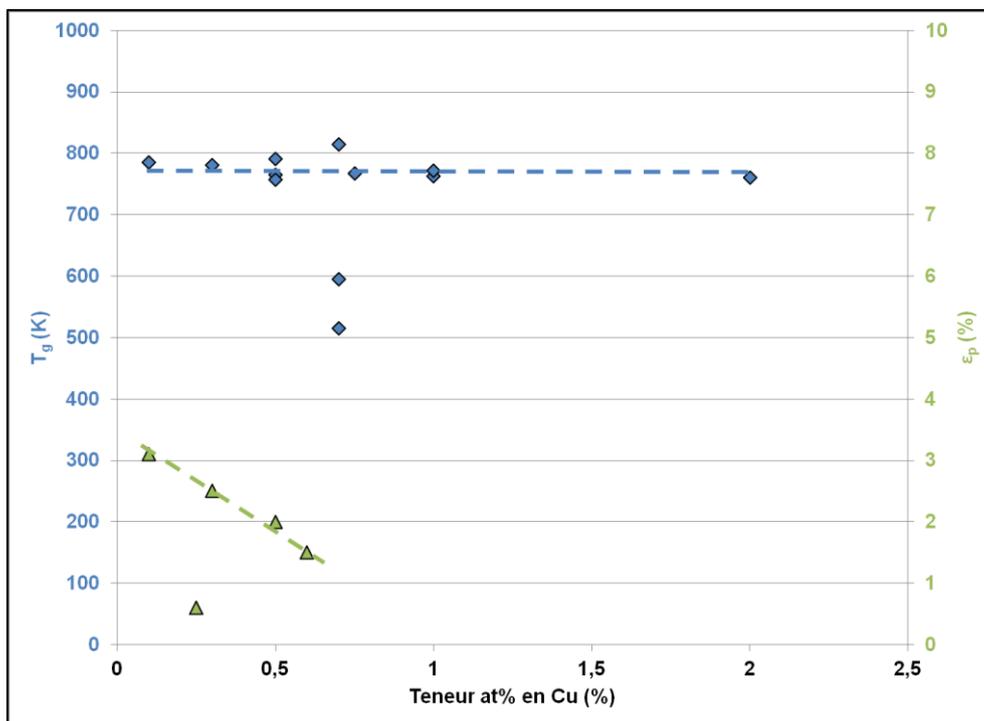


Figure A.I. 29 - Effet du Cuivre sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

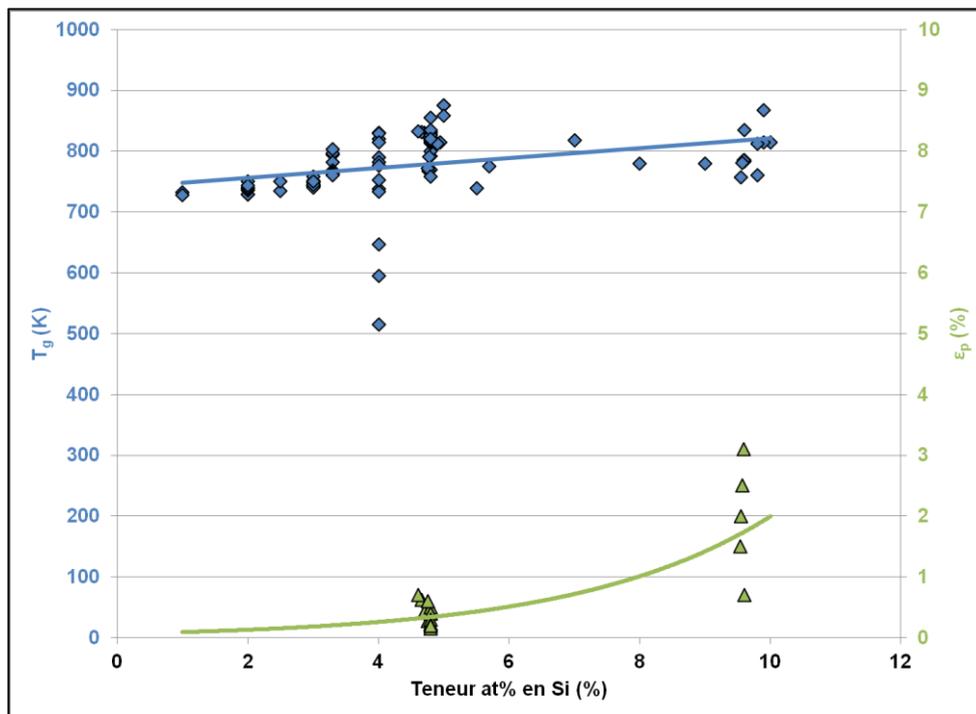


Figure A.I. 30 - Effet du Silicium sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

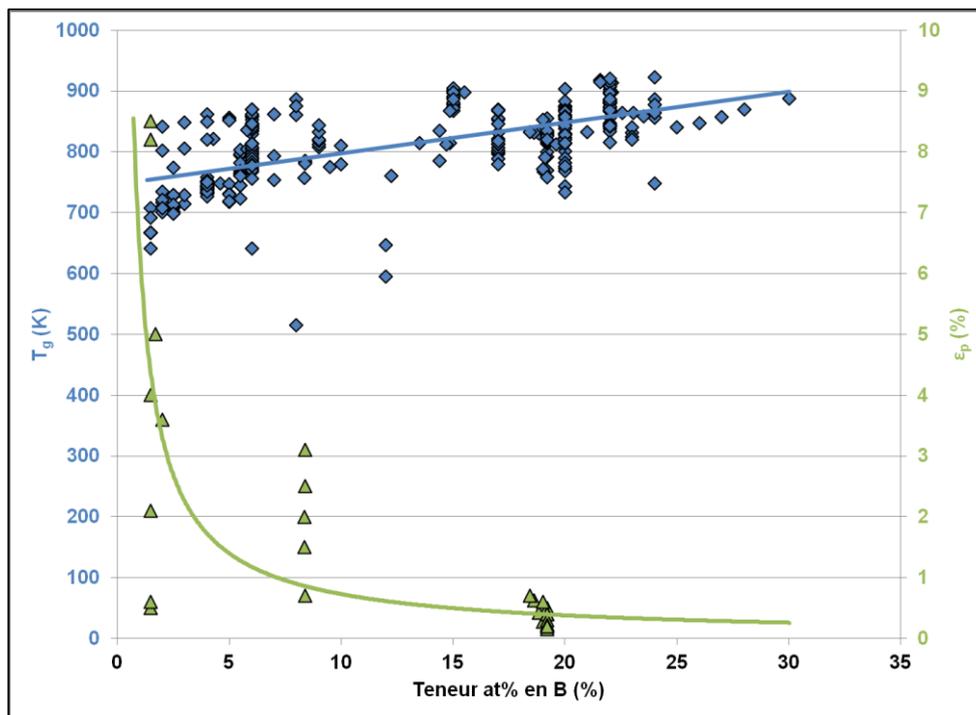


Figure A.I. 31 - Effet du Bore sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

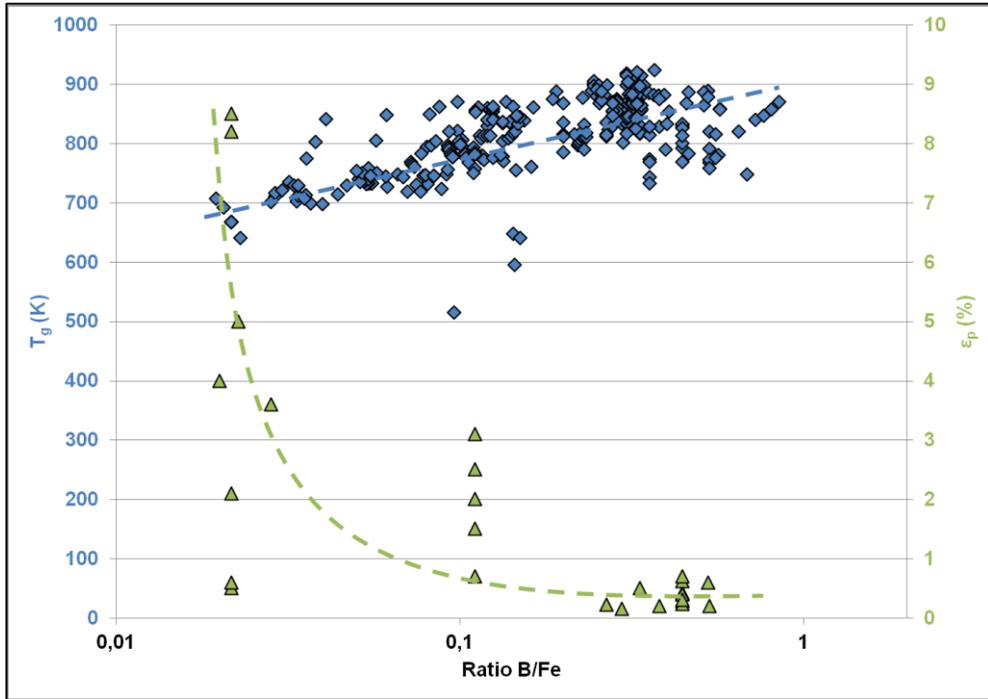


Figure A.I. 32 - Influence de la teneur en Bore par rapport à celle du Fer sur la température de transition vitreuse et la déformation plastique des verres métalliques à base de Fe.

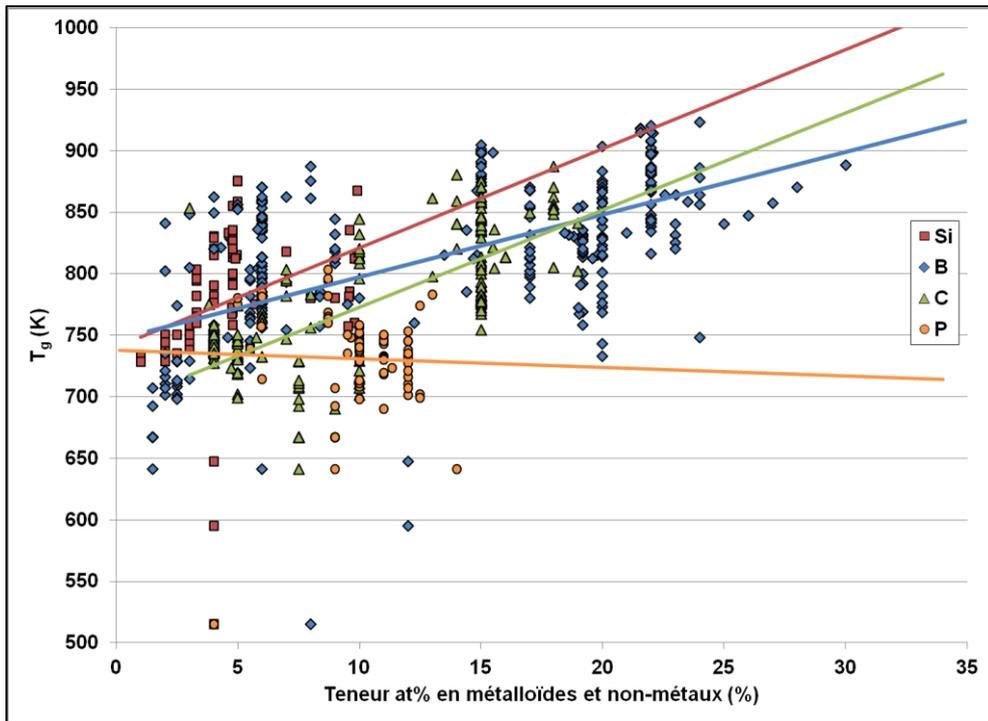


Figure A.I. 33 - Effet de la teneur en éléments métalloïdes et non-métaux sur la température de transition vitreuse des verres métalliques à base Fe.

5. Comparaison des propriétés des aciers et des verres métalliques massifs

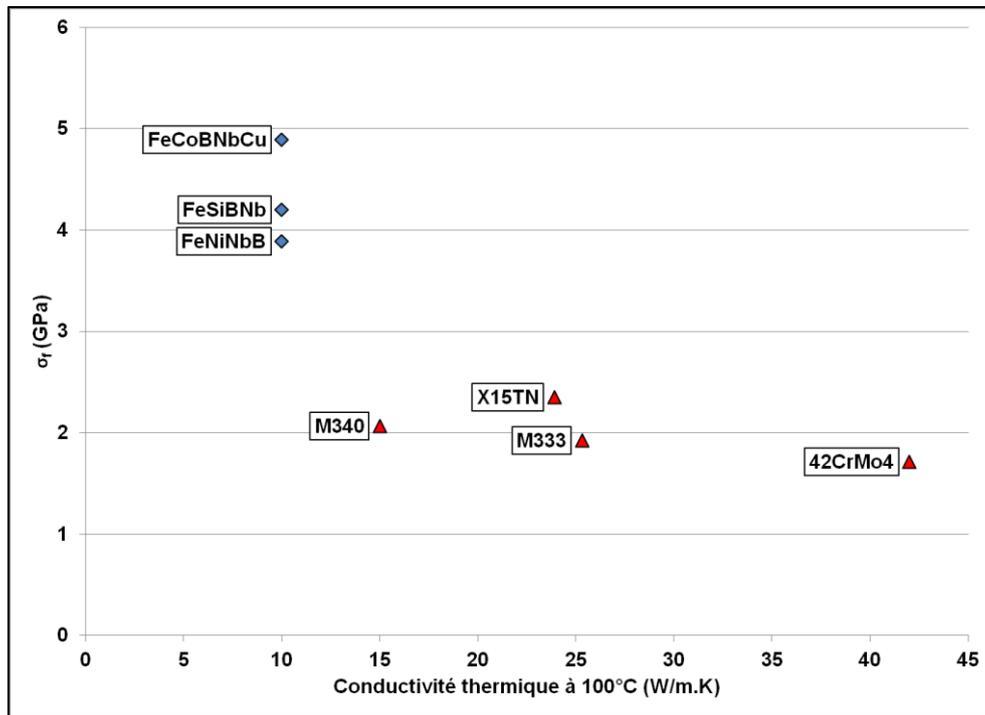


Figure A.I. 34 - Résistance à la rupture et conductivité thermique à 100°C de quelques aciers et verres métalliques massifs (dont la conductivité est supposée à 10 W/m.K).

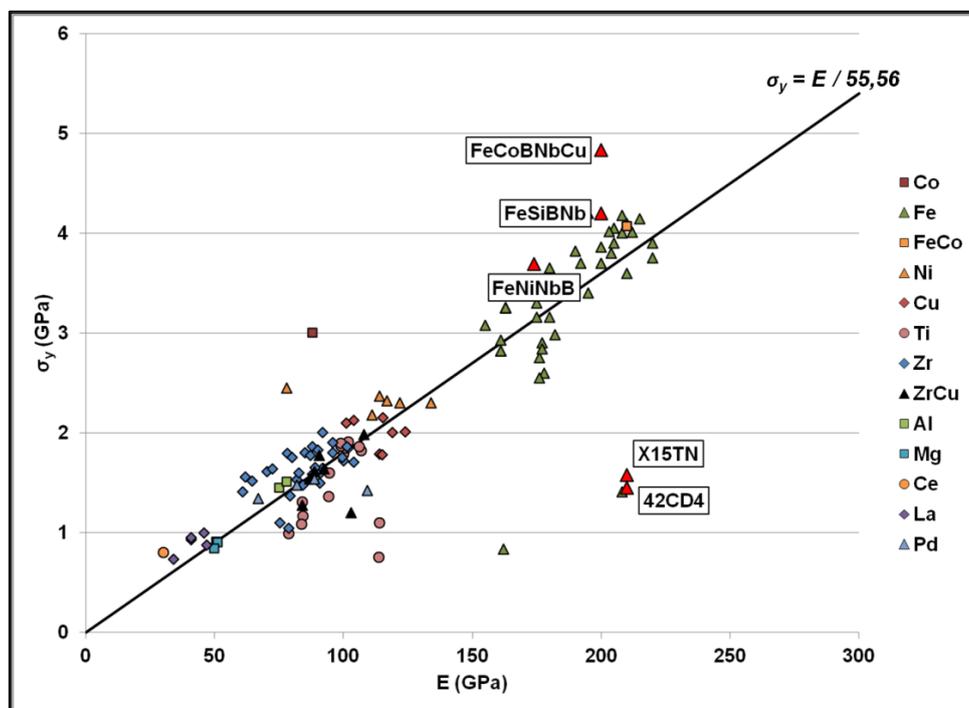


Figure A.I. 35 - Limite d'élasticité et module d'Young de nuances d'aciers et de verres métalliques sélectionnées. Confrontation avec les familles de verres métalliques massifs.

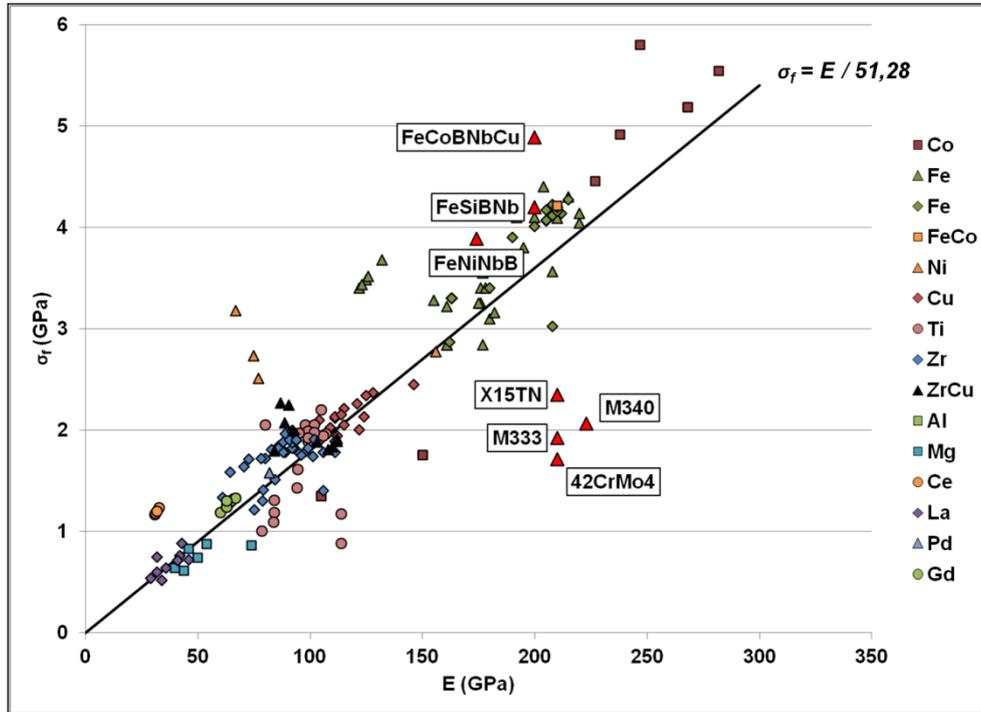


Figure A.I. 36 - Résistance à la rupture et module d'Young de nuances d'aciers et de verres métalliques sélectionnées. Confrontation avec les familles de verres métalliques massifs.

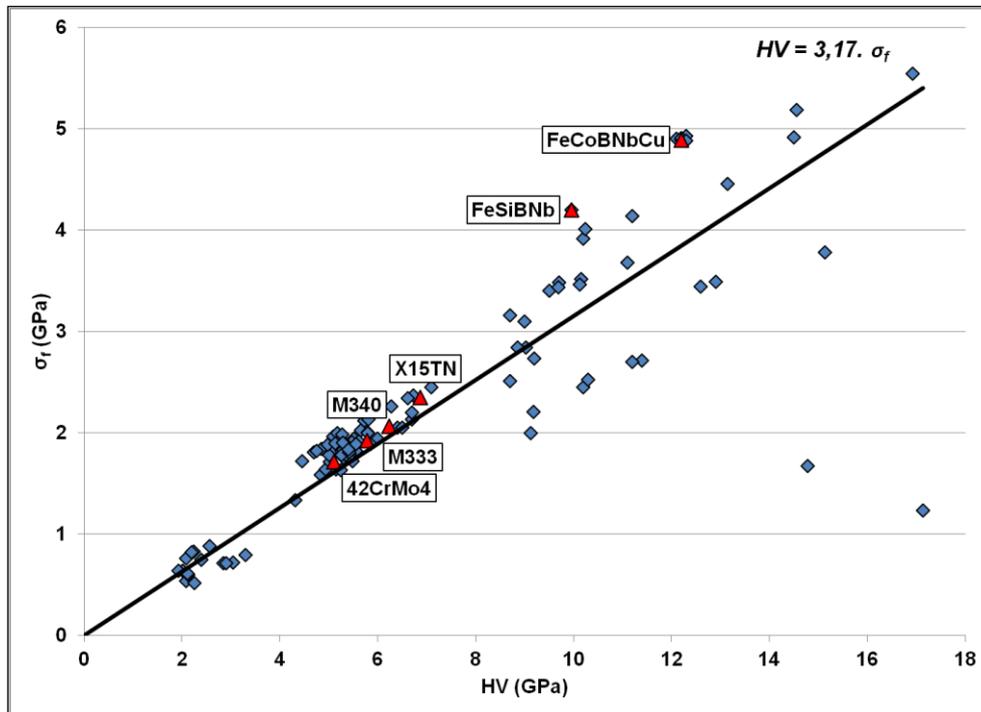


Figure A.I. 37 - Résistance à la rupture et dureté de nuances d'aciers et de verres métalliques sélectionnées. Confrontation avec les verres métalliques massifs.

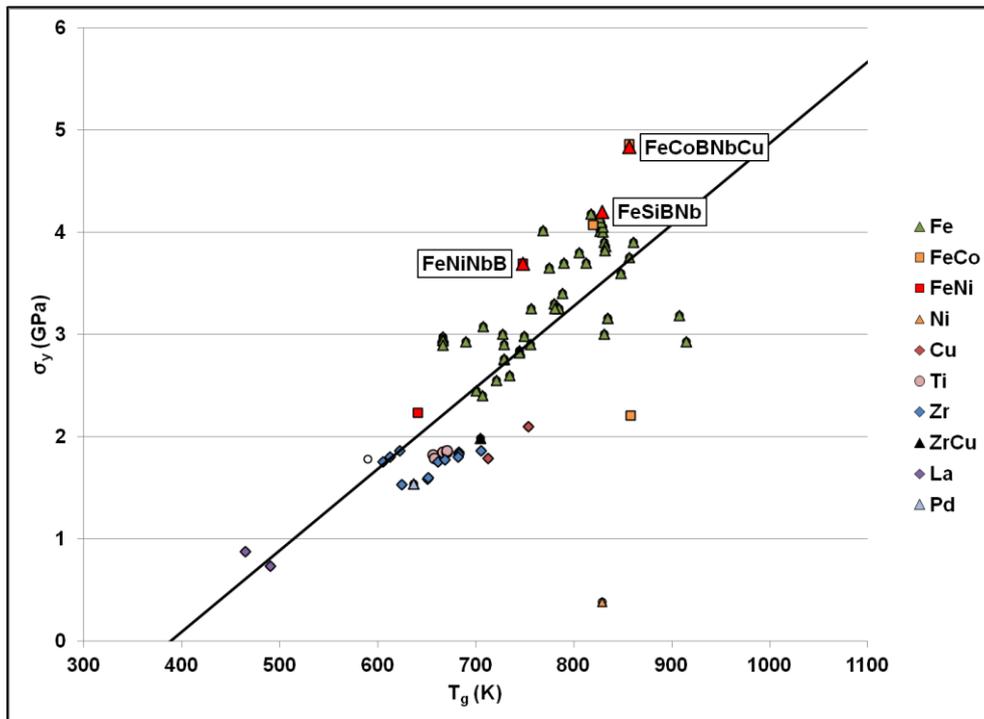


Figure A.I. 38 - Limite d'élasticité et température de transition vitreuse de nuances de verres sélectionnées par rapport au reste des verres métalliques massifs.

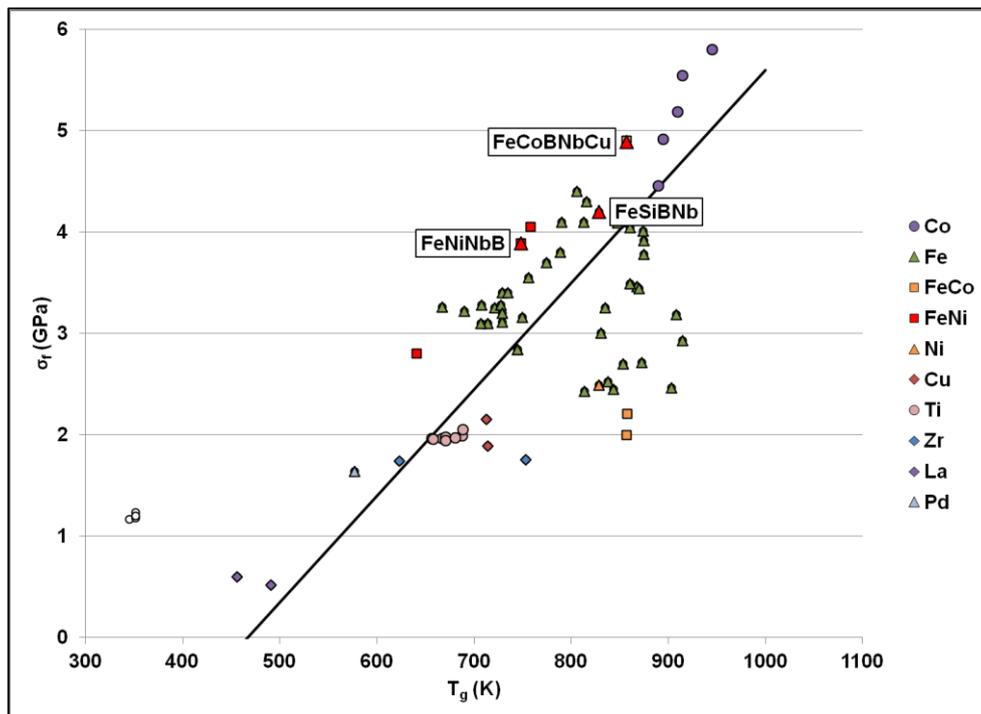


Figure A.I. 39 - Résistance à la rupture et température de transition vitreuse de nuances de verres sélectionnées par rapport au reste des verres métalliques massifs.

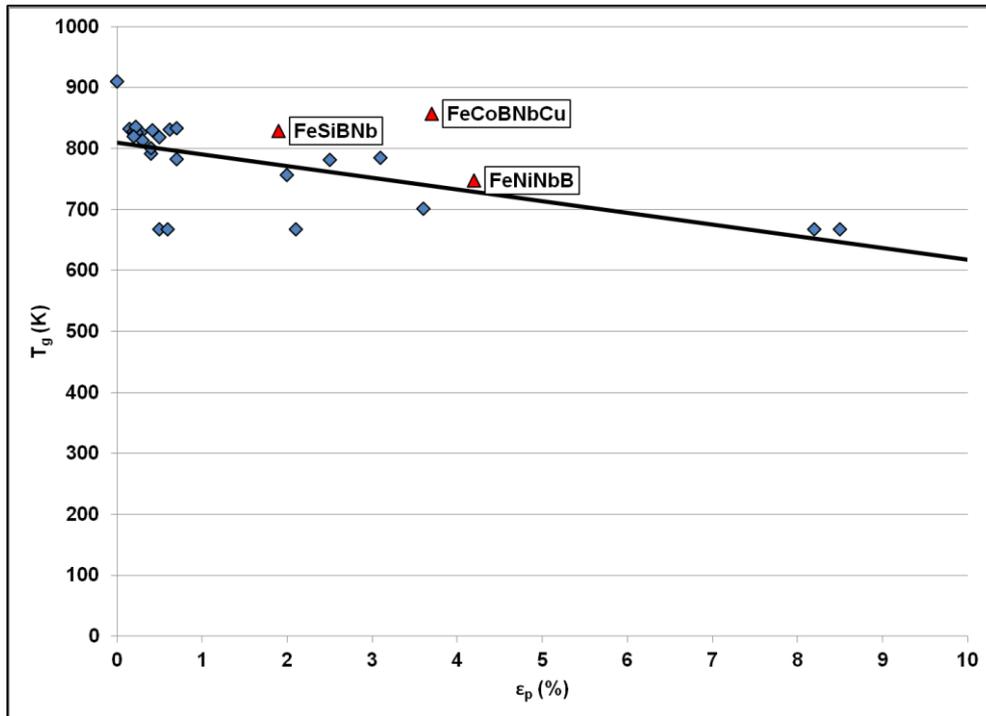


Figure A.I. 40 - Température de transition vitreuse et déformation plastique de nuances de verres sélectionnées par rapport au reste des verres métalliques massifs.

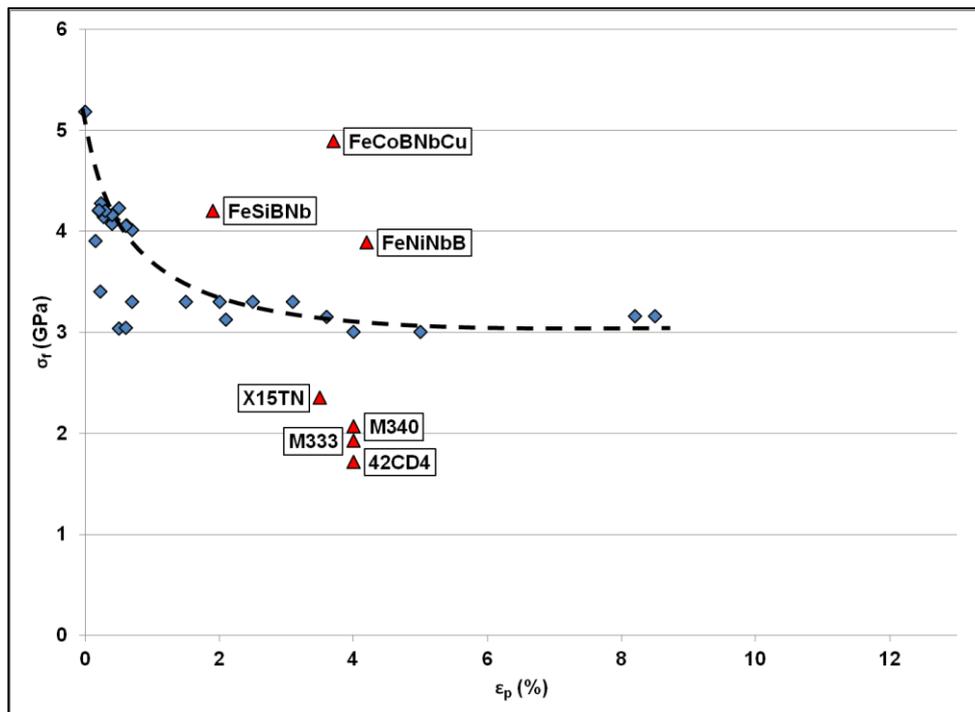


Figure A.I. 41 - Résistance à la rupture et déformation plastique de nuances d'aciers et de verres par rapport au reste des verres métalliques massifs.

Chapitre 2 Développement du X40CrMoVN16-2

Résumé du chapitre

Ce chapitre retrace la totalité de la procédure de développement en SLM du X40CrMoVN16-2. Etant un produit issu des filières de coulée, il n'existe pas sous forme de poudre. Une première partie est donc consacrée à son approvisionnement demandant la définition d'un cahier des charges poudre spécifique à la machine SLM utilisée et à sa caractérisation en passant par la sélection d'une technique d'atomisation appropriée. Dans un second temps, une étude paramétrique est mise en place. La procédure a été choisie afin de limiter le nombre d'essais et la quantité de poudre consommée. Elle consiste en 3 étapes : une construction 1D de monocordons, une construction 2D de draps et de murs, et enfin une construction 3D comprenant la fabrication de cubes. Cette méthode apporte une bonne compréhension de l'interaction laser/matière et permet la sélection de paramètres opératoires optimaux. Une telle étude paramétrique a permis de ne construire que 186 objets (96 1D, 36 2D et 54 3D) par rapport à une production de 1080 cubes si on avait voulu explorer les mêmes paramétries uniquement à partir de constructions 3D. Ainsi la paramétrie qui a été identifiée dans cette thèse permet de produire des cubes denses à plus de 99,8% et exempts de microfissures. Ces conditions seront ensuite reconduites pour la fabrication d'éprouvettes et de démonstrateurs.

Sommaire

Chapitre 2 Développement du X40CrMoVN16-2.....	103
I. Introduction.....	105
II. Elaboration de la poudre	106
A. Cahier des charges de la poudre	106
B. Sélection d'un procédé d'atomisation	107
C. Contrôle de la poudre.....	109
1. Spécificités physiques de la poudre : granulométrie, densités, coulabilité et morphologie	109
2. Spécificités chimiques et structurales de la poudre : microstructure, composition, diffraction RX et analyses thermiques.....	119
D. Synthèse	123
III. Recherche paramétrique	124
A. Etude des monocordons 1D	125
B. Construction d'objets 2D : draps et murs	149

1.	Les draps.....	149
2.	Les murs.....	152
C.	Production de cubes 3D et sélection d'une paramétrie optimale	155
D.	Synthèse	162
IV.	Conclusion	162
V.	Références	165
VI.	Annexes	167
A.	Données complémentaires sur l'analyse des particules de poudre.....	167
B.	Microstructure de la poudre	171
C.	Analyse des constructions 1D.....	171

I. Introduction

Ce chapitre retrace les différentes étapes de la procédure qui a été suivie pour obtenir des pièces saines en SLM (sans porosité et sans microfissure). Bien que l'étape de fusion par le faisceau laser ait une grande incidence sur la qualité des pièces produites, une attention particulière doit être également portée sur la poudre. Etant donné que cet alliage est habituellement un produit coulé et qu'il n'a pas encore été mis en forme par SLM, il n'existe pas de poudre sur le marché. Or, ses caractéristiques de taille, de morphologie et de composition chimique conditionnent grandement le résultat final. L'élaboration de son cahier des charges s'est faite en fonction de la machine laser utilisée.

Cette machine SLM a été mise à disposition par l'IPC (centre technique *Innovation Plasturgie Composites*, anciennement PEP), partenaire du projet MOULINNOV. Il s'agit du modèle M270 d'EOS, disposant d'une source laser Nd :YAG de 200 W (195 W effectif), de longueur d'onde 1064 nm, et dont la distribution de l'intensité a été analysée par contrôle optique. Les résultats disponibles à la **FIGURE II. 1** indiquent une répartition gaussienne de l'intensité de type TEM₀₀ (espérance $\mu = 2,857$ et écart type $\sigma = 0,333$ pour un coefficient de corrélation $r^2 = 0,972$ sur la tranche $y = -0,019 \text{ mm}$). Plusieurs mesures ont été faites dans un même plan (hors plan focal faute de place). Nous n'avons donc pas d'informations sur la divergence et la taille du faisceau au point focal. Cependant, les données fournies par le personnel d'IPC indiquent un diamètre de faisceau au point focal $\phi_l = 70 \mu\text{m}$.

Le système d'étalement de la poudre en place sur cet équipement est un râteau en céramique qui ne permet pas le compactage du lit de poudre. Par ailleurs, la machine peut accueillir deux dimensions de plateau de fabrication : 160x160 et 250x250 mm². Ce dernier est maintenu à une température de 40°C durant la fabrication. Elle offre également la possibilité de travailler sous atmosphère contrôlée avec soit de l'azote, soit de l'argon. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler sous azote en rapport à la teneur de cet élément dans notre acier (l'objectif étant d'en conserver le plus possible lors de la fusion de la poudre). A noter qu'avant lasage, la teneur en oxygène, contrôlée dans la chambre de fabrication à l'aide d'une sonde à oxygène, doit être inférieure à 1,5 wt.% pour que l'activation du faisceau laser soit autorisée. Dans les faits, les constructions sont réalisées sous des teneurs comprises entre 1,1 et 1,5 wt.%.

Habituellement, cette machine travaille avec un déplacement du plateau de fabrication de 40µm que l'on associera dans un premier temps à la hauteur de poudre. De plus, utilisant un racleur ne permettant pas le compactage du lit de poudre, la densité relative de ce dernier sera moins importante que celle obtenue sur une machine permettant le compactage. Toutes ces contraintes induites par la machine influencent le design de la poudre utilisée. Les prochains paragraphes détaillent le développement d'un cahier des charges poudre, ainsi que sa production et sa caractérisation. Le chapitre se poursuit ensuite avec l'étude paramétrique en SLM et se conclut sur le choix d'un set de paramètres opératoires optimaux pour la production de pièces 3D.

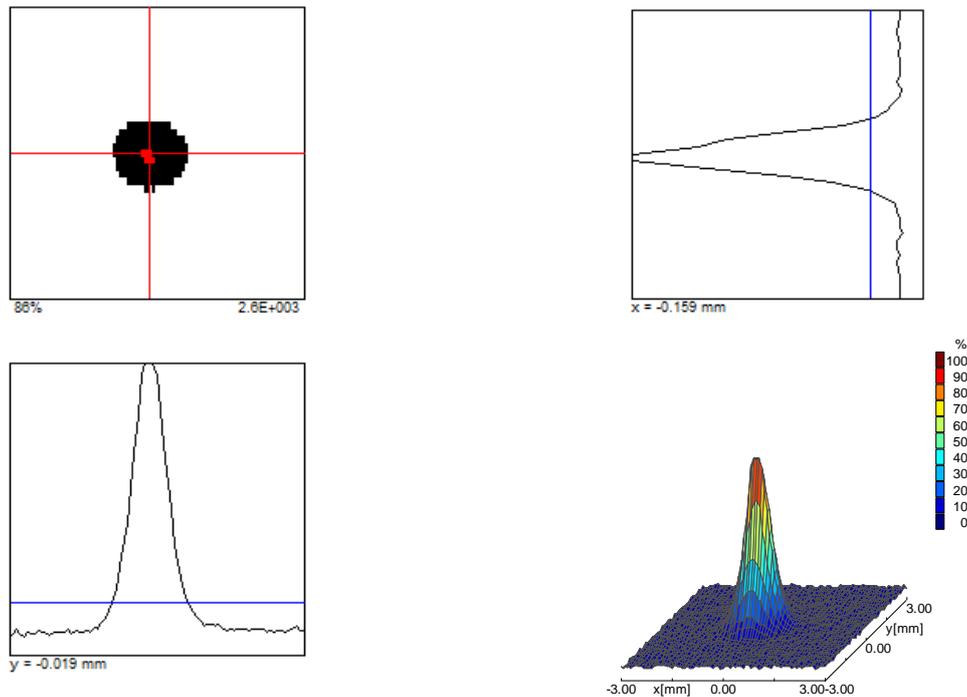


Figure II. 1- Analyse optique du faisceau laser de la machine SLM M270 d'EOS.

II. Elaboration de la poudre

A. Cahier des charges de la poudre

Etant donné que l'acier envisagé n'existe pas sous forme de poudre dans le commerce, son élaboration est nécessaire.

Dans un premier temps, une bonne qualité du lit de poudre est recherchée. En effet, afin de garantir la stabilité de la fusion laser tout en minimisant la porosité de gaz occlus, le lit de poudre doit être homogène en densité sur l'ensemble du plateau et aussi compact que possible. Habituellement, l'opération de lasage sur ce type de machine est réalisée avec un incrément du piston de fabrication de $40 \mu\text{m}$ (noté ΔZ_{piston}). De ce fait, le diamètre des particules de poudre ne doit pas être supérieur à cette valeur. Dans le cas contraire, les grosses particules ($d_{v90} > 2 \cdot \Delta Z_{\text{piston}}$) peuvent être entraînées par le système d'étalement, creusant des sillons dans le lit de poudre. De plus, dans le but d'obtenir une meilleure qualité des pièces produites, la porosité du lit de poudre doit être aussi faible que possible. En absence de compactage par le système d'étalement, la distribution de la granulométrie n'en est que plus importante. Une distribution bimodale, au rapport approprié des deux pics, est la plus performante, mais bien souvent on se contente d'une gaussienne monomodale relativement large. Enfin, les particules de poudre sont souhaitées sphériques afin d'en favoriser leur réarrangement et ainsi obtenir un lit de poudre de bonne qualité, *i.e* le plus compact possible.

Le respect de la composition chimique de la poudre sera également regardé avec attention. Outre la conservation des différentes concentrations, les principaux défauts rencontrés sont : la porosité intra-particulaire, la contamination en oxygène en surface des particules et l'humidité adsorbée.

Ces contraintes, ainsi que les recommandations d'Aubert et Duval sur la plage de composition chimique de l'acier étudié, ont permis d'aboutir au cahier des charges de la poudre disponible en **TABLE II. 1** et **TABLE II. 2**.

Table II. 1 - Cahier des charges poudre X40CrMoVN16-2.

Distribution granulométrique souhaitée				Porosité intraparticulaire [%]	Ecoulement Hall Flowmeter pour 50g [s]	Sphéricité (ALPAGA)	Circularité (analyse d'images)
$d_{V_{10}}$ [μm]	$d_{V_{50}}$ [μm]	$d_{V_{90}}$ [μm]	$\frac{d_{V_{90}} - d_{V_{10}}}{d_{V_{50}}}$	≤0.2	≤25	0.6 - 1	0.8 - 1
15 ±5	25 ±5	45 ±10	1.2				

Table II. 2 - Plage de composition de la poudre d'acier.

Éléments	Composition nominale (% massique)	
	Min.	Max.
Fe	Balance	
C	0,37	0,45
Cr	15,00	16,50
Mo	1,50	1,90
V	0,20	0,40
N	0,16	0,25
Si	-	0,60
Ni	-	0,30
Mn	-	0,60
S	-	0,005
P	-	0,02

De ces spécifications, différentes technologies d'atomisation ont été envisagées.

B. Sélection d'un procédé d'atomisation

Il existe un grand nombre de procédés permettant de produire de la poudre, métallique ou non, dont les caractéristiques dépendent du procédé de fabrication. R. German [1] les classe en 4 catégories : les procédés mécaniques, électrolytiques, chimiques et d'atomisation d'un métal liquide.

Les procédés mécaniques ne produisent pas à proprement parlé de la poudre. Ils permettent de traiter un matériau granulaire afin de lui conférer les caractéristiques souhaitées. Il est bien souvent question de concasser un matériau granulaire pour en réduire la granulométrie. Une grande variété de techniques existe : couteaux tournants ou broyeur planétaire [1], mais aussi le Macro-Mesh, Coldstream [2] et bien d'autres encore. Il est également possible de changer la composition chimique

en malaxant différentes poudres dans le but de les mélanger intimement, *mechanical alloying* [3]. Cependant, ces procédés de broyage ont tendance d'une part à introduire facilement des pollutions dans la composition de la poudre, mais aussi de fournir des caractéristiques morphologiques et granulométriques inadaptées aux procédés de fabrication additive (mauvais écoulement et mauvais compactage de la poudre). Ils permettent parfois de redonner une seconde vie aux différents copeaux issus des procédés d'usinage par outils coupants.

Les poudres produites par les procédés électrolytiques offrent à l'inverse des compositions chimiques d'une excellente pureté. Elles sont obtenues par précipitation d'un métal sur une cathode après dissolution de l'anode [4]. Les particules, sous forme spongieuse ou dendritique, présentent toutefois une porosité importante et un mauvais comportement à l'écoulement ou au compactage faisant de ces procédés électrolytiques des candidats inadaptés aux moyens de fabrication additive.

Il existe également plusieurs procédés chimiques de fabrication de poudre. Parmi ceux-ci, on compte, entre autres, la réduction d'un solide (le plus souvent un oxyde) par réaction avec un gaz [5], la condensation d'une phase vapeur, la précipitation de métaux ou sels métalliques dissous dans une phase liquide, la production de poudre par réaction à haute température d'un mélange de deux gaz ou encore le mélange de deux poudres réactives l'une envers l'autre et dont les températures de fusion font qu'une réaction exothermique se déclenche en phase solide amenant à la formation d'intermétalliques réfractaires, par exemple FeAl, NiAl et TiAl. A l'exception de ce dernier procédé poudre qui induit le plus souvent des matériaux hétérogènes, les procédés chimiques de fabrication de poudre produisent des particules d'une excellente pureté et d'une extrême finesse, pouvant être nanométriques.

Enfin, les procédés d'atomisation, produisant aujourd'hui les plus grands volumes de poudre métallique, sont très majoritairement utilisés en fabrication additive. En principe, il est question de solidifier des gouttelettes d'un alliage ou métal liquide. Les principales techniques de pulvérisation d'un film liquide sont l'atomisation au gaz, à l'eau ou par effet centrifuge (électrode tournante) [1], [6].

L'atomisation au gaz [7] consiste à pulvériser un jet de métal liquide par l'injection de gaz sous pression. Lors de sa désintégration, le jet liquide se fragmente pour former des gouttelettes suivant des mécanismes bien connus liés à l'accélération du liquide et à ses propriétés (cylindre-feuille-ligament-ellipsoïde-sphère). Les gouttelettes se solidifient ensuite durant leur temps de vol dans une chambre conçue à cet effet. Les nombreux paramètres impliqués dans cette technologie lui offrent une certaine souplesse, permettant de produire des poudres adaptées pour différentes applications. Parmi ces paramètres, on dénombre : la nature du gaz, sa pression et son débit d'injection, le design de la buse d'injection du gaz, jouant sur sa vitesse, l'angle formé entre l'injection du gaz et le jet liquide, la pression et le débit du métal en phase liquide ainsi que sa température qui influe sur sa viscosité. L'avantage de cette technologie est qu'elle produit une poudre avec une bonne répétabilité et ce en grande quantité. La poudre, sphérique, présente une bonne compacité et compressibilité essentielles aux procédés de fabrication additive par lit de poudre (densité relative tapée de 60 à 65%). L'ajustement des paramètres opératoires du procédé d'atomisation permet d'adapter la granulométrie de la poudre généralement comprise entre 15 et 300 μm .

Très similaire, l'atomisation à l'eau utilise également le principe de pulvérisation d'un métal liquide par un fluide [8]. A l'instar du gaz, le fluide utilisé ici est de l'eau sous pression (d'autres liquides peuvent également être employés). Les principales différences engendrées par ce changement de fluide sont : l'oxydation en surface des particules, leur contamination et leur refroidissement rapide qui induit une trempe plus importante ainsi qu'une irrégularité de la morphologie des particules. La contamination pouvant entraîner des modifications de la composition chimique et une fragilisation de la nuance par oxydation, ce phénomène désavantage l'atomisation à l'eau comparée à celle au

gaz. Pareillement, l'irrégularité de la forme des particules entraînant une mauvaise compressibilité et un mauvais écoulement de la poudre, son comportement à l'étalement laisse à désirer.

Les procédés d'atomisation par effet centrifuge regroupent, quant à eux, plusieurs technologies. Toutes reposent sur le principe d'accélérer le métal liquide par effet centrifuge afin de le disperser en fines gouttelettes amenées à se solidifier. Une des plus connues est l'atomisation par électrode tournante [9]. Le métal ou l'alliage à atomiser se présente initialement sous la forme d'électrode circulaire de quelques centimètres de diamètre. Mis en rotation à des vitesses variables, une extrémité de l'électrode est portée à l'état liquide par une torche plasma ou par un arc électrique se produisant entre une anode et une cathode, généralement en tungstène. La rotation de l'électrode permet d'éjecter et de fragmenter le liquide formé en particules de forme sphérique. Cette technique permet entre autres d'éviter les contacts avec un creuset, permettant d'atomiser des alliages très réactifs comme le titane, le zirconium ou les superalliages. Ces procédés présentent cependant des coûts de fabrication relativement élevés pour des capacités de production limitées. Toujours basé sur le même principe, d'autres techniques impliquent la fusion de l'alliage dans un creuset froid qui est ensuite déversé sur une structure entraînée en rotation. Cette structure peut adopter différentes formes selon les variantes tels qu'un bol, un plateau [6], une roue ou encore une grille tournante [1]. La forme, la taille et la distribution des particules dépendent de ces designs ainsi que de la vitesse de rotation de ces médias.

Bien d'autres techniques encore permettent de produire des poudres métalliques (torche plasma [10], atomisation par explosion, melt-spinning et autres). Considérant les moyens existants, leurs caractéristiques et leur coût de production, mais aussi le cahier des charges (**TABLE II. 1**) et l'alliage X40CrMoVN16-2 sélectionné, le procédé d'atomisation au gaz a été retenu pour la production de poudre à destination de la fabrication additive par SLM. Les paragraphes suivants s'attachent alors à caractériser la poudre produite avant sa fusion par faisceau laser.

C. Contrôle de la poudre

L'atomisation au gaz de la poudre a été réalisée par la société ERASTEEL du groupe ERAMET. Une quantité de 15 kg de poudre a ainsi été produite à partir de lingots obtenus auprès de la société LUGAND.

1. *Spécificités physiques de la poudre : granulométrie, densités, coulabilité et morphologie*

La granulométrie a été le premier paramètre à être contrôlée. Douze mesures par voie sèche ont été entreprises à l'aide du granulomètre laser Malvern Mastersizer 3000. Les résultats, visibles à la **FIGURE II. 2**, indiquent que la répartition des particules en fraction volumique suit une gaussienne relativement bimodale (petit pic suivi d'un grand pic). Pour ce qui est du diamètre mesuré $d_{V_{10}}$ (**TABLE II. 3**), la poudre correspond à ce qui avait été spécifié dans le cahier des charges. En revanche, pour les diamètres $d_{V_{50}}$ et $d_{V_{90}}$, les valeurs mesurées sont 6 μm au-dessus de la borne supérieure. La différence provient de la mesure de la répartition granulométrique utilisée post-atomisation par ERASTEEL. Procédant suivant la norme ASTM B214-99 basée sur le tamisage, cette méthode donne des résultats différents d'un contrôle laser en voie sèche comme pratiqué au CdM. Le principe du tamisage consiste à prélever au moins 90% de la masse de poudre dans les tamis [15 ; 20 μm] et [20 ; 45 μm], et pas plus de 5% dans les tamis < 15 μm et \geq 53 μm . De plus, l'utilisation de tamis peut induire des artefacts. En effet, pour les particules non sphériques, *i.e* longilignes, elles présentent deux sections orthogonales très différentes. Durant le tamisage, les vibrations des tamis peuvent permettre à certaines particules, dont le rapport d'élanement est élevé, de passer à travers un tamis donné par sa section la plus faible, introduisant un élargissement de la gaussienne vers les

grosses particules. Le contrôle du granulomètre laser consiste, quant à lui, à mesurer la baisse de luminosité d'un laser lors du passage des particules de poudre entre ce dernier et un capteur photodiode. Suivant cette baisse d'intensité et les propriétés de la poudre, le diamètre des particules est calculé. Cependant, il est possible de rencontrer des difficultés pour séparer ces particules. L'appareil ne distinguant pas les agglomérats de particules individuelles, il les considère comme une seule particule, induisant également un élargissement de la gaussienne vers les grosses particules. Malgré tout, après consultation du personnel d'IPC, la taille des particules de poudre reste dans les limites acceptées par la machine SLM.

A noter que la distribution granulométrique comprend un nombre important de petites particules, de l'ordre de 1 µm de diamètre, responsables de la gaussienne bimodale. Ces petites particules viennent combler les vides entre les plus grosses lors de l'étalement du lit de poudre, augmentant sa compacité mais également les contacts et les forces de frottement entre particules. Ces forces peuvent être alors suffisantes pour limiter fortement le réarrangement des particules dans le lit de poudre et sa coulabilité. Il est même possible, comme c'est le cas ici, qu'elle ne s'écoule absolument pas durant un essai Hall flowmeter. Cependant, de par les phénomènes intervenant lors de l'étalement de la poudre sur un plateau, ce test d'écoulement n'est pas le plus pertinent pour caractériser son comportement à l'étalement. Il est malgré tout spécifié dans le cahier des charges car très répandu et facile d'utilisation.

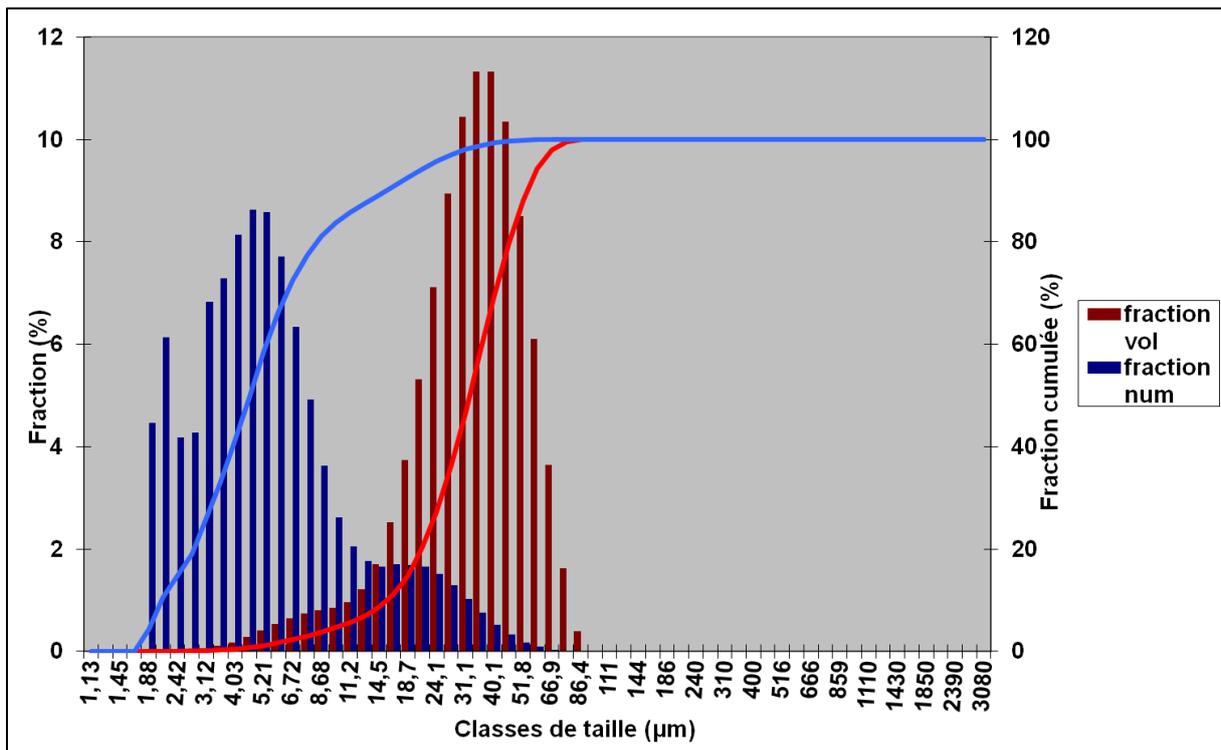


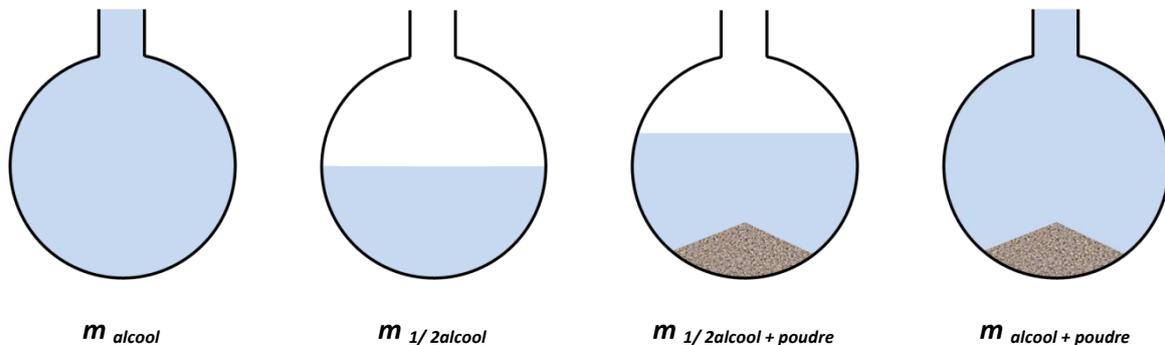
Figure II. 2 - Répartition granulométrique de la poudre référente.

Table II. 3 - Mesures de la granulométrie de la poudre.

	Cahier des Charges	Poudre livrée
$d_{v_{10}} (\mu\text{m})$	15 ± 5	$17,6 \pm 0,4$
$d_{v_{50}} (\mu\text{m})$	25 ± 5	$36,7 \pm 0,2$
$d_{v_{90}} (\mu\text{m})$	45 ± 10	$61,1 \pm 0,5$
$(d_{v_{90}} - d_{v_{10}}) / d_{v_{50}}$	1,2	1,185

Cette capacité à l'étalement influe directement sur la densité relative du lit de poudre. Plus une poudre présente une mise en couche difficile, et moins le lit de poudre sera homogène et dense. Sa porosité peut être estimée grâce aux mesures de densité relative versée et tapée qui encadrent sa porosité. Au vu du système d'étalement présent sur la machine qui n'introduit pas de compactage, sa densité relative est mieux estimée par la mesure de la densité relative versée. Néanmoins, les deux mesures sont intéressantes car l'interprétation de leur écart, et du nombre de coups nécessaire pour atteindre la densité relative tapée, permet de qualifier la capacité de la poudre à se réarranger par vibration. Toutefois, ces données n'expriment pas l'aptitude à l'étalement de la poudre mais s'en rapproche.

La première opération a consisté à mesurer la densité vraie de la poudre. Effectuée selon la méthode des deux pesées dans de l'éthanol, ou méthode d'Archimède décrite à la **FIGURE II. 3**, plus de 40g de poudre ont été utilisés. Cette densité de la poudre est dite vraie car la méthode employée prend en compte la porosité interne aux particules. Ici, la valeur de la densité vraie (d_{vraie}) est de $7,75 \text{ g/cm}^3$ et est légèrement inférieure à la densité théorique exempte de toute porosité.



$$d_{vraie} = \frac{m_{poudre}}{V_{poudre}} = \frac{m_{\frac{1}{2}alcool + poudre} - m_{\frac{1}{2}alcool}}{\left(V_{fiole} - \frac{m_{alcool + poudre} - \left(m_{\frac{1}{2}alcool + poudre} - m_{\frac{1}{2}alcool} \right)}{m_{alcool} / V_{fiole}} \right)} \quad \text{Eq. II. 1}$$

avec V_{fiole} le volume connu de la fiole, V_{poudre} le volume inconnu de la poudre et m_x les différentes masses mesurées suivant les schémas ci-dessus.

Figure II. 3 - Principe de la méthode de mesure de la densité vraie dite méthode d'Archimède.

Les densités versée ($d_{versée}$) et tapée ($d_{tapée}$) sont donc ensuite mesurées. Les mesures se déroulent comme suit : une quantité connue de poudre, préalablement étuvée, est versée dans une éprouvette graduée à pied. Un premier volume relevé permet le calcul de la densité versée de la poudre, représentant la plus faible compacité du lit de poudre qui est proche de celle de particules avec un arrangement aléatoire non tassé. Des vibrations successives sont ensuite appliquées à l'éprouvette et le tassement du volume est mesuré à intervalles réguliers. L'essai s'arrête lorsqu'aucune variation du volume n'est détectée. Le dernier volume mesuré permet de calculer la densité tassée correspondant à la compacité maximale du lit de poudre obtenu par réarrangement compact des particules. Les résultats obtenus sont disponibles à la **TABLE II. 4**. En moyenne, la densité relative versée est de 52,7% et la densité relative tapée s'élève à 62,1 %. La porosité du lit de poudre sera donc comprise entre 38 et 47 %, mais plus proche de sa borne supérieure due au système de mise en couche utilisé. De ces mesures, deux autres paramètres peuvent être calculés, il s'agit de l'indice de Carr **Eq. II. 2** et de l'indice d'Hausner **Eq. II. 3**.

$$I_{Carr} = 100. \frac{(d_{tapée} - d_{versée})}{d_{tapée}} \quad \text{Eq. II. 2}$$

$$I_{Hausner} = \frac{d_{tapée}}{d_{versée}} = \frac{1}{1 - I_{Carr}} \quad \text{Eq. II. 3}$$

L'indice de Carr caractérise la coulabilité et la compressibilité d'une poudre. Dans ses travaux [11], Carr indique que plus une poudre est compressible, moins sa coulabilité sera bonne (respectivement moins elle est compressible, plus elle est coulable). Il définit un intervalle de valeurs dans lequel I_{Carr} doit se trouver *i.e.* entre 16 et 20%.

De façon similaire, l'indice d'Hausner [12] étant lié à l'indice de Carr, il rend également compte de la compressibilité et de la coulabilité de la poudre. Plus sa valeur est proche de 1 et plus la poudre aura une meilleure coulabilité. Cet indice est représentatif des effets de frottement entre particules. S'il est proche de 1 cela signifie que la densité versée est proche de celle tapée, et la poudre se compacte d'elle-même. Dans le cas présent, les vibrations de l'éprouvette graduée font gagner en moyenne 17,8% en volume ce qui indique que la poudre devrait avoir un bon comportement au moment de la mise en couche.

Table II. 4 - Résultats d'analyses des différentes densités de poudre et de lit de poudre.

	Densité vraie (g/cm ³)	Densité relative versée (%)	Densité relative tapée (%)	Indice de Carr (%)	Indice d'Hausner
Données ERASTEEL	-	50,8	61,8	17,9	1,217
a	-	52,8	61	13,5	1,156
b	-	53,5	62	13,7	1,159
c	-	53,2	63	15,6	1,185
a'	-	53,3	62,7	15	1,176
b'	-	51,4	62,3	17,6	1,213
c'	-	52	61,8	15,9	1,188
Moyenne	7,75	52,7	62,1	15,2	1,179
Ecart type	-	0,83	0,71	1,52	0,021

Un des défauts les plus critiques est la porosité intra-particulaire de la poudre qui a donc été contrôlée. Mesuré par ERASTEEL à 0,13% par pycnométrie à gaz, nos observations de sections polies de particules de poudre, dont un exemple est disponible à la **FIGURE II. 7**, indiquent également que les pores fermés présents dans les particules restent très minoritaires. La porosité intra-particulaire se conforme donc à la valeur désirée (bien que nous ne l'ayons pas vérifiée).

La morphologie de la poudre est ensuite étudiée puisqu'elle est en partie responsable des propriétés d'écoulement. Une faible quantité, déposée sur un scotch double face, a été observée au MEB. On constate à la **FIGURE II. 4** que la majorité des particules ont une forme bien sphérique comme désirée. Toutefois, il se peut que durant leur temps de vol dans l'atomiseur certaines particules s'entrechoquent, formant ainsi des particules élancées, des satellites à la surface de grosses particules ou encore des agglomérats. Il se peut également que le temps de vol des particules soit plus court que celui de la solidification complète. On note alors la présence de particules écrasées ou difformes. Cependant, l'analyse d'images réalisée sur la poudre enrobée et polie, conduite avec le logiciel Image J (**FIGURE II. 7**), indique une bonne sphéricité de la poudre. Cette étude donne par ailleurs des informations intéressantes sur la forme des particules avec la mesure de plusieurs facteurs disponibles dans le logiciel [13] (<https://imagej.net>) et présentés à la **FIGURE II. 5** :

- l'*Aspect Ratio* qui est le rapport des axes mineur et majeur de l'ellipse dont la surface est proche de la surface équivalente de la particule. Il peut être également associé à la comparaison de l'aire de la particule avec l'aire d'un disque de diamètre égal à l'axe majeur de l'ellipse,
- le rapport d'élongation de Férêt qui est le rapport des distances min et max de Férêt (il s'agit de distances entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule),
- la circularité qui compare l'aire de la particule à l'aire du cercle de même périmètre,
- la convexité, qui correspond au rapport de l'aire de la particule avec son aire convexe.

Les résultats, regroupés à la **TABLE II. 5** et disponibles en **ANNEXES VI.A**, sont issus de l'analyse de plus de 9400 particules. A noter que la méthode employée ici implique une certaine erreur. En effet, le logiciel peine à distinguer (*i.e* à discrétiser) les particules qui sont proches les unes des autres. Aussi,

il est parfois possible que le logiciel associe deux particules proches, les considérant comme une seule particule. Ces agglomérats présentent alors des facteurs de forme relativement faibles, ce qui tend à diminuer la sphéricité globale de la poudre.

Table II. 5 - Facteurs de forme des particules de la poudre de X40CrMoVN16-2 obtenus par analyse d'images.

Paramètres correspondant au X % de la courbe cumulative	Aspect Ratio Minor/ Major	Férêt Ratio MinFérêt/MaxFérêt	Circ.	Convexité
d₁₀	0,528	0,557	0,624	0,814
d₂₀	0,638	0,624	0,785	0,855
Médiane (d₅₀)	0,797	0,745	0,932	0,907
d₈₀	0,895	0,843	1,000	0,938
d₉₀	0,932	0,877	1,000	0,950
d₉₀ - d₁₀	0,404	0,320	0,376	0,136

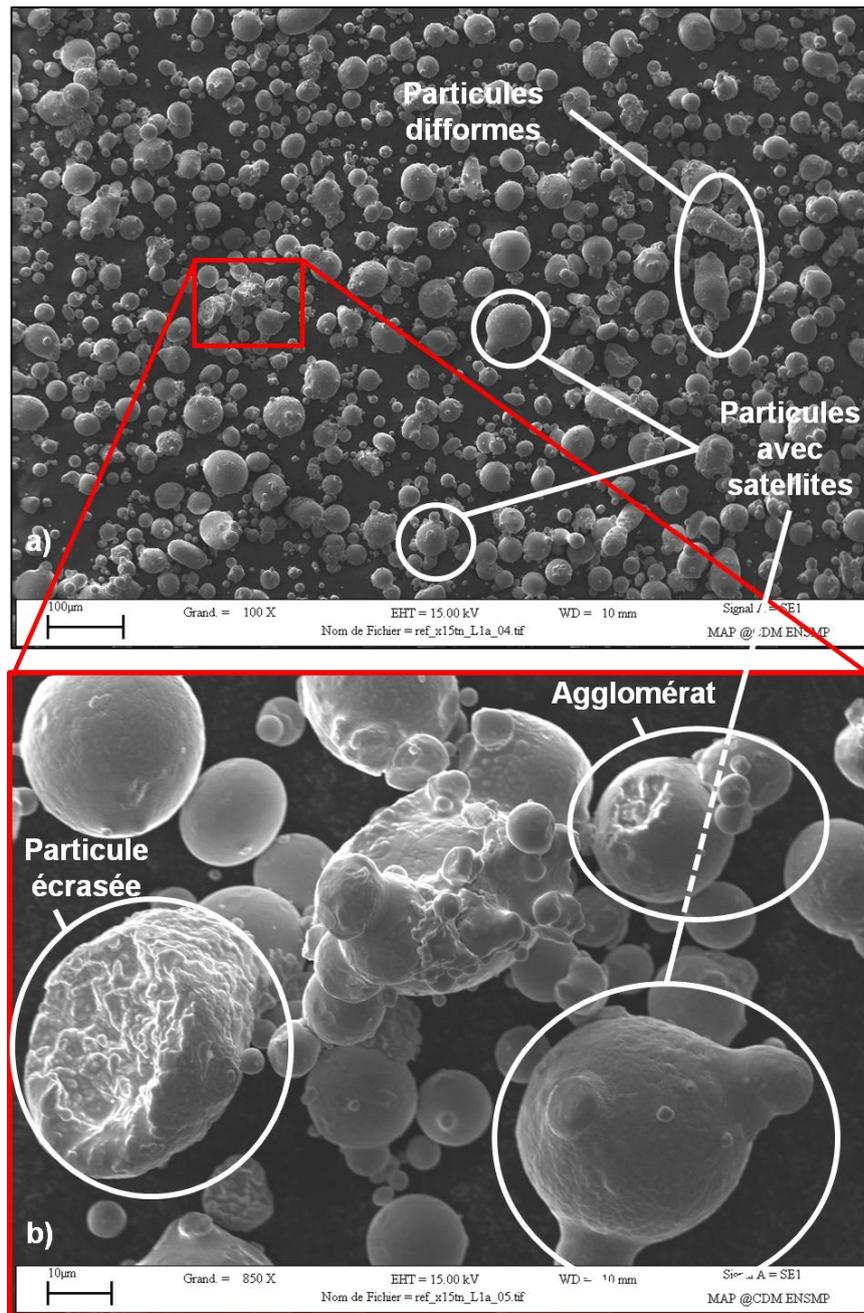


Figure II. 4 - Images MEB d'un échantillon de poudre de X40CrMoVN16-2 scotchée, l'image en b) est un agrandissement d'une zone de l'image en a).

Néanmoins quelques conclusions peuvent être tirées de ces résultats sur les distributions et les différents paramètres de forme des particules. Premièrement, les facteurs de forme, quels qu'ils soient, ne sont pas liés à l'aire projetée des particules, comme l'indiquent les graphiques disponibles en **ANNEXES VI.A**. De ce point de vue, l'atomisation n'induit pas de dérive dans la répartition des formes des particules en fonction de leur aire projetée. Deuxièmement, concernant les spécificités de chaque paramètre, ils peuvent être classés en 2 catégories : ceux qui s'appuient sur des données unidimensionnelles pour leur caractérisation (rapport de distances), et ceux qui utilisent des données bidimensionnelles (rapport d'aires). L'*Aspect Ratio* et le *Ratio de Férêt* appartiennent au premier groupe. Ces deux paramètres, relativement proches, divergent cependant sur les aspects qu'ils mettent en avant. Le premier, de par sa conception, a tendance à maximiser la sphéricité des

particules quand celles-ci en sont effectivement proches (d_{90} et d_{50} plus haut que pour le *Ratio de Férêt*), ou à minimiser la sphéricité quand elles en sont éloignées (d_{10} plus bas). Le *Ratio de Férêt*, quant à lui, colle plus à la réalité, mettant en avant de plus petites différences sans en exagérer les plus importantes. Pour ces raisons, l'étendue de la distribution des valeurs du Ratio de Férêt définie par ($d_{90} - d_{10}$) est un peu plus resserrée, mais globalement moins bonne, tandis que celle de l'*Aspect Ratio* est un peu plus étendue, ($d_{90}-d_{10}$) plus important, mais avec une meilleure sphéricité illustrée par un d_{50} plus proche de 1 qui est artificiel. La comparaison de ces paramètres peut également traduire les problèmes de discrétisation, ou la présence de particules avec des satellites. En effet, l'analyse visuelle des ellipses associées aux particules par le logiciel, comme illustrées à la **FIGURE II. 7**, montre que les ellipses représentent moins bien les particules avec des satellites ainsi que celles dont la discrétisation n'a pas été efficace. Ces cas de figure conduisent à des valeurs d'*Aspect Ratio* et de *Ratio de Férêt* faibles. Qui plus est, l'*Aspect Ratio* accentue ces défauts. Enfin, la comparaison de ces 2 facteurs de forme, pour les valeurs faibles, traduit la présence de particules avec satellites ou de particules mal discrétisées.

L'analyse des facteurs de convexité et de circularité permet d'expliquer ce phénomène. Le paramètre de convexité traduit la forme convexe des particules. Dans la mesure où plus de 90% des particules analysées ont une concordance d'au moins 80% avec leur aire convexe, comme indiqué à la **TABLE II. 5**, on considère que très peu d'entre elles présentent des formes concaves. Toutefois, les particules qui présentent de faibles valeurs sont ici essentiellement soit des agglomérats artificiels, soit des particules avec des satellites en surface. La **FIGURE II. 6** montre d'ailleurs que ces particules présentent également des *Aspects Ratio* faibles. Dans le même temps, le facteur de circularité, qui compare l'aire de la particule à celle d'un cercle de même périmètre, indique une excellente sphéricité avec un d_{10} égal à 0,62, soit 18% plus élevé que celui du facteur de l'*Aspect Ratio*, et un d_{20} égal à 0,785 soit 23% plus élevé. Trente pour-cent des particules sont d'ailleurs considérées comme parfaitement sphériques. Concernant la différence importante entre facteurs d'*Aspect Ratio* et de circularité, elle est similaire à celle entre *Aspect Ratio* et *Férêt Ratio* pour des élancements importants. Ces différences sont liées au même phénomène qu'expliqué précédemment et qui est illustré en **FIGURE II. 6** et **FIGURE II. 7**.

Pour cette poudre, le facteur de forme traduisant au mieux la sphéricité des particules se révèle donc être le paramètre de circularité, dont la valeur du d_{20} est de 0,785, ce qui est très légèrement inférieur à spécification demandée mais qui reste acceptable.

De par la valeur de ces différents paramètres (densité tapée, densité versée, indice de Carr, indice d'Hausner, et indice de circularité), la poudre produite par atomisation au gaz est jugée satisfaisante et devrait avoir un bon comportement lors de l'opération de mise en couche en SLM.

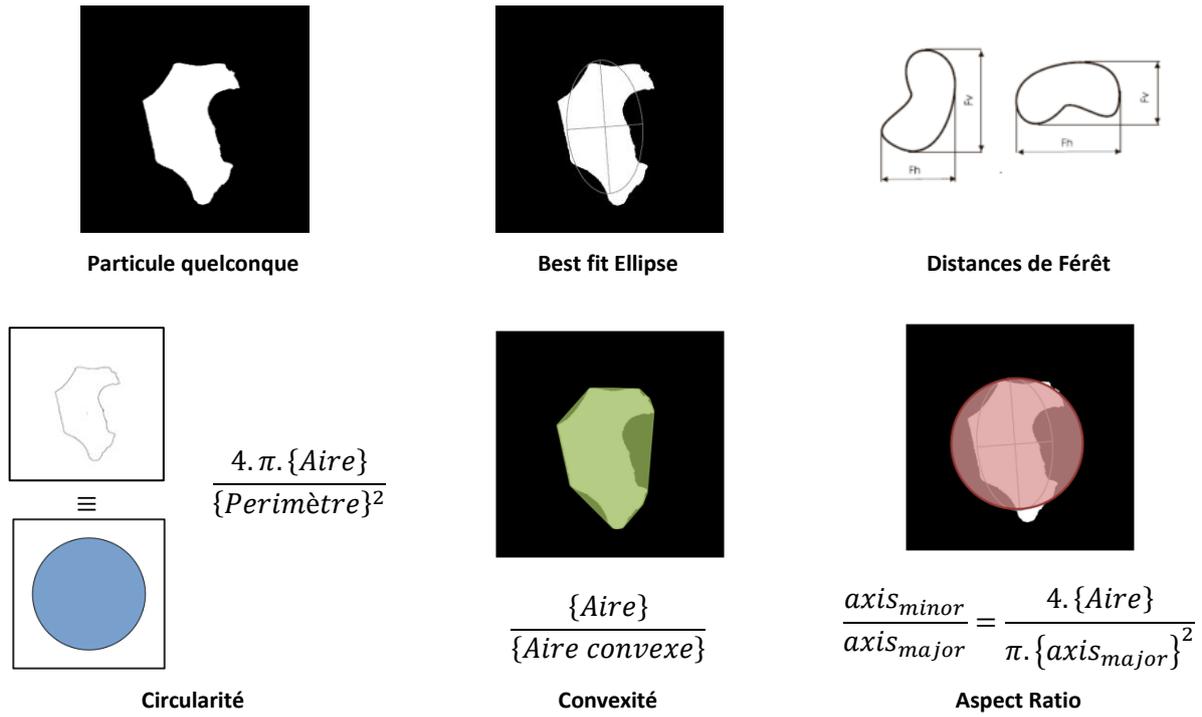


Figure II. 5 - Illustration des différents facteurs de forme [13].

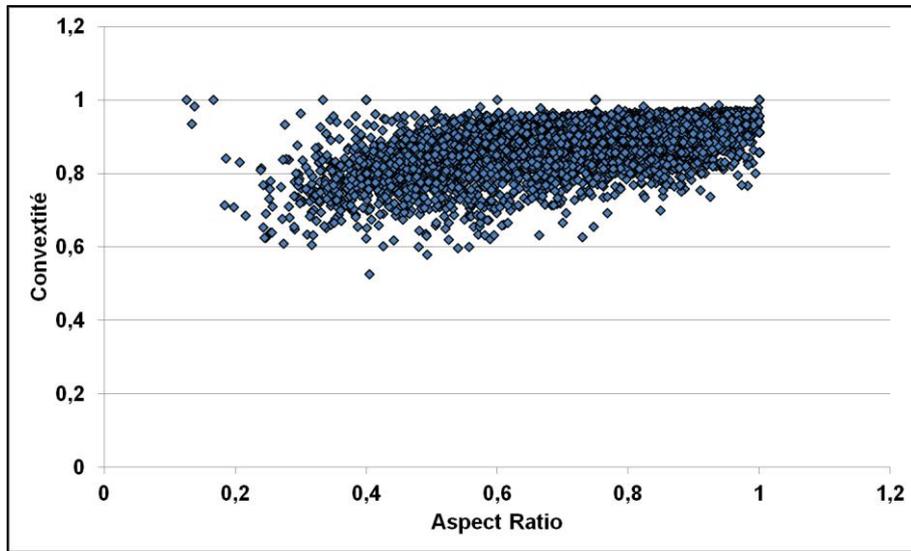


Figure II. 6 - Relation entre Aspect Ratio et Convexité des particules de poudre de X40CrMoVN16-2.

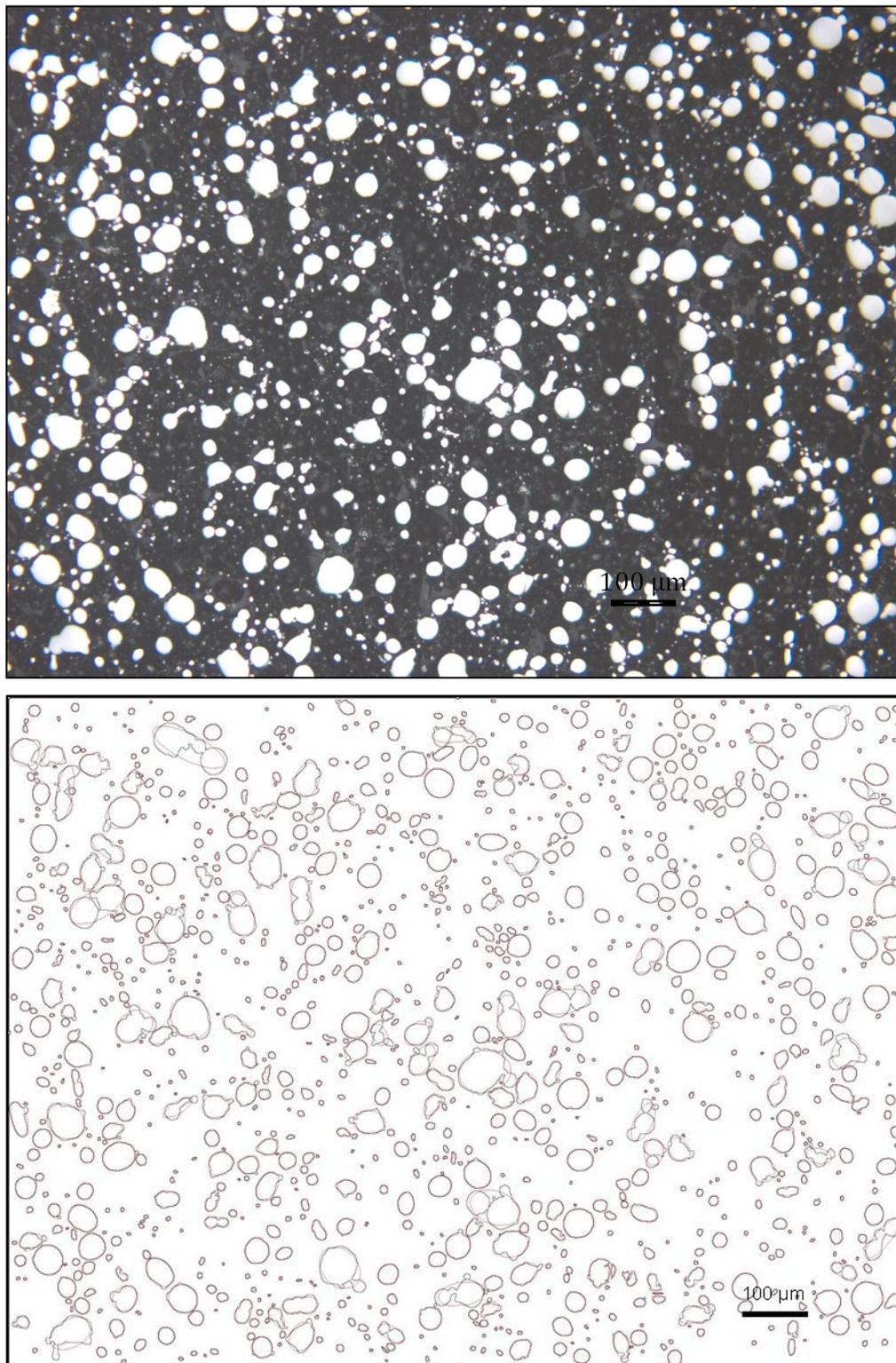


Figure II. 7 - Image optique d'un échantillon de poudre de X40CrMoVN16-2 enrobé poli (haut) et sa discrétisation par analyse d'images pour en déduire la forme des particules (bas). Elle comprend également les ellipses associées aux particules par le logiciel.

2. Spécificités chimiques et structurales de la poudre : microstructure, composition, diffraction RX et analyses thermiques

La microstructure des particules nous permet, entre autre, de remonter à leur solidification pendant l'atomisation. Pour la révéler, une attaque chimique a été réalisée sur les échantillons enrobés et polis. De l'ensemble des agents chimiques utilisés, une solution de Kalling a été privilégiée comme révélateur de la microstructure, ce dernier mettant plus en avant la morphologie des grains cristallins. Les micrographies, réalisées en microscopie à balayage électronique et disponibles en **FIGURE II. 8**, montrent dans un premier temps une microstructure extrêmement fine, de l'ordre du micromètre, typique des systèmes issus de refroidissement rapide. Elles soulignent également la présence de deux types de microstructure : des structures biphasées dendritiques (images *a* et *b*) et des grains équiaxes (image *c*). Les particules à grains microniques traduisent une nucléation plus homogène et une vitesse de refroidissement plus rapide que les particules dendritiques [1]. Ces phénomènes tendent à minimiser la ségrégation chimique, notamment en l'absence de liquide interdendritique. Au contraire, les dendrites témoignent d'une solidification plus lente, possiblement orientée de l'extérieur vers l'intérieur de la particule lorsque la nucléation est initiée par le contact d'une autre particule (exemple visible en **ANNEXE VI.B** à la **FIGURE A.II. 7**). Avec l'avancée du front de solidification, le liquide est repoussé et sa composition chimique change en fonction des éléments présents dans le grain nouvellement constitué. Ce liquide riche en solutés constitue une hétérogénéité chimique importante dans les particules.

Par ailleurs, les dendrites permettent d'estimer la vitesse de solidification des particules de poudre en cours de solidification. En effet, l'espacement des bras dendritiques secondaires témoigne de cette vitesse ainsi que celle de déplacement du front de solidification. Cet espacement décroît avec l'augmentation de la vitesse de déplacement du front liquide ou du gradient thermique, traduisant une vitesse de solidification plus importante. Typiquement, la vitesse de solidification rencontrée en atomisation, qui dépend du procédé et de la taille des particules considérées, est de l'ordre de 10^4 à 10^5 °C.s⁻¹ [1].

Concernant la contamination de la composition de l'alliage par l'altération des surfaces de particules, la poudre semble en être exemptée. De par la concentration en chrome de l'acier concerné, une dégradation de la poudre par oxydation semble peu probable. De plus, les observations au MEB en **FIGURE II. 4** ne montrent pas de zones plus sombres en surface, signes de la présence de pollutions (oxydes, traces carbonées, ...).

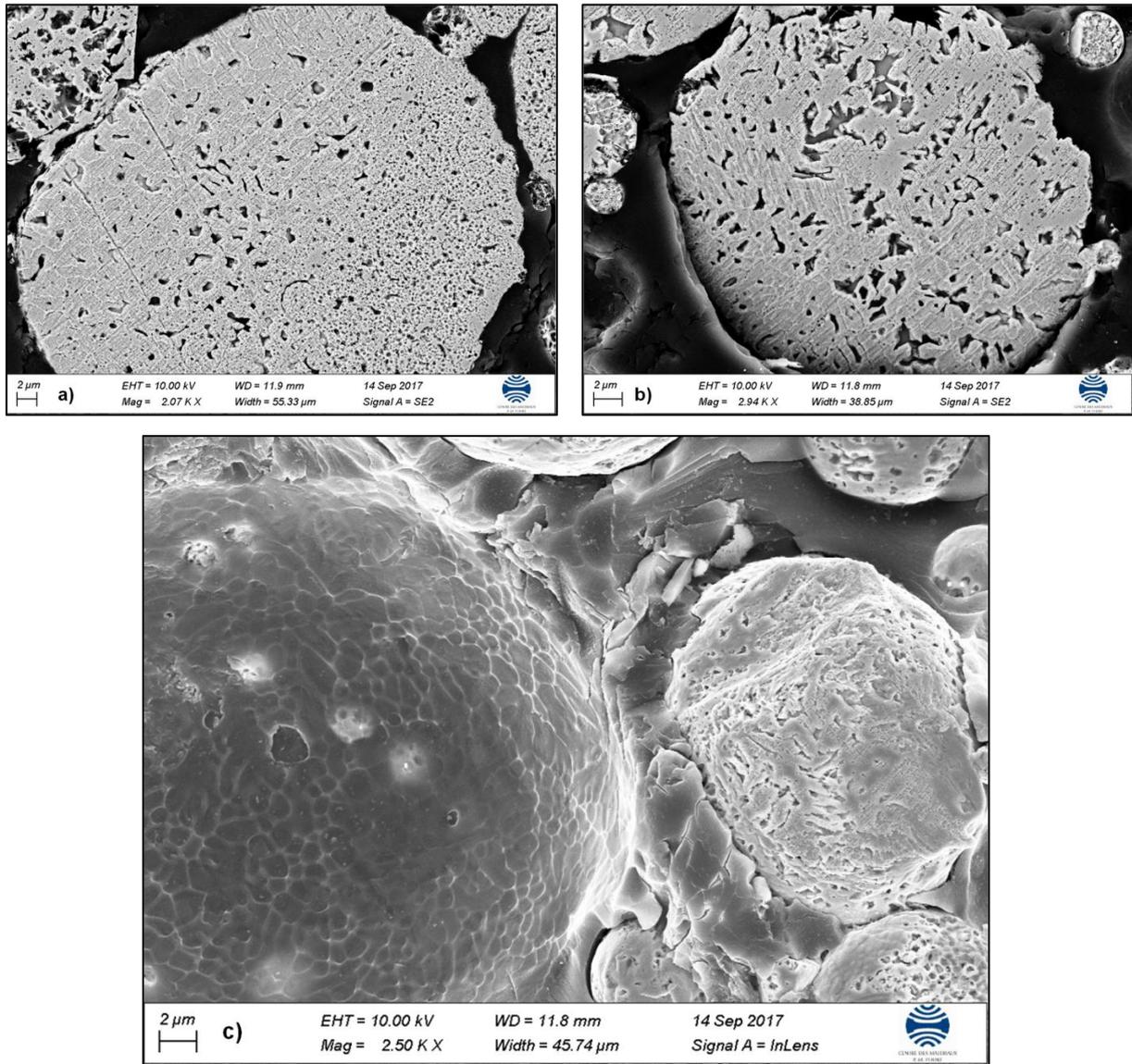


Figure II. 8 - Images MEB de particules de poudre de X40CrMoVN16-2 enrobées, polies et attaquées au Kalling.

En termes d'analyses de la composition chimique, les teneurs des différents éléments constitutifs de l'alliage ont été contrôlées dans la poudre au moyen d'analyses EDS et WDS. Un échantillon des lingots avant leurs atomisations a également fait l'objet d'analyses WDS. Les résultats sont disponibles en **TABLE II. 6**. Le carbone et l'azote étant deux éléments légers et demandant une préparation d'échantillon soignée, leurs analyses par EDS et WDS ont été abandonnées. De même, le soufre et le phosphore étant des éléments présents en très faible quantité, les valeurs WDS sont fortement discutables (valeurs du même ordre de grandeur que leur incertitude). L'ensemble de ces résultats ont été mis en perspective avec la plage de compositions définissant l'alliage ainsi que les données du fournisseur de lingots, respectant la norme EN10204, et celles d'ERASTEEL obtenues au moyen d'analyses ICP, WRF et LECO.

Concernant le carbone que nous n'avons pas pu contrôler, les données du fournisseur de lingots et d'ERASTEEL correspondent et indiquent une valeur comprise dans la fourchette de composition, quoique qu'un peu haute. On peut donc supposer que cet élément n'a pas été altéré par l'étape d'atomisation. En revanche, ce n'est pas le cas de l'azote. En effet, ce dernier est contrôlé à 0,21 wt.% par le fournisseur de lingots, tandis qu'ERASTEEL indique une teneur à 0,13 wt.% dans la

poudre. Cette baisse de la concentration d'azote s'opère très certainement au moment de la fusion des lingots pendant l'atomisation, comme anticipée au chapitre précédent. Cet élément sera donc à regarder avec attention pendant la phase de développement SLM.

Pour le reste des éléments d'addition de la composition que nous avons pu contrôler, Cr, Mo, V, aucune dérive n'est constatée. Les teneurs sont dans les plages de composition, et l'opération d'atomisation ne semble pas les avoir altérés. De même, pour les éléments d'élaboration de l'acier, Si et Mn, leur teneur reste faible et bien inférieure à la limite imposée. Pour les éléments polluants, S et P, les analyses sur le phosphore le place dans les limites acceptables. En revanche, la teneur en soufre est plus controversée dans le sens où nos mesures l'indiquent en plus grandes quantités, dépassant sa limite acceptable, que les données fournies par le fournisseur de lingot et par ERASTEEL. Une attention toute particulière sera portée sur cet élément durant la phase de développement de cet alliage par SLM.

Table II. 6 - Récapitulatif des compositions chimiques attendues et mesurées (wt.%).

	Fe	C	Cr	Mo	V	N	S	P	Si	Mn
Plage de composition normée	Bal	0,37 0,45	15,00 16,50	1,50 1,90	0,20 0,40	0,16 0,25	<0,005	<0,02	<0,60	<0,60
Données fournisseur lingot	Bal	0,419	15,73	1,75	0,28	0,21	<0,0015	0,016	0,17	0,46
WDS lingot (moyennes)	81,89	-	15,66	1,52	0,234	-	0,032	0,021	0,123	0,348
Données ERASTEEL de la poudre	80,8	0,42	15,67	1,76	0,26	0,13	0,004	0,029	-	-
WDS poudre (moyennes)	81,17	-	16,78	1,60	0,258	-	0,032	0,02	0,126	0,328
EDS poudre (moyennes)	81,39 ±0,85	-	15,89 ±0,43	1,75 ±0,26	0,296 ±0,10	-	-	-	0,332 ±0,042	0,515 ±0,24

De cette composition chimique et de ces conditions de refroidissement présentées plus haut, nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes phases présentes dans la poudre. En effet, les procédés d'atomisation au gaz entraînant des historiques thermiques relativement proches du procédé SLM, l'évaluation de leur microstructure sera utile pour la compréhension de celle observée dans le bain fondu après sa solidification. Nous avons commencé par un contrôle des phases en diffraction X de la poudre, dont les résultats sont présentés à la **FIGURE II. 9**. Il s'avère que deux phases sont essentiellement présentes dans la poudre : de l'austénite Fe- γ à hauteur de 75%, et du Fe- α en complément, très certainement de la ferrite. En effet, l'analyse du spectre DRX ne donne pas de déviation dans les paramètres de maille de cette phase. On peut donc en conclure qu'il ne s'agit probablement pas de martensite. Cette hypothèse est renforcée, par le fait que les températures de début et de fin de transformation martensitique, M_s et M_f , sont relativement basses. Pour rappel, elles sont situées autour de 100/110°C et -80°C, respectivement. Ainsi, la transformation de l'austénite en martensite n'ayant pas lieu, la présence d'austénite résiduelle en grande quantité

indique que, bien que la vitesse de refroidissement soit suffisamment importante, la température atteinte après atomisation n'est pas suffisamment basse pour initier la transformation martensitique.

Pour la répétabilité des mesures, deux mesures ATG et ATD ont été effectuées. A chaque mesure correspond un échantillon de poudre différent. Le cycle thermique appliqué à chaque échantillon de poudre consistait en 2 chauffes successives à 10°C/min jusqu'à 1450°C, sous flux dynamique d'argon, suivi d'un refroidissement lent à 10°C/min pour les deux cycles 1 et 2. La mesure ATG indique une perte de masse de 0,3 mg environ lors de la première chauffe entre 1000 et 1200 °C, comme signalé en **FIGURE II. 10**. Ce phénomène peut être associé à l'évaporation de l'azote bien qu'une mesure de sa teneur antérieure et *post*-cycle thermique permettrait de s'en assurer. Elle correspond à une diminution de 0,11 wt.% en azote soit la quasi-totalité de sa teneur mesurée dans la poudre par ERASTEEL. Or, cette perte de masse n'est plus constatée lors du 2^{ème} cycle, ce qui renforce l'hypothèse de l'évaporation de la totalité de l'azote pour expliquer cette perte de masse.

Les mesures ATD, disponibles en **FIGURE II. 11**, montrent un premier pic exothermique lors de la chauffe vers 700 °C, et ce uniquement pour les premiers cycles de chaque mesure. Ce pic correspond à un retour à l'équilibre et au détensionnement de la poudre qui a été contrainte lors du refroidissement violent des particules atomisées au gaz. Le phénomène de détensionnement se traduit, entre autre, par la transformation de l'austénite résiduelle en ferrite et en carbures [14]. Grgac et al. [15] associent le pic endothermique situé aux alentours des 900°C à la transformation à la chauffe de la ferrite en austénite correspondant au point A_{c3} . Lors du second cycle de chauffe, un autre pic endothermique apparaît à des températures inférieures avoisinant les 700 °C. Il s'agit de la température du point A_{c1} qui est caché au 1^{er} cycle par le pic exothermique. Au-delà de cette plage de température et jusqu'à la fusion de la poudre, les accidents thermiques traduisent certainement des changements de phases avec formation de différents carbures.

Des indentations en micro-dureté Vickers ont été menées dans plusieurs particules brutes d'atomisation avec une charge de 25g pendant 10s. Nous obtenons une dureté moyenne de 569 HV_{0,025} à ± 28 HV (1859 MPa de résistance mécanique avec les lois établies au **Chapitre 1**).

Ces mesures de dureté concluent l'étape de caractérisation de la poudre qui est jugée satisfaisante pour l'opération de fusion à venir.

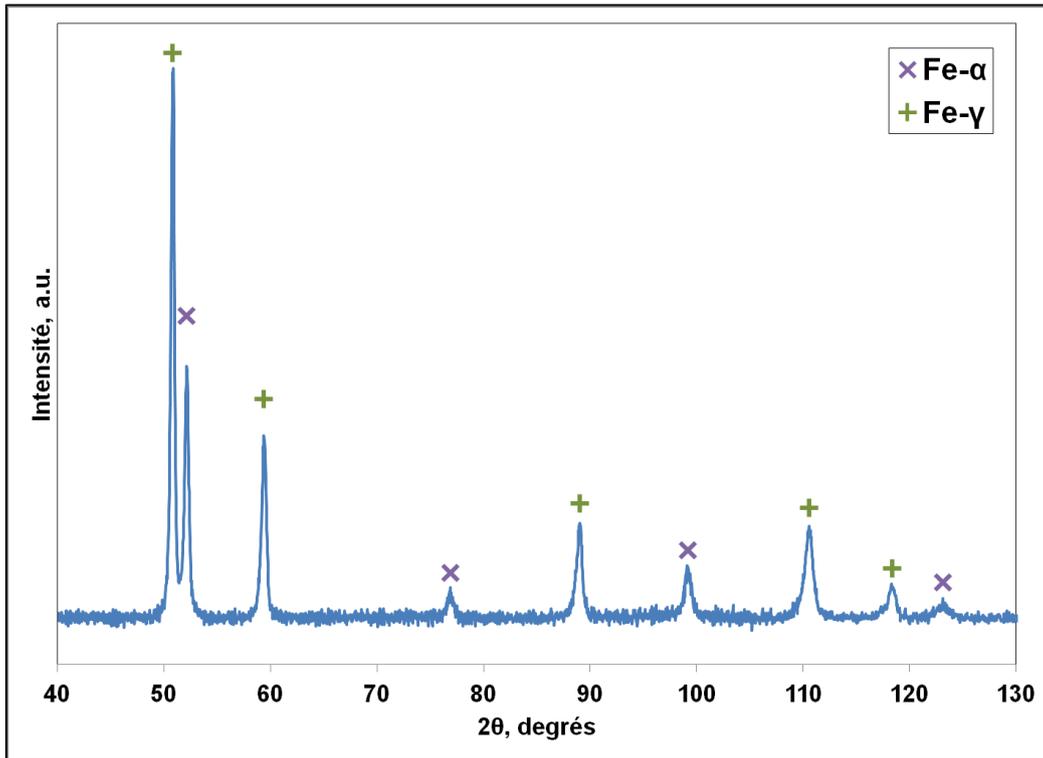


Figure II. 9 - Spectre DRX d'un échantillon de poudre X15TN brute d'élaboration.

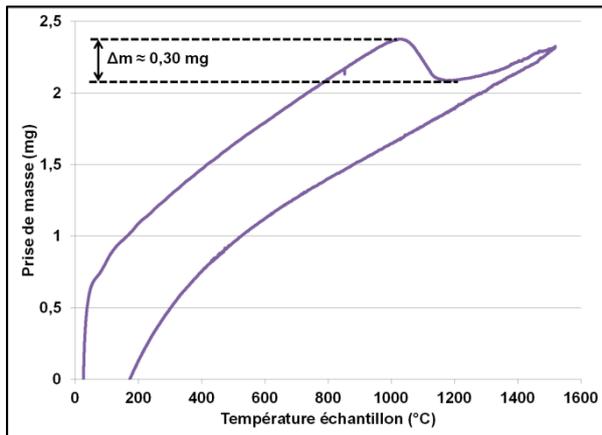


Figure II. 10 - Mesure ATG lors du premier cycle de chauffe de la mesure 1.

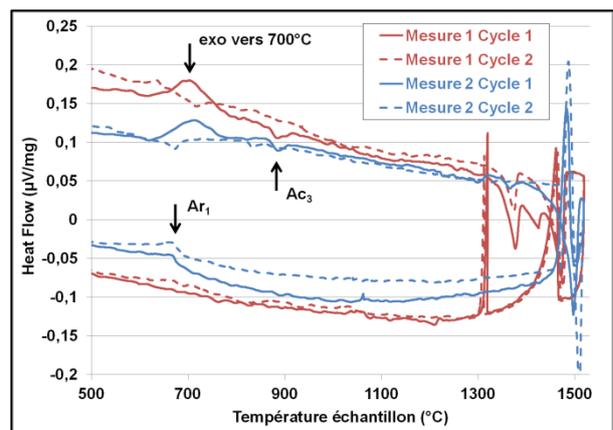


Figure II. 11 - Mesures ATD des cycles 1 et 2.

D. Synthèse

A partir de l'alliage sélectionné au **Chapitre 1**, des lingots de même composition ont été transformés en poudre via le procédé d'atomisation au gaz. En terme de composition chimique, cette étape a induit une diminution sensible de la concentration en azote, certainement au moment de la fusion du lingot. Les autres éléments de la nuance n'ont en revanche pas été affectés.

Concernant la granulométrie, la poudre produite par ERASTEEL présente des valeurs de d_{v50} et d_{v90} légèrement plus hautes que celles spécifiées par le cahier des charges. Néanmoins, la machine SLM devrait pouvoir accepter cette dérive dimensionnelle. La distribution bimodale de cette granulométrie rend l'essai de coulabilité par Hall Flowmeter inopérant. Cependant, l'analyse des

particules indique des valeurs correctes d'indices de Carr et d'Hausner, ainsi qu'une excellente sphéricité, ce qui sous-tend à croire au bon étalement de la poudre lors de la mise en couche.

Vis-à-vis de l'analyse métallurgique, les conditions de refroidissement des particules brutes d'atomisation génèrent une microstructure biphasée de type austéno-ferritique, dont la haute dureté reste encore à expliquer. De plus, la teneur en azote se révèle difficile à maîtriser lors d'une opération de fusion durant l'atomisation. Cette teneur sera donc à surveiller post-fabrication SLM, au vu des nombreuses refusions subies par la matière.

Suite au contrôle de la poudre, les 15 kg restant sont utilisés pour la recherche optimale des paramètres opératoires de cet acier.

III. Recherche paramétrique

De fait, la fabrication de pièces en SLM implique une interaction laser/matière. Aussi, chaque couple machine/poudre sera unique et demandera des adaptations si l'une des deux est modifiée. Dans le cas présent, l'alliage étudié n'étant pas encore au catalogue des matériaux maîtrisés par les technologies de fabrication additive, toute une démarche a été mise en place afin de trouver au plus vite les paramètres optimaux de fabrication.

Cette procédure démarre par la construction de l'élément de base : le cordon. Peu à peu, de nouveaux éléments sont introduits : le taux de recouvrement pour la construction de draps, les stratégies d'empilement des cordons et des couches pour la construction de voiles et de cubes respectivement, jusqu'à définir l'ensemble des paramètres opératoires permettant la production de pièces saines, sans porosité ni microfissure. Cette recherche paramétrique s'articule autour de 4 figures de construction présentées en **TABLE II. 7**.

A noter que cette étude a été orientée avec un souci d'économie de poudre et de temps. Ceci implique une recherche paramétrique non exhaustive, se cantonnant à un choix de paramètres permettant une production saine et stable. Pour illustrer cette économie de matière et de temps, une étude complète aboutirait à la production de 1080 constructions 3D comprenant 4 puissances, 6 vitesses, 3 ΔZ_{piston} , 5 taux de recouvrement et 3 stratégies d'empilement des couches. La méthode présentée dans cette thèse permet de réduire ce nombre à 54 cubes afin d'obtenir une porosité minimale.

On rappelle ici les différents éléments qui resteront immuables au fil de l'étude paramétrique : diamètre du spot laser égal à 70 μm , surface rectifiée du plateau de fabrication, plateau de composition chimique identique à la poudre et maintenu à 40°C, atmosphère de travail constituée d'azote avec un taux d'oxygène inférieur à 1,5 wt.%.

Table II. 7 - Produits de construction de l'étude paramétrique.

Mono-cordon (1D)	Drap (2D)	Mur (2D)	Cube (3D)
			

A. Etude des monocordons 1D

Le premier élément indivisible de la fabrication SLM est le cordon. Il est au cœur de la construction et sa stabilité conditionne totalement la qualité des pièces produites, il a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses recherches dans ce sens [16], [17] et [18]. Cette partie de l'étude a donc consisté à étudier l'aspect morphologique des cordons à partir d'une hauteur de couche fixée. Afin de définir le domaine de stabilité des monocordons, les éléments suivants ont été ajustés :

- Puissance du faisceau laser (P) : de 50 à 195 W par pas de 50 W,
- Vitesse de balayage du faisceau (V) : de 200 à 1200 mm/s par pas de 200 mm/s,
- Incrément de descente du piston ou hauteur de couche (ΔZ_{piston}) : de 0 à 120 μm par pas de 40 μm .

Les deux premiers paramètres, puissance et vitesse, caractérisent l'énergie linéique apportée par le faisceau laser à la matière à fusionner. Ils sont souvent regroupés sous différentes formes afin d'établir des critères représentatifs de l'évolution des différentes données du cordon (dimensions et géométries). On retrouve ainsi l'énergie linéique, E_l , définie par l'**Eq. II. 4** et l'énergie volumique, E_{vol} , définie par l'**Eq. II. 5** où ϕ_l correspond au diamètre du spot laser et ΔZ_{poudre} la hauteur de poudre à fusionner (égale à ΔZ_{piston} pour la 1^{ère} couche uniquement). La **FIGURE II. 12** regroupe les différentes énergies étudiées en fonction de la puissance, de la vitesse de balayage du faisceau laser et de l'épaisseur du lit de poudre.

$$E_l = \frac{P}{V} = [J. mm^{-1}] \quad \text{Eq. II. 4}$$

$$E_{vol} = \frac{P}{\phi_l \cdot V \cdot \Delta Z_{\text{poudre}}} = \frac{E_l}{\phi_l \cdot \Delta Z_{\text{poudre}}} = [J. mm^{-3}] \quad \text{Eq. II. 5}$$

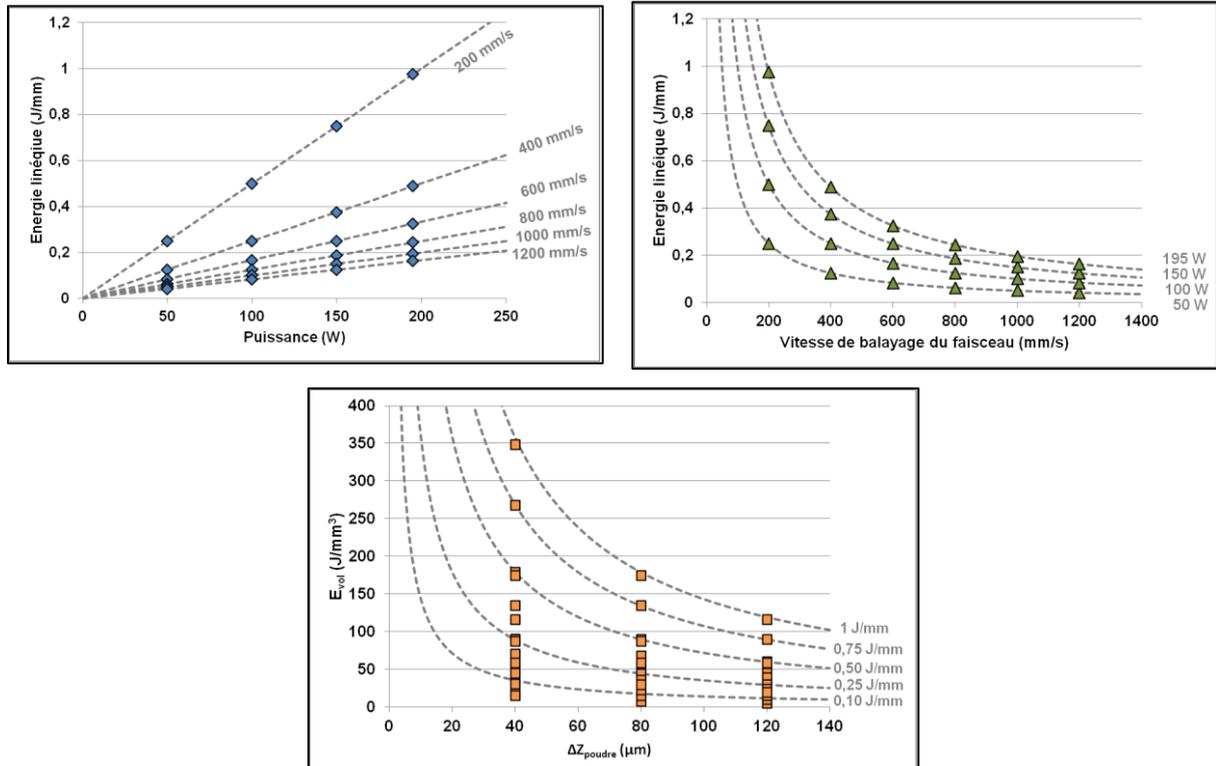


Figure II. 12 - Evolution de l'énergie linéique en fonction de la puissance et de la vitesse de balayage du faisceau laser (en haut) et évolution de l'énergie volumique en fonction la hauteur de poudre à laser (en bas), i.e. valeur de l'incrément du piston pour la première couche.

Concernant la hauteur du lit de poudre déposée sur le substrat, plusieurs valeurs ont été considérées avec de surcroît une valeur nulle (fusion du substrat massif sans poudre). Habituellement, la machine EOS sur laquelle ont été menés ces essais, travaille avec un incrément de descente du piston de fabrication de 40 µm. Cependant, T. Vilaro a mis en évidence dans ses travaux de thèse [19] la différence entre l'incrément de descente du piston (paramètre machine), et la hauteur de poudre effectivement fusionnée en production. Basé sur l'hypothèse de retrait unidirectionnel à la solidification du cordon, ce modèle a par la suite été repris et complété par P. Vinson [20] dans le cas d'un retrait bidirectionnel et anisotrope, plus proche de la réalité. Cependant, le modèle unidirectionnel, bien plus simple, permet de suffisamment bien comprendre l'évolution de la hauteur de poudre à laser en cours de fabrication.

En effet, lors de la dépose de la première couche sur le substrat, la hauteur de poudre est égale à l'incrément de descente du piston. Cependant, une fois le cordon fondu et solidifié, ce dernier présente une hauteur inférieure à celle du lit de poudre étant donné que le cordon est supposé dense, contrairement au lit de poudre. En présumant que le retrait est unidirectionnel, la dépose d'une seconde couche conduit à fusionner une hauteur de poudre égale à l'incrément de descente du piston plus le retrait de consolidation du cordon de la construction précédente. T. Vilaro montre ainsi que la hauteur de poudre effective à fusionner à la $i^{ème}$ couche vaut :

$$\Delta Z_{poudre,i} = \Delta Z_{piston} \cdot \sum_{j=1}^{j=i} P_{lp}^{j-1} \begin{cases} \text{avec } i \geq 1 \\ \text{et } i \in \mathbb{N} \end{cases} \quad \text{Eq. II. 6}$$

où $\Delta Z_{poudre,i}$ correspond à la hauteur de poudre à fusionner de la couche i , ΔZ_{piston} représente l'incrément de descente du piston et P_{lp} la porosité du lit de poudre. Le terme somme correspond

donc à la somme des puissances successives de la porosité du lit de poudre. Il peut donc être réécrit plus simplement comme à l'équation **Eq. II. 7**. Or, étant donné que la porosité du lit de poudre est comprise entre 0 et 1, le terme à la puissance i tend vers la valeur nulle pour i suffisamment grand.

$$\Delta Z_{poudre,i} = \Delta Z_{piston} \cdot \frac{1 - P_{lp}^i}{1 - P_{lp}} \quad \text{Eq. II. 7}$$

De ce constat, la hauteur de poudre lasée tend vers une valeur constante (régime permanent dit stable) :

$$\Delta Z_{poudre,i=\infty} = \Delta Z_{piston} \cdot \frac{1}{1 - P_{lp}} \quad \text{Eq. II. 8}$$

Ainsi, dans le cadre de cette étude, avec un incrément de descente du piston de 40 μm , une porosité du lit de poudre entre 40 et 50 %, cf. **II.C.1.**, la hauteur de poudre à laser en régime permanent sera comprise entre 67 et 80 μm . De plus, il est possible d'apprécier le nombre minimum de couche nécessaire pour atteindre ce régime. Si l'on considère qu'à partir de n % de cette hauteur, le régime permanent est atteint, le nombre minimum de couche pour atteindre ce régime stable se définit alors comme suit :

$$i_{n\%} \geq \frac{\ln(1 - n)}{\ln(P_{lp})} \quad \text{Eq. II. 9}$$

Les relations **Eq. II. 8** et **Eq. II. 9** impliquent que plus la qualité du lit de poudre est altérée (avec par exemple P_{lp} élevé), plus sa densité relative est faible, et plus un grand nombre de couche sera nécessaire pour atteindre un régime stable dont la hauteur de poudre à laser sera plus importante par rapport à l'incrément de descente du piston. Or, une hauteur de poudre importante peut entraîner des instabilités lors de la formation du cordon. Pour ces différentes raisons, il est important de contrôler le comportement à la fusion d'un milieu granulaire dont la hauteur de poudre est bien supérieure à l'incrément de descente du piston, soit ici 80 μm . Une hauteur de poudre plus importante a également été testée à 120 μm avec l'idée éventuelle de produire des constructions avec un incrément de descente du piston supérieure à 40 μm dans le but de gagner en productivité.

La qualité du cordon se définit de manière qualitative en fonction de son apparence en surface, de la profondeur de la zone refondue (sur coupe transverse) et de la forme du bain liquide générée lors du passage du faisceau laser. Ainsi, la morphologie apparente du cordon peut revêtir différents aspects. La **FIGURE II. 13** regroupe l'ensemble des cas rencontrés dans cette étude. On dénombre ainsi les cordons stables de type A (ou 1) qui correspondent à des cordons de bonne qualité morphologique, que l'on peut apparenter à une portion de cylindre rectiligne, continu et uniforme en hauteur [21]. La localisation de ces cordons stables dans une cartographie P-V, et donc par rapport à une fenêtre d'énergie linéique, est déterminante pour la stabilité de la construction. Une augmentation de cette énergie linéique élève la température du bain liquide, diminue sa viscosité et la tension de surface du bain fondu (γ_{lv}). Les effets de convection de Marangoni s'accroissent, aplatisant ainsi fortement la surface du bain liquide (accroissement de la largeur du cordon s'accompagnant d'une forte augmentation de sa profondeur). Les cordons deviennent alors non rectilignes et irréguliers en hauteur. Ces phénomènes, illustrés par le type V (ou 0) sur la **FIGURE II. 13**, ont également été observés dans d'autres travaux sur des matériaux et machines différentes [17], [19]. Ces paramètres sont donc à éviter d'autant plus qu'elles correspondent à de fortes énergies linéiques, de faibles vitesses de balayage et donc de faible vitesse de construction, limitant ainsi la rentabilité économique du procédé.

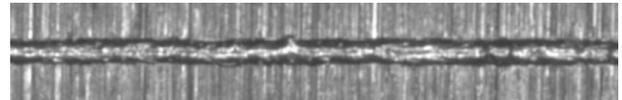
A l'inverse, la diminution de cette énergie linéique, par élévation de la vitesse de balayage ou par diminution de la puissance, entraîne d'autres instabilités mise en équation par Plateau-Rayleigh au 19^{ème} siècle pour des jets liquides (théories que l'on retrouve également lors de la fragmentation du métal liquide durant l'atomisation). La combinaison des forces capillaires s'exerçant à la surface du jet et de la gravité engendre des perturbations sous forme d'oscillations conduisant à une réduction périodique de la section du jet liquide (ou dans le cas présent du cordon liquide). Si ce pincement est suffisamment important, les tensions de surface peuvent alors induire la fragmentation du cordon afin d'en minimiser l'énergie. Cet effet, présenté et repris dans de nombreux travaux [22], [23], [24], [17], [16], [19] et [20], est connu sous le nom de « *balling* ». Les photographies de la **FIGURE II. 14**, réalisées par Rutland et Jameson [25] sur des jets d'eau sont très proches de ce qui est observé lors du lasage à faible énergie linéique de monocordons sur lit de poudre de forte épaisseur. Les cordons de types B, C et D (ou 2, 3 et 4 respectivement) de la **FIGURE II. 13** renvoient aux différentes instabilités du cordon rencontrées lors de l'étude paramétrique. Enfin, dans les cas extrêmes, l'apport énergétique E_l n'est pas suffisant pour permettre une accroche du cordon sur le plateau et aucune construction n'est alors possible (cas E ou 5).

Continu non uniforme et non rectiligne (V, 0)



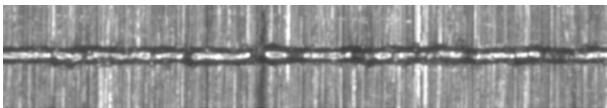
P 195 W - V 200 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 40 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,975 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 348,2 \text{ J/mm}^3$

Continu uniforme et rectiligne (A, 1)



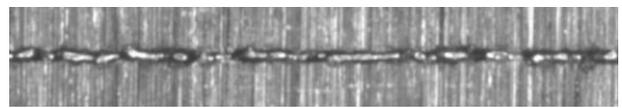
P 195 W - V 400 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 40 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,487 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 173,9 \text{ J/mm}^3$

Continu avec pincement (B, 2)



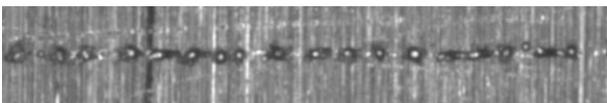
P 195 W - V 1000 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 120 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,195 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 23,2 \text{ J/mm}^3$

Discontinu (C, 3)



P 150 W - V 1200 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 120 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,125 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 14,9 \text{ J/mm}^3$

Effet balling (D, 4)



P 50 W - V 600 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 80 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,083 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 14,8 \text{ J/mm}^3$

Pas d'accroche (E, 5)



P 50 W - V 1200 mm/s - $\Delta Z_{\text{piston}} 120 \mu\text{m}$
 $E_l = 0,042 \text{ J/mm}$ et $E_{\text{vol}} = 5,0 \text{ J/mm}^3$

Figure II. 13 - Différentes morphologies ou typologies d'un cordon en SLM prises à différents grossissements.

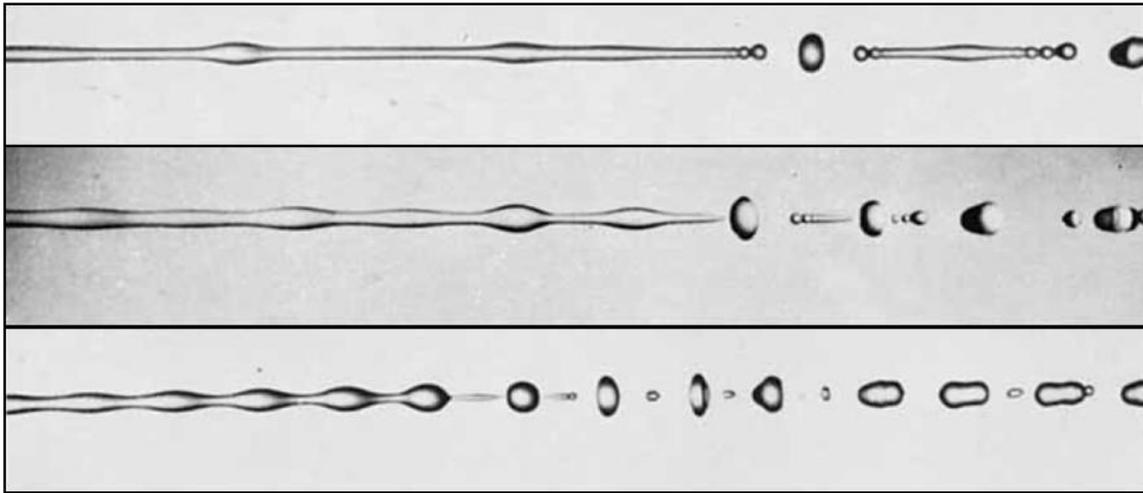


Figure II. 14 - Perturbations d'un jet d'eau à différentes longueurs d'onde [25].

L'ensemble des cordons a donc été observé en vue de dessus par microscopie optique. De prime abord, et sans aucune analyse de la morphologie, il n'a été constaté aucune fissure ni zone brûlée sur l'ensemble des triplets (P , V et ΔZ_{poudre}). Ces deux aspects constituent une source d'information importante pour la qualité des cordons lasés puisqu'ils témoignent soit d'une trop grande vitesse de refroidissement, soit d'un apport énergétique trop important qui peut engendrer différentes perturbations lors de la construction.

Concernant la stabilité des cordons, les énergies linéiques inférieures à 0,2 J/mm se sont révélées insuffisantes pour produire un cordon stable. Comme le montrent les résultats regroupés en **FIGURE II. 15**, ces cordons présentent au mieux de faibles pincements de leur section et au pire, n'autorisent pas une accroche sur le substrat. Pour des énergies linéiques supérieures à 0,2 J/mm, les cordons produits sont, dans l'ensemble, continus. Cependant, une énergie linéique trop importante peut induire un aplatissement et une instabilité des cordons. C'est du moins ce qui a été observé pour une partie des énergies linéiques supérieures à 0,5 J/mm.

La hauteur de poudre lasée influence également cette stabilité. En effet, l'interprétation de l'évolution des morphologies en fonction de ΔZ_{poudre} (graphique du bas de la **FIGURE II. 15**) indique qu'une augmentation de la hauteur de poudre induit dans l'ensemble une augmentation de l'instabilité des cordons. Cette tendance n'est pas toujours confirmée par l'expérience. Cette divergence peut s'expliquer, en partie, par la difficulté de produire un lit de poudre de bonne qualité pour la première mise en couche. En effet, lors de cet étalement, les particules ont un comportement très différent par rapport aux mises en couches successives du reste de la construction. Trois paramètres peuvent modifier l'homogénéité du lit de poudre : (i) des variations de distance racleur/plateau, notamment pour des plateaux de fabrication de grandes dimensions, (ii) la moins bonne compressibilité du premier lit de poudre, contrairement aux autres lits de poudre de plus grande épaisseur, qui facilite l'entraînement de grosses particules par le racleur venant alors creuser des sillons dans la couche de poudre, et enfin (iii) un mauvais accrochage des particules sur le substrat qui rend délicate la mise en couche. De plus, les conditions d'absorption du lit de poudre au rayonnement laser sont différentes. Le lit de poudre, de par ses multiples réflexions, présente une interaction en volume et absorbera plus le faisceau laser que le substrat qui est dense, brut d'usinage et non sablé comme c'est le cas ici.

En raison de ces variations, difficiles à maîtriser d'un essai à l'autre, et de la nature qualitative des analyses morphologiques, les critères de sélection des cordons seront un peu plus permissifs et se cantonneront à exclure les cordons non continus.

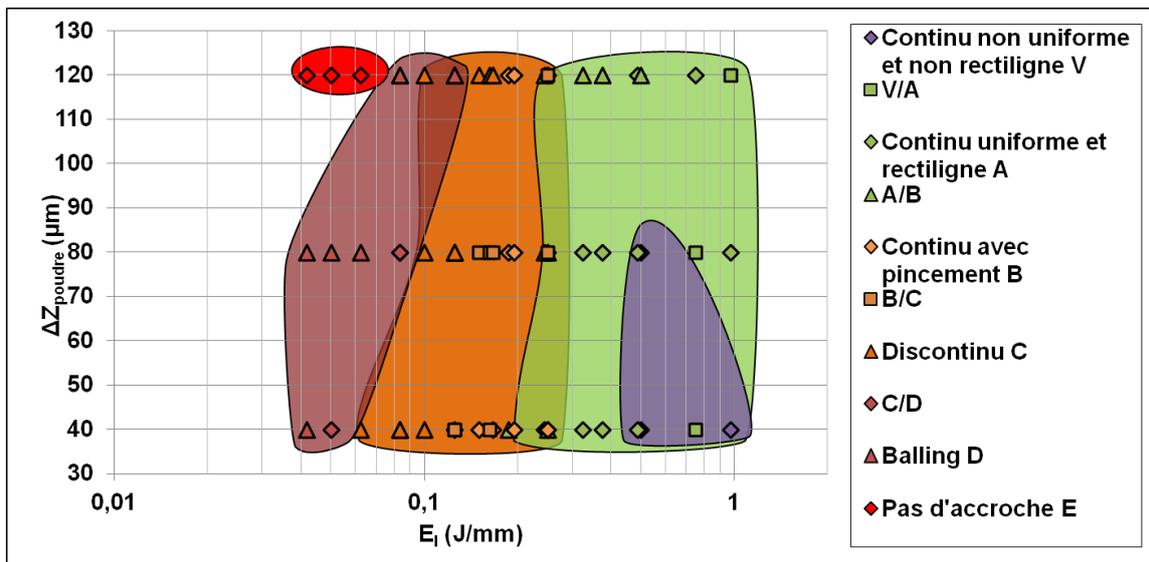
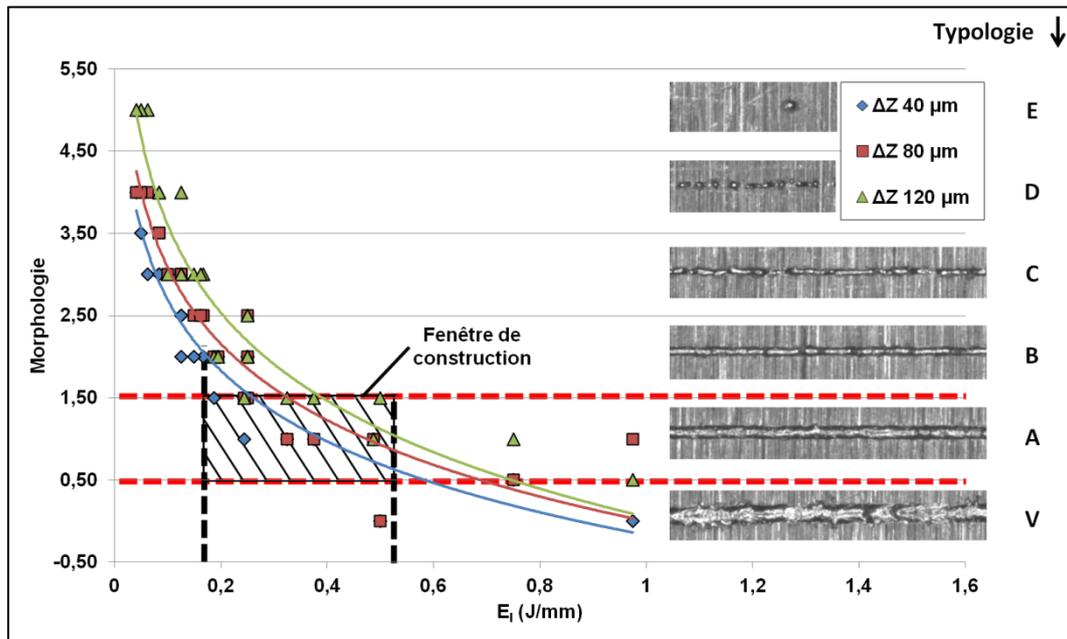


Figure II. 15 - Stabilité morphologique des cordons en fonction de leur énergie linéique et de ΔZ_{poudre} (égal à ΔZ_{piston} pour la 1^{ère} couche).

En complément de ces observations, le critère de qualité des constructions peut être renforcé par l'analyse des sections transverses des cordons. En effet, les caractéristiques du bain fondu dans sa section transverse donnent d'importantes indications sur la stabilité de construction. On s'intéresse ici à son aspect général, **FIGURE II. 17**, et à ses dimensions : largeur e_{app} , hauteur H_{bain} et profondeur de pénétration ou de dilution H_{zr} (**FIGURE II. 16**).

Très simplement, les cordons les moins stables, ne présentant pas d'accroche (absence de dilution, $H_{zr} = 0$) ou possédant un angle de contact important ($\theta > 90^\circ$) avec le substrat, seront exclus (**FIGURE II. 17**). Les premiers pour des raisons évidentes d'absence de construction, les seconds en raison de l'effet « balling » décrit plus haut. Ces derniers cordons, présentant un faible ancrage dans la couche inférieure, préalablement consolidée, seront susceptibles d'être emportés par le système d'étalement lors de la mise en couche, provoquant une dégradation catastrophique du lit de poudre et pouvant induire jusqu'à l'arrêt de la production. Ces deux aspects de section de bain fondu

correspondent généralement à de trop faibles énergies linéiques. La forme de la zone refondue, quand elle existe, est alors associée à une portion de disque faiblement ancrée *i.e.* diluée.

L'augmentation de cet apport énergétique améliore l'ancrage du cordon dans la couche inférieure préalablement consolidée. Il permet une refusion partielle du cordon précédent, assurant la continuité de la matière et une homogénéisation de la composition chimique du bain. Le brassage du liquide par l'effet Marangoni permet également de faire remonter d'éventuels pores qui auraient été piégés dans la ou les couches précédentes. Les formes des zones refondues associées vont de la calotte circulaire (zone I de la **FIGURE II. 18**) à une forme parabolique plutôt qu'elliptique (zone II de la **FIGURE II. 18**). Ce changement d'aspect du bain liquide est piloté par les mouvements de convection de Marangoni. Ce phénomène génère des mouvements de liquide centripètes ou centrifuges en fonction du signe du gradient de tension de surface liquide/vapeur ($d\gamma_w/dT$).

Enfin, pour les énergies linéiques les plus importantes, un phénomène de vaporisation apparaît (zone III de la **FIGURE II. 18**). L'apport énergétique est suffisamment important pour vaporiser un volume de matière au centre du faisceau. Ce gaz repousse alors le liquide contre les parois du bain, créant ainsi un espace permettant une meilleure pénétration du rayonnement laser en l'absence de matière plus absorbante que sa phase vapeur métallique. Bien que sa puissance nominale soit toutefois diminuée à travers cette poche de gaz, mais beaucoup moins qu'à travers le liquide, le rayonnement laser peut atteindre des profondeurs très importantes. Ce phénomène est connu sous le nom de « *key-hole* ». La section du bain prend alors une forme de clou avec un évasement à l'interface cordon/zone refondue et une pointe constituée d'une colonne de diamètre légèrement supérieur au diamètre du spot laser. Bien que ce phénomène apporte un excellent brassage du liquide, il peut être observé de la porosité de gaz occlus au fond du bain après sa solidification. Il s'agit de poches de gaz induites par l'évaporation du liquide. De plus, P. Vinson a montré dans ses travaux de thèse [20], que ces fortes énergies linéiques augmentent les phénomènes de projection de grosses particules liquides. En effet, de telles conditions induisent une rapide expansion du gaz contenu dans le lit de poudre après son piégeage au sein du bain fondu. Lors de cette explosion, des portions de matière liquide sont projetées hors du bain et se redéposent sous la forme de grosses billes sur le lit de poudre ou la couche qui vient d'être consolidée et ce sans préférence directionnelle. Ces nouvelles particules sont généralement de taille beaucoup plus importante (100 à 200 μm) que la taille moyenne de la poudre. Elles modifient donc localement les conditions de lasage, introduisant ainsi des instabilités supplémentaires.

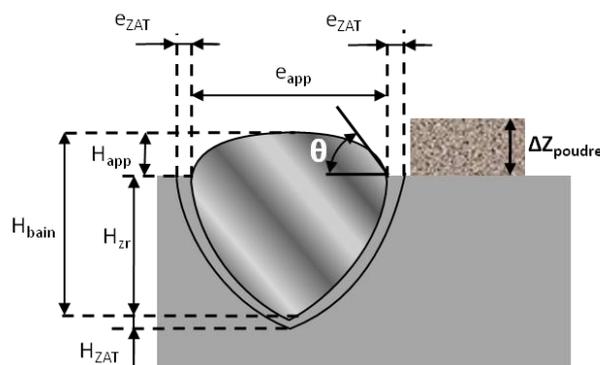


Figure II. 16 - Coupe transverse d'un bain fondu réalisé par SLM.

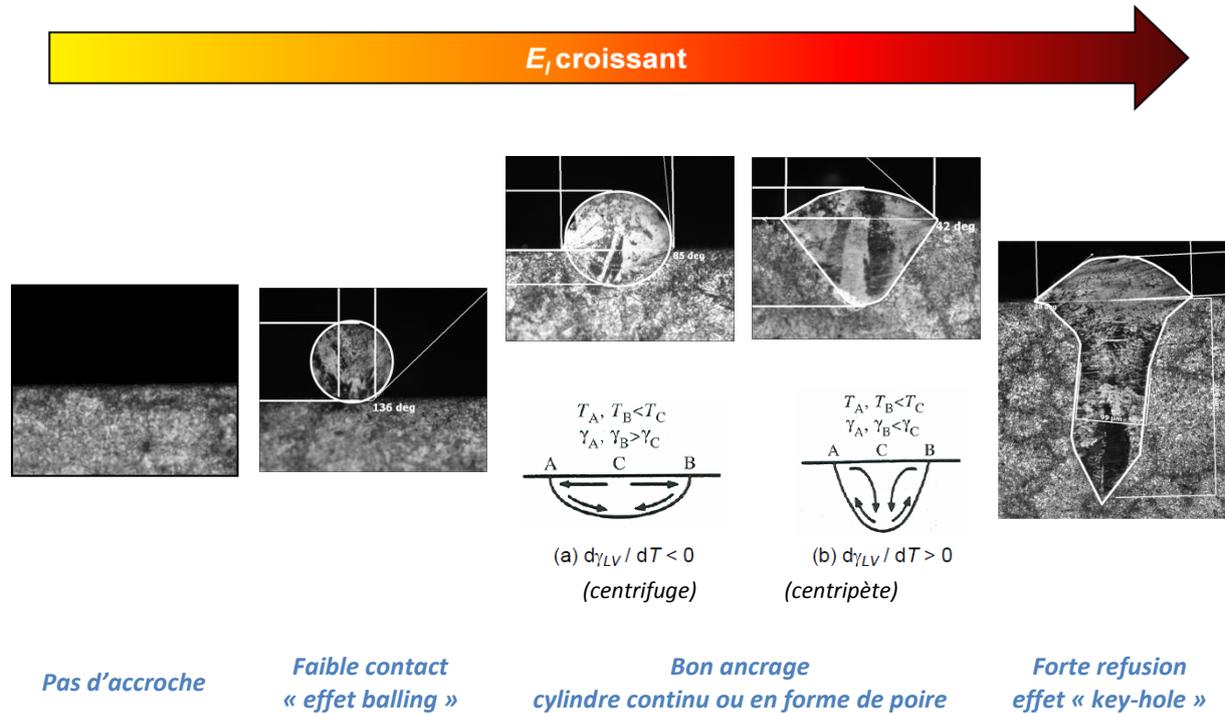


Figure II. 17 - Différents aspects du bain de fusion rencontrés lors des essais de lasage (évolution de la forme du bain en fonction de l'énergie linéique et de la convection de Marangoni [26]).

A l'inverse de l'analyse morphologique à la surface supérieure des cordons, ces différentes formes de bain fondu sont quantifiables. Elles peuvent être analysées par ses dimensions et les différents critères et rapports d'élanement qui lui sont associés.

On s'intéresse dans un premier temps aux dimensions du bain et paramètres qui en découlent :

$$r_{e_{cordon}} = \frac{H_{app}}{e_{app}} \quad \text{Eq. II. 10}$$

$$r_{e_{zr}} = \frac{H_{zr}}{e_{app}} \quad \text{Eq. II. 11}$$

$$r_{e_{bain}} = \frac{H_{bain}}{e_{app}} = r_{e_{cordon}} + r_{e_{zr}} \quad \text{Eq. II. 12}$$

$$Dil_{(H)} = \frac{H_{zr}}{H_{bain}} = \frac{r_{e_{zr}}}{r_{e_{bain}}} \quad \text{Eq. II. 13}$$

Les différentes dimensions utilisées ici sont mesurées sur deux coupes transverses du cordon, permettant ainsi l'observation de 2 sections pour un même cordon. Les échantillons sont polis, attaqués au MARBLE durant 5s environ, puis observés en microscopie optique. Bien que nous ayons accès à 2 sections par cordon, espacées d'environ 5 mm, il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'informations ponctuelles. Cela implique que pour des conditions de lasage instables, ces données peuvent varier fortement d'une section à l'autre, ce qui est particulièrement le cas pour le « balling ». A noter que les largeurs apparentes e_{app} et hauteurs apparentes H_{app} ont été obtenues différemment, aux moyens de profilomètres sans contact. Deux appareils ont principalement été utilisés, l'ALICONA, qui est un profilomètre à point focal disponible à l'ENISE, et le profilomètre

optique, Altisurf 500 (ALTIMET), du Centre des Matériaux. Quel que soit l'équipement utilisé, le principe est identique et consiste à accéder à une représentation numérique du cordon à partir de laquelle un certain nombre de mesures peut être effectué. Le protocole a consisté à tracer une succession de profils, en essayant de couvrir au mieux l'ensemble du cordon. Un profil moyen est alors édité, qui permet d'en déduire, entre autres, la largeur apparente et la hauteur apparente moyenne du cordon.

Comme pour d'autres auteurs [17], [18], [19], [20] et [27], l'analyse des résultats permet de constater que la largeur du cordon évolue en fonction de l'énergie linéique comme illustré à la **FIGURE II. 18**. Plus l'apport énergétique augmente, et plus le cordon est large. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une énergie linéique plus grande induit une température de bain plus importante. Il est alors possible de fondre une plus grande quantité de matière par conduction. De plus, une température plus importante induit une baisse de la viscosité et des tensions de surface (γ_{lv}) du liquide. Le cordon aura alors d'autant plus tendance à s'étaler et donc à présenter des largeurs apparentes importantes.

Il existe plusieurs modèles (phénoménologiques ou tirés de l'interaction laser/matière) qui tentent de prédire l'évolution de e_{app} en fonction de l'énergie linéique. Quelques uns seront décrits ci-après :

$$e_{app} = k \cdot E_l + \phi_l \text{ pour } E_l > 0 \quad \text{Eq. II. 14, [20]}$$

$$e_{app} = a \cdot E_l^b \quad \text{Eq. II. 15, [20]}$$

$$e_{app} = \phi_{int} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{E_l}{E_l^{min}} \right)} \quad \text{Eq. II. 16, [28]}$$

où ϕ_l représente le diamètre du spot laser, et dont ici la valeur est de 70 μm , (k , a , b) sont des constantes, ϕ_{int} définit un diamètre d'interaction du faisceau laser dans le lit de poudre ($\phi_{int} > \phi_l$) et où E_l^{min} correspond à l'énergie minimale pour former une section circulaire sans zone refondue.

Le modèle décrit par l'équation **Eq. II. 14** n'est pas représentatif de la réalité puisqu'il suggère qu'un cordon de largeur ϕ_l peut être formé avec une énergie linéique nulle. Très simplement, il permet néanmoins de mettre en évidence la relation entre la largeur d'un cordon et la taille du spot laser. A l'aide des données expérimentales et de la méthode des moindres carrés, on établit :

$$e_{app} = 166,40 \cdot E_l + 70 \text{ pour } E_l > 0 \quad \text{Eq. II. 17}$$

Le modèle décrit par l'équation **Eq. II. 15**, intègre cette énergie linéique nulle. Si le faisceau laser ne délivre aucune puissance, alors aucun cordon ne se forme. Toutefois, il suffit qu'une énergie linéique existe, même infime, pour que la matière soit fondue et qu'un cordon soit construit. Cette représentation n'est donc, elle non plus, pas valable pour les très faibles énergies linéiques. La recherche des paramètres de l'équation **Eq. II. 15** par la même méthode que précédemment nous donne :

$$e_{app} = 227,57 \cdot E_l^{0,5285} \quad \text{Eq. II. 18}$$

Récemment, Liliana MONIZ [28] propose une autre relation **Eq. II. 16** issue du SLA (stéréolithographie) et basée sur la loi de Beer-Lambert. Plus physique, la largeur e_{app} devient nulle pour $E_l = E_l^{min}$. De plus, le diamètre d'interaction ϕ_{int} qui intervient dans l'équation décrit en partie l'interaction du faisceau laser avec le lit de poudre. En effet, le rayonnement laser collimaté est diffusé par le lit de poudre via des phénomènes de multi-réflexion le rendant alors diffus. La zone d'interaction devient donc bien plus importante que le diamètre du point focal. On a alors $\phi_{int} > \phi_l$. La représentation des données en 3 zones (I, II et III), comme illustrée en **FIGURE II. 18** sur le graphique de droite, permet de relier l'évolution de e_{app} avec la forme de la zone refondue. A l'aide des données expérimentales et de la méthode des moindres carrés, on établit pour chaque zone morphologique du bain une même relation avec cependant des constantes différentes :

$$\begin{array}{l} \text{Zone I} \\ \text{(Calotte/Ellipse)} \\ E_l^{min} \leq E_l \leq 0,1 \text{ J/mm} \end{array} \quad e_{app} = 81,91 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{E_l}{0,031} \right)} \quad \text{Eq. II. 19}$$

$$\begin{array}{l} \text{Zone II} \\ \text{(Arc de parabole/Triangle)} \\ 0,1 \leq E_l \leq 0,5 \text{ J/mm} \end{array} \quad e_{app} = 140,0 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{E_l}{0,067} \right)} \quad \text{Eq. II. 20}$$

$$\begin{array}{l} \text{Zone III} \\ \text{(« key-hole »)} \\ 0,5 \text{ J/mm} \leq E_l \end{array} \quad e_{app} = 273,20 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{E_l}{0,295} \right)} \quad \text{Eq. II. 21}$$

Bien que plus lourd, ce modèle permet de mieux tenir compte de la physique de l'interaction laser/matière.

En revanche, les différentes hauteurs de poudre lasées ne semblent pas apporter de modifications notoires dans la largeur du cordon qui est beaucoup plus sensible aux variations de puissance et de vitesse de balayage du faisceau laser.

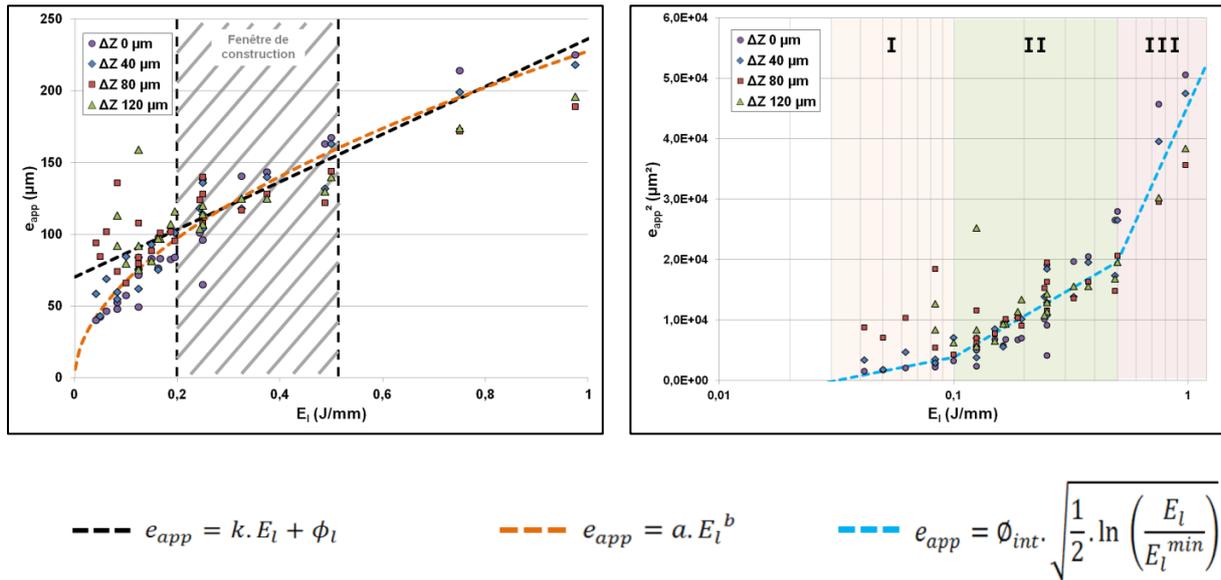


Figure II. 18 - Largeurs apparentes des monocordons en fonction de l'énergie linéique fournie pour différentes hauteurs du lit de poudre : utilisation de différents modèles pour la prédiction de e_{app} .

Concernant les autres caractéristiques du bain fondu, H_{app} , H_{zr} et H_{bain} , toutes n'évoluent pas de la même façon avec l'énergie linéique.

Comme illustré à la **FIGURE II. 19** en haut à gauche, H_{app} est relativement peu élevé pour des faibles énergies linéiques, sauf localement où il peut prendre des valeurs importantes avec le phénomène de « balling ». L'augmentation de l'apport énergétique, stabilisant le cordon, conduit à des hauteurs plus importantes, proches des 50% de la hauteur de poudre, ΔZ_{poudre} . Enfin, pour de fortes puissances et de faibles vitesses de balayage, H_{app} diminue à nouveau en raison de la diminution de la viscosité et de la tension de surface du liquide qui tendent à étaler le cordon.

En revanche, pour la hauteur de la zone refondue, les résultats sont quelque peu différents. D'une tendance d'évolution linéaire avec E_l , H_{zr} semble être peu affecté par la hauteur de poudre. Cependant, une différence est notable en l'absence de celle-ci : la profondeur de pénétration est plus importante dans un substrat massif que dans ce même substrat surmonté d'un lit de poudre, et ce, pour des énergies linéiques identiques. Cette observation reste logique puisque l'on ne prend en compte ici que la partie refondue du substrat. Une partie de l'énergie délivrée par le faisceau laser ayant été absorbée pour fusionner la couche de poudre, il est normal que moins de matière du substrat soit fondue.

Toutefois, lorsque l'on s'intéresse à la hauteur du bain liquide (H_{bain}) en présence de poudre, on constate qu'elle s'approche de celle sans poudre, pour des valeurs de E_l similaires, et ce d'autant plus que la hauteur de poudre est importante, et peut éventuellement la dépasser dans le cas où $\Delta Z_{poudre} = 120 \mu m$.

Ces tendances influencent l'évolution du taux de dilution $Dil_{(H)}$ défini à l'**EQ. II. 13**. Ainsi, à l'inverse de la hauteur du cordon, le taux de dilution est plus important pour des hauteurs de poudre plus faibles. En effet, H_{app} dépendant fortement de ΔZ_{poudre} tandis que H_{zr} y est peu sensible, il est normal que le taux de dilution diminue avec l'augmentation de la hauteur de poudre. Aussi, les valeurs croissantes d'énergie linéique permettent d'accroître, pour un temps, ce taux de dilution jusqu'à atteindre une valeur max (pour $E_l \approx 0,8 J/mm$) à partir de laquelle $Dil_{(H)}$ reste constant, voire diminue à nouveau pour $\Delta Z_{poudre} = 120 \mu m$.

Les comportements de ces paramètres associés au bain (H_{app} , H_{zr} , H_{bain} et Dil) peuvent être reliés de la même façon aux évolutions de l'aire du bain liquide. Les illustrations de S_{zr} , S_{bain} et $Dil_{(S)}$ en fonction de E_l sont disponibles en ANNEXE VI.C à la FIGURE A.II. 8.

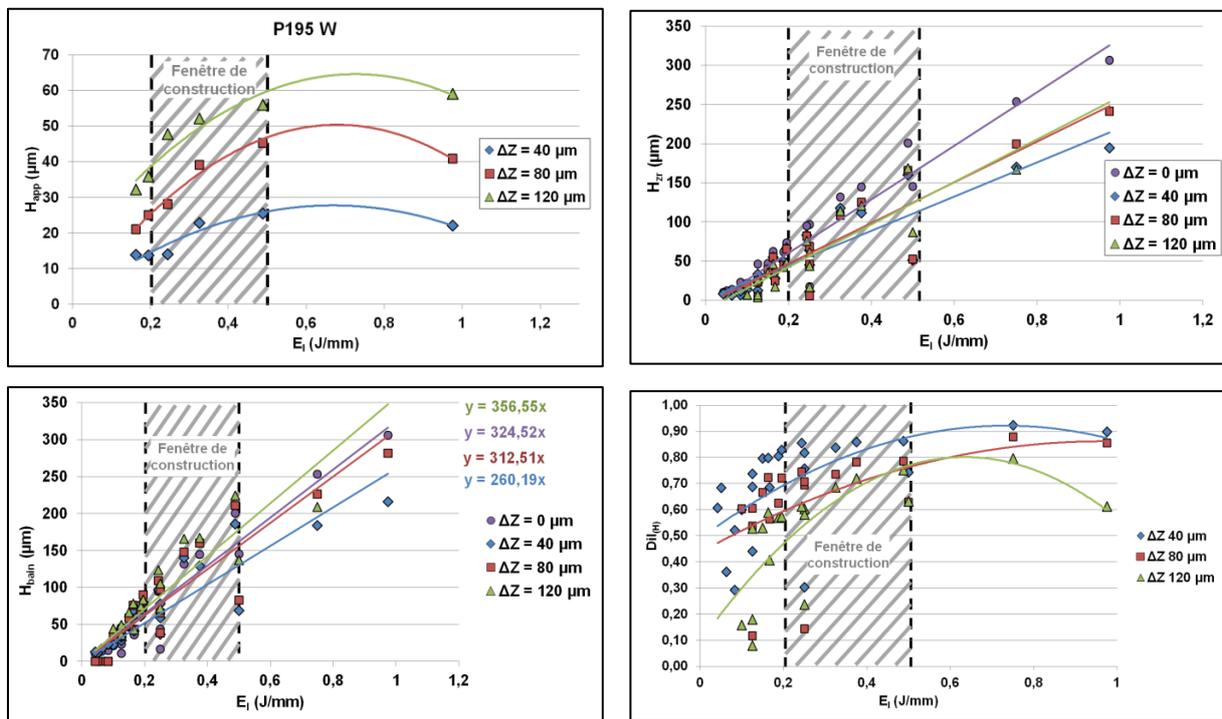


Figure II. 19 - Différentes dimensions du bain liquide : H_{app} pour 195 W, H_{zr} , $Dil_{(H)}$ et H_{bain} pour tous les couples (P ; V).

Les différents rapports d'élanement du cordon, de la zone refondue et du bain sont définis par ses dimensions. Ils sont regardés au travers du prisme de l'énergie volumique E_{vol} comme illustrés aux FIGURE II. 20 à FIGURE II. 22. Il apparaît que le rapport H_{app}/e_{app} est fortement dispersé pour les faibles énergies volumiques et tend vers un rapport de 1/10 aux fortes valeurs d'énergie volumique. Ce comportement illustre bien l'aplatissement des cordons pour ces domaines d'énergie volumique. Du fait de la diminution de la viscosité du bain avec son élévation en température, le lasage amène à de meilleures conditions de contact, entre la partie fondue du lit de poudre et le substrat, aux plus fortes énergies volumiques, comme illustré à la FIGURE II. 20. L'angle de contact diminue donc fortement jusqu'à la valeur de 30° au-delà de 200 J/mm³. A l'inverse, lorsque E_{vol} diminue, cet angle de contact augmente, ce qui implique des cordons plus hauts, moins stables, et pouvant être amenés à présenter des phénomènes de « balling » avec un rapport d'élanement de cordon plus important.

Les rapports d'élanement de la zone refondue et du bain liquide ont des allures très similaires. Ces rapports sont très faibles pour les manques de dilution, indiquant une zone refondue limitée par rapport à la largeur du cordon. Les cordons sont moins ancrés et conduisent à des constructions moins stables. Un bon rapport d'élanement pour la zone refondue et le bain est compris approximativement entre 0,6 et 1,2. Cependant, ce dernier augmente très vite avec un apport énergétique plus important, conduisant à l'apparition d'un bain en forme de clou à partir de 200 J/mm³ pour $\Delta Z = 40 \mu m$ (ou 100 J/mm³ pour $\Delta Z = 80 \mu m$ ou encore 40 J/mm³ pour $\Delta Z = 120 \mu m$). Ces bains sont globalement caractérisés par des rapports d'élanement supérieurs à 1,2. Leur évolution en fonction de l'énergie linéique ne sera pas discuter ici mais est disponible en ANNEXE VI.C à la FIGURE A.II. 9.

De même, le taux de dilution illustré à la **FIGURE II. 22** avec les graphiques du haut, d'abord faible pour des conditions de lasage instables, prend très rapidement des valeurs proches de 1 pour des énergies volumiques plus importantes ($E_{vol} \geq 200 \text{ J/mm}^3$), caractéristiques de bains en forme de clou. Généralement, on définit le taux de dilution entre 66% et 75% afin d'assurer un brassage adéquat sans introduire d'instabilité par manque ou par excès d'énergie. Un cordon considéré comme bon sera donc ancré au 2/3 ou au 3/4 de sa hauteur de bain dans la partie consolidée, impliquant une refusion de 2 à 3 couches. Ce nombre de couche refondue est illustré en **FIGURE II. 22** avec le graphique du bas par le rapport H_{zr}/H_{app} ou $r_{e_{zr}}/r_{e_{cordon}}$. Dans la fenêtre de construction de $0,2 < E_l < 0,5 \text{ J/mm}$, on constate qu'en moyenne 4 à 6 couches sont refondues pour une hauteur de poudre de $40 \mu\text{m}$, 2 à 4 couches sont refondues pour $80 \mu\text{m}$ de poudre et que 1 à 3 couches sont refondues pour une hauteur de poudre de $120 \mu\text{m}$.

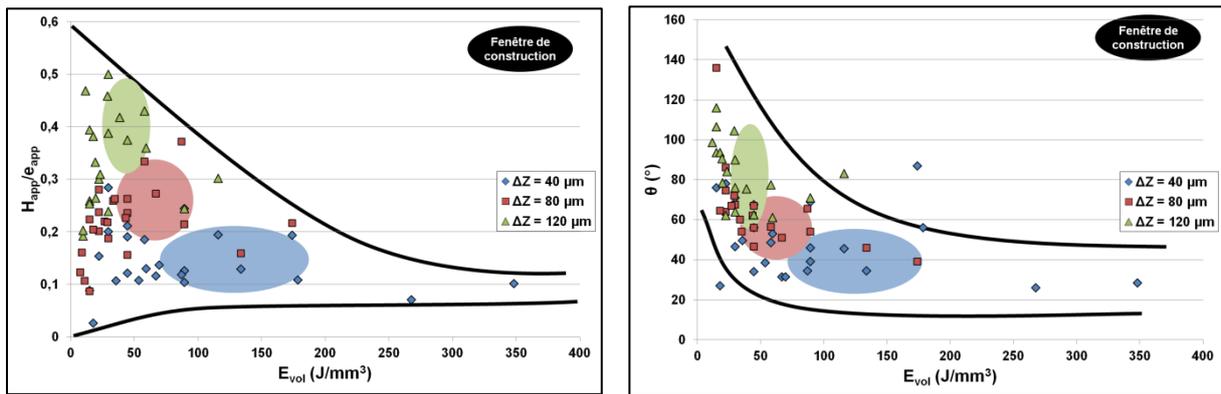


Figure II. 20 - Evolution de $r_{e_{cordon}}$ et de l'angle de contact θ en fonction de l'énergie volumique fournie.

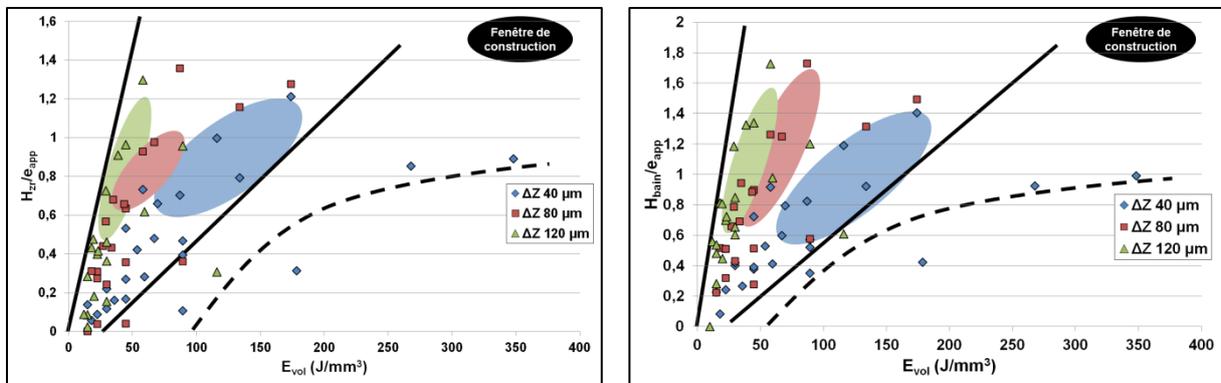


Figure II. 21 - Evolution de $r_{e_{zr}}$ et $r_{e_{bain}}$ en fonction de l'énergie volumique fournie.

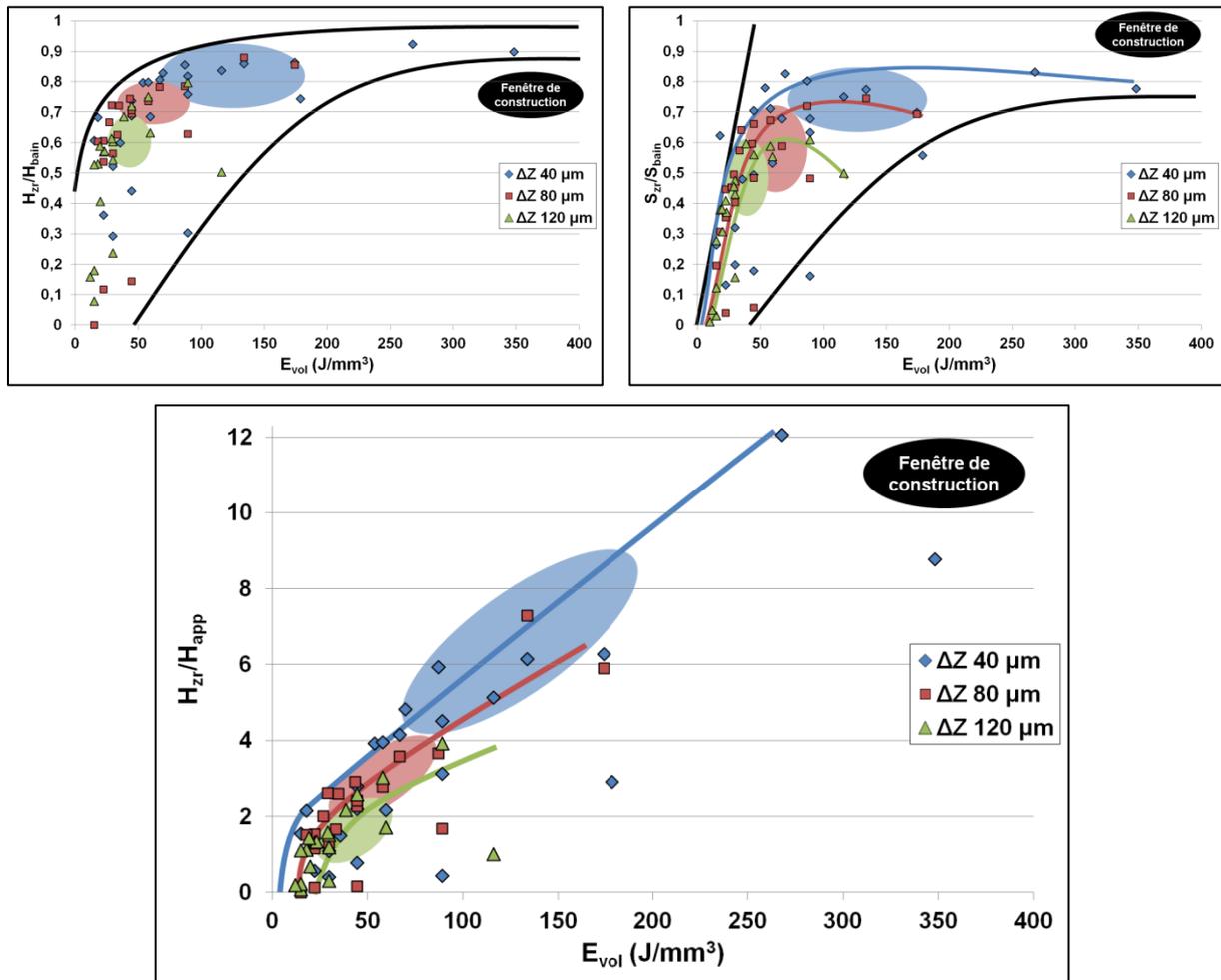


Figure II. 22 - Evolution des taux de dilution, $Dil_{(H)}$ et $Dil_{(S)}$, et du rapport $r_{e_{zr}}/r_{e_{cordon}}$, qui définit le nombre de couche refondue pour une couche consolidée, en fonction de l'énergie volumique fournie.

L'énergie apportée par le faisceau joue donc un rôle prépondérant sur la stabilité du bain, ses dimensions et ses formes. La morphologie de la zone refondue est certainement un des éléments importants de la stabilité du cordon. Comme illustré en **FIGURE II. 23** et **FIGURE II. 24**, la zone refondue prend la forme de « crêpe » pour les énergies linéiques les plus faibles, représentée géométriquement par une calotte circulaire (zone I de la **FIGURE II. 18** et **FIGURE II. 25**). L'analyse des profondeurs de pénétration des bains montre que l'ancrage du cordon augmente avec l'énergie linéique. La zone refondue prend alors une forme plus élancée qu'il est possible de représenter par une parabole puis une ellipse (zone II de la **FIGURE II. 18** et **FIGURE II. 25**). Enfin, les formes de clou provenant du phénomène de « key-hole » aux fortes énergies linéiques, peuvent être associées à des zones refondues dont la forme peut être approximée par un triangle élancé (zone III de la **FIGURE II. 18** et **FIGURE II. 25**).

La forme de la zone refondue peut être alors suivie par son aire en fonction de E_l , voire E_{vol} , et comparée avec celle des représentations géométriques des différentes configurations discutées ci-dessus. Il est ensuite possible de remonter à la stabilité du bain et du cordon.

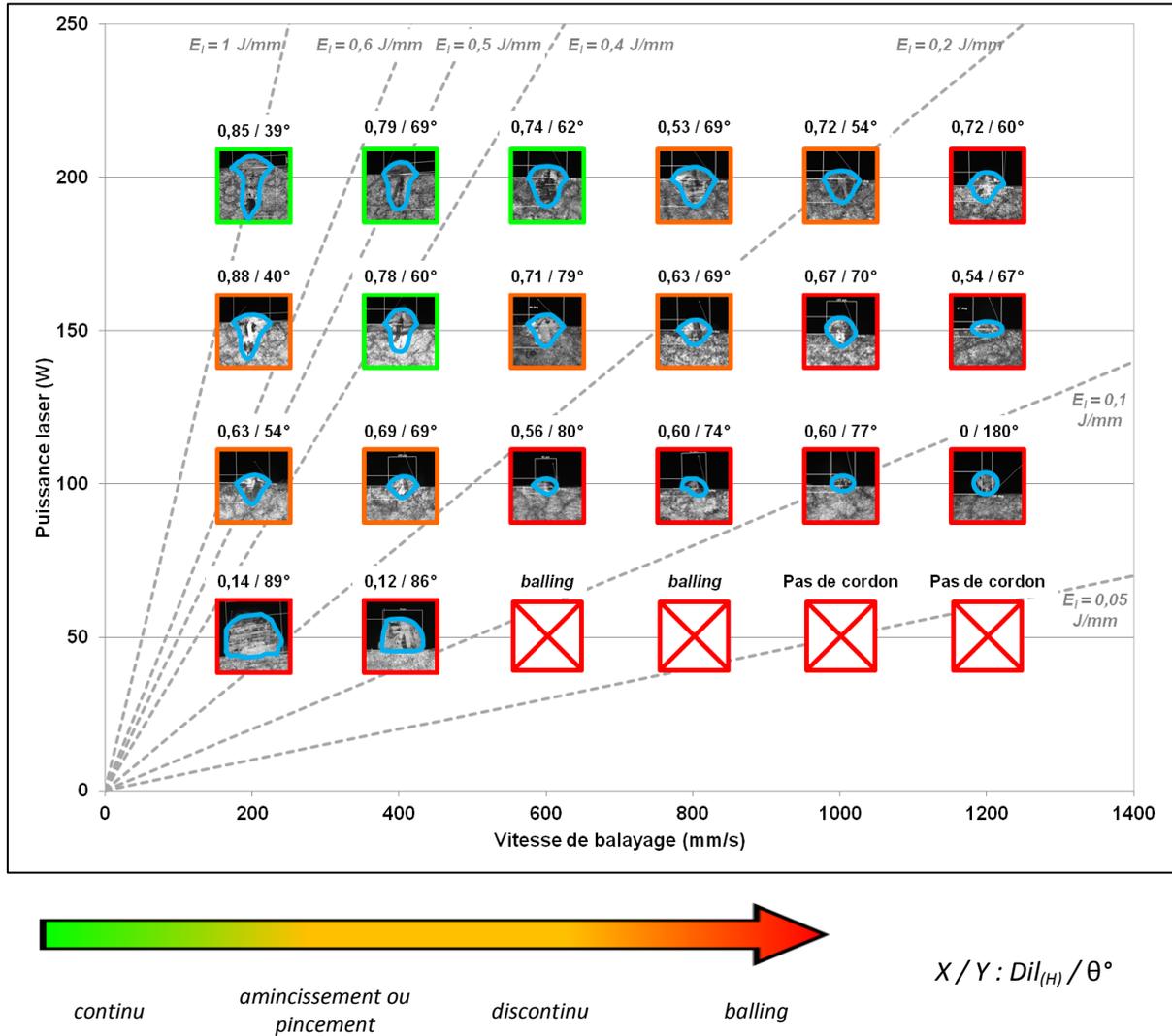


Figure II. 23 - Morphologie des bains liquides dans une cartographie (P ; V) avec une hauteur de poudre de 80 µm.

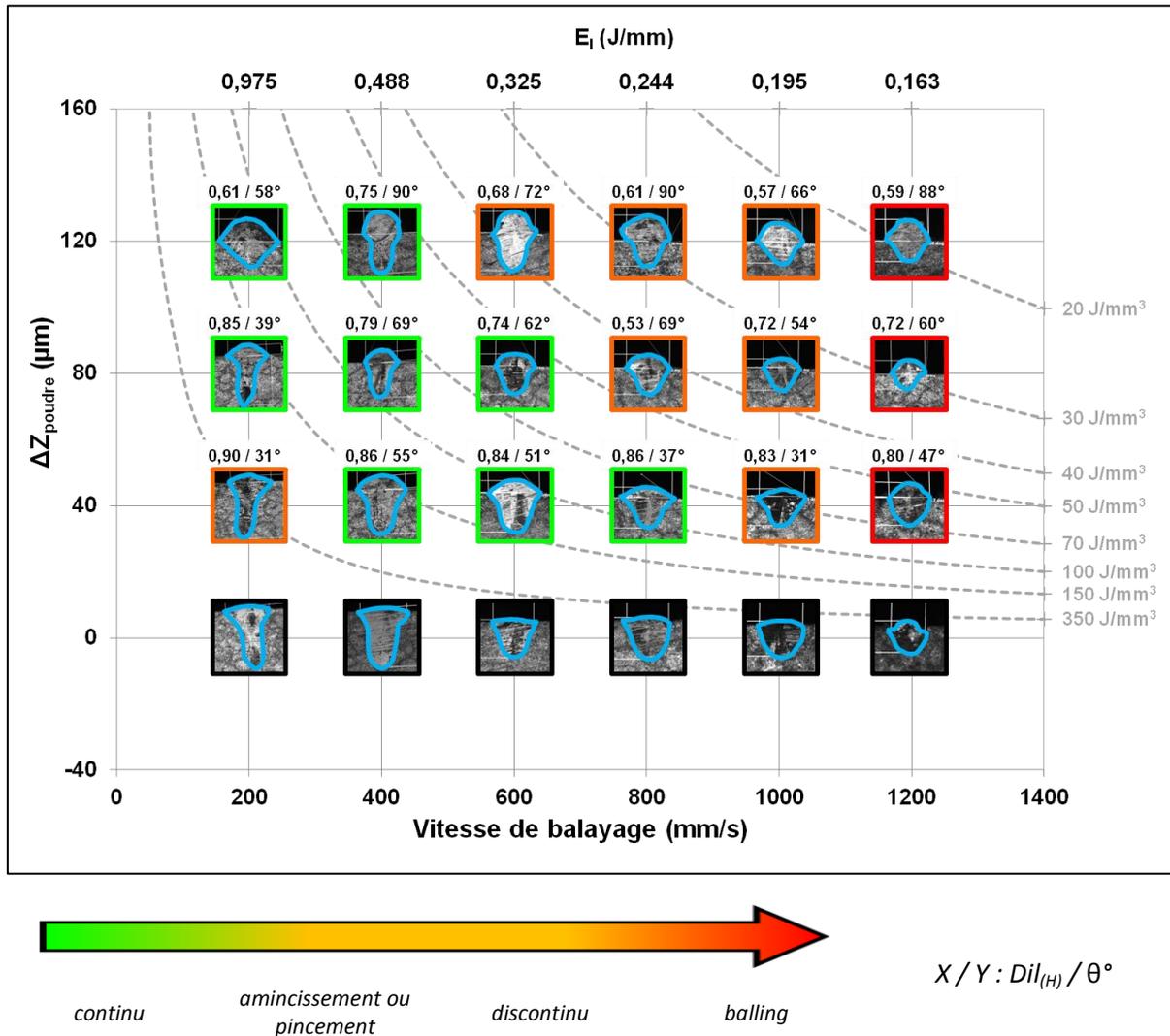


Figure II. 24 - Morphologie des bains liquides dans une cartographie (ΔZ ; V) avec une puissance de 195 W.

L'aire des zones refondues (S_{zr}) est mesurée directement sur les sections transverses des différents cordons. Elle est approchée par celle des différentes représentations géométriques, fonction du produit de la largeur par la hauteur des zones refondues. Seul le facteur multiplicatif associé au produit $H_{zr} \cdot e_{zr}$ change avec la représentation géométrique considérée. Il prend les valeurs de $2/3$, $\pi/4$, $1/2$ et $(3 \cdot r_{zr}^2 + 4)/6$ respectivement pour une géométrie en arc de parabole, en demi-ellipse, en triangle et en calotte circulaire. Les aires de la zone refondue se calculent alors comme indiqué à la **FIGURE II. 25**. Lorsqu'on compare ces facteurs multiplicatifs avec ceux issus des sections des zones refondues mesurées, en fonction du rapport d'élancement de la zone refondue comme indiqué à la **FIGURE II. 26**, quelques tendances peuvent être observées. D'une part, la grande majorité des zones refondues présentent des formes dont la section peut être encadrée par celle d'un triangle et d'un arc de parabole. D'autre part, les zones refondues, présentant un fort rapport d'élancement, se rapprochent de la forme d'un triangle. A l'inverse, pour les faibles rapports d'élancement où la zone refondue est peu profonde, cette dernière peut prendre diverses formes sans préférence marquée.

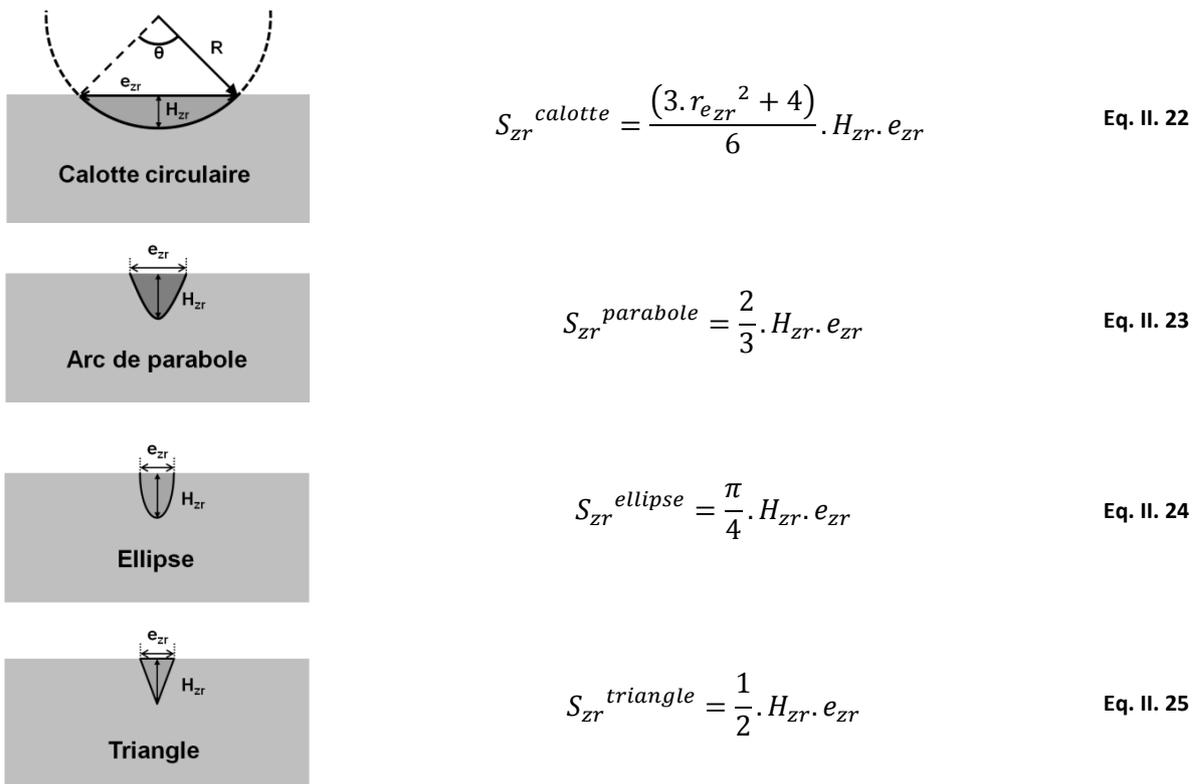


Figure II. 25 - Calcul des aires des différentes représentations géométriques de la zone refondue.

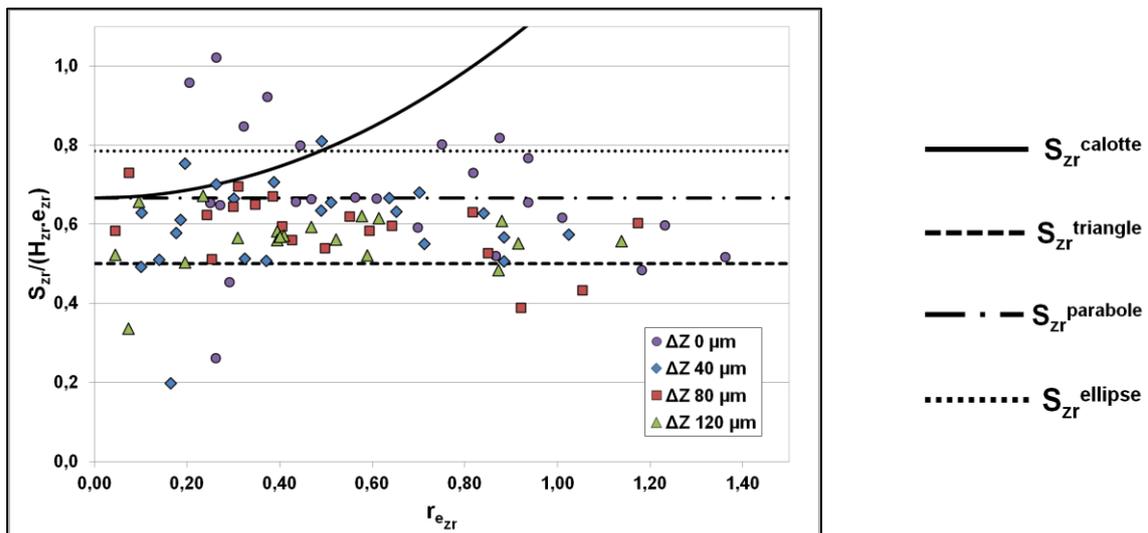


Figure II. 26 - Représentations des facteurs multiplicatifs issus des mesures des zones refondues par rapport à ceux issus des représentations géométriques pour les différentes hauteurs de poudre étudiées.

De ce constat, plusieurs illustrations des données ont été mises en place. La comparaison des sections refondues et de leurs représentations géométriques (calculées avec les dimensions du bain mesurées) en fonction de E_l sont disponibles en ANNEXE VI. C aux FIGURE A.II. 11 à FIGURE A.II. 14. De là, la représentation de la surface apparente du cordon par une calotte circulaire est additionnée à la section de la zone refondue obtenue par calcul à l'aide de ses dimensions en fonction de l'énergie linéique. Cela permet d'accéder à l'aire du bain liquide dans la totalité de sa coupe transverse

uniquement par calcul et de la suivre en fonction de E_l . Les **FIGURE II. 27** à **FIGURE II. 30**, illustrent donc la comparaison de l'aire du bain liquide mesurée par rapport à celle calculée des différentes représentations géométriques. Ces résultats montrent que pour des hauteurs de poudre nulles, le bain prend soit la forme d'une ellipse quand l'énergie linéique est faible, soit la forme d'un triangle à haute énergie linéique mais ne semble pas se rapprocher de celle d'une calotte. Ceci peut s'expliquer par le fait que le faisceau laser, ne subissant pas d'atténuation de par l'absence de particules de poudre et de confinement de gaz, conserve une densité de puissance plus importante en son centre. Moins diffus, le rayonnement laser donne alors naissance à des bains plus « effilés » *i.e.* moins étalés. Il serait par ailleurs fortement intéressant d'identifier les mouvements de convection dans le liquide avec une attaque chimique adaptée.

En présence d'un lit de poudre, les faibles énergies linéiques induisent une zone refondue en forme d'ellipse, d'arc de parabole, ou de calotte circulaire, puisque pour de petits bains, ces caractéristiques sont très similaires. Pour les énergies linéiques les plus élevées, la forme de la zone refondue tend plus vers celle d'un triangle. Il semblerait que ce changement d'aspect s'effectue autour de 0,5 J/mm quelque soit la puissance envisagée.

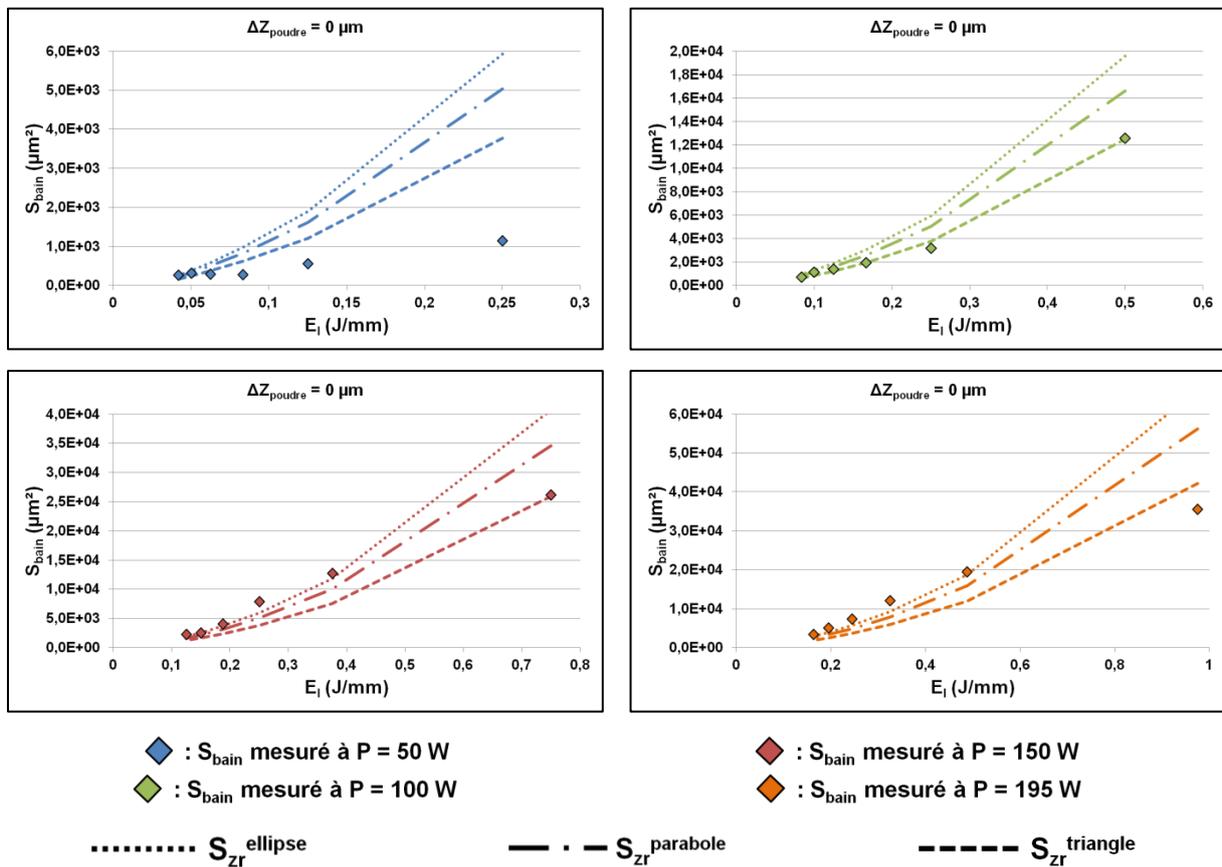


Figure II. 27 - Aire moyenne du bain mesurée et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions calculées (sans poudre).

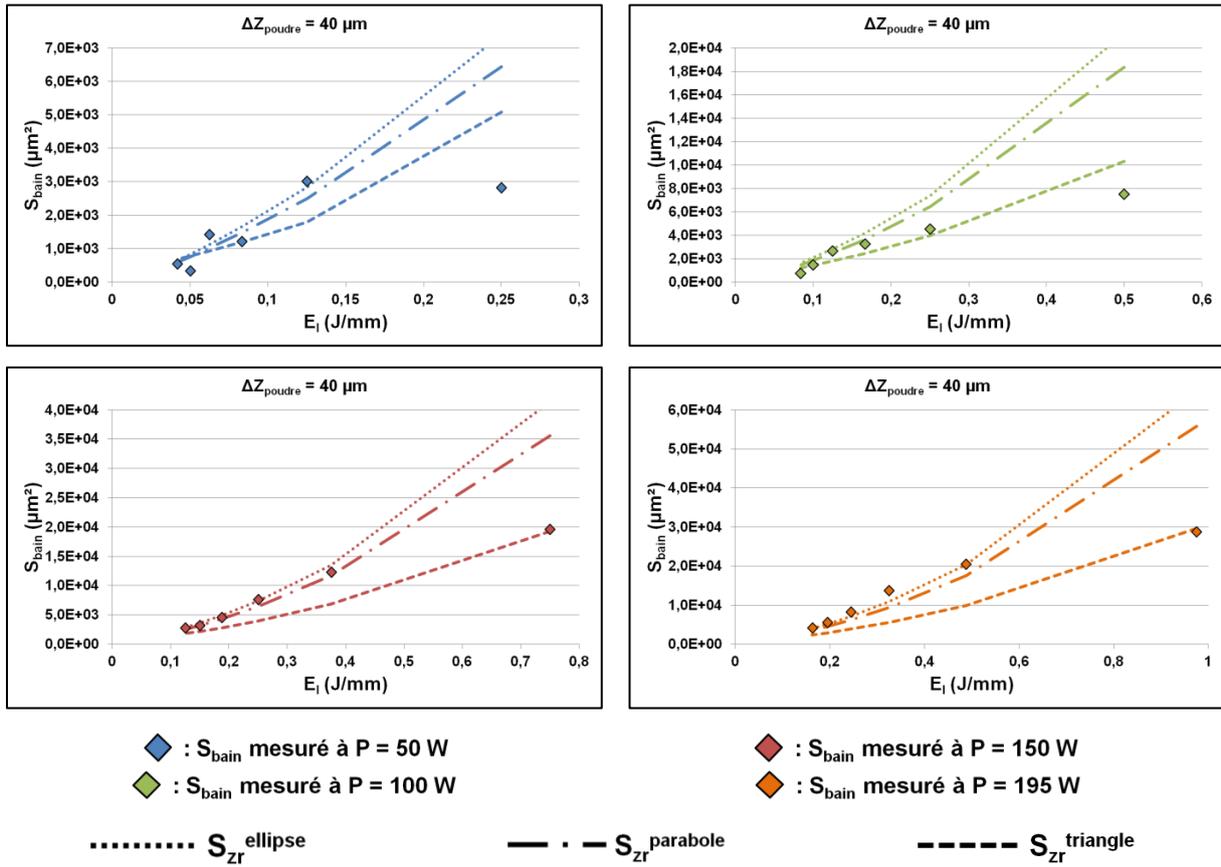


Figure II. 28 - Aire moyenne du bain mesurée et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions calculées (avec 40 μm de poudre).

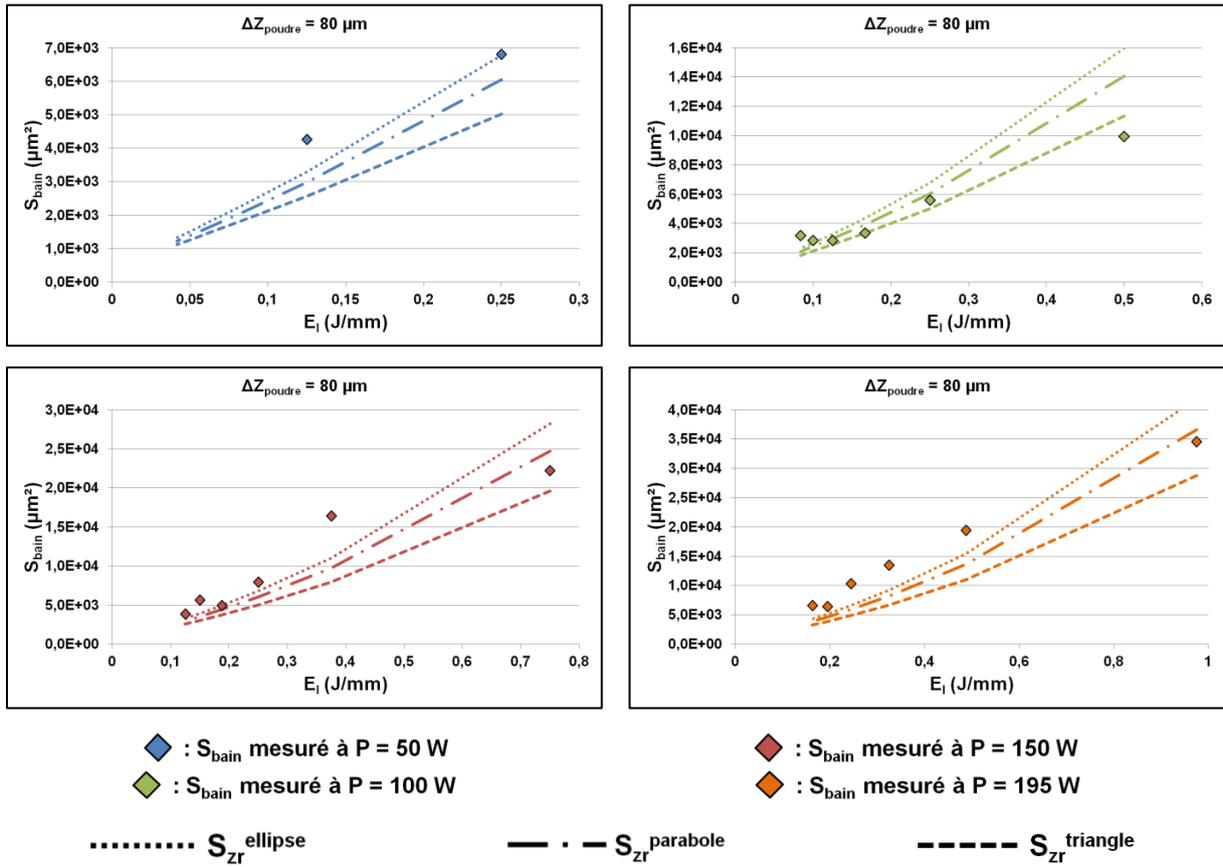


Figure II. 29 - Aire moyenne du bain mesurée et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions calculées (avec $80 \mu\text{m}$ de poudre).

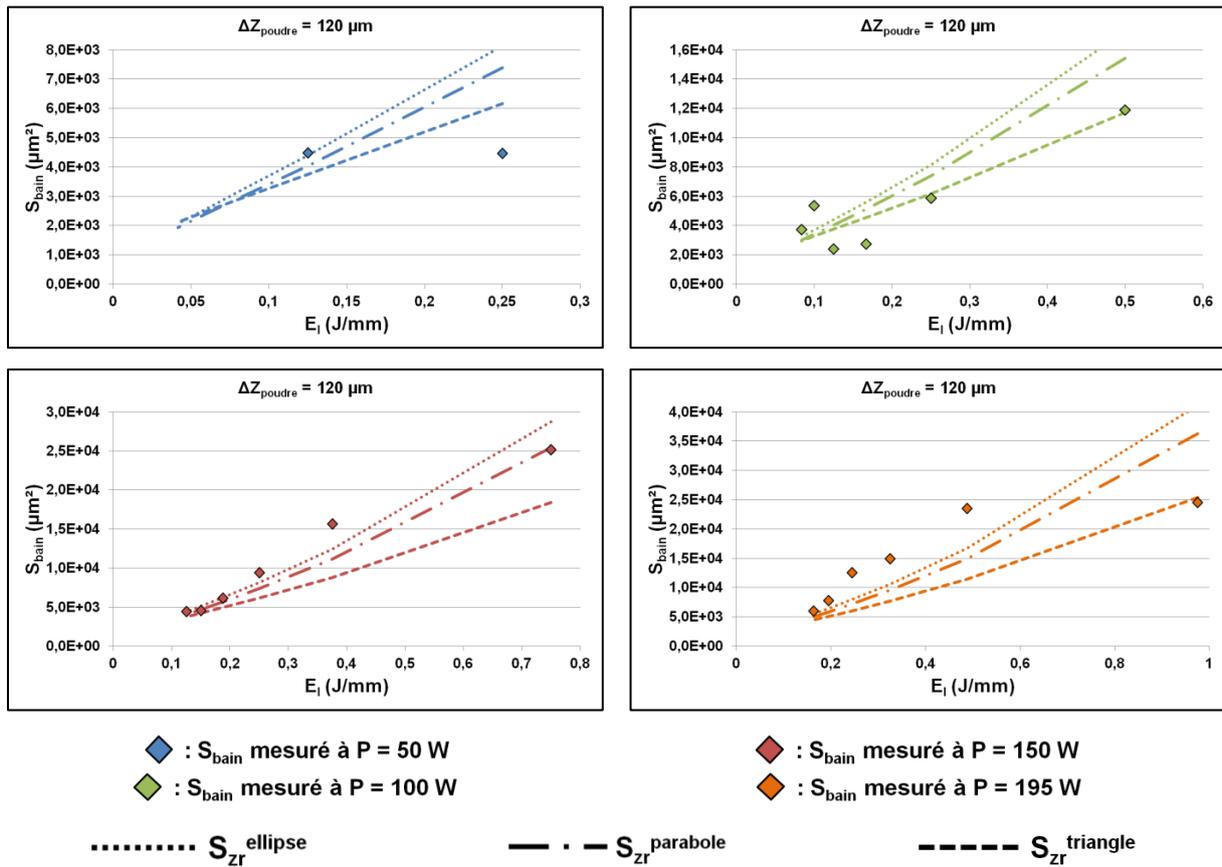


Figure II. 30 - Aire moyenne du bain mesurée et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions calculées (avec 120 μm de poudre).

A partir de la connaissance de la surface transverse de ces bains, il est possible de remonter, moyennant des hypothèses, jusqu'à la puissance réellement absorbée par la matière. Sa valeur minimale est égale à la puissance absorbée nécessaire pour porter un volume de bain infinitésimal à sa température de fusion, T_f . Sa valeur maximale se définit alors comme celle permettant d'amener le volume maximale du bain à sa température d'évaporation, T_{evap} , tout juste avant l'évaporation de la matière. La valeur réelle de la puissance absorbée est alors comprise entre les deux. L'avantage d'un tel calcul est que cela permet d'encadrer le coefficient d'absorption du rayonnement laser, facteur qu'il est toujours difficile de mesurer et ce, d'autant plus que le rayonnement traverse à la vitesse de la lumière un lit de poudre et est en partie absorbé par un massif (substrat). Aussi, les phénomènes d'absorption du lit de poudre, du substrat, du gaz piégé dans le lit et du bain liquide peuvent être alors estimés notamment par la connaissance de la surface transversale du bain liquide en fonction de E_i . La puissance absorbée se définit donc comme suit :

$$P_{\text{abs}} = A \cdot P_f \tag{Eq. II. 26}$$

où A définit le coefficient global d'absorption, P_f la puissance fournie par le faisceau laser et P_{abs} la puissance réellement absorbée par la matière (lit de poudre et/ou substrat).

Comme expliqué précédemment, cette puissance absorbée peut être encadrée en valeur basse par la puissance nécessaire pour porter un bain de section S_{bain}^{min} à T_l . Avec l'hypothèse d'un régime adiabatique (système fermé sans échange avec l'extérieur), il est alors possible d'écrire :

$$P_{abs_{min}} = A_{min} \cdot P_f = S_{bain}^{min} \cdot V \cdot \rho \cdot [c_{p_s} \cdot (T_l - T_{amb}) + \Delta H_f] \quad \text{Eq. II. 27}$$

où ρ est la masse volumique de l'alliage aussi bien pour le liquide que pour le solide, c_{p_s} la capacité calorifique massique du solide à pression constante, T_l le liquidus, T_{amb} la température ambiante et ΔH_f l'enthalpie massique de fusion.

Quant à la puissance réellement absorbée par le lit de poudre et le substrat juste avant le début de l'évaporation du bain de section S_{bain}^{max} , l'équation **Eq. II. 27** peut se réécrire comme suit, toujours dans l'hypothèse d'un régime adiabatique :

$$P_{abs_{max}} = A_{max} \cdot P_f = S_{bain}^{max} \cdot V \cdot \rho \cdot [c_{p_s} \cdot (T_l - T_{amb}) + \Delta H_f + c_{p_l} \cdot (T_{evap} - T_l)] \quad \text{Eq. II. 28}$$

où c_{p_l} est la capacité calorifique massique du liquide à pression constante et T_{evap} la température d'évaporation de l'alliage. Aussi, les valeurs min et max du coefficient d'absorption A peuvent se déduire des équations suivantes où S_{bain} est supposé varier avec E_l :

$$A_{min} = \frac{S_{bain}(E_l)}{E_l} \cdot \rho \cdot [c_{p_s} \cdot (T_l - T_{amb}) + \Delta H_f] \quad \text{Eq. II. 29}$$

$$A_{max} = \frac{S_{bain}(E_l)}{E_l} \cdot \rho \cdot [c_{p_s} \cdot (T_l - T_{amb}) + \Delta H_f + c_{p_l} \cdot (T_{evap} - T_l)] \quad \text{Eq. II. 30}$$

Leur représentation en fonction de l'énergie linéique est disponible à la **FIGURE II. 31** pour une hauteur de poudre à laser fixe de 40 μm (les autres ΔZ_{poudre} sont disponible en **ANNEXE VI.C, FIGURE A.II. 17** à **FIGURE A.II. 19**). Ces résultats sont obtenus à partir des données expérimentales et des informations récoltées dans la littérature (**ANNEXE VI.C** dans la **TABLE A.II. 1**). Ces calculs indiquent que l'énergie linéique influe sur l'absorption du faisceau laser. Cela n'est pas surprenant car le coefficient d'absorption varie avec la température du bain laquelle est une fonction croissante de E_l . Dans un premier temps, A_{min} et A_{max} augmentent avec l'énergie linéique à puissance constante. Autour de 0,5 J/mm, qui correspond à la formation de « key-holes », l'absorptivité de la matière diminue légèrement. Cette perte d'absorptivité est certainement due à l'absorption d'une partie du rayonnement laser par la matière qui passe sous forme gazeuse. De manière générale, l'absorptivité minimale calculée est comprise entre 0,1 et 0,2 pour les puissances de 50 et 100 W, tandis qu'elle est un peu plus importante pour les puissances supérieures, entre 0,2 et 0,4 à 150 et 195 W. L'absorptivité maximale suit la même évolution. Chaotique à faible puissance, elle est comprise entre 0,15 et 0,4 à 100 W, entre 0,4 et 0,6 à 150 W et entre 0,4 et 0,8 à 195 W. De nouveau, cette augmentation d'absorptivité avec l'accroissement de la puissance laser est très certainement liée à l'élévation de la température du bain.

De plus, pour $E_l < E_{l_{keyhole}}$, l'absorption du faisceau laser par la matière augmente avec la hauteur de poudre à fusionner. Pour une hauteur de poudre nulle, la réflectivité du substrat est maximale et peu de rayonnement est absorbé. Plus l'épaisseur du lit de poudre augmente, meilleure est la transmission d'énergie du faisceau laser au milieu granulaire. Ce phénomène, décrit dans d'autres études [29], est entre autre lié à la dispersion du faisceau laser par les particules de poudre via le mécanisme de multi-réflexion qui permet d'augmenter l'absorption par le lit de poudre. Toutefois, ce gain d'absorptivité n'est pas proportionnel à ΔZ_{poudre} , comme l'illustre la **FIGURE II. 32** où $\Delta A_{40-80} > \Delta A_0$.

$\alpha_{40} > \Delta A_{80-120}$. Enfin, pour $E_l \geq E_{l_{keyhole}}$, la puissance absorbée est plus faible en présence d'un lit de poudre que par rapport à un simple lasage du substrat sans poudre. Cette inversion est certainement due à une plus grande capacité et facilité du lit de poudre à s'évaporer qu'un matériau massif, occasionnant la présence d'une plus grande quantité de gaz avec que sans le lit de poudre. Ce volume plus important de vapeurs métalliques en présence d'un lit de poudre atténue d'autant plus l'absorption du faisceau laser par la matière.

Une autre approche des ces équations est présentée en **ANNEXE VI.C** et permet d'appréhender la température du bain liquide en fonction de l'évolution de l'énergie linéique.

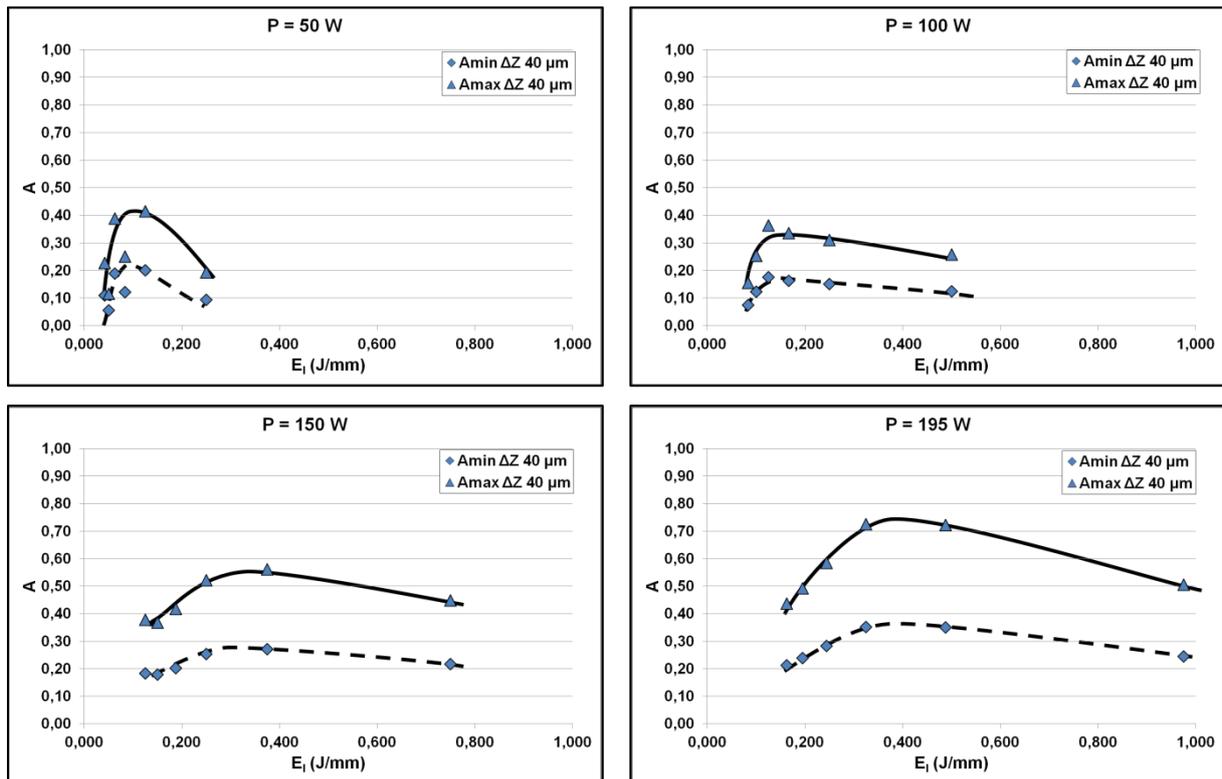


Figure II. 31 - Absorptivités min et max calculées à partir de Eq. II. 29 et Eq. II. 30 et représentées en fonction de E_l.

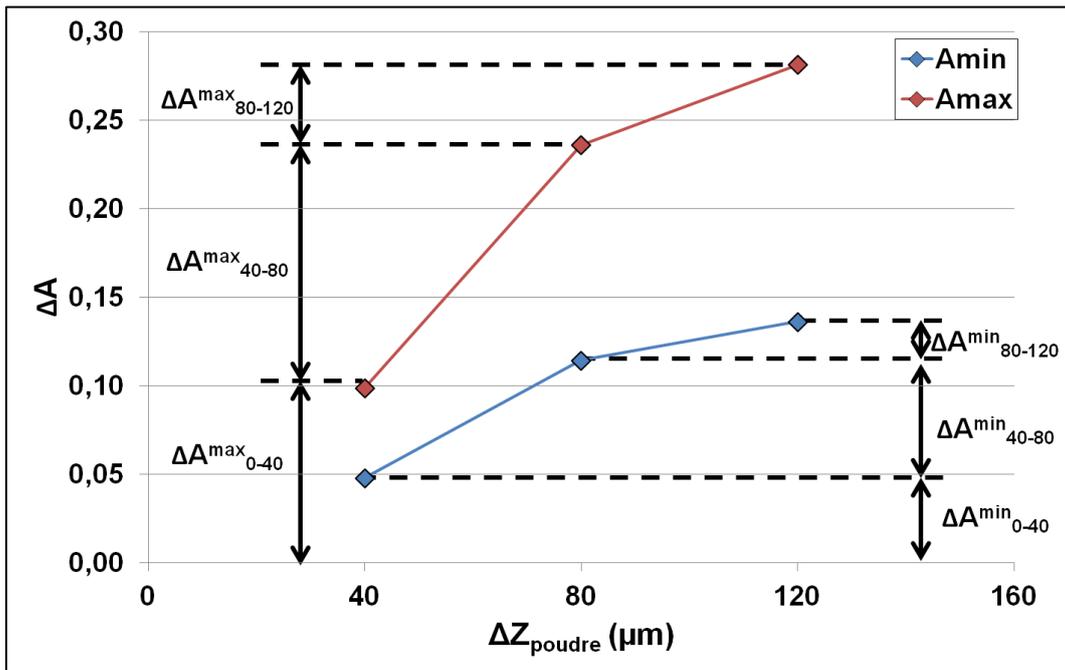


Figure II. 32 - Gain d'absorptivité de la puissance laser en fonction de la hauteur de poudre lasée pour $E_l < E_{l_{\text{keyhole}}}$.

A la suite de cette analyse des différents critères de stabilité (morphologie du bain fondu : $r_{e_{zr}}$ et $r_{e_{bain}}$), du taux de dilution et des caractéristiques dimensionnelles (e_{app} , H_{app} , H_{bain} , θ , S_{zr} et S_{bain}), les couples (P, V) regroupés à la **TABLE II. 8** ont été sélectionnés pour les prochaines étapes de l'étude paramétrique. De même, ΔZ_{piston} est fixé à 40 μm pour le reste de l'étude soit un ΔZ_{poudre} de 80 μm en régime permanent. Cette démarche permet de réduire considérablement le temps et la matière nécessaire pour obtenir les conditions opératoires optimales. Ainsi, de 24 couples (P, V) initiaux (4 puissances et 6 vitesses), leur nombre a été réduit à 6. Avec la sélection d'un ΔZ_{piston} spécifique, le nombre d'essais de départ peut être réduit d'un facteur 12 (de 1080 à 90). La prochaine étape, consistant à investiguer les paramètres introduits par les objets en deux dimensions, permet encore de réduire ce nombre.

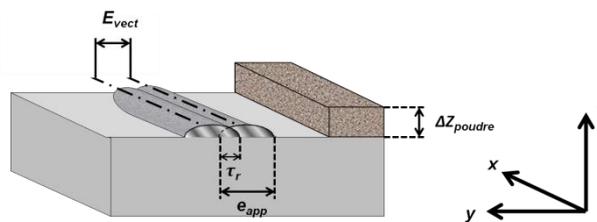
Table II. 8 - Paramétries sélectionnées pour l'étude paramétrique 2D et 3D.

Couples (P, V)	Puissance (W)	Vitesse de balayage (mm/s)	Energie linéique (J/mm)
PV 1	150	200	0,750
PV 2	150	400	0,375
PV 3	150	600	0,250
PV 4	195	400	0,488
PV 5	195	600	0,325
PV 6	195	800	0,244

B. Construction d'objets 2D : draps et murs

La combinaison de monocordons dans les plans (x, y) , (y, z) et (z, x) , conduit à la construction d'objets en 2 dimensions.

La juxtaposition de cordons dans le plan (x, y) donne naissance à des objets appelés draps. Ils sont définis par la puissance et la vitesse de balayage du faisceau laser, la hauteur du lit de poudre, la stratégie de lasage en allée-simple ou allée-retour, ainsi qu'un paramètre supplémentaire appelé taux de recouvrement τ_r . Il définit la proportion d'un cordon n qui subira une refusion lors du lasage de son voisin direct $n+1$. Il est fixé en CFAO lors de la définition de l'écart vecteur représentant la distance entre deux cordons voisins, comme illustré à la **FIGURE II. 33**.



$$E_{vect} = (1 - \tau_r) \cdot e_{app} \quad \text{Eq. II. 31}$$

Figure II. 33 - Définition de l'écart vecteur.

1. Les draps

Ces objets sont étudiés afin d'assurer la stabilité du procédé et la qualité des surfaces des pièces produites en 3 dimensions. En effet, en SLM, un volume tridimensionnel n'est rien d'autre qu'un empilement de plans 2D successifs. Chaque surface fusionnée servira donc de base pour la couche suivante. Or, une couche n présentant des défauts de planéité peut induire des instabilités pour la couche $n+1$ suivante. Une forte rugosité, outre son aspect peu esthétique en fin de construction, induira de fortes variations dans l'épaisseur du lit de poudre. Cela peut entre autre générer : un manque de matière si une aspérité est trop élevée, pouvant même provoquer un arrêt de la mise en couche, soit un surplus de poudre à laser dans les creux des inter-cordons, pouvant conduire à des phénomènes de « balling » et d'éjections de particules plus prononcées.

Le critère majeur à contrôler sera donc l'évolution de la rugosité des surfaces lasées, mesurée à l'aide du microscope optique ALICONA disponible à l'ENISE. Pour les essais de recouvrement, une hauteur de couche de $40 \mu\text{m}$ a été fixée et l'ensemble des couples (P, V) , définis à la **TABLE II. 8**, ont été utilisés avec des taux de recouvrement allant de 10% à 50% par pas de 10%. Cependant, la valeur de l'écart vecteur, au niveau de l'interface machine, ne peut être renseignée qu'avec une précision de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Il en résulte des taux de recouvrement effectifs quelque peu différents. Une observation des sections des échantillons polies et attaquées au MARBLE a été réalisée en microscopie optique.

Afin de quantifier la rugosité, le paramètre Sa a été utilisé. Il correspond à la moyenne arithmétique des écarts de rugosité par rapport à un plan référence. Les résultats regroupés à la **FIGURE II. 34**, semblent tous plus ou moins compris entre 3 et $4 \mu\text{m}$. Les couples PV1, PV2 et PV6, semblent donner les valeurs les plus faibles avec une rugosité comprise en majorité entre 3 et $3,5 \mu\text{m}$. Le couple PV5 monte légèrement au-dessus des $3,5 \mu\text{m}$, tandis que le couple PV4 monte jusqu'à $4 \mu\text{m}$. Le couple PV3 fait office de mauvais élève puisqu'il offre les rugosités les plus importantes, entre $3,5$ et $4 \mu\text{m}$.

Pour ce qui est de l'évolution de la rugosité en fonction du taux de recouvrement, les données indiquent que le paramètre Sa augmente légèrement avec τ_r . Cette tendance semble se confirmer pour tous les couples PV étudiés. Cependant, ce résultat est loin d'être intuitif. En effet, si l'on ne prend en compte que la géométrie macroscopique de la surface générée par la juxtaposition de plusieurs cordons successifs, nous devrions obtenir une rugosité plus faible avec un taux de recouvrement plus important comme le montre le schéma de la **FIGURE II. 35**. Nos essais montrent que ce principe, bien que valable dans certains cas, n'est pas applicable à l'ensemble des paramètres PV et il est possible d'observer une augmentation du paramètre Sa liée à un taux de recouvrement plus important. En règle générale, une partie du cordon n est refondue lors du lasage du cordon $n+1$. Une partie de son volume est alors intégré à ce nouveau cordon qui se solidifie suivant une forme dépendante de ses propres tensions de surfaces et mouvements de convection de Marangoni. Il en résulte alors une forme particulière, identifiable à une vague à la **FIGURE II. 36**. Plus le taux de recouvrement est proche de 50%, et plus le cordon n sera rogné sur sa hauteur maximale, laissant alors place à une dépression plus importante. De plus, plus τ_r est grand, plus il y a de calories apportées à la pièce fabriquée et plus l'éjection de particules provenant du bain liquide augmente et perturbe la construction.

De par ce risque supplémentaire et l'accroissement de la rugosité Sa , le taux de recouvrement de l'ordre de 50% est exclu de la suite de l'étude paramétrique.

De même, le taux de recouvrement dont la valeur est de 10% est abandonné. Le problème est ici inversé car, bien que proposant les meilleures rugosités, l'ensemble des conditions PV avec $\tau_r = 10\%$ offre une hauteur de couche lasée et une refusion du cordon précédent trop faible. Le risque est alors de générer des défauts par manque de matière, par changement des conditions de lasage avec la baisse d'intensité du faisceau liée aux vapeurs dégagées. Le risque est alors de ne pas pouvoir supprimer par refusion les défauts de la couche précédente.

Bien que le couple PV3 présente une rugosité supérieure, l'ensemble des paramètres (P, V) sont donc conservées avec les taux de recouvrement allant de 20 à 40% par pas de 10%.

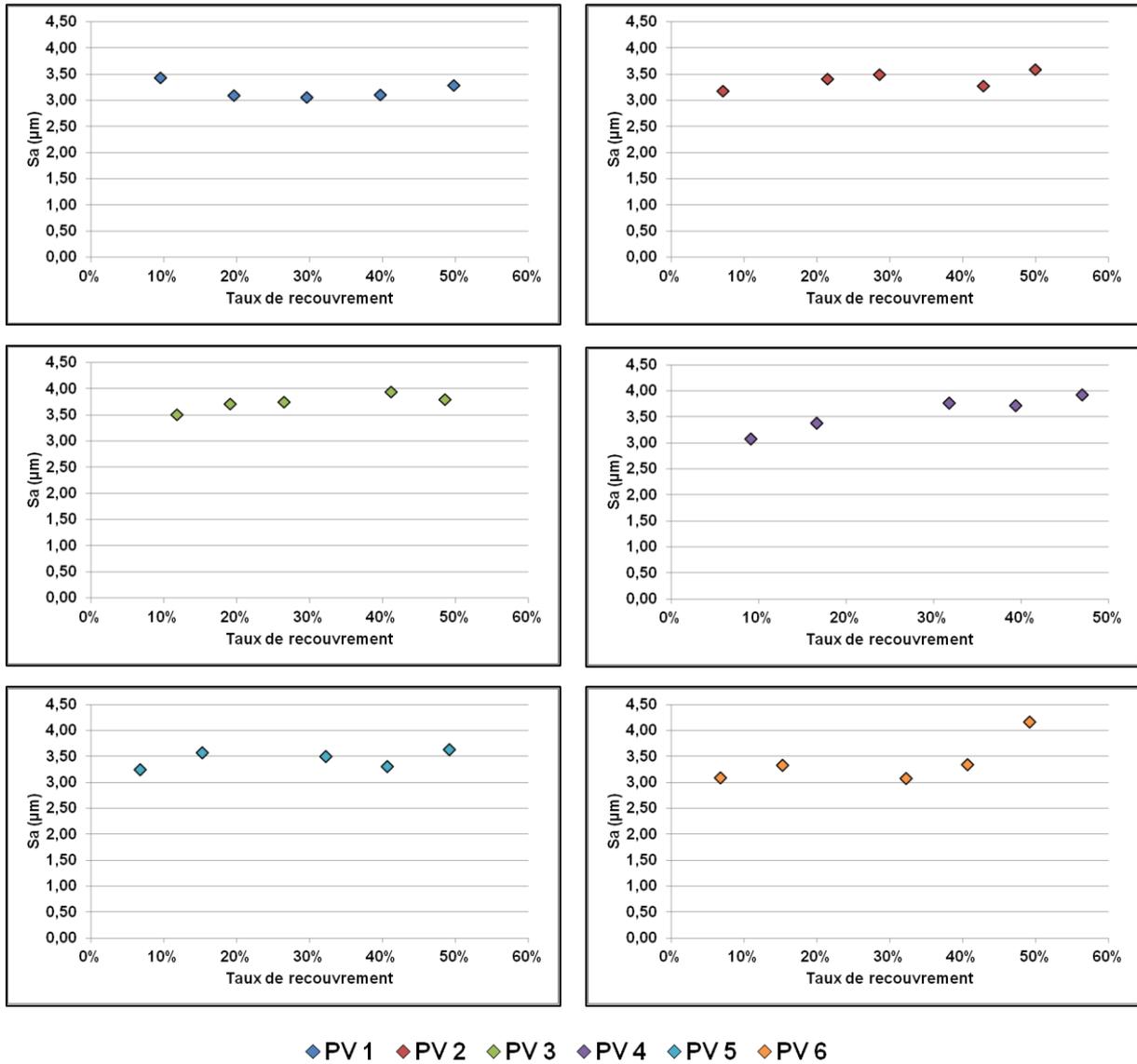


Figure II. 34 - Rugosité moyenne arithmétique Sa de la surface des draps en fonction de la paramétrie (P ; V) et du taux de recouvrement.

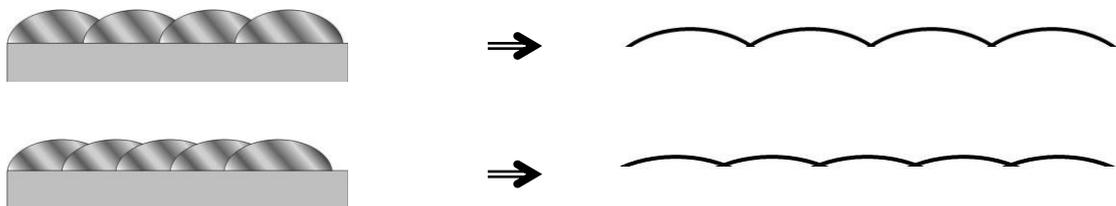


Figure II. 35 - Schéma de principe montrant la différence d'ondulation de la surface par le changement d'écart vecteur (amplitude plus faible dans le deuxième cas que dans le premier).

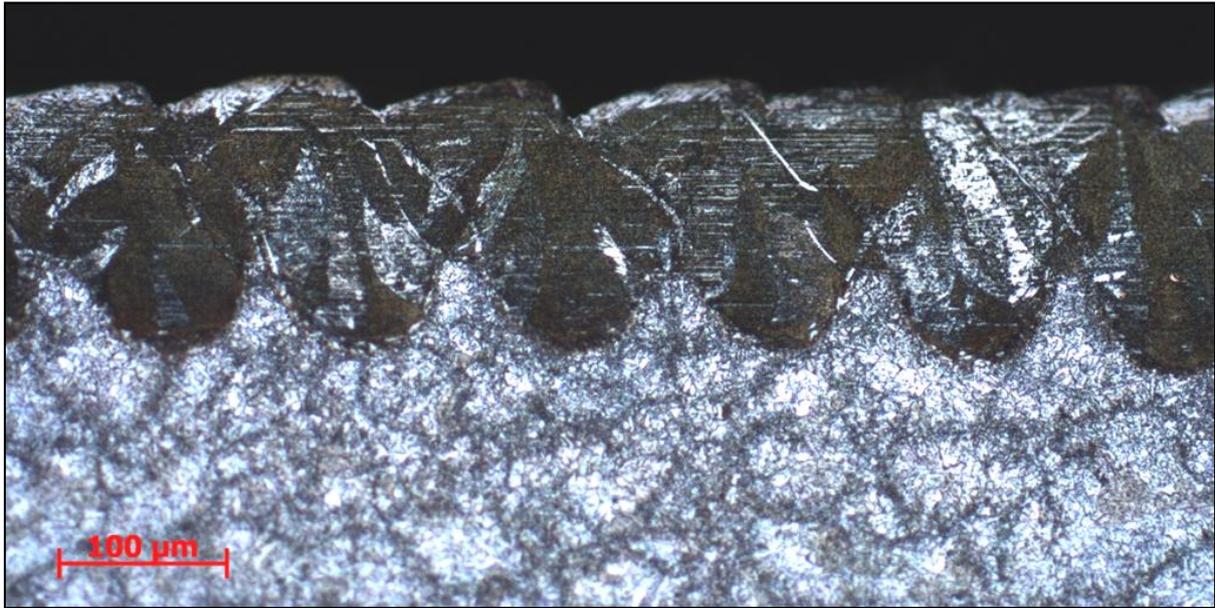


Figure II. 36 - Image optique d'une section transverse d'un drap montrant le phénomène de vague brisée après polissage et attaque chimique (paramétrie PV 6 et τ , 50%).

2. Les murs

Les murs quant à eux, sont produits par un empilement de monocordons dans les plans (y, z) ou (z, x). Le principal intérêt de laser de tels objets est de vérifier la faisabilité de constructions fines et élancées, et de contrôler la constance de leurs dimensions et la qualité de leurs surfaces. Constituant un empilement de bains fondus, ces objets traduisent également la stabilité des constructions. Un même cordon a donc été lasé successivement sur 27 couches, atteignant une hauteur totale de plus de 1 mm.

Les dimensions des sections des murs ont été mesurées en microscopie optique sur des coupes transverses après polissage et attaque. Les clichés sont visibles en **FIGURE II. 37**. A ces murs, sont associés des modèles numériques produits par l'ALICONA (**FIGURE II. 38**). Ils permettent une bonne analyse de la stabilité des différents bains fondus.

Ainsi, à énergie linéique décroissante ($PV1 > PV4 > PV2 > PV5 > PV3 > PV6$), l'épaisseur du bas du mur est également décroissante. Les paramétries dont l'énergie linéique avoisine les 0,35 J/mm (couples PV 2 et PV 5), produisent les murs les plus instables. Avec leur variation de section (allant jusqu'à doubler pour PV 2) et l'ondulation du cordon crête, ces paramétries présentent également les rugosités de surface les plus importantes. Bien que moins critique, le couple PV 4 présente aussi une certaine instabilité avec toutefois une ondulation du cordon crête moins marquée.

La diminution de l'énergie linéique, obtenue avec les couples PV 3 et PV 6, semble améliorer le comportement du bain. En effet, ces murs, plus fins, affichent une valeur crête moins perturbée et une rugosité légèrement plus faible. Cependant, il est difficile d'en déduire une tendance d'évolution puisque le couple PV 1, qui présente une énergie linéique bien plus élevée que les couples PV 2, PV 4 et PV 5 (entre 54% et 131%), est aussi celui qui possède la rugosité la plus faible, la meilleure constance de la section et donc la meilleure stabilité. A noter tout de même que l'analyse des données, pour la mesure de la rugosité sur cette paramétrie, indique une forte dispersion ainsi qu'une forte asymétrie avec les kurtosis et skewness les plus élevés.

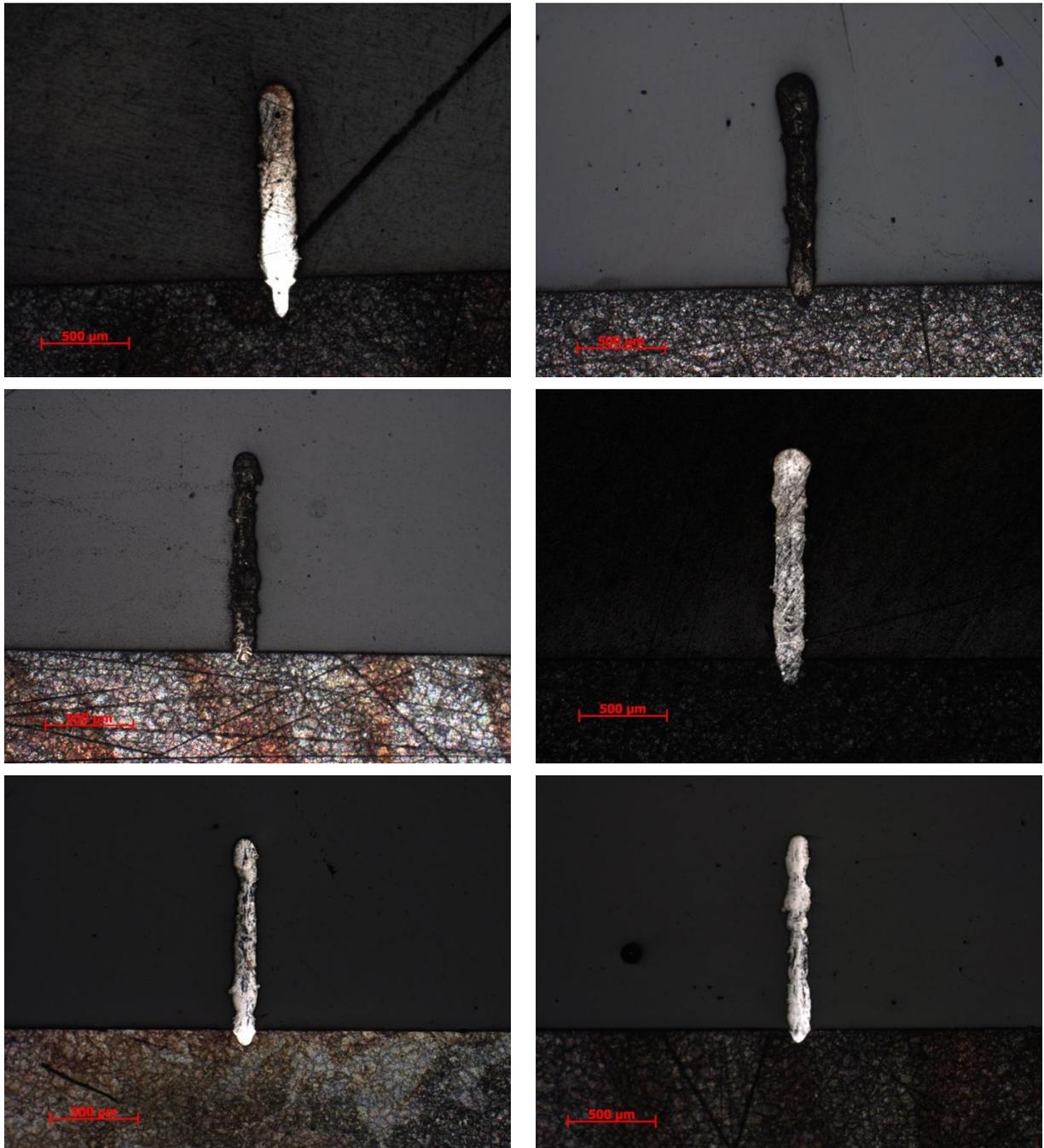


Figure II. 37 - Images optiques des vues en coupe des murs.

PV 1	PV 2
PV 3	PV 4
PV 5	PV 6

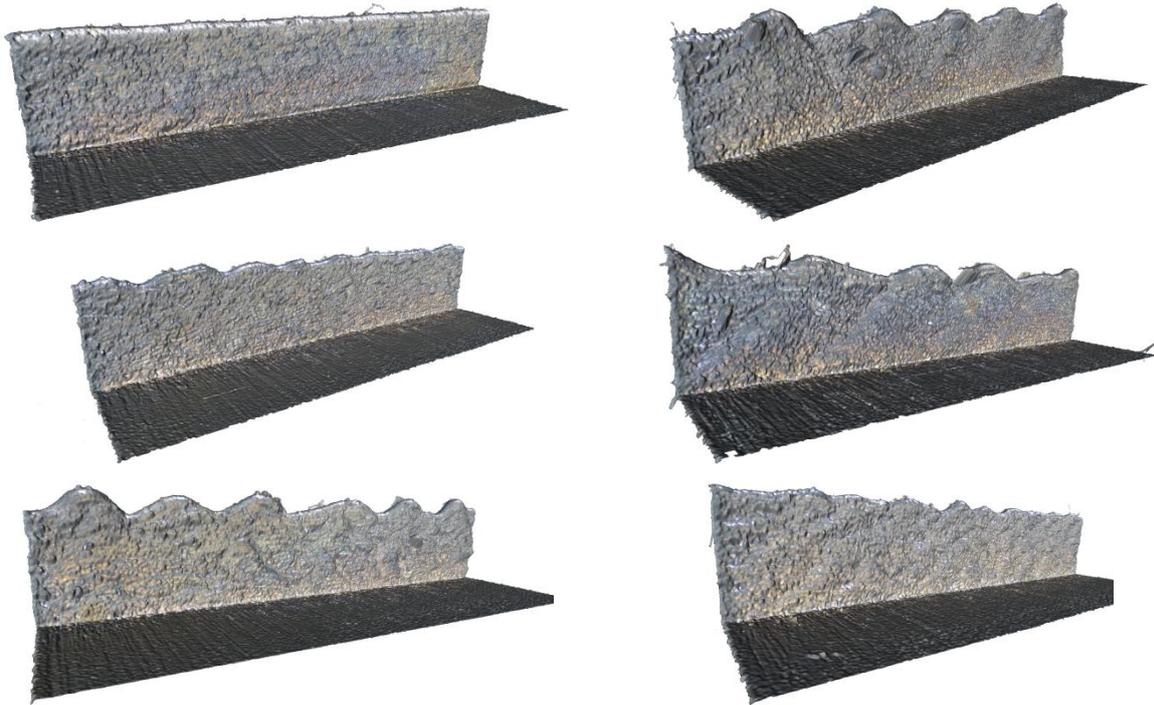


Figure II. 38 - Représentation numérique des murs réalisés sur l'ALICONA.

PV 1	PV 2
PV 3	PV 4
PV 5	PV 6

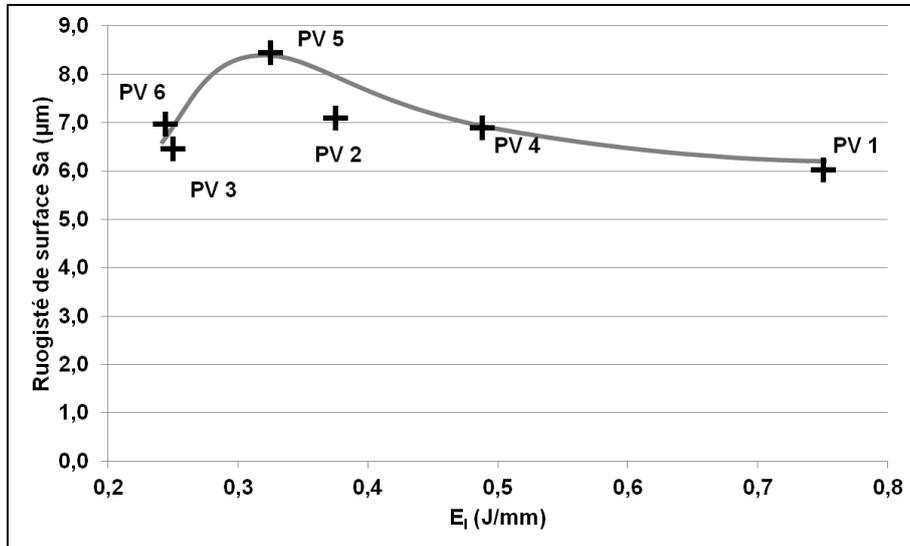


Figure II. 39 - Rugosité de surface des murs en fonction de l'énergie linéique.

Tandis que les couples PV 5 et PV 3 présentent respectivement la plus forte rugosité sur mur et sur drap, la paramétrie PV 1 est celle qui induit le moins d'aspérités sur ces deux types de constructions. Cependant, de par son énergie linéique élevée, il est possible qu'elle produise des perturbations qui ne seront visibles qu'avec des objets de plus grandes ampleurs (éjections de matière sous forme de billes).

Cette analyse des constructions en 2 dimensions permet alors d'écarter 2 taux de recouvrement sur les 5 initiaux. Ajouter à l'étude des cordons, la prochaine étape d'analyse d'objets en 3 dimensions peut donc être réduite à 54 cubes, nombre à comparer aux 1080 initiaux.

C. Production de cubes 3D et sélection d'une paramétrie optimale

Concernant la dernière étape de l'étude paramétrique, les objets construits ici sont des cubes de 12 mm de côté, à la suite de quoi l'ensemble des paramètres opératoires sera arrêté pour la production des pièces nécessaires à la suite de ces travaux. Les autres paramètres tels que la composition du plateau de fabrication, la température, l'atmosphère de travail et le ΔZ_{piston} , restent inchangés par rapport à l'étape précédente. La sélection finale de la paramétrie optimale se base sur la santé matière comme critère discriminant. Cette santé matière se caractérise par l'absence de fissures et un taux de porosité le plus faible possible, une valeur inférieure à 0,2% étant visée.

Cet ajout d'une dimension par rapport à l'étape précédente introduit un nouveau paramètre. Il s'agit de la stratégie d'empilement d'une couche par rapport à l'autre. Il existe à ce sujet plusieurs configurations possibles qui dépendent essentiellement de la machine utilisée, du constructeur et de sa volonté à ouvrir sa machine à l'utilisateur afin qu'il puisse avoir la liberté de modifier les paramètres de la machine. A cet effet, la machine EOS mise à disposition par IPC n'est pas comptée parmi les moyens de production les plus récents. Une quantité limitée d'options est disponible qui est résumée à la **TABLE II. 9**. Les paramétries impliquant une double fusion d'une même couche ont été exclues ainsi que celles n'induisant pas de changement d'une couche à l'autre. La double fusion a été rejetée afin de limiter les éjections de particules provenant du bain étant donné que les énergies linéiques étudiées sont relativement importantes et qu'il n'est pas possible de modifier la paramétrie entre 1^{ère} et 2nd fusion. L'emploi d'une même stratégie de construction d'une couche à l'autre a été écarté car, à la suite de la formation d'un défaut, celui-ci à toutes les chances de se perpétuer d'une couche sur l'autre. En effet, un changement de direction de lasage d'une couche à l'autre permettrait d'atténuer le défaut voire de le supprimer et ne pas en reformer un autre. Un lasage anisotrope est toujours préféré par rapport à un lasage isotrope.

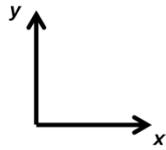
Globalement, la machine d'EOS autorise une rotation relative des traits laser entre deux couches suivant un angle qui peut prendre deux valeurs : $\approx 67^\circ$ ou 90° . Le premier est un angle « premier » qui assure qu'une couche ne peut se retrouver dans une même position qu'à modulo 2π , en tenant compte du sens de lasage ou à modulo π en n'en tenant pas compte. Il s'est avéré au moment de la production de cubes que le lasage à $0^\circ/90^\circ$ induit qu'une couche sur 2 soit dans la même configuration puisque la machine n'opère pas de décalage des traits laser de la couche n à la couche $n+2$. Les résultats sont tout de même présentés ici pour comparaison.

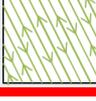
Les stratégies S2 et S3 (**TABLE II. 9**) ont été investiguées afin d'en évaluer les différences. Bien que les paramètres sélectionnés soient différents, toutes deux induisent une rotation d'un angle premier et d'un unique lasage par couche. Il est possible que le sens de balayage varie soit d'une couche à l'autre, soit d'une couche sur deux suivant la direction « x » ou « y », mais leurs différences ne sont pas bien comprises.

Cette partie de l'étude s'est déroulée en deux étapes : une 1^{ère} où l'ensemble des paramétries ont été explorées (P, V, τ_r et stratégie d'empilement), résultant en un plateau de 54 cubes tous différents, et une 2^{nde} où seulement 3 paramétries ont été reproduites sur une quinzaine de cubes.

Du plateau des 54 (**FIGURE II. 40**), certains cubes ont engendrés de forts dégagements de fumées et d'éjections de particules, obligeant leur arrêt en cours de production afin de ne pas générer d'instabilités sur les autres paramétries. En tout, 29 cubes ont pu être menés à termes.

Table II. 9 - Stratégies d'empilement de couche acceptées par la machine M270 d'EOS, celles sélectionnées sont indiquées en rouge (S1, S2, S3).



	X	Y	Alterné	Pivoté	Couche 1	Couche 2
	X					
S3	X	X	X	X		
S1	X	X	X			
	X	X		X		
	X	X				
S2	X			X		

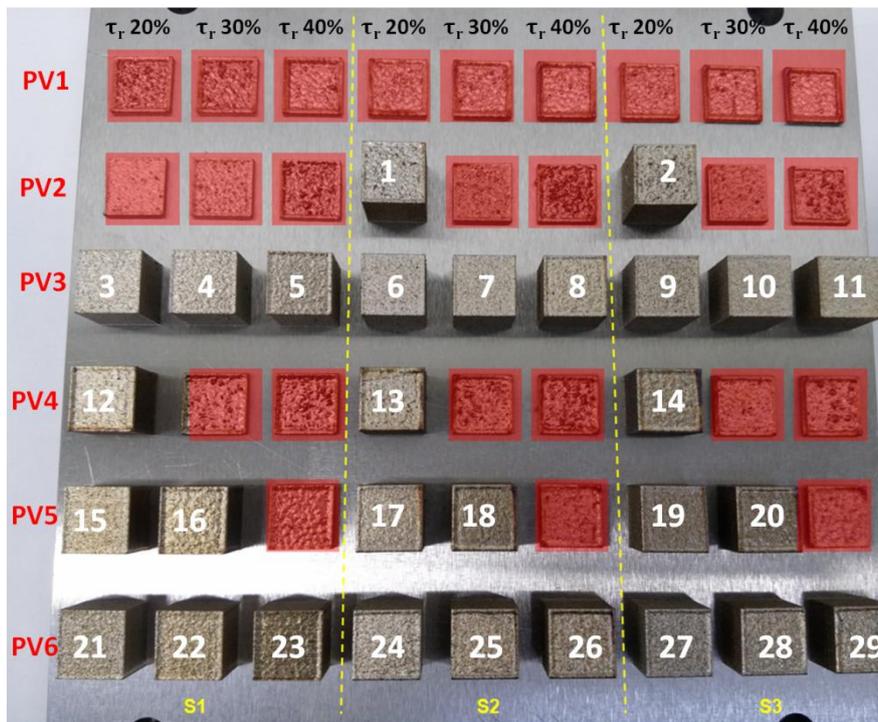


Figure II. 40 - Plateau de fabrication des cubes en X15TN (dans le cas $\Delta Z_{piston} = 40 \mu m$).

Les échantillons restant ont été détachés du plateau de fabrication par électro-érosion avant leur préparation pour différents contrôles. Les coupes *a* et *b*, visibles à la **FIGURE II. 41**, ont été utilisées pour des observations optiques après attaque chimique. La partie *c* de l'échantillon a été utilisée pour des mesures de porosité, des filiations d'indentations en microdureté, des analyses DRX ainsi

que des observations optiques sans attaque. Les résultats des essais de dureté et les observations de la microstructure sont discutés au **Chapitre 3**.

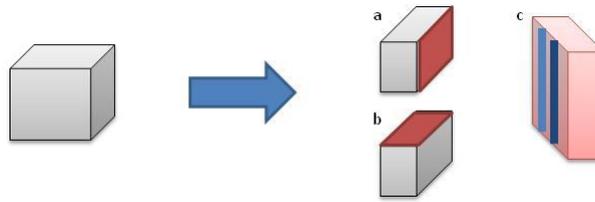


Figure II. 41 - Sens de découpe des cubes de l'étude paramétrique pour différents contrôles.

Le choix d'une paramétrie optimale se fait sur la base d'absence de fissures et d'une porosité réduite. A cet effet, les différentes observations optiques n'ont révélé aucune fissure quelle que soit la paramétrie envisagée.

La porosité, quant à elle, a été contrôlée via trois méthodes différentes : celle des 3 pesées (méthode en volume), celle de l'analyse d'image (méthode surfacique) et la pycnométrie à gaz (méthode en volume). Malheureusement, les mesures par pycnométrie à gaz n'ont pas été concluantes et ne seront donc pas discutées ici bien qu'il s'agisse de la méthode la plus précise dans le cas où l'on cherche à évaluer une faible porosité. L'analyse d'image et la méthode des 3 pesées, bien que s'appuyant sur des volumes différents, montrent les mêmes tendances d'évolution de la densité des cubes en fonction des paramètres de fabrication.

La méthode des 3 pesées est une analyse qui prend en compte l'échantillon dans son ensemble. Elle donne accès à 2 types de porosité : la porosité ouverte et la porosité fermée (cf. schéma **FIGURE II. 42**). Le protocole, répété deux fois sur l'ensemble des échantillons, consiste à mesurer la masse des cubes dans différents états : à sec et à l'air, m_{sec} , immergée dans un fluide (ici de l'éthanol), $m_{immergée}$, et imprégnée de ce fluide à l'air, $m_{imbibée}$. Cette méthode donne alors accès au taux de porosité ouverte et fermée via les équations **Eq. II. 32** à **Eq. II. 34**. Cependant, pour des taux de porosité inférieurs à 1%, la méthode manque de précision. Les principales sources de dérives sont, par ordre d'importance suivant une analyse de la sensibilité par la méthode *Bauer and Hamby* :

- la densité de l'éthanol ρ_{liq} (dépendant du titrage et de la température T_{amb}),
- la densité théorique du matériau ρ_{th} (influencée par la microstructure),
- la mesure de la masse de l'imbibé (avec suppression ou non du surplus de liquide et prise en compte de l'évaporation de l'éthanol).

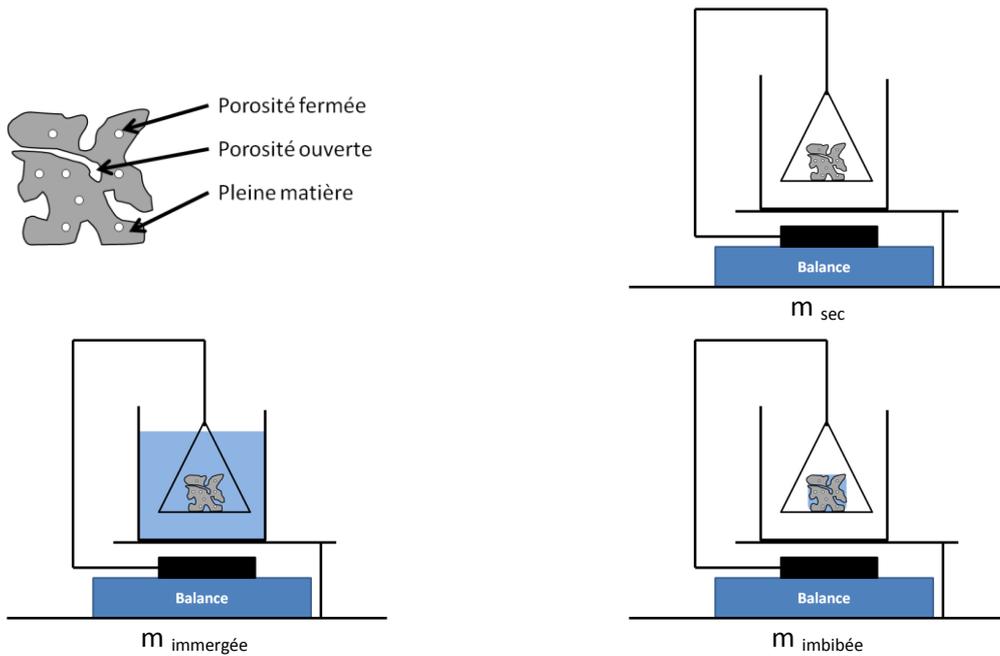


Figure II. 42 - Principe de la méthode des trois pesées.

$$P_o = \frac{m_{imbibée} - m_{sec}}{m_{imbibée} - m_{immersée}} \quad \text{Eq. II. 32}$$

$$P_f = \frac{m_{sec} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{liq}(T_{amb})}{\rho_{th}}\right) - m_{immersée}}{m_{imbibée} - m_{immersée}} \quad \text{Eq. II. 33}$$

$$P_{Tot} = P_o + P_f \quad \text{Eq. II. 34}$$

L'analyse d'images est en théorie beaucoup plus précise. Le principe consiste à mesurer, sur plusieurs clichés optiques ou MEB, l'aire des pores par rapport à l'aire du cliché correspondant. Un exemple est disponible à la **FIGURE II. 43**. L'inconvénient de cette méthode discrète, est qu'elle demande le traitement d'un grand nombre de sections pour être précise, est qui plus est dans les 3 directions. Contrairement à la méthode des 3 pesées, le protocole mis en place pour l'analyse d'image ne donne pas accès à la porosité ouverte. Seule la porosité totale pourra être alors comparée entre les deux méthodes.

En termes de traitement, les images des sections polies ont été converties en noir et blanc, puis seuillées et converties en binaire avant l'analyse du taux de porosité à l'aide du logiciel *ImageJ*. Malheureusement, au vu du nombre de paramètres et d'échantillons disponibles pour chaque cas, peu d'images ont pu être traitées.

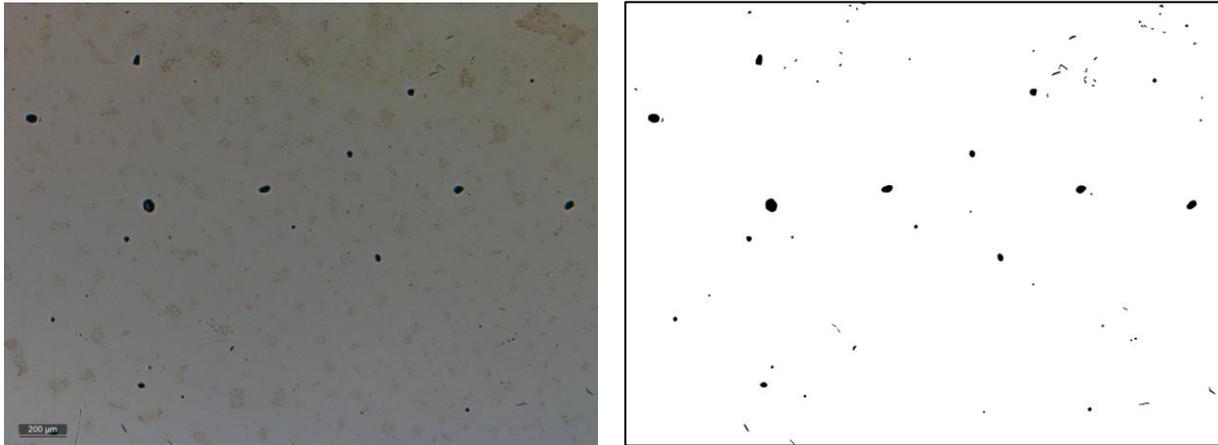


Figure II. 43 – Exemple de résultat obtenu pour le calcul de la porosité totale par analyse d’images.

Au vu du faible nombre d’échantillons à disposition pour chaque paramétrie, les résultats obtenus par ces 2 techniques ne peuvent être discutés que de manière qualitative. Les illustrations de ces résultats sont disponibles à la **FIGURE II. 44** et montrent que les paramétries des couples PV 2 et PV 4 produisent les échantillons les moins denses. Il s’agit des paramétries les plus énergétiques et correspondent à celles qui ont provoqué l’arrêt en production de la majorité des cubes. A l’inverse, les couples PV 3, PV 5 et PV 6 qui correspondent aux énergies linéiques les plus faibles présentent de plus faibles taux de porosité.

Les différentes stratégies d’empilement de couches ainsi que les différents taux de recouvrement affectent moins la porosité des cubes que l’énergie linéique. C’est particulièrement le cas des stratégies S1, S2 et S3 dont l’effet est noyé dans la précision des données. En revanche, il semble que l’augmentation du taux de recouvrement améliore la densité des cubes et notamment le passage entre un taux de 20 à 30%. Aucun gain n’est observé pour un taux de recouvrement variant de 30 à 40%.

Cependant, ces résultats ne sont ni assez précis, ni assez fiables (peu d’échantillons et de coupes par mesure) pour choisir une configuration optimale. Une sélection réduite de 3 paramétries a été reproduite sur 15 cubes pour une plus grande reproductibilité (45 échantillons au total). Elles ont été sélectionnées de par leur faible taux de porosité et la haute qualité des coupes observées. Il s’agit des paramétries 18 (P 195 W ; V 600 mm/s ; S2 ; τ_r 30%), 23 (P 195 W ; V 800 mm/s ; S1 ; τ_r 40%) et 26 (P 195 W ; V 800 mm/s ; S2 ; τ_r 40%).

Ayant des taux de porosité inférieurs à 1%, la méthode par analyse d’images a été privilégiée pour déterminer la porosité des cubes. Deux échantillons de chaque paramétrie ont été prélevés au hasard pour être ensuite découpés en 4 tranches (parallèlement au plateau sur un cube et perpendiculairement sur l’autre). Chaque section a été polie et cartographiée en microscopie optique (grossissement x10).

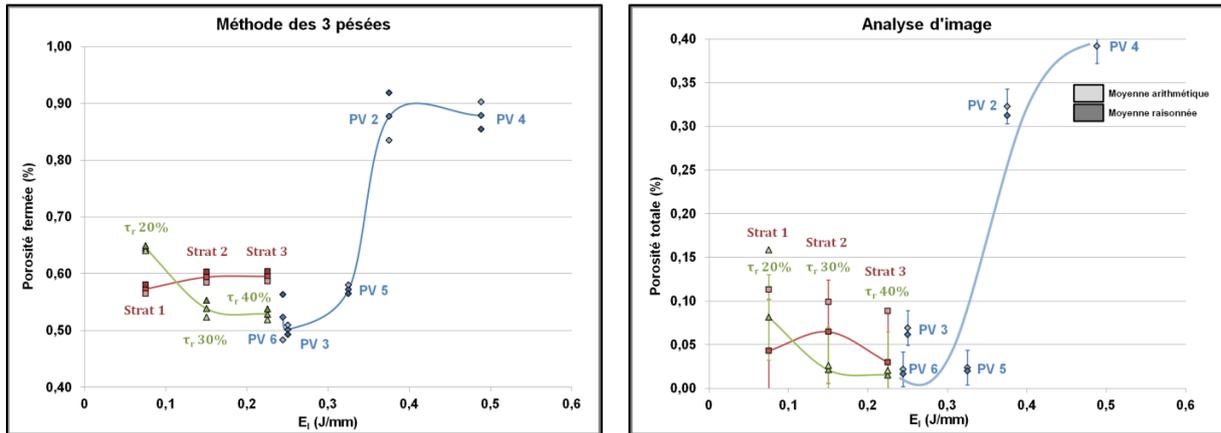


Figure II. 44 - Evolution du taux de porosité fermée et totale en fonction de l'énergie linéique : comparaison entre méthode des 3 pesées, et méthode par analyse d'images.

Concernant la paramétrie 18, les observations suffisent à montrer qu'elle induit une porosité plus importante. L'analyse d'image s'est donc concentrée sur les 2 autres paramètres 23 et 26. Pour chacune d'elles, plus de 800 images ont été réalisées. Comme précédemment, le logiciel *ImageJ* a été utilisé pour traiter l'ensemble de ces images avec le même protocole qu'auparavant.

Les résultats sont disponibles en **FIGURE II. 45** et montrent dans un premier temps que ces 2 paramètres ont une excellente densité. La paramétrie n°23 donne une porosité moyenne, P_{moy} , minimale en dessous de 0,01%, avec une moyenne raisonnée à 80% $P_{moy_{80\%}}$ deux fois plus faible. La paramétrie n°26, quant à elle, a une P_{moy} légèrement au dessus de 0,01% mais offre une $P_{moy_{80\%}}$ du même ordre que la paramétrie n°23.

Il s'avère donc que la stratégie d'empilement S2 induit un plus grand taux de porosité, dont les tailles sont plus importantes. De plus, l'analyse morphologique des pores révèle que ces défauts restent dans l'ensemble assez sphériques, ce qui laisse à penser qu'il est plutôt question de porosité de type gaz occlus que de défauts de fusion aux formes plus accidentées.

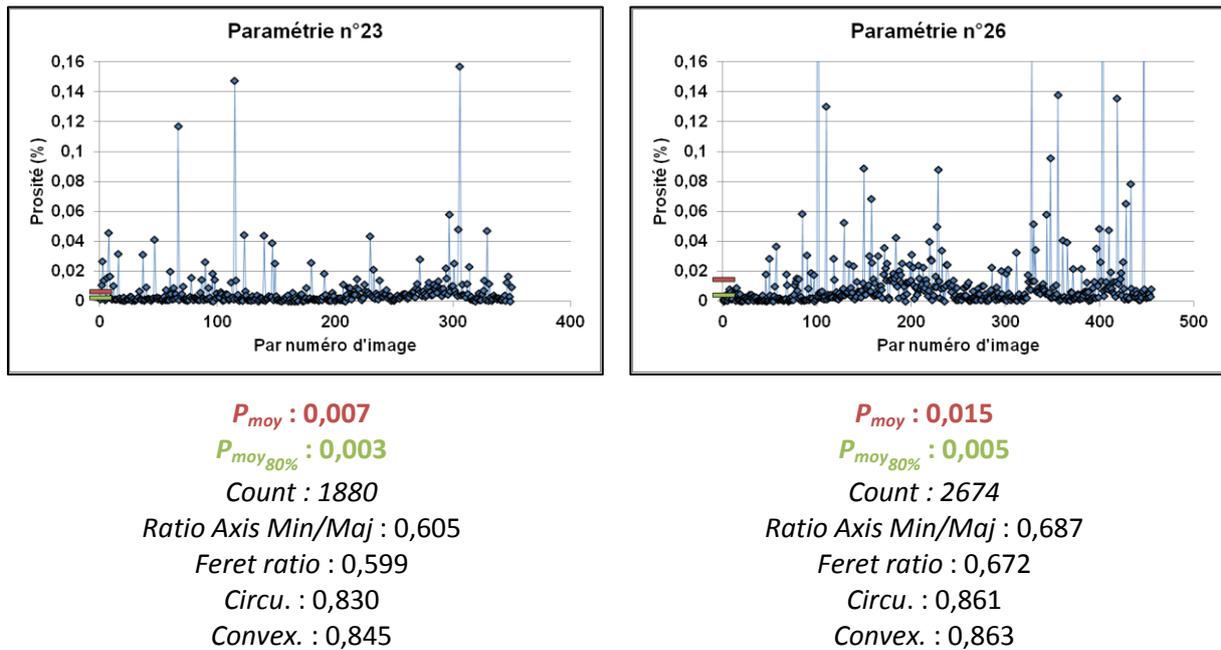


Figure II. 45 - Analyse de la porosité au cœur des paramètres 23 et 26.

Bien que la paramétrie n°23 indique une porosité plus faible, c'est la paramétrie n°26 (P 195 W ; V 800 mm/s ; S2 ; τ_r 40%) qui a été retenue pour le reste des travaux. De par la configuration de la machine M270 d'EOS, les stratégies d'empilements de couches à 0°/90° génèrent des défauts critiques lors de la construction de plus grand volume. En effet, lors de l'étude paramétrique, un paramètre a été écarté en raison de la petite taille des constructions. Il s'agit de la largeur des bandes ω_e qui compose une couche. Comme illustré à la **FIGURE II. 46**, chaque couche est divisée en plusieurs bandes de largeur réglable lors de la construction. Cela permet, pour les grandes surfaces, de limiter la grande longueur des cordons qui génèrent des contraintes résiduelles extrêmement élevées. Malheureusement, sur les stratégies d'empilement de couche 0°/90°, ces bandes sont situées au même endroit pour chaque couche. Etant donné que lors d'un lasage, au moins une couche est refondue, des porosités sont générées à l'intersection de ces bandes. Comme le montre le cliché de droite de la **FIGURE II. 46**, un quadrillage de défauts se met en place, et remonte dans la pièce suivant l'axe de construction. Ce phénomène, critique pour les empilements 0°/90°, est atténué pour des rotations d'un angle « premier » puisque l'intersection des bandes est constamment déplacée d'une couche à l'autre.

Pour cette raison, la paramétrie n°26 (P 195 W ; V 800 mm/s ; S2 ; τ_r 40%) sera appliquée pour la construction des pièces nécessaires aux essais de caractérisation et cas d'études.

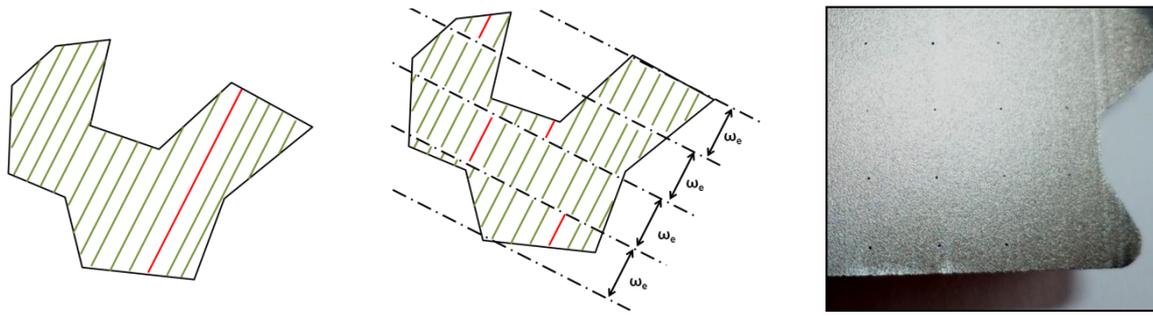


Figure II. 46 - Représentation de la largeur de bandes et de ses effets sur la porosité en rotation 0°/90°.

D. Synthèse

L'étude paramétrique qui vient d'être décrite permet un gain de matière considérable. Le développement en 3 étapes basé sur la construction de monocordons 1D, de plans 2D et de cubes 3D, fournit une bonne compréhension du comportement de la matière en fonction des paramètres opératoires les plus critiques pour un minimum de poudre utilisée.

Il a été montré que grâce à l'étude de la typologie ou morphologie des cordons, des dimensions et des formes des bains fondus, il est possible d'écarter un grand nombre de triplets ($P ; V ; \Delta Z_{\text{piston}}$) conduisant à des constructions instables. L'énergie linéique tout comme l'énergie volumique sont deux bons critères pour décrire l'évolution de bien des paramètres dimensionnelles et morphologiques du bain.

De même, les contrôles topologiques des objets 2D permettent une présélection des taux de recouvrement limitant leur rugosité. Ils peuvent également écarter certains couples ($P ; V$) pouvant être problématiques lors de la construction de volume 3D. Cela a notamment été le cas pour les paramétries PV 2 et PV 4 qui ont produit les murs parmi les moins stables et qui ont connu par la suite un nombre important d'arrêts de cubes en cours de fabrication.

Ces différentes étapes ont donc permis de limiter la construction d'éléments 3D puisqu'un seul plateau de 54 cubes a été lancé. Ce nombre de paramétries déjà important est à mettre en perspective avec les 1080 cubes qu'il aurait fallu mettre en place pour une étude exhaustive (4 puissances, 6 vitesses, 3 ΔZ_{piston} , 5 taux de recouvrement et 3 stratégies d'empilement de couches). Les différentes analyses qualitatives et quantitatives de ce premier plateau de 54 cubes ont permis de limiter le choix à 3 paramétries dont la qualité a pu être quantifiée par la suite. Bien que la paramétrie n°23 ait fourni les cubes les plus denses, les configurations de la machine font que c'est la paramétrie n°26 qui a été privilégiée pour le reste de ces travaux.

IV. Conclusion

L'alliage X40CrMoVN16-2, identifié par l'étude matériaux, n'a jamais été mis en forme par fabrication additive auparavant. Etant un produit issu des filières de coulée, il n'existait ni de poudre dans le commerce ni de procédure pour la fabrication de pièces par SLM. Une étude paramétrique a donc été mise en place pour l'obtention de matière dense et absence de microfissures.

La première partie de ce chapitre a consisté à s'approvisionner en poudre. Elle comprend la définition d'un cahier des charges spécifique pour la machine SLM utilisée, la sélection d'un moyen

d'atomisation et le contrôle de la poudre produite. Quinze kilogrammes ont été obtenus par atomisation au gaz par la société ERASTEEL. Les mesures de la granulométrie ont révélé une taille de poudre un peu forte, avec notamment un d_{v90} à 61 μm . Elle reste néanmoins utilisable par la machine SLM pour le ΔZ_{piston} et la porosité du lit de poudre considérés. Vient ensuite la caractérisation de sa capacité à l'étalement et au tassement qui conditionne le bon déroulement de la construction. Son aptitude à la mise en couche dépend de plusieurs facteurs tels que sa coulabilité, sa compressibilité, sa morphologie et sa distribution granulométrique. Les analyses granulométriques ont révélé la présence d'une assez grande quantité de petites particules, souvent responsables du mauvais écoulement de la poudre, invalidant l'essai Hall flowmeter, alors qu'elle a été préalablement étuvée. Cependant, la mise en couche ne demande pas à ce que la poudre s'écoule parfaitement comme en projection laser car il faut éviter qu'elle ne roule sur le plateau de fabrication. Avec une densité relative versée à 52,7% et une densité relative tapée à 62,1 %, les indices de Carr (15,2%) et d'Hausner (1,179) prennent des valeurs indiquant une friction juste suffisante entre particules, une porosité du lit de poudre autour de 45% et une bonne aptitude à la compressibilité. Cette bonne aptitude à la mise en couche est renforcée par l'excellente sphéricité des particules (indice moyen de circularité de 0,93).

Avant l'étude paramétrique, des analyses complémentaires ont mis en avant une poudre biphasée austéno-ferritique, relativement contrainte, et dont la composition chimique respecte la concentration massique normalisée de l'alliage à l'exception de l'azote dont une partie a été évaporée lors de l'atomisation.

Dans l'ensemble, la qualité de la poudre est jugée satisfaisante pour la construction de pièces saines par SLM. Une étude est donc mise en place pour la sélection de paramètres optimaux, permettant la fabrication de pièces denses et exemptes de microfissures. Cette étude se décompose en 3 parties. Elle démarre avec le lasage de monocordons permettant d'explorer des plages de puissance, vitesse et hauteur de couche (ou incrément de descente du piston). Une telle étape apporte une bonne compréhension de l'interaction laser/matière et permet de réduire grandement le nombre de paramètres pour la suite de l'étude. Leur sélection se base sur les critères de stabilité du cordon et du bain qui conditionnent celle des constructions. La stabilité du cordon se définit par sa morphologie ou typologie en fonction de la continuité, rectitude et régularité de la hauteur du cordon. Quant à la stabilité du bain, elle se définit par ses dimensions, et en particulier par ses rapports d'élanement, ses angles de contact et son taux de dilution qui rendent compte de sa morphologie. Ainsi, une plage d'énergie linéique, voire volumique, est établie permettant l'accès à un cordon stable, continu, rectiligne et de hauteur uniforme dont la zone refondue permet un bon ancrage dans le plateau ou dans la matière déjà consolidée. La diminution de cette énergie linéique pour la hauteur de poudre considérée conduit à un effet de « balling », critique pour la stabilité de construction. Une diminution supplémentaire fait que l'énergie n'est plus suffisante pour permettre l'accroche du cordon sur le plateau. A l'inverse, les fortes énergies linéiques génèrent des phénomènes de « key-hole » qui introduisent des instabilités du bain, des éjections de particules liquides, de la vapeur métallique et de la porosité. En général, les formes de bain recherchées sont caractérisées par des zones refondues en forme d'ellipse ou d'arc de parabole puis de triangle. Les manques d'énergie linéique sont repérés par des « crêpes » en forme de calotte circulaire, tandis que les excès d'énergie linéique induisent des zones refondues en forme de clous, typiques du phénomène de « key-hole ».

De cette plage de paramètres stables, la deuxième partie de l'étude traite de l'effet du taux de recouvrement et donc de l'écart vecteur qu'il convient d'optimiser pour la fabrication de draps. L'écart vecteur influence la rugosité et la refusion des surfaces. Il s'avère que plus le taux de recouvrement est élevé, et au-delà d'une certaine valeur critique, moins la surface sera uniforme. Aussi, un taux de recouvrement de 50% (soit $E_{\text{vect}} = \frac{1}{2} \cdot E_{\text{app}}$) est à exclure car il induit trop de matière refondue. A l'inverse, des trop faibles taux de recouvrement ne permettent pas une refusion

suffisamment efficace pour limiter l'ondulation de la surface construite et ainsi atténuer la probabilité d'occurrence de défauts lors de l'empilement de couches. Les taux de recouvrement de 10% sont donc également écartés.

Les murs (empilement de cordons), qui font partie de cette étude 2D, fournissent des indications sur la stabilité des constructions. Ainsi les paramétries qui se sont révélées les moins stables lors de cette opération (PV 2 et PV 4), ont été confirmées comme néfastes pour la santé matière lors de l'étape 3D. Cette dernière s'est déroulée en 2 temps dont le premier a consisté à produire un cube de chaque paramétrie retenue. Cela a conduit à un plateau de fabrication de 54 cubes dont une bonne partie a dû être stoppée en cours de fabrication pour causes d'instabilités. Rappelons que la quasi-totalité des paramétries PV 2 et PV 4 relativement énergétiques associées aux plus forts taux de recouvrement ont été écartées. Une étude quantitative de la porosité a montré que si le couple (P, V) joue un rôle important, l'influence du taux de recouvrement est beaucoup plus faible et la stratégie d'empilement des couches semble n'avoir que peu d'effet. Basée sur cette étude, une sélection de 3 paramétries (n° 18, 23 et 26) a été faite et reproduite sur 15 cubes soient sur 45 constructions pour acquérir des valeurs moyennes. Finalement, la paramétrie n°26 a été retenue pour la fabrication des éprouvettes et d'inserts de moules. Elle permet de produire des pièces denses à plus de 99,9% et sans microfissure.

La suite de ces travaux est composée du développement du traitement thermique post-SLM et de la caractérisation de cette matière post-traitée. Elle traitera également d'une étude similaire conduite sur le verre métallique sélectionné au **Chapitre 1**.

V. Références

- [1] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [2] R. Meyer, "Métallurgie des poudres : Poudres métalliques," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M 862, no. 1. 1980.
- [3] J. S. Benjamin and T. E. Volin, "The mechanism of mechanical alloying," *Metall. Trans.*, vol. 5, no. 8, pp. 1929–1934, 1974.
- [4] G. Z. Chen, E. Gordo, and D. J. Fray, "Direct electrolytic preparation of chromium powder," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 35, no. 2, pp. 223–233, 2004.
- [5] Q. Jeangros, T. W. Hansen, J. B. Wagner, C. D. Damsgaard, R. E. Dunin-Borkowski, C. Hébert, J. Van Herle, and A. Hessler-Wyser, "Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 7, pp. 2893–2907, 2013.
- [6] J. J. Dunkley, *Advances in atomisation techniques for the formation of metal powders*. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [7] H. Jones, "Gas-atomised aluminium alloy powders and their products: An update 1996-2001," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 104–111, 2004.
- [8] A. V. Krajnikov, V. V. Likutin, and G. E. Thompson, "Comparative study of morphology and surface composition of Al-Cr-Fe alloy powders produced by water and gas atomisation technologies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 210, no. 3–4, pp. 318–328, 2003.
- [9] J. O. Yin, G. Chen, S. Y. Zhao, Y. Ge, Z. F. Li, P. J. Yang, W. Z. Han, J. Wang, H. P. Tang, and P. Cao, "Microstructural characterization and properties of Ti-28Ta at.% powders produced by plasma rotating electrode process," *J. Alloys Compd.*, vol. 713, pp. 222–228, 2017.
- [10] I. Chang, *Plasma synthesis of metal nanopowders*. 2013.
- [11] R. L. Carr, "Evaluating Flow Properties of Solids," *Chem. Eng.*, pp. 163–168, 1965.
- [12] H. H. Hausner, "Friction Conditions in a Mass of Metal Powder," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 3, pp. 7–13, 1967.
- [13] T. Ferreira and W. Rasband, "ImageJ User Guide," *IJ 1.46r*. p. 185, 2012.
- [14] A. Bénéteau, "Etude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [15] P. Grgac, R. Moravcik, M. Kusy, I. Toth, M. Miglierini, and E. Illekova, "Thermal stability of metastable austenite in rapidly solidified chromium-molybdenum-vanadium tool steel powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 581–584, 2004.
- [16] T. H. C. Childs, C. Hauser, and M. Badrossamay, "Mapping and Modelling Single Scan Track Formation in Direct Metal Selective Laser Melting," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 53, no. 1, pp. 191–194, 2004.
- [17] I. Yadroitsev, A. Gusarov, I. Yadroitsava, and I. Smurov, "Single track formation in selective laser melting of metal powders," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 210, no. 12, pp. 1624–1631, 2010.

- [18] M. R. Alkahari, T. Furumoto, T. Ueda, and A. Hosokawa, "Melt pool and single track formation in selective laser sintering/selective laser melting," *Adv. Mater. Res.*, vol. 933, no. May 2014, pp. 196–201, 2014.
- [19] T. Vilaro, "Fabrication directe de pièces aéronautiques et spatiales en Nimonic 263 et A360 par le procédé de fusion sélective par laser : approche thermique, microstructurale et mécanique," MINES ParisTech, 2011.
- [20] P. Vinson, "Fusion sélective par laser de lits de poudre : Étude sur le recyclage de la poudre et détection de défauts au cours de la fabrication par imagerie thermique," Mines ParisTech, 2015.
- [21] J. P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, and B. Lauwers, "Selective laser melting of iron-based powder," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 149, no. 1–3, pp. 616–622, 2004.
- [22] S. Das, "On some physical aspects of control in direct selective laser sintering of metals - Part III," *Proc. Solid Free. Fabr. Symp. Univ. Texas, Austin, TX*, pp. 102–109, 2001.
- [23] A. Simchi and H. Pohl, "Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 359, no. 1–2, pp. 119–128, 2003.
- [24] J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, and T. H. C. Childs, "Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 730–759, 2007.
- [25] D. F. Rutland and G. J. Jameson, "A non-linear effect in the capillary instability of liquid jets," *J. Fluid Mech.*, vol. 46, no. 2, pp. 267–271, 1971.
- [26] M. Rombouts, J. P. Kruth, L. Froyen, and P. Mercelis, "Fundamentals of selective laser melting of alloyed steel powders," *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, vol. 55, no. 1, pp. 187–192, 2006.
- [27] I. Yadroitsev, P. Bertrand, and I. Smurov, "Parametric analysis of the selective laser melting process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 19, pp. 8064–8069, 2007.
- [28] L. Moniz, C. Colin, M.-H. Berger, and J. Bartout, "LASER-MATTER INTERACTION MODEL OF LASER BEAM MELTING APPLIED TO OXIDE," in *ICALEO*, 2017.
- [29] A. Streek, P. Regenfuss, and H. Exner, "Fundamentals of energy conversion and dissipation in powder layers during laser micro sintering," *Phys. Procedia*, vol. 41, pp. 858–869, 2013.

VI. Annexes

A. Données complémentaires sur l'analyse des particules de poudre

Les figures suivantes présentent les distributions des différents facteurs de forme issues de l'analyse des particules de poudre de X40CrMoVN16-2.

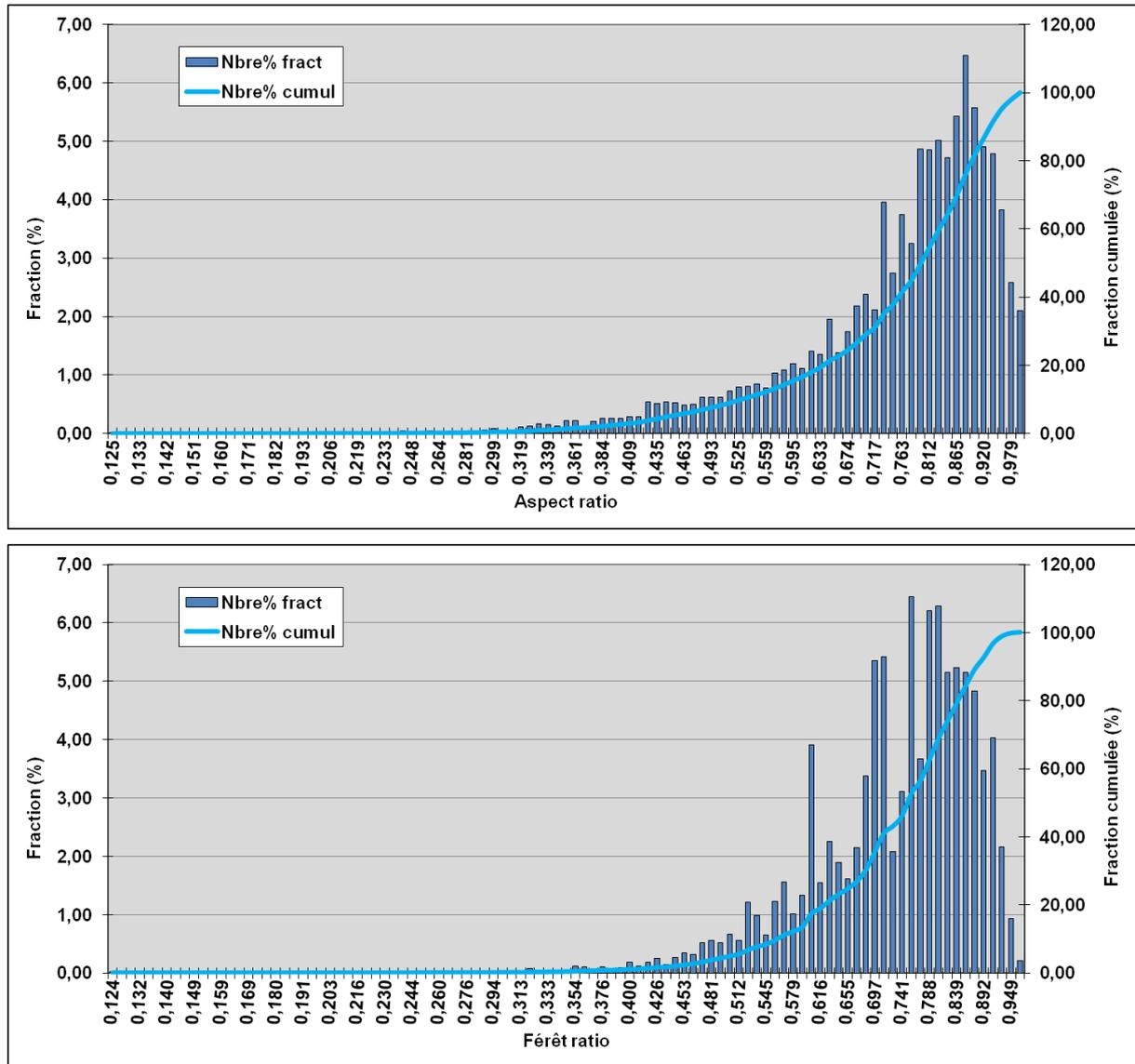


Figure A.II. 1 - Distribution des valeurs de l'Aspect Ratio (haut) et du Feret Ratio (bas).

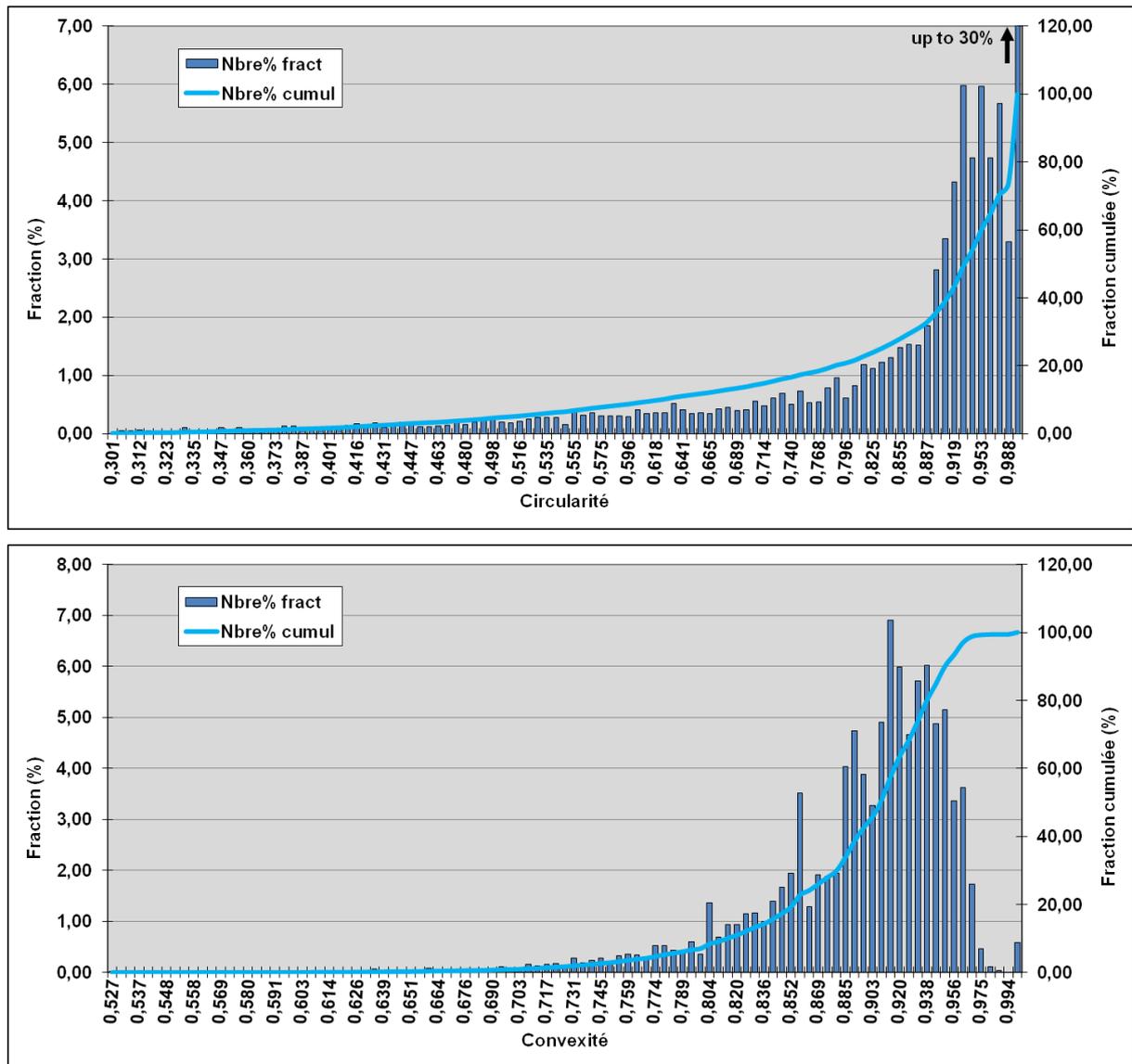


Figure A.II. 2 - Distribution des valeurs de Circularité (haut) et de Convexité (bas).

Les figures suivantes, quant à elles, représentent les différents facteurs de forme en fonction de l'aire des particules.

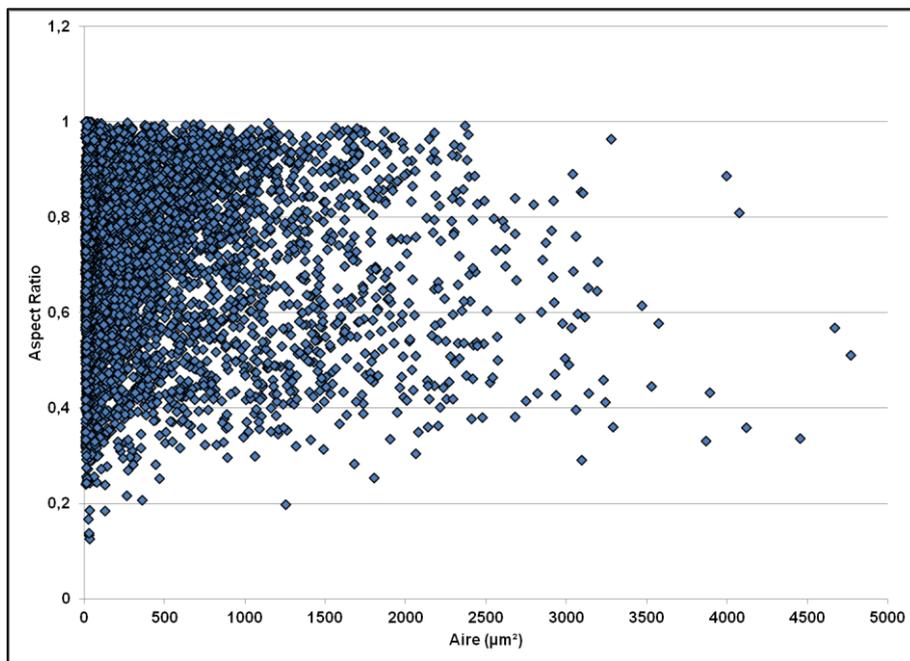


Figure A.II. 3 - Distribution de l'Aspect Ratio en fonction de l'aire des particules de la poudre de X40CrMoVN16-2.

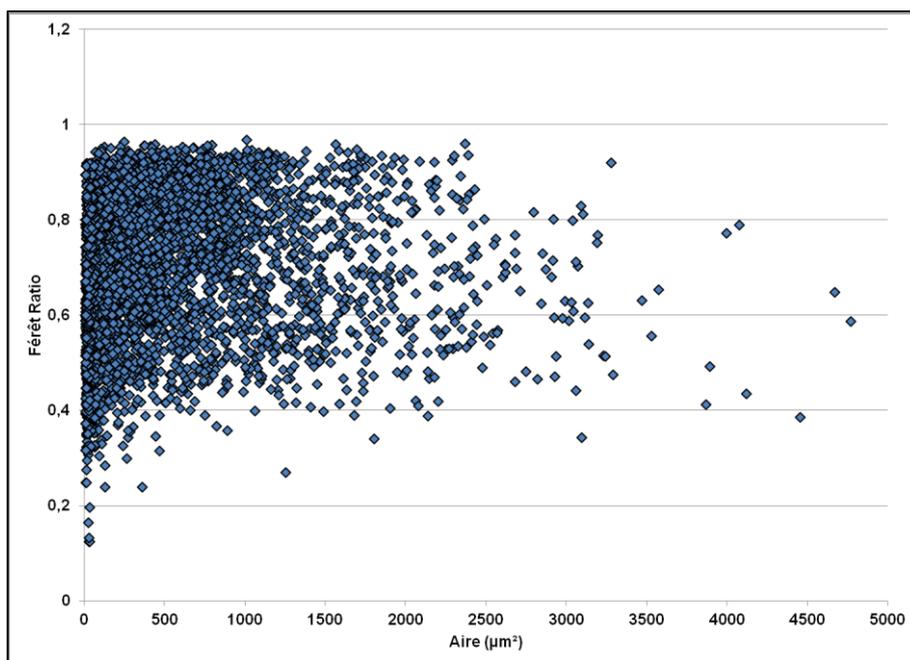


Figure A.II. 4 - Distribution du Feret Ratio en fonction de l'aire des particules de la poudre de X40CrMoVN16-2.

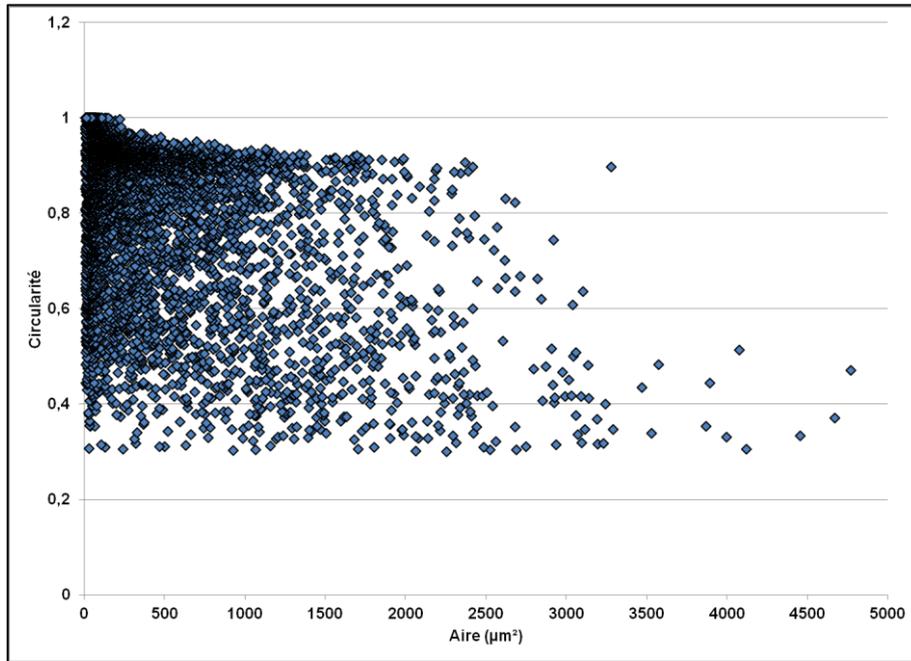


Figure A.II. 5 - Distribution de la circularité en fonction de l'aire des particules de la poudre de X40CrMoVN16-2.

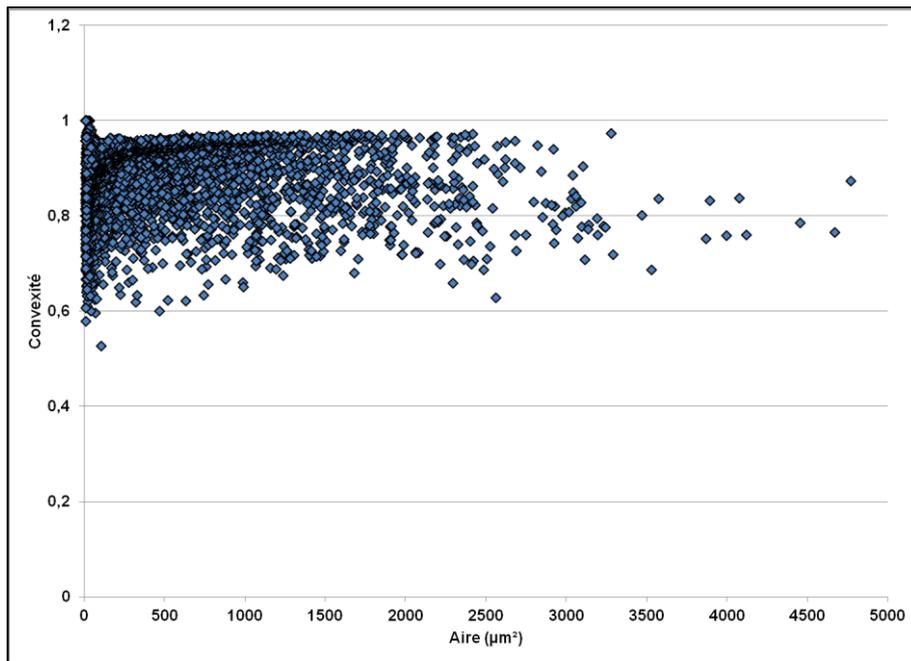


Figure A.II. 6 - Distribution de la convexité en fonction de l'aire des particules de X40CrMoVN16-2.

B. Microstructure de la poudre

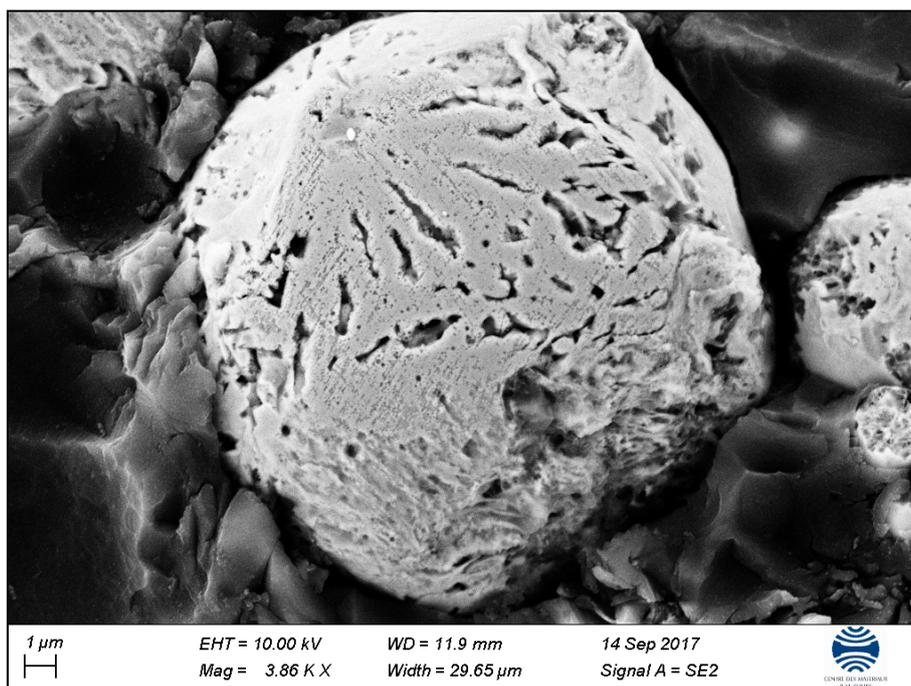


Figure A.II. 7 - Image MEB d'une particule de poudre de X40CrMoVN16-2 présentant des dendrites suite à une nucléation initiée au contact d'une autre particule.

C. Analyse des constructions 1D

Les figures suivantes viennent en complément des analyses menées dans le corps de ce chapitre.

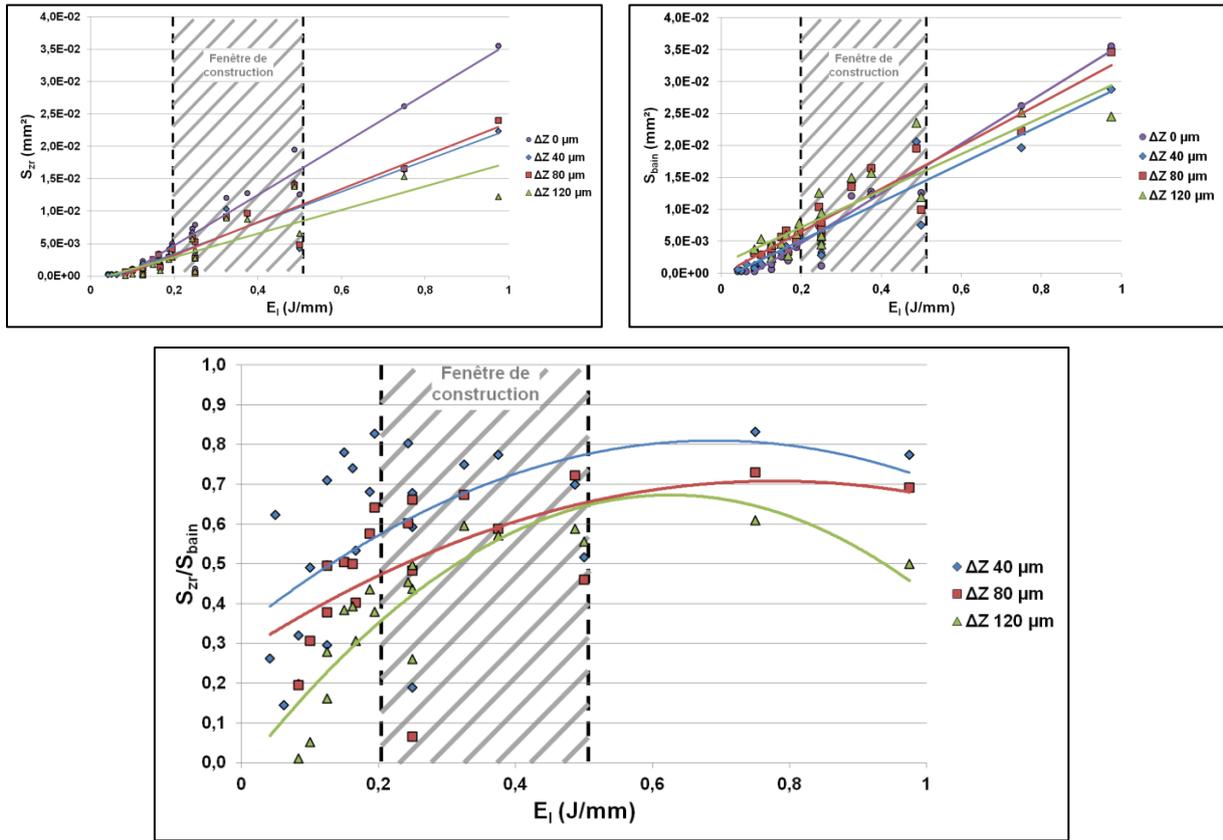


Figure A.II. 8 - Différentes dimensions du bain liquide : S_{zr} , S_{bain} et $Dil_{(s)}$ en fonction de E_i pour différentes hauteurs du lit de poudre.

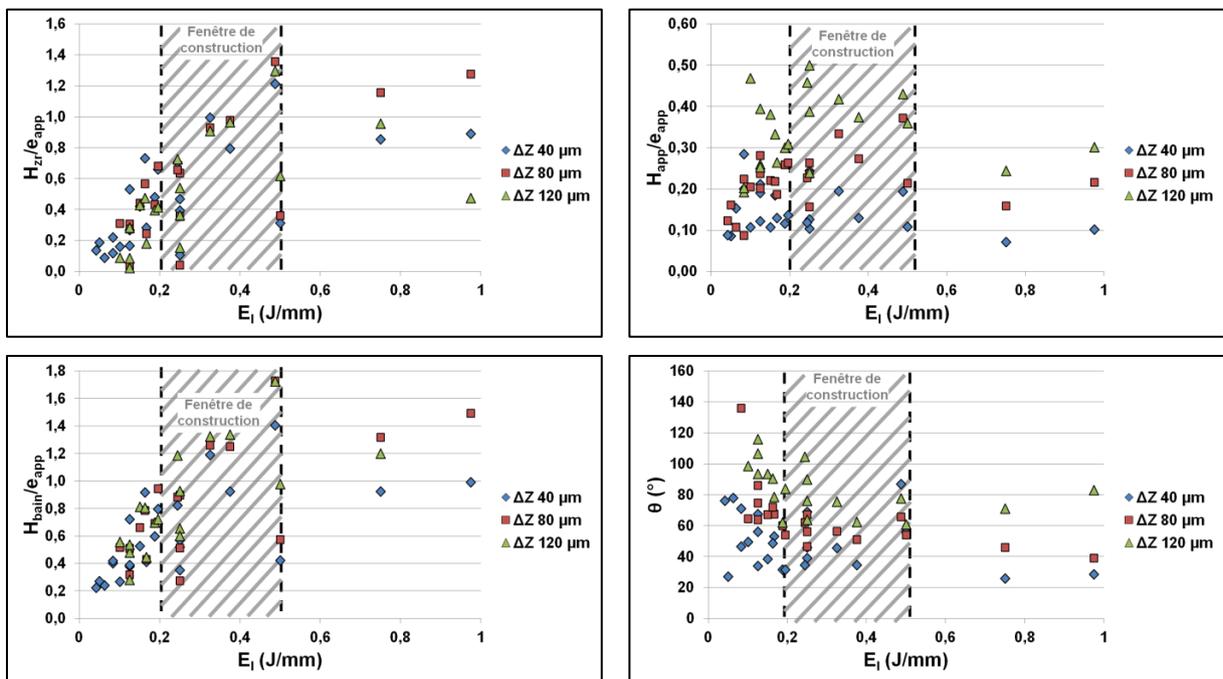


Figure A.II. 9 - Caractéristiques du bain liquide : $r_{e_{zr}}$, $r_{e_{cordon}}$, $r_{e_{bain}}$ et angle de contact θ en fonction de E_i pour différentes hauteurs du lit de poudre.

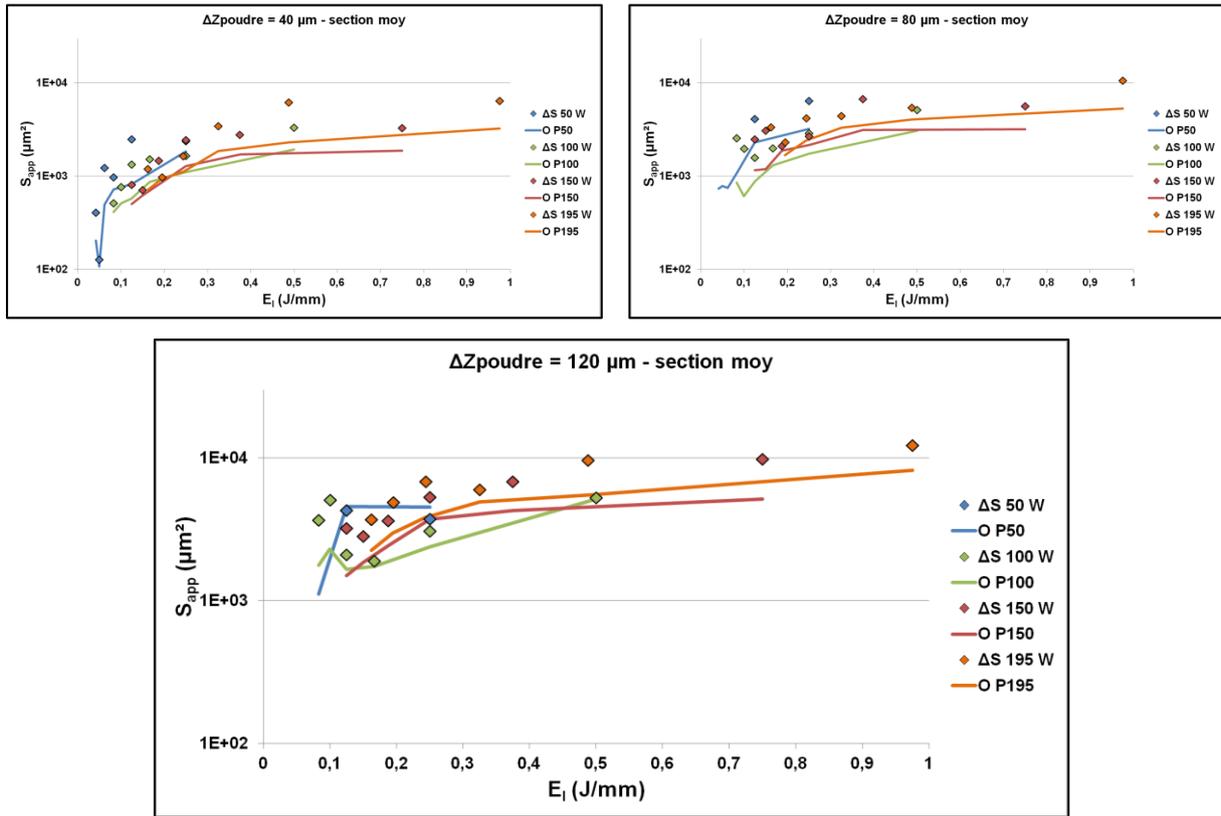


Figure A.II. 10 - Comparaison de S_{app} du cordon obtenue par $(S_{bain}-S_{zr})$ et $S^{calotte}$ calculée avec e_{app} et H_{app} .

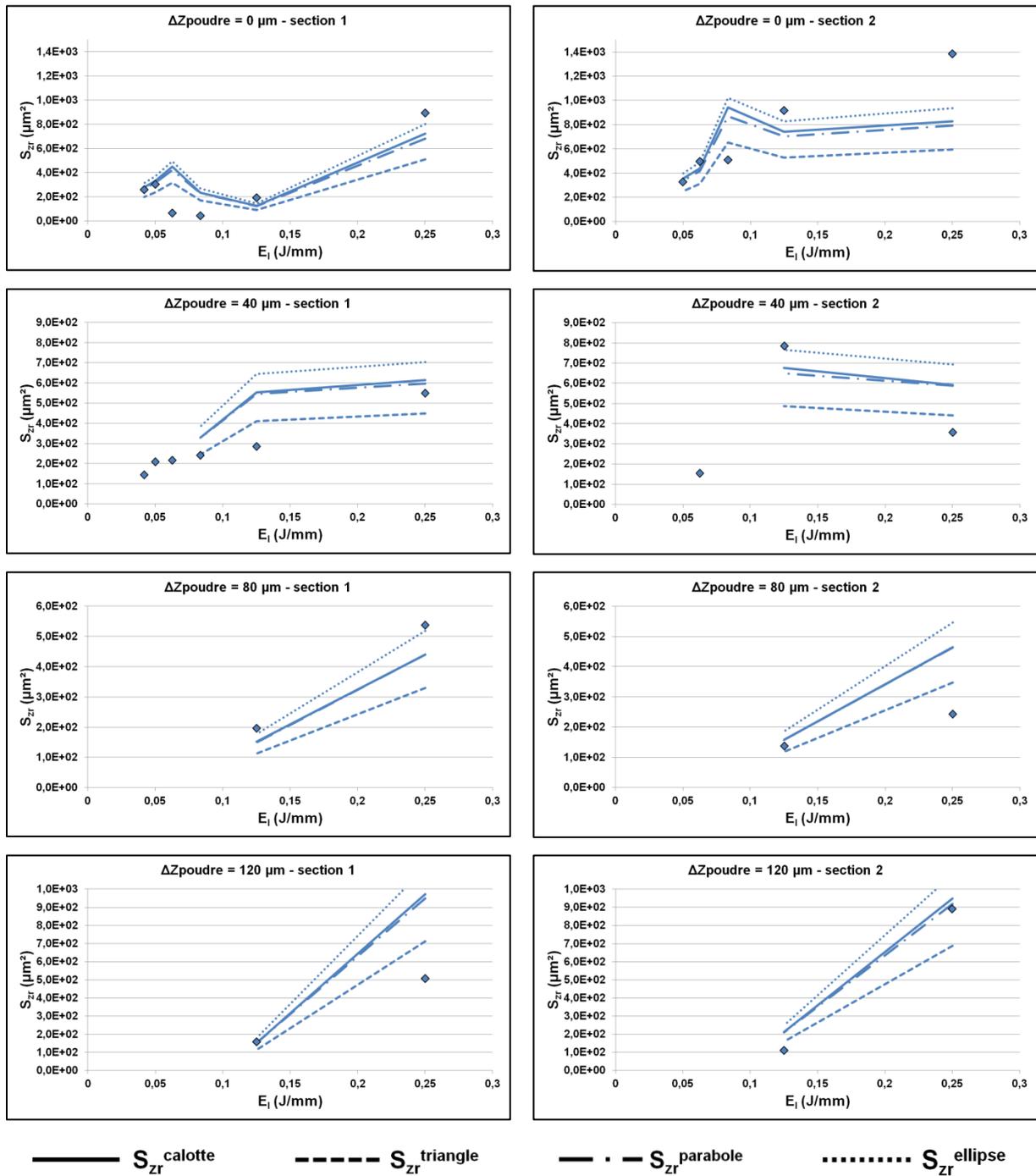


Figure A.II. 11 - Aire mesurée de la zone refondue et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions mesurées ($P = 50\text{W}$).

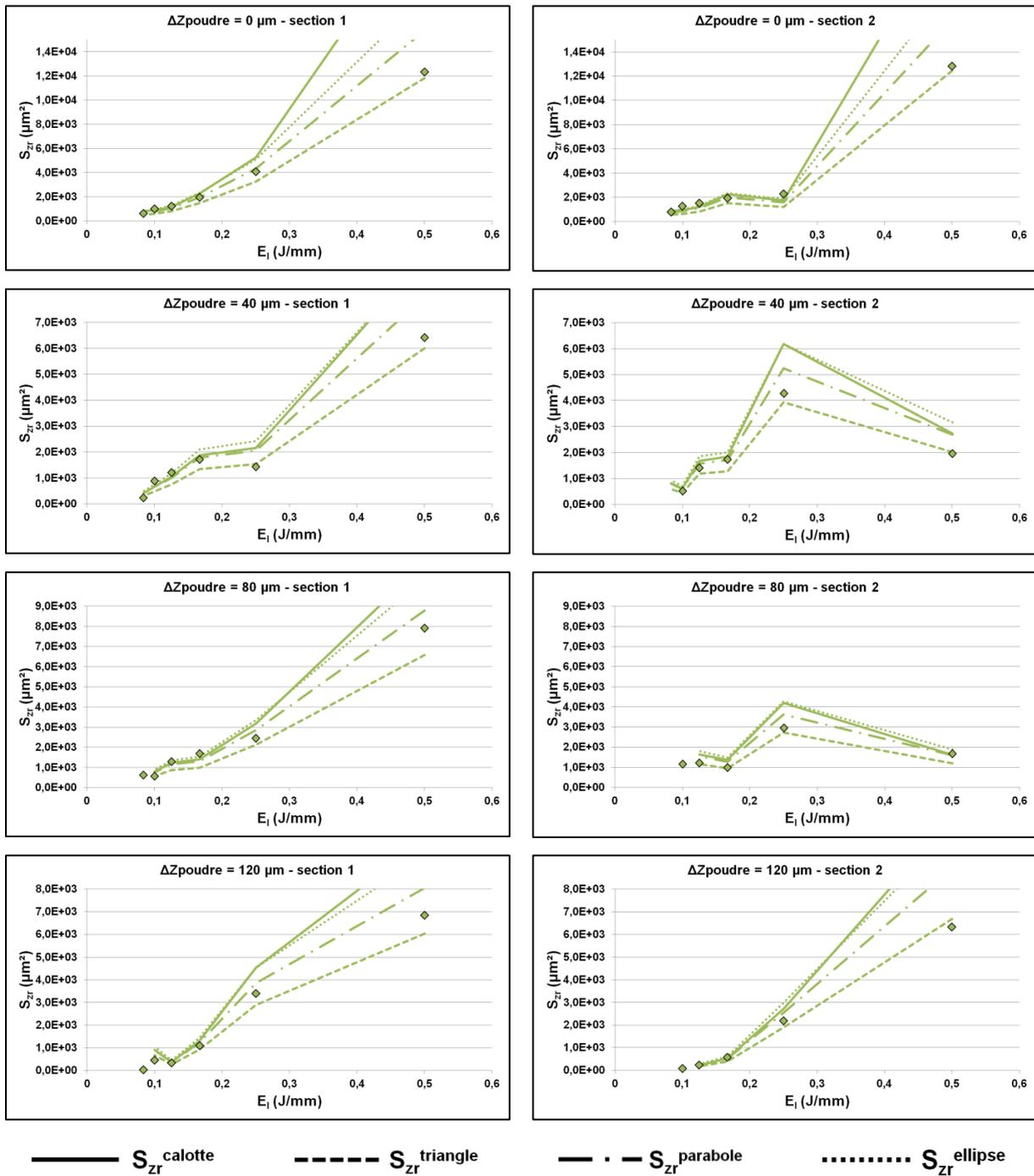


Figure A.II. 12 - Aire mesurée de la zone refondue et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions mesurées ($P = 100\text{W}$).

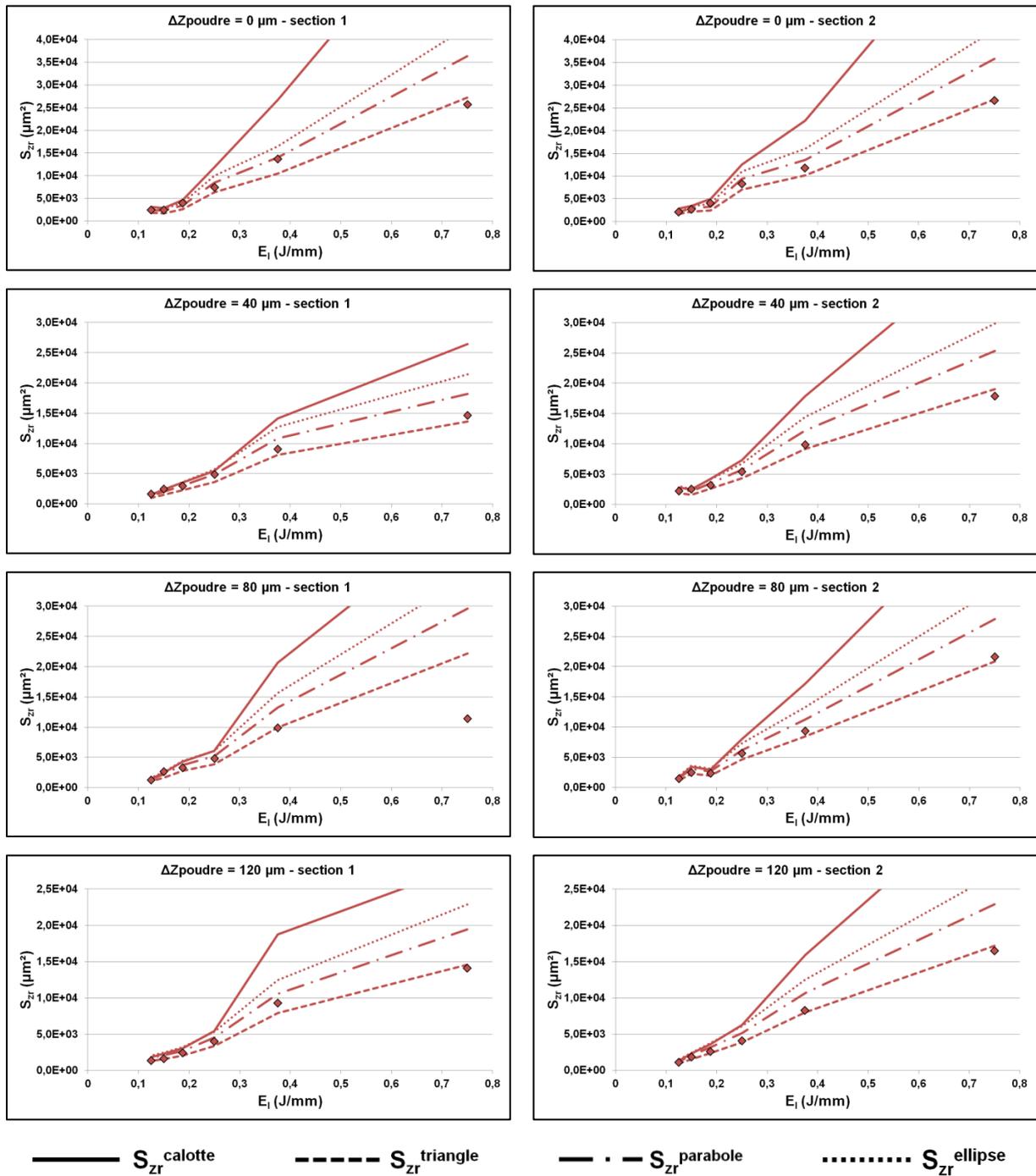


Figure A.II. 13 - Aire mesurée de la zone refondue et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions mesurées (P = 150W).

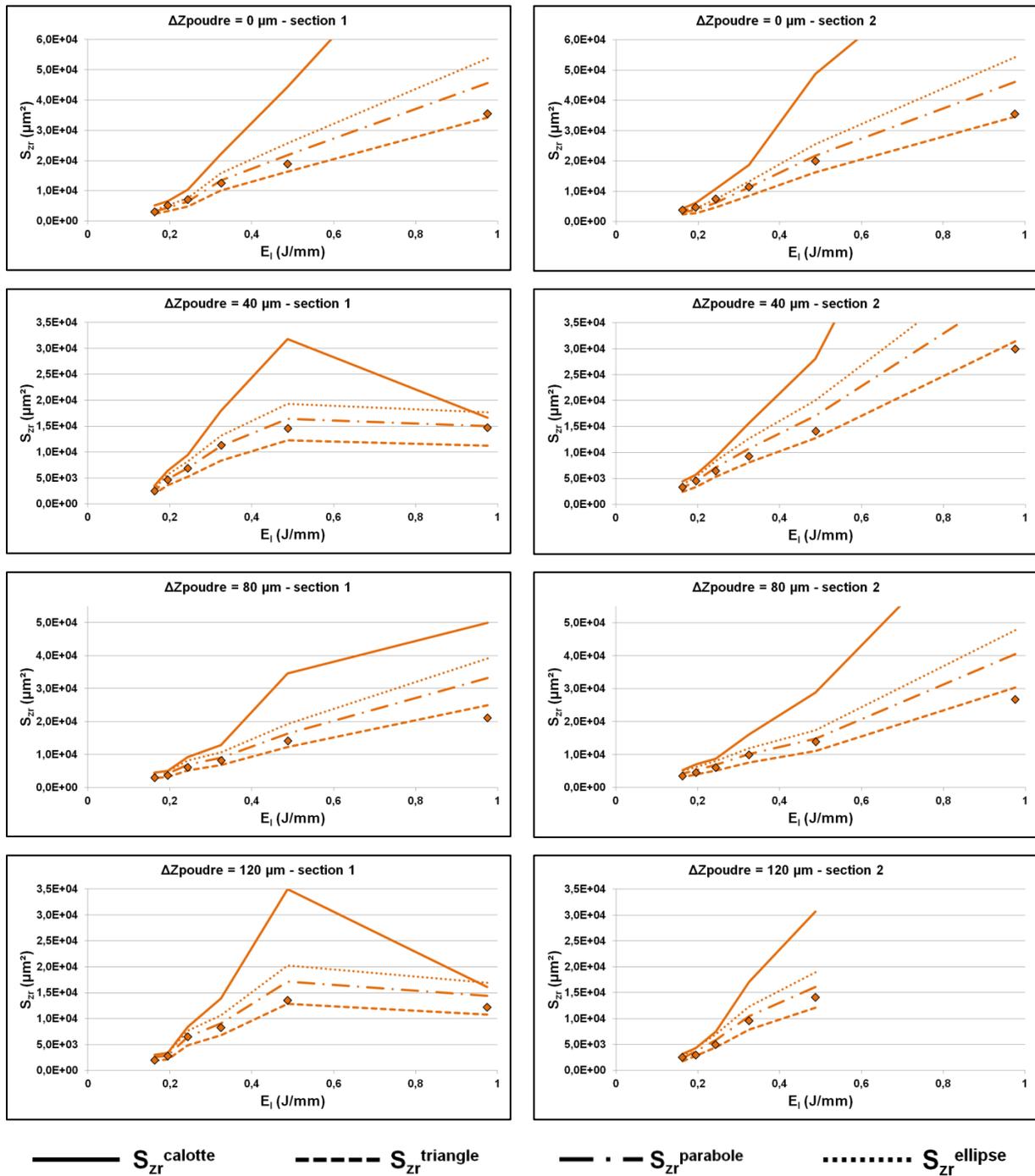


Figure A.II. 14 - Aire mesurée de la zone refondue et sa valeur approchée par calcul à partir des dimensions mesurées (P = 195W).

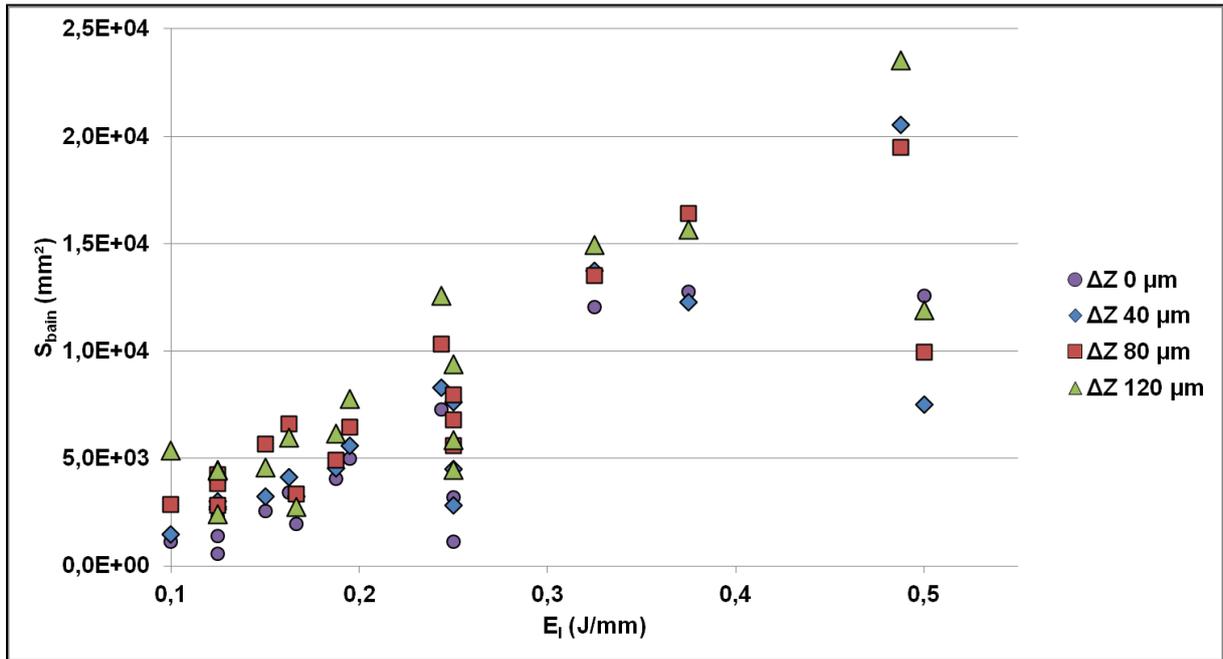


Figure A.II. 15 - Mesure de la section transverse du bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour différentes hauteurs de poudre à laser.

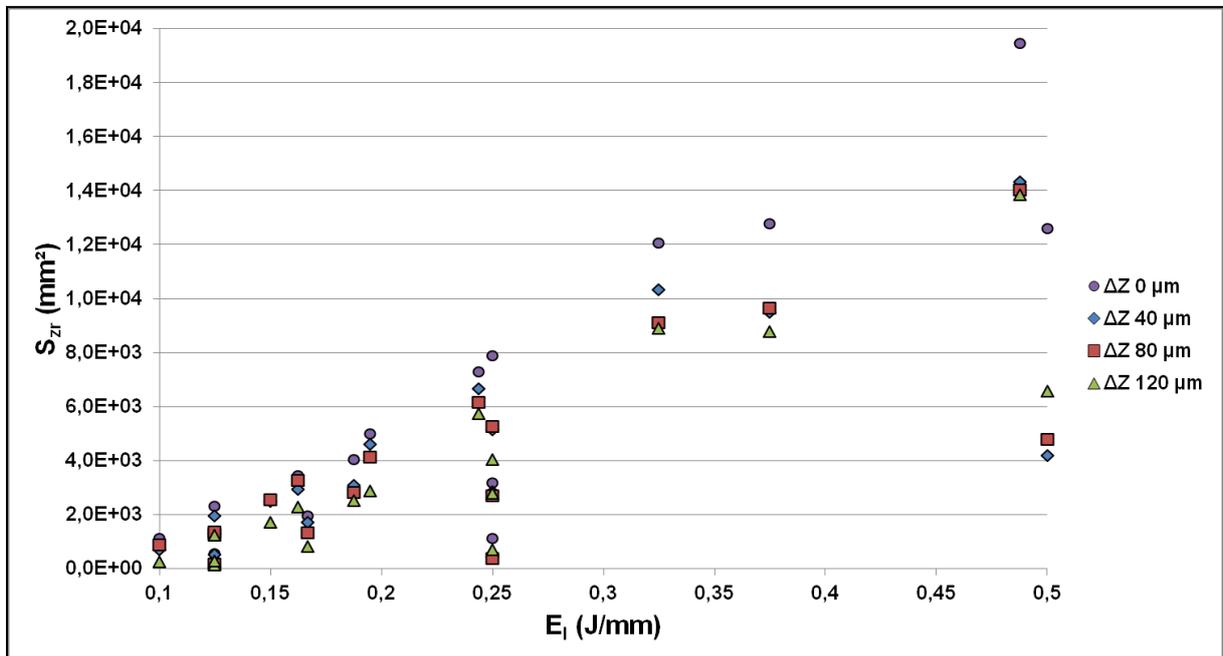
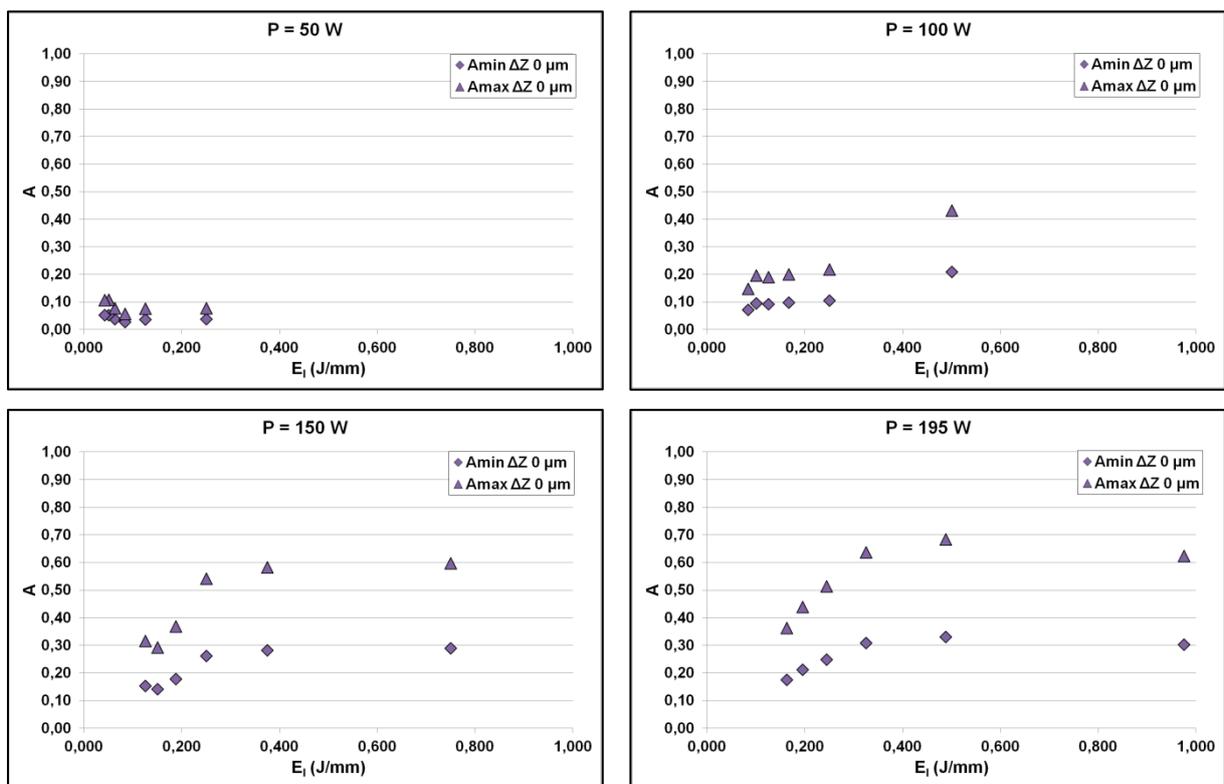


Figure A.II. 16 - Mesure de l'aire de la zone refondue de la section transverse d'un bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour différentes hauteurs de poudre à laser.

Table A.II. 1 - Données utilisées pour le calcul de l'absorptivité.

Données d'entrée	Unité	Valeur
ρ	g/mm^3	0,00775
c_{p_s}	J/g.K	0,551
c_{p_l}	J/g.K	0,82
T_{amb}	$^{\circ}\text{C}$	20
T_l	$^{\circ}\text{C}$	1470
T_{evap}	$^{\circ}\text{C}$	2860
ΔH_f	J/g	272
ΔH_v	J/g	6095

Figure A.II. 17 - Absorptivités min et max calculées à partir de Eq. II. 29 et Eq. II. 30 et représentées en fonction de E_i pour $\Delta Z_{\text{poudre}} = 0 \mu\text{m}$.

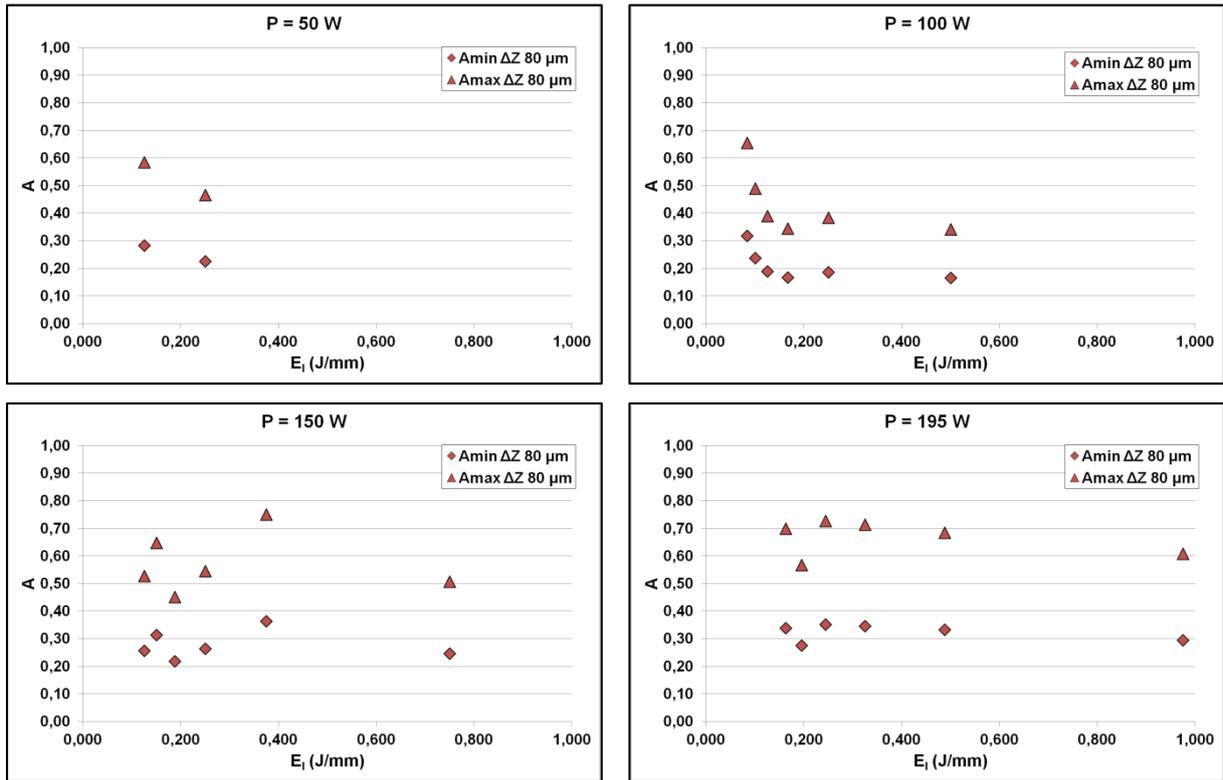


Figure A.II. 18 - Absorptivités min et max calculées à partir de Eq. II. 29 et Eq. II. 30 et représentées en fonction de E_i pour ΔZ_{powdre} = 80 μm.

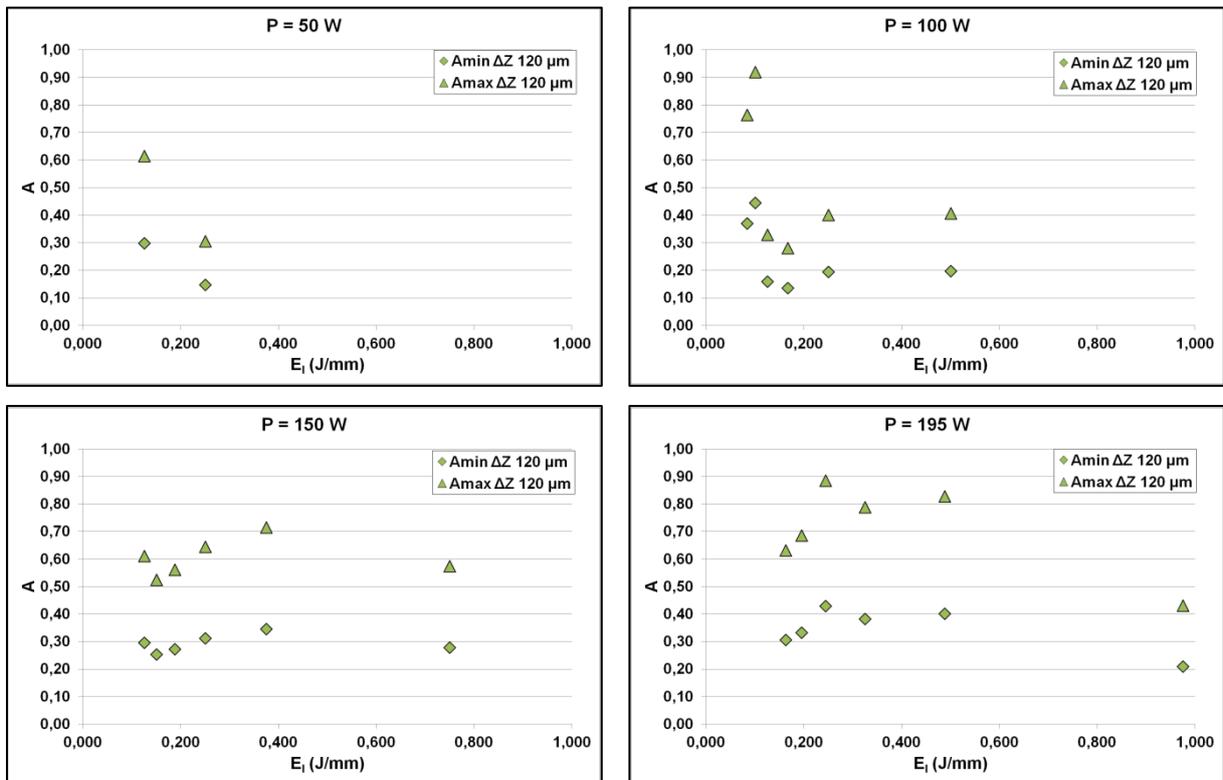


Figure A.II. 19 - Absorptivités min et max calculées à partir de Eq. II. 29 et Eq. II. 30 et représentées en fonction de E_i pour ΔZ_{powdre} = 120 μm.

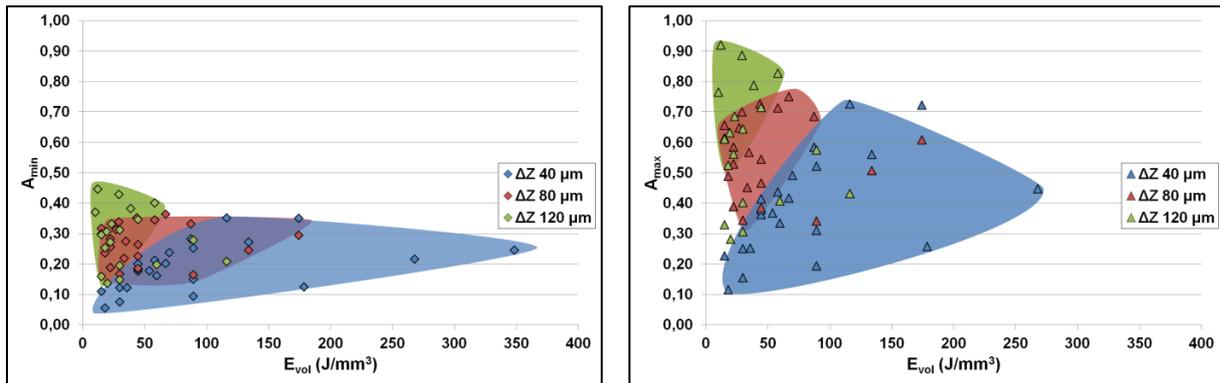


Figure A.II. 20 - Absorptivité min et max calculées à partir de Eq. II. 29 et Eq. II. 30 et représentées en fonction de E_{vol} pour différentes hauteurs du lit de poudre.

Les équations **Eq. II. 26** à **Eq. II. 30** décrites dans le corps de ce chapitre peuvent être abordées d'une autre façon. En effet, en reprenant cette réflexion, on peut écrire que la puissance absorbée s'exprime de manière générale comme suit :

$$P_{abs} = A \cdot P_f = S_{bain} \cdot V \cdot \rho \cdot \left[c_{p_s} \cdot (T_l - T_{amb}) + \Delta H_f + c_{p_l} \cdot (T_{bain} - T_l) \right] \quad \text{Eq. II. 35}$$

où T_{bain} correspond à la température du bain liquide. En opérant $T_{bain} = T_l$ et $T_{bain} = T_{evap}$, on retrouve d'ailleurs les équations **Eq. II. 27** et **Eq. II. 28**.

De l'équation Eq. II. 35, seules deux inconnues persistent : la température du bain liquide T_{bain} et le coefficient d'absorption A du milieu impacté par le faisceau laser. Ce dernier est fixé de la manière suivante : on considère que A augmente de façon linéaire avec l'énergie linéique. Dès lors, deux valeurs de A (A_{min} et A_{max}) sont obtenues ici par les conditions aux limites. A hauteur de poudre à laser constante, l'absorption minimale est calculée avec l'équation **Eq. II. 29**, correspondant à la toute première accroche du bain liquide sur le substrat. L'absorption maximale, quant à elle, est obtenue par l'équation **Eq. II. 30** lorsque les premiers indices du phénomène de *key-hole* apparaissent.

Ce raisonnement nous permet donc d'obtenir l'évolution de la température du bain liquide en fonction de l'énergie linéique à hauteur de poudre à laser constante. Son illustration est disponible aux **FIGURE A.II. 21** à **FIGURE A.II. 24**.

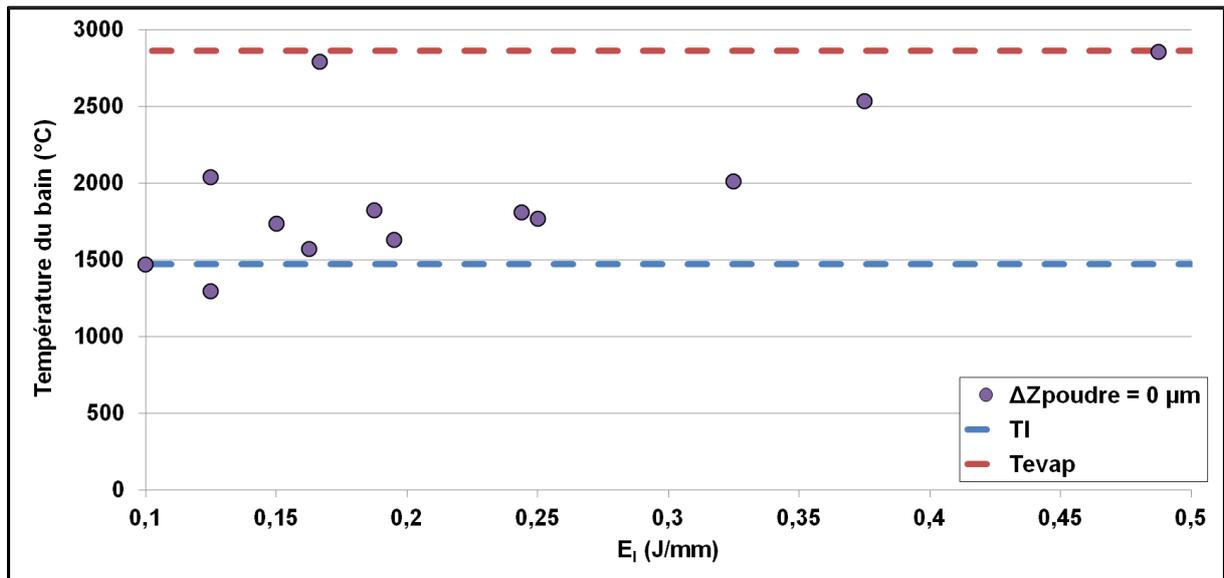


Figure A.II. 21 - Evolution de la température du bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour $\Delta Z_{poudre} = 0 \mu m$ ($E_{l_{min}} = 0,1 J/mm$ et $E_{l_{max}} = 0,488 J/mm$).

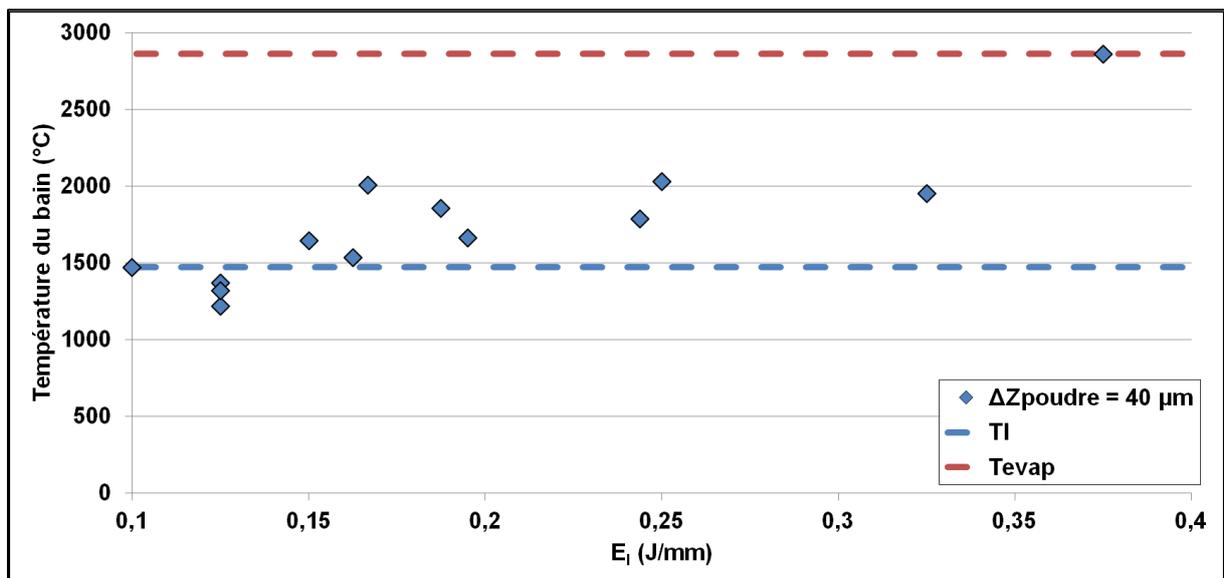


Figure A.II. 22 - Evolution de la température du bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour $\Delta Z_{poudre} = 40 \mu m$ ($E_{l_{min}} = 0,1 J/mm$ et $E_{l_{max}} = 0,375 J/mm$).

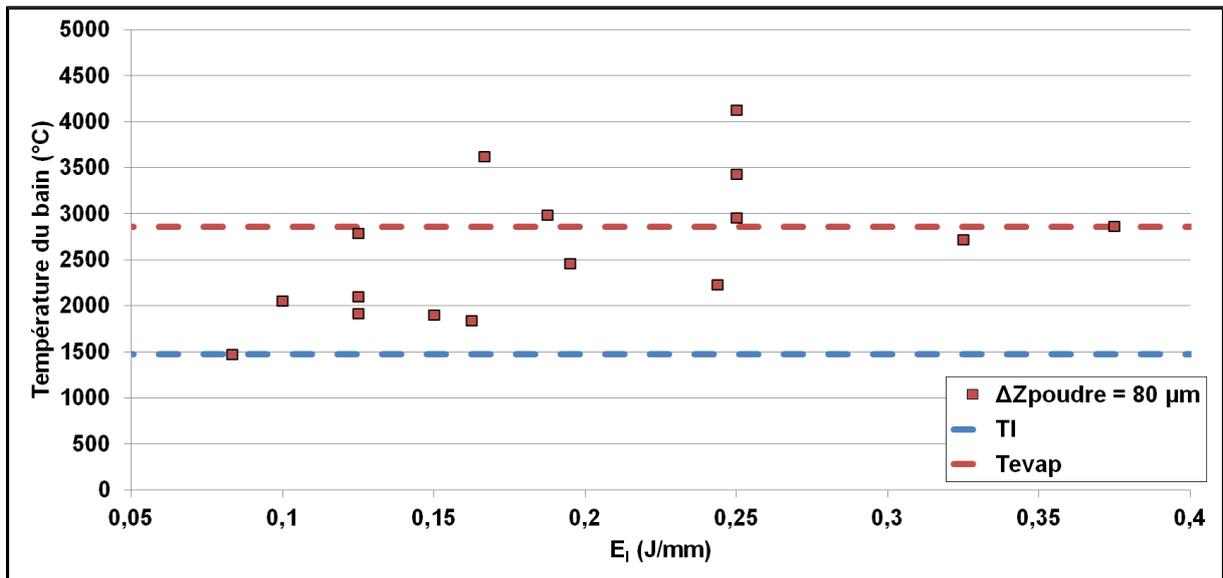


Figure A.II. 23 - Evolution de la température du bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour $\Delta Z_{poudre} = 80 \mu m$ ($E_{l_{min}} = 0,083 \text{ J/mm}$ et $E_{l_{max}} = 0,375 \text{ J/mm}$).

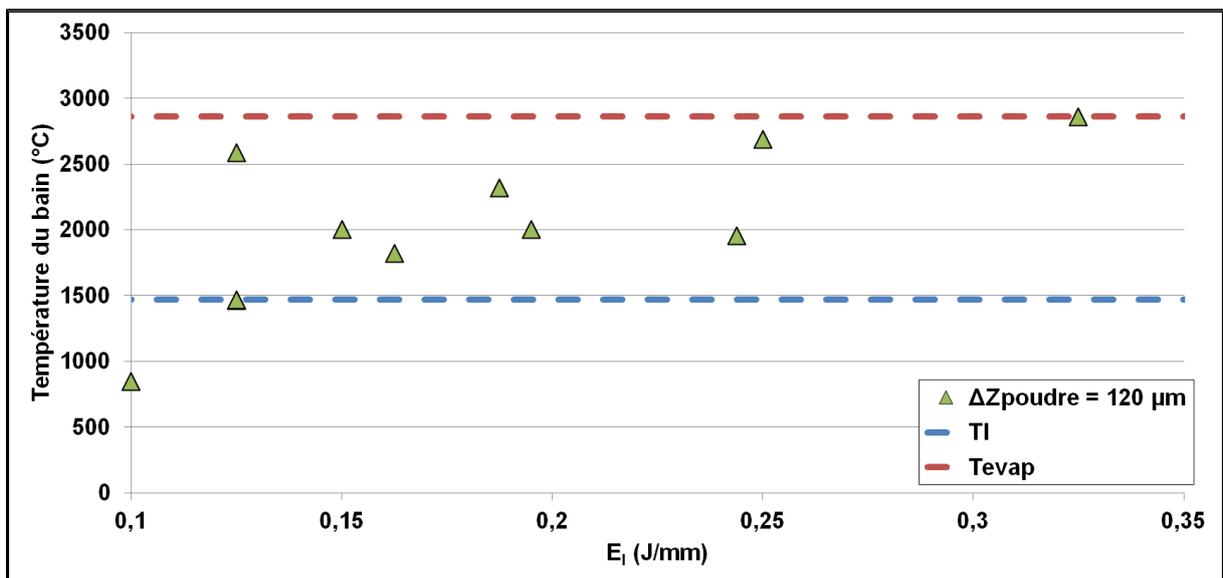


Figure A.II. 24 - Evolution de la température du bain liquide en fonction de l'énergie linéique pour $\Delta Z_{poudre} = 120 \mu m$ ($E_{l_{min}} = 0,125 \text{ J/mm}$ et $E_{l_{max}} = 0,325 \text{ J/mm}$).

Chapitre 3 Traitements thermiques de l'acier X40CrMoVN16-2

Résumé du chapitre

Ce chapitre a pour but d'élaborer une matière dont les propriétés sont suffisantes pour l'application concernant les inserts de moules d'injection plastique. Il expose dans un premier temps la microstructure induite par SLM en identifiant les phases présentes, leur proportion, leur morphologie et leur répartition. La dureté post-fabrication n'étant pas suffisamment élevée, un traitement thermique doit être appliqué afin d'optimiser les propriétés du matériau.

La seconde partie du chapitre traite donc du développement de ce traitement thermique. Un simple maintien en température (recuit) ne s'étant pas révélé suffisant, un traitement de trempe dans le domaine austénitique suivi d'un revenu a été mis en place. L'influence de la température d'austénitisation, de la nature des fluides de trempe, de la température de revenu et de leurs impacts sur la microstructure et la dureté ont été étudiés.

L'arrêt de ces paramètres clôture l'étude du développement du X40CrMoVN16-2 par SLM comprenant l'approvisionnement poudre, les paramètres de fabrication et l'optimisation des propriétés, essentiellement mécaniques.

Sommaire

Chapitre 3 Traitements thermiques de l'acier X40CrMoVN16-2	185
I. Introduction	186
II. Etat de la matière brute de fabrication.....	186
III. Etude des traitements thermiques post-fabrication.....	194
A. Recuit post-fabrication	194
B. Trempe des échantillons post-fabrication.....	201
C. Mono-revenu après trempe	207
IV. Conclusion	210
V. Références	212
VI. Annexes	214
A. Analyses métallurgiques des échantillons bruts de SLM	214
B. Analyses métallurgiques des échantillons traités.	215
C. Données sur le X40CrMoVN16-2.....	220

I. Introduction

Les chapitres précédents ont permis de définir une nuance d'acier susceptible de répondre aux besoins de l'injection plastique. L'étude sur le développement de l'acier a permis de définir et de caractériser son approvisionnement sous forme de poudre. La recherche paramétrique en SLM a, quant à elle, rendu possible la fabrication de pièces avec une bonne santé matière : sans microfissures et une densité relative > 99,9%.

Cependant, les propriétés de la matière post-fabrication restent à être contrôlées. Etant donné que plusieurs phases peuvent exister dans les aciers, leur nombre, leur proportion et leur forme peuvent grandement modifier les caractéristiques fonctionnelles des pièces produites.

Le présent chapitre s'attache donc à définir l'état de la matière produite par SLM, composition et microstructure, ainsi que les propriétés mécaniques des pièces qui en découlent, essentiellement la dureté. Après confrontation avec les spécifications du Cahier des Charges, un traitement thermique s'est avéré nécessaire. Les évolutions microstructurales ont été suivies au cours du développement d'un traitement thermique optimisé : nature, taille et répartition des différentes phases. Les explications avancées ont été faites notamment au travers des travaux de thèse d'Adeline Bénéteau [1] dont le sujet concernait les évolutions métallurgiques au cours de traitements thermiques de cette nuance obtenue avec le procédé traditionnel. Le développement du traitement thermique et son optimisation sont basés sur la dureté qui est obtenue par micro-indentation sous 300g de charge pendant 10s. Bien que cette dureté ne suffise pas à retracer toute l'histoire thermique de la matière, il s'agit d'un test peu onéreux, facile à mettre en œuvre, qui nécessite peu de matière (en comparaison d'un essai de traction par exemple) et qui corrèle la durée de vie des outils.

La totalité des traitements présentés dans ce chapitre a été réalisée dans des fours résistifs tubulaires sous air disponibles au Centre des Matériaux.

II. Etat de la matière brute de fabrication

L'ensemble des propriétés d'une pièce dépend exclusivement de la composition chimique et de l'histoire thermomécanique subie par la matière qui la compose. Le premier critère à contrôler est donc celui de la conservation des teneurs en éléments d'addition et de leur répartition après lasage par SLM.

En termes de composition chimique, la plus grande incertitude, évoquée au **CHAPITRE 1** et rappelée au **CHAPITRE 2**, est celle de la conservation de la concentration en azote. En effet, durant la phase de fusion de l'opération d'atomisation, une perte conséquente de cet élément a été enregistrée. Le procédé de fabrication additive par laser étant une succession de fusion, il est possible qu'une partie supplémentaire d'azote ait pu s'évaporer. Une mesure par ICP-AES de sa teneur a donc été effectuée sur un échantillon brut de fabrication afin de la contrôler. L'analyse soustraite au FILAB, laboratoire dijonnais, et dont le résultat est visible dans la **TABLE III. 1**, indique la même concentration en azote que celle trouvée dans la poudre fournie par ERASTEEL. L'opération de mise en forme par SLM n'a donc pas engendré de diminution de cette concentration. L'atmosphère de travail étant principalement de l'azote capté dans l'air, elle a très certainement permis de la maintenir dans la pièce. L'utilisation de différents gaz et teneurs pourrait certainement établir son effet sur la conservation ou la perte de la concentration en azote. Il serait donc intéressant de laser sous azote à différentes pressions afin de déterminer son influence sur sa concentration dans les pièces brutes de SLM.

Les teneurs des autres éléments ont été mesurées par WDS : quantitativement *via* des successions de pointés (profils), et qualitativement *via* des images X. Les résultats, compilés dans la **TABLE III. 1**, indiquent que les concentrations suivent les recommandations de la composition nominale fournie par Aubert et Duval. De plus, les profils offrent un aperçu de l'évolution de la composition suivant une direction. Combinés aux images X disponibles à la **FIGURE III. 1**, ces analyses indiquent clairement que le procédé SLM n'implique pas de ségrégation chimique. L'ensemble des éléments sont répartis de façon homogène dans la matrice base Fe. Cela signifie d'une part, que les propriétés devraient être également homogènes, et d'autre part, qu'une opération d'homogénéisation soutenue ne sera pas nécessaire au moment des traitements thermiques.

Table III. 1 - Suivi de la composition chimique de l'acier X40CrMoVN16-2.

Eléments	Composition nominale (wt.%)		Concentrations mesurées par ICP-AES, EDS et WDS (wt.%)	
	Min.	Max.	Poudre	Brut de fabrication
Fe	Balance		81,39 ± 0,85 ^{EDS}	80,46 ± 0,36 ^{WDS}
C	0,37	0,45	0,42 ^{LECO ERASTEEL}	-
Cr	15,00	16,50	15,89 ± 0,43 ^{EDS}	15,92 ± 0,12 ^{WDS}
Mo	1,50	1,90	1,75 ± 0,26 ^{EDS}	1,79 ± 0,08 ^{WDS}
V	0,20	0,40	0,296 ± 0,10 ^{EDS}	0,31 ± 0,02 ^{WDS}
N	0,16	0,25	0,13 ^{LECO ERASTEEL}	0,13 ^{ICP-AES}
Si	-	0,60	0,332 ± 0,042 ^{EDS}	0,24 ± 0,01 ^{WDS}
Ni	-	0,30	-	0,20 ± 0,06 ^{WDS}
Mn	-	0,60	0,515 ± 0,24 ^{EDS}	0,45 ± 0,04 ^{WDS}
S	-	0,005	-	0,03 ± 0,01 ^{WDS}
P	-	0,02	-	0,02 ± 0,01 ^{WDS}

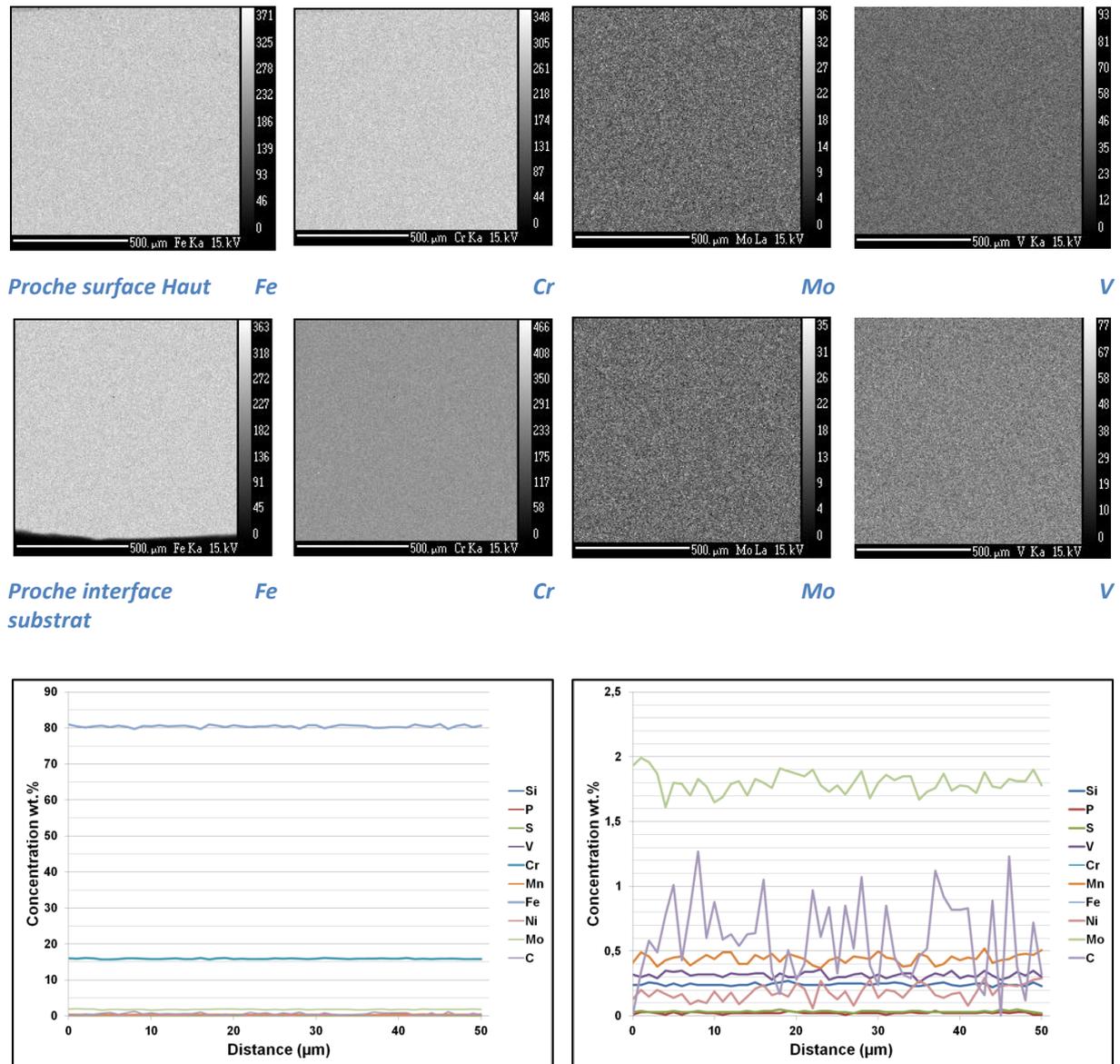


Figure III. 1 - Images X et profils quantitatifs en WDS d'un échantillon brut de fabrication par SLM.

C'est d'ailleurs ce que confirment les mesures de dureté menées sur 11 échantillons (cubes) bruts de fabrication. Les indentations ont été effectuées à cœur parallèlement à l'axe de construction sur les échantillons présentés au **CHAPITRE 2**. Les résultats, affichés sur la **FIGURE III. 2**, donnent une dureté de $409 \pm 20 \text{ HV}_{0,3}$ (soit un équivalent de 41 HRC), ce qui se révèle être une valeur nettement inférieure au Cahier des Charges comparé à un objectif de 610 HV (soit un équivalent de 55 HRC). Un traitement thermique est donc nécessaire.

A noter que, d'un échantillon à l'autre, les mesures de dureté sont relativement bien homogènes. Or, différents paramètres de fabrication ont été utilisés. Ceci laisse supposer que, dans la plage opératoire sélectionnée, le procédé n'induit pas de grands changements en fonction des paramètres de fabrication, aussi bien microstructuraux qu'au regard des contraintes résiduelles.

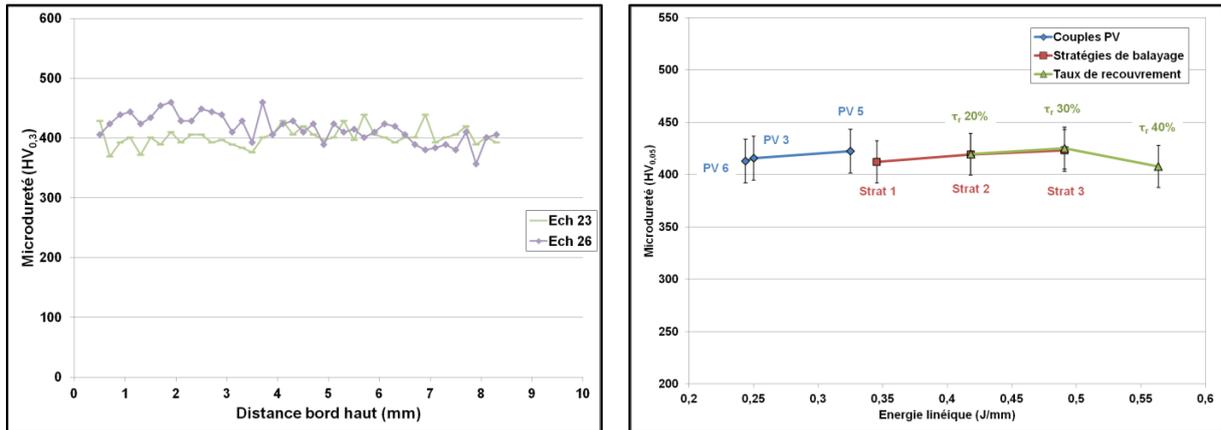


Figure III. 2 - Microdureté HV sur échantillons bruts de fabrication.

Les analyses DRX confirment d'ailleurs cette hypothèse d'uniformité de la microstructure comme le montre le comparatif des spectres de diffraction de 3 échantillons bruts de SLM disponibles en **ANNEXES.VI.A.** et dont un exemple est donné à la **FIGURE III. 3**. Ces spectres révèlent la présence de 2 phases : l'austénite, très majoritairement présente, et la ferrite, faiblement détectée. Le changement des paramètres opératoires ne semble pas induire l'apparition de nouvelles phases ni modifier le rapport de proportion Fe- α /Fe- γ . La forte présence de la phase austénitique est plutôt surprenante. D'une part, les valeurs de dureté mesurées sont un peu trop élevées pour de l'austénite qui varie généralement entre 190 et 350 HV. La différence pourrait cependant s'expliquer *a priori* par l'état de contraintes résiduelles engendrées par le SLM. D'autre part, les vitesses de refroidissement induites par le procédé sont largement suffisantes pour provoquer une transformation displacive sans diffusion et ainsi former de la martensite. Ceci a d'ailleurs été observé pour d'autres aciers : maraging [2], 17-4PH [3], et H13 [4]. Tous affichent une forte présence d'un réseau de ferrite cubique centré et déformé, assimilé à de la martensite qui peut apparaître sous forme de plaquettes ou encore de lattes. Cette phase durcissante est accompagnée d'une proportion d'austénite résiduelle et ce d'autant plus que M_f est proche de T_{amb} voire négative. Aussi dans notre cas, c'est l'austénite qui est majoritairement présente.

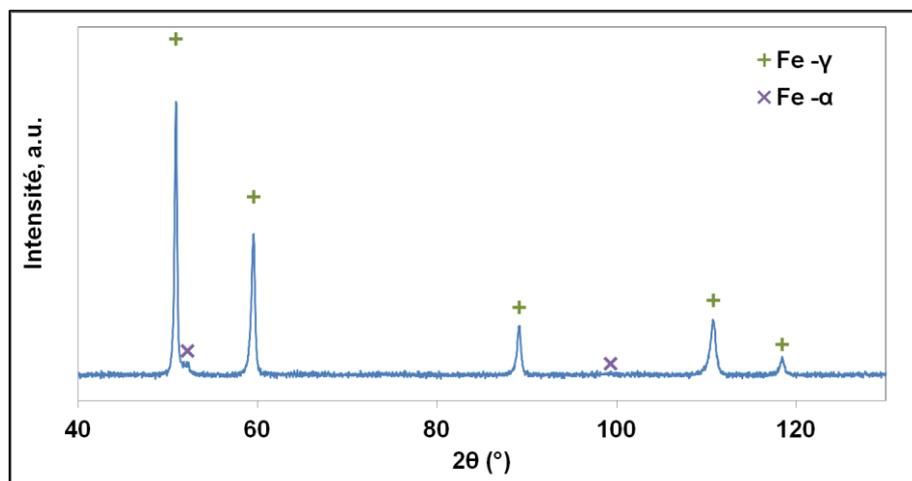


Figure III. 3 - Spectre DRX d'un cube brut de fabrication (éch 24).

La nuance X40CrMoVN16-2 se différencie des autres alliages cités ci-dessus par sa composition chimique. En effet, bien qu'elle soit apte à former une structure martensitique, la présence de nombreux éléments d'alliage induit une forte diminution des températures de début et de fin de transformation martensitique, respectivement M_s et M_f (**TABLE III. 2**). Sur ce sujet, plusieurs études tentent de traduire en équation ces influences [5], comme pour le Cr_{eq} et le Ni_{eq} que nous avons vu au **CHAPITRE 1**. Quelques exemples de formules connues sont donnés ci-dessous (à utiliser en wt.%).

$$\begin{aligned} \text{Stevens et Haynes} \quad M_s(^{\circ}C) &= 561 - 474.C - 33.Mn - 17.Cr - 17.Ni - 21.Mo \\ (1956) \quad M_f(^{\circ}C) &= M_s - 215 \end{aligned}$$

Eq. III. 1

$$\begin{aligned} \text{Andrews (1965)} \quad M_s(^{\circ}C) &= 539 - 423.C - 30,4.Mn - 12,1.Cr - 17,7.Ni \\ &\quad - 7,5.Mo \end{aligned}$$

La société Aubert et Duval indique des valeurs de M_s et M_f qui sont respectivement égales à 120°C et -50°C pour une température d'austénitisation T_{aust} de 1050°C [6]. Il est d'ailleurs signalé que les valeurs de M_s et M_f diminuent avec l'élévation de T_{aust} . Cette évolution est confirmée par A. Bénateau qui rapporte dans ses travaux [1] un M_s , pour la même nuance, de l'ordre de 50°C pour une température d'austénitisation de 1100°C. Cette diminution de M_s s'explique par la stabilisation de l'austénite à de plus hautes températures. En effet, cette stabilité est directement liée à une plus grande concentration des éléments d'addition dans l'austénite, et particulièrement des éléments interstitiels C et N. La phase austénitique offrant un meilleur taux de dilution que la ferrite, elle en accueille d'autant plus qu'aux hautes températures les carbures primaires sont remis en solution, offrant ainsi une source supplémentaire d'éléments gammagènes. L'austénite étant alors plus stable, une plus grande force motrice, correspondant à une énergie interfaciale et de déformation, est nécessaire au refroidissement pour former de la martensite. Cette force motrice étant fournie par le gradient de température au refroidissement, celui-ci doit donc devenir plus important pour initier la formation de martensite. C'est la raison pour laquelle la température M_s diminue avec la stabilisation de la phase austénitique en raison de la présence en éléments interstitiels (C et N) et d'éléments d'addition en plus grande quantité.

Comparativement, les autres nuances présentent des valeurs de M_s et M_f plus élevées comme indiquées à la **TABLE III. 2**. Tout ceci implique que la transformation martensitique ne pourra démarrer pour notre alliage qu'à une température plus basse comparée à celle des nuances habituellement mises en forme par SLM. Au vu de la température du bain qu'il est possible d'atteindre en SLM (fusion totale de la matière), il est probable que M_s soit en-dessous de 50°C si et seulement si une grande quantité d'éléments interstitiels (C et N) et d'éléments d'alliage sont mis en solution dans la phase austénitique. Or, ce procédé de fabrication additive induit une température de revenu dans le bas de la pièce pouvant monter facilement à 200°C. Qui plus est, les paramètres de fabrication impliquent une température de maintien minimale du plateau de fabrication à 40°C. Il est donc fortement probable que la température de « revenu » soit bien supérieure à M_s , empêchant ainsi la transformation martensitique du bain de se faire au refroidissement. L'austénite étant par ailleurs refroidie suffisamment vite, elle demeure présente à température ambiante, d'où sa forte proportion dans les pièces brutes de fabrication par SLM. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle le bain se transforme en partie en martensite, lors du refroidissement supposé rapide, et que cette dernière s'adoucisse par une libération du carbone à la température de revenu ne doit pas être écartée.

Table III. 2 - Températures de début et de fin de transformation martensitique pour quelques aciers.

Alliage	T_{aust} (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)
X15TN / X40CrMoVN16-2 [6]	1050	120	-50
M333 [7]	1020	270	-
M340 [8]	1020	180	-
42CD4 [9]	850	320	140
Acier Maraging 300 [10]	900	424	283
17-4PH [11]	1024-1052	132	32
15-5PH [12]	1024-1052	132	32
H13 [13]	1020	295	100

Malgré tout, les valeurs de dureté mesurées restent importantes pour la proportion d'austénite mesurée par DRX. Dans le but de l'expliquer, ces observations ont été couplées avec des analyses EBSD. Un échantillon brut de fabrication (cube) a été découpé puis analysé suivant le schéma donné en **FIGURE III. 4**. L'échantillon EBSD révèle une microstructure biphasée, comme en DRX, dont le rapport de proportion Fe- α /Fe- γ reste constant dans les différentes zones d'une face du cube. En revanche, ce ratio diffère fortement des mesures issues de la DRX. D'un rapport ferrite/austénite de 1 pour 9 en diffraction X, l'analyse EBSD définit plutôt un rapport de l'ordre de 2 pour 3. Les phases ferritiques ainsi révélées présentent une taille inférieure à 1 μm , voire de 500 nm et dont la finesse n'est pas accessible par diffraction classique. La présence de cette répartition fine et homogène de phases ferritiques, s'accompagnant d'une formation de fins carbures, pourrait expliquer le renforcement du matériau permettant ainsi d'atteindre les 409 HV_{0,3}.

Les différentes images EBSD, dont quelques exemples sont disponibles en **FIGURE III. 5**, montrent des grains colonnaires austénitiques. Cette croissance des grains est une spécificité du SLM et a déjà été observée pour d'autres matériaux [14]. Elle est à l'origine d'une anisotropie de propriétés que l'on rencontrera au moment de la caractérisation mécanique du matériau au **CHAPITRE 5**.

Cette dureté de 409 HV_{0,3}, bien qu'importante, n'est malheureusement pas suffisante pour satisfaire le Cahier des Charges à 610 HV. De plus, nous savons que cette austénite est à éviter dans les aciers alliés, que ce soit en raison de sa faible conductivité thermique, ou de son fort coefficient de dilatation nuisible pour la résistance à la fatigue thermique du matériau. Par ailleurs, cette austénite peut être déstabilisée (ou décomposée) par un revenu entre 500 et 600°C.

La microstructure a donc besoin d'être ajustée afin d'atteindre les propriétés mécaniques désirées. Cela passe notamment par le développement d'un traitement thermique post-fabrication SLM.

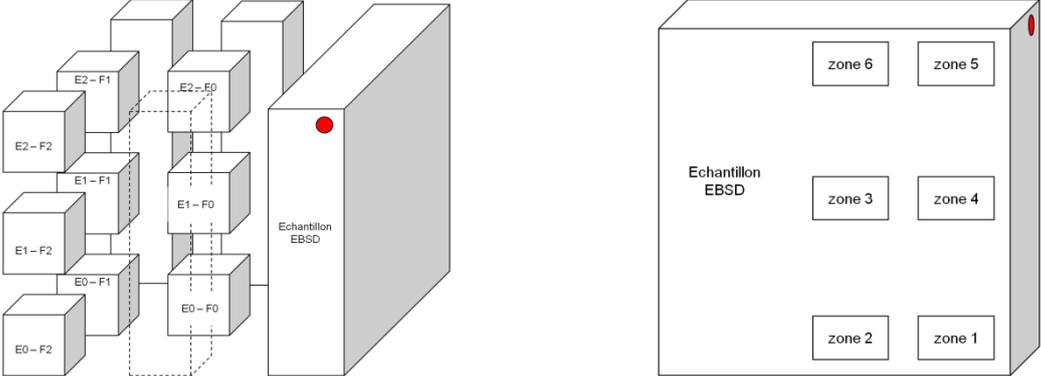


Figure III. 4 - Préparation d'un échantillon EBSD.

II. Etat de la matière brute de fabrication

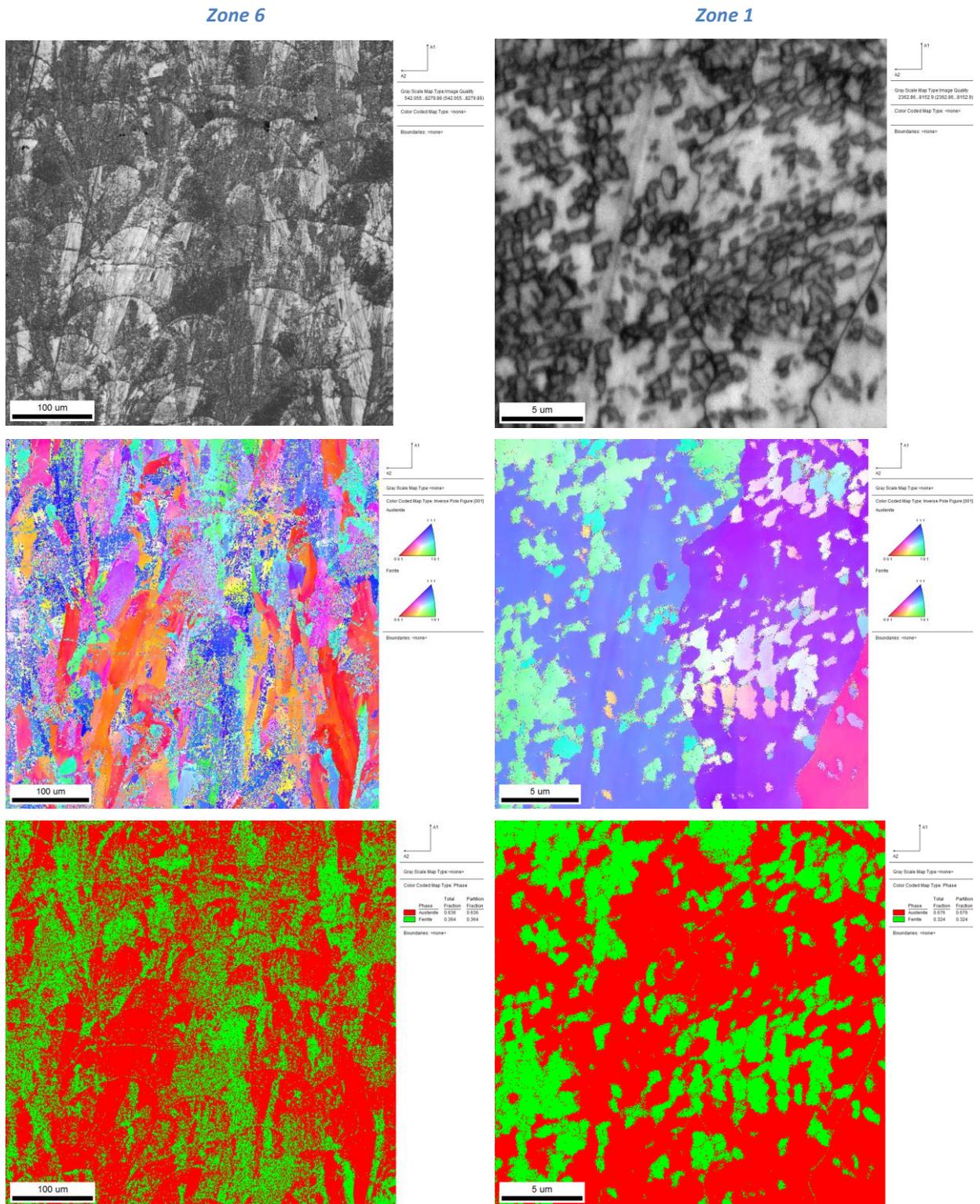


Figure III. 5 - Analyses EBSD d'un échantillon brut de fabrication, paramétrie finale, qualité des données en haut, orientation des grains au milieu et nature des phases métallurgiques en bas.

III. Etude des traitements thermiques post-fabrication

Le premier traitement à avoir été envisagé est un simple maintien à différentes températures sans passer par une homogénéisation dans le domaine γ . Cette étape a plusieurs objectifs. Premièrement, même dans l'éventualité où les propriétés de la matière brute de fabrication auraient été satisfaisantes, un traitement de détensionnement est traditionnellement appliqué en ALM (*Additive Laser Manufacturing*) afin de réduire les contraintes internes. Il est donc important de connaître son influence et ses conséquences sur la microstructure. Dans un deuxième temps, l'application d'un recuit permet, dans certains cas, de former de la martensite, dite secondaire, à partir de l'austénite résiduelle présente dans les aciers au chrome [15]. D'une part, la formation de cette phase est provoquée par une libération de carbone qui peut alors précipiter sous forme de carbures durcissants autre que la cémentite. D'autre part, elle augmente les propriétés mécaniques par distorsion du réseau cristallin. Cela permettrait d'améliorer les propriétés du matériau pour satisfaire le Cahier des Charges à 610 HV.

Les paragraphes **III.B** et **III.C** détaillent le développement d'un cycle complet de trempe et de revenu.

A. Recuit post-fabrication

Afin de déterminer les différentes températures de maintien, un échantillon brut de fabrication a été analysé en ATD. Le principe de l'ATD consiste à faire subir à l'échantillon, ainsi qu'à une référence, un même cycle thermique sous atmosphère contrôlée avec un débit déterminé. Le matériau de référence ne doit présenter aucune transformation physique ou chimique dans l'intervalle de température envisagé. Il s'agit dans le cas présent d'une référence en alumine pure. Les creusets échantillon et référence, aussi en alumine, sont placés dans un four à résistor graphite sous atmosphère d'argon (1 L/h) avec une vitesse de chauffe et de refroidissement réglée à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tout au long du cycle thermique imposé, la différence de température entre échantillon et référence est mesurée par 2 détecteurs tricouples montés en opposition. L'échantillon subit 2 cycles de chauffe/refroidissement pour comparaison. Les résultats, disponibles en **FIGURE III. 6**, indiquent l'existence à la première chauffe d'une réaction exothermique dont le pic se situe autour de 670°C . Cette réaction est à associer à la décomposition de l'austénite résiduelle. Etant une phase hors équilibre issue d'un refroidissement rapide, il est alors normal que sa réaction associée apparaisse comme exothermique à la chauffe. A. Bénateau montre dans ses travaux [1] que c'est à cette température que l'austénite résiduelle se décompose.

Au refroidissement du 1^{er} comme du 2nd cycle, le pic exothermique situé entre 650 et 700°C correspond probablement à la transformation au point A_{c1} de l'austénite en ferrite et cémentite, *i.e.* en bainite. Cette plage de température n'est pas confirmée par le diagramme TRC donné par Aubert et Duval en **FIGURE III. 9** et sur lequel nous reviendrons. En effet, ce diagramme est établi pour une température d'austénitisation à 1075°C pendant 30 min ce qui correspond à une composition de l'austénite particulière.

III. Etude des traitements thermiques post-fabrication

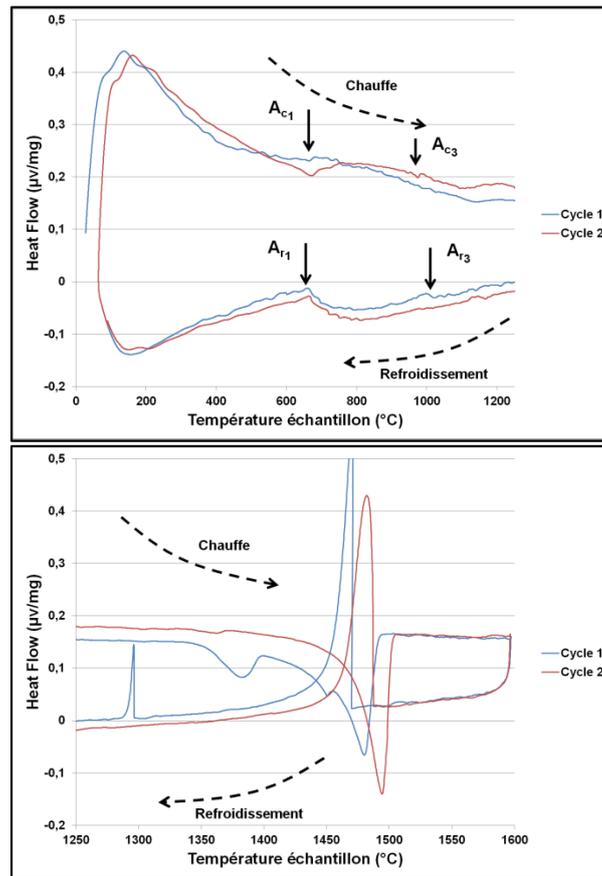


Figure III. 6 - ATD d'un échantillon de X40CrMoVN16-2 brut de SLM (éch n°22, 1L/h argon, 10°C.min⁻¹).

Cinq températures de recuit ont été définies (200, 300, 500, 650 et 900°C) dont une s'opère pendant et une autre après la transformation exothermique qui a lieu à la chauffe autour de 670°C. On préfère ici parler de température de recuit et non de revenu car on part d'un échantillon brut de SLM et non d'un échantillon austénitisé puis trempé. Plusieurs temps de recuit ont aussi été pratiqués et l'ensemble des paramètres temps/températures est synthétisé à la **TABLE III. 3**. Après traitement, les échantillons sont librement refroidis à l'air.

Table III. 3 - Traitements de recuit sur bruts de fabrication avec leurs températures et leurs temps de maintien sous air.

Température (°C)	Temps (min)
200	30
300	30
500	30, 60, 120
650	120
900 (A _{c3})	30, 60

Les quelques changements métallurgiques et physiques induits par le maintien en température, jusqu'à 500°C inclus, sont insuffisants pour se faire ressentir sur la dureté. En effet, on note une valeur de $418 \pm 15 \text{ HV}_{0,3}$ à 200°C, $407 \pm 20 \text{ HV}_{0,3}$ pour 300°C et $419 \pm 19 \text{ HV}_{0,3}$ à 500°C. Dans le cas d'un recuit à 500 °C, aucun changement significatif de la dureté n'est observé avec la modification du temps de maintien. Cependant, la dureté ne traduit pas toujours le comportement métallurgique du

matériau. Les analyses DRX disponibles à la **FIGURE III. 7** indiquent qu'après un recuit à 500°C s'opère un début de décomposition de l'austénite résiduelle avec une légère augmentation de la proportion de la phase ferritique. Bien que ce phénomène ne semble pas avoir une grande incidence sur la dureté, cette décomposition de l'austénite entraîne forcément une libération de carbone par diffusion ainsi qu'un détensionnement, même léger, de la phase Fe- γ .

En revanche, un recuit à 650°C ou à 900°C permet de décomposer l'austénite résiduelle du brut de fabrication en ferrite et en cémentite. Tandis qu'avec un traitement à 650°C, une partie de l'austénite résiduelle subsiste (cf. **FIGURE A.III. 4** en **ANNEXE VI.B**), un recuit à 900°C permet de la décomposer en totalité. Ce faisant, certains carbures apparaissent comme indiqué par le spectre de diffraction des rayons X en **FIGURE III. 7** (possiblement de type $M_{23}C_6$ comme indiqué par l'isoplèthe disponible en **ANNEXE VI.C** à la **FIGURE A.III. 11**, et certainement avec une précipitation de cémentite). La dureté conférée par ce genre de traitement peut alors devenir plus importante et atteindre 588 ± 56 HV_{0,3} à 650°C et 554 ± 29 HV_{0,3} à 900°C (soit un équivalent de 54 et 52 HRC respectivement) grâce aux changements conséquents de la microstructure.

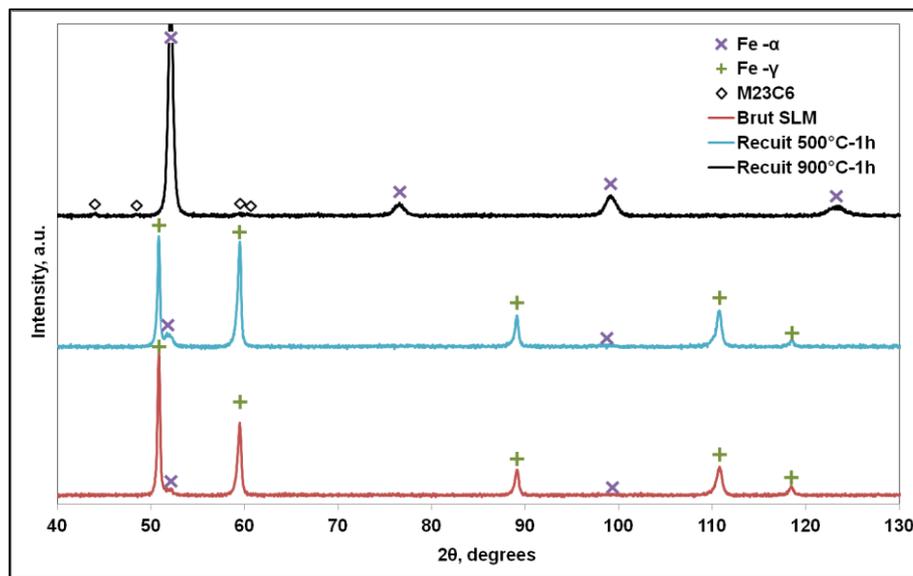


Figure III. 7 - Spectres DRX d'échantillons bruts de SLM et après un recuit sous air à 500°C et 900°C durant 1h.

Dans un premier temps, ce type de recuit engendre la décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite libérant ainsi du carbone. Le taux de dilution du carbone étant plus faible dans la phase Fe- α que dans la phase Fe- γ , ce dernier se combine avec le Fe, ou certains éléments d'addition, formant ainsi des carbures. L'analyse DRX en surface du cube poli ne semble révéler que des carbures de type $M_{23}C_6$. Bien qu'A. Bénéteau [1] ait montré la formation de plusieurs autres composés tels que nitrures et carbonitrures (identifiés et quantifiés en diffraction haute énergie et micro-diffraction au MET après un recuit autour de 840°C), nous ne les avons pas révélés en DRX surfacique. Cette absence peut s'expliquer de par leurs petites tailles, qui les rendraient inobservables en DRX classique, et/ou de par leur faible présence. A ce propos, A. Bénéteau indique une proportion de moins de 2 wt.% pour le carbonitrure de type $M_2(C, N)$, moins de 1 wt.% pour le nitrure VN et estime la présence de cémentite θ -Fe₃C à hauteur de 0,9wt.% par le biais d'une modélisation thermodynamique. Ces faibles quantités sont très certainement encore diminuées dans notre cas puisque près d'un tiers de l'azote a été perdu lors de l'atomisation de la poudre.

La micrographie optique montrée à la **FIGURE III. 8** révèle ces carbures qu'il est possible de classer en 4 groupes issus de phénomènes et d'origines différents. On dissocie dans un premier temps les

carbures dits de précipitation discontinue, liés aux changements de phases, des précipités continus. Trois types de carbures continus précipitent dans les échantillons : les carbures inter-granulaires qui germent en îlots aux joints de grains, groupe " a ", et les carbures provenant d'une précipitation continue dite classique qui germent sur les défauts du réseau cristallin, groupes " b " et " d ".

Les carbures du groupe " a " apparaissent au cours du refroidissement entre 650 et 850°C comme l'indique la courbe de précipitation en forme de C visible sur le diagramme TRC de la **FIGURE III. 9**. Ils ont tendance à être néfastes pour l'alliage et ses propriétés *via* 2 phénomènes : la fragilisation mécanique des joints de grains et leur sensibilisation au Cr [16]. La zone inter-granulaire, dépourvue de Cr suite à la précipitation de carbures de chrome de type $M_{23}C_6$, est alors le site privilégié des phénomènes de corrosion pouvant être catastrophique pour la durée de vie du matériau.

Les carbures de type continu issus du groupe " b " germent quant à eux dans la phase mère à des températures légèrement inférieures, autour de 650°C. Cherchant à minimiser leur énergie libre, ils apparaissent sur les défauts de la matrice tels que les défauts d'empilement, les dislocations, les mâcles et autres. Ces précipités permettent de renforcer la matrice lorsqu'ils germent en cohérence avec cette dernière (minimisant encore davantage leur énergie libre). Cependant, l'accroissement de leur volume peut mener à la perte de cette cohérence, à leur fragilisation comme à leur sensibilisation au Cr et ainsi limiter fortement les propriétés de l'alliage.

Les carbures du groupe " d " sont typiques des microstructures héritées des procédés de fabrication additive. Bien visibles sur la micrographie de la **FIGURE III. 8** par une zone de précipitation linéaire (également observable à la **FIGURE A.III. 5** en **ANNEXE VI.B**), ils germent aux interfaces du bain fondu. Cette zone particulièrement riche en défauts (clusters de lacunes) voit son énergie d'interface minimisée lors de la précipitation de carbures. En effet, lors de la solidification (identique aux phénomènes issus des procédés de soudage) la nucléation des grains est initiée aux limites du bain fondu à l'interface solide/liquide [17], [18]. Les grains croissent par la suite perpendiculairement à cette interface, en direction de la surface libre du bain et parallèlement au gradient de température. En conséquence, la matière divisée passe de l'état solide à l'état liquide puis se solidifie en l'espace de quelques millisecondes seulement en un volume fini et dense. Les temps d'interaction laser/matière sont donc extrêmement courts et bien que le nouveau grain hérite de l'orientation de la phase nucléante (le grain formé est alors continu d'une couche à l'autre), la jonction à l'interface solide/liquide n'est pas parfaitement cohérente. Cette zone est alors le lieu de nombreux défauts tels que dislocations, mâcles, défauts d'empilement et autres qui sont des sites privilégiés pour la formation de carbures. Ces derniers n'étant jamais dissous complètement, on trouve ce type de structure dès la fabrication des bruts jusqu'au dernier traitement thermique, *cf.* **ANNEXE VI.A** et **VI.B**.

Quant au dernier groupe, les carbures discontinus " c " sont facilement identifiables dans les échantillons. Ils germent aux interphases Fe- α / Fe- γ lors de la croissance de grains ferritiques aux dépens de l'austénite, entre 550 et 750°C. Ils s'alignent en rangées régulières et parallèles et sont caractéristiques d'une croissance des grains en marches ou terrasses [19] (la distance entre les lignes de précipités correspondant à la hauteur de ces marches). Ces fins précipités améliorent grandement les propriétés mécaniques de l'acier. En effet, de par leur petite taille et leur répartition parfaitement homogène dans la matrice, ils constituent un bon candidat pour le renforcement de l'alliage. De plus, leur germination se fait en cohérence avec la matrice austénitique augmentant ainsi leur pouvoir durcissant [20]. En revanche, A. Bénétou n'en fait pas mention dans ses travaux. De tels carbures pourraient donc être spécifiques au procédé SLM. Le fait est qu'ils apparaissent aussi bien avec un recuit à 650°C ou 900°C, ainsi que lors des traitements de trempe, *cf.* **PARAGRAPHE III.B.**, ce qui laisse penser que leur germination ne se déroule pas au refroidissement mais plutôt au moment de la chauffe. En effet, les conditions de refroidissement étant radicalement différentes et les carbures étant relativement inchangés, seule l'étape de chauffe est effectuée dans les mêmes conditions.

Dans l'ensemble, les micrographies après recuit à 650°C ou à 900°C révèlent des tailles de grains ferritiques relativement importantes et assez asymétriques, de l'ordre de 5-40 µm par 40-100 µm, héritées des grains austénitiques colonnaires observés en EBSD. Les carbures quant à eux sont nettement plus petits, affichant des tailles submicrométriques comme montré en **FIGURE III. 10**. Essentiellement associés aux composés $M_{23}C_6$ révélés par DRX, les analyses EDS montrent que ces carbures sont riches en Cr et sont responsables de la sensibilisation des nuances chargées en Cr.

Table III. 4 - Dureté $HV_{0,3}$ des échantillons bruts de SLM et recuits à différentes températures.

Température de recuit	Dureté	
Brut de SLM (0 °C)	409 ± 20 $HV_{0,3}$	41 HRC
200 °C	418 ± 25 $HV_{0,3}$	42 HRC
300 °C	407 ± 20 $HV_{0,3}$	41 HRC
500°C	419 ± 19 $HV_{0,3}$	42 HRC
650 °C	588 ± 56 $HV_{0,3}$	54 HRC
900 °C	554 ± 29 $HV_{0,3}$	52 HRC

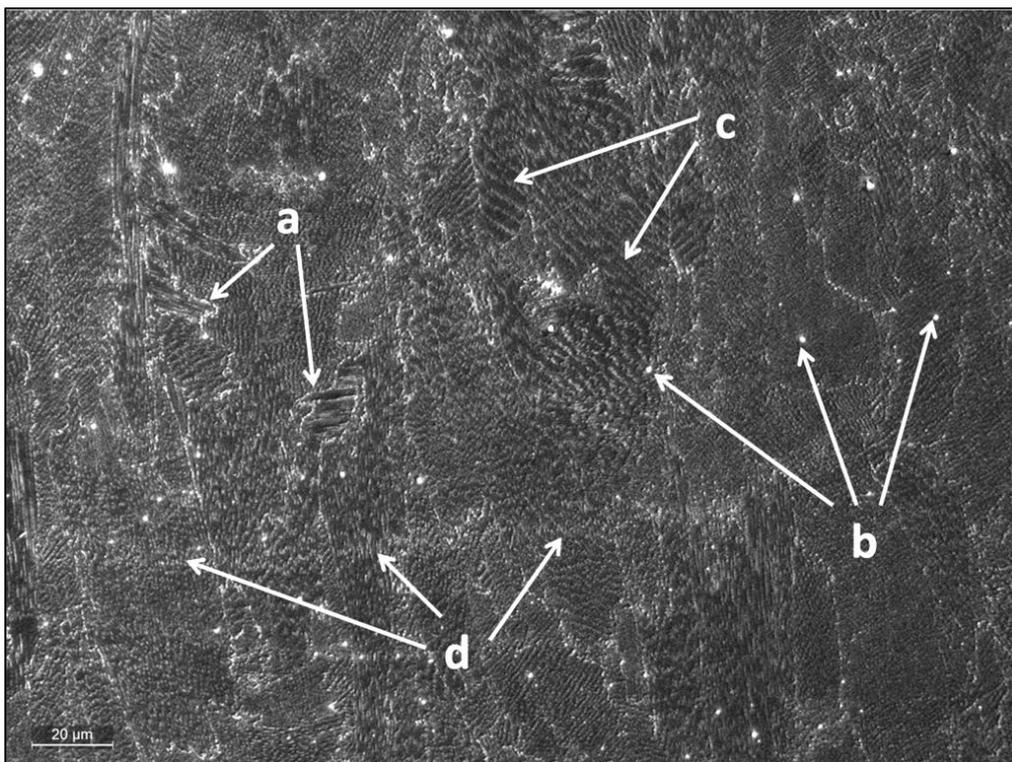


Figure III. 8 - Microscopie optique en fond noir après attaque électrochimique de l'échantillon n°23 recuit à 900°C pendant 1h sous air.

III. Etude des traitements thermiques post-fabrication

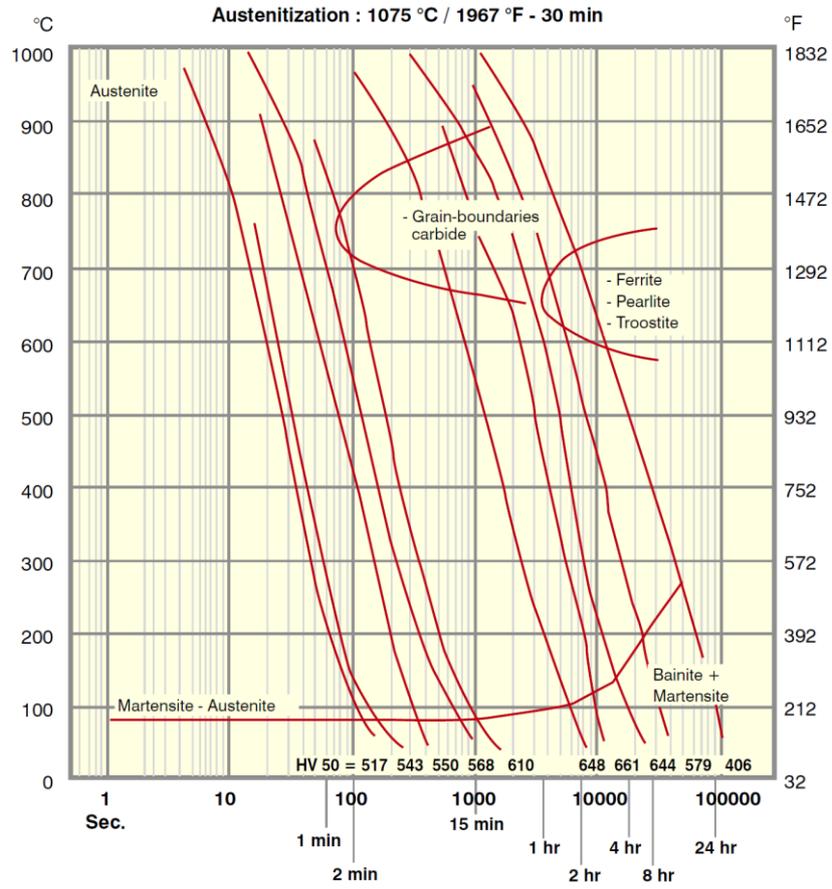


Figure III. 9 - Diagramme TRC de l'acier X40CrMoVN16-2 après un traitement d'austénitisation à 1075°C pendant 30 min [6].

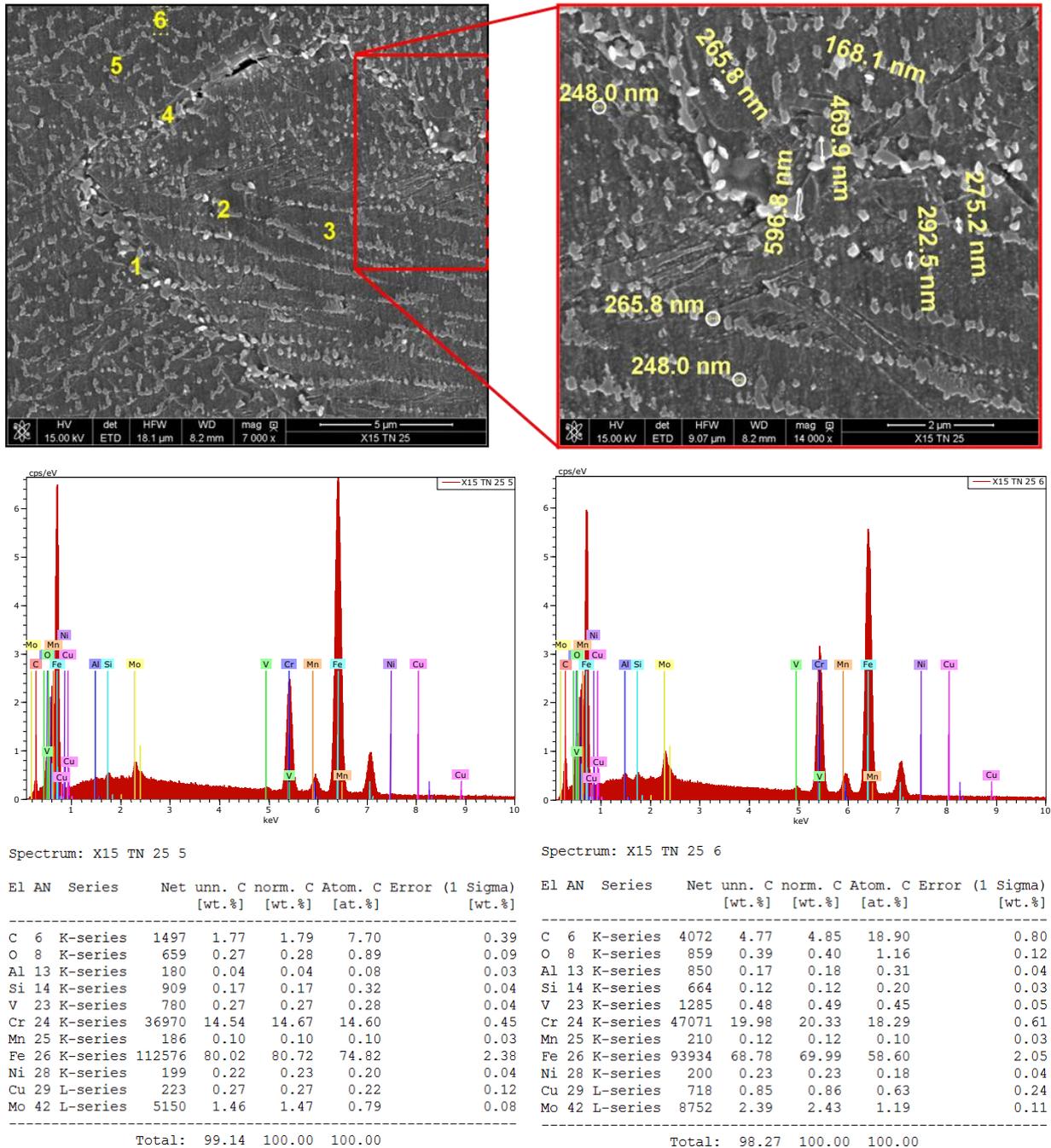


Figure III. 10 - Images MEB en électrons rétrodiffusés et analyses EDS des précipités d'un échantillon recuit à 900°C et refroidi à l'air libre.

Au final, bien que le recuit ait permis un gain conséquent en dureté, l'augmentant de 409 HV_{0,3} à 588 HV_{0,3}, cela n'est toujours pas suffisant pour répondre au cahier des charges dont la valeur a été fixée à 610 HV. Les paragraphes suivants relatent donc le développement d'un traitement thermique de type trempe/revenu nécessaire pour satisfaire cette haute valeur de dureté. Cette étude se base sur les évolutions de cette propriété et de la microstructure des échantillons.

B. Trempe des échantillons post-fabrication

Une trempe est constituée de 2 étapes : la première consiste à maintenir l'échantillon à une température d'austénitisation T_{aust} pendant un temps défini t_{aust} , la seconde consiste à refroidir l'échantillon brutalement par immersion dans un fluide (phase de trempe à proprement parlé).

La première phase est une étape d'homogénéisation dans le domaine austénitique. Dans le cas d'un acier hypoeutectoïde, un maintien au-delà du point Ac_3 permet de mettre en solution la totalité des éléments d'alliage si T_{aust} est suffisamment haut. On parlera alors d'austénitisation complète. Par contre, dans le cas d'un acier hypereutectoïde, l'austénitisation à $Ac_1 + 50^\circ C$ ne peut être que partielle (existence de carbures non dissous). Pour la nuance X40CrMoVN16-2, le point Ac_3 se situe à $890-900^\circ C$ d'après Aubert et Duval [6]. Cependant, la modification de la composition chimique de la matière engendrée par SLM, avec notamment une perte de 0,07 wt.% d'azote lors de l'atomisation, implique un changement de valeur de cette température. Ainsi, en tenant compte de cette perte en azote, l'isoplethe de la **FIGURE A.III. 11** disponible en **ANNEXE VI.C** indique qu'il est nécessaire de monter à une température de l'ordre de $1115^\circ C$ pour une remise en solution complète des différents précipités. Nous avons donc fait évoluer cette température d'austénitisation de 900 à $1100^\circ C$ par pas de $50^\circ C$. Les températures supérieures n'ont pas été envisagées car elles auraient entraîné une forte diminution des performances de l'alliage en raison de l'importante augmentation de la taille des grains γ et du taux d'austénite résiduelle après trempe. Le temps de maintien est fonction de la massivité de l'échantillon. Aussi, pour des échantillons de 1 cm^3 , nous avons jugé que 30 à 60 min d'austénitisation suffisaient.

Concernant la phase de trempe proprement dite (seconde phase), plusieurs fluides ont été utilisés à différentes températures :

- eau à $20^\circ C$,
- eau + glace à $0^\circ C$,
- eau à $20^\circ C$ puis trempe dans de l'azote liquide à $-196^\circ C$,
- huile à $20^\circ C$,
- huile à $20^\circ C$ puis trempe dans de l'azote liquide à $-196^\circ C$.

Chaque fluide induit une vitesse de refroidissement différente à l'échantillon dont la valeur varie en fonction de sa nature, de sa température et de la distance à laquelle on se place de la surface d'échange. Ainsi, l'eau provoque en surface une vitesse de refroidissement de l'ordre de $79\text{ }^\circ C.s^{-1}$, l'huile, moins efficace comme échangeur thermique, induit une vitesse de l'ordre $7,2\text{ }^\circ C.s^{-1}$, tandis qu'un refroidissement à l'air ne permet d'atteindre qu'une valeur de $0,24\text{ }^\circ C.s^{-1}$ [21]. Pour une trempe à l'azote liquide, les vitesses de refroidissement appliquées à l'échantillon dépendent fortement des conditions d'immersion. En effet, l'azote liquide en contact direct avec le métal, qui est à une température bien supérieure à son point d'évaporation, se transforme donc en gaz. Par conséquent, si les conditions de trempe ne sont pas adéquates, un film d'azote gazeux peut entourer l'échantillon, l'isolant thermiquement du reste du bain. Les vitesses de refroidissement atteintes sont alors bien plus faibles que dans le cas où l'échantillon est remué en permanence pour le garder en contact avec la phase liquide.

L'ensemble des paramètres étudiés est disponible ci-dessous (**TABLE III. 5**).

Table III. 5 - Conditions des essais d'austénitisation de trempe.

N°ech	18.1	26.1	26.2	23.2	18.2	23.3	26.3	18.3	23.d.5	23.e.5	18.d.1	18.e.1	18.d.2	18.e.2	26.d.3	26.e.3	23.d.4	23.e.4
T _{aust} (°C)	900	900	900	900	900	900	900	900	1000	1000	900	900	950	950	1050	1050	1100	1100
t _{aust} (h)	1	1	1	1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Fluide de trempe	eau	eau	eau + glace	eau + glace	eau + glace	eau + azote liq.	eau + azote liq.	eau + azote liq.	huile	huile + azote liq.	huile	huile + azote liq.	huile	huile + azote liq.	huile	huile + azote liq.	huile	huile + azote liq.
T _{fluide} (°C)	20	20	0	0	0	20 -196	20 -196	20 -196	20	20 -196	20	20 -196	20	20 -196	20	20 -196	20	20 -196
N° DRX	-	-	-	-	-	-	-	-	3	4	-	1	-	2	5	6	-	-
	FISSURATION									NON FISSURATION								

L'étude de la phase de trempe a commencé avec des échantillons austénitisés à 900°C pendant 1h, suivie d'une immersion dans divers fluides ou milieux de refroidissement. *De facto*, aucune autre température d'austénitisation n'a été essayée pour une trempe à l'eau. En effet, plusieurs échantillons se sont complètement fissurés quelques temps après leur immersion dans l'eau qu'elle soit glacée, ou non, ou suivie d'une trempe à l'azote liquide (**FIGURE III. 11**). Cette rupture différée intervient plusieurs secondes après immersion. Bien que la microstructure de ces échantillons n'ait pas été contrôlée, cette rupture retardée est très certainement due à la variation de volume associée à la formation de la phase martensitique. Cette phase α' possède une structure quadratique, ou tétragonale centrée, dont le rapport des paramètres de mailles *a* et *c* évolue avec le taux de carbone, présent en insertion, suivant une loi connue [21]:

$$\frac{c}{a} = 1 + 0,045. (wt. \%C) \quad \text{Eq. III. 2}$$

Aussi, la martensite (α') étant moins compacte que la phase austénitique (γ), sa formation engendre une augmentation locale de volume et génère des contraintes importantes. La trempe à l'eau induisant une vitesse de refroidissement environ 10 fois plus rapide qu'avec les autres fluides, la martensite qui en résulte en est d'autant plus contrainte. C'est ce qui explique aussi que ce phénomène n'ait pas été observé pour d'autres fluides dont les vitesses de refroidissement induites sont moins importantes. En raison de cette rupture catastrophique, les trempes à l'eau n'ont pas été reconduites pour des températures d'austénitisation plus élevées.

Pour les autres fluides de trempe, des filiations de microdureté Vickers à 300 g ont été réalisées sur les échantillons non fissurés. Les résultats sont compilés à la **FIGURE III. 12**. Il s'avère qu'un refroidissement rapide après un recuit d'homogénéisation à 900°C permet de gagner encore un peu en dureté par rapport à un refroidissement à l'air libre (≈ 40-50 HV soit 2-3 HRC) qui est le milieu de refroidissement le moins sévère. La trempe à l'huile semble cependant plus efficace que la trempe à l'eau pour le renforcement de ce matériau.

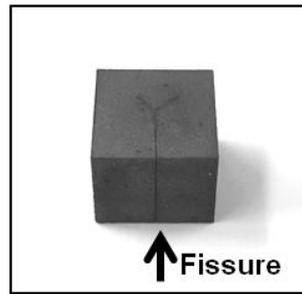


Figure III. 11 - Fissuration d'un échantillon après trempe à l'eau.

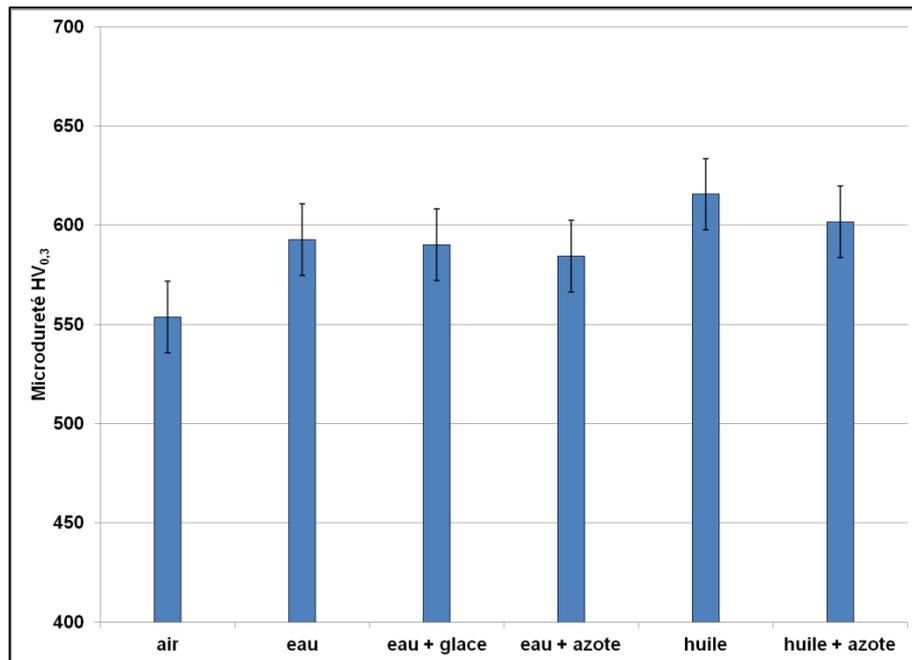


Figure III. 12 - Microdureté Vickers d'échantillons maintenus à 900°C pendant une heure puis trempés dans différents milieux de refroidissement.

Pour le reste des essais de trempe, les résultats sont compilés à la **FIGURE III. 13**. Plusieurs tendances et comportements peuvent être déduits de ces essais. Concernant le comportement de la matière, l'élévation de la température d'austénitisation T_{aust} permet indubitablement d'augmenter la dureté, jusqu'à une certaine valeur. Cette tendance s'explique par les changements de microstructure. En effet, plus la température d'austénitisation est importante, meilleure est la dissolution des éléments interstitiels (C et N) dans l'austénite. Ces plus grandes concentrations de carbone et d'azote dans l'austénite induisent la formation d'une martensite plus contrainte, plus dure et plus déformée. Rappelons que le rapport des paramètres de maille c/a croît avec le taux de carbone. C'est d'ailleurs ce que confirme les analyses DRX des échantillons trempés et dont les spectres sont disponibles en **FIGURE III. 14**. Ce plus grand écart des paramètres de maille a et c se traduit par un élargissement et un décalage en 2θ des pics de Fe- α' . De plus, cette largeur augmente avec T_{aust} .

L'austénite résiduelle est également affectée par l'évolution de cette température d'austénitisation. L'élévation de T_{aust} stabilise l'austénite comme nous l'avons déjà dit. Elle demande donc plus d'énergie pour la transformation martensitique. La trempe devant fournir cette énergie, la conservation des conditions de refroidissement a donc plus de mal à provoquer la transformation

displacive ($\gamma \rightarrow \alpha'$). Il en résulte une proportion d'austénite résiduelle plus importante avec l'augmentation de T_{aust} . Ce phénomène est certainement responsable de la chute de dureté relevée pour l'échantillon trempé à 1100 °C.

Si l'on s'intéresse aux milieux trempants, l'utilisation d'une seconde immersion dans l'azote liquide après une première trempe à l'huile apporte un gain de 40 HV environ. C'est effectivement le cas pour une température d'austénitisation de 1000 °C et 1050°C. Par contre, ce gain est inexistant entre 900 et 950 °C, et est bien plus conséquent à 1100°C (+180 HV). Cette augmentation de la dureté passe de nouveau par des changements de microstructure. En effet, il a été vu précédemment que la température M_f de fin de transformation martensitique de cette nuance intervient pour des valeurs négatives. Une trempe à huile à l'ambiante ne permettant pas de transformer la totalité de l'austénite, une seconde immersion dans l'azote liquide à -196°C permet donc de générer une plus grande quantité de martensite en abaissant la température de trempe. Ce phénomène est visible sur les spectres DRX de la **FIGURE III. 14** si l'on compare deux échantillons trempés à la même température mais dans des milieux différents. L'intensité des pics d'austénite résiduelle est moins importante avec une dernière trempe dans l'azote liquide, traduisant la diminution de la proportion de phase Fe - γ .

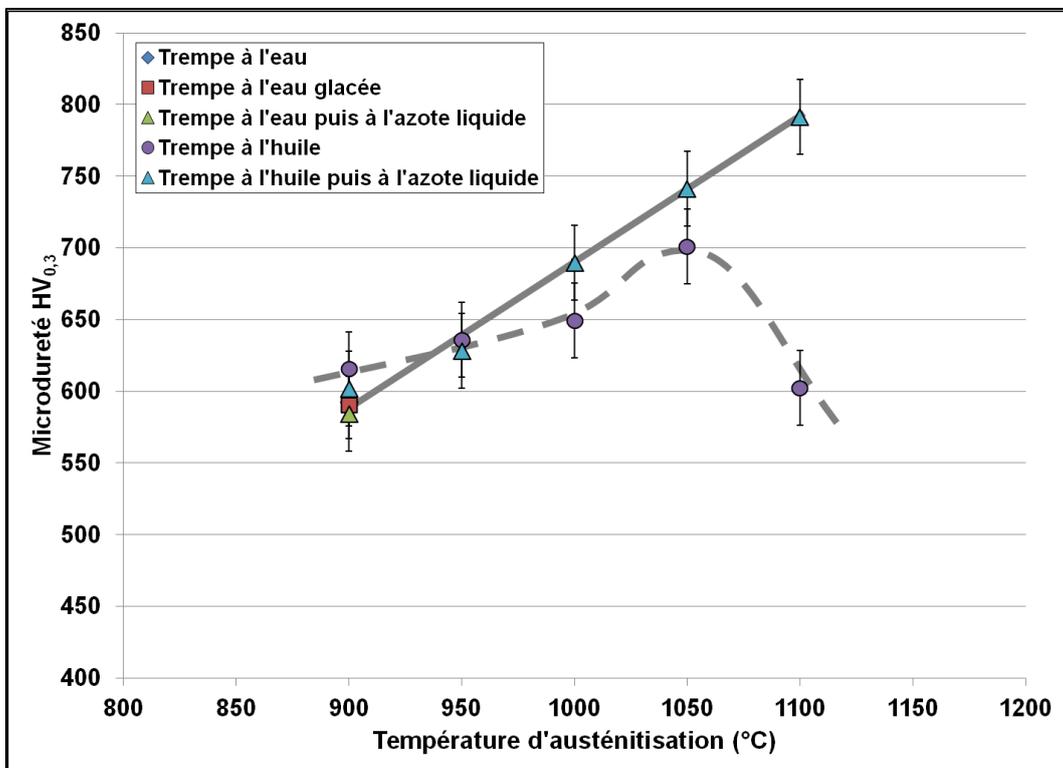
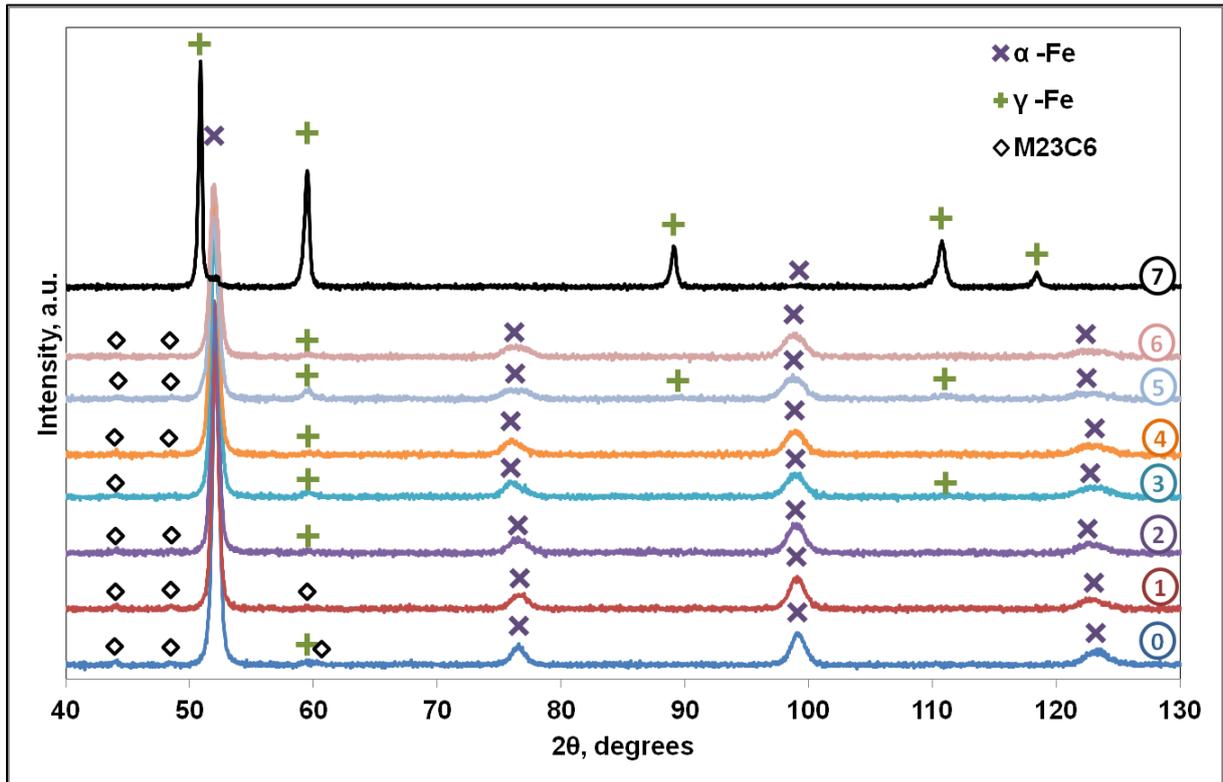


Figure III. 13 - Microdureté Vickers des échantillons en fonction de T_{aust} pour différents fluides trempants.

III. Etude des traitements thermiques post-fabrication



- | | |
|---|---|
| 0 : recuit 1h sous air à 900°C puis refroidissement à l'air libre | 4 : trempé à 1000°C dans l'huile puis azote liquide |
| 1 : trempé à 900°C dans l'huile puis azote liquide | 5 : trempé à 1050°C dans l'huile |
| 2 : trempé à 950°C dans l'huile puis azote liquide | 6 : trempé à 1050°C dans l'huile puis azote liquide |
| 3 : trempé à 1000°C dans l'huile | 7 : brut de SLM |

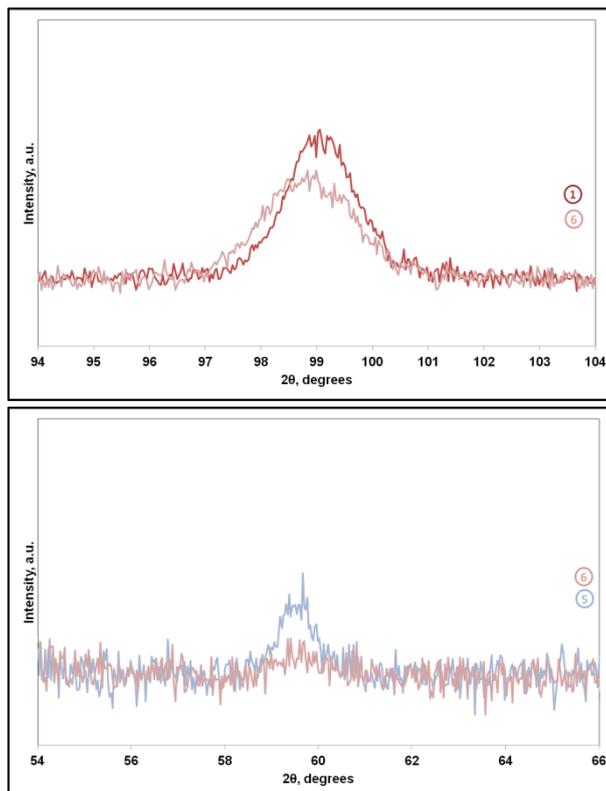


Figure III. 14 - Spectres DRX des échantillons issus de l'étude de trempé après austénitisation de 30 min.

Cette martensite formée au cours du traitement de trempe n'est pas le seul phénomène qui permet de renforcer le matériau. Les hauts niveaux de dureté enregistrés sont également hérités de la présence de précipités. Comme précédemment, plusieurs types de précipités peuvent être distingués. La micrographie de la **FIGURE III. 15** montre une section polie et attaquée d'un échantillon trempé où les joints de grains sont clairement visibles. Les précipités aux joints de grains (carbures) appauvrissent en Cr la solution solide environnante. Moins résistante à la corrosion, elle est donc plus sensible à l'attaque chimique, permettant aux joints de grains d'être facilement identifiables.

Sont également présents des carbures issus de précipitations discontinus, caractéristiques d'une germination des grains de ferrite en marche, ainsi que les traces de ceux germant à l'interface liquide/solide des bains fondus au cours de leur refroidissement après solidification.

Les précipités continus présents dans la solution solide sont plus délicats à repérer en imagerie optique. En revanche, ils apparaissent plus facilement sur les images X issus des analyses à la sonde de Castaing (cf. **FIGURE A.III. 6** de l'**ANNEXE.VI.B**). Bien que ces précipités soient identifiés par DRX comme étant des carbures de Cr de type $Cr_{23}C_6$, les images X révèlent qu'au moins une partie du Cr est substitué par du Mo et du V.

Cette répartition fine et homogène des carbures, et particulièrement les précipités discontinus, permet de renforcer de manière efficace la solution solide et d'en augmenter la dureté.

Concernant la forme des grains, la trempe, même aux plus hautes températures (1100°C), n'induit pas de modifications majeures. Ils conservent approximativement leur taille issue du SLM ainsi que leur forme colonnaire. Cette apparence de grains allongés est quelque peu problématique pour la résistance des pièces produites. En effet, les joints de grains étant riches en carbures et/ou carbonitrides, ils sont fragiles et une fissure serait donc susceptible de s'y propager facilement. Certains échantillons que nous avons pu observer présentent des longueurs de grains allant de plusieurs centaines de microns jusqu'à plus d'un millimètre. Malheureusement, il ne nous est pas possible de les modifier sans monter relativement haut en température pour dissoudre ces précipités qui entravent leurs déplacements. Cette anisotropie de microstructure est un problème bien connu en SLM [14] et difficile à supprimer sans éviter un grossissement important des grains.

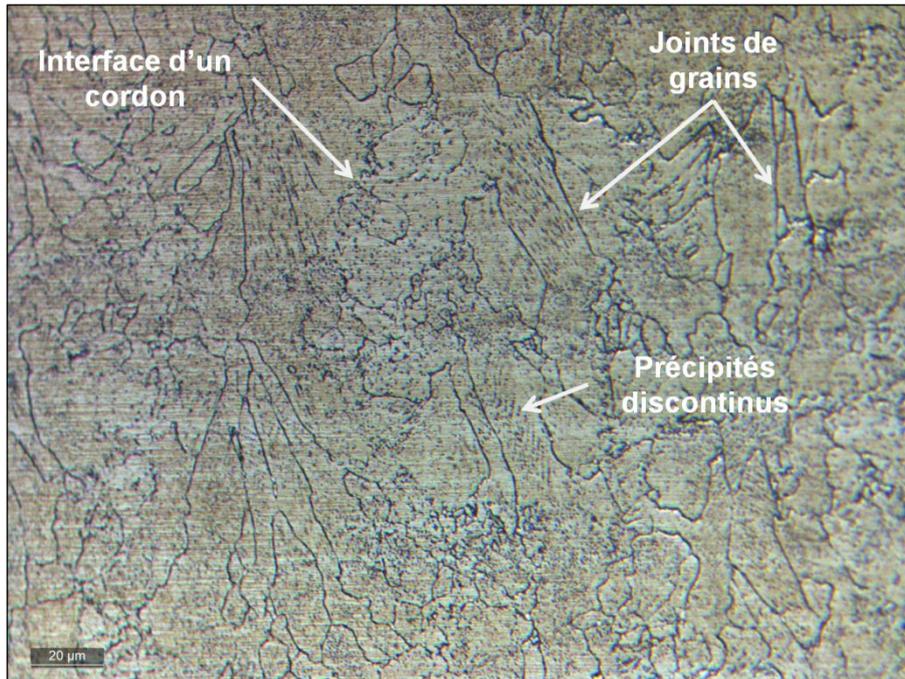


Figure III. 15 - Micrographie optique d'un échantillon trempé à 1100°C dans l'huile puis azote liquide et attaqué au MARBLE.

Bien que les traitements de recuit post-fabrication ne permettent pas d'obtenir une dureté suffisante, une austénitisation suivie d'une trempe conduit à des valeurs intéressantes voire supérieures au Cahier des Charges, allant de 600 HV_{0,3} à près de 800 HV_{0,3} (**FIGURE III. 13**). Cependant, à la sortie de ce traitement les pièces sont encore trop contraintes et un traitement de revenu faisant office de détensionnement et/ou de précipitation secondaire selon la température est nécessaire. Dans notre cas, comme expliqué au **CHAPITRE 1**, les inserts de moule subiront en fonctionnement un cycle de température pouvant être relativement important. Cela demande donc que les températures de revenu soient elles-mêmes suffisamment élevées pour que les propriétés mécaniques de ces inserts ne soient pas altérées en production lors de l'injection plastique. De ce fait, on se tournera plutôt vers des traitements de précipitation secondaire bien que des traitements de détensionnement aient aussi été testés.

Pour l'étude du mono-revenu, les conditions de trempe sont fixées à une température de 1050°C maintenue pendant 30 min, suivie d'une double immersion successive dans de l'huile et de l'azote liquide. Ces paramètres sont jugés comme acceptables en termes de compromis de dureté, de taille de grains et de taux d'austénite résiduelle.

C. Mono-revenu après trempe

Un traitement de revenu après une trempe, peut engendrer des modifications complexes dans la microstructure. Cette complexité est particulièrement vraie pour les aciers fortement alliés comme celui de cette étude. L'élévation de température entraîne une réaction en chaîne qui modifie la nature des phases, leur composition, leur proportion, leur morphologie, leur taille et leur état de contraintes.

Pour présenter brièvement ces phénomènes, la première étape est un adoucissement et un détensionnement de la martensite dont la quadricité diminue avec la relaxation et la diffusion des éléments interstitiels (C, N). Il en découle plusieurs étapes de germination de précipités

intermédiaires selon la température de revenu envisagée. La décomposition de l'austénite résiduelle en ferrite intervient ensuite à plus haute température de revenu avec la formation de précipités secondaires puis leurs coalescences.

Les traitements de revenu que nous avons appliqués impliquent différentes étapes de changements microstructuraux. Ils ont été effectués à 180, 300, 500 et 650°C pendant 1h. Les échantillons ont ensuite été refroidis à l'air libre. L'évolution de la microdureté en fonction de la température de revenu est illustrée à la **FIGURE III. 16**, et se trouve corrélée avec nos observations microstructurales ainsi que de celles issues des travaux de A. Bénéteau [1].

En général, l'évolution de la dureté que nous constatons est en accord avec celle fournie par Aubert et Duval et celle issue des travaux de Bénéteau. En revanche, nous enregistrons des niveaux de dureté plus élevés que dans ses travaux de thèse. Cette différence provient certainement des temps de maintien des revenus qui sont 4 fois supérieurs aux nôtres, mais aussi de la microstructure héritée du SLM, plus fine et plus contrainte. Les paragraphes suivants retracent plus précisément les évolutions de cette métallurgie après revenu.

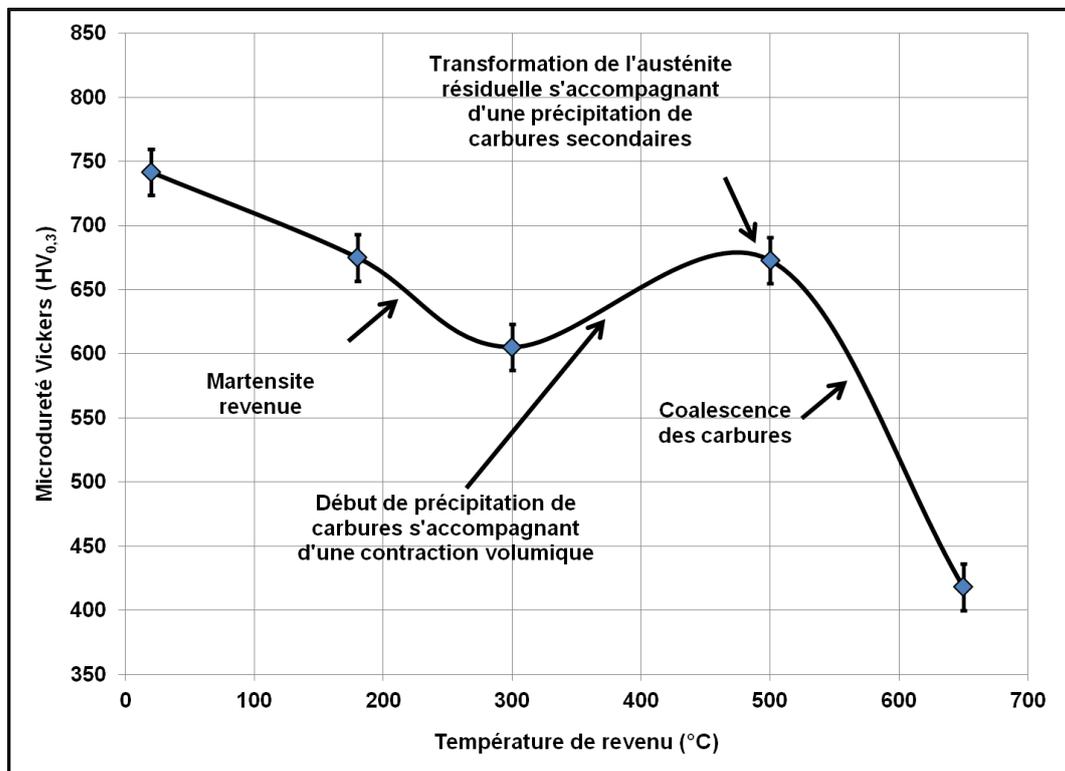


Figure III. 16 - Evolution de la microdureté Vickers en fonction de la température de revenu avec un maintien de 1h sous air pour des échantillons trempés à 1050°C dans de l'huile puis dans de l'azote liquide.

Pour un revenu de 180°C, une baisse d'environ 70 HV_{0,3} est enregistrée par rapport à l'état brut de trempé. A cette température, la martensite commence à perdre sa quadricité. Ce phénomène est associé à la relaxation des éléments interstitiels présents dans la martensite sursaturée suite au phénomène de trempé à partir du domaine austénitique monophasé. Rappelons que cette sursaturation participe à la déformation de la martensite, à son niveau de contraintes et donc à sa dureté. Cette première étape du revenu à très basse température (<200°C) s'accompagne d'une très légère contraction et d'une relaxation des contraintes. On parle parfois de revenu de détente. Cette désaturation en carbone et en azote de la martensite peut induire la formation de précipités de transition dont la nature n'est pas encore bien connue [1].

A 300°C, la déstabilisation de la martensite continue en libérant du carbone et de l'azote. Cette déstabilisation peut être observée par l'affinement des pics de la ferrite α des spectres de diffraction, soulignant l'évolution de la martensite vers une structure cubique (**FIGURE III. 17**). A cette température, ce phénomène est associé à la deuxième étape de relaxation de la martensite observée entre 250 et 380°C par A. Bénétou [1]. Les mêmes phénomènes que précédemment opèrent, continuant à faire chuter la dureté à 605 HV_{0,3} contre 741 HV_{0,3} brut de trempe. La formation des précipités de transition n'est toujours pas suffisante pour les visualiser sur les spectres de diffraction. En parallèle, l'observation au MEB de sections polies et attaquées révèle une précipitation croissante de carbures entre 180 et 300 °C (**FIGURE III. 18**).

Le revenu à 500°C n'est pas encore suffisamment élevé pour provoquer la décomposition de l'austénite résiduelle. En revanche, la relaxation de la martensite entraîne une précipitation suffisante pour compenser la perte de dureté due à la transition $\alpha' \rightarrow \alpha$. Cette précipitation secondaire permet d'atteindre des valeurs de l'ordre de 670 HV_{0,3}. Bien qu'encore une fois la nature de ces précipités de transition reste imprécise, les carbures (Fe,Cr)₃C et carbonitrides M₂X ressortent de la littérature [22]. Cette température marque également le début de la formation des carbures, nitrides et carbonitrides d'équilibre M₂₃C₆ et M₂X (**FIGURE A.III. 11**).

Le dernier traitement de revenu à 650°C entraîne des changements microstructuraux beaucoup plus marqués. A cette température, la totalité de l'austénite résiduelle est décomposée et se transforme en ferrite comme l'indique la disparition des pics de diffraction Fe- γ (**FIGURE III. 17**). La diffusion importante des éléments interstitiels qui en découlent accompagne la formation de carbures M₂₃C₆. La relaxation de la martensite, alors très avancée au vu de la finesse des pics α , contribue à la formation des précipités de types (Cr,V)₂N et Cr₂₃C₆. Bien que les premiers ne soient pas visibles en DRX, les seconds sont désormais détectables de par leur plus grande proportion et leur coalescence. Ce dernier phénomène associé à la déstabilisation de la majeure partie de la martensite entraîne une baisse très importante de la dureté qui n'est alors plus que de 418 HV_{0,3} \pm 14 HV.

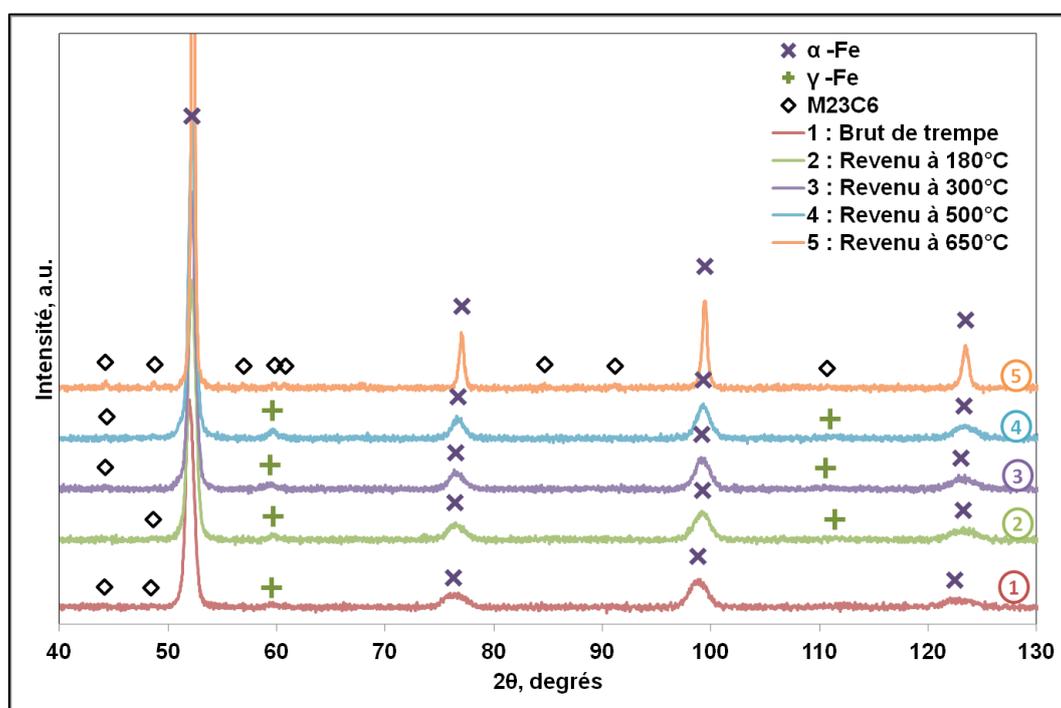


Figure III. 17 - Spectres DRX des échantillons trempés et revenus.

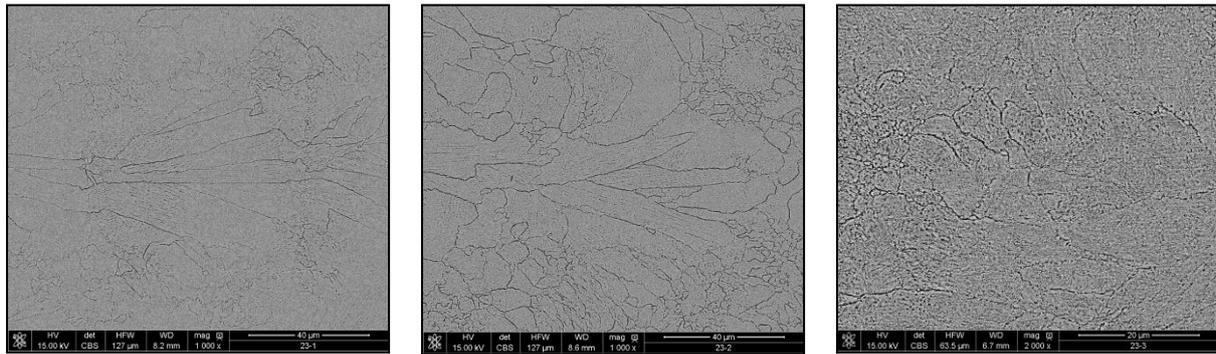


Figure III. 18 - Images MEB d'échantillons trempés et revenus à différentes températures (180, 300 et 500°C) après attaque au MARBLE.

Au vu de ces résultats et des attentes du projet, le traitement de revenu à 500°C est le plus intéressant. Il apporte une dureté suffisante, capable d'être maintenue en fonctionnement jusqu'à 350-400°C. C'est donc le cycle d'austénitisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe dans l'huile puis dans l'azote liquide avant un mono-revenu de 1h à 500°C qui sera appliqué pour les essais de caractérisation thermique et mécanique, et pour les tests en conditions industrielles.

IV. Conclusion

Au final, nous avons vu que le procédé de fusion laser sélective implique une dureté qui n'est pas suffisante pour satisfaire le Cahier des Charges. Ceci est lié à l'état métallurgique de la matière. La fusion laser produit une structure austénitique pour l'essentiel bien que ce procédé soit capable de fournir de grandes vitesses de refroidissement nécessaires à la formation de la martensite. Le fait que la phase majoritaire soit du Fe- γ provient de la très faible température M_s de l'acier X40CrMoVN16-2. Cependant, à l'état brut de fabrication, des grains submicroniques de ferrite ont été révélés par EBSD à l'intérieur de grands grains colonnaires d'austénite. L'état des contraintes résiduelles confère à la matière une dureté de 409 HV_{0,3} relativement importante pour de l'austénite mais néanmoins insuffisante pour les attentes du projet.

Le développement d'un traitement thermique a donc été nécessaire et a débuté par un maintien à différentes températures. Au vu des propriétés observées et de la précision des techniques employées, il s'est avéré qu'une température de recuit supérieure à 650°C est nécessaire pour induire des changements microstructuraux conséquents. Ainsi, un recuit à 900°C a permis de déstabiliser la totalité de l'austénite en ferrite, engendrant par la même une précipitation massive de composés identifiés comme étant des carbures de type $M_{23}C_6$. La dureté qui en découle a pu ainsi passer de 409 à 588 HV_{0,3}, valeur toujours insuffisante pour notre application.

Le choix a donc porté sur le développement d'un traitement de trempe suivi d'un revenu. Pour la trempe, les conditions d'austénitisation (température, temps) et le milieu trempant jouent un rôle important sur la dureté et le taux d'austénite résiduelle présent dans les échantillons. En effet, l'augmentation de T_{aust} permet de produire une austénite plus stable qui s'accompagne d'une martensite plus contrainte et plus dure avec un taux d'austénite résiduelle plus important (M_s et M_f plus faibles). Bien qu'une trempe à l'eau semble induire des contraintes thermiques pouvant entraîner la fissuration des échantillons, les trempes à l'huile puis dans l'azote liquide donnent d'excellents résultats. La 2nd immersion dans l'azote liquide permet notamment d'augmenter le taux de martensite produite, et donc de diminuer le taux d'austénite résiduelle, en atteignant la température de fin de transformation martensitique M_f située à -50/-80°C pour l'alliage étudié.

Concernant le traitement de revenu, la relaxation de la martensite à 180 et 300°C ne libère pas assez d'éléments interstitiels pour engendrer une précipitation suffisante et ainsi compenser la perte de dureté. En revanche, à 500°C la précipitation de carbures, nitrures et carbonitrures est suffisante pour compenser cette perte de dureté liée à la décomposition de la martensite en ferrite. Enfin, un traitement à 650°C permet de déstabiliser la totalité de l'austénite résiduelle jusque là inchangée, ou peu sans faute. Malheureusement, cette déstabilisation est aussi accompagnée par la relaxation quasi-totale de la martensite, de la formation des précipités d'équilibre et surtout de leur coalescence. La dureté qui en résulte est alors très inférieure, voire du même niveau qu'à l'état brut de fabrication.

La réponse de la nuance X40CrMoVN16-2 aux traitements thermiques après SLM est très comparable aux résultats obtenus par A. Bénéteau à partir d'un état recuit. Les différences notables sont une dureté légèrement supérieure et une germination de précipités aux interfaces des phases Fe- γ /Fe- α au moment de la croissance du grain ferritique en marches. Cette précipitation intervient très certainement lors de la première chauffe après SLM.

De ces résultats, le meilleur traitement thermique qui a été arrêté est une homogénéisation sous air à une température d'austénitisation à 1050°C maintenue pendant 30 min suivie d'une trempe à l'huile puis dans l'azote liquide, elle-même suivie d'un simple revenu sous air à 500°C pendant 1h. Ces traitements thermiques permettent d'atteindre une dureté de l'ordre de 670 HV_{0,3} (soit un équivalent de 59 HRC) dans les pièces de 1 cm d'épaisseur. Il a donc été appliqué à l'ensemble des éprouvettes et démonstrateurs produits pour la suite de l'étude. Ces opérations ont été sous-traitées par la suite à la société Bodycote. Bien que les conditions de traitement puissent être quelques peu différentes, les niveaux de dureté qui en découlent sont comparables.

Cette partie termine donc le développement de l'acier, qualifié de matériau référent dans le projet MOULINNOV. Grâce au développement de la poudre, à l'étude paramétrique en SLM et au développement du traitement thermique associé, les pièces produites offrent pour l'instant les mêmes duretés que l'alliage issu de la filière « classique ». Aussi, d'autres propriétés restent encore à valider. Cette étude a donc permis de mettre à disposition des industriels un nouvel acier sur le marché de la fabrication additive. Ce « nouvel » alliage devrait avoir des propriétés mécaniques, thermiques et une résistance à la corrosion jusque là inaccessibles avec les autres nuances de types 316L, Maraging 300, 17-4PH ou 15-5PH.

V. Références

- [1] A. Bénéteau, "Etude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques.," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [2] K. Kempen, E. Yasa, L. Thijs, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, "Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel," *Phys. Procedia*, vol. 12, no. PART 1, pp. 255–263, 2011.
- [3] Z. Hu, H. Zhu, H. Zhang, and X. Zeng, "Experimental investigation on selective laser melting of 17-4PH stainless steel," *Opt. Laser Technol.*, vol. 87, pp. 17–25, 2017.
- [4] R. Mertens, B. Vrancken, N. Holmstock, Y. Kinds, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, "Influence of powder bed preheating on microstructure and mechanical properties of H13 tool steel SLM parts," *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 882–890, 2016.
- [5] D. Barbier, "Extension of the martensite transformation temperature relation to larger alloying elements and contents," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 122–127, 2013.
- [6] Aubert&Duval, "X15TN, X40CrMoVN16-2, A high hardness, corrosion and fatigue resistance martensitic grade."
- [7] BÖHLER, "BÖHLER M333 ISOPLAST Acier pour Moules de matières plastiques."
- [8] BÖHLER, "BÖHLER M340 ISOPLAST Acier pour moules de matières plastiques."
- [9] V. Böhler, "BÖHLER V320 Heat Treatable Steel."
- [10] J. Klaput, "Influence of Aging Temperature on Mechanical Properties of the Precipitation Hardened Martensitic Marvac 300 Steel Wpływ Temperatury Starzenia Na Właściwości Stali Martenzytycznej Gatunku Marvac 300," *Trans. Tech. Mech.*, 2015.
- [11] AK Steel, "Product Data Bulletin 17-4 PH Stainless Steel," 2007.
- [12] AK Steel, "Product Data Bulletin 15-5 PH Stainless Steel," 2007.
- [13] Uddeholm, "Uddeholm Orvar Supreme," 2011.
- [14] T. Vilaro, C. Colin, and J. D. Bartout, "As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting," *Metall. Mater. Trans.*, vol. 42, no. 10, pp. 3190–3199, 2011.
- [15] P. Chevenard and A. Portevin, "Contribution à l'étude du revenu des aciers trempés : partie 2," in *Congrès International des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie Appliquée*, 1930, pp. 503–517.
- [16] I. Taji, M. H. Moayed, and M. Mirjalili, "Correlation between sensitisation and pitting corrosion of AISI 403 martensitic stainless steel," *Corros. Sci.*, vol. 92, pp. 301–308, 2015.
- [17] S. a. David, S. S. Babu, and J. M. Vitek, "Welding: Solidification and microstructure," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 55, no. 6, pp. 14–20, 2003.
- [18] S. A. Davis and J. M. Vitek, "Correlation between solidification parameters and weld microstructures," *Int. Mater. Rev.*, vol. 34, no. 5, pp. 213–245, 1989.

- [19] R. LAGNEBORG and S. ZAJAC, "A Model for Interphase Precipitation in V-Microalloyed Structural Steels," *Metall. Mater. Trans.*, vol. 32A, pp. 39–50, 2001.
- [20] J. A. Todd, "The Interphase Precipitation Reaction in HSLA Steels," *JOM*, no. 5, pp. 45–48, 1991.
- [21] J. Barralis and G. Maeder, *Le précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés et normalisation.*, Nathan. AFNOR, 2005.
- [22] H. Berns, V. A. Duz, R. Ehrhardt, V. G. Gavriljuk, Y. N. Petrov, and A. V Tarasenko, "Precipitation during tempering of chromium-rich iron-based martensite alloyed with carbon and nitrogen," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 88, no. 2. pp. 109–116, 1997.
- [23] M. DURAND-CHARRE, *La microstructure des aciers et des fontes*, 2nd ed. 2012.

VI. Annexes

A. Analyses métallurgiques des échantillons bruts de SLM

Les figures suivantes accompagnent le raisonnement déroulé dans le corps du texte. Des micrographies optiques en fond noir d'échantillons bruts de fabrication sont également mises en compléments.

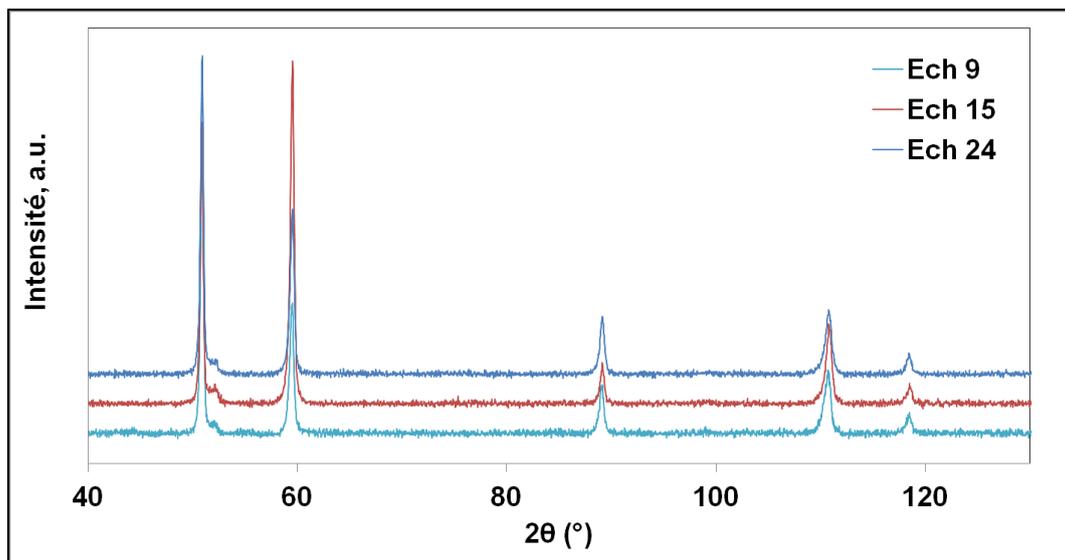


Figure A.III. 1 - Comparatif des spectres DRX de 3 échantillons bruts de SLM (ech 9, 15 et 24).

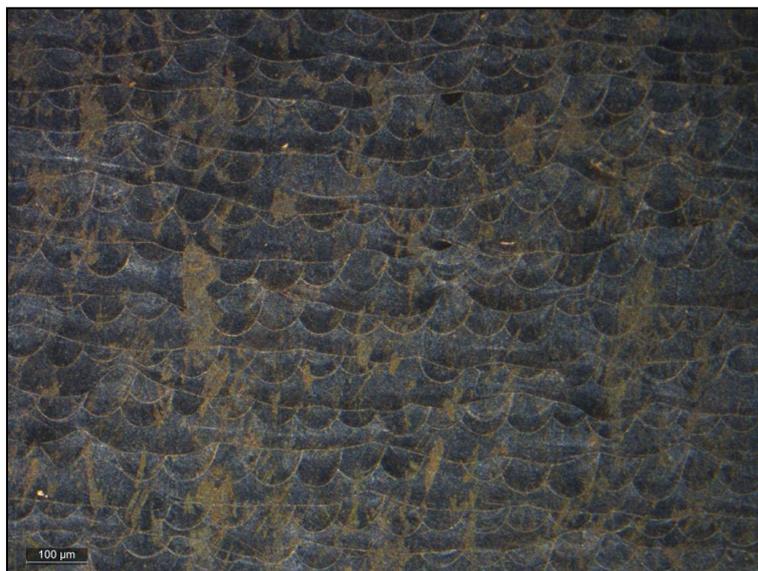


Figure A.III. 2 - Micrographie optique en fond noir à cœur d'un échantillon brut de SLM poli et attaqué chimiquement au MARBLE (195 W, 800 mm/s, empilement des couches 0/90°).



Figure A.III. 3 - Micrographie optique en fond noir à coeur d'un échantillon brut de SLM poli et ayant subi une attaque électrochimique à l'acide oxalique.

B. Analyses métallurgiques des échantillons traités.

Le spectre DRX ci-dessous a été obtenu différemment par rapport aux autres analyses DRX entreprises jusque là. En effet, jusqu'à présent ces mesures ont été réalisées avec l'équipement du Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris, qui avait à disposition une anode en cobalt pour l'émission des rayons X. Les circonstances ont conduit à ce que le spectre DRX ci-dessous soit obtenu avec l'équipement à disposition au Technopole de Schneider Electric qui lui ne dispose que d'une anode en Cuivre.

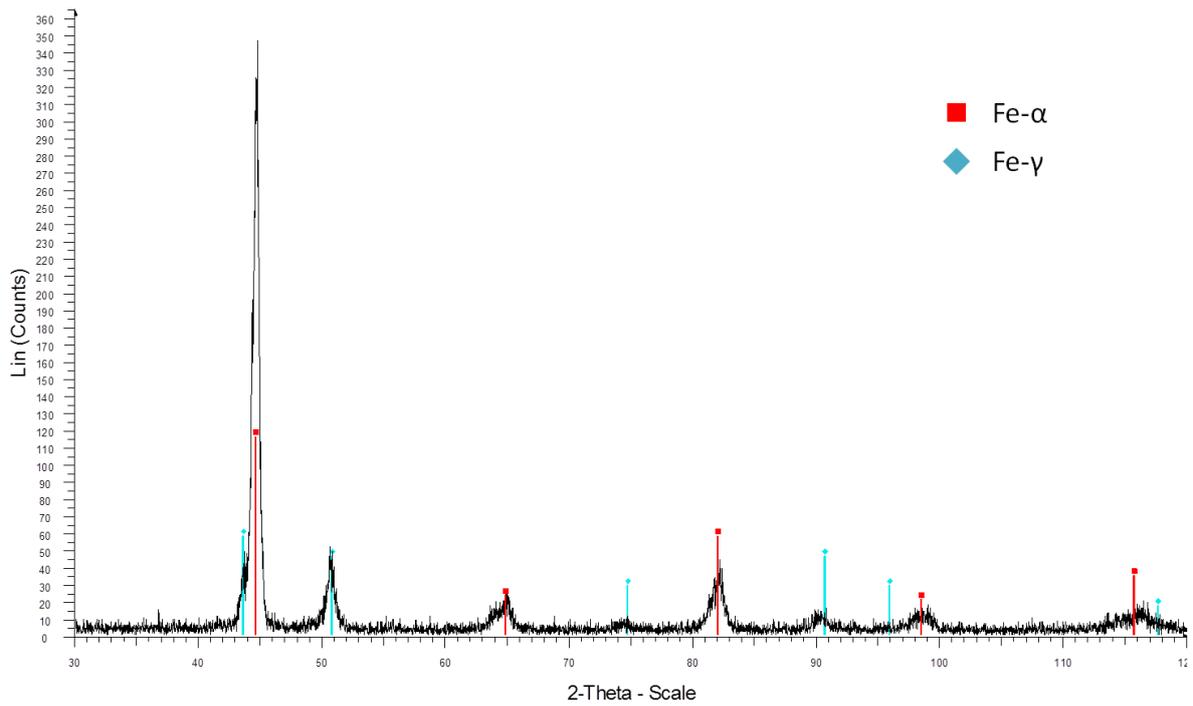


Figure A.III. 4 - Spectre DRX d'un échantillon de X40CrMoVN16-2 recuit à 650°C pendant 2h.

En complément de ce spectre de DRX, des micrographies optiques d'un échantillon recuit à 650°C sont disponibles ci-dessous.

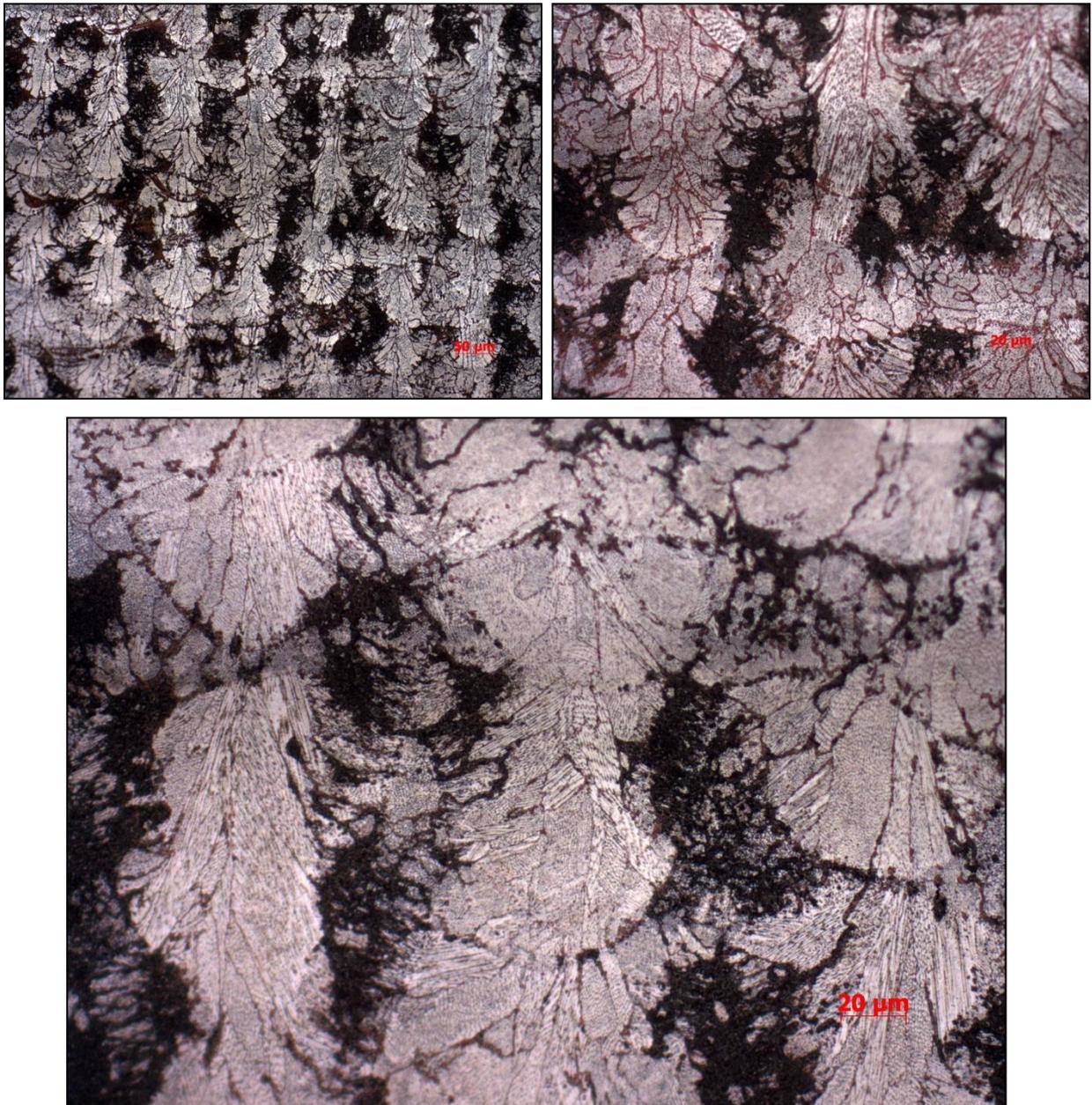


Figure A.III. 5 - Micrographies optiques d'un échantillon de X40CrMoVN16-2 recuit à 650°C pendant 2h et après polissage et attaque chimique au MARBLE.

Les figures suivantes enrichissent l'étape de trempe et de revenu des échantillons produits par SLM.

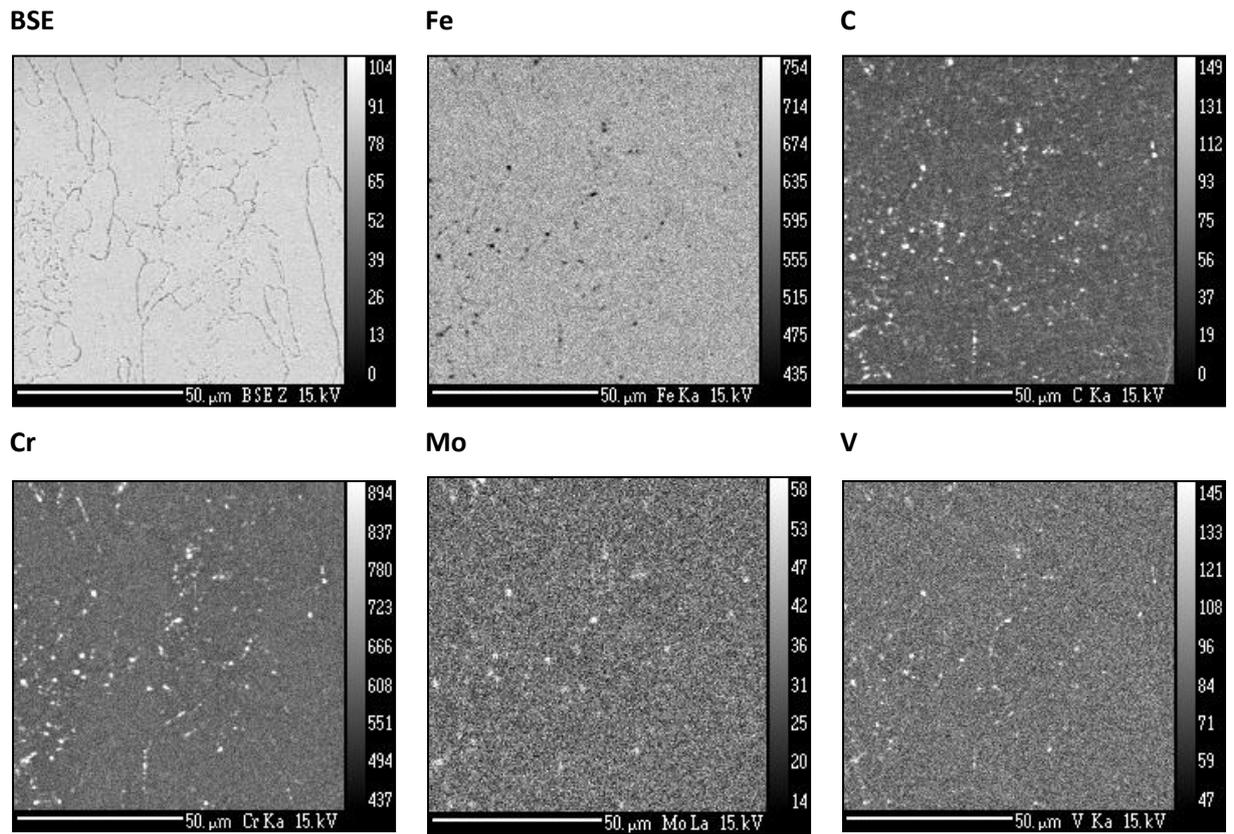


Figure A.III. 6 - Images X montrant la répartition des éléments d'addition après attaque chimique d'un échantillon de X40CrMoVN16-2 trempé (n°23.d.4).

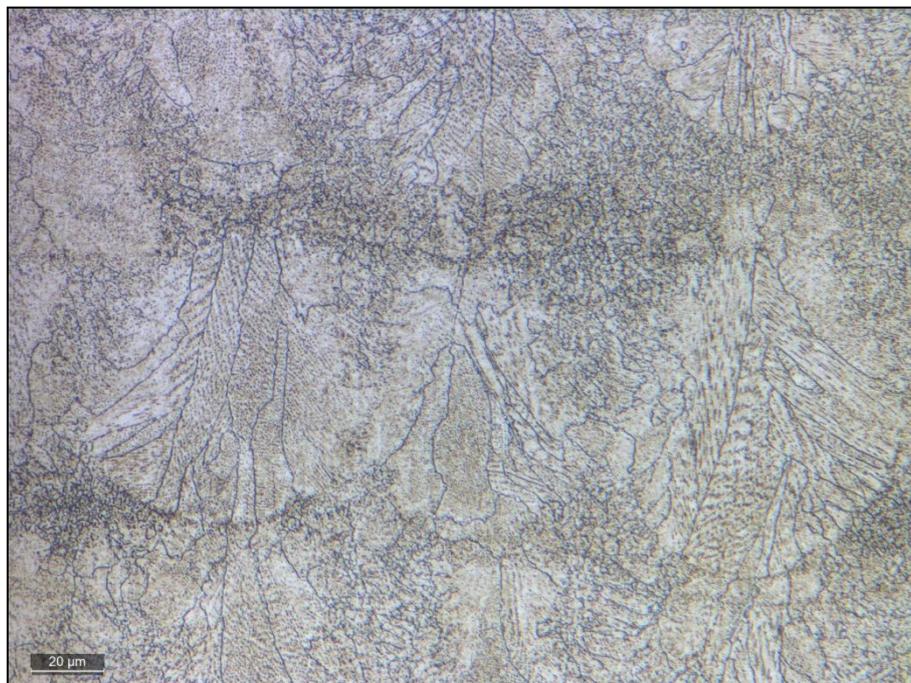


Figure A.III. 7 - Micrographie optique en fond clair d'un échantillon trempé et revenu, poli et attaqué chimiquement au MARBLE ($T_{aust} = 1050^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, $T_{rev} = 180^{\circ}\text{C}$ 1 h).

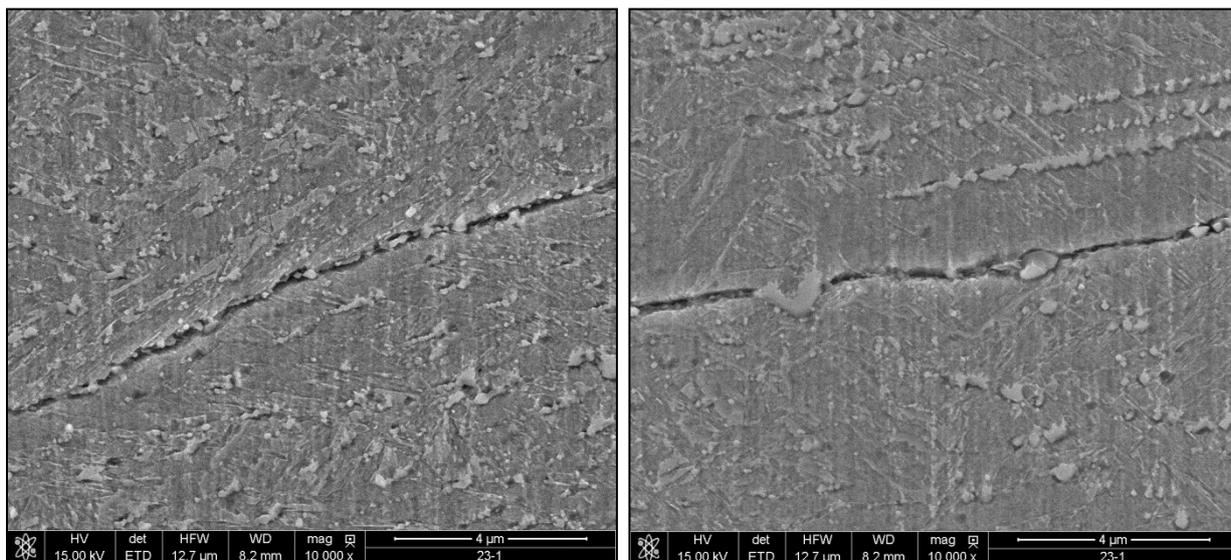


Figure A.III. 8 - Cliché MEB d'un échantillon de X40CrMoVN16-2 trempé et revenu, poli et attaqué chimiquement au MARBLE ($T_{aust} = 1050^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, $T_{rev} = 180^{\circ}\text{C}$ 1 h).

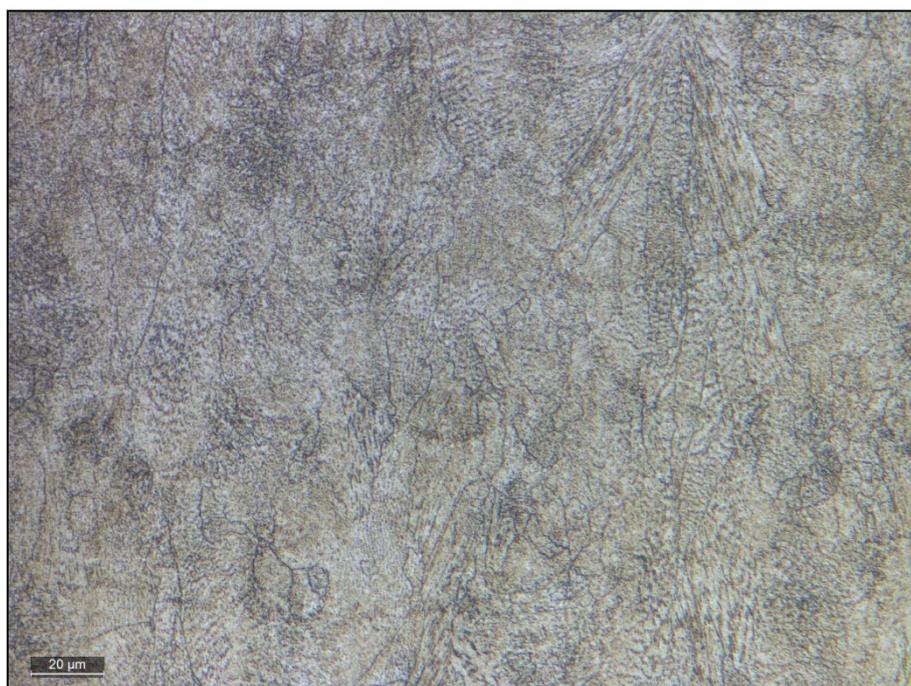


Figure A.III. 9 - Micrographie optique en fond clair d'un échantillon trempé et revenu, poli et attaqué chimiquement au MARBLE ($T_{aust} = 1050^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, $T_{rev} = 500^{\circ}\text{C}$ 1 h).



Figure A.III. 10 - Micrographie optique en fond clair d'un échantillon trempé et revenu, poli et attaqué chimiquement au MARBLE ($T_{aust} = 1050^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min, $T_{rev} = 650^{\circ}\text{C}$ 1 h).

C. Données sur le X40CrMoVN16-2

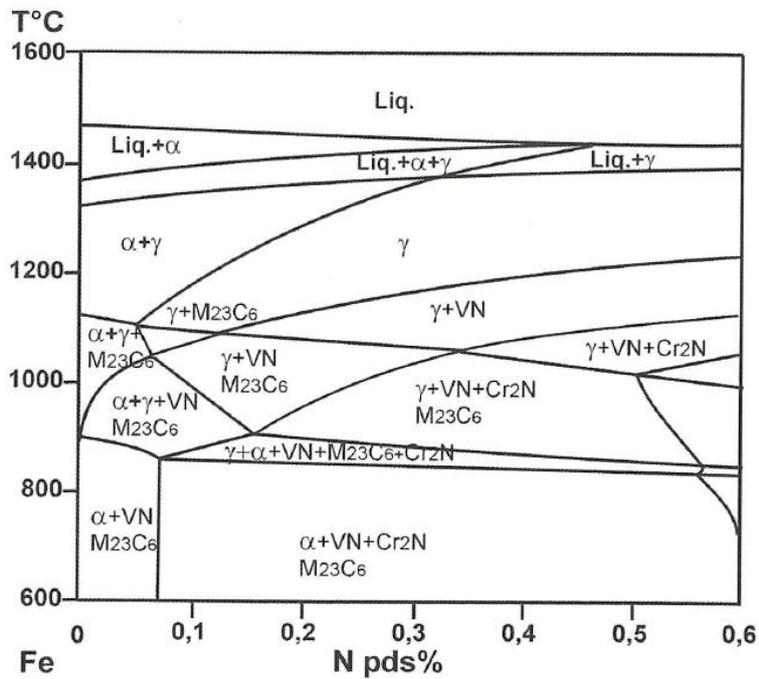


Figure A.III. 11 - Isoplethe pour un acier de composition 0,4C-15,5Cr-1,8Mo-0,3V-N [23].

Chapitre 4 Développement du verre métallique massif à base FeCo-

Résumé du chapitre

*Dans ce chapitre, les étapes nécessaires à l'obtention d'une matière amorphe post SLM sont décrites. En partant de la nuance sélectionnée au **CHAPITRE 1**, les premiers paragraphes décrivent les procédés utilisés pour la production de la poudre, à savoir : obtention d'un lingot par fusion en creuset froid, atomisation par plateau tournant suivie d'un broyage mécanique. La poudre obtenue en différents lots étalés dans le temps, est alors caractérisée. De composition chimique quelque peu décalée par rapport aux attentes, la poudre de verre métallique offre tout de même des propriétés intéressantes. Toutefois, ses caractéristiques de taille, de forme et de comportement à l'étalement en font un candidat délicat pour l'opération de lasage par SLM. L'étude paramétrique, comparable à celle décrite au **CHAPITRE 2** pour l'acier, permet d'obtenir des résultats prometteurs. En raison des difficultés de planning rencontrées dans le projet, seules quelques constructions de quelques millimètres de haut ont pu être obtenues. La santé matière s'est révélée inadaptée à des pièces structurelles en raison d'une porosité et d'une fissuration importante. Néanmoins, il a été possible d'obtenir un état partiellement amorphe de la matière après fusion laser. L'étude bibliographique laisse envisager plusieurs modifications susceptibles d'améliorer la qualité des pièces produites.*

Sommaire

Chapitre 4 Développement du verre métallique massif à base FeCo-	221
I. Introduction	223
II. Présentation de l'équipement pour la fabrication de la poudre	226
A. Préparation des lingots en creuset froid	226
B. Atomisation par plateau tournant	227
C. Opérations de broyage	228
III. Développement de la poudre de verre métallique	229
A. Production des lots de poudre	229
1. Première préparation	229
2. Deuxième préparation	229
3. Troisième préparation	230
B. Analyse des différents lots de poudre	230
C. Synthèse	238

IV. Développement SLM	239
A. Lasage de monocordons sur plateau en X37CrMoV5	240
B. Constructions de volumes 3D.....	244
1. Constructions issues du 2 nd lot de poudre	245
2. Constructions issues du 3 ^{ème} lot de poudre sur plateau en XC48	247
C. Synthèse	252
V. Conclusion et perspectives	253
VI. Références	255
VII. Annexes.....	257
A. Développement de la poudre de verre métallique.....	257
1. Premier lot de poudre	257
2. Deuxième lot de poudre.....	265
B. Développement SLM	271
1. Essais sur compact de verre mélangé à du cobalt.....	271
2. Essais 1D	272
3. Essais 3D	272
C. Diagrammes de phases	283
1. Co-Nb.....	283
2. Fe-B.....	284
3. Nb-O	285
4. Nb-B.....	286
5. Ti-B.....	287
6. B-Nb-Ti.....	288

I. Introduction

L'étude matériaux présentée au **CHAPITRE 1**, liste les principaux moyens d'élaboration et de mise en forme des verres métalliques. Ces matériaux particuliers nécessitent des conditions de refroidissement toutes aussi particulières, réduisant fortement les formes et les épaisseurs qu'il est possible d'obtenir. En effet, un verre métallique massif ne peut atteindre que 10 à 30 mm d'épaisseur, les meilleures nuances allant jusqu'à près de 70 mm d'épaisseur.

L'un des enjeux de cette thèse est d'accroître cette limite grâce au procédé de fusion sélective par laser. L'idée est que la solidification successive de petit volume de matière fondue, induisant de forte vitesse de refroidissement, autorise la construction incrémentale de pièces à caractère amorphe. La réussite du procédé permettrait alors de libérer les dimensions et les formes des pièces produites en verre métallique.

Sur ce sujet, seule une poignée d'études ont été publiées sur ces quatre dernières années.

La première étude de mise en forme de verres métalliques par laser a été publiée en 2009 par Zheng et al. [1]. Le procédé utilisé s'apparente au DMD, *Direct Metal Deposition*, avec une projection de poudre qui est ensuite fondue par un laser Nd:YAG. Les auteurs ont essayé de construire des pièces en verre métallique base Fe de composition $Fe_{58}Cr_{15}Mn_2B_{16}C_4Mo_2Si_1W_1Zr_1$. La poudre produite par atomisation au gaz dans une plage de 10 à 110 μm , a été projetée sur un substrat en acier inoxydable 304. Parmi les cubes produits, seules les 2 à 3 premières couches sont amorphes. Plus on s'éloigne du substrat et plus la cristallisation est importante et grossière. Les principales phases repérées sont du Fe- α , Fe₂B, et Cr₂₃C₆. La température de transition vitreuse de la phase amorphe a été mesurée par DSC à 449°C (722 K) et 559°C (832 K) pour la température de cristallisation. La dureté Vickers, mesurée sous 100 g de charge, est de 900 HV en moyenne. Outre la cristallisation des couches supérieures, des problèmes de fissuration ont été rencontrés et attribués aux fortes contraintes thermiques, liées aux fortes vitesses de solidification induites par le procédé, et à la fragilité du matériau.

En 2013, Pauly et al. [2] sont les premiers à véritablement proposer une étude sur la mise en forme du verre métallique par SLM. Ils construisent différentes formes à partir d'un substrat en 316L avec une poudre atomisée au gaz de $Fe_{74}Mo_4P_{10}C_{7.5}B_{2.5}Si_2$ ($T_g = 724$ K et $T_x = 758$ K) dont le $d_{v_{90}}$ est inférieur à 50 μm . Les paramètres machines employés, $P = 320$ W et $V = 3470$ mm/s ($E_l = 0,092$ J/mm) avec un ΔZ_{piston} à 50 μm , ont permis la production d'une matière faiblement cristallisée. Leurs analyses en DRX révèlent la faible présence de phases austénitiques et ferritiques accompagnées de borures Fe₂₃B₆. Après comparaison, ces phases ont également été trouvées dans la poudre alors que la vitesse de refroidissement aurait dû être suffisante pour former des particules pleinement amorphes. Les auteurs attribuent cette cristallisation à un changement mineur de composition par la présence de pollutions de Cu, Ni et Ti révélées par ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). En plus des problèmes de fissuration également rencontrés ici, une forte porosité reste présente dans les échantillons contrairement à l'étude de Zheng et al. [1].

En 2014, X.P. Li et al. publient 2 articles sur le sujet de la mise en forme des verres métalliques par SLM. Le premier [3] couvre une étude paramétrique d'un verre à base Al de composition $Al_{86}Ni_6Y_{4.5}Co_2La_{1.5}$. Ils regardent l'influence du changement de puissance du faisceau laser, à vitesse de balayage constante, sur la santé et l'état de la matière d'un monocordon. Pour s'affranchir de l'influence de la composition du substrat, les cordons sont fusionnés sur une pastille compactée et frittée de même composition. Ils constatent que la fissuration et la cristallisation du matériau augmentent avec l'apport énergétique. Ils attribuent ces phénomènes à des contraintes thermiques croissantes pour expliquer la fissuration, ainsi qu'à des changements de composition, soit par ségrégation ou soit par oxydation, pour justifier en partie la cristallisation. Une autre raison à cette

dévitrification est que l'apport énergétique croissant cause une augmentation du volume et de la température du bain de fusion. Plus de calories doivent donc être évacuées. Pour ces verres aux faibles températures de transition vitreuse, cela implique une cristallisation malheureusement plus importante. Des problèmes de porosité sont également rencontrés.

Dans leur second papier [4], ils mettent en place une méthode pour supprimer, sinon réduire, le problème de fissuration. Leur travail s'appuie sur un autre verre métallique à base Al, de composition $Al_{85}Ni_5Y_6Co_2Fe_2$, atomisé au gaz et dont les particules de poudre sont tamisées à $45\ \mu m$. Utilisant une machine SLM avec un laser Nd:YAG d'une puissance de 200 W pour une vitesse de 625 mm/s ($E_l = 0,32\ J/mm$), les pièces construites présentent une forte cristallisation, essentiellement de l'aluminium cubique à faces centrées avec quelques intermétalliques. Dans le but de limiter la fissuration, ils proposent une double exposition au rayonnement laser des cordons avec un réglage fin des paramètres opératoires. Leur proposition est d'opérer une deuxième montée en température, sans fusion, afin d'atteindre la température de transition vitreuse du verre. La matière passe alors à l'état visqueux, permettant ainsi de réduire les contraintes thermiques résiduelles. Bien que les conditions de refroidissement changent, il est montré que l'état métallurgique de la matière est conservé. Ils parviennent, avec cette méthode, à construire un engrenage de 25 mm de diamètre et de 10 mm de haut dépourvu de fissures, **FIGURE IV. 1**.

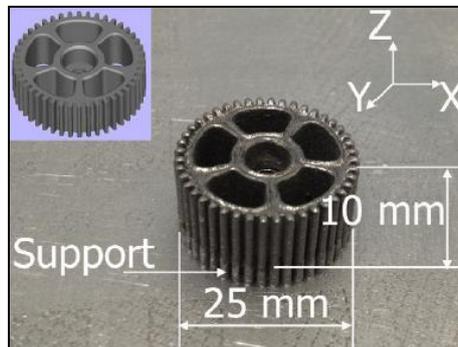


Figure IV. 1 - Photographie d'un engrenage réalisé par fusion laser en verre métallique à base Al issu des travaux de X.P. Li et al. [4].

En 2015, X.P. Li et al. proposent une étude [5] de l'influence de la température du substrat sur la qualité de l'interface cordon/substrat. La composition du verre étudié est similaire à leur première étude [3] dont ils reprennent également les résultats en fixant la puissance du laser à 120 W et la vitesse de balayage à 750 mm/s ($E_l = 0,16\ J/mm$). La température du substrat en aluminium est soit laissée telle quelle, soit maintenue à $250^\circ C$. Leurs conclusions sont qu'une température de substrat élevée améliore le lien avec le cordon grâce à l'augmentation du volume du bain fondu et à l'amélioration des effets de convection à l'intérieur de celui-ci. Cette interface de meilleure qualité permet de jouer plus efficacement le rôle de dissipateur de calories, permettant ainsi de produire un verre de meilleure qualité.

En 2015, H. Y. Jung et al. [6] sont les premiers à publier sur la construction de volumes 3D complètement amorphes. Le verre étudié, de composition $Fe_{68,3}C_{6,9}Si_{2,5}B_{6,7}P_{8,7}Cr_{2,3}Mo_{2,5}Al_{2,1}$ [7] ($T_g = 795\ K$ et $T_x = 835\ K$), est atomisé au gaz. La poudre sphérique présente une granulométrie comprise entre 75 et $150\ \mu m$. Des cylindres de 2 mm de diamètre et de 6 mm de haut sont construits sur un substrat en aluminium. L'épaisseur de couche et l'écart vecteur sont fixés respectivement à $75\ \mu m$ et $110\ \mu m$. Dans leur étude, la puissance et la vitesse de balayage du faisceau laser varient de 280 à 340 W, et de 1500 à 4500 mm/s, respectivement. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une puissance de 340 W pour une vitesse de balayage réglée à 1500 mm/s ($E_l = 0,23\ J/mm$). Les analyses révèlent une pièce complètement amorphe, sans trace de cristallisation. En termes de santé matière, le

cylindre atteint une densité relative élevée de 99,7%, mesurée par la méthode d'Archimède dans de l'eau distillée. Il présente également un ensemble de fissures réparties dans tout l'échantillon.

Enfin en 2016, X.P. Li et al. [8] publient une nouvelle étude sur la mise en forme de verre métallique base Zr par SLM. Partant de la composition du *Vitreloy 105*, $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$, ils étudient le comportement du verre en fonction de l'évolution de la vitesse de balayage du faisceau laser, de l'écart vecteur et de différentes stratégies de lasage. La poudre, atomisée au gaz, est tamisée à 106 μm . Totalemment amorphe, elle présente la distribution granulométrique suivante : $d_{v10} = 30 \mu m$, $d_{v50} = 61 \mu m$ et $d_{v90} = 108 \mu m$. Elle est ensuite étalée avec un ΔZ_{piston} de 100 μm sur un plateau en aluminium maintenu à 200°C. Ils retrouvent dans un premier temps, les résultats de leur précédente étude sur les verres à base Al : plus l'énergie linéique augmente, et plus les pièces produites subissent une dévitrification importante. Ils montrent également qu'avec des stratégies de lasage où plusieurs fusions d'une même couche sont opérées, la répartition des éléments d'alliage est plus homogène et la porosité est supprimée. Ainsi, leurs meilleurs résultats sont obtenus avec une puissance de 200 W, une vitesse de balayage de 2000 mm/s, un écart vecteur de 150 μm et une quadruple exposition de la couche (doublée en X et en Y). Ils aboutissent ainsi à un matériau totalement amorphe, sans porosité ni fissuration, et dont la dureté est mesurée entre 6,5 et 7 GPa. Il s'agit là de la première publication retraçant la mise en forme par SLM d'un verre métallique avec succès.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le verre métallique sélectionné, de composition $((Fe_{0.335}Co_{0.335}Nb_{0.06}B_{0.27})_{99.9}Cu_{0.1})$ [9], a nécessité, comme pour l'acier, de mettre en place toute la gamme opératoire : de l'approvisionnement en poudre à sa mise en forme par SLM. Toutefois, à l'inverse de l'alliage cristallin, cette composition n'est pas disponible dans le commerce. Une étape d'élaboration de l'alliage sous forme de lingot a dû être mise en place avant l'atomisation.

Ce type de matériau étant extrêmement sensible aux variations de concentration, son élaboration doit être strictement contrôlée afin de limiter tout type de polluant. Cette exigence implique de travailler d'une part avec des mélanges d'éléments de pureté proche des 99.999%, et d'autre part d'en réaliser la fusion sous atmosphère contrôlée afin de limiter la pollution en oxygène, très réactif et très nuisible pour la vitrification des nuances.

Pour ce faire, l'élaboration de la composition a été réalisée chez la société *Tita Creuset* implantée à Gaillard, en France, dans le bassin genevois. Les équipements à disposition permettent de répondre aux besoins du contrôle précis de la composition.

L'atomisation des lingots a également été prise en charge par *Tita Creuset* puisqu'il dispose de différents moyens d'atomisation tels que : tour d'atomisation au gaz, plateau tournant et torche plasma.

Ce chapitre présente dans un premier temps l'équipement qui a été utilisé pour la synthèse du lingot puis des poudres ainsi que les modifications qui lui ont été apportées au cours de cette étude. Par la suite, les différents lots de poudre sont présentés et caractérisés : granulométrie, composition chimique et propriétés d'étalement. Leur réponse au procédé SLM est également étudiée.

L'étude des paramètres opératoires en SLM, analogue à celle décrite au **CHAPITRE 2**, a été réalisée sur la machine EOS M270 d'IPC. En revanche, du fait des difficultés rencontrées lors de l'élaboration de la poudre, le développement du verre métallique est moins avancé que la nuance d'acier. Seuls quelques pions 3D ont été réalisés sans toutefois trouver une paramétrie permettant d'optimiser la santé matière.

II. Présentation de l'équipement pour la fabrication de la poudre

De façon identique à l'acier, le développement du verre métallique par SLM a nécessité au préalable de définir toute une gamme d'approvisionnement en poudre. Etant donné que ces matériaux ne sont pas disponibles dans le commerce, cette gamme inclut une étape d'élaboration de la composition chimique en plus de la phase d'atomisation. Les prochains paragraphes retracent ces différentes opérations réalisées dans leur ensemble chez la société *Tita Creuset*.

A. Préparation des lingots en creuset froid

Les verres métalliques sont des alliages extrêmement sensibles aux différentes teneurs de leurs éléments d'addition. C'est particulièrement le cas pour les éléments polluants comme l'oxygène. A ce titre, et afin de limiter au mieux la contamination de la nuance, un procédé de fusion par induction en creuset refroidi a été sélectionné pour l'élaboration de la composition chimique.

Le principe de fonctionnement de ce dispositif de fusion, dont une illustration est disponible sur la **FIGURE IV. 2**, consiste à fondre par induction une charge placée dans un creuset. Cette charge est constituée des différents éléments d'addition, appairés ou non, qui composent la nuance à élaborer. Le creuset se compose quant à lui, de plusieurs secteurs en cuivre refroidis par une circulation d'eau. Un inducteur externe au creuset soumet ce dernier à un champ électromagnétique, provoquant un courant induit surfacique. Le courant surfacique de la paroi interne des secteurs en cuivre du creuset induit un nouveau champ électromagnétique qui est responsable de la fusion de la charge. Dans notre cas, le creuset n'a pas une forme purement cylindrique mais un peu arrondie. Cela a pour effet d'augmenter les forces électromagnétiques de répulsion, permettant alors de faire léviter la charge. Cet effet supprime le contact entre le bain fondu et les parois du creuset, et limite ainsi la contamination de la nuance. Qui plus est, le travail sous atmosphère d'argon permet de réduire fortement les pollutions par oxygène.

Les champs électromagnétiques subis par le bain fondu, assurent également un brassage de la nuance, augmentant ainsi son homogénéité chimique. Toutes ces caractéristiques améliorent la qualité des compositions élaborées.

Pour cette étude, un minimum de 3 cycles de fusion/solidification dans le creuset froid ont été pratiqués pour assurer le brassage correct de la nuance. Au dernier cycle, la charge est placée dans un moule métallique, ici en acier, afin de produire une électrode de 40 mm de diamètre. Si des infondus restent présents dans le creuset, le processus est répété jusqu'à ce que tous les éléments soient inclus dans la composition du lingot.

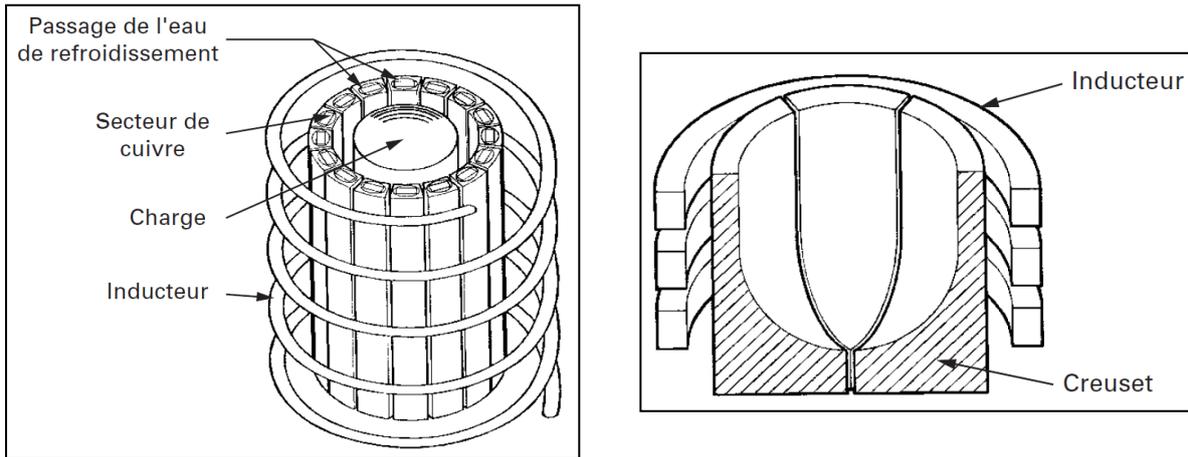


Figure IV. 2 - Schéma de principe d'un creuset à induction refroidi [10].

B. Atomisation par plateau tournant

Les électrodes, ainsi produites, sont récupérées et utilisées pour l'étape d'atomisation. Cette opération est réalisée par plateau tournant. Un schéma ainsi qu'une photographie de la machine modifiée pour les besoins de l'étude sont disponibles à la **FIGURE IV. 3**.

L'électrode est placée dans un creuset froid pour être portée à son point de fusion. En contrôlant le champ magnétique, une partie de la matière fondue passe au travers d'une buse calibrée qui est positionnée en sortie du creuset. Le jet de matière liquide impacte ensuite un plateau en rotation dont la forme et la nature sont spécifiques. Le jet liquide est alors fragmenté par le plateau en une multitude de gouttelettes dont le temps passé en vol permet la solidification. Les particules sont récupérées dans la partie froide de la machine. L'argon est de nouveau employé comme gaz neutre durant tout le processus.

Les paramètres à maîtriser sont : la quantité de liquide formée, la distance creuset-plateau, la vitesse de rotation du plateau, sa nature et sa géométrie, ainsi que la distance ou temps de vol des particules. Toutes ces données influent sur la qualité de la poudre produite en termes de pollution, de granulométrie et de morphologie.

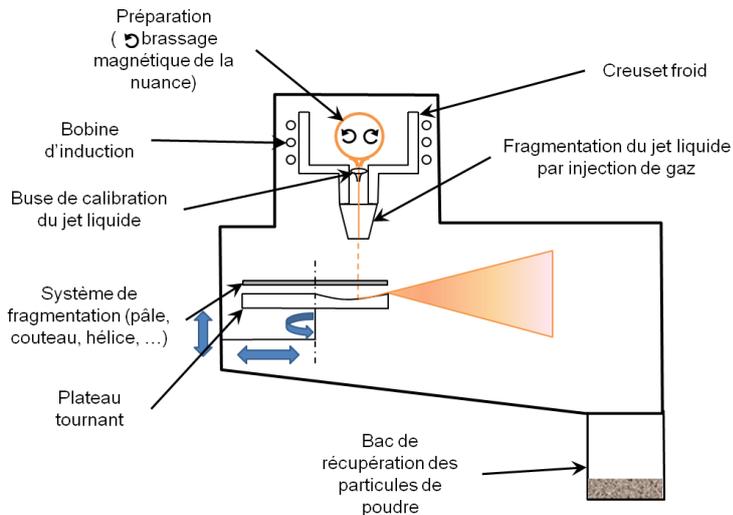


Figure IV. 3 - Schéma de principe de l'atomisation par plateau tournant et photographie de l'équipement développé par Tita Creuset.

C. Opérations de broyage

Le procédé d'atomisation par plateau tournant induit généralement une granulométrie allant de 50 à 300 μm [11]. Or pour l'application SLM, un d_{v90} à 45 μm est demandé. Les particules les plus grosses sont donc broyées afin de ne pas gaspiller la matière. Au cours de ces travaux, deux procédés de broyage mécanique ont été utilisés.

Le premier est un système de broyage à couteaux dont une illustration est disponible sur la **FIGURE IV. 4**. La poudre est placée dans une cage métallique grillagée dont la maille est calibrée. À l'intérieur, se trouve un plateau entraîné en rotation et qui possède un certain nombre de couteaux en acier trempé, aux formes et dimensions variables. Avec la vitesse, les particules impactent ces couteaux et se fragmentent. Une fois leur taille suffisamment petite, ces particules peuvent passer à travers la cage calibrée et sortent du système.

Le second procédé employé pour le broyage des grosses particules est un Turbula (mélangeur). La poudre et les médias (billes de broyage de 2 mm de diamètre en WC) sont chargés dans la cuve dont les mouvements de rotation provoquent le choc entre les billes de broyage et les particules de poudre permettant ainsi la diminution de leur taille par fragmentation. L'opération se déroule sous argon afin de limiter la contamination de la poudre.

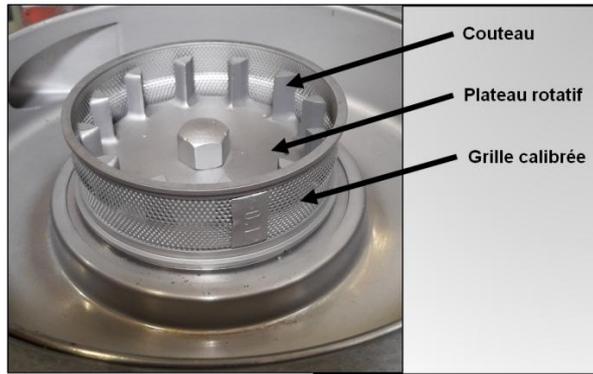


Figure IV. 4 - Représentation du broyeur à couteaux (Tita Creuset) utilisé pour la réduction de la granulométrie de la poudre.

III. Développement de la poudre de verre métallique

Grâce à l'équipement précité, 3 lots de poudre, d'une même nuance parmi trois, ont été produits et sont présentés dans ces travaux. Les quantités de matière produites vont en augmentant après chaque préparation. Initialement, comme deux autres nuances de verre étaient prévues, cette méthode permettait de pratiquer quelques mesures sur de petits lots de poudre afin de sélectionner la meilleure composition de verre au fur et à mesure de leur développement. Nous ne présenterons ici uniquement l'étude de la nuance à base FeCo.

A. Production des lots de poudre

1. Première préparation

Pour la première préparation, la composition est obtenue à partir d'éléments purs à 99,999%. Tous les matériaux sont placés simultanément dans le creuset sous forme de poudre plus ou moins grossière à l'exception du bore qui était introduit sous forme de barreau solide. A la sortie du creuset, les conditions de refroidissement du lopin sont suffisamment critiques pour provoquer sa fragmentation (photo disponible en **ANNEXE VII.A** à la **FIGURE A.IV. 1**).

Concernant l'atomisation, une buse en molybdène, de calibration $\phi 1$ mm, a été employée. Le plateau de centrifugation en titane, présente une face concave au jet de matière fondue. Par la suite, cette forme a été abandonnée en raison d'adhésion de l'alliage à la périphérie du plateau. Brute d'atomisation, près de 370g de poudre ont été produits. Les plus grosses particules ont ensuite été broyées avec un broyeur à couteaux.

2. Deuxième préparation

Par rapport à la première préparation, les conditions d'élaboration de la composition ont très peu changé. Seul le bore a été intégré différemment. Ici sous forme de poudre amorphe de couleur brune, il a été pré-compacté en pastille avec des paillettes de niobium avant mise en place dans le creuset. Cette opération de compactage avec le niobium est nécessaire car sous cette forme amorphe, le bore n'est pas conducteur. Il n'est donc pas affecté par les champs électromagnétiques et ne peut donc pas être fondu par induction. L'intime contact entre bore et niobium entraîne la fusion du bore par conduction thermique avec le niobium. Malgré tout, un reliquat de poudre de bore est constamment présent dans le creuset en fin d'élaboration.

Pour l'atomisation de cette préparation, plusieurs paramètres ont été modifiés. Tout d'abord une buse de diamètre 6 mm en Mo a été utilisée. Ensuite, la nature du plateau a été fortement modifiée. Initialement conçue dans un alliage de titane, l'acier y a été préféré. De plus, sa face supérieure recevant le jet liquide est plane et non plus concave. Par ailleurs, des pales ont été fixées au-dessus du plateau, permettant une meilleure fragmentation du jet liquide et une réduction de la granulométrie de la poudre brute d'atomisation. Pour ce lot, 1 kg de poudre a été produit.

Le broyage des particules les plus grosses a été opéré ici dans le Turbula.

3. Troisième préparation

Enfin, la composition chimique de la dernière préparation a été obtenue de façon identique à la précédente. Le seul point qui a été modifié est la taille du creuset. Pour les deux premières préparations, un creuset pouvant accueillir une charge de 200 à 500 g était utilisé tandis que pour la dernière préparation, un creuset de 2 kg de capacité a été choisi pour une production de lingot de 40 mm de diamètre.

Pour l'atomisation, les conditions sont aussi identiques à la préparation précédente à une modification près. En sortie de creuset, un dispositif d'injection de gaz a été placé entre la buse calibrée et le plateau tournant dans le but de réduire la granulométrie de la poudre en déstabilisant le jet liquide et en étalant sa zone d'impact avec les pales du plateau tournant. Concernant ce dernier lot, près de 10 kg de poudre ont été produits.

Comme précédemment, le broyage des plus grosses particules a été réalisé dans un Turbula sous argon.

B. Analyse des différents lots de poudre

Bien que les différentes préparations aient été étalées dans le temps, les résultats sont présentés conjointement, permettant une discussion des données en fonction des modifications de la gamme opératoire. Pour rappel, la composition recherchée du verre massif est $((\text{Fe}_{0.335}\text{Co}_{0.335}\text{Nb}_{0.06}\text{B}_{0.27})_{99.9}\text{Cu}_{0.1})$.

La composition chimique jouant un rôle crucial dans le comportement des verres métalliques, le contrôle de la concentration des différents éléments d'alliage a donc été l'un des premiers points à être vérifié.

Des pointés et des profils quantitatifs en WDS ont donc été menés sur des échantillons de poudre afin de connaître précisément la composition de la nuance produite et l'existence d'éventuelles pollutions risquant de diminuer le GFA des BMGs à base Fe ou d'en altérer les propriétés.

Au niveau de la matrice homogène (exempte de précipités), les concentrations mesurées sont rassemblées dans la **TABLE IV. 1**. Le titane n'est présent que faiblement dans la première préparation tandis qu'il est absent des deux autres lots (concentration en-dessous des précisions de la mesure). Il est donc possible de conclure que le titane présent dans la première préparation provient du plateau d'atomisation et constitue une pollution, ce qui a par ailleurs justifié son changement. Concernant l'oxygène, du fait que sa teneur ait été contrôlée en WDS, sa faible concentration rend ce type de mesure peu précise. Nous nous garderons donc de commenter son évolution en l'absence de données plus fiables.

Pour ce qui est des autres éléments présents en assez grandes quantités, Fe, Co, Nb et B, les teneurs ont quelques peu évoluées entre la première et la dernière préparation. Le Fe et le Co, initialement présents en concentrations trop importantes, ont vu leurs teneurs se rapprocher de la composition

souhaitée bien qu'elles soient encore trop élevées de l'ordre de 1 at.% (soit environ 0,2 wt.% pour le fer et un peu moins de 1 wt.% pour le cobalt). A l'inverse, la teneur en bore reste inférieure à la spécification mais est relativement constante sur l'ensemble des préparations. Le niobium est quant à lui dans les concentrations souhaitées.

Le cuivre en revanche a connu de fortes évolutions. Cet élément est rajouté dans la nuance pour l'amélioration de la plasticité du verre. Ce phénomène est rendu possible, entre autre, par son enthalpie de mélange positive avec le Fe et le Co, de valeur +13 kJ/mol et +6 kJ/mol, respectivement [12]. De fait, des zones de cuivre ségréguées ont été retrouvées dans la poudre de la première préparation, cf. **FIGURE A.IV. 3** de l'**ANNEXE VII.A**. Pour la seconde préparation, le cuivre a pu être mélangé de manière homogène au reste de la composition mais avec une composition globale non satisfaisante. Pour le dernier lot, le problème est identique au premier : le cuivre n'est que très peu détecté dans la matrice verre et se trouve certainement sous forme ségréguée. Or, pour jouer son rôle de ductilité, le cuivre doit être réparti de façon homogène dans la matrice. Cette ségrégation risque donc d'entraîner une baisse importante de la plasticité du verre.

Table IV. 1 - Résultats des mesures en WDS des concentrations chimiques des trois préparations et comparaison avec la composition recherchée.

	Attendu (at.%)	Prépa 1 (at.%)	Prépa 2 (at.%)			Prépa 3 (at.%)
			brute	broyée	moyenne	
Fe	33,47	34,74 ± 1,17	34,91 ± 1,04	35,02 ± 1,94	34,97 ± 1,52	34,13 ± 1,25
Co	33,47	35,00 ± 1,59	35,08 ± 1,43	36,56 ± 4,34	35,76 ± 3,20	34,68 ± 1,19
Nb	5,99	6,10 ± 1,16	4,95 ± 1,36	3,76 ± 2,32	4,40 ± 1,95	5,51 ± 0,85
B	26,97	23,75 ± 1,92	23,91 ± 2,079	23,72 ± 5,88	23,82 ± 4,25	24,64 ± 1,64
Cu	0,1	0	0,44 ± 0,13	0,18 ± 0,15	0,32 ± 0,19	0,02 ± 0,039
O	0	0,503 ± 0,092	0,69 ± 0,19	0,75 ± 0,15	0,72 ± 0,18	1,00 ± 0,11
Ti	0	0,084 ± 0,014	0,01 ± 0,007	0,01 ± 0,008	0,01 ± 0,008	0,02 ± 0,016

L'analyse à la sonde de Castaing a également permis d'obtenir des images X semi-quantitatives de quelques particules. Sur ces observations, disponibles en **ANNEXES VII.A** et dont un exemple est fourni à la **FIGURE IV. 5**, plusieurs particularités sont visibles. Des précipités sont observés dans certaines particules et sont identifiés comme étant des borures de fer et des borures de niobium (**FIGURE A.IV. 12**). Dans ces borures contaminés en oxygène et en titane, leur stœchiométrie n'est pas connue avec exactitude. Les diagrammes d'équilibres de phases disponibles en **ANNEXE VII.C** font apparaître plusieurs composés intermétalliques dont les points de fusion sont très élevés. Ces composés peuvent être problématiques dans le sens où ils modifient la composition et les propriétés du verre. De plus, leurs hauts points de fusion les rendent difficiles à remettre en solution par SLM si leurs tailles sont trop importantes.

On remarque également la germination de fines dendrites de fer dans certaines particules, comme l'illustrent les **FIGURE A.IV. 2**, **FIGURE A.IV. 8** et **FIGURE A.IV. 9** disponibles en **ANNEXES VII.A**. Le niobium ségrége alors dans l'espace inter-dendritique.

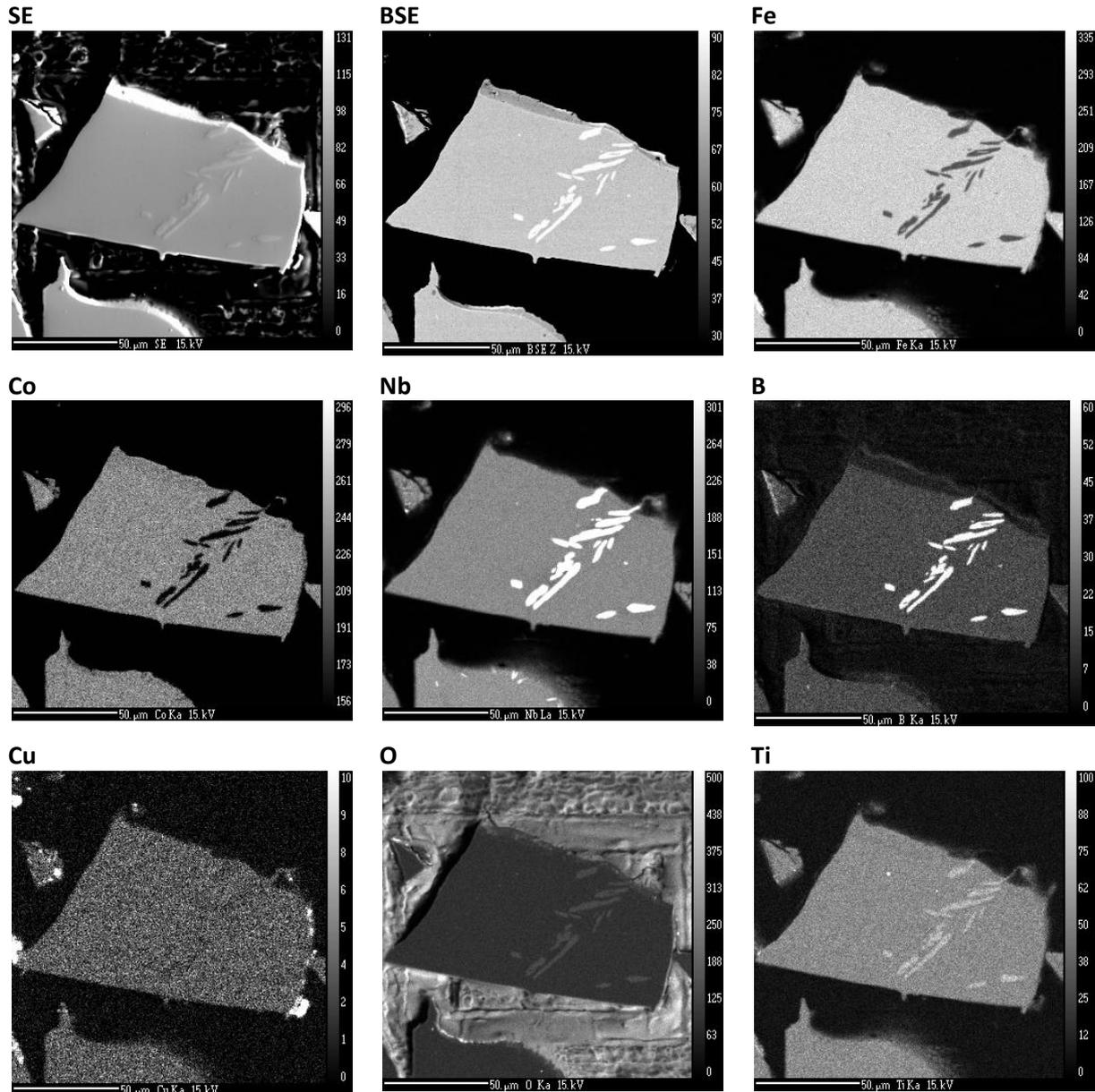


Figure IV. 5 - Images X d'une particule de poudre issue de la 1^{ère} préparation pour laquelle des cristaux (borures) sont présents.

Dans le but de qualifier et de quantifier cette précipitation, des analyses DRX ont été conduites sur les deux premiers lots de poudres. Ces contrôles sont réalisés sur des particules libres issues de lots bruts d'atomisation et broyés.

Dans l'ensemble, les phases majoritairement identifiées sur les spectres DRX, dont un exemple est fourni en **FIGURE IV. 6**, sont des borures de fer Fe_2B et $Fe_{23}B_6$, de façon similaire à Zheng et Pauly [1], [2], ainsi que du cobalt β de structure cubique à faces centrées. Signalons que les borures de fer ont pu être observés par images X, ce qui n'est pas le cas du Co- β . Cependant, sa structure cubique à faces centrées affiche un paramètre de maille de $3,54 \text{ \AA}$ tandis que le Fe- γ , cubique à faces centrées lui aussi, possède un paramètre de maille de $3,60 \text{ \AA}$. Il se peut donc que le Co mélangé au Fe lui confère une maille c.f.c. plus grande, induisant en erreur l'identification des pics de diffraction. Rappelons que le diagramme de phases Co-Fe fait apparaître à haute température une solution solide complète (Co- β , Fe- γ).

D'autres composés semblent également être identifiés mais avec moins de certitudes : il s'agit de borures ternaires comme binaires et d'intermétalliques : $Nb_3Co_4B_7$, Co_2B et Co_3Nb , respectivement. A l'inverse, les borures de niobium, clairement visibles en images X de plusieurs particules, ne se distinguent pas en DRX. Ce phénomène n'est pas encore bien compris.

A noter que les spectres DRX des échantillons de poudre issus de lots bruts d'atomisation sont quelque peu différents de ceux issus de lots ayant subi un broyage mécanique. Les premiers présentent une proportion de phase cristalline de l'ordre de 33% tandis que les seconds ont un taux plus élevé, proche des 50%. Les spectres DRX des poudres broyées indiquent les mêmes précipités mais avec une proportion de borures $Fe_{23}B_6$ plus importante.

Pour expliquer ce phénomène, il faut se souvenir qu'un apport de chaleur peut conduire à une cristallisation du verre. Aussi, il se peut que la fragmentation des particules induise une germination de précipités. Si la fragmentation des particules induit une cristallisation, il est surprenant que seule la proportion de borures $Fe_{23}B_6$ change et que l'on ne constate pas l'apparition de nouvelles phases. Aussi, différents procédés de broyage sont utilisés, entraînant des conditions d'apport de chaleur différentes. Cela aurait donc dû avoir un impact soit sur la nature des nouvelles phases soit sur la proportion amorphe/cristallin. Or, ce rapport reste constant entre un broyeur à couteaux et un broyage au Turbula. Cette augmentation de la proportion de phases cristallisées entre une poudre broyée et non broyée ne peut donc pas être provoquée par le broyage.

Si ces borures de fer ($Fe_{23}B_6$) sont déjà présents au cœur des particules brutes d'atomisation et étant donné qu'il s'agisse de phases très dures et extrêmement fragiles, il est normal que la fragmentation des particules passe par ce type de composés. Il est également logique d'en trouver en plus grande quantité au cœur des particules brutes d'atomisation puisqu'il s'agit de zones où les vitesses de refroidissement sont les plus faibles. Ces composés sont donc plus présents à cœur qu'en surface avant broyage et inversement après broyage. On peut donc considérer que les borures existants sont révélés par la fragmentation des particules.

A noter que les proportions de phases cristallisées sont indicatives car la diffraction par rayons X, telle que mise en œuvre dans ces travaux, ne permet pas d'observer la présence de nanocristaux. Bien que la poudre ne soit pas totalement amorphe, cet état partiellement cristallisé ne conditionne en rien celui de la matière qui sera produite par SLM. L'opération de lasage étant suffisamment énergétique, une refusion totale de la matière s'opère. Ce sont alors les conditions de refroidissement qui définissent l'amorphisation de la nuance.

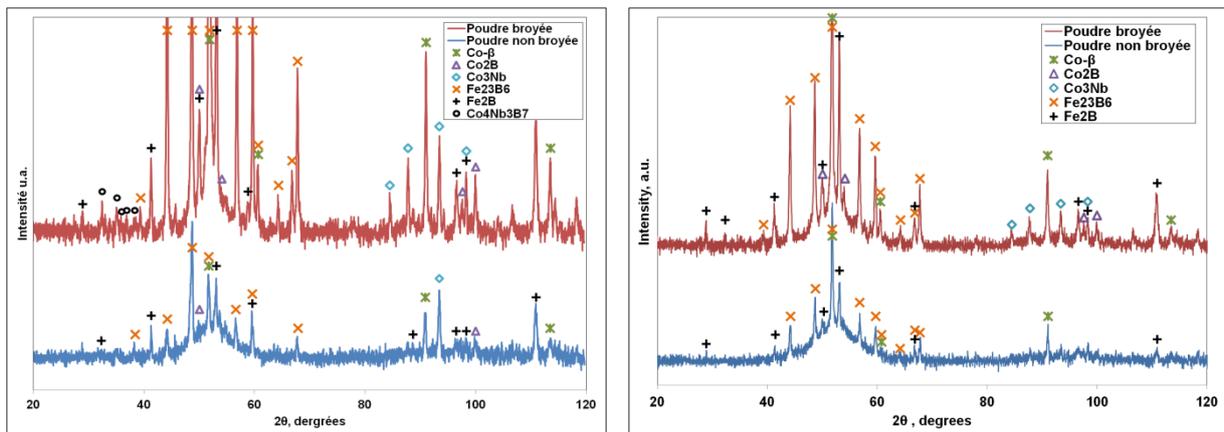


Figure IV. 6 - Spectres DRX de lots non broyé et broyé issus de la première préparation (à gauche) et de la seconde (à droite).

La poudre de verre métallique à l'état brut d'atomisation est suffisamment amorphe pour qu'il soit intéressant de contrôler ses propriétés thermiques et mécaniques.

En premier lieu, les températures de transition vitreuse et de cristallisation, T_g et T_x , ont été mesurées à partir des thermogrammes obtenus sous argon en DSC et/ou ATD pour les lots 1 et 2. Les valeurs moyennes sont présentées en **TABLE IV. 2**. L'ensemble des mesures est disponible en **ANNEXES VII.A**.

Les mesures effectuées sur différents lots de poudre révèlent dans l'ensemble des données relativement proches de celles fournies par Zao et al [9]. Cependant, la phase amorphe semble être plus instable, avec un ΔT_x moyen de 39 K comparé à 59 K dans la littérature, certainement en raison de la présence de phases cristallisées. Nos valeurs, bien qu'inférieures avec un T_g moyen à 800 K et un T_x moyen à 838 K, restent malgré tout dans les critères préétablis avec un $T_{g_{mini}}$ fixé à 800 K au **CHAPITRE 1**. La divergence de nos mesures avec les données de la littérature proviennent très certainement du changement de la composition du verre par la cristallisation de certaines phases.

Table IV. 2 - Températures moyennes de la transition vitreuse et de la cristallisation des 2 premiers lots de poudre.

	Littérature (sans Cu)	Lot 1	Lot 2
Type de mesure	DSC	ATD et DSC	DSC
Vitesse de chauffe (K/min)	40	40	40
T_g en °C (K)	584 (857)	534 ± 24 (807)	520 ± 10 (793)
T_x en °C (K)	643 (916)	574 ± 19 (847)	555 ± 23 (828)
ΔT_x (K)	59	43 ± 2	35 ± 18
0,5. T_g (°C)	292	270	260
0,6. T_g (°C)	350	325	312
0,7. T_g (°C)	409	379	364

Des mesures de microdureté Vickers ont également été menées sur des échantillons de poudre, enrobés et polis, issus du 1^{er} lot. Les indentations ont été réalisées sous 50g de charge pendant 10s. Sur l'ensemble des mesures, on obtient une dureté moyenne de 1340 HV_{0,05} à ± 160 HV ce qui reste du même ordre de grandeur que les données fournies par Zao et al. [9] à 1220 HV_{0,5}.

A partir de la valeur de dureté, il est possible d'estimer la résistance mécanique du matériau grâce aux relations issues de la littérature et qui ont été vérifiées dans ces travaux au **CHAPITRE 1** ($HV = 2,96. \sigma_f$). Ainsi, la résistance à rupture est estimée à 4500 MPa ± 530 MPa. D'après les essais de compression réalisés par Zao [9], la limite à rupture du verre est mesurée à 4890 MPa. Si une telle valeur est reconduite sur la matière issue du procédé SLM, la résistance des moules d'injection de type conventionnel doublera, réduisant ainsi fortement leur usure.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéresse au comportement de la nuance durant l'atomisation au plateau tournant ainsi qu'à ses propriétés physiques et morphologiques : granulométrie, forme et densités.

Tout d'abord, durant l'opération d'atomisation, les verres métalliques semblent avoir un comportement différent des alliages cristallins usuels. En effet, il s'est avéré que la nuance étudiée

présente une très faible viscosité à haute température, $T > T_i$, comparable à celle de l'eau. Cette constatation résulte uniquement de l'observation du comportement de l'alliage fondu au moment de l'atomisation. En effet, la viscosité des verres métalliques est généralement étudiée sur des plages de température peu étendues et peu élevées entre la température de transition vitreuse et celle de cristallisation, soit l'intervalle de température de mise en forme traditionnelle des verres métalliques [13]. Les données concernant la viscosité des alliages amorphes au-delà de leur liquidus sont quasiment inexistantes.

Dans le cas présent, on serait tenté d'attribuer une partie des difficultés observées à l'atomisation à cette faible viscosité qui rend difficile le contrôle et la reproductibilité de la quantité de matière projetée sur le plateau tournant. Bien que la proportionnalité entre la viscosité du liquide et les tailles des particules ait été démontrée dans la littérature [11], il est impensable que la viscosité puisse expliquer à elle seule les fortes granulométries obtenues en sortie d'atomisation. En effet, nous avons vu que ce type de procédé induit des tailles importantes de particules allant de 50 à 300 μm [11]. Concernant la première préparation, la grande majorité des particules dépasse ici les 500 μm de diamètre, cf. **FIGURE A.IV. 5** en **ANNEXE VII.A**.

Cependant, le montage des pales au-dessus du plateau pour la 2^{ème} préparation a permis de réduire cette granulométrie pour la ramener dans les plages habituelles à ce procédé avec un d_{v90} égal à 259 μm pour une poudre brute d'atomisation. Malgré tout, ces tailles de particules restent trop importantes pour une application SLM, nécessitant la mise en place d'une étape de broyage.

Cette opération de broyage produit des particules de diamètres inférieurs à 10 μm . Les observations optiques, visibles sur la **FIGURE IV. 7**, montrent que les formes des particules broyées sont fortement anguleuses. Toutefois, cette acuité prononcée est également rencontrée pour une poudre non broyée. Des ruptures de particules par clivage surviennent avant broyage en raison d'un comportement fragile du matériau. Cette fragmentation d'une poudre brute d'atomisation peut provenir de contraintes thermiques (**FIGURE IV. 8**) induites par de fortes vitesses de refroidissement, de l'ordre de 10^4 à 10^5 $^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ [11], mais aussi d'impacts mécaniques de particules à l'intérieur du réceptacle d'atomisation. Ces faibles sphéricités sont d'ailleurs confirmées par les mesures réalisées en analyse d'images, et dont les résultats sont disponibles en **ANNEXE VII.A** en **TABLE A.IV. 2**. La circularité affiche ici un d_{10} de 0,418 pour une poudre brute d'atomisation et de 0,460 pour une poudre broyée, à comparer avec le d_{10} de 0,624 pour la poudre de X40CrMoVN16-2.

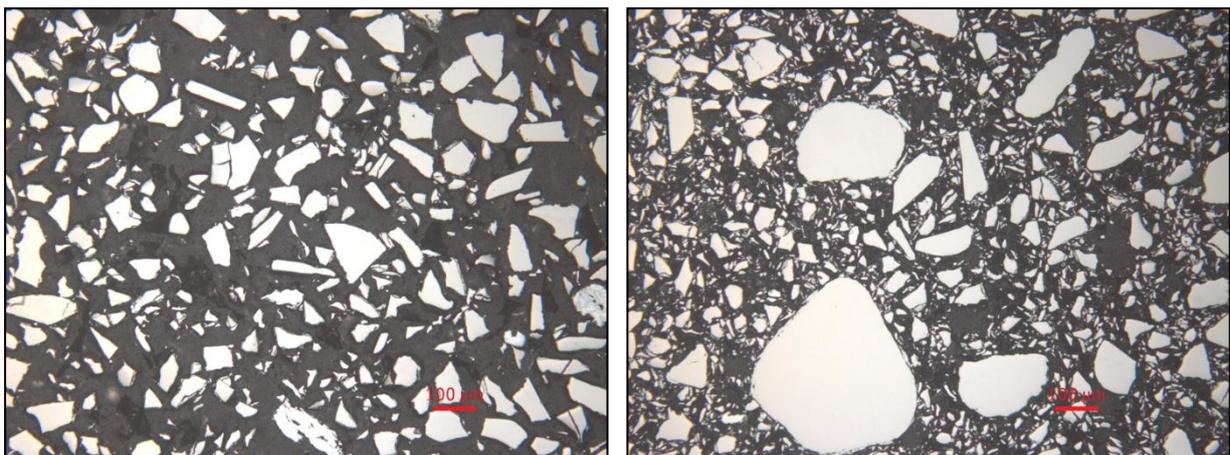


Figure IV. 7 - Observation optique de prélèvements du lot non broyé (à gauche) et broyé (à droite) issus de la 1^{ère} préparation.

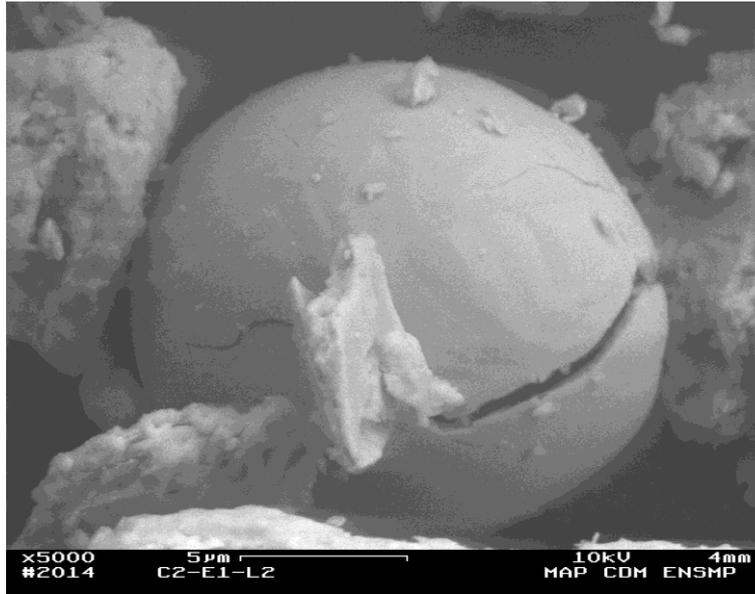


Figure IV. 8 - Observation MEB de particules fissurées du lot non broyé.

Après broyage, la grande quantité des petites particules produites tend à induire une distribution granulométrique légèrement bimodale, comme le suggère la **FIGURE IV. 9**, avec des $d_{v_{10}}$ et $d_{v_{50}}$ relativement faibles, tandis que le $d_{v_{90}}$ est relativement important, cf. la **TABLE IV. 3**. Bien qu'une distribution bimodale de particules sphériques permette en théorie d'induire une excellente compacité du lit de poudre, la présence de particules microniques dégrade ici fortement la capacité à l'étalement de la poudre. C'est d'ailleurs ce qui a été constaté lors des opérations de mise en couche, cf. **FIGURE IV. 11**.

La machine utilisée lors de la mise en couche du verre métallique étant la même que pour l'acier X40CrMoVN16-2, son système d'étalement est un racleur. Cela implique que la densité du lit de poudre est proche de la densité versée. Or, les mesures révèlent que cette densité versée est extrêmement faible avec une valeur égale à 37% de la densité vraie ($d_{vraie} = 7,65 \text{ g/cm}^3$). Avec le mauvais comportement de la poudre à l'étalement et l'hétérogénéité du lit de poudre observée, il est probable que la densité relative du lit de poudre soit proche des 30%, équivalent à une porosité de 70% comparée à 45% dans le cas de l'acier. En utilisant les équations présentées au **CHAPITRE 2**, la hauteur de poudre à laser en régime stationnaire est énorme, près de $108 \mu\text{m}$ pour un ΔZ_{piston} de $40 \mu\text{m}$. A titre de comparaison, l'évolution de la hauteur de poudre à laser en fonction du nombre de couche et de la densité relative du lit de poudre pour le verre métallique à base FeCo et l'acier X40CrMoVN16-2 est illustrée à la **FIGURE IV. 10**. La distribution granulométrique bimodale de la poudre de verre, bien que rendant l'étalement difficile pour des particules non sphériques, induit tout de même une densité relative tapée importante ($\approx 58\%$), comparable aux 62% dans le cas de l'acier.

Table IV. 3 - Granulométrie laser d'un échantillon de poudre broyée du 2ème et du 3ème lot.

	2 ^{ème} lot	3 ^{ème} lot
$d_{v_{10}}$	12,1 μm	4,37 μm
$d_{v_{50}}$	40,2 μm	25,3 μm
$d_{v_{90}}$	100 μm	64,7 μm

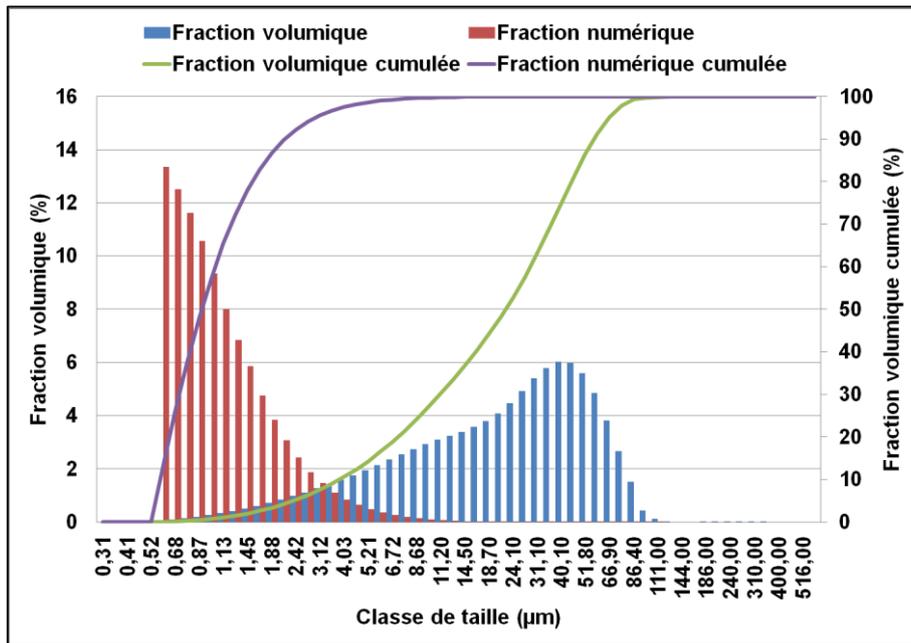


Figure IV. 9 - Distribution granulométrique d'un échantillon de poudre issu du dernier lot.

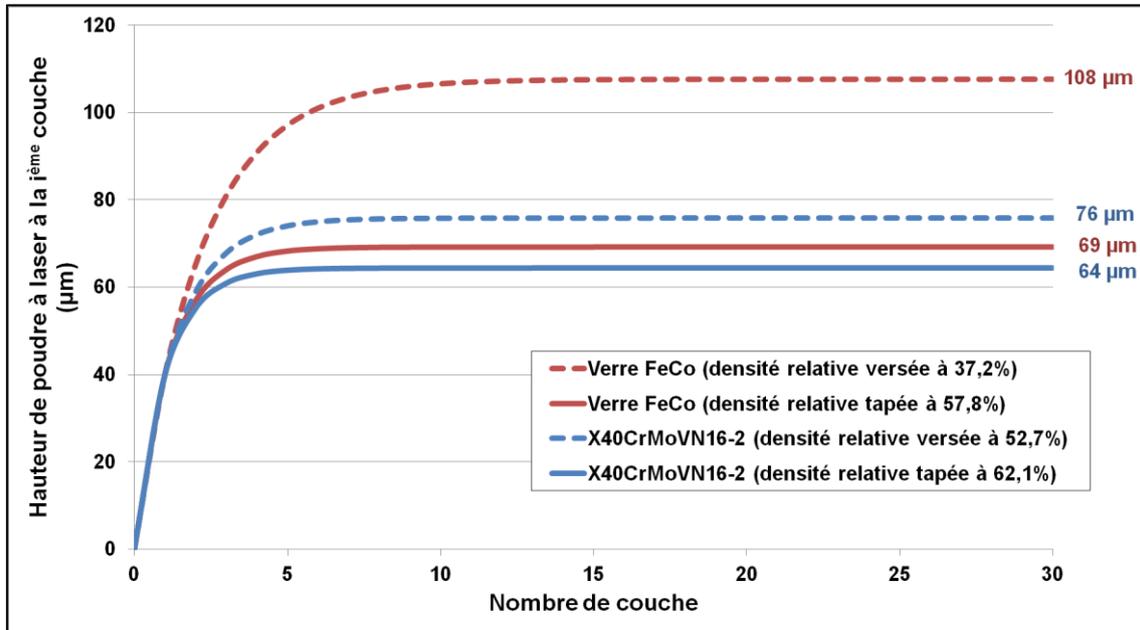


Figure IV. 10 - Evolution de la hauteur de poudre à laser en fonction du nombre de couche et de la densité relative du lit de poudre pour un ΔZ_{piston} de 40 μm.

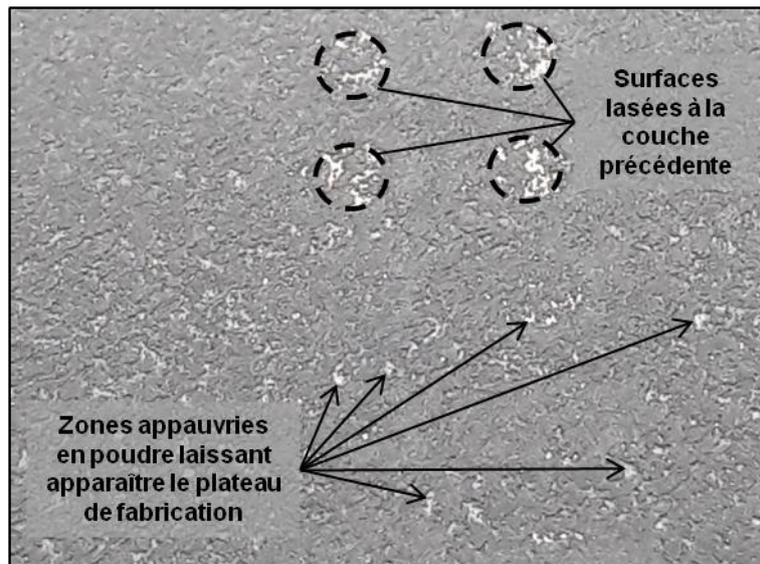


Figure IV. 11 - Photographie d'une mise en couche avant l'opération de lasage.

C. Synthèse

Les différentes itérations dans la gamme opératoire d'atomisation ont permis d'obtenir une poudre de verre métallique de composition chimique très proche de celle de Zao et al. [9]. Le cuivre reste délicat à insérer en solution solide de manière homogène. Alors que son intégration s'est révélée satisfaisante pour le 2nd lot, il semble que cela ne soit pas le cas pour les deux autres lots. Cette différence, bien que non déterminante pour l'obtention d'une nuance amorphe risque d'induire des variations dans les propriétés mécaniques attendues, et notamment en termes de plasticité.

L'analyse cristallographique de la poudre de verre réalisée par DRX révèle majoritairement la phase Co- β et les borures Fe₂B et Fe₂₃B₆, bien que d'autres composés semblent présents comme les borures de niobium mis en évidence par images X. Malgré une cristallisation partielle du verre, la proportion de matière amorphe reste importante et permet d'offrir une dureté conséquente, de l'ordre de 1340 HV_{0,05} et donc une résistance en compression importante. De même, les caractéristiques thermiques de la poudre, T_g et T_x , restent proches des données de Zao et al. [9]. Aussi, le risque de cristallisation du bain après fusion laser reste faible.

Pour l'application SLM, l'atomisation par plateau tournant s'est révélée insuffisante pour produire de la poudre conforme aux besoins du procédé. Une opération supplémentaire de broyage a dû être mise en place pour satisfaire la granulométrie souhaitée. Cependant, cette étape produit une poudre non sphérique dont la distribution en taille, légèrement bimodale, limite sa capacité à l'étalement. Ainsi, si l'on se réfère à la densité relative versée pour prédire la compacité du lit de poudre, les mesures ont conduit à une valeur de 37%. Il s'en suit que la hauteur de poudre à laser en régime stationnaire est de 108 μm . Or, l'expérience de mise en couche suggère que la densité relative du lit de poudre pourrait bien être inférieure à la densité relative versée. La hauteur de poudre à laser en régime stationnaire, pourrait alors prendre une valeur encore plus importante, à savoir 133 μm pour une densité relative du lit de poudre de 30%.

Cette compacité peut engendrer de fortes instabilités lors de l'opération de lasage du lit de poudre. Malheureusement, ce dernier raisonnement n'a pu être mené qu'après les essais laser. Les prochains paragraphes retracent donc l'étude paramétrique sur des hauteurs de poudre similaires à celles pratiquées pour le développement de l'acier.

IV. Développement SLM

Le développement du verre métallique base FeCo en SLM suit un protocole similaire à celui de l'acier X40CrMoVN16-2. Pour ce faire, la même machine EOS M270, disponible dans les locaux d'IPC, a été utilisée. L'atmosphère de travail sous azote a également été conservée. Seul le plateau de fabrication est différent. Dans le cadre du développement de l'acier, un plateau de composition chimique identique à la poudre était utilisé. S'avérant une chose délicate pour le verre, la décision a été prise d'employer un plateau en acier de composition chimique relativement peu alliée en comparaison d'un acier inoxydable. Les constructions ont donc été réalisées sur un substrat en X37CrMoV5 rectifié pour les fabrications de cordons et de cubes. Un plateau en XC48 a été préféré pour la construction des cylindres (taux d'alliage plus faible et meilleure conductivité thermique). Ce choix a été fait dans le but de minimiser la pollution chimique du verre par le plateau.

Toutefois, des essais de fusion laser avec le 2nd lot de poudre ont tout de même pu être réalisés sur un substrat de composition chimique proche. En effet, de la poudre a été mélangée à du cobalt à hauteur de 15 à 20 wt.%. Le mélange a été compacté au moyen d'une presse uniaxiale sous 24 t, le cobalt faisant alors office de liant en se déformant plastiquement. Les pastilles subissent ensuite un frittage libre à 1100°C sous argon pendant 1h pour renforcer leur cohésion. Le but ici est de créer un substrat de composition aussi proche que possible de celle de la poudre, afin de limiter son effet sur le verre consolidé, cf. **FIGURE A.IV. 14** de l'**ANNEXE VII.B**. Cependant, les essais de fusion 1D et 3D entrepris sur ce substrat n'ont pas été concluants dans le sens où l'interface constructions/substrat n'est pas assez solide. Les constructions cassent à l'interface avec le substrat et sont emportées par le racleur après plusieurs passages, cf. **FIGURE A.IV. 15** de l'**ANNEXE VII.B**. Leur utilisation a donc été écartée.

Les paragraphes suivants regroupent les différents résultats de l'étude paramétrique qui ne comprend pas d'étape 2D dans le but d'économiser du temps et de la poudre.

A. Lasage de monocordons sur plateau en X37CrMoV5

Comme précédemment, la puissance et la vitesse de balayage du faisceau laser ont été modifiées afin de comprendre l'interaction laser/matière et de trouver une fenêtre optimale de tir pour la construction de cordons stables. Cependant, au vu de l'utilisation de plusieurs lots de poudre, différents de par leurs caractéristiques et surtout de leurs hétérogénéités, un nombre de couple (P, V) plus important a été étudié. Les différentes énergies linéique et volumique sont regroupées sur la **FIGURE IV. 12**.

Ceci étant, plusieurs hauteurs de couche de poudre ont été étudiées. Etant donné que pour les constructions 3D, un ΔZ_{piston} de 40 μm sera utilisé, les habituelles hauteurs de 40 et 80 μm ont été regardées avec un lasage de cordons sur 2 couches successives à 40 μm ($2 \cdot \Delta Z$ 40 μm en **FIGURE IV. 13**) pour un nombre très limité de couple (P, V). Cependant, au vu des résultats des mesures de densité relative versée et tapée, il aurait été judicieux d'envisager un lasage sur une hauteur de poudre de 120 μm . Malheureusement, ces mesures de densité relative sont intervenues à la fin de l'étude et n'étaient donc pas disponibles au moment du lasage des monocordons.

A l'inverse, dans l'intention de réduire le volume du bain liquide, et donc d'augmenter sa vitesse de refroidissement, des hauteurs de couche de 30 et 60 μm ont également été considérées.

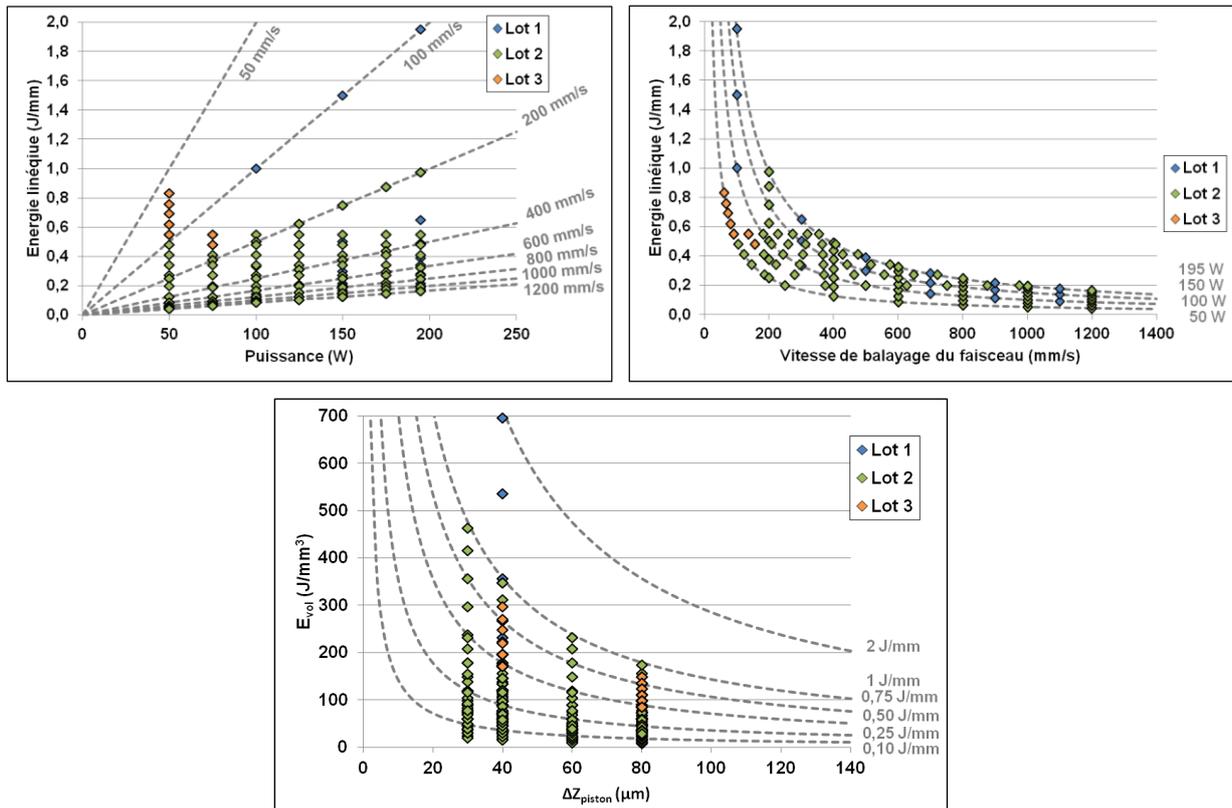


Figure IV. 12 - Evolution des énergies linéiques et volumiques en fonction des paramètres opératoires.

Concernant l'analyse des cordons, seuls 2 paramètres ont été contrôlés : la stabilité des cordons en surface et leur largeur apparente e_{app} . Il s'agit là des paramètres les plus importants pour entreprendre la construction de cubes 3D dans un temps imparti. Rappelons que le verre constitue ici une étude exploratoire.

Concernant la stabilité des cordons en surface, elle est contrôlée par simple observation visuelle comme pour l'acier. Les résultats, compilés sur la **FIGURE IV. 13**, reflètent les difficultés rencontrées, notamment sur la mise en couche et l'hétérogénéité du lit de poudre. En effet, la mise en œuvre d'une couche de compacité homogène à la surface du substrat s'est révélée très complexe. Il en résulte une forte dispersion des résultats et ce d'autant plus que la hauteur de poudre à laser est faible, cf. **FIGURE IV. 14** et **FIGURE A.IV. 16** disponible en **ANNEXE VII.B**.

On remarque également que les cordons construits à partir des fortes hauteurs de poudre à laser se situent dans la zone de stabilité pour les hautes énergies linéiques. Ce paramètre de la hauteur de poudre à laser ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité des cordons tant que des faibles énergies linéiques sont considérées. Ce comportement est lié à la qualité du lit de poudre produit. En pratique, la poudre de verre forme des agglomérats de par sa morphologie, sa granulométrie et un champ magnétique résiduel. Une solution possible pour éviter ces agglomérats aurait été de traiter thermiquement la poudre à sa température de Curie. Cependant, un tel traitement n'a pu être mis en place dans ces travaux par manque de temps. Ainsi, si l'espace entre le racleur rigide et le lit de poudre est suffisamment grand, les agglomérats peuvent être étalés sur le lit de poudre ou sur le plateau de fabrication dans le cas de la première couche. La couche de poudre ainsi formée est relativement homogène, bien que non optimale cf. **FIGURE IV. 11**. A l'inverse, si l'espace n'est pas suffisamment important, l'agglomérat a du mal à se désagréger et peut être entraîné par le racleur. Le lit de poudre qui en résulte est alors bien moins homogène comme le montre la photographie disponible en **FIGURE A.IV. 17** de l'**ANNEXE VII.B**. Cette influence de la hauteur de poudre à laser aux faibles énergies linéiques pour le verre est d'ailleurs différente de celle pour l'acier. En effet, dans le cas de l'acier, la hauteur de poudre semble avoir une influence sur la stabilité des cordons et ce même pour de faibles énergies linéiques. Cette différence est ici associée à la mauvaise qualité du lit de poudre de verre qui dégrade la stabilité des cordons au-delà des paramètres laser utilisés.

Pour un $\Delta Z_{poudre} = 40 \mu\text{m}$, les essais sur le verre métallique indiquent une plage de stabilité des cordons comprise entre 0,25 J/mm et 0,6 J/mm, ce qui correspond aux ordres de grandeurs obtenus par Jung et al. [6], bien que le diamètre de leur faisceau laser ne soit pas précisé. Cette plage de valeur est également comparable à celle obtenue durant l'étude paramètre de l'acier X40CrMoVN16-2.

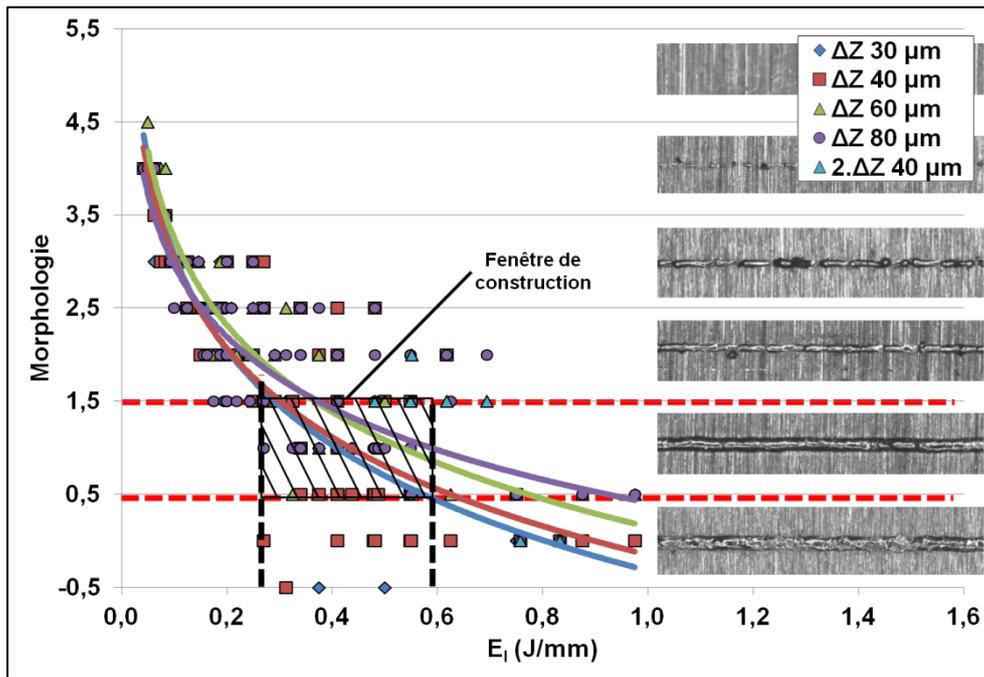


Figure IV. 13 - Morphologie des cordons en fonction de l'énergie linéique et de la hauteur de poudre à laser.

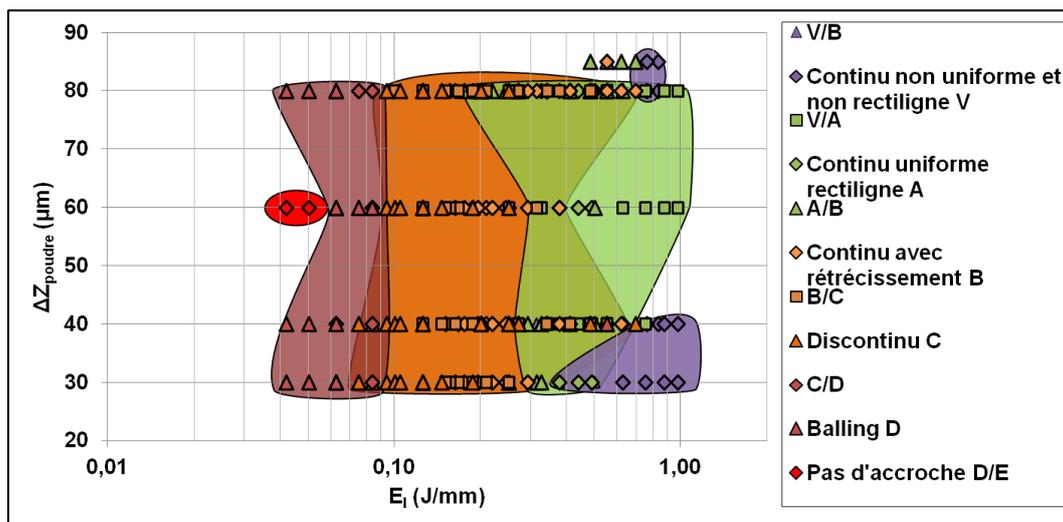


Figure IV. 14 - Stabilité morphologique des cordons en surface en fonction de l'énergie linéique et de la hauteur de poudre à laser.

Les sections transverses des bains fondus n'ayant pas été observées, la stabilité des cordons est définie ici par leur morphologie en surface. L'observation des cordons en vue de dessus a révélé que la quasi-totalité des constructions sont fissurées, les ruptures du cordon interviennent perpendiculairement à la direction de déplacement du faisceau laser (cf. **FIGURE IV. 16**). Il s'agit là de fissuration à froid intervenant en phase solide. Cette fissuration, débouchante à la surface supérieure du cordon, est provoquée par l'apparition de contraintes d'origine thermique. Les fissures semblent s'initier à partir de la surface libre au sommet du cordon sous la contrainte qu'exerce le substrat sur ce dernier. En effet, au cours de la formation du cordon, d'importants gradients thermiques sont générés dans la partie solidifiée qui engendrent des contraintes thermiques. La diminution du

volume du cordon lors de son refroidissement met le substrat en légère compression tandis que le cordon se contraint en traction. La géométrie du lasage implique que les contraintes les plus importantes, à l'origine de la fissuration, sont parallèles à la direction du balayage laser ($\sigma_{xx} \gg \sigma_{yy}$). Le substrat étant de surface infinie par rapport à la surface occupée par le cordon, son volume est suffisamment important pour accommoder la contrainte de compression par une faible déformation qui diminue en s'éloignant du cordon jusqu'à être nulle pour une distance suffisamment grande.

Enfin, les largeurs apparentes des cordons ont été mesurées via l'ALICONA (rugosimètre laser 3D). Les phénomènes mis en jeu lors de la formation du cordon restent identiques à ceux rencontrés avec l'acier. Comme le montrent les graphes de la **FIGURE IV. 15**, une énergie linéique plus importante produit un cordon plus large et la hauteur de poudre à laser ne semble pas avoir d'effet. Les modèles prédictifs de e_{app} en fonction de l'énergie linéique, présentés au **CHAPITRE 2**, sont appliqués au verre métallique à base FeCo. De la même manière, les données expérimentales traitées par la méthode des moindres carrés aboutissent aux formulations données en **TABLE IV. 4**. Le modèle linéaire, tout d'abord, possède une pente plus importante que dans le cas de l'acier. Cela pourrait éventuellement traduire la plus faible viscosité du verre à l'état liquide qui induit la formation de cordons plus larges. Le modèle en puissance offre une excellente corrélation pour les énergies linéiques ≤ 1 J/mm. Au-delà de cette valeur, les données ne sont pas suffisamment nombreuses pour caler le modèle. Enfin, le modèle logarithmique identifie 3 zones comme pour l'acier. Toutefois, en l'absence de coupes transversales des cordons, nous nous garderons bien de les associer à des formes particulières de bain. Avec ce modèle logarithmique, les valeurs de ϕ_{int} sont bien supérieures à celles de l'acier pour chaque zone, sous-entendant que le diamètre d'interaction du faisceau laser avec le lit de poudre est plus important. Ce phénomène peut être lié à un changement d'absorption du lit de poudre suite à une multi-réflexion plus importante pour le verre que pour l'acier, voire à un coefficient d'extinction intrinsèque moins important pour le verre que pour l'acier. La différence de multi-réflexion peut s'expliquer par une compacité du lit de poudre plus faible et une taille moyenne des particules plus importante pour le verre que pour l'acier.

Table IV. 4 - Modèles prédictifs de la largeur des cordons en fonction de l'énergie linéique.

$e_{app} = 179,28 \cdot E_l + \phi_l$, avec $\phi_l = 70\mu m$		Eq. IV. 1
$e_{app} = 243,43 \cdot E_l^{0,4740}$		Eq. IV. 2
Zone I $E_l^{min} \leq E_l \leq 0,2$ J/mm	$e_{app} = 138,13 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{E_l}{0,052}\right)}$	Eq. IV. 3
Zone II $0,2 \leq E_l \leq 0,758$ J/mm	$e_{app} = 193,55 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{E_l}{0,101}\right)}$	Eq. IV. 4
Zone III $0,758$ J/mm $\leq E_l$	$e_{app} = 520,33 \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{E_l}{0,573}\right)}$	Eq. IV. 5

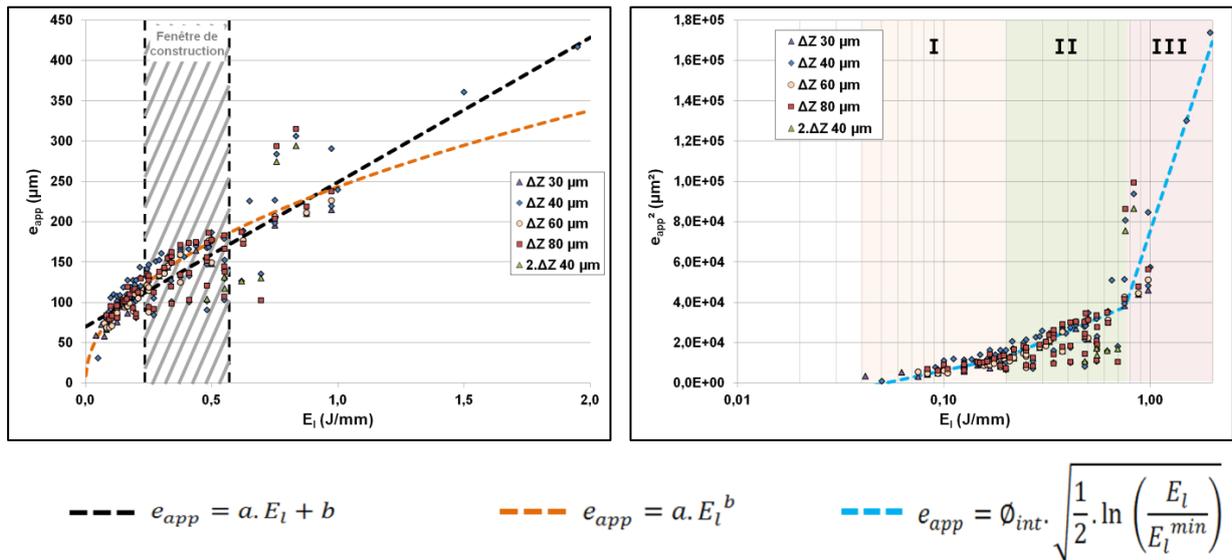


Figure IV. 15 - Largeurs apparentes des cordons en verre métallique en fonction de l'énergie linéique et de la hauteur de poudre.

A la fin de cette étude paramétrique 1D, bien qu'il soit possible de produire des cordons stables, leurs constructions ont souffert des difficultés de mise en couche. Les données qui en résultent sont donc dispersées. Pour cette raison, aucun couple (P, V) n'a été reconduit précisément. Le choix a été fait de conserver quelques puissances, essentiellement 150, 175 et 195 W, puis de faire varier la vitesse de balayage du faisceau laser afin d'explorer la plage d'énergie linéique comprise entre 0,20 et 0,50 J/mm.

Pour la suite de l'étude, les expériences ont été composées avec le peu de temps à disposition. Les constructions 2D, voiles et draps, n'ont donc pas été menées. Transposant ce qui a été vu pour l'acier X40CrMoVN16-2, les taux de recouvrement de 10 et 50 % ont été écartés. Entre ces deux valeurs, plusieurs valeurs de τ_r ont été étudiées pour la construction de volumes 3D.

B. Constructions de volumes 3D

Une stratégie simple de balayage, à vecteurs colinéaires, et une stratégie d'empilement des couches, avec rotation des vecteurs suivant un angle « premier », ont été appliquées à des « cubes » pour les premiers essais, et à des « cylindres » pour les suivants.

On distinguera ici particulièrement la provenance des lots de poudres utilisés. En effet, le lot 1 ne contenait pas assez de poudre pour la construction de volumes 3D. D'autre part, les constructions réalisées avec les lots 2 et 3, ne l'ont pas été dans les mêmes conditions. Bien que le 2nd lot ait produit suffisamment de poudre pour la production de volumes 3D, il n'en contenait pas assez pour charger le bac d'alimentation de la machine. L'alimentation en poudre a donc été opérée manuellement : ouverture de la chambre de travail, dépose d'un « rail » de poudre le long du plateau de fabrication, fermeture de la porte, mise en couche de la poudre et attente de la baisse du niveau d'oxygène avant lasage, $O_2 < 1,5\%$. Ce cycle, très fastidieux et chronophage, induit un refroidissement à l'ambient des constructions entre chaque couche. A l'inverse, le dernier lot contenait suffisamment de poudre pour pouvoir remplir le bac d'alimentation. La mise en couche de la poudre s'est donc effectuée normalement pour les constructions issues de ce lot. Cela implique que le temps de refroidissement entre le lasage d'une couche et la suivante est beaucoup plus court. L'histoire thermique des constructions s'en trouve donc grandement modifiée.

1. Constructions issues du 2nd lot de poudre

Concernant cette préparation, plusieurs géométries ont été fabriquées. Les premières constructions ont été réalisées sous forme de cubes de 10 mm de côté. En regard des hauteurs, la production des cubes a été stoppée, soit au moment où elle a été jugée néfaste pour le reste des constructions, soit à cause d'un manque de poudre. Les cubes les plus épais ont été montés à une hauteur de 1,32 mm, soit 33 couches pour un ΔZ_{piston} égale à 40 μm .

En termes de paramètres de fabrication, 6 couples (P, V) ont été appliqués avec 3 différents taux de recouvrement (20, 30 et 40%). L'ensemble des paramètres est disponible dans la **TABLE IV. 5**. Suivant l'aspect des cubes, la quasi-totalité des taux de recouvrement à 40% ont donné lieu à un arrêt de la construction de ces cubes. De même, tous les cubes issus du premier couple (P, V) ont été arrêtés.

Toutefois, quelques observations et quelques mesures ont été conduites sur ces échantillons. Les observations optiques et au MEB, visibles sur les **FIGURE IV. 16** et **FIGURE IV. 17**, ont révélées d'une part, une fissuration, et d'autre part, une cristallisation de la matière. Les fissures apparaissent à la suite de l'établissement de gradients thermiques importants après solidification du liquide, soit comme pour les cordons, perpendiculairement à la direction de lasage. Les plus faibles puissances semblent offrir un réseau de fissures plus fines et plus nombreuses. Il est admis que le choix de plus fortes puissances laser et de plus faibles vitesses de balayage minimise la fissuration à froid. Dans certains cas, les fissures sont suffisamment importantes pour provoquer le détachement des cubes du plateau de fabrication. Il a donc été possible de conduire des observations sur les faciès de rupture de ces échantillons. Les images MEB, dont un exemple est disponible sur la photographie de droite de la **FIGURE IV. 16**, montrent clairement des bandes de cisaillement (flèches blanches) caractéristiques de la rupture des verres métalliques, suggérant la présence d'un certain taux de phase amorphe dans la matière.

D'autres images MEB révèlent l'apparition de fines dendrites, dont la taille, de l'ordre du micron, laisse penser à une cristallisation nanométrique d'une partie de la matière. Des contrôles en DRX ont donc été menés pour tenter de qualifier et de quantifier ces cristallites. Les spectres, dont une illustration est disponible en **FIGURE IV. 18**, montrent un taux de cristallisation différent en fonction de la surface analysée. L'interface de rupture du cube avec le substrat, fortement cristallisée, présente un taux de phase amorphe de 17 % tandis que la surface libre de ce même cube affiche un taux 2 fois supérieur de l'ordre de 33 %. Les phases cristallines identifiées sont identiques à celles trouvées dans la poudre du 2nd lot à savoir : Co- β , Fe₂B, Fe₂₃B₆, Co₂B et Co₃Nb. Là aussi, les proportions des phases cristallisées sont indicatives car la diffraction par rayons X, telle que mise en œuvre dans ces travaux, ne permet pas de révéler la présence de nanocristaux.

Ayant réussi à produire une certaine quantité de phase amorphe, des analyses DSC ont été conduites sur plusieurs échantillons. Les résultats indiquent une température de transition vitreuse T_g à 815 K et une température de cristallisation T_x à 832 K. Bien que ces valeurs soient relativement faibles par rapport à celles de Zao et al [9], ces caractéristiques sont comparables à ce qui a été obtenu lors de la production de la poudre. Il en résulte une fenêtre de transition vitreuse ΔT_x faible, liée à la présence de phases cristallines dans le verre.

Table IV. 5 - Paramètres opératoires appliqués aux premiers cubes.

P (W)	V (mm/s)	E_l (J/mm)	τ_r (%)
125	368	0,34	20 ; 30 ; 40
150	441	0,34	20 ; 30 ; 40
175	515	0,34	20 ; 30 ; 40
195	476	0,41	20 ; 30 ; 40
195	400	0,49	20 ; 30 ; 40
195	355	0,55	20 ; 30 ; 40

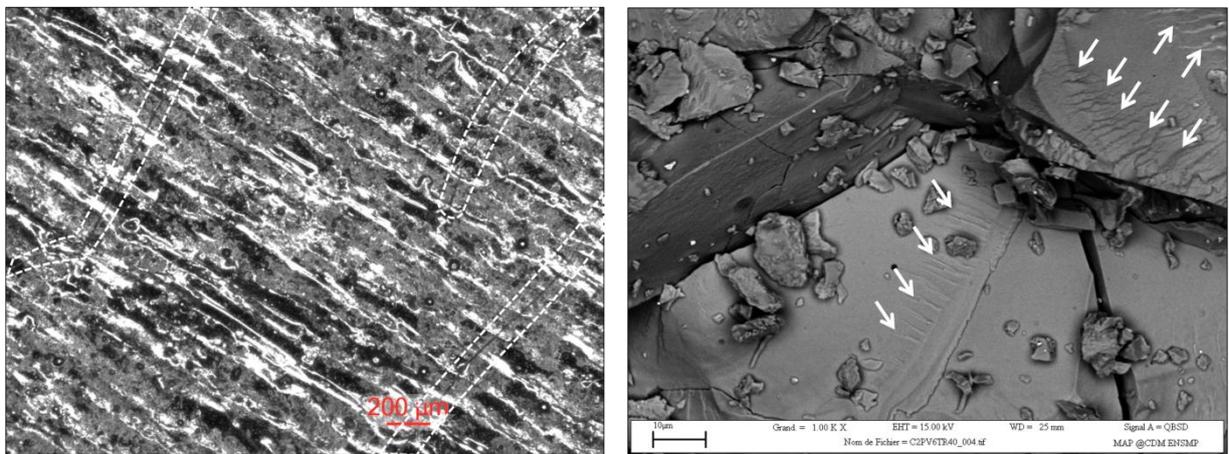


Figure IV. 16 - Photographie optique de la surface d'un cube fissuré résultant de la paramétrie 175 W, 515 mm/s et τ_r à 20 % (à gauche) et image MEB du faciès de rupture d'un cube détaché du plateau (195 W, 476 mm/s et τ_r à 40 %), (à droite).

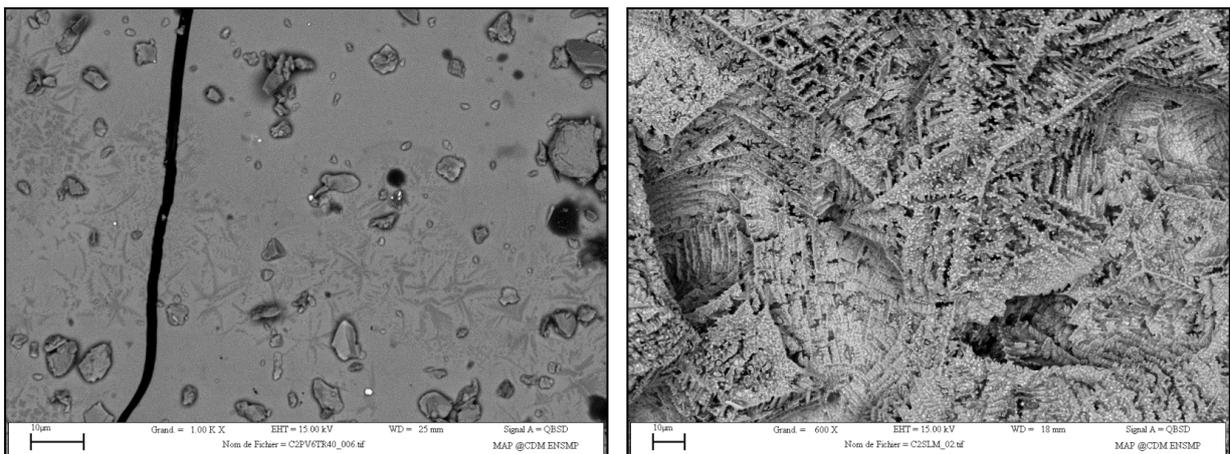


Figure IV. 17 - Image MEB de petites dendrites cristallisées à la suite de l'application d'une paramétrie 195 W, 476 mm/s et τ_r à 40 % (à gauche) et image MEB d'une germination de fines dendrites dans une porosité de la dernière couche du cube (195 W, 476 mm/s et τ_r à 40 %), (à droite).

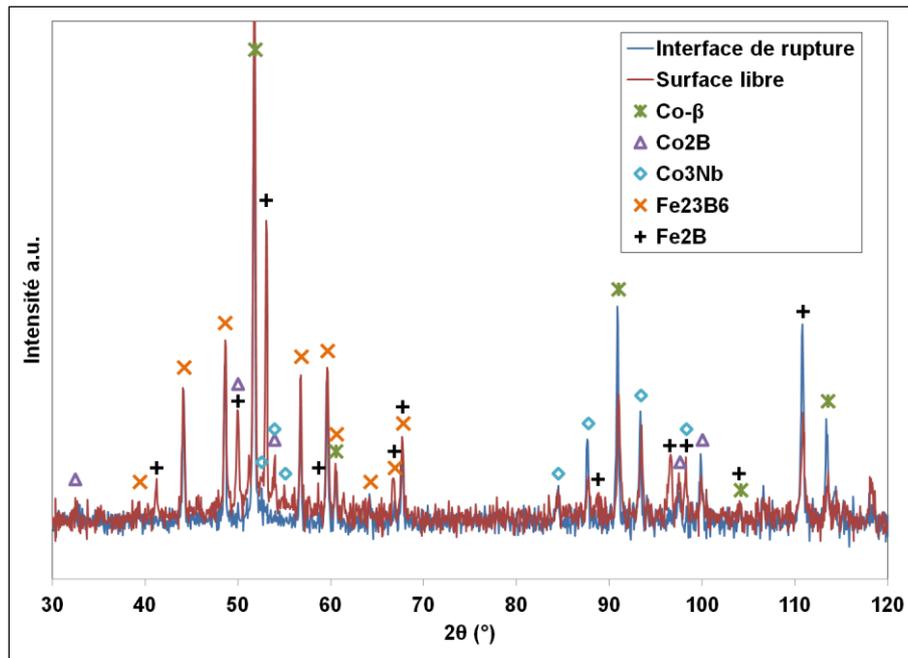


Figure IV. 18 - Superposition de deux spectres DRX d'un cube détaché du plateau de fabrication (195 W, 476 mm/s et τ_r à 40 %). Contrôle du facies de rupture de l'interface substrat/cube et de la surface supérieure libre du cube.

2. Constructions issues du 3^{ème} lot de poudre sur plateau en XC48

Pour la production de pièces 3D à partir de la dernière préparation, les cubes ont été abandonnés dans l'idée de minimiser les concentrations de contraintes localisées aux angles des constructions, cf. **FIGURE A.IV. 19** de l'**ANNEXE VII.B**. Des sections de formes circulaires de 8 mm de diamètre ont donc été préférées.

En termes de paramétries, les puissances laser de 150, 175 et 195 W ont été privilégiées. Différentes plages de vitesse ont été balayées dans le but de conserver une énergie linéique comprise entre 0,20 et 0,45 J/mm comme l'ont suggéré les résultats précédents. Enfin, le taux de recouvrement de 40 % ayant été écarté, de nouvelles valeurs de 15, 25 et 35 % ont été testées.

En comparaison avec la production précédente, trois autres paramètres ont été modifiés. Au vu des résultats obtenus par Li et al. [5] et [8], une température du plateau de fabrication a été maintenue. La machine EOS M270 d'IPC, et sa CFAO associée, ne permet pas une montée en température du plateau très importante. Pour ces constructions, le plateau est chauffé à 80 °C avant production.

Comme cité précédemment, ce lot poudre contenait suffisamment de matière pour remplir le bac d'alimentation de la machine. La mise en couche s'est donc faite de manière automatique et non manuellement. Les premières couches ont tout de même été difficiles à mettre en place : problèmes de continuité, de compacité et d'homogénéité du lit de poudre. Les paramétries sélectionnées ont permis d'atteindre cette fois une hauteur relativement conséquente, puisque 74 couches ont pu être consolidées, soit une hauteur de 2,96 mm pour un ΔZ_{piston} égale à 40 μm . Les caractéristiques du lit de poudre, et notamment sa faible compacité et capacité à l'étalement, ont rendu instable le lasage des couches supérieures. En effet, comme montré en **FIGURE IV. 19**, une distance importante sépare la surface lasée de la surface supérieure du lit de poudre. Cela révèle une hauteur de poudre à fondre très importante lors du lasage. Ceci résulte d'une forte porosité du lit de poudre liée à la présence de nombreuses particules non sphériques. Les instabilités de fusion que cela engendre, conduisent à la discontinuité du cordon voire au balling. Ces phénomènes ont été rencontrés à partir d'un certain

nombre de couches consolidées. Il en résulte l'apparition d'agglomérats de matière fondue observables sur les surfaces lasées. Ces agglomérats sont facilement identifiables au moment de la fusion des cordons car ils rougeoient (*i.e* restent chauds) plus longtemps avant leur refroidissement. Ces instabilités de fusion génèrent également une éjection de particules et de matière fondue plus importante. Ces éjections se déposent aussi bien sur le lit de poudre que sur les surfaces lasées, augmentant ainsi l'occurrence de défauts de fabrication, *cf.* **FIGURE IV. 19.**



Figure IV. 19 - Photographie du plateau de fabrication à la fin d'une étape de lasage.

A la différence de la production des cubes, certaines paramètres ont été doublés pour la production des cylindres mais avec cette fois une stratégie d'empilement des couches de 0°/90°. Seules les puissances de 195 W ainsi qu'une partie des puissances à 175 W ont pu en bénéficier, faute de place sur le plateau.

Dans ces conditions, un relevé des hauteurs du plateau de fabrication a été effectué au fur et à mesure de l'arrêt des constructions quand celles-ci devenaient trop instables. L'ensemble des résultats et des paramètres est consultable sur la **FIGURE A.IV. 20** en **ANNEXE VII.B.**

Les constructions les plus catastrophiques ont été arrêtées à une hauteur de 0,76 mm. Elles correspondent au couple (P, V) de 150 W et 750 mm/s, soit une énergie linéique de 0,2 J/mm la plus faible avec la puissance la plus faible. Les différents taux de recouvrement de cette paramétrie ont tous été stoppés en même temps. A l'inverse, les meilleures conditions ont été obtenues pour des couples (P, V) de 195 W, 635 et 718 mm/s, soit 0,31 et 0,27 J/mm, et des taux de recouvrement de 25 et 35 %. Une hauteur de construction cylindrique de 2,96 mm a ainsi pu être atteinte.

De manière générale, quelques tendances peuvent être tirées de ces travaux concernant la stabilité de la construction. Le choix d'un taux de recouvrement intermédiaire, ni trop haut (40%) ni trop bas (20%), semble améliorer la stabilité des constructions en leur permettant d'atteindre des hauteurs plus élevées avant leur arrêt. Ce constat semble se rapprocher d'une partie des résultats de Li et al. [8] où une refusion plus importante conduit à une meilleure santé matière. De même, l'augmentation de l'énergie linéique n'induit pas nécessairement une amélioration de la stabilité des constructions. Sur les 8 énergies linéiques qui ont été testées (0,45 ; 0,41 ; 0,38 ; 0,34 ; 0,31 ; 0,27 ; 0,24 ; 0,20 J/mm) les valeurs de 0,27 et 0,31 J/mm sont celles qui ont conduites aux plus hautes constructions (toutes puissances confondues), *cf.* **FIGURE IV. 20.** Cependant, il semblerait tout de même, que l'augmentation de la puissance du faisceau laser induise une amélioration de la stabilité des cordons (**FIGURE IV. 20**). En effet, une puissance laser plus élevée permet une meilleure pénétration du bain dans le substrat et un angle de contact θ inférieur à 90° et donc permet par

extension une meilleure stabilité de construction. Ceci rejoint en tout point les analyses de P. Vinson [14]. L'importance de la puissance laser est d'ailleurs ici exacerbée par la présence d'une forte épaisseur du lit de poudre à laser en régime stationnaire.

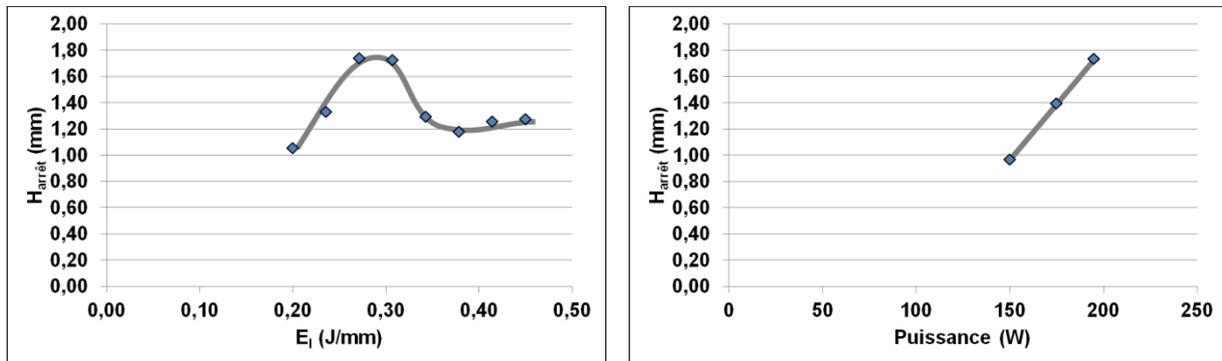


Figure IV. 20 - Evolution de la hauteur d'arrêt des constructions en fonction de l'énergie linéique et de la puissance du faisceau laser.

Cela étant, même dans les conditions les plus favorables pour la construction de pièces en verre métallique, la santé de la matière produite n'est pas satisfaisante. En effet, les photographies optiques des meilleures paramétries, disponibles sur les **FIGURE A.IV. 21** et **FIGURE A.IV. 22** en **ANNEXE VII.B**, montrent une porosité et une fissuration très importante des constructions.

Concernant la composition chimique du verre consolidé par SLM, des mesures quantitatives et des images X ont pu être pratiquées sur les constructions de paramétries 195 W, 635 mm/s avec un τ_r de 25 et 35 %. Les analyses à cœur et proche de la surface supérieure des constructions sont regroupées dans la **TABLE IV. 6**. En comparant ces données à celles mesurées sur la poudre de la dernière préparation, on s'aperçoit d'une diminution du bore de près de 1,25 at.%. Cette perte résulte très certainement de la fusion de la matière par le faisceau laser. Le bore étant un élément très volatile (pression de vapeur égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$ atm à 2140°C), une partie du bore a pu être évaporée lors de la formation du bain liquide. On peut d'ailleurs noter qu'entre l'échantillon réalisé avec un τ_r de 25 % et celui réalisé avec un τ_r de 35 %, une quantité supplémentaire de bore a disparu (refusion plus importante). Cette perte de la concentration en bore influe donc sur la concentration des autres éléments, expliquant l'augmentation des taux de Fe, Co et Nb. Le cuivre quant à lui, reste délicat à mesurer en WDS en raison de sa teneur extrêmement faible et de sa tendance à ségréger.

Les images X, disponibles sur les **FIGURE A.IV. 23** à **FIGURE A.IV. 27** en **ANNEXE VII.B**, montrent une excellente homogénéité chimique du matériau fusionné par laser. Les seules exceptions sont de rares composés riches en Nb et en B (très certainement des borures).

Etant donné que le substrat présente une composition chimique différente des constructions en verre métallique, nous avons souhaité mesurer l'évolution des différentes concentrations chimiques à l'interface pièce/substrat. Les profils quantitatifs mesurés par WDS à cette interface donnent accès à la distance sur laquelle s'opère la diffusion et dilution chimique. La **FIGURE IV. 21** indique que cette diffusion et dilution s'étendent sur près de 400 μm , soit 12 couches en utilisant les équations du **CHAPITRE 2**. Cette donnée est importante pour les constructions futures car, sur cette hauteur de 400 μm , la matière consolidée n'a pas la composition souhaitée du verre et ses propriétés en sont donc affectées. Cette interface devra donc être anticipée pour la fabrication de pièces fonctionnelles.

Aussi, tous les éléments n'ont pas le même comportement dans cette zone de transition. En effet, les images X montrent que le Fe, le Nb et le B se répartissent de façon homogène dans la matière

(FIGURE IV. 22). A l'inverse, le cobalt semble ségréger au fond des bains fondus des premières couches.

Dans l'ensemble, les images X révèlent très peu de composés cristallins à l'inverse de ce qui a été observé dans les poudres, laissant supposer une certaine proportion de phase amorphe dans la matière.

Table IV. 6 - Comparaison des concentrations chimiques en at.% mesurées par WDS dans la poudre et les constructions SLM.

	Attendu (at.%)	Prépa 3 (at.%)	(P = 195 W, V = 6325 mm/s)	
			$\tau_r = 25 \%$	$\tau_r = 35 \%$
Fe	33,47	34,13 ± 1,25	34,52 ± 0,45	36,05 ± 0,54
Co	33,47	34,68 ± 1,19	34,78 ± 0,43	36,36 ± 0,61
Nb	5,99	5,51 ± 0,85	5,95 ± 0,176	6,03 ± 0,16
B	26,97	24,64 ± 1,64	22,85 ± 0,74	19,99 ± 1,10
Cu	0,1	0,02 ± 0,039	0,014 ± 0,046	0,009 ± 0,059
O	0	1,00 ± 0,11	1,54 ± 0,306	1,20 ± 0,30
Ti	0	0,02 ± 0,016	0,042 ± 0,021	0,039 ± 0,008

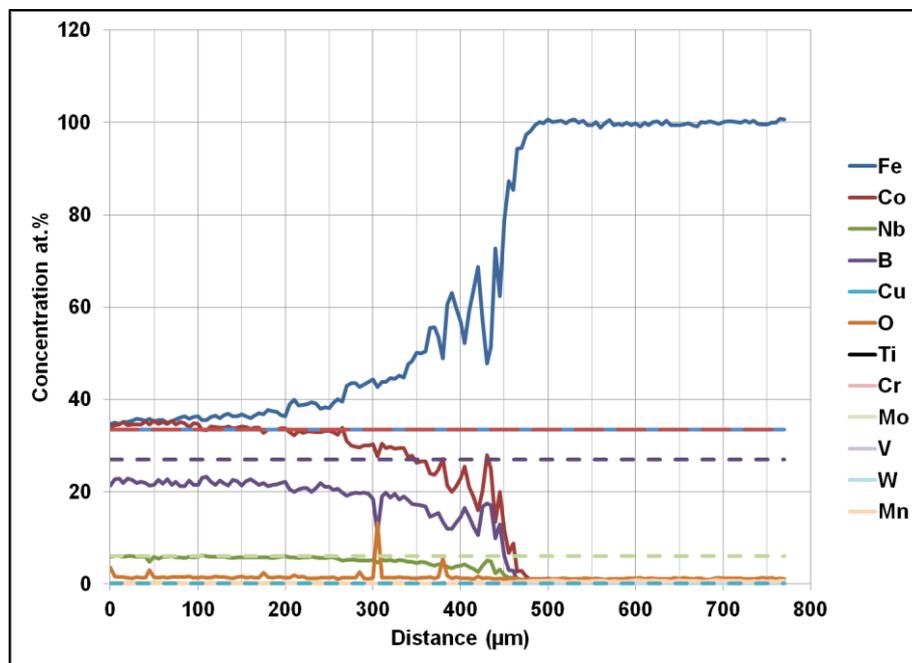


Figure IV. 21 - Profils quantitatifs des concentrations des différents éléments chimiques mesurés en WDS à l'interface pièce/substrat (XC48) pour une paramétrie 195 W, 635 mm/s et $\tau_r = 25 \%$.

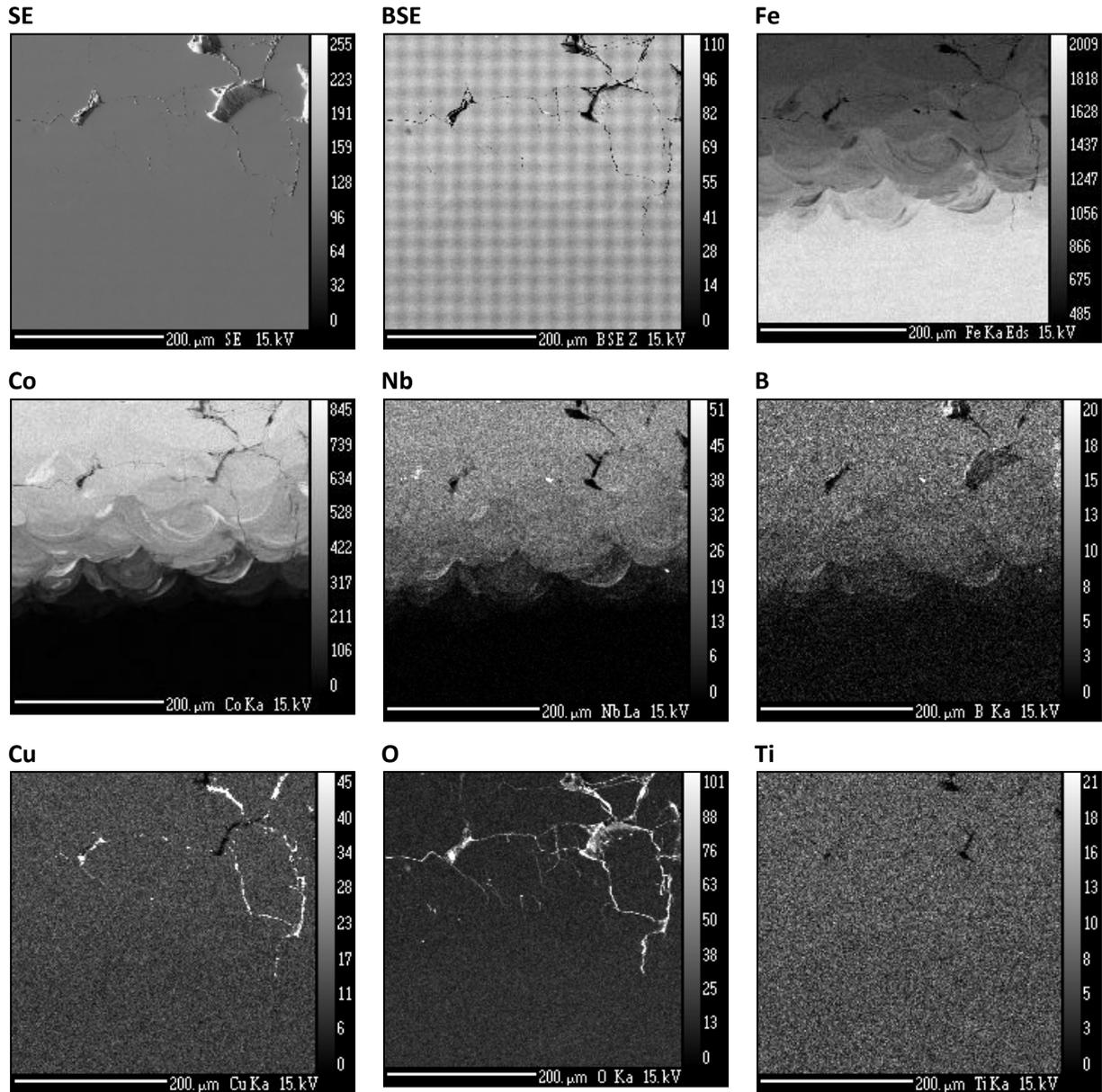


Figure IV. 22 - Images X de l'interface substrat (XC48)/cylindre pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 25 %.

Des contrôles DRX ont donc été conduits sur la construction de paramétrie 195 W, 718 mm/s avec un taux de recouvrement de 35 %. A noter que ces mesures ont été effectuées avec une anode en cuivre contrairement au reste des diffractogrammes de ce chapitre obtenues avec une anode en cobalt. Les résultats (**FIGURE IV. 23**), dont un complément est disponible en **ANNEXE VII.B.3**, révèlent la présence d'un halo de diffraction, typique d'une phase amorphe, ainsi que celle de quelques phases cristallines. Ces composés sont majoritairement identifiés comme étant des borures de fer Fe_2B et Fe_{23}B_6 , de façon analogue aux analyses de la poudre et des résultats de Zheng et Pauly [1], [2], ainsi que du Co- β .

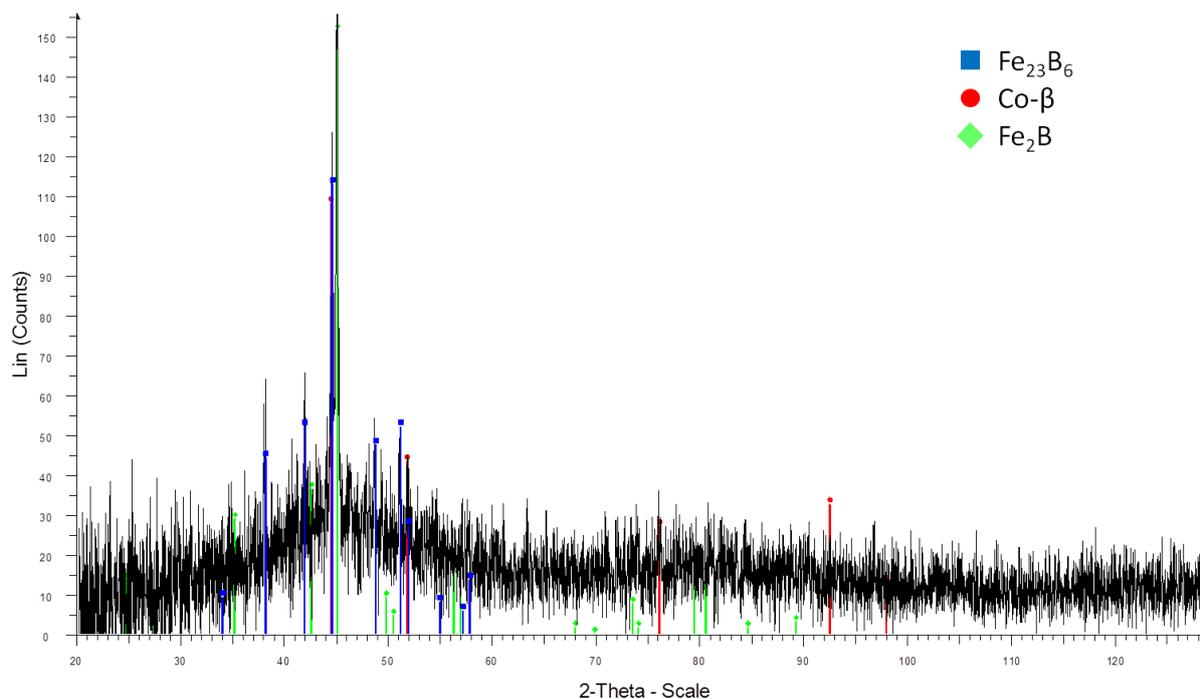


Figure IV. 23 - Courbe DRX d'un échantillon de verre métallique fusionné par SLM (195W, 718 mm/s et 35% de taux de recouvrement).

Enfin, des indentations de microdureté Vickers ont été entreprises sur les échantillons de paramètres 195 W, 635 mm/s, 25 et 35 % de taux de recouvrement, ainsi que sur celui de 195 W, 718 mm/s et $\tau_r = 35\%$. Une dizaine de points ont été relevés sur chaque construction (à cœur, proche surface et proche interface pièce/substrat). Les duretés sont relativement homogènes bien que les indentations proches de l'interface pièce/substrat affichent une dureté plus élevée. Cela provient sans doute des plus fortes vitesses de refroidissement du bain fondu grâce à une meilleure conductivité thermique du plateau de fabrication. Dans l'ensemble, la dureté moyenne est de $1322 \text{ HV}_{0,2} \pm 95 \text{ HV}$. Les équations présentées au **CHAPITRE 1** indiquent une résistance mécanique équivalente de 4400 MPa environ, celles établies par Wang [15] donnent 5200 MPa. Ces résultats sont très proches des données fournies par Zao et al. [9] et sont très encourageants pour la suite du développement et de l'utilisation de ce matériau.

Ces derniers contrôles couplés aux différentes observations optiques et au MEB laissent à penser que la matière fusionnée par laser présente majoritairement une structure amorphe.

C. Synthèse

Comme l'indiquaient les données recueillies lors de la caractérisation de la poudre, les opérations de mise en couche ont été délicates. D'une part, la première couche est difficile à mettre en place sur le substrat métallique qu'il soit sablé ou non : problème de cohésion des particules et d'homogénéité du lit de poudre. D'autre part, la non sphéricité de la poudre et sa tendance à former des agglomérats réduisent la densité relative du lit de poudre. Il en résulte une forte hauteur de poudre à laser en régime stationnaire, certainement bien supérieure à $110 \mu\text{m}$. Malheureusement, ces données étant obtenues *post*-SLM, elles n'ont pas pu être intégrées à l'étude paramétrique.

Les cordons 1D issus de la première mise en couche, souffrent de ce mauvais comportement à l'étalement de la poudre qui est à l'origine d'une faible répétabilité des résultats. Malgré tout, des

paramétriques (P, V) ont abouti à des constructions stables sur des plages d'énergie linéique comparables à celles de l'acier. Concernant la largeur apparente de ces cordons, son évolution avec l'énergie linéique est comparable à celle de l'acier. A noter que le verre semble conduire à des cordons plus larges que dans le cas de l'acier X40CrMoVN16-2. Il se pourrait que la faible viscosité ou la plus faible compacité du lit de poudre pour le verre y soit pour quelque chose.

Pour cette étude paramétrique, il a été choisi de ne pas passer par l'étape 2D afin d'économiser du temps et de la poudre. Se basant sur les résultats de l'étude de l'acier et des données de la littérature, une plage de taux de recouvrement a été définie.

La construction de volumes 3D s'est, quant à elle, déroulée en 2 temps avec la livraison des différents lots de poudre. En premier lieu, la construction de cubes à partir d'une mise en couche manuelle, a permis d'obtenir quelques résultats. Ces derniers ont conduit à la sélection de nouvelles paramétriques pour la production de cylindres à partir du dernier lot de poudre (mise en couche automatique). Dans l'ensemble, les essais de fusion montrent qu'il est possible d'obtenir du verre amorphe de couche en couche par le procédé SLM. La proportion d'amorphe reste toutefois à améliorer. Les propriétés mécaniques et thermiques obtenues sont relativement proches des données de Zao et al. [9]. Cependant, le procédé de fusion laser semble induire une perte en bore qui est le principal élément responsable de la vitrification des verres métalliques à base de Fe. De plus, la qualité matière n'est pas encore optimale car elle présente un réseau de fissures et de la porosité en quantité relativement importante. Il ne faudrait pas imputer ce mauvais comportement du verre au SLM au seul choix de la nuance. En effet, les caractéristiques de la poudre et les propriétés qui en découlent en sont grandement responsables, nous obligeant certainement à revoir la paramétrie.

V. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons vu toutes les étapes de développement du verre métallique pour sa mise en forme par SLM, de l'élaboration de la poudre à son comportement au lasage. Bien que la fusion en creuset froid soit idéale pour l'obtention de verres métalliques, cette opération reste délicate notamment pour l'intégration du bore et du cuivre. En raison de sa réactivité avec les autres éléments d'alliage tels que le niobium, le bore forme des borures réfractaires qui demandent à être dissous par la suite. De plus, les essais SLM ont montré une évaporation de cet élément après lasage. Il pourrait être judicieux de sur-doser le bore afin de retrouver la composition recherchée après SLM. Le cuivre, quant à lui, présente une enthalpie de mélange positive avec le fer et le cobalt, propriété utile pour augmenter la plasticité de la nuance mais qui rend difficile son intégration au liquide. En effet, sur les 3 préparations, une seule a permis l'intégration du cuivre de façon homogène.

La poudre obtenue de ces préparations par atomisation centrifuge des lingots, présente des caractéristiques inappropriées au procédé de fusion par laser sur lit de poudre. En effet, les particules produites sont trop grosses et présentent une faible sphéricité. Une opération de broyage est nécessaire pour réduire leur taille, induisant une grande quantité de particules microniques voire inférieures. Cette étape provoque un léger magnétisme résiduel de la poudre, induisant la formation d'agglomérats. De telles caractéristiques induisent un très mauvais comportement de la poudre à l'étalement ainsi qu'une mauvaise compacité du lit de poudre qui est à l'origine d'une hauteur de poudre à laser conséquente en régime stationnaire. Une des solutions possibles pour améliorer la mise en couche serait d'appliquer un traitement thermique à la poudre à sa température de curie dans le but de la démagnétiser.

Au vu des résultats obtenus, il semble que ce procédé d'atomisation par plateau tournant ne soit pas idéal pour l'obtention d'une poudre adaptée à la fabrication additive. Il serait souhaitable

d'envisager une atomisation au gaz pour les préparations futures afin d'obtenir une poudre sphérique, de bonne distribution granulométrique et complètement amorphe.

Un comportement à l'étalement amélioré de la poudre devrait permettre une meilleure stabilité des constructions SLM, du moins en partie. Pour le reste, les résultats obtenus par Li et al. [8], et dont certaines tendances ont été confirmées, sont intéressants. L'idéal serait de changer de machine pour passer sur un modèle plus récent permettant de travailler avec un taux d'oxygène plus bas, une meilleure évacuation des fumées et surtout un chauffage du plateau de fabrication. Des trois plateaux utilisés, il apparaît que l'acier XC48 soit le meilleur en raison de son faible taux d'alliage (faible contamination du verre) et donc de sa bonne conductivité thermique. Ceci étant, il pourrait être intéressant de tester d'autres plateaux permettant une meilleure extraction des calories afin d'améliorer la vitrification du verre comme indiquée par plusieurs auteurs [6], [8]. Aussi, les stratégies de lasage et d'empilements des couches utilisées n'ont pas été modifiées. Leurs évolutions, double exposition *ante-* ou *post-* fusion et autres, pourraient conduire à des résultats prometteurs pour l'obtention de pièces fonctionnelles en verre métallique majoritairement amorphe par SLM.

En résumé, malgré la divulgation de toutes ces pistes, il est difficile de conclure sur la pertinence du choix de la nuance exposée ici. Si la porosité et la proportion de phase amorphe peuvent être grandement améliorées, sa fissuration est plus difficile à limiter. Aussi, il pourrait être intéressant de revenir sur l'une des deux nuances qui n'a pas été présentée dans ces travaux de thèse car n'ayant pas dépassé le premier niveau de préparation (quelques centaines de grammes de poudre). En effet, la nuance de composition $(\text{Fe}_{0.72}\text{Si}_{0.04}\text{B}_{0.20}\text{Nb}_{0.04})_{99.9}\text{Cu}_{0.1}$ dérivée des travaux de K. Amiya et al. [16], a été la seule à produire des lopins non fragmentés en sortie de creuset froid. Ce comportement laisse supposer que cette nuance réagit mieux aux contraintes thermiques et pourrait permettre de produire une matière exempte de fissures après SLM.

VI. Références

- [1] B. Zheng, Y. Zhou, J. E. Smugeresky, and E. J. Lavernia, "Processing and behavior of fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping," *Int. J. Powder Metall. (Princeton, New Jersey)*, vol. 45, no. 4, pp. 27–39, 2009.
- [2] S. Pauly, L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, U. Kühn, and J. Eckert, "Processing metallic glasses by selective laser melting," *Mater. Today*, vol. 16, no. February, pp. 37–41, 2013.
- [3] X. P. Li, C. W. Kang, H. Huang, L. C. Zhang, and T. B. Sercombe, "Selective laser melting of an Al86Ni6Y4.5Co2La1.5 metallic glass: Processing, microstructure evolution and mechanical properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 606, pp. 370–379, 2014.
- [4] X. P. Li, C. W. Kang, H. Huang, and T. B. Sercombe, "The role of a low-energy-density re-scan in fabricating crack-free Al85Ni5Y6Co2Fe2 bulk metallic glass composites via selective laser melting," *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 407–411, 2014.
- [5] X. P. Li, M. Roberts, Y. J. Liu, C. W. Kang, H. Huang, and T. B. Sercombe, "Effect of substrate temperature on the interface bond between support and substrate during selective laser melting of Al – Ni – Y – Co – La metallic glass," *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 1–6, 2015.
- [6] H. Y. Jung, S. J. Choi, K. G. Prashanth, M. Stoica, S. Scudino, S. Yi, U. Kühn, D. H. Kim, K. B. Kim, and J. Eckert, "Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study," *Mater. Des.*, vol. 86, pp. 703–708, 2015.
- [7] H. Li and S. Yi, "Fabrication of bulk metallic glasses in the alloy system Fe-C-Si-B-P-Cr-Mo-Al using hot metal and industrial ferro-alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 189–192, 2007.
- [8] X. P. Li, M. P. Roberts, S. O’Keeffe, and T. B. Sercombe, "Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: Processing, microstructure and mechanical properties," *Mater. Des.*, vol. 112, no. September, pp. 217–226, 2016.
- [9] C. Zhao, C. Dun, Q. Man, and B. Shen, "Enhancement of plastic deformation in FeCoNbB bulk metallic glass with superhigh strength," *Intermetallics*, vol. 32, pp. 408–412, 2013.
- [10] G. Develey, "Chauffage par induction électromagnétique : principes," *Techniques de l'ingénieur*. p. 22, 2000.
- [11] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [12] R. Li, M. Stoica, and J. Eckert, "Effect of minor Cu addition on phase evolution and magnetic properties of $\{[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{Si}_{0.05}\text{B}_{0.20}]_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\}_{100-x}\text{Cu}_x$ alloys," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 144, 2009.
- [13] R. Busch, J. Schroers, and W. H. Wang, "Thermodynamics and Kinetics of Bulk Metallic Glass," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 8, pp. 620–623, 2007.
- [14] P. Vinson, "Fusion sélective par laser de lits de poudre : Étude sur le recyclage de la poudre et détection de défauts au cours de la fabrication par imagerie thermique," Mines ParisTech, 2015.
- [15] W. H. Wang, "The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 3, pp. 487–656, 2012.
- [16] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, and A. Inoue, "Fe-B-Si-Nb Bulk Metallic Glasses with High Strength above 4000 MPa and Distinct Plastic Elongation," *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 4, pp. 1214–1218, 2004.

- [17] Y. Nakama, H. Ohtani, and M. Hasebe, "Thermodynamic Analysis of the Nb–Ti–B Ternary Phase Diagram," *Mater. Trans.*, vol. 50, no. 5, pp. 984–993, 2009.

VII. Annexes

A. Développement de la poudre de verre métallique

Les figures suivantes présentent les observations et résultats de mesures complémentaires par rapport au raisonnement conduit dans le corps du texte.

1. *Premier lot de poudre*



Figure A.IV. 1 - Photographie des lopins en sortie du creuset froid, de gauche à droite : nuances à base Fe, FeCo et FeNi.

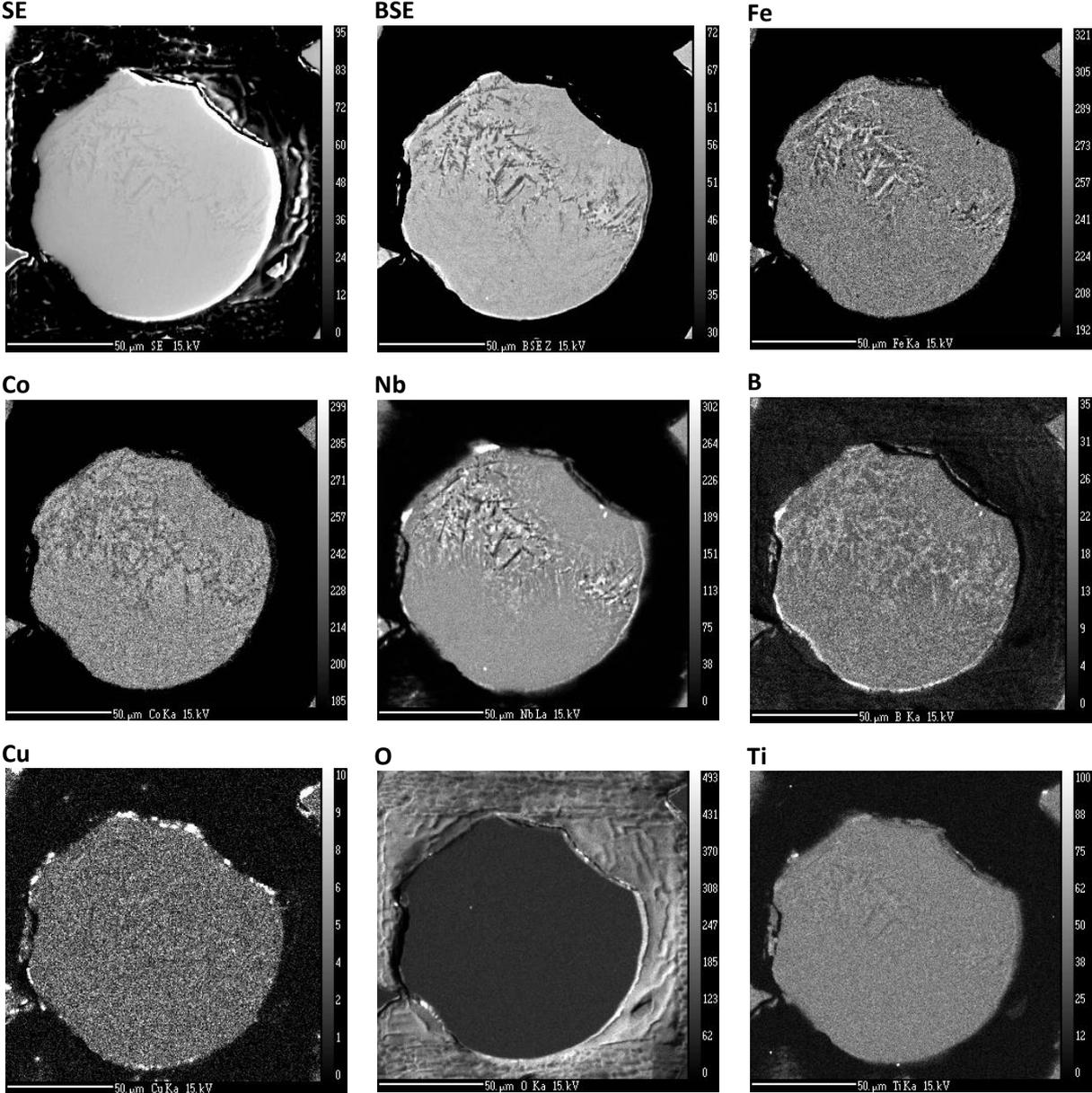


Figure A.IV. 2 - Images X d'une particule de verre issue du 1^{er} lot de poudre, révélant du Fe cristallisé sous la forme de fines dendrites.

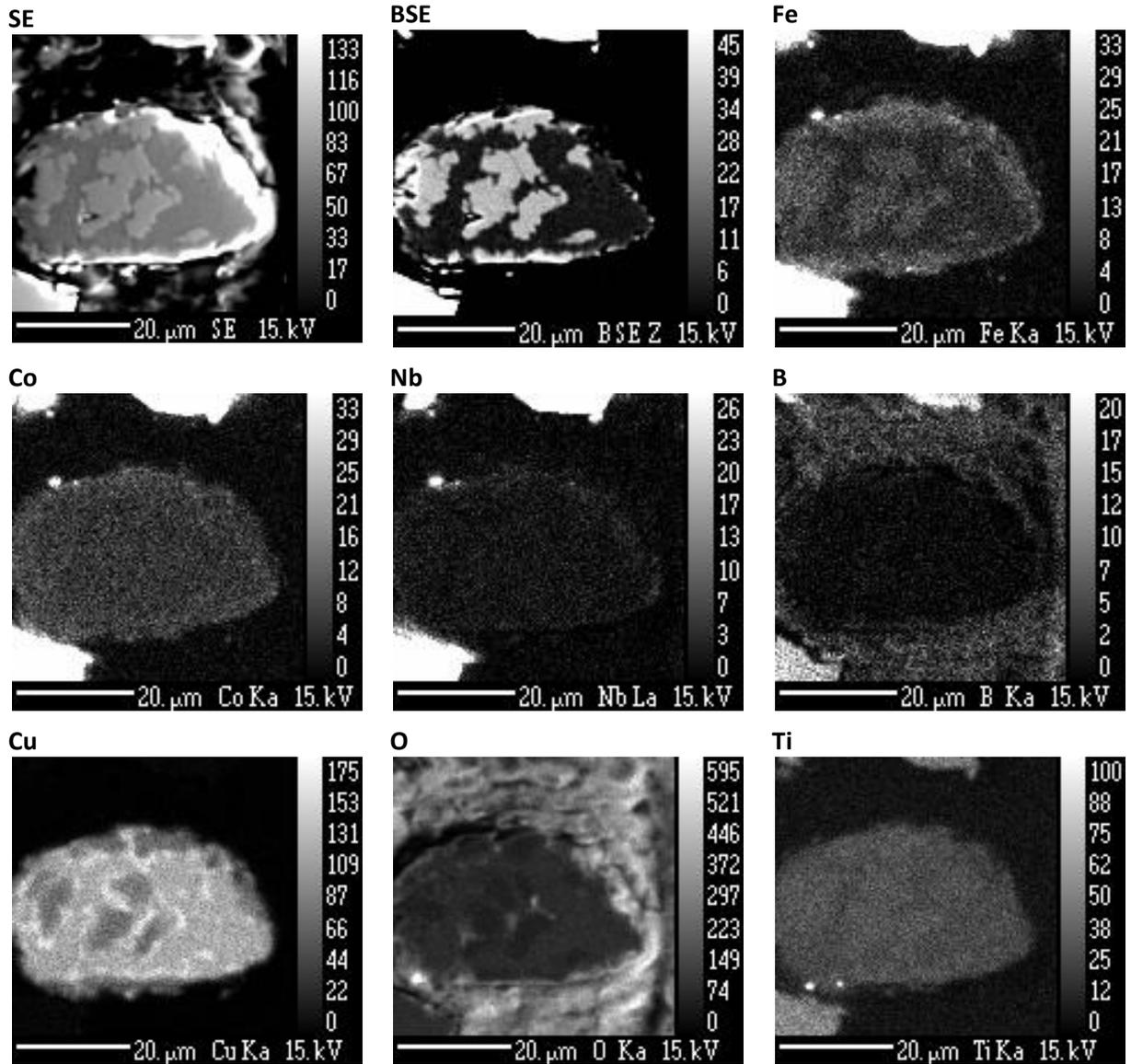


Figure A.IV. 3 - Images X d'une particule de verre issue du 1^{er} lot de poudre, révélant une ségrégation de Cu.

Les relevés du solidus et du liquidus sont obtenus au croisement des tangentes du pied du pic de fusion. A la chauffe, la température de transition vitreuse T_g , réaction endothermique, et la température de cristallisation T_x , réaction exothermique, sont mesurées à l'onset, au moment où la courbe quitte sa tangente. Afin d'avoir un repère moins aléatoire, nous relevons ces températures au moment où la dérivée du flux de chaleur avec la température devient négative pour T_g , et positive pour T_x .

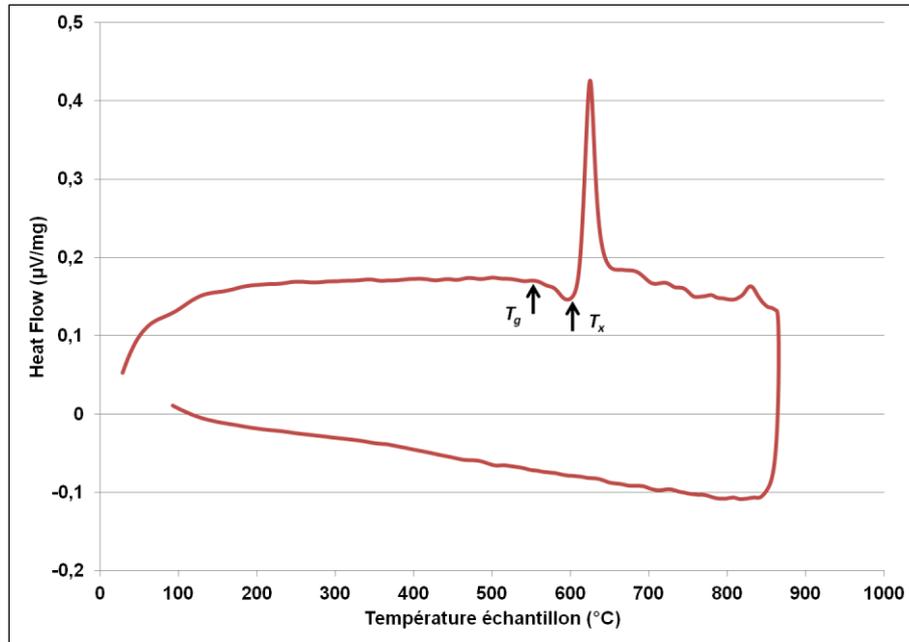


Figure A.IV. 4 - Exemple d'un thermogramme ATD du verre métallique $((\text{Fe}_{0.335}\text{Co}_{0.335}\text{Nb}_{0.06}\text{B}_{0.27})_{99.9}\text{Cu}_{0.1})$ (mesure 3 du premier lot de poudre).

Table A.IV. 1 - Caractéristiques thermiques du premier lot de poudre contrôlées par ATD et DSC.

	Littérature (sans Cu)	Mesure 1 non broyé	Mesure 2 non broyé	Mesure 3 broyé	Mesure 4 broyé	
Type de mesure	DSC	DSC	ATD	ATD	ATD	DSC
Vitesse de chauffe (K/min)	40	40	10	10	40	40
T_g en °C (K)	584 (857)	520 (793)	525 (798)	550 (823)	562 (835)	520 (793)
T_x en °C (K)	643 (916)	564(837)	578 (851)	594 (867)	602 (875)	564 (837)
T_s en °C (K)	1127 (1400)	-	1088 (1361)	1121 (1394)	1116 (1389)	-
T_l en °C (K)	1177 (1450)	-	1139 (1412)	1169 (1442)	1194 (1467)	-
ΔT_x (K)	59	44	53	44	40	44
T_{rg}	0,591	-	0,565	0,571	0,569	-
$0,5.T_g$ (°C)	292	260	262	275	281	260
$0,6.T_g$ (°C)	350	312	315	330	337	312
$0,7.T_g$ (°C)	409	364	367	385	393	364

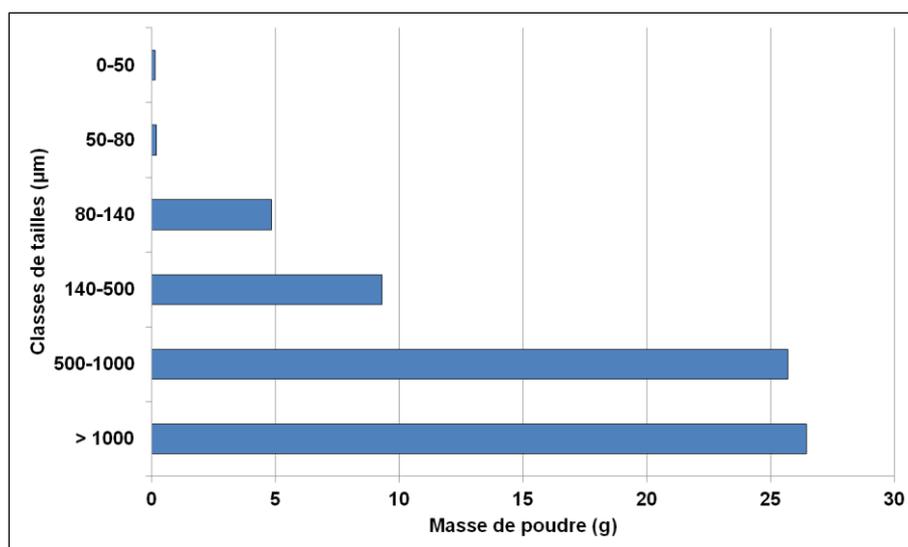


Figure A.IV. 5 - Distribution granulométrique de la poudre brute d'atomisation de la première préparation.

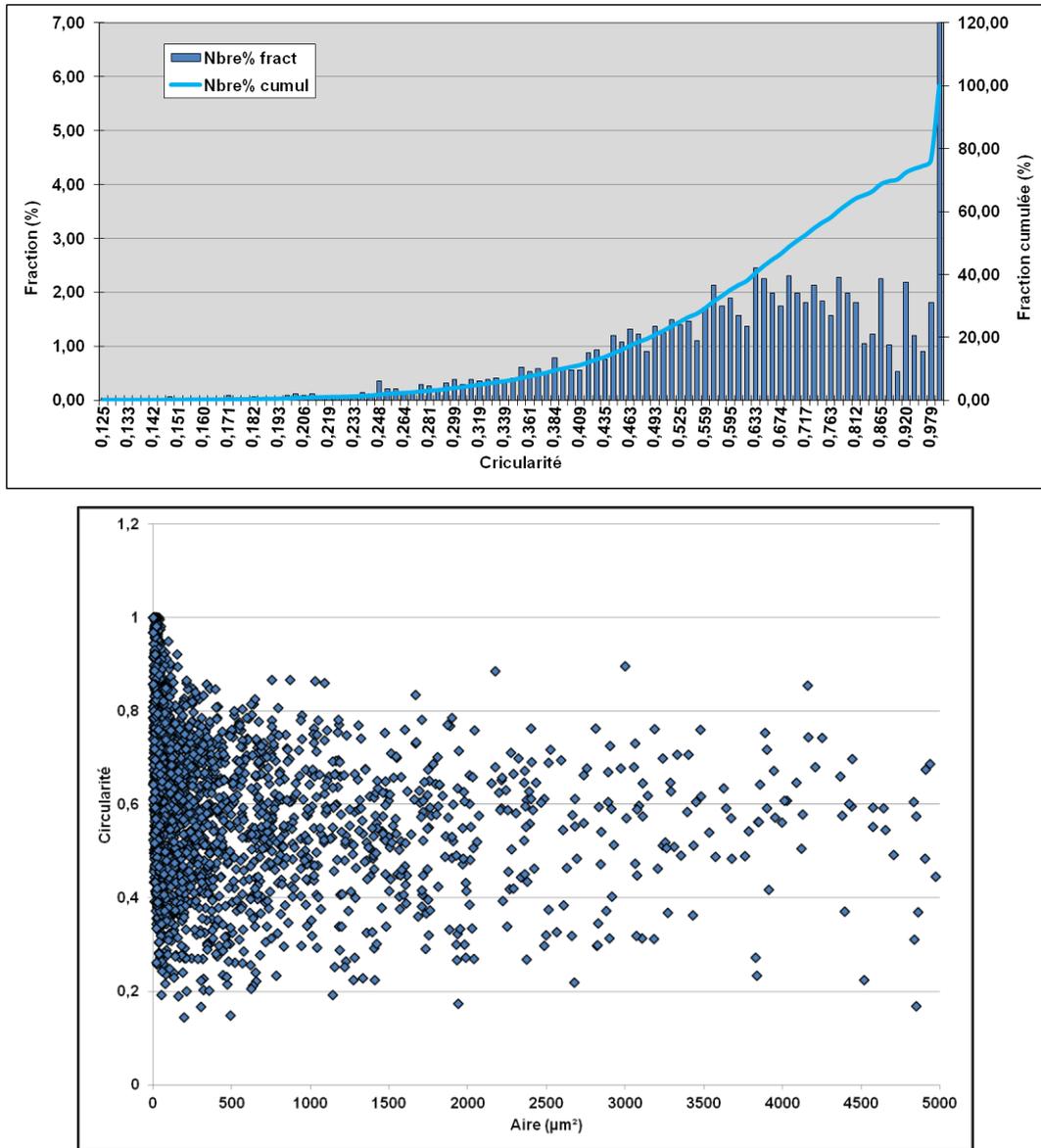


Figure A.IV. 6 - Distribution de la circularité des particules en fonction de leurs tailles pour une poudre de verre métallique brute d'atomisation.

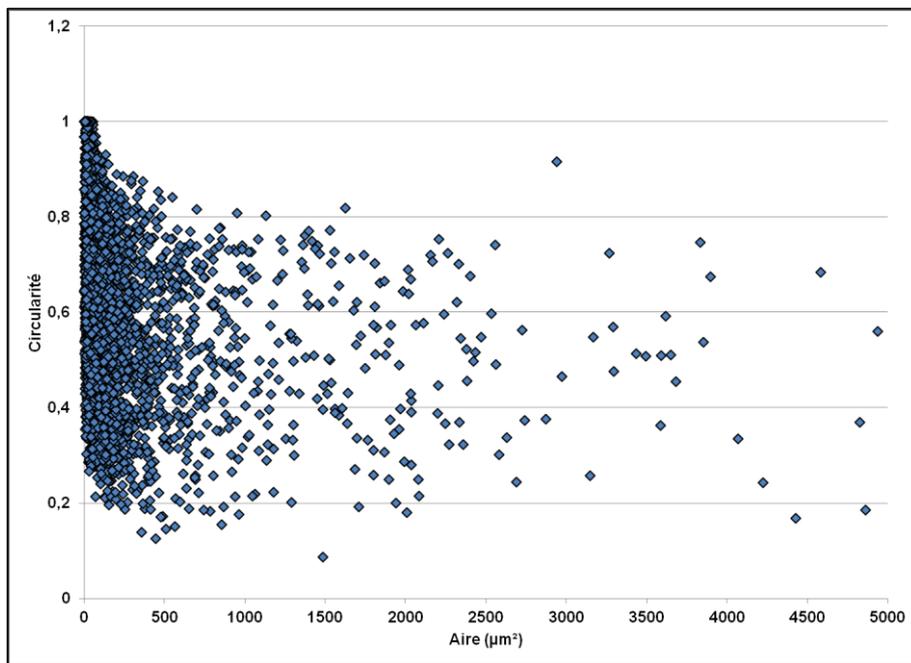
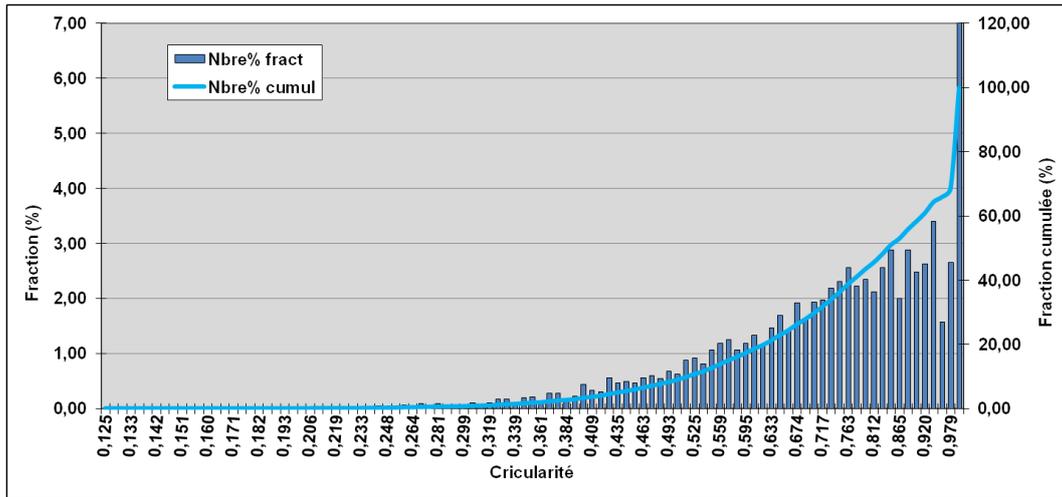


Figure A.IV. 7 - Distribution de la circularité des particules en fonction de leurs tailles pour une poudre de verre métallique broyée.

Table A.IV. 2 - Différence de circularité des particules de poudre du premier lot : effet du broyage et comparaison avec l'acier.

	Poudre de X40CrMoVN16-2	Poudre de verre métallique brute d'atomisation	Poudre de verre métallique broyée
d₁₀	0,624	0,418	0,460
d₂₀	0,785	0,510	0,573
Médiane (d₅₀)	0,932	0,716	0,815
d₈₀	1,000	1,000	1,000
d₉₀	1,000	1,000	1,000
(d₉₀ - d₁₀) / d₅₀	0,403	0,813	0,663

2. Deuxième lot de poudre

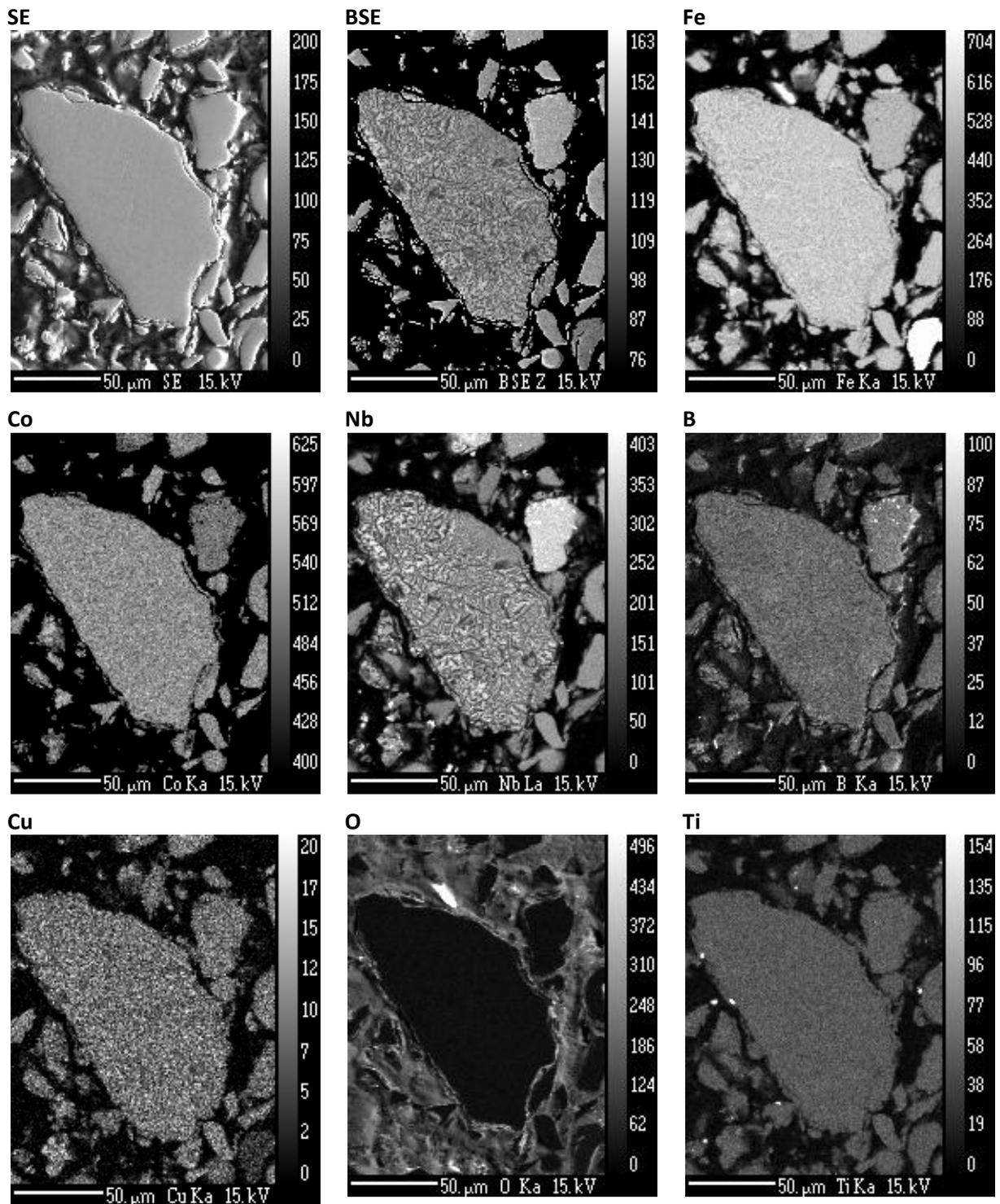


Figure A.IV. 8 - Images X d'une particule de verre issue du 2nd lot de poudre, révélant une fine précipitation.

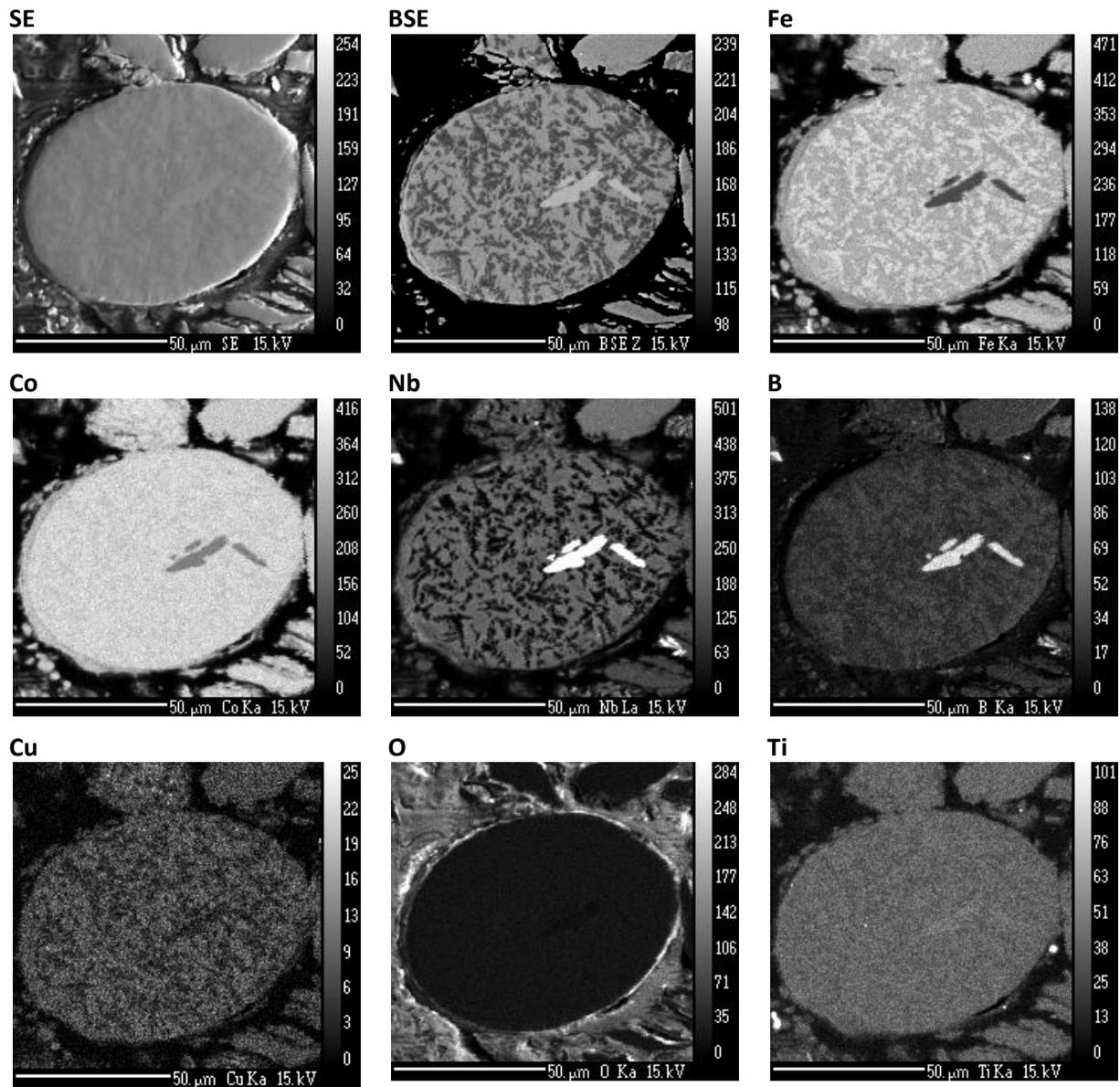


Figure A.IV. 9 - Images X d'une particule de verre issue du 2nd lot de poudre, révélant une cristallisation de dendrites riches en Fe ainsi qu'une précipitation de borures de niobium.

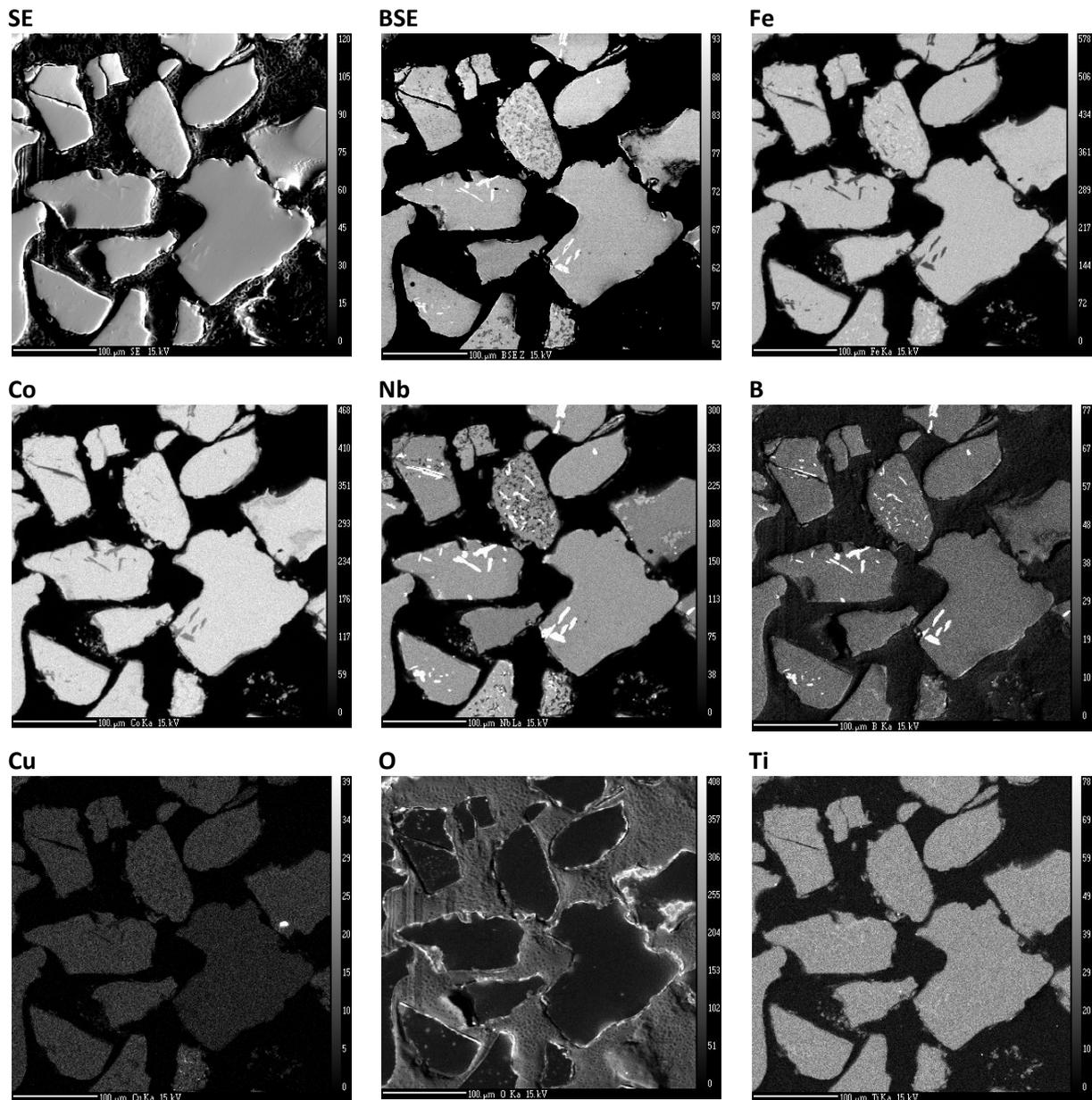


Figure A.IV. 10 - Images X de plusieurs particules de verre issues du 2nd lot de poudre, révélant une précipitation de borures de Nb.

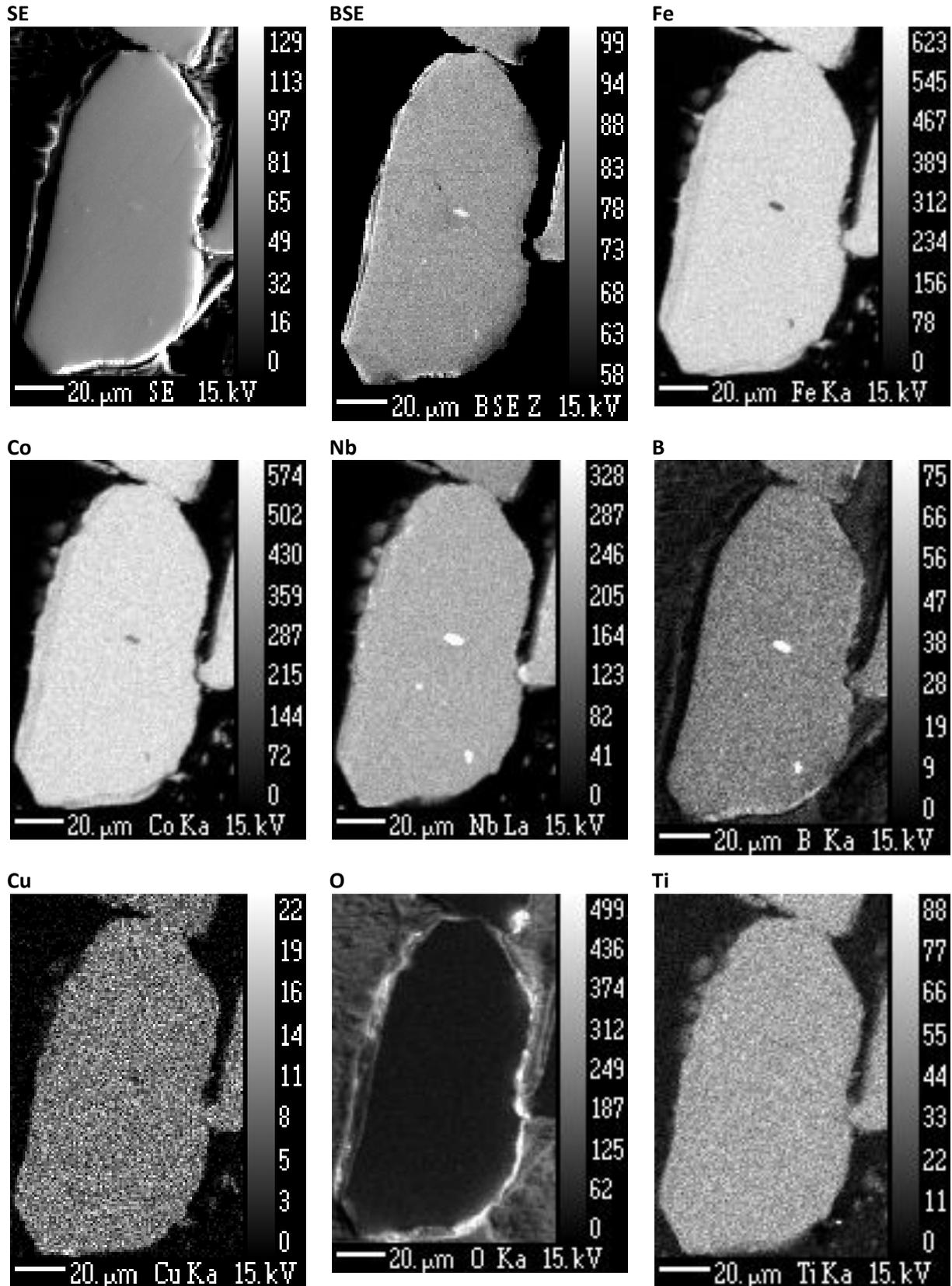


Figure A.IV. 11 - Images X d'une particule de verre du 2nd lot de poudre relativement homogène.

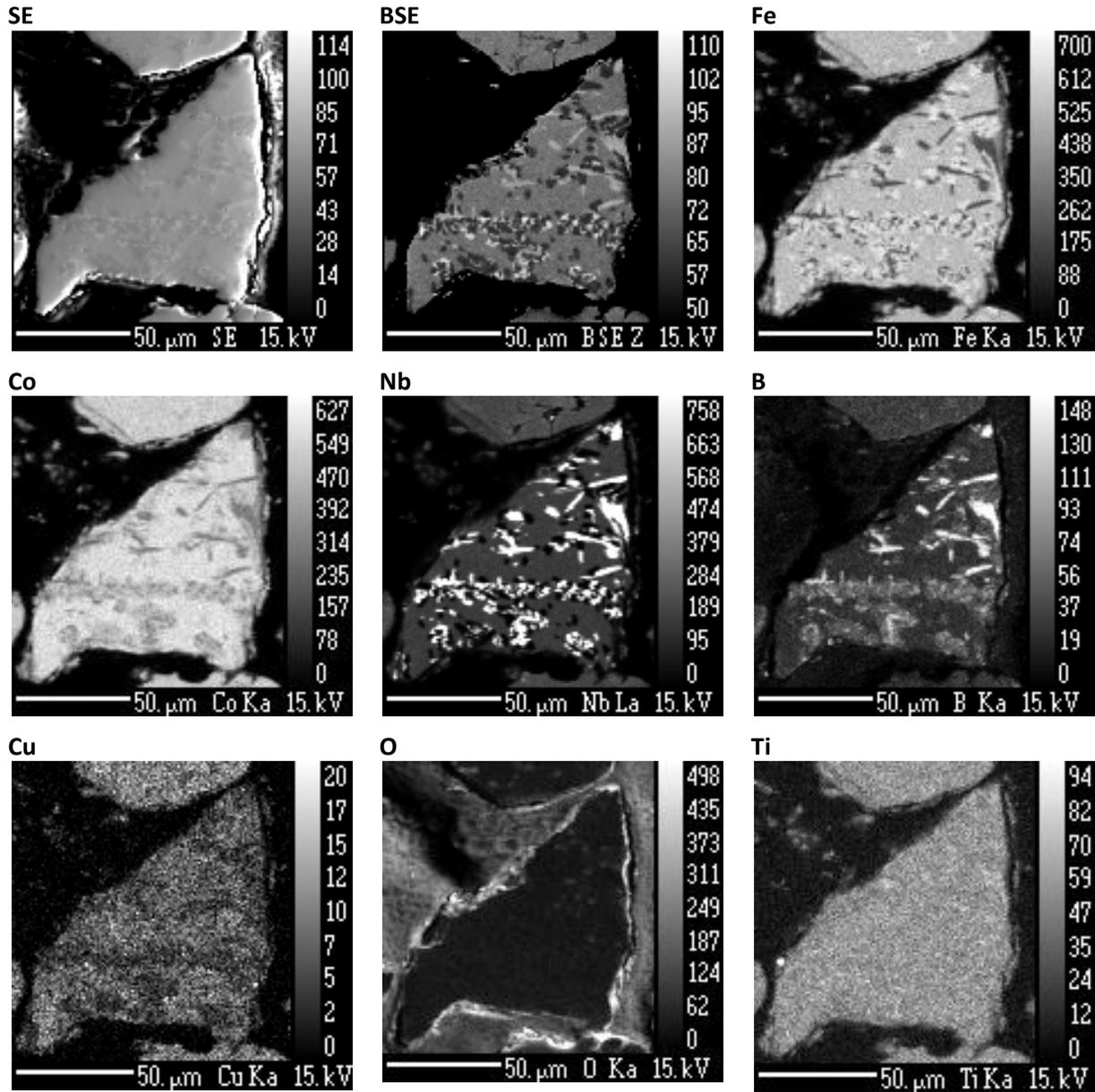


Figure A.IV. 12 - Images X d'une particule de verre du 2nd lot, révélant une forte précipitation.

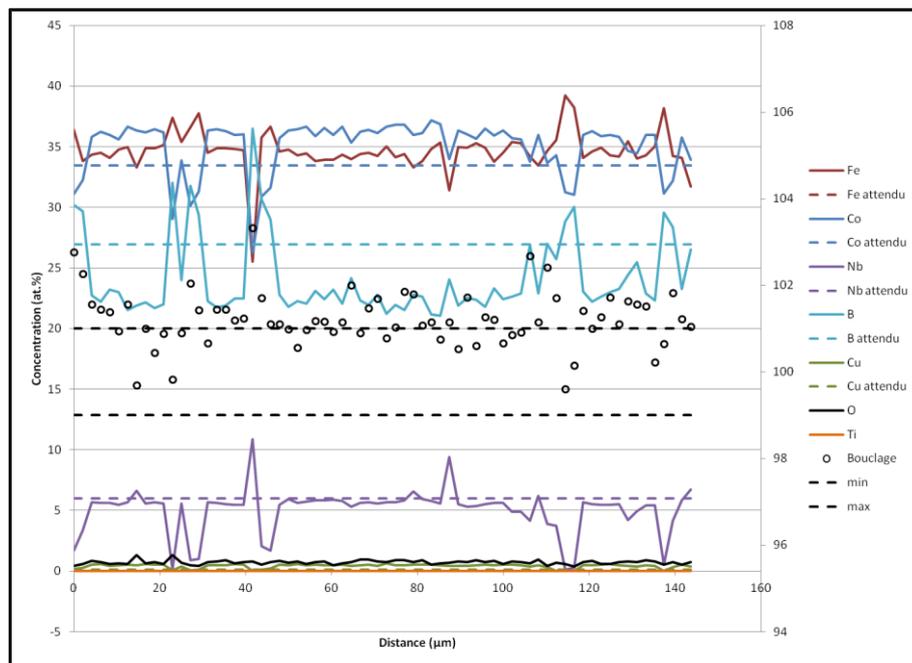


Figure A.IV. 13 - Profils de concentration chimique à travers une particule issue du 2ème lot de poudre.

Table A.IV. 3 - Caractéristiques thermiques du second lot de poudre contrôlées par DSC.

	Littérature (sans Cu)	Mesure 1 A	Mesure 1 B	Mesure 2 B
Type de mesure	DSC	DSC	DSC	DSC
Vitesse de chauffe (K/min)	40	40	40	40
T_g en °C (K)	584 (857)	520 (793)	530 (803)	510 (783)
T_x en °C (K)	643 (916)	575 (848)	560 (833)	530 (803)
ΔT_x (K)	59	55	30	20
$0,5.T_g$ (°C)	292	260	265	255
$0,6.T_g$ (°C)	350	312	318	306
$0,7.T_g$ (°C)	409	364	371	357

B. Développement SLM

Les parties suivantes proposent des observations et résultats complémentaires au développement par SLM du verre métallique à base FeCo.

1. Essais sur compact de verre mélangé à du cobalt

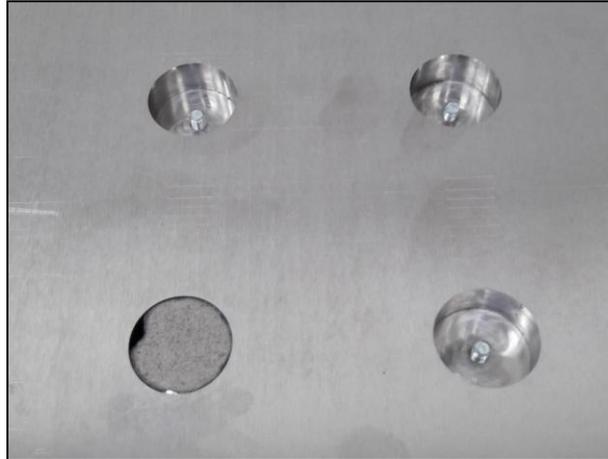


Figure A.IV. 14 - Montage sur le plateau de fabrication de substrats compactés puis frittés à partir d'un mélange verre + Co.

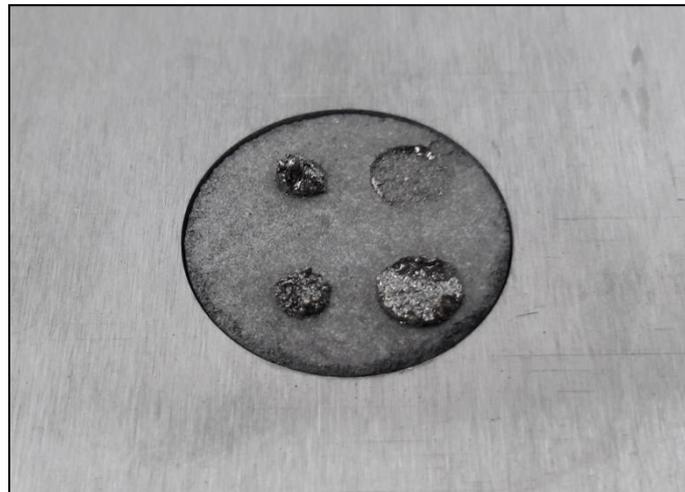


Figure A.IV. 15 - Exemple de désolidarisation de constructions d'un substrat compacté.

2. Essais 1D

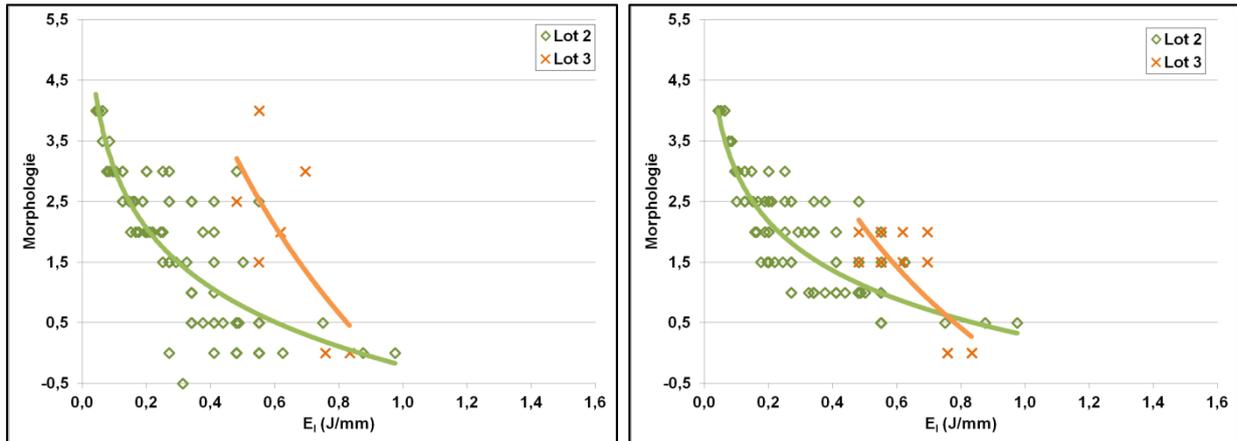


Figure A.IV. 16 - Evolution de la stabilité morphologique des cordons en fonction de l'énergie linéique, pour deux lots de poudre : ΔZ_{piston} égale à 40 μm à gauche et 80 μm à droite.

3. Essais 3D



Figure A.IV. 17 - Photographie de lit de poudre lors d'une mise en couche non optimale.

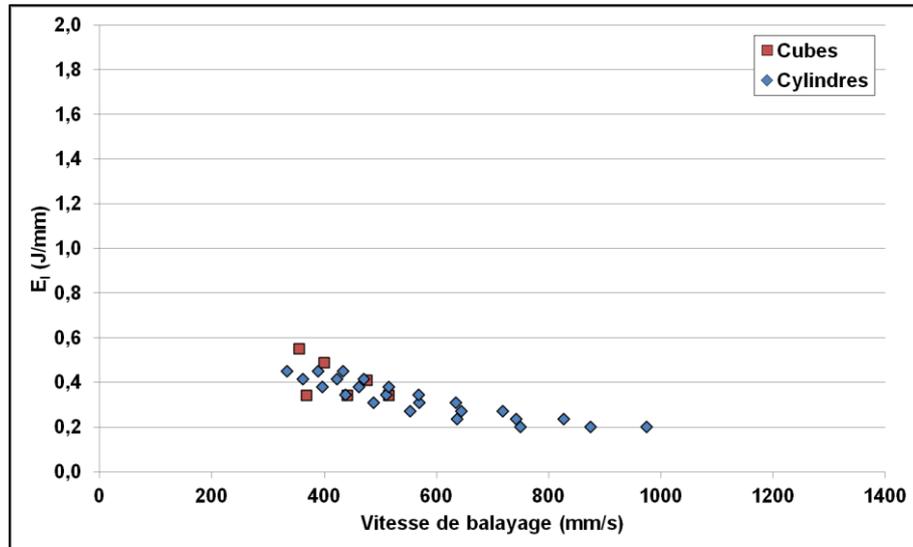
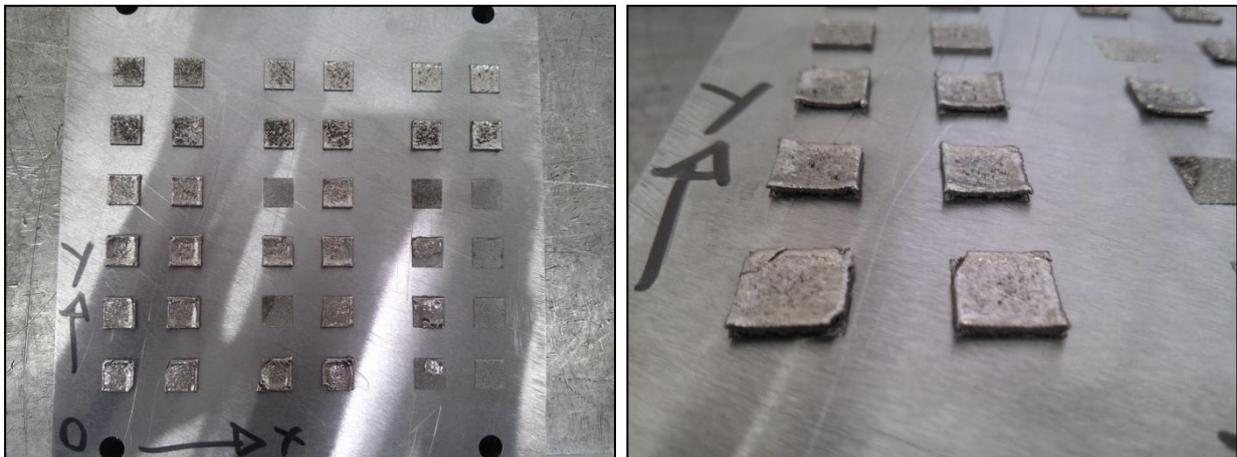


Figure A.IV. 18 - Ensemble des énergies linéiques utilisées pour la construction d'objets en 3 dimensions.

Figure A.IV. 19 - Photographie du plateau de fabrication avec les cubes issus du 2nd lot de poudre.Table A.IV. 4 - Résultats des DSC pratiquées sur les cubes en verre métallique bruts de SLM : confrontation avec les valeurs de la littérature et les mesures sur poudre de la 3^{ème} préparation.

Littérature (sans Cu)	Poudre (3 ^{ème} lot)	P (W)		150	175
		V (mm/s)		441	515
584	520	T _g	(°C)	535	550
857	793		(K)	808	823
643	575	T _x	(°C)	558	560
916	848		(K)	831	833
59	55	ΔT _x (K)		23	10
292	260	0,5.T _g (°C)		267	275
350	312	0,6.T _g (°C)		321	330
409	364	0,7.T _g (°C)		374	385

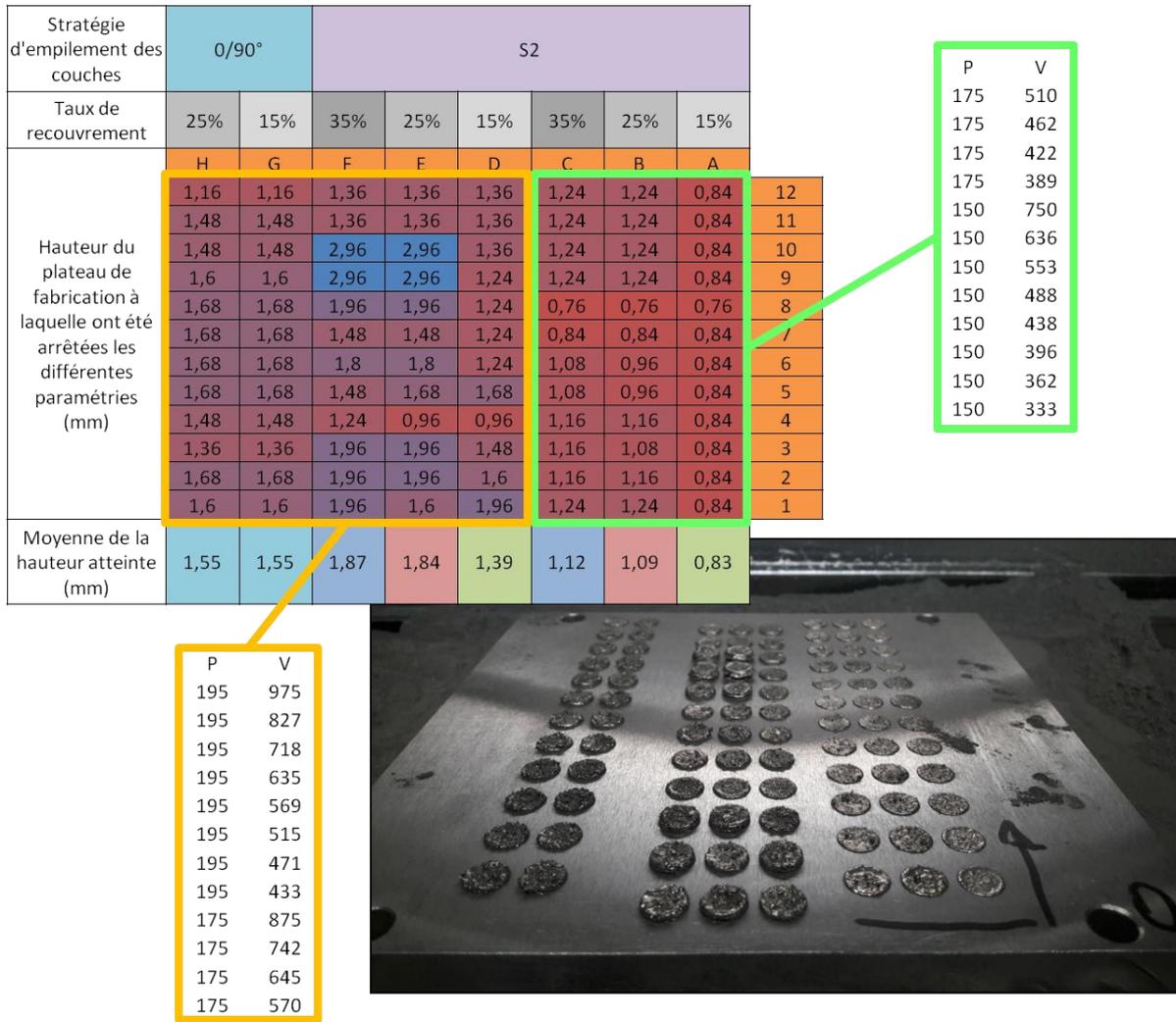


Figure A.IV. 20 - Relevé des hauteurs d'arrêt des différentes paramétrisations avec la photographie du plateau de fabrication en fin de production.

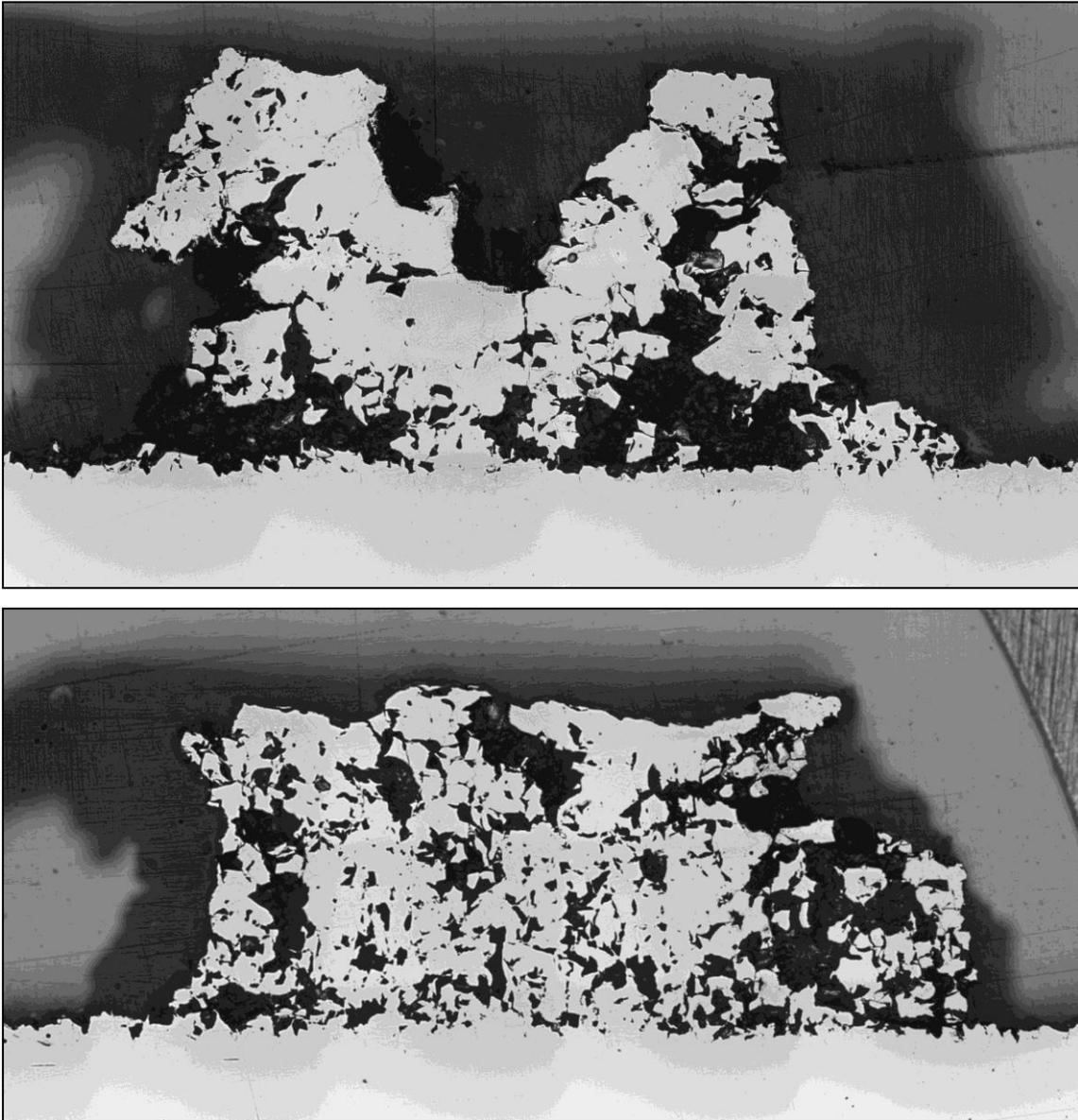


Figure A.IV. 21 - Images optiques des constructions de cylindres par SLM pour la paramétrie 195 W, 635 mm/s : avec $\tau_r =$ 25 % en haut et 35 % en bas.

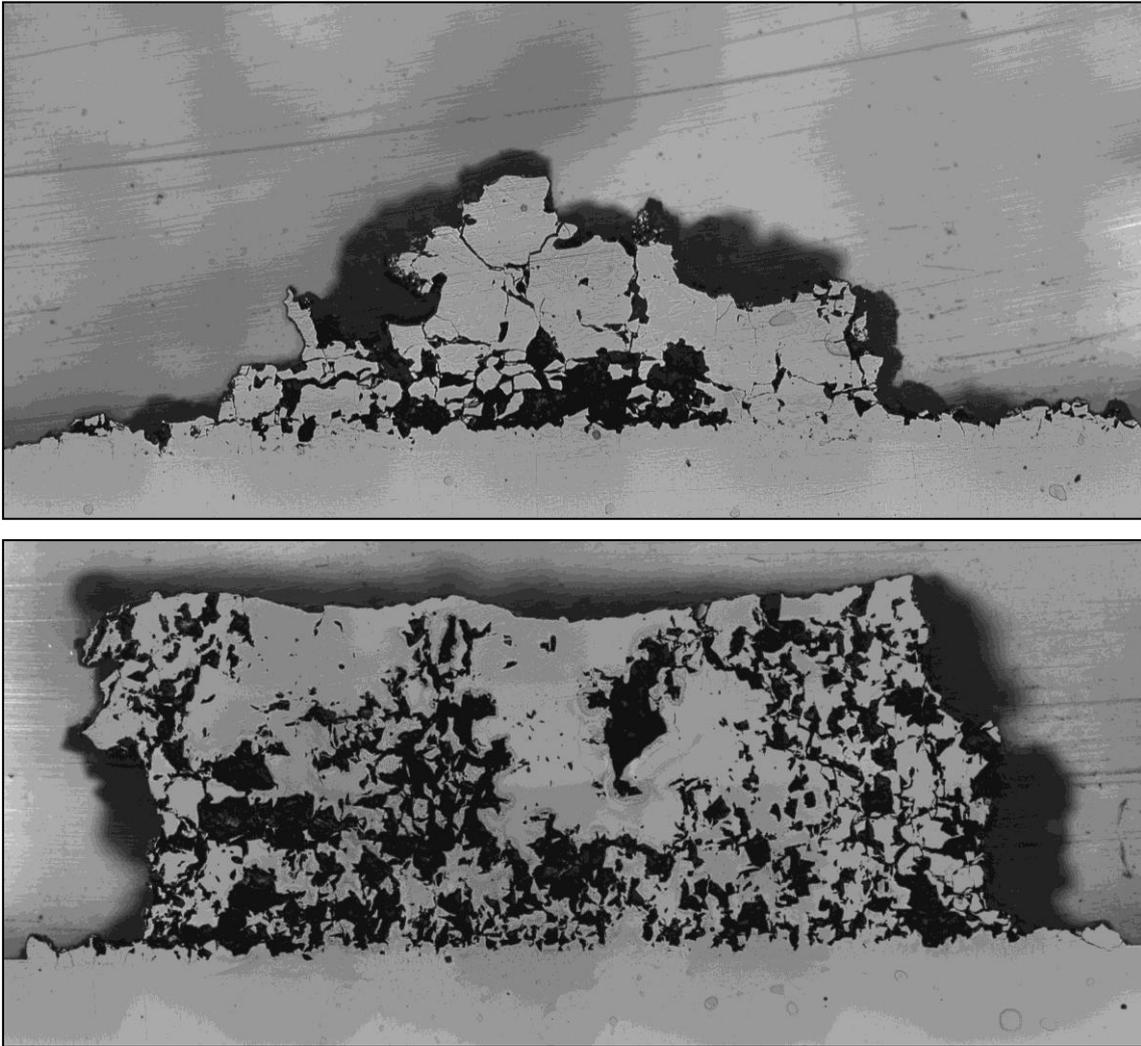


Figure A.IV. 22 - Images optiques des constructions de cylindres par SLM pour la paramétrie 195 W, 718 mm/s : avec $\tau_r = 25\%$ en haut (forte dégradation au moment de la découpe du plateau) et 35 % en bas.

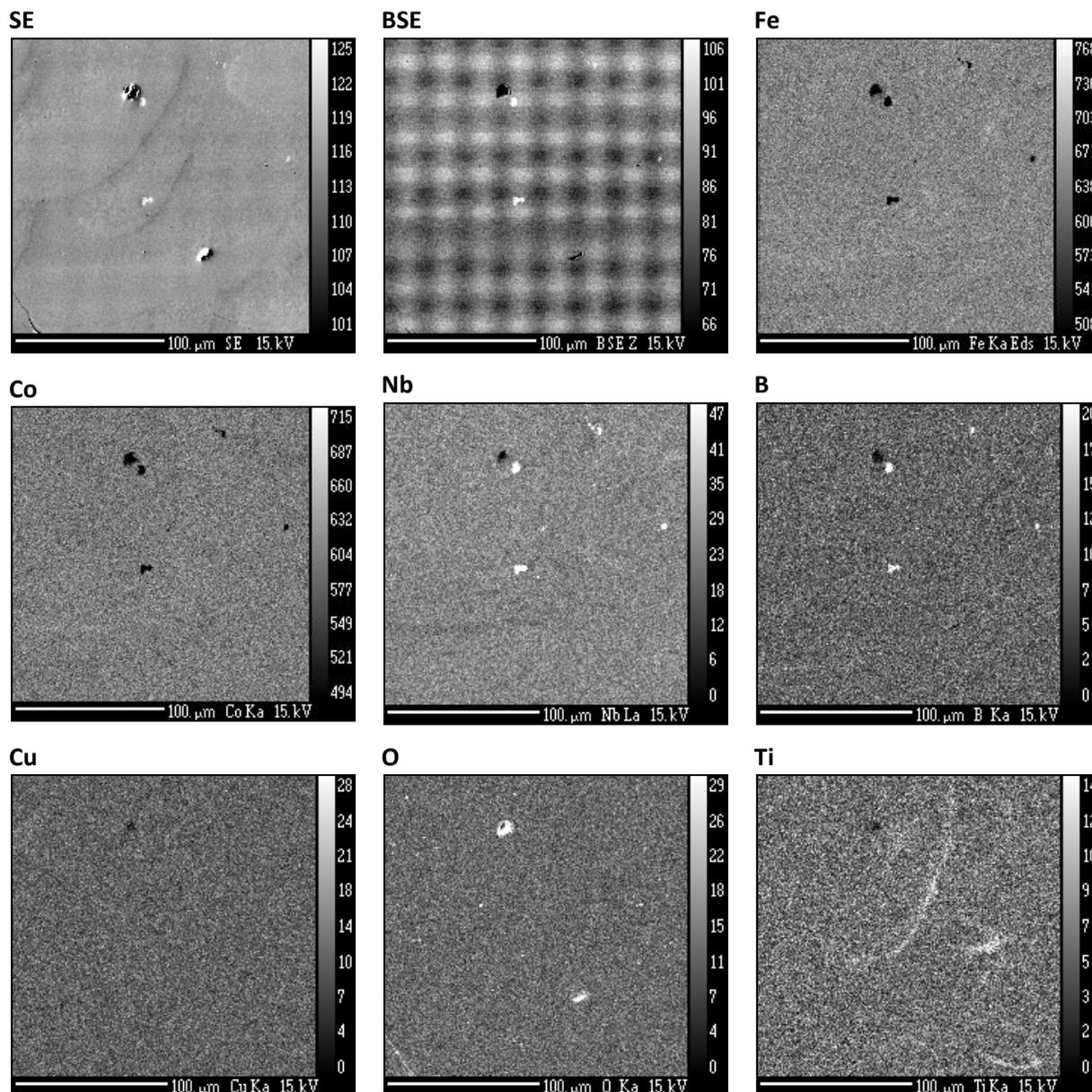


Figure A.IV. 23 - Images X au cœur de la construction pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 25 %.

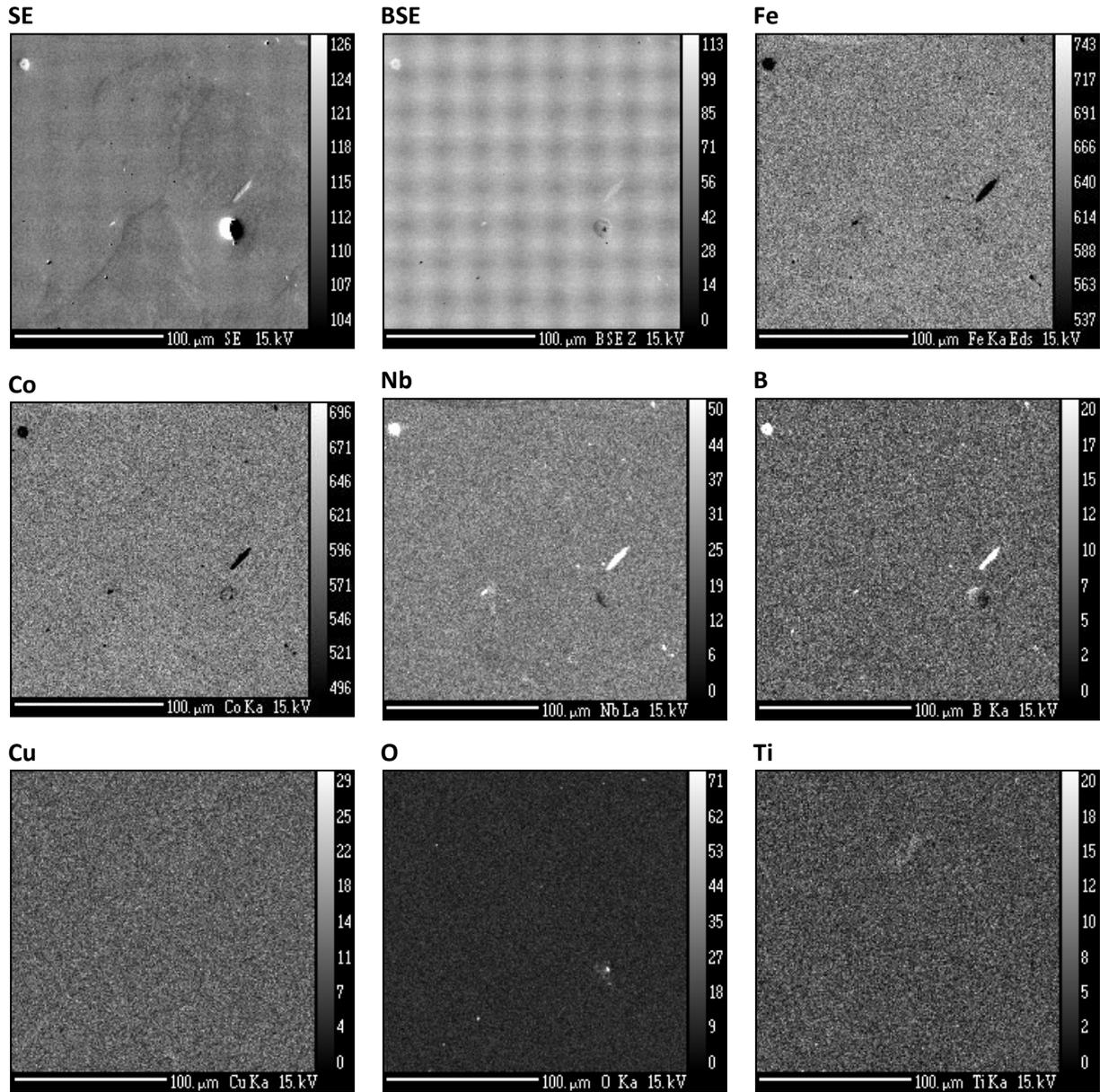


Figure A.IV. 24 - Images X à la surface haute de la construction pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 25 %.

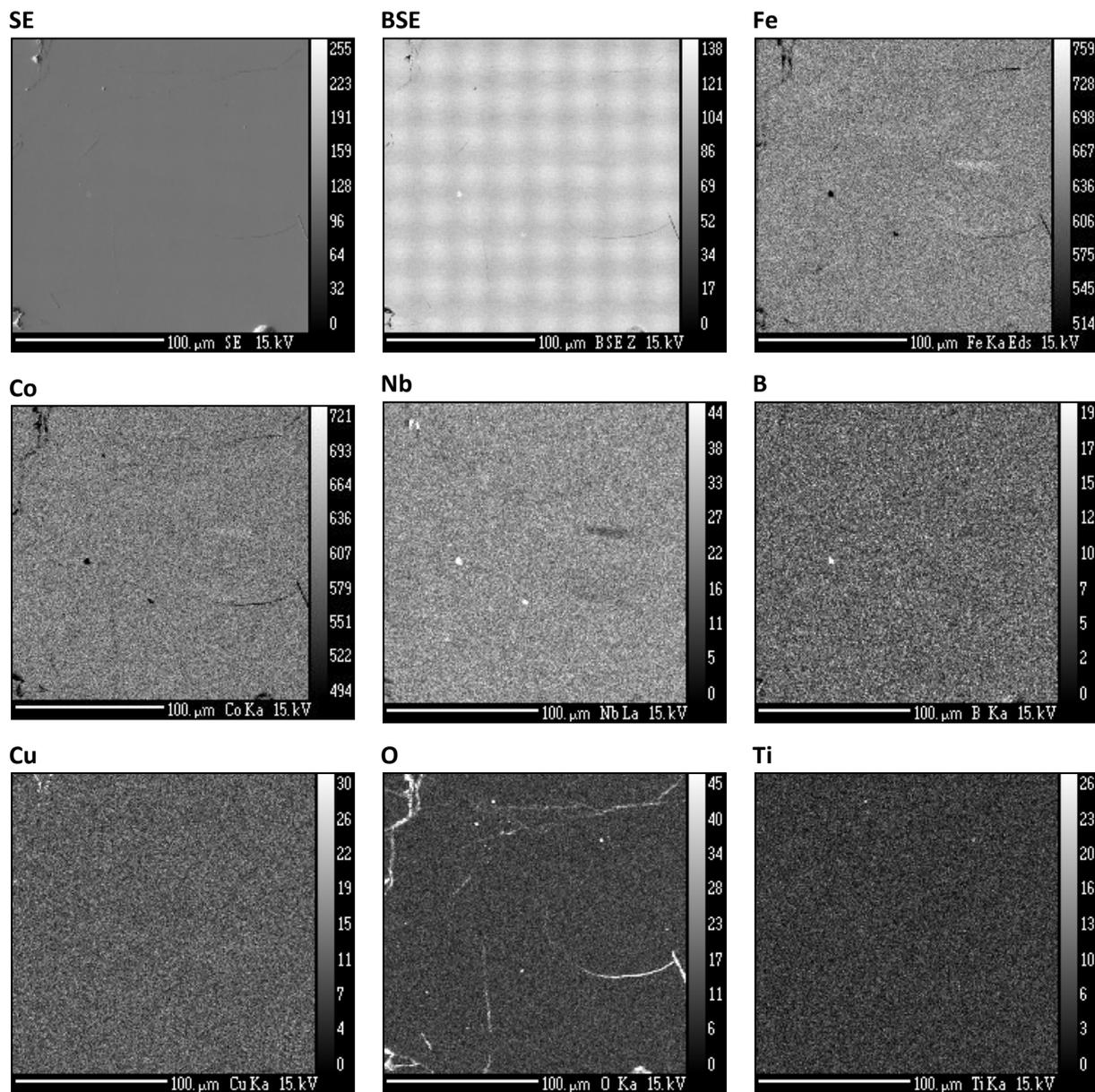


Figure A.IV. 25 - Images X au cœur de la construction pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 35 %.

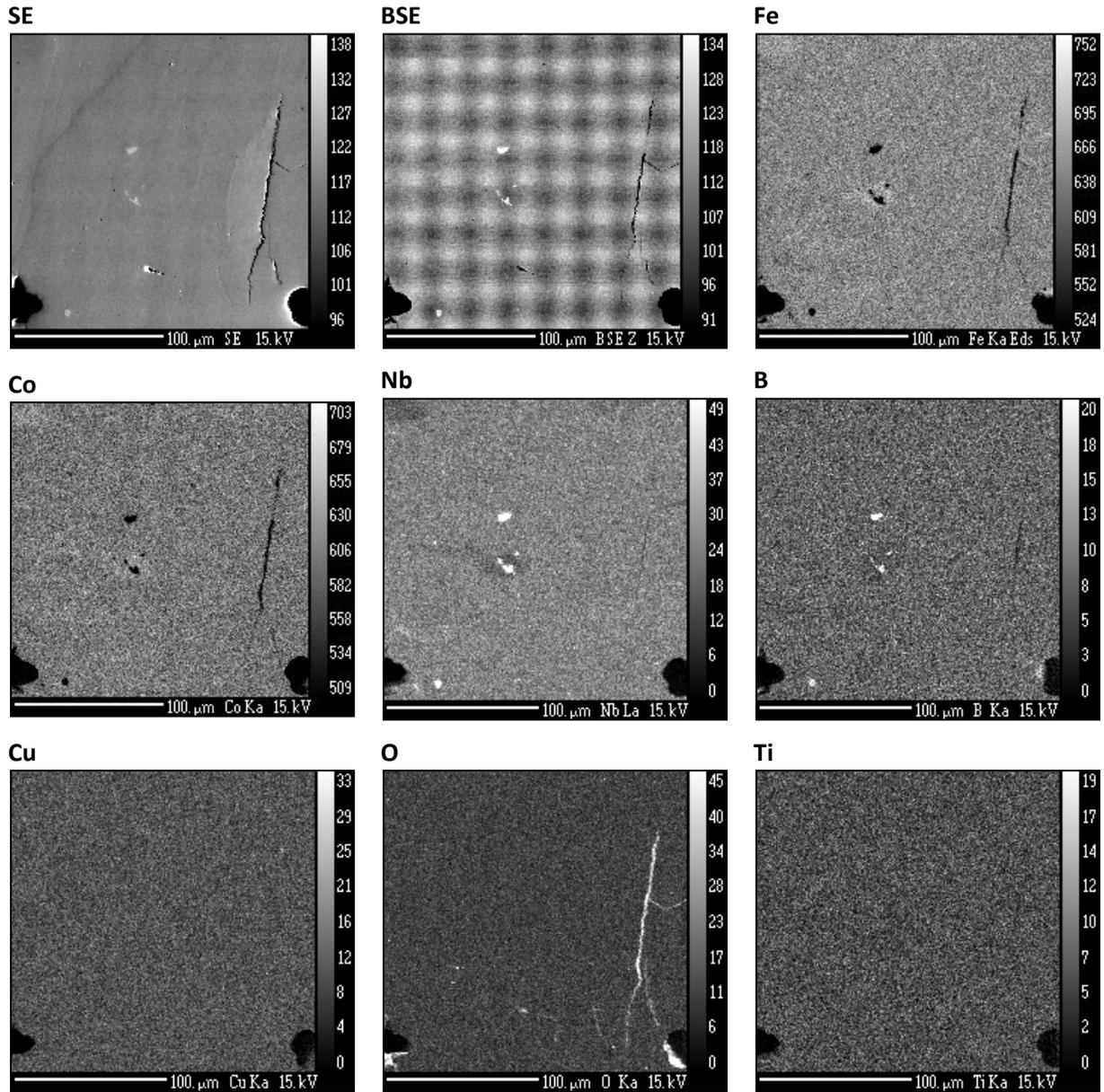


Figure A.IV. 26 - Images X à la surface haute de la construction pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 35 %.

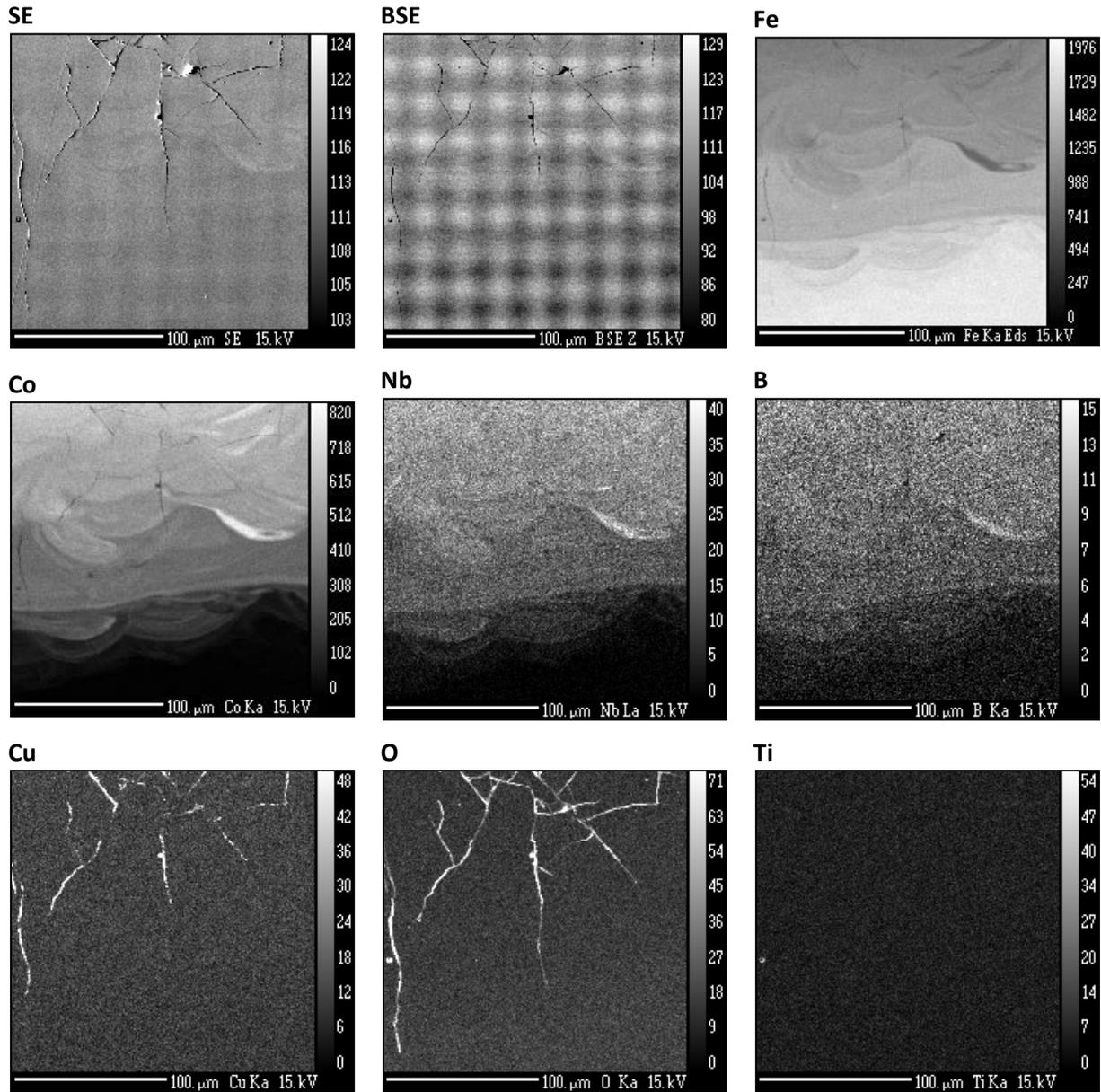


Figure A.IV. 27 - Images X à l'interface substrat/cylindre pour la paramétrie P 195 W, V 635 mm/s et τ , 35 %.

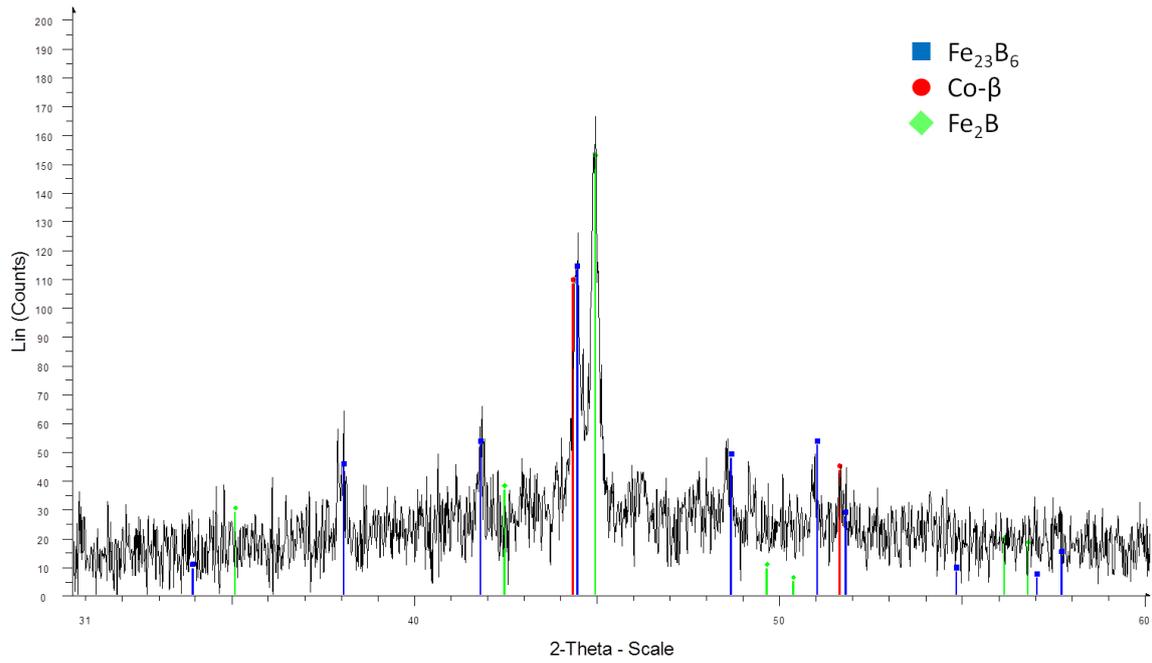


Figure A.IV. 28 - Courbe DRX pour l'identification de phases d'un échantillon de verre métallique fusionné par SLM (195 W, 718 mm/s et 35% de taux de recouvrement). Diffractogramme obtenu avec une anode en cuivre.

C. Diagrammes de phases

Les prochains paragraphes rassemblent les diagrammes de phases à l'équilibre d'éléments chimiques du verre à base de FeCo pouvant facilement se combiner.

1. Co-Nb

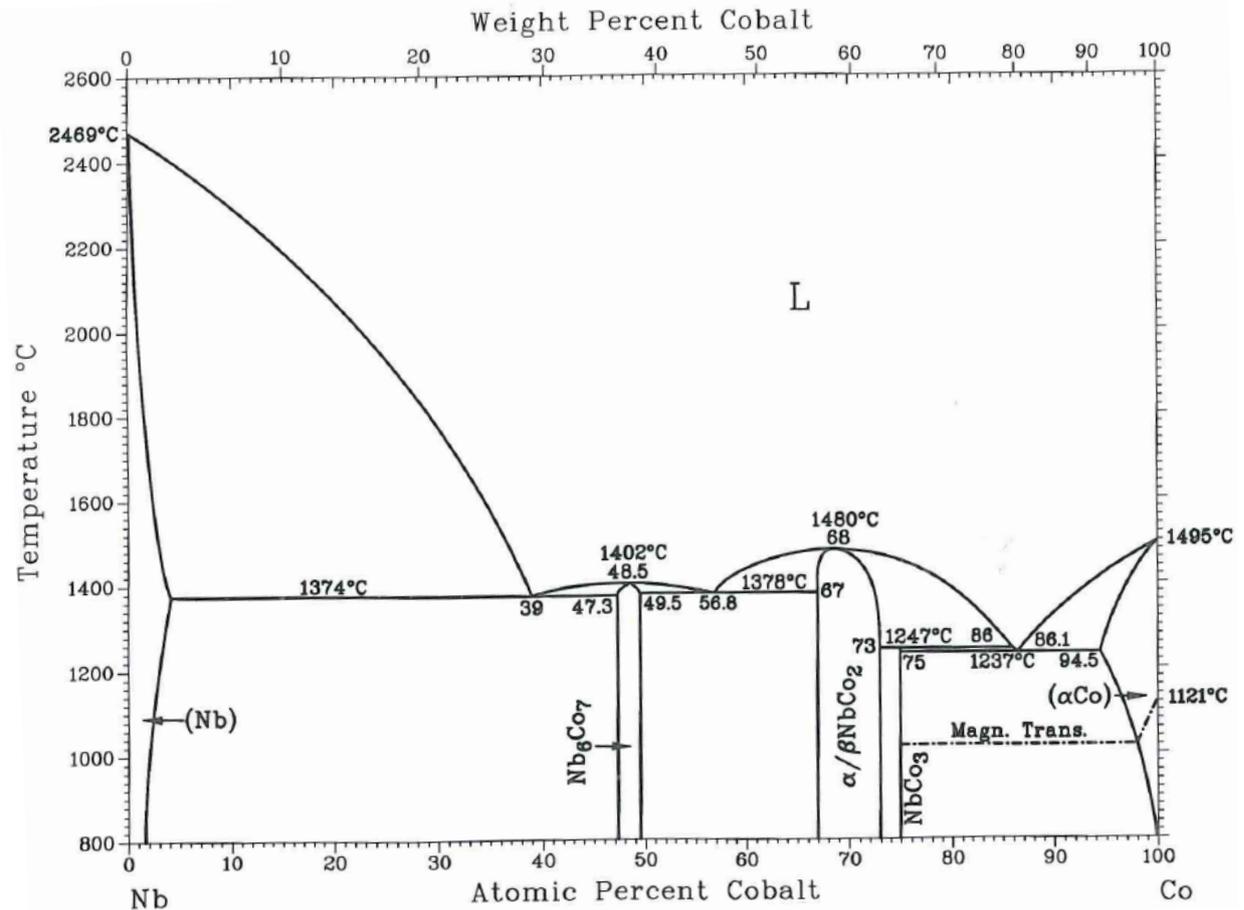


Figure A.IV. 29 - Diagramme de phases Co-Nb.

2. Fe-B

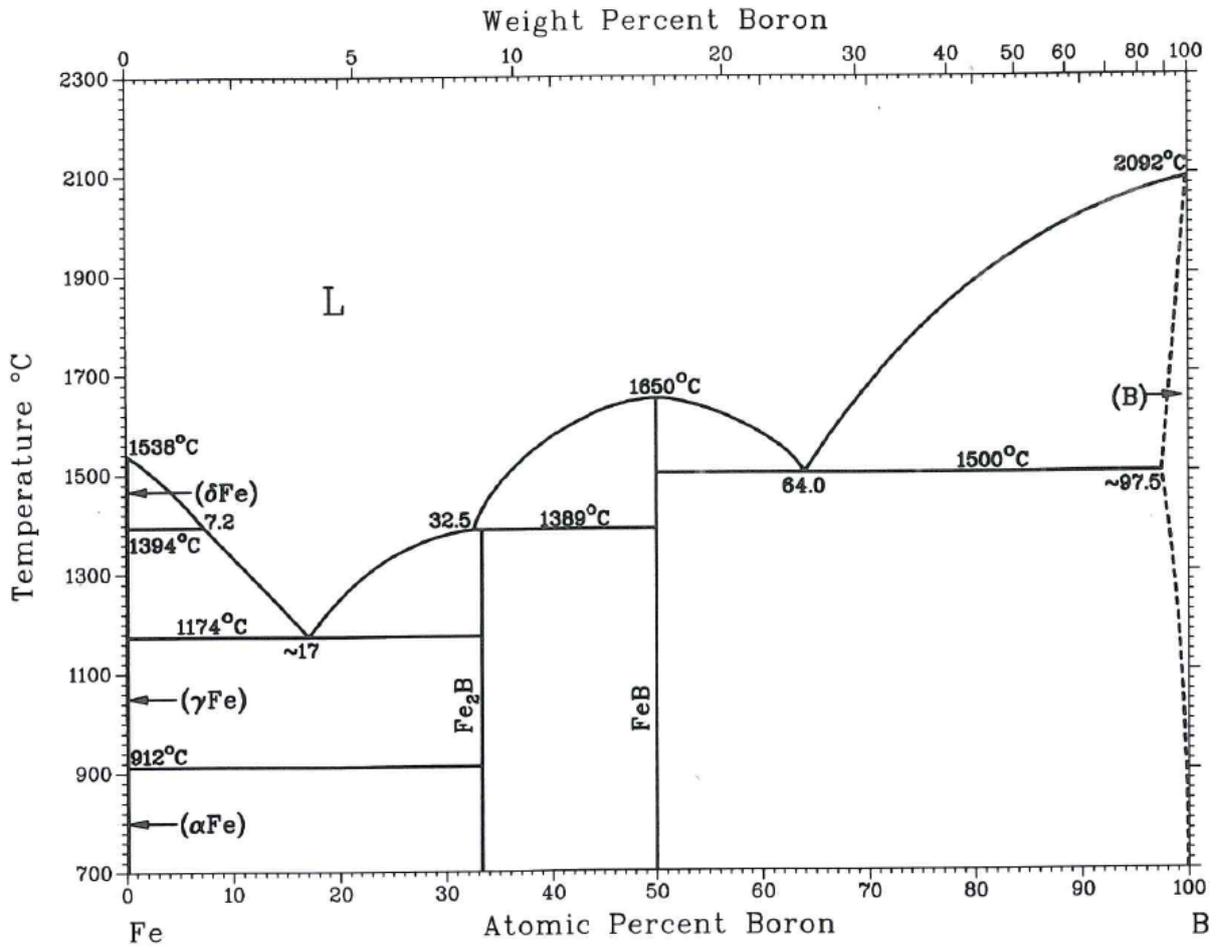


Figure A.IV. 30 - Diagramme de phases Fe-B.

3. Nb-O

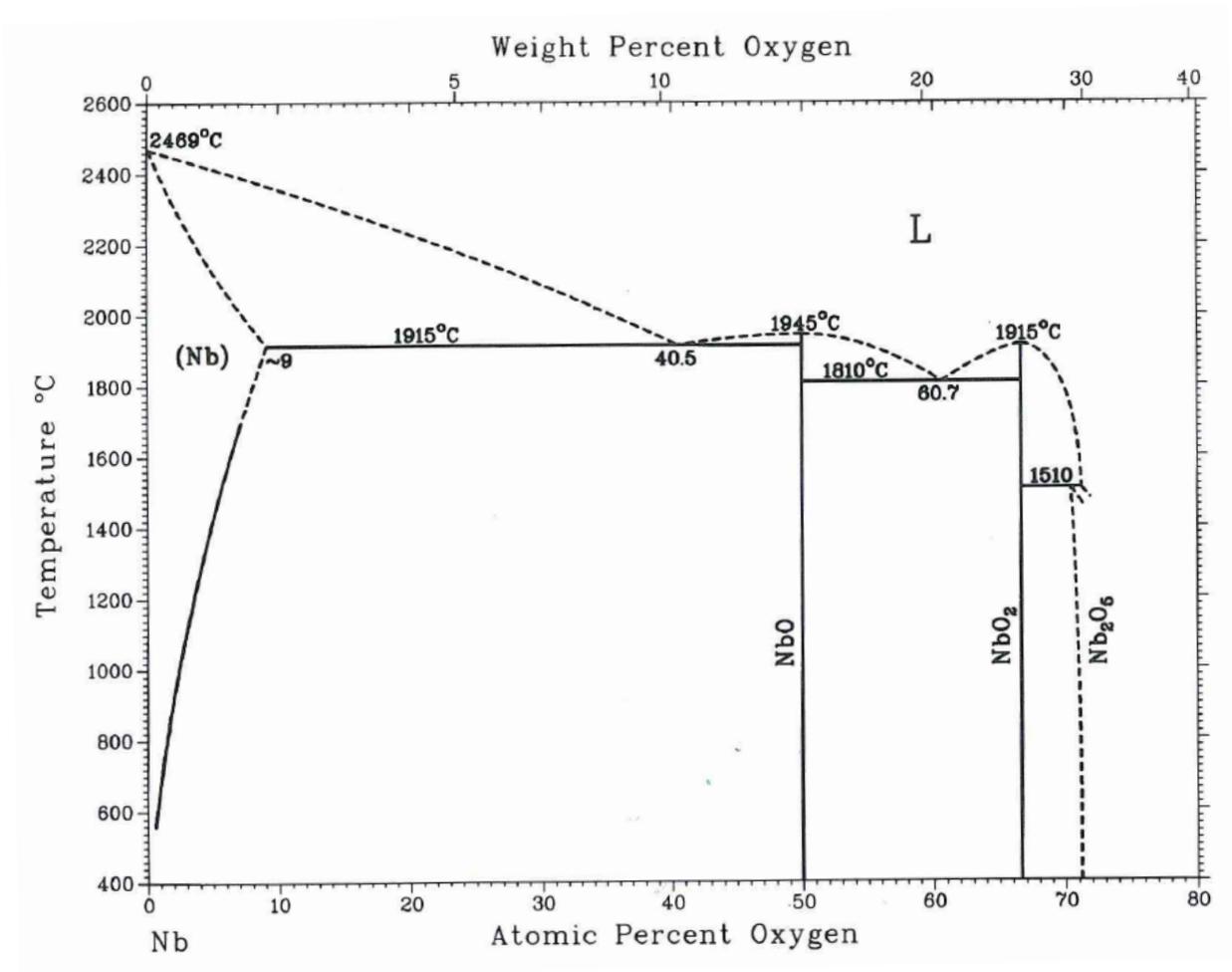


Figure A.IV. 31 - Diagramme de phases Nb-O.

4. Nb-B

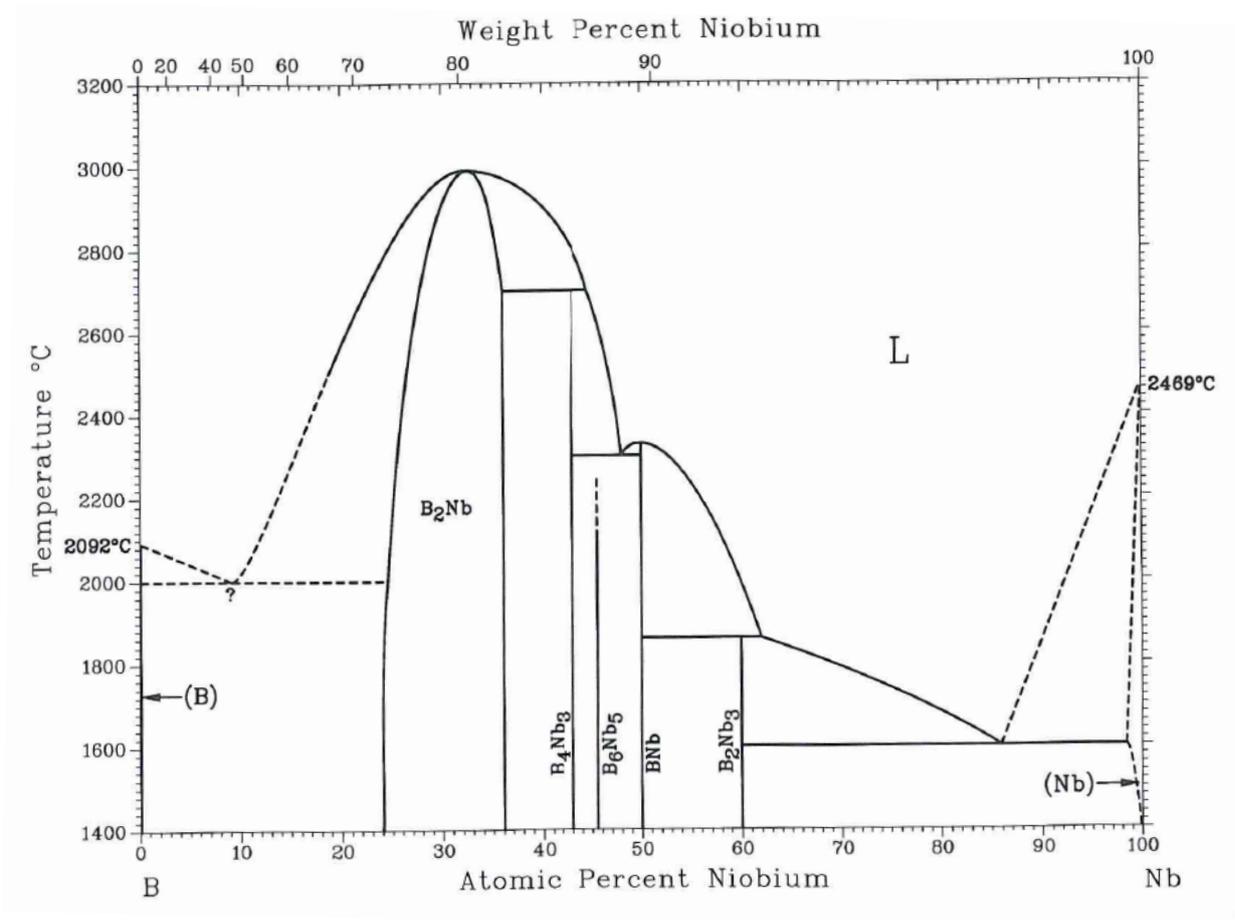


Figure A.IV. 32 - Diagramme de phases Nb-B.

5. Ti-B

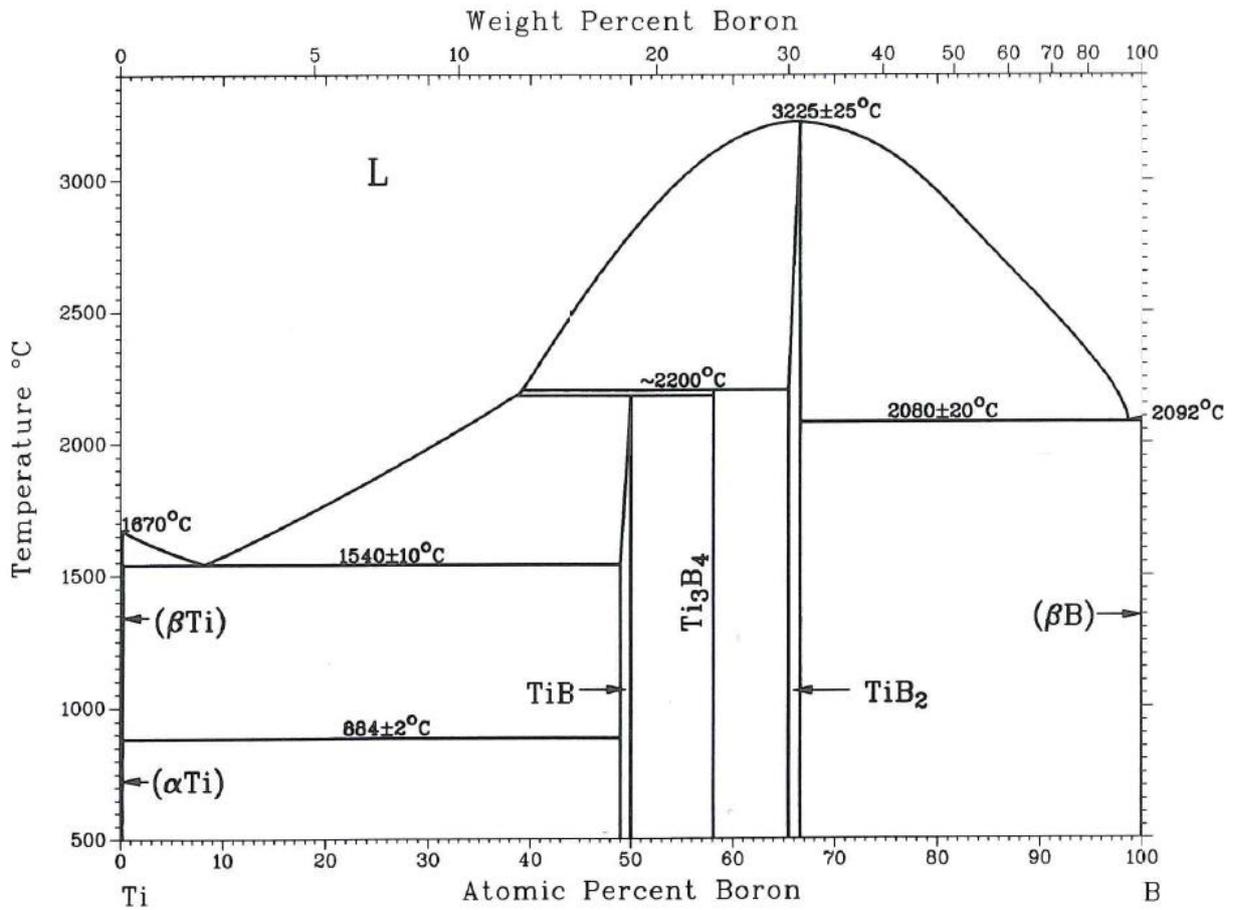


Figure A.IV. 33 - Diagramme de phases Ti-B.

6. B-Nb-Ti

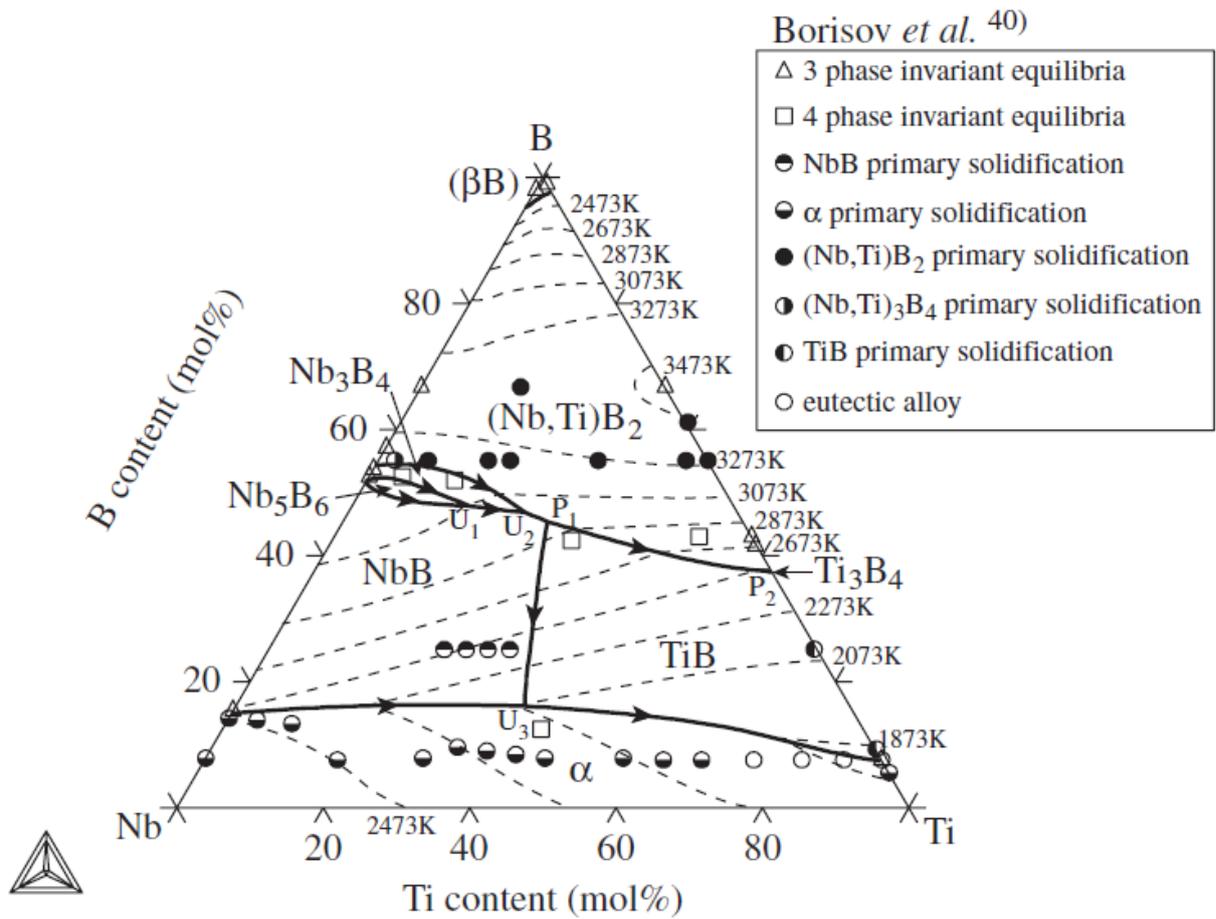


Figure A.IV. 34 - Surface du liquidus du diagramme ternaire B-Nb-Ti [17] : nappes de cristallisation primaire de (Nb, Ti)-α, TiB, NbB et (Nb, Ti)B₂.

Chapitre 5 Caractérisations du X40CrMoVN16-2 et démonstrateurs industriels

Résumé du chapitre

Ce dernier chapitre apporte les derniers éléments de réponse sur le développement de l'acier X40CrMoVN16-2 par SLM. Les études présentées ici permettent dans un premier temps de chiffrer et de définir le comportement thermique et mécanique de la matière sous différentes sollicitations. De nature fragile de par une haute dureté, les propriétés de traction et de fatigue sont juste suffisantes. Toutefois, les résistances en compression et en flexion, correspondant mieux aux sollicitations subies par les inserts des moules d'injection, indiquent d'excellents résultats. Aussi, ces essais de laboratoire étant partiellement représentatifs des conditions d'utilisation, deux cas d'études industriels sur la durée de vie des inserts sont également présentés en fin de chapitre. Bien qu'elles ne soient pas encore terminées, ces études sont très encourageantes quant aux résultats finaux qui devraient arriver d'ici quelques mois.

Sommaire

Chapitre 5 Caractérisations du X40CrMoVN16-2 et démonstrateurs industriels	289
I. Introduction.....	291
II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)	292
A. Mesures thermiques	292
B. Essais mécaniques	295
1. Traction.....	295
2. Compression.....	297
3. Flexion	299
4. Fatigue	300
5. Grippage	303
C. Synthèse	305
III. Cas d'études.....	306
A. Essai sur moule prototype.....	306
B. Essai sur moule de production	309
IV. Conclusions.....	310

V. Références	312
VI. Annexes	314
A. Système d'injection des flux d'argon dans la machine SLM M270 d'EOS.....	314
B. Essais mécaniques	315
1. Traction.....	315
2. Compression	317
3. Fatigue mécanique	318
4. Grippage	319
C. Essais comparatifs de tenue à la corrosion	319
D. Essais industriels.....	321

I. Introduction

Les chapitres précédents ont permis d'identifier et de développer par SLM, un acier permettant de répondre au mieux aux sollicitations subies par les inserts des moules d'injection plastique. Suite à l'étude paramétrique du **CHAPITRE 2**, nous sommes capables de produire des pièces 3D par SLM. L'optimisation du traitement thermique de cubes et l'étude de leur état métallurgique au **CHAPITRE 3**, apportent une première estimation des propriétés de ces cubes. Toutefois, les relevés de dureté qui ont été effectués ne suffisent pas à caractériser le comportement et les propriétés de la matière induites par SLM et les post-traitements thermiques associés.

Ce chapitre englobe donc l'ensemble des essais et cas d'études qui ont été menés sur le X40CrMoVN16-2 mis en forme par SLM et traité thermiquement. Pour rappel, les paramètres opératoires, sauf spécification, sont les suivants : 195 W, 800 mm/s, $\tau_r = 40\%$, largeur de bande $\omega_e = 10$ mm, stratégie d'empilement de couche en « X pivoté », $\Delta Z_{piston} = 40$ μm , $T_{plateau} = 40$ °C et atmosphère sous azote avec moins de 1,5 % d'oxygène. Dans l'ensemble, la plupart des pièces ont été construites sur un plateau de fabrication en X40CrMoVN16-2. Toutefois, en raison d'une rupture d'approvisionnement, certaines pièces ont été montées sur des plateaux en X40CrMo15 (X13T6). Ce changement n'est pas critique dans le sens où, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la variation de la composition chimique n'opère que sur quelques centaines de microns. Ici, dans le cadre de la production de pièces fonctionnelles nécessitant des opérations de finition, une surépaisseur de plus de 1 mm a été prévue sur chacune des faces. Cette disposition permet donc de s'affranchir des changements de la composition chimique du plateau de fabrication. Les pièces produites sont visibles en **FIGURE V. 1**.



Figure V. 1 - Photos des plateaux de fabrication des éprouvettes et inserts produits en X40CrMoVN16-2.

Après production, l'ensemble de ces pièces fonctionnelles ont été traitées thermiquement. Dans un premier temps, un détensionnement à 650 °C pendant 2h, sous un mélange d'azote et hydrogène, a été pratiqué sur les pièces avant leur séparation par découpe fil en électroérosion du plateau de

fabrication. Par la suite, elles subissent différentes opérations d'usinage jusqu'à l'étape de semi-finition avant d'effectuer le traitement thermique complet de trempe et revenu. Réalisé par la société Bodycote, ce traitement est quelque peu différent de celui développé au **CHAPITRE 3**. Il consiste en un maintien à 1050°C pendant 90 min (montée en 2 paliers à 600 et 850°C), suivi d'une trempe dans l'huile puis à -80°C. Les pièces subissent alors un traitement de revenu avec un unique maintien à 500°C pendant 1h. Toutefois, les relevés de dureté effectués sur des échantillons témoins indiquent des valeurs comparables à celles que nous avons obtenues au **CHAPITRE 3** (de l'ordre de 670 HV_{0,3}).

Ce chapitre regroupe les mesures de propriétés thermiques (conductivité et capacité thermique massique) et mécaniques (traction, compression, flexion fatigue et autres) de l'acier X40CrMoVN16-2 mis en forme par SLM. Deux cas d'études industriels sont aussi abordés : fabrication d'inserts pour moule prototype et pour moule de production.

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

Comme abordé au **CHAPITRE 1**, les inserts des moules d'injection plastique doivent répondre à un grand nombre de sollicitations de nature et d'intensité variables. Afin de prévoir le comportement en fonctionnement des inserts, l'accès à leurs propriétés thermiques et mécaniques deviennent incontournables. La caractérisation de la matière post-process et post-TThs a donc été réalisée dans ce sens.

A. Mesures thermiques

En termes de propriétés thermiques, deux grandeurs ont été contrôlées : la conductivité thermique et la capacité thermique massique de l'alliage. Pour ces mesures, les éprouvettes ont été produites différemment du reste des pièces et éprouvettes de ce chapitre. Seule la stratégie d'empilement des couches est différente : la rotation d'une couche à l'autre est ici de 90° au lieu d'un angle « premier ». Par rapport aux autres pièces, celles-ci contiennent alors un peu plus de porosité comme exposé au **CHAPITRE 2**.

Les mesures de ces deux grandeurs ont été soustraitées à la société THERMOCONCEPT basée à Merignac.

La conductivité thermique a donc été mesurée par la méthode *Hot Disk*, décrite par la norme ISO 22007-2 :2008. Cette méthode consiste à placer une sonde entre deux sections fines du matériau à contrôler (2 mm d'épaisseur), elles-mêmes prises en sandwich entre deux couches isolantes (**FIGURE V. 2**). La sonde, constituée d'une double spirale en Nickel sérigraphiée sur une feuille mince de Kapton, assure à la fois la chauffe des échantillons et la mesure de la conductivité thermique avec l'élévation de température enregistrée dans le sens radial.

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

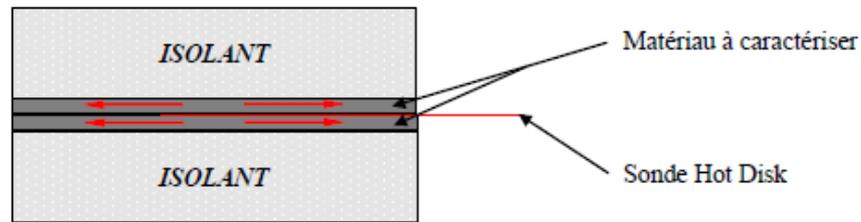


Figure V. 2 - Schéma du principe de fonctionnement de la mesure de conductivité thermique par la méthode Hot Disk [1].

Trois mesures sont effectuées pour chaque température envisagée (22°C, 100°C et 300°C). Les résultats sont illustrés en **FIGURE V. 3** et comparés aux données fournies par Aubert et Duval. Les mesures indiquent des différences inférieures à 3 W/m.K par rapport aux données de l'aciériste. Plusieurs causes sont susceptibles d'expliquer cet écart. En effet, nous ignorons l'état métallurgique des échantillons et la méthode employée par Aubert et Duval. Rappelons à ce stade que la microstructure de nos échantillons post-SLM et post-TThs est d'une part très texturée, et d'autre part relativement fine (petits grains allongés suivant z) et avec une précipitation importante de carbures. Or, la conductivité thermique dans les alliages cristallins métalliques étant principalement due à la libre circulation des électrons libres, cette microstructure peut sensiblement limiter et réduire la conductivité thermique [2], [3]. De plus, les échantillons qui ont servi aux mesures ont été prélevés dans le plan (x, y) du plateau de fabrication. La méthode *Hot Disk* consistant en une mesure de la propagation de la chaleur dans le sens radial de l'échantillon, il est possible que cette valeur soit différente pour un échantillon prélevé dans un plan (y, z) ou (z, x) où la croissance des grains est différente. Enfin, les pièces ayant été réalisées avec une stratégie d'empilement des couches à 0°/90°, elles renferment une porosité un peu plus importante dont l'effet diminue la valeur de la conductivité thermique mesurée. Cette évolution de la conductivité thermique avec la porosité a été montrée dans d'autres études [4], [5].

Néanmoins, cette propriété thermique, mesurée à $18,5 \pm 0,02$ W/m.K à 30°C, reste supérieure à celle d'autres aciers comme le Maraging 300, le 17-4PH (**FIGURE V. 3**) ou encore le M340 et 316L (tous deux à 15 W/m.K, **FIGURE I. 10**).

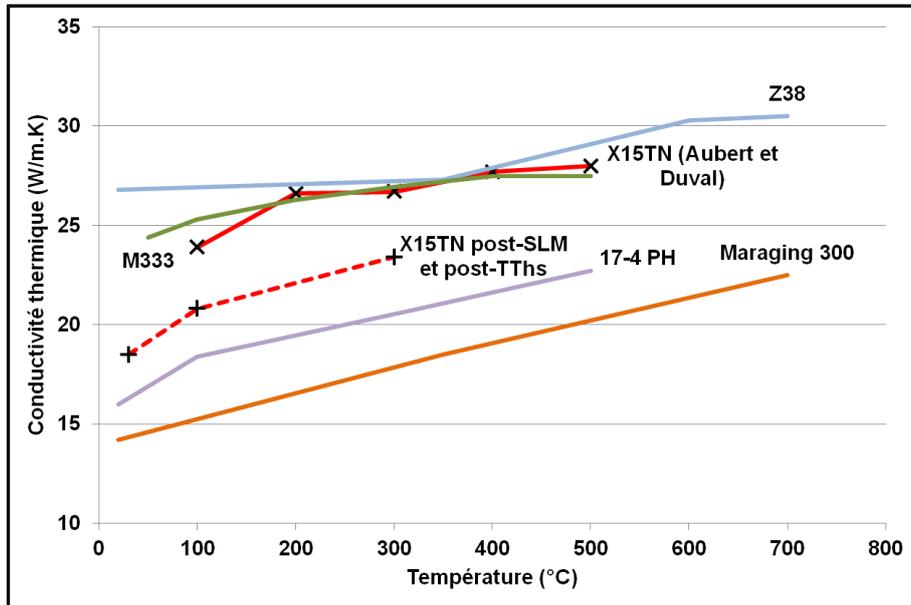


Figure V. 3 - Conductivité thermique mesurée post-SLM et post-TThs puis comparée à d'autres aciers.

La capacité thermique massique, quant à elle, est mesurée par calorimétrie différentielle (DSC) de 30°C à 300°C sous un balayage d'argon (vitesse de chauffe 20K/min). Les résultats sont illustrés ci-dessous en **FIGURE V. 4** et sont comparés à ceux du Fer pur.

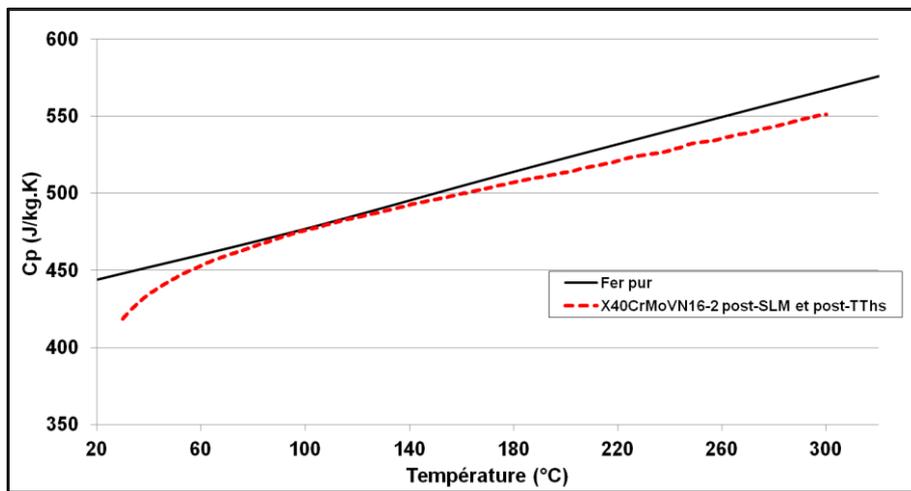


Figure V. 4 - Capacité thermique massique mesurée de l'acier X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-TThs puis comparée au Fer pur.

B. Essais mécaniques

Concernant les sollicitations mécaniques supportées par les inserts de moules, il en existe plusieurs (traction, compression, flexion, fatigue, grippage, abrasion, ...) qui sont bien souvent couplées. Bien que les inserts en contact avec la matière plastique atteignent des températures de l'ordre de 100 °C à 300 °C, les essais de caractérisation mécanique ont été effectués à température ambiante.

La dureté du matériau donne un bon aperçu de son comportement à l'abrasion. Comme elle a été largement contrôlée pendant le développement des traitements thermiques, elle ne sera pas reprise ici. Pour les autres propriétés, des essais supplémentaires sont nécessaires. Lorsque cela a été possible, les éprouvettes ont été repérées par rapport à leur position sur le plateau de fabrication afin de regarder s'il existe une quelconque corrélation entre les propriétés et la position des éprouvettes (cf. **FIGURE A.V. 2** en **ANNEXE VI.B**).

La totalité des essais mécaniques a été prise en charge par le CETIM, partenaire du projet FUI MOULINNOV. A noter que les échantillons, ici, suivent la gamme de préparation décrite au début de ce chapitre.

1. Traction

Les essais de traction ont été conduits selon la norme ASTM E8 : 2015 méthode C. Le détail des dispositifs et paramètres d'essais ainsi que le schéma des éprouvettes sont disponibles en **ANNEXE VI.B**. A noter que la déformation des pièces est contrôlée par un extensomètre avec une longueur de jauge L_0 de 24 mm. Pour les essais, six échantillons ont été produits : 3 en construction horizontale (T1, T2 et T3), et 3 en construction verticale (T4, T5 et T6).

Les résultats, disponibles en **FIGURE V. 5**, révèlent clairement une anisotropie de la résistance en traction des éprouvettes. Phénomène bien connu pour ce procédé de fabrication additive [6], [7], [8], [9], [10], les éprouvettes sollicitées dans le sens de la construction (axe z) présentent une résistance bien plus faible que celles qui sont sollicitées suivant un axe coplanaire au plateau de fabrication (ici l'axe x).

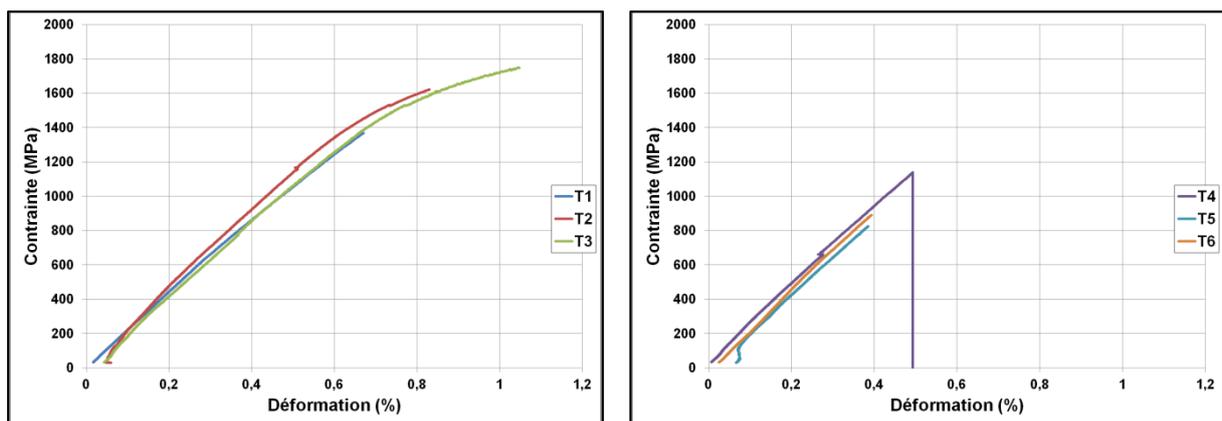


Figure V. 5 - Courbes contrainte/déformation des essais de traction (sollicitations suivant l'axe x du plateau de fabrication à gauche et suivant l'axe z à droite).

Ces éprouvettes T4, T5 et T6 affichent une rupture fragile, sans plasticité apparente alors que les éprouvettes T1, T2 et T3, présentent un peu de déformation plastique. Soulignons que la fragilité de l'alliage est en partie liée à sa haute dureté induite par le traitement thermique. Les observations au MEB, réalisées sur les faciès de rupture de chaque éprouvette, ont permis de remonter à l'origine de cette fissuration. Ces fractographies, dont un exemple est fourni à la **FIGURE V. 6**, révèlent que

l'initiation de chaque rupture s'effectue à partir d'un défaut probablement dû à un manque de fusion.

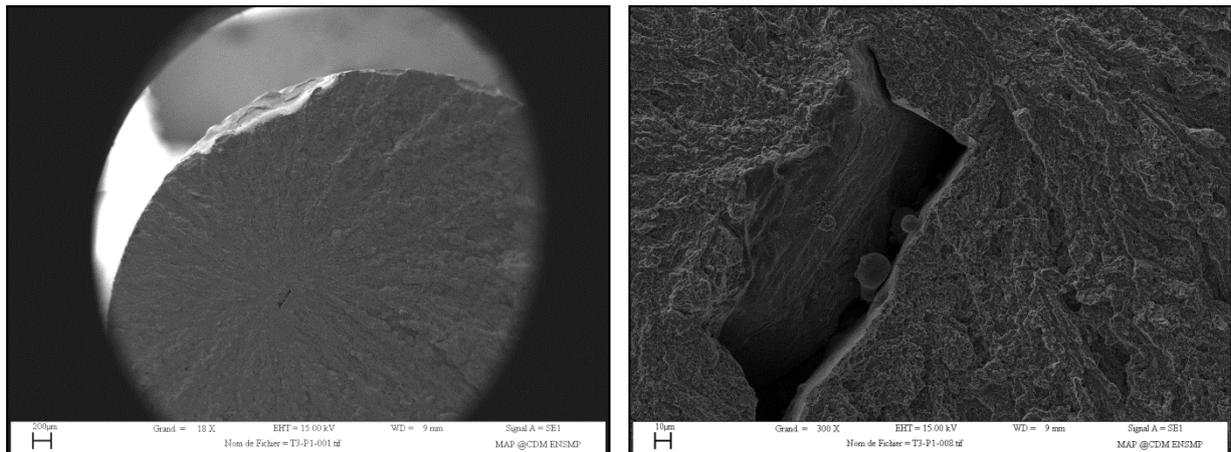


Figure V. 6 - Images MEB d'un faciès de rupture de l'éprouvette de traction T3.

La présence de ces défauts, conduit toutefois à un abattement des propriétés mécaniques différent selon que le sens de sollicitation est parallèle ou perpendiculaire à l'axe de construction. En effet, les résultats regroupés en **TABLE V. 1**, indiquent une valeur de 1580 ± 193 MPa pour les éprouvettes sollicitées suivant l'axe (x) et 950 ± 166 MPa pour les éprouvettes sollicitées suivant l'axe (z). Il se pourrait alors que les défauts soient d'une taille plus importante ou d'une forme moins tolérante selon une direction plutôt qu'une autre. De plus, on constate que pour les éprouvettes T1 à T3, leur résistance mécanique augmente avec le rapprochement de l'échantillon du centre du plateau de fabrication. Cette évolution peut s'expliquer par le système de gestion des fumées et condensats de la machine. En effet, chaque machine de fabrication par fusion laser sur lit de poudre possède son propre dispositif. Il se trouve que, sur la machine d'EOS M270 qui a été utilisée pour ces travaux, le lit de poudre est balayé par un flux d'argon injecté au-dessus du plateau de fabrication suivant l'axe (z). Les fumées et condensats sont donc repoussés vers les bords du plateau de fabrication où ils sont le plus susceptibles de se redéposer et être à l'origine des défauts de fusion, cf. en annexe à la **FIGURE A.V. 1**. Ce phénomène, bien connu en SLM [11], [12], conduit à de telles évolutions de propriétés mécaniques qui seront également rencontrées pour d'autres types de sollicitation.

Enfin, quelques données de comparaison pour d'autres nuances d'acier mises en forme par SLM sont synthétisées en **TABLE V. 2**.

Toutefois, bien que les valeurs soient bien en-dessous de celles définies par le cahier des charges (résistance mécanique à rupture minimale de 1900 MPa), les inserts des moules d'injection plastique sont rarement sollicités en traction pure. Ces essais ont été conduits pour le dimensionnement en fatigue des inserts abordé plus loin. Bien souvent, ce sont les essais de compression qui s'approchent le plus des sollicitations subies par les moules d'injection plastique en conditions d'utilisation industrielle.

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

Table V. 1 - Valeurs des résistances mécaniques à rupture ($\sigma_{f_{traction}}$) des éprouvettes de traction.

Orientation	Construction dans le plan (x, y)			Construction suivant l'axe (z)		
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
N° d'éprouvette						
Résistance mécanique à rupture $\sigma_{f_{traction}}$ (MPa)	1370	1620	1750	1140	825	890
Module d'élasticité en traction (GPa)	207	236	216	229	226	239
Rupture à plans multiples	X	X	X		X	
Rupture dans le congé de raccordement						X

Table V. 2 - Résistances mécaniques à rupture en traction de quelques nuances d'acier produites par SLM.

Nuance	Résistances mécaniques		TThs	Ref
	Construction horizontale (x, y)	Construction verticale (z)		
X40CrMoVN16-2 produit coulé (Aubert et Duval)	UTS = 2350 MPa		T_{aust} 1075°C, trempe et 2x revenu à 500°C	[13]
15-5PH	UTS = 1450 MPa	UTS = 1467 MPa	Traitement à 482°C	[14]
304	UTS \approx 700 MPa	UTS < 600 MPa	Brut de fabrication	[9]
316L	$\sigma_{f_{traction}} = 690$ MPa	$\sigma_{f_{traction}} = 590$ MPa	Brut de fabrication	[6]
Maraging 300	$\sigma_{f_{traction}} = 2217$ MPa (orientation non précisée) Dureté 58 HRC (663 HV)		480°C, 5h	[15]

UTS : ultimate tensile strength

2. Compression

Tout comme les essais de traction, 6 éprouvettes cylindriques, de diamètre $\phi = 5$ mm et de hauteur $h = 10$ mm, ont été prélevées pour les essais de compression selon deux axes : 3 suivant l'axe (x) du plateau de fabrication (C1, C2 et C3), et 3 suivant l'axe de fabrication (z) (C4, C5 et C6). Le détail des dispositifs et paramètres d'essais est disponible en ANNEXE VI.B.

Toutefois, ici les essais ne sont pas allés jusqu'à la rupture des éprouvettes. En effet, de par leur rapport d'élanement ($h/\phi = 2$), les cylindres ont commencé à flamber à partir d'une certaine charge. Les essais de compression ne sont donc capables que de fournir la limite d'élasticité à 0,2% de déformation permanente et non la résistance à rupture puisqu'ils ont été arrêtés à 10% de déformation (FIGURE V. 7).

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

Table V. 4 - Résistances mécaniques en compression de quelques nuances d'acier produites par SLM.

Nuance	Résistances mécaniques		TThs	Ref
	Construction horizontale (x, y)	Construction verticale (z)		
17-4PH	$\sigma_{e_{0,2}compression} \approx 650$ MPa $\sigma_{f_{compression}} \approx 1050$ MPa	$\sigma_{e_{0,2}compression} \approx 650$ MPa $\sigma_{f_{compression}} \approx 930$ MPa	Brut de fabrication	[16]
17-4PH	$\sigma_{e_{0,2}compression} \approx 900$ MPa $\sigma_{f_{compression}} \approx 1250$ MPa	$\sigma_{e_{0,2}compression} \approx 720$ MPa $\sigma_{f_{compression}} \approx 950$ MPa	T _{aust} 1083°C, 30min 482°C, 1h	[16]
316L (porosité ≈17%)	$\sigma_{e_{0,2}compression} \approx 200$ MPa $\sigma_{f_{compression}} \approx 600$ MPa	-	Brut de fabrication	[17]

3. Flexion

Les essais de flexion 3 points ont quant à eux été réalisés suivant la norme NF EN ISO 3327. Les éprouvettes se présentent sous la forme de poutres de 35 mm de long avec une section carrée de 5 mm de coté. Cinq échantillons ont été prélevés suivant l'axe (x) du plateau de fabrication. Toutefois, *a contrario* des essais précédents, aucune éprouvette de flexion n'a été produite suivant l'axe z de construction.

Les résultats représentés en **FIGURE V. 8**, montrent des évolutions similaires aux essais de traction. En effet, il semble que l'éloignement de la position des éprouvettes par rapport au centre du plateau de fabrication fasse diminuer leur résistance à rupture. Alors que $\sigma_{f_{flexion}}$ atteint 3000 MPa au minimum pour les éprouvettes les plus proches du centre, la résistance à rupture chute à 1600 et 2700 MPa pour les plus éloignées. Malgré tout, les valeurs obtenues sont acceptables pour l'application visée.

L'investigation des faciès de rupture à l'aide d'un MEB a permis de remonter à l'origine de ces fractures. Encore une fois, les ruptures se trouvent être systématiquement initiées à partir de défauts de fusion. Toutefois, contrairement à la traction, la rupture survient sur un défaut proche de la surface libre de la face en traction, là où les contraintes sont maximales, cf. **FIGURE V. 9**.

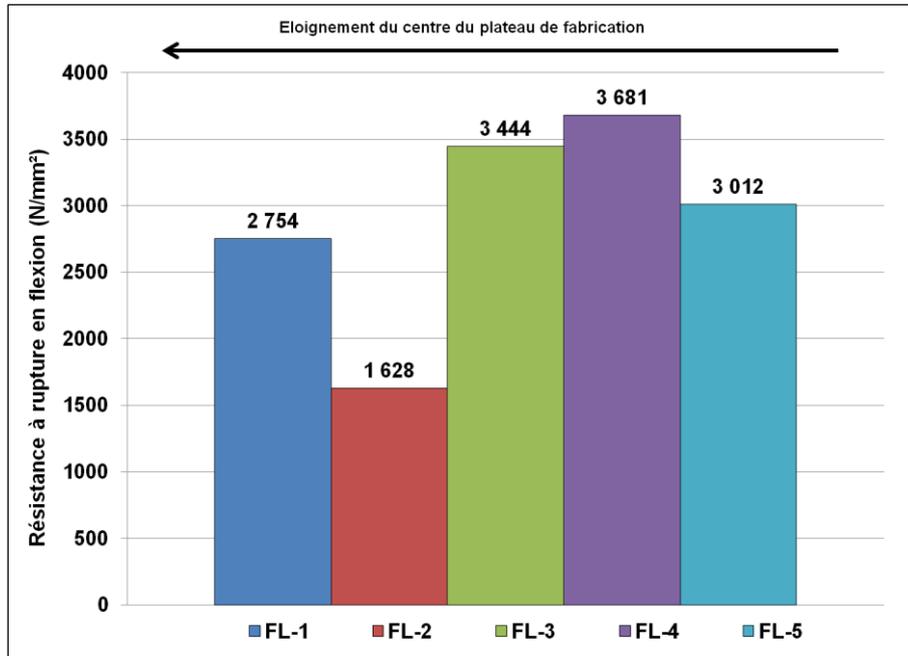


Figure V. 8 - Résistances à rupture des éprouvettes de flexion.

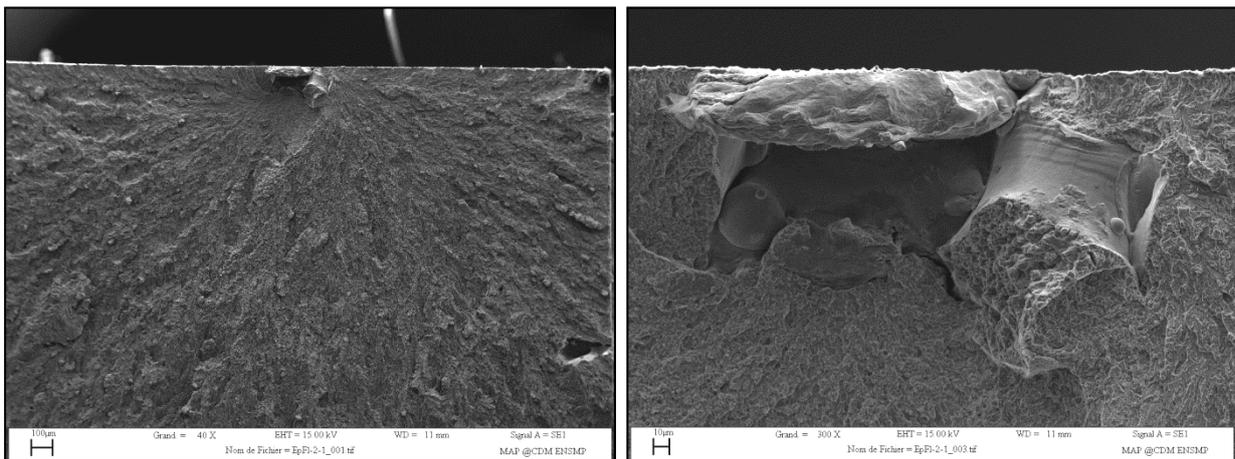


Figure V. 9 - Images MEB des faciès de rupture d'une éprouvette de flexion (FL2).

4. Fatigue

Comme il a été rappelé régulièrement lors des chapitres précédents, ce sont les phénomènes de fatigue qui sont responsables de la rupture des inserts. Les moules sont donc dimensionnés suivant cette propriété.

Afin de se rapprocher des sollicitations endurées par les inserts en conditions d'utilisation industrielle, les essais de fatigue de type traction/compression ont été menés avec une fréquence de 25 Hz et $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = -1$. Les éprouvettes cylindriques sont usinées suivant le schéma de la **FIGURE A.V. 4** (disponible en **ANNEXE VI.B**).

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

Afin d'obtenir rapidement la limite d'endurance en fatigue, et ainsi gagner du temps, les essais ont été menés en deux étapes : essais Locati et essais StairCase (ou en Escalier).

L'essai Locati [18] consiste à utiliser une unique éprouvette pour estimer grossièrement la limite d'endurance. Le principe est de faire subir à cette éprouvette un chargement σ_{nom} pendant N_{ref} cycles. Si à la fin de l'essai l'éprouvette ne s'est pas rompue, une nouvelle série est lancée avec la même éprouvette et avec un incrément de charge de ΔF ou $\Delta\sigma$ (de valeur égale à $10\%.F_{nom}$) pendant N_{ref} cycles. L'essai est ainsi répété jusqu'à la rupture de l'échantillon. De par la théorie du cumul d'endommagement de Miner [19], l'utilisation de la courbe de Wöhler représentée par le modèle de Basquin [20] permet alors d'approcher grossièrement la limite d'endurance en fatigue.

La méthode StairCase, initiée en 1948 [21] et décrite dans de nombreuses normes (Japon, Angleterre et France), permet de définir cette limite d'endurance en se basant sur des lois de probabilité. Le principe consiste à solliciter une première éprouvette à un niveau de charge initiale F_0 . Un nombre maximal de cycles N_{max} est ensuite défini au-delà duquel il sera considéré que l'éprouvette ne se rompra pas. Si l'échantillon atteint ce nombre maximal de cycles N_{max} , une nouvelle éprouvette est testée à une charge $F_0+\Delta F$, dont l'incrément n'est pas nécessairement le même que pour l'essai Locati. Le processus est ainsi répété jusqu'à ce qu'une rupture soit constatée à un nombre de cycles $N_i < N_{max}$. L'éprouvette suivante $i+1$ est alors sollicitée à une charge $F_{i+1} = F_i - \Delta F$. En considérant le nombre de rupture ou de non rupture à chaque niveau de chargement, la limite d'endurance en fatigue et son écart type sont alors estimés.

Ces deux méthodes ne sont ici présentées que brièvement étant donné que plusieurs travaux en font la description [22], [23].

L'essai Locati a été effectué sur l'éprouvette FA-05. Le premier chargement de 15 kN, soit une contrainte de 420 MPa au niveau de la section la plus faible, a permis d'atteindre le nombre de cycles de référence de 2.10^5 cycles. Le chargement suivant à 16,5 kN, soit 460 MPa, a entraîné la rupture de l'éprouvette au bout de $6,6.10^3$ cycles. L'application de la théorie du cumul d'endommagement avec le modèle de Basquin permet d'aboutir aux résultats visibles en **FIGURE V. 10**. Le niveau de chargement initial pour le protocole StairCase est alors défini à 11 kN (F_0), soit 307 MPa, avec un pas ΔF de 1,1 kN, correspondant à un $\Delta\sigma$ de 30,7 MPa.

Pour cette étape, 11 éprouvettes ont été testées avec un nombre maximal de cycles N_{max} égal à 5.10^6 cycles. Les résultats, illustrés en **FIGURE V. 11** et dont une partie du dépouillement est disponible en **ANNEXE VI.B**, permettent d'accéder à une estimation de la limite d'endurance $\sigma_D = 338 \pm 39 \text{ MPa}$. Quelques données comparatives sont données à la **TABLE V. 5** pour d'autres nuances d'acier.

L'observation des faciès de rupture, dont un exemple est fourni en **FIGURE V. 12**, conduit aux mêmes remarques que précédemment : un défaut de fusion est systématiquement responsable de cette rupture et sa position sur le faciès est proche du bord libre de l'éprouvette comme pour les essais de flexion.

Table V. 5 - Limite d'endurance de quelques nuances d'acier produites par SLM.

Nuance	Limite d'endurance		TThs	Référence
	Construction horizontale (x, y)	Construction verticale (z)		
X40CrMoVN16-2 (Aubert et Duval)	$\sigma_D = 954$ MPa (flexion rotative)		$T_{aust} 1075^\circ\text{C}$, trempe et 2x revenu à 500°C	[13]
316L	-	$\sigma_D \approx 269$ MPa	non précisé	[24]
15-5PH	-	$\sigma_D \approx 849$ MPa	482°C , 1h	[24]

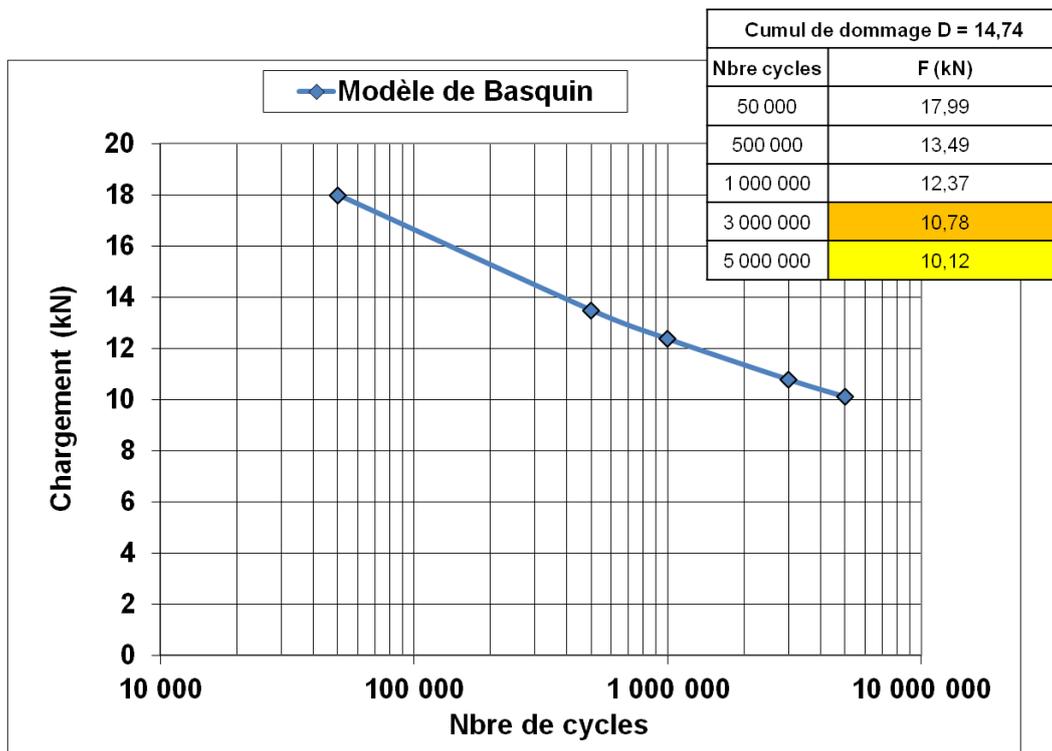


Figure V. 10 - Résistances en fatigue : méthode Locati (CETIM).

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

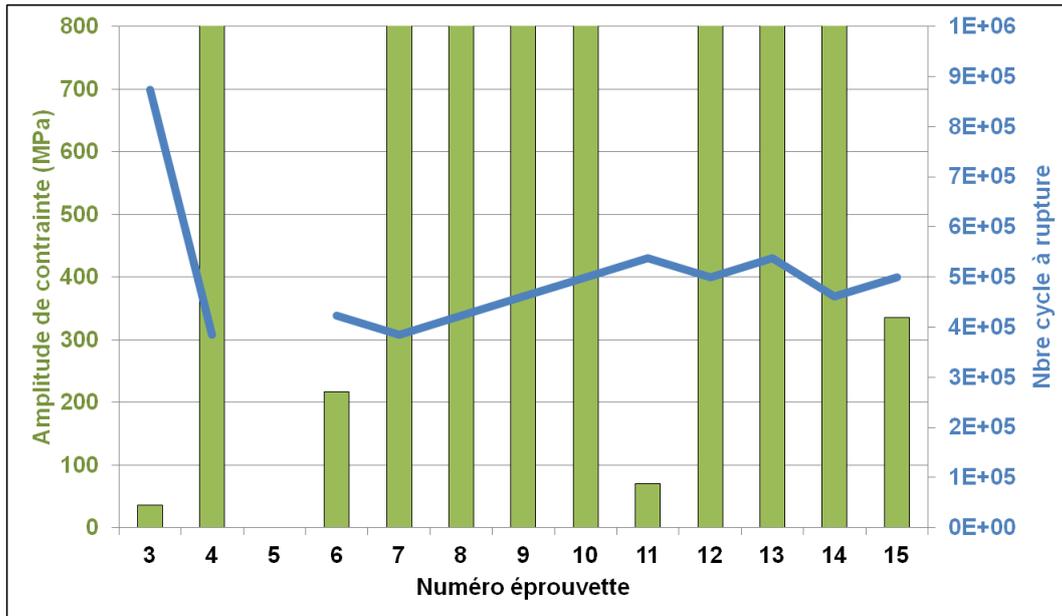


Figure V. 11 - Résistances en fatigue : protocole StairCase (CETIM).

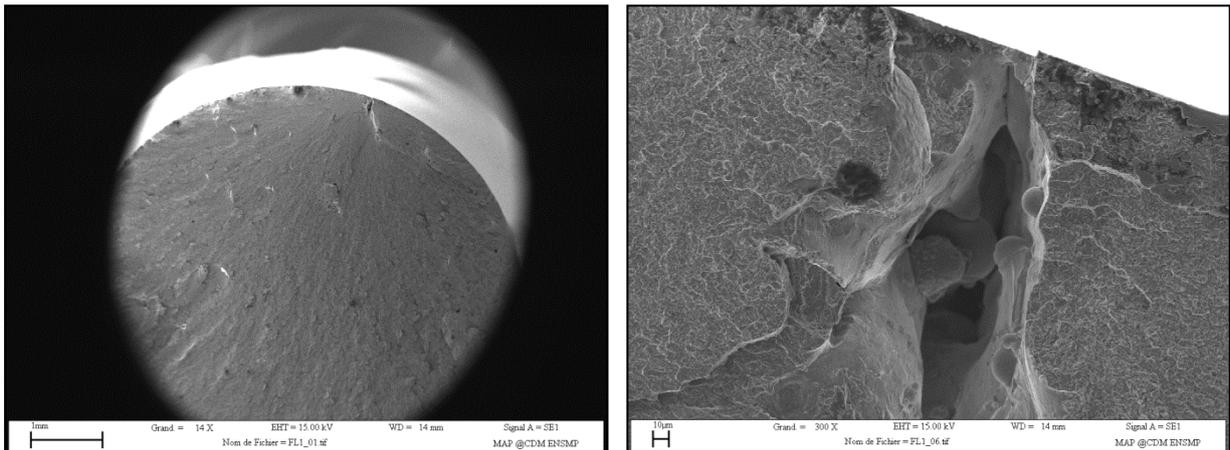


Figure V. 12 - Clichés MEB d'un faciès de rupture de l'éprouvette FA-01 issue des essais de résistance en fatigue en traction/compression.

5. Grippage

Enfin, les phénomènes de grippage peuvent être également rencontrés lors de la fermeture et de l'ouverture des moules d'injection plastique. Cependant, cette propriété est difficile à caractériser fidèlement en laboratoire étant donné qu'elle dépend d'une multitude de facteurs comme l'état de surface, la température, l'environnement, le couple de matériaux en contact, la pression de contact et bien d'autres facteurs.

Dans ces travaux, le grippage est caractérisé selon la norme ASTM G98-02. Elle consiste à effectuer une rotation de 1 tour, à la vitesse de 10 tr/min, à un pion en contact avec une plaque à pression constante, la plaque et le pion étant usinés dans les matériaux dont on cherche à déterminer le comportement au grippage. Ici les deux pièces en frottement sont en X40CrMoVN16-2 avec le pion

produit par SLM et la plaque issue de la coulée « classique ». Un traitement thermique identique a été appliqué aux deux pièces. Six pressions de contact différentes ($\sigma_{contact}$) ont été appliquées (22, 33, 44, 88, 175 et 350 MPa), *i.e.* force de contact ($F_{contact}$).

Pendant la rotation, le couple (C) est enregistré (**FIGURE V. 15**) et un coefficient de frottement (μ) se déduit par la relation **EQ V. 1** :

$$\mu \equiv \frac{C_{max}}{F_{contact} \cdot R} \quad \text{Eq V. 1}$$

avec R le rayon du pion. Un contrôle visuel de l'état des surfaces en contact définit alors si les pièces ont grippé ou non. Les résultats disponibles en **FIGURE V. 13** et **FIGURE V. 14**, indiquent que les deux premières pressions égales à 22 et 33 MPa n'induisent pas de dégradation des surfaces. Il s'ensuit que les phénomènes de grippage ne sont pas présents. En revanche, pour les pressions supérieures (44, 88, 175 et 350 MPa), l'altération des surfaces est visible et augmente avec l'effort appliqué. On relie d'ailleurs ces observations avec l'évolution des couples maxi (C_{max}) enregistrés et des coefficients de frottement (μ) qui en découlent (**FIGURE V. 13**).

Ainsi, la norme définit la pression limite de grippage à 38,5 MPa par simple interpolation linéaire entre les deux pressions limites de grippage/non-grippage. Lorsque l'on compare cette valeur aux données rassemblées par le CETIM en **TABLE V. 6**, on constate que la pression limite de grippage du X40CrMoVN16-2 avec lui-même est 2 à 3 fois supérieure à celle des plus mauvais couples de matériaux en contact. Toutefois, d'autres couples présentent des pressions limites bien plus élevées, suggérant un meilleur comportement de ces matériaux. Cela signifie qu'une attention particulière doit être portée au moment de la conception des outils pour en limiter les efforts.

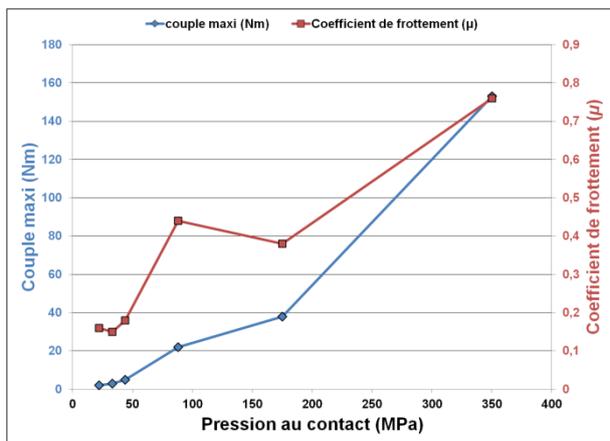


Figure V. 13 - Essais de grippage : couple maxi et coefficient de frottement en fonction de la pression de contact.

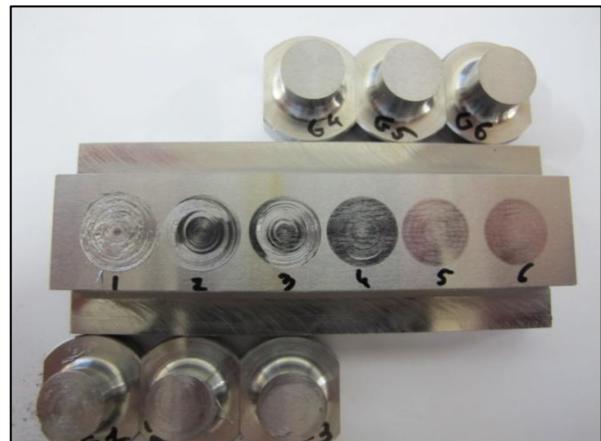


Figure V. 14 - Photographie des pions et de la plaque après essais de grippage.

II. Caractérisations thermiques et mécaniques du X40CrMoVN16-2 post-SLM et post-Traitement Thermiques (TThs)

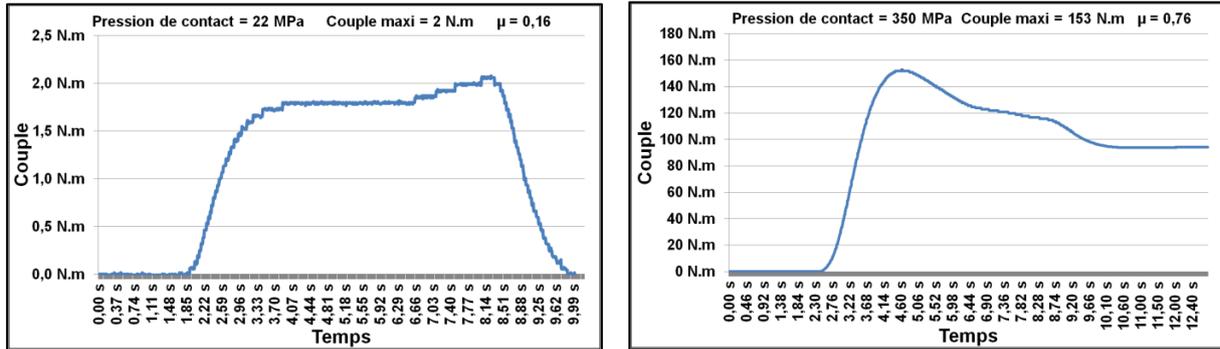


Figure V. 15 - Relevés de couple enregistré pendant l'essai de grippage à différente pression de contact : $\sigma_{\text{contact}} = 22$ MPa (à gauche) et $\sigma_{\text{contact}} = 350$ MPa (à droite).

Table V. 6 - Pressions limites de grippage de couples d'aciers inoxydables selon la norme ASTM G98 (données CETIM).

X12Cr13 (410)	X12CrS13 (416)	X6Cr17 (430)	X105CrMo17 (440C)	304	316	17-4PH	
21 MPa	28 MPa	21 MPa	21 MPa	14 MPa	14 MPa	21 MPa	X12Cr13 (410)
	90 MPa	21 MPa	145 MPa	165 MPa	290 MPa	14 MPa	X12CrS13 (416)
		14 MPa	14 MPa	14 MPa	14 MPa	21 MPa	X6Cr17 (430)
			75 MPa	21 MPa	250 MPa	21 MPa	X105CrMo17 (440C)
				14 MPa	14 MPa	14 MPa	304
					14 MPa	14 MPa	316
						14 MPa	17-4PH

C. Synthèse

Les chapitres précédents ont permis l'optimisation de pièces fabriquées par SLM dans la nuance X40CrMoVN16-2. Les différents niveaux de propriétés thermiques et mécaniques qu'il est possible d'atteindre ont été investigués.

Tandis que la chaleur spécifique massique obtenue correspond à celle qui avait été anticipée, la conductivité thermique α , quant à elle, été contrôlée à des valeurs légèrement inférieures aux données fournies par Aubert et Duval. Cependant, cette légère différence peut être expliquée par l'état de la matière, notamment en termes de porosité et de microstructure. Évaluée ici à 18,5 W/m.K à 30°C, la conductivité thermique des pièces en X15TN élaborées par SLM reste supérieure à la plupart des aciers fortement alliés répandus dans l'industrie du moule.

Le bilan sur les propriétés mécaniques est également satisfaisant dans son ensemble. Les essais en compression et en flexion, proches des sollicitations endurées par le moule lors d'un cycle d'injection, montrent d'excellents résultats, $\sigma_{e_{0,2}compression} = 1945 \text{ MPa}$ (limite d'élasticité en compression) et $\sigma_{flexion} = 3600 \text{ MPa}$ (contrainte à rupture en flexion). Toutefois, le comportement fragile de la matière traitée thermiquement (670 HV_{0,3}), fait que la seule présence d'un défaut peut limiter ses propriétés. Plus la dureté du traitement sera élevée, plus le matériau sera sensible aux petits défauts. C'est le cas des essais de traction qui ont révélé des résistances mécaniques bien plus faibles que celles qui étaient attendues. Il en va de même de la limite d'endurance σ_D évaluée ici à 347 MPa soit une valeur deux fois inférieure à celle fournie par Aubert et Duval pour le même traitement thermique appliqué à un produit issu de coulée (flexion rotative).

Ces résultats étant jugés toutefois satisfaisants pour permettre une application dans les moules d'injection, différents cas d'études ont été mis en place. A noter que des essais complémentaires de résistance à la corrosion ont été mis en œuvre et sont sommairement décrits en **ANNEXE VI.C**.

III. Cas d'études

La caractérisation thermique et mécanique de la matière ayant permis de valider la fabrication additive par SLM et le traitement thermique, des inserts ont pu être lancés en production. Ils ont été produits avec les mêmes paramètres opératoires que les éprouvettes pour essais mécaniques, à savoir : 195 W, 800 mm/s, $\tau_r = 40\%$, $\omega_e = 10 \text{ mm}$, stratégie d'empilement de couche en « X pivoté », $\Delta Z_{piston} = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{plateau} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ et atmosphère sous azote avec moins de 1,5 % d'oxygène. Le cycle de traitement thermique reste inchangé : détensionnement à 650°C pendant 2h, austénitisation à 1050°C pendant 30min, trempe à l'huile à l'ambiante puis traitement au froid à -80°C et enfin revenu à 500°C pendant 1h.

Deux cas d'études ont été envisagés : un pour confirmer le principe du *conformal cooling* et sa viabilité avec notre alliage, et un autre pour valider le critère d'augmentation de la durée de vie des inserts de moule.

A. Essai sur moule prototype

Un insert a donc été conçu et produit par SLM avec des canaux de régulation thermique de type *conformal cooling*. Cet insert est ensuite implanté dans un moule prototype destiné à ne produire que quelques pièces injectées, essentiellement pour validation par le bureau d'études.

La pièce en plastique injecté est un boîtier destiné à accueillir un équipement électronique de mesure. Une photographie du boîtier est disponible en **FIGURE V. 16**. Le polymère injecté est connu sous le nom commercial de Multiflex® produit par la société MULTIBASE. De la famille des polycarbonates, il est injecté à une température relativement haute de 300°C.

La partie du moule qui a été conçue et produite par SLM, est la broche qui donne naissance à la partie interne du boîtier. Pour l'étude, deux broches ont été fabriquées : l'une en X40CrMoVN16-2 en bénéficiant du concept de *conformal cooling* apporté par le SLM, et l'autre en Z38 conçue avec un système de régulation rudimentaire en « puits ». Bien que l'alliage Z38 présente une conductivité thermique plus d'une fois et demi supérieure à celle de notre alliage mis en forme par SLM (environ 35 W/m.K pour le Z38 contre $\approx 20 \text{ W/m.K}$ pour l'alliage de l'étude), la présence de ces canaux de régulation thermique optimisés permet de compenser ce manque de conductivité thermique. Des photographies de l'insert produit par SLM sont disponibles en **ANNEXE VI.D**.

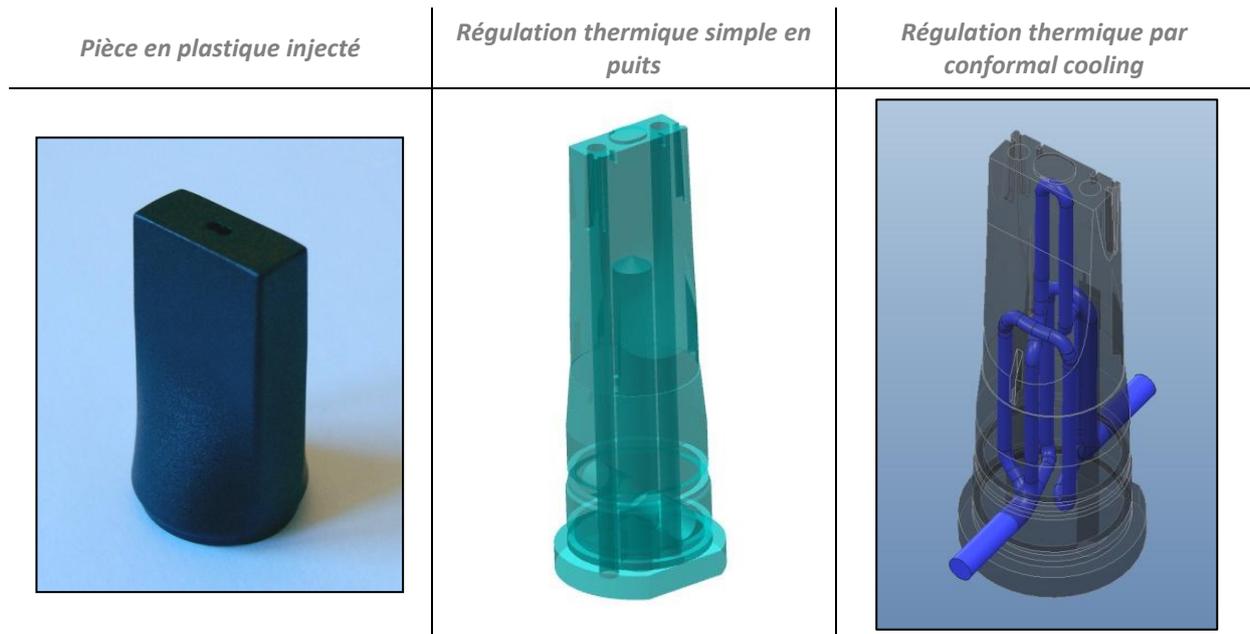


Figure V. 16 - Photographie de la pièce produite en polycarbonate et conception des différentes broches du moule prototype.

Pour comparaison, des pièces en plastique injecté ont été produites avec les deux types d'inserts dans les mêmes conditions d'injection. Le temps de refroidissement a été diminué afin de mesurer le gain de performance de l'insert. Les paramètres qui ont été contrôlés sont : l'aspect général de la pièce injectée, la température en surface de l'insert et la circularité de la base de la pièce définie comme une surface fonctionnelle (assemblage avec un bouchon).

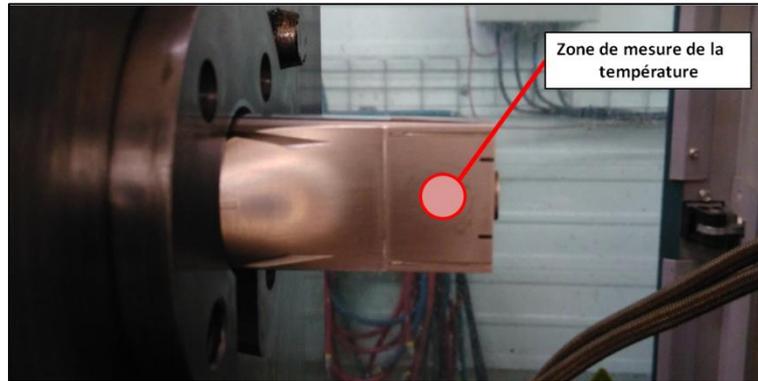
Les résultats, rassemblés en **TABLE V. 7**, **FIGURE V. 17** et **FIGURE V. 18**, montrent tout l'intérêt de l'implantation de canaux de régulation thermique dit de *conformal cooling*. En effet, pour le cycle d'injection le plus court, la température en surface de l'insert présente une différence de 50°C entre la broche produite de manière classique et celle fabriquée par SLM. Cette différence de température influe fortement sur la capacité de refroidissement de la pièce. Les photographies de la **FIGURE V. 17** montrent ainsi qu'une régulation classique ne suffit pas pour refroidir suffisamment la pièce en plastique injecté et la solidifier afin qu'elle conserve son intégrité au moment de son éjection. C'est d'ailleurs ce qui a été confirmé par les mesures de circularité des pièces produites. Ainsi, plus le temps du cycle d'injection diminue, lié essentiellement à la diminution du temps de refroidissement, plus la circularité de la base de la pièce injectée se dégrade. L'ensemble des données en **FIGURE V. 18** indique que la broche fabriquée par SLM permet d'améliorer cette circularité de la pièce injectée d'une valeur comprise entre 0,001 et 0,002, soit l'équivalent de 5 centièmes de mm au diamètre. Cette circularité est obtenue par le rapport des grands et petits diamètres mesurés au bas de la pièce injectée.

En conséquence, à qualité de production égale, la broche réalisée par SLM permet de réduire le temps de refroidissement et par extension le temps de cycle d'injection, améliorant ainsi le rendement de productivité de l'insert.

Bien que par le passé, l'intérêt du principe de conformal cooling ait été démontré [25], il est ici indiqué expérimentalement qu'il peut largement compenser le manque de conductivité thermique de l'acier employé pour l'insert. Lors du développement de futurs inserts en verres métalliques, le manque de conductivité thermique de ces matériaux n'impliquera pas nécessairement une baisse des performances et de la productivité de tels inserts.

Table V. 7 - Température surfacique à l'extrémité de l'insert pendant le cycle d'injection (régulation à 90°C).

<i>Temps de cycle</i>	<i>Régulation « classique »</i>	<i>Conformal cooling</i>
15 s	-	90°C
12,8 s	140°C	91°C



Régulation thermique « classique »



Conformal cooling

Figure V. 17 - Contrôle visuel des pièces en plastique injecté à l'emplacement des points d'appuis des éjecteurs pour des conditions d'injection identiques.

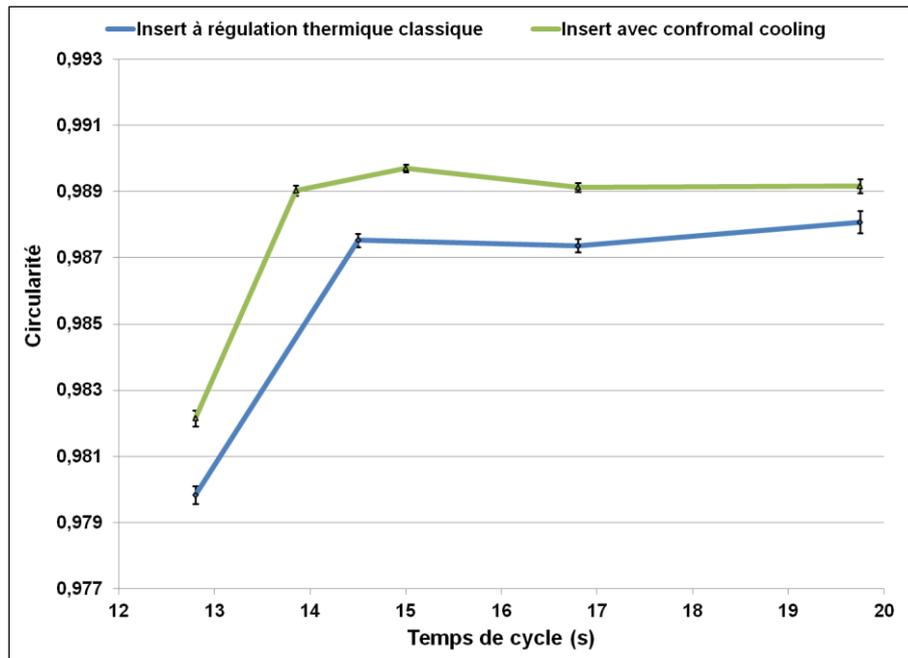


Figure V. 18 - Circularité de la base du boîtier en polycarbonate en fonction du temps de cycle pour deux types d'inserts différents.

B. Essai sur moule de production

Dans le but de contrôler la durée de vie des inserts qui seront réalisés en X40CrMoVN16-2 par SLM, un cas d'étude supplémentaire a été lancé qui n'est pas encore terminé au moment de la rédaction de ce manuscrit de thèse. En effet, des inserts pour moule d'injection ont été fabriqués dans le cadre d'un outillage de production. Le moule en question comporte 2 jeux de tiroirs, chacun étant capable de produire à chaque cycle d'injection une même pièce en 4 exemplaires. Cette pièce est en polymère thermodurcissable chargé en fibres de verre réputé agressif vis-à-vis de l'usure des inserts. La pièce fabriquée est un élément qui compose un disjoncteur de puissance proposé par Schneider Electric.

Pour l'étude, les inserts des 2 jeux de tiroirs ont été refaits à neuf et mis en production au même moment. L'un des 2 jeux a donc été fabriqué par SLM en X40CrMoVN16-2 tandis que l'autre a été produit de manière conventionnelle en W66 (nuance Z40 de ThyssenKrupp). L'usure des inserts est contrôlée par la supervision de la qualité des pièces produites (bavure et contrôle dimensionnel).

Le polymère injecté est composé d'une résine polyester chargée à 25% en volume de fibres de verre dont la longueur varie de 12 à 25 mm. Introduit à 150°C, le temps d'injection est de 1 s pour un temps de cycle de 30 s.

Bien que le moule ait été mis en production le 16 mars 2016, 19 mois et 190 000 cycles d'injection plus tard n'ont pas encore suffi à déterminer si ces inserts ont un meilleur comportement dans le temps puisque les 2 jeux produisent toujours des pièces de qualité identique. Cette étude devrait donner ses premiers éléments de réponse fin 2017, début 2018 au plus tard.

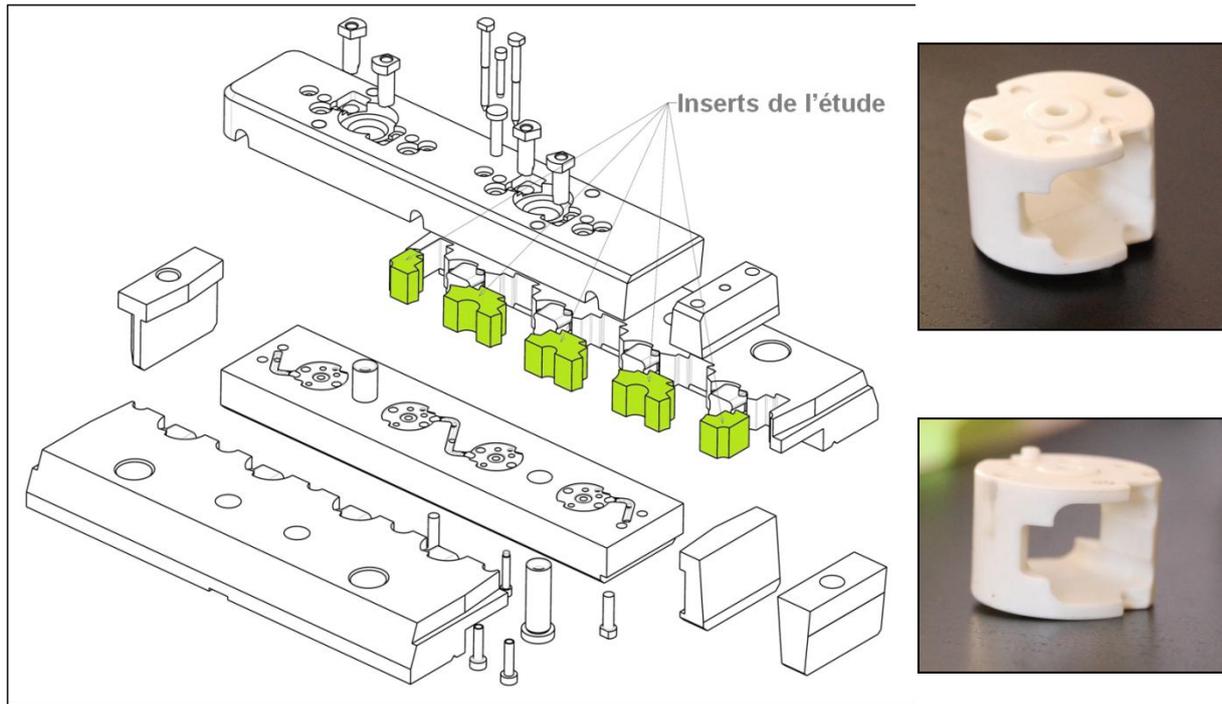


Figure V. 19 - Plan d'un jeu de tiroirs comprenant les inserts de l'étude du moule de production et photographies d'une pièce produite en polymère thermodurcissable.

IV. Conclusions

Ce chapitre clôture le développement de la nuance d'acier X40CrMoVN16-2 mis en forme par SLM. Les précédentes étapes développées aux **CHAPITRE 2** et **CHAPITRE 3** ont permis l'élaboration, la caractérisation de la poudre, la construction par SLM de cubes denses non fissurés, ainsi que la définition d'un traitement thermique permettant d'obtenir la dureté désirée afin d'accroître la tenue à l'usure comparée à celle des inserts conventionnels en Z38.

Dans le **CHAPITRE 5**, la caractérisation des propriétés thermique et mécanique de la matière permet de répondre aux besoins des bureaux d'études pour leur conception d'outils moulants. Les différents essais mécaniques ont dans un premier temps démontré le comportement fragile de la matière lié à la haute dureté. En raison de la présence de défauts, difficilement évitables en SLM, cette haute dureté induit une baisse de certaines propriétés mécaniques particulièrement sensibles à la présence de défauts telles que la résistance à la traction ou la limite d'endurance en fatigue. Toutefois, les essais de compression et de flexion, plus représentatifs des contraintes subies par l'insert, révèlent des niveaux de résistances mécaniques largement suffisantes. Cela démontre que l'on aurait intérêt de diminuer la taille ou de supprimer les défauts par un traitement CIC de l'insert si on souhaitait de meilleures propriétés.

Aussi, les deux cas d'études développés dans ces travaux de thèse sont très encourageants. L'utilisation de la nuance X15TN d'Aubert et Duval (X40CrMoVN16-2) avec le procédé de mise en forme par SLM ont démontré la possibilité d'implanter des canaux de régulation thermique proches de la surface (distants de 1,5 à 2 fois le diamètre des canaux) qui peut être problématique dans le cas de matériaux très durs tel que le X15TN traité à 59-60 HRC. L'étude encore en cours, permettra de définir la résistance et la tenue à l'usure et à la corrosion de cette nuance sur le long terme.

Le manque de conductivité thermique de l'acier X15TN, lié au choix d'un matériau plus dur et plus résistant à la corrosion que ceux utilisés traditionnellement dans l'industrie du moule, a été compensé par l'apport du *conformal cooling* que l'on doit au procédé SLM.

Qui plus est, l'étude des propriétés mécaniques a démontré que l'essai de compression et de flexion sont moins sensibles aux défauts engendrés par SLM, contrairement à l'essai de traction et de fatigue. Ces défauts sont soit plus nombreux, soit de forme ou de taille plus critique suivant l'axe (z) plutôt que dans le plan (x, y) de construction.

Enfin, cette étude a permis de montrer que la position des éprouvettes sur le plateau de fabrication était un élément à prendre en compte. Il convient en effet de faire attention à la direction d'évacuation des fumées et condensats afin d'éviter de réaliser des éprouvettes dans ces zones.

V. Références

- [1] R. Huillery and A. Renault, "Bulletin d'analyses n°022 du 6 avril 2016," 2016.
- [2] A. Missenard, *Conductivité Thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges*. Eyrolles, 1965.
- [3] H. Dong, B. Wen, and R. Melnik, "Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 1, p. 7037, 2015.
- [4] J. S. Agapiou and M. F. DeVries, "An Experimental Determination of the Thermal Conductivity of a 304L Stainless Steel Powder Metallurgy Material," *J. Heat Transfer*, vol. 111, no. 2, pp. 281–286, 1989.
- [5] D. S. Smith, A. Alzina, J. Bourret, B. Nait-Ali, F. Pennec, N. Tessier-Doyen, K. Otsu, H. Matsubara, P. Elser, and U. T. Gonzenbach, "Thermal conductivity of porous materials," *J. Mater. Res.*, vol. 28, no. 17, pp. 2260–2272, 2013.
- [6] I. Tolosa, F. Garciandia, F. Zubiri, F. Zapirain, and A. Esnaola, "Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by selective laser melting, following different manufacturing strategies," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 51, pp. 639–647, 2010.
- [7] T. Vilaro, C. Colin, and J. D. Bartout, "As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting," *Metall. Mater. Trans.*, vol. 42, no. 10, pp. 3190–3199, 2011.
- [8] K. Kempen, L. Thijs, J. Van Humbeeck, and J. P. Kruth, "Mechanical Properties of AISi10Mg Produced by Selective Laser Melting," *Phys. Procedia*, vol. 39, pp. 439–446, 2012.
- [9] K. Guan, Z. Wang, M. Gao, X. Li, and X. Zeng, "Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel," *Mater. Des.*, vol. 50, pp. 581–586, 2013.
- [10] T. M. Mower and M. J. Long, "Mechanical behavior of additive manufactured, powder-bed laser-fused materials," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 651, pp. 198–213, 2016.
- [11] E. Fitzgerald and W. Everhart, "The Effect of Location on the Structure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted 316L Stainless Steel," *Proc. 27th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp.*, pp. 574–583, 2016.
- [12] B. Ferrar, L. Mullen, E. Jones, R. Stamp, and C. J. Sutcliffe, "Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 212, no. 2, pp. 355–364, 2012.
- [13] Aubert&Duval, "X15TN, X40CrMoVN16-2, A high hardness, corrosion and fatigue resistance martensitic grade."
- [14] H. K. Rafi, T. L. Starr, and B. E. Stucker, "A comparison of the tensile, fatigue, and fracture behavior of Ti-6Al-4V and 15-5 PH stainless steel parts made by selective laser melting," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 69, no. 5–8, pp. 1299–1309, 2013.
- [15] K. Kempen, E. Yasa, L. Thijs, J. P. Kruth, and J. Van Humbeeck, "Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel," *Phys. Procedia*, vol. 12, no. PART 1, pp. 255–263, 2011.

- [16] M. Mahmoudi, A. Elwany, A. Yadollahi, S. M. Thompson, L. Bian, and N. Shamsaei, "Mechanical properties and microstructural characterization of selective laser melted 17-4 PH stainless steel," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 23, no. 2, pp. 280–294, 2017.
- [17] S. Dadbakhsh, L. Hao, and N. Sewell, "Effect of selective laser melting layout on the quality of stainless steel parts," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 18, no. 3, pp. 241–249, 2012.
- [18] L. Locati, "Le prove di fatica come ausilio alla progettazione ed alla produzione," *La Metall. Ital.*, vol. 47, no. 9, pp. 301–308, 1955.
- [19] M. A. Miner, "Cumulative Damage in Fatigue," *J. Appl. Mech.*, vol. 12, pp. A159–A164, 1945.
- [20] O. H. Basquin, "The exponential law of endurance tests," *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, vol. 10, pp. 625–630, 1910.
- [21] W. J. Dixon and A. M. Mood, "A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data," *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 43, no. 241, pp. 109–126, 1948.
- [22] P. Baumont, "Optimisation des plans d'essais accélérés, application à la tenue en fatigue de pièces métalliques de liaison au sol," Université de Nantes Angers Le Mans, 2013.
- [23] M. L. Facchinetti, "Fatigue Tests for Automotive Design: Optimization of the Test Protocol and Improvement of the Fatigue Strength Parameters Estimation," *Procedia Eng.*, vol. 133, pp. 21–30, 2015.
- [24] A. B. Spierings, T. L. Starr, and K. Wegener, "Fatigue performance of additive manufactured metallic parts," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 19, no. 2, pp. 88–94, 2013.
- [25] G. Vansteenkiste and M. P. Beatrix, "Projet MOULINNOV, Livrable 1.1 : Etat de l'art dans le domaine de la fabrication des moules," *IPC, Centre Technique Industriel de la Plasturgie et des Composites*, Oyonnax, pp. 1–20, 2014.

VI. Annexes

A. Système d'injection des flux d'argon dans la machine SLM M270 d'EOS

Les photos ci-dessous décrivent le système d'injection d'argon de la machine SLM M270 dans le but d'évacuer les fumées et condensats.

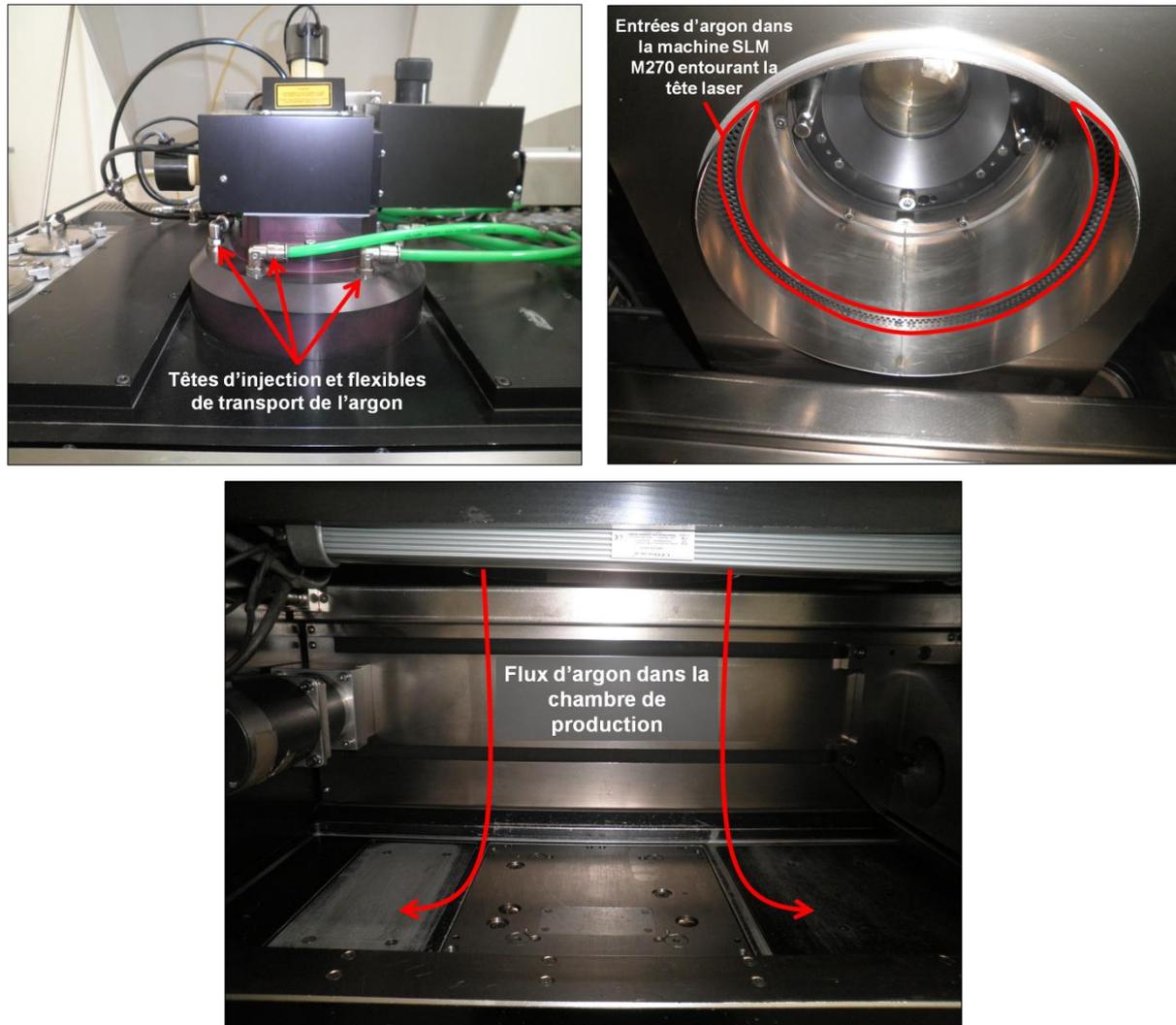


Figure A.V. 1 - Description du système de balayage d'argon et d'évacuation des fumées de la machine SLM M270 d'EOS.

B. Essais mécaniques



Figure A.V. 2 - Positions des éprouvettes mécaniques sur leur plateau de fabrication.

1. Traction

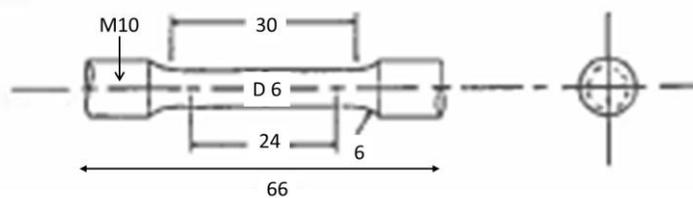


Figure A.V. 3 - Schéma des éprouvettes de traction.

Table A.V. 1 - Conditions des essais de traction.

Essais réalisés selon norme d'essai : <i>Standard used to perform tests :</i>	ASTM E8: 2015 méthode C	
Instruction technique CETIM : <i>CETIM technical procedure :</i>	T-8460	
Date des essais: <i>Date of tests :</i>	08/06/2016	
Référence échantillon : <i>Sample reference :</i>	6 éprouvettes : Tractions horizontales : T1 – T2 – T3 Tractions verticales : T4 – T5 – T6	
Informations matière (nuance et traitement) : <i>Informations on material, treatment :</i>	X15TN	
Type d'éprouvette : (Cylindrique/Prismatique) <i>Specimen type : Circular / Prismatic</i>	Cylindrique	
Référence CETIM plan éprouvette : <i>CETIM reference specimen type</i>	ASTM E8 Specimen 3	
Sens de prélèvement : (Longitudinal/Transversal) <i>Direction : (eg. :lengthwise, transverse, direction indicated by your own means)</i>	Réalisé par le demandeur	
Localisation zone de prélèvement : <i>Specimen localisation</i>	À cœur	
Machine de traction : <i>Testing machine</i>	Wolpert Testatron 1288 (n°902155)	
Capteurs de force : <i>Force sensors</i>	Cellules de force 250 kN, 10 kN et 2 kN (902155/1-2-5) vérifiées selon ASTM E4	
Extensomètre : <i>Extensometer :</i>	MFX n°902155/3 vérifié selon ASTM E83	
Équipement de mesures dimensionnelles: <i>Micrometers :</i>	Mitutoyo (0-25 mm) N°85276248 Roch (0-25 mm) N°233 Filetta (0-25 mm) N°120197009 Blet (0-300) N°0512167	
Température d'essai (18°C < T < 28°C): <i>Test temperature :</i>	25°C	
Vitesse et mode de contrôle de la vitesse : <i>Speed and method used to determine speed of testing</i>	Contrôle vitesse traverse machine (méthode C) <i>Crosshead Speed Control (method C)</i>	
Vitesses d'essai <i>Speed of testing</i>	Avant 2% de déformation : <i>Up to 2% strain range</i>	0.015xLc mm/mm/min
	Après 2% de déformation : <i>After 2% strain range</i>	0.4xLc mm/mm/min
Détermination de Rp0,2 selon ASTM E8: <i>Determination of Yield strength (offset 0.2%)</i>	Méthode droite parallèle (<i>offset method</i>)	
Détermination de l'allongement après rupture : <i>Determination of elongation after fracture</i>	Mesure manuelle après rupture (<i>manual method</i>)	

2. Compression

Table A.V. 2 - Conditions des essais de compression.

Date des essais: <i>Date of tests :</i>	09/06/2016
Référence échantillon : <i>Sample reference :</i>	1 barreau horizontal C1 et 1 barreau vertical C2 : Compressions horizontales : C1-1 – C1-2 – C1-3 Compressions verticales : C2-1 – C2-2 – C2-3
Informations matière (nuance et traitement) : <i>Informations on material, treatment :</i>	X15TN
Type d'éprouvette : (Cylindrique/Prismatique) <i>Specimen type : Circular / Prismatic</i>	Cylindrique $\varnothing = 5\text{mm}$ - h = 10 mm
Référence CETIM plan éprouvette : <i>CETIM reference specimen type</i>	-
Sens de prélèvement : (Longitudinal/Transversal) <i>Direction : (eg. :lengthwise, transverse, direction indicated by your own means)</i>	Longueur des barreaux
Localisation zone de prélèvement : <i>Specimen localisation</i>	À cœur
Machine de traction : <i>Testing machine</i>	Wolpert Testatron 1288 (n°902155)
Capteurs de force : <i>Force sensors</i>	Cellules de force 250 kN, 10 kN et 2 kN (902155/1-2-5) vérifiées selon ASTM E4
Extensomètre : <i>Extensometer :</i>	MFX n°902155/3 vérifié selon ASTM E83
Equipement de mesures dimensionnelles: <i>Micrometers :</i>	Mitutoyo (0-25 mm) N°85276248 Roch (0-25 mm) N°233 Filetta (0-25 mm) N°120197009 Blet (0-300) N°0512167
Température d'essai ($18^{\circ}\text{C} < T < 28^{\circ}\text{C}$): <i>Test temperature :</i>	25°C
Vitesse et mode de contrôle de la vitesse : <i>Speed and method used to determine speed of testing</i>	Contrôle vitesse traverse machine <i>Crosshead Speed Control</i>
Vitesses d'essai <i>Speed of testing</i>	0,2 mm/min

3. Fatigue mécanique

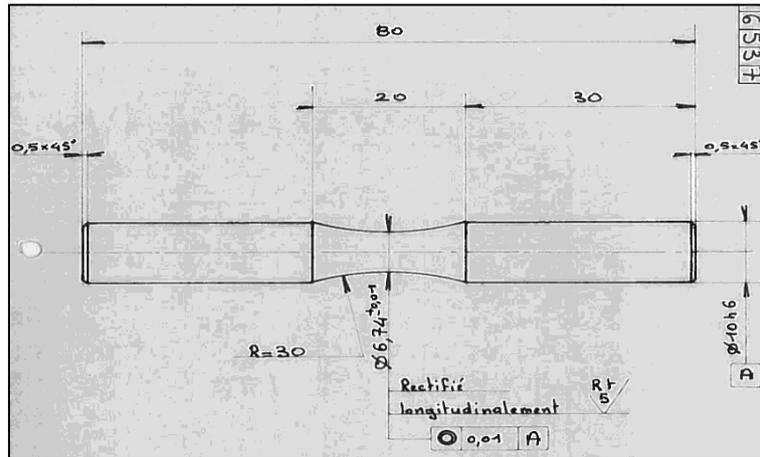


Figure A.V. 4 - Schéma des éprouvettes de fatigue.

Table A.V. 3 - Dépouillement des essais de résistance en fatigue par la méthode StairCase.

Amplitude Force (kN)	FA-04	FA-06	FA-07	FA-08	FA-09	FA-10	FA-11	FA-12	FA-13	FA-14	FA-15
15,4							X		X		
14,3						O		O			X
13,2					O					O	
12,1		X		O							
11,0	O		O								

O : Non rupture de l'éprouvette avant $N_{max} = 5.10^6$ cycles

X : Rupture de l'éprouvette avant N_{max}

4. Grippage

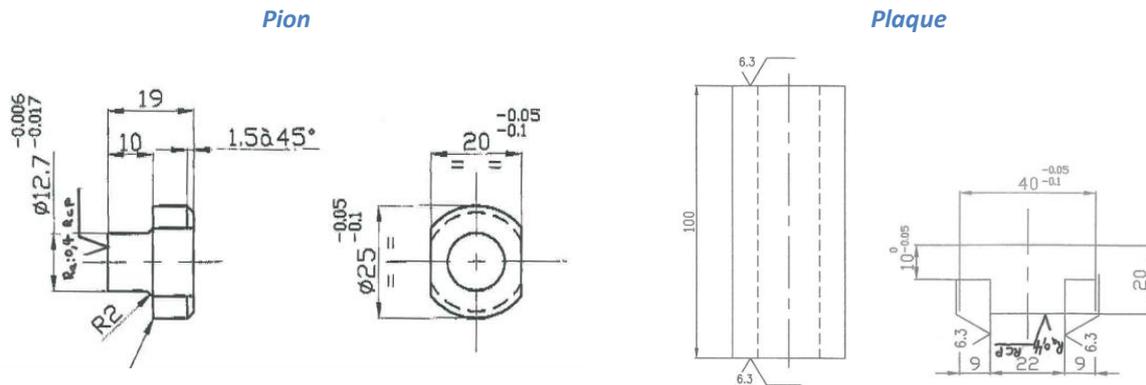


Figure A.V. 5 - Schémas des éprouvettes pour les essais de grippage.

C. Essais comparatifs de tenue à la corrosion

Des essais de tenue à la corrosion ont également été conduits sur des éprouvettes réalisées en X40CrMoVN16-2 et en acier Maraging 300 par SLM et traitées selon différentes conditions récapitulées en **TABLE A.V. 4**.

Les conditions d'essais de corrosion sont les suivantes : immersion complète dans de l'eau déminéralisée à $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant 4 semaines (672 heures). La masse initiale des cubes est comparée à celle des échantillons mesurée à intervalles réguliers. Des photographies optiques des cubes ont été prises pour observer une modification de couleur et ainsi contrôler la qualité des surfaces (contrôle visuel). Signalons que le fini de surface est le même quelque soit le matériau envisagé (polissage au papier de grade P4000).

Du point de vue des résultats, aucune évolution de la masse n'a été constatée et ce quelque soit le matériau considéré. Cependant, le contrôle de l'aspect visuel des surfaces des cubes est bien plus discriminant. En effet, pour les cubes produits en X40CrMoVN16-2, les surfaces observées n'affichent aucune trace de corrosion (pas de modification de couleur sur les faces du cube). Les différents traitements thermiques et durées d'immersion ne modifient en rien l'excellente tenue à la corrosion du X15TN. En revanche, les échantillons produits en acier Maraging 300 montrent clairement une dégradation de leur surface par corrosion (modification de la couleur sur les faces des cubes). Un exemple est donné en **FIGURE A.V. 6**.

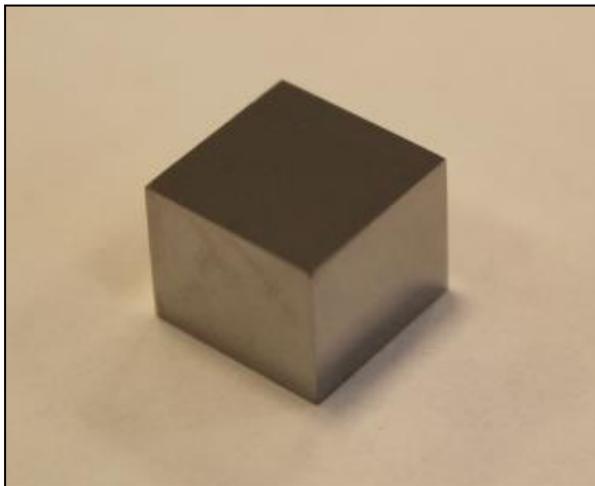
Ces résultats ne sont pas surprenants. En effet, de par sa composition chimique, l'absence de chrome dans l'acier Maraging 300 le rend très sensible aux phénomènes de corrosion. A l'inverse, l'acier X40CrMoVN16-2, étant un acier inoxydable à 16 wt.% en chrome, se montre très résistant à la corrosion humide.

Eventuellement, il serait intéressant de pousser plus loin cette caractérisation de la tenue à la corrosion humide en faisant des investigations au MEB et des analyses chimiques à la surface des cubes. Qui plus est, des essais d'immersion de plus longue durée, dans différentes solutions et à des températures variables seraient à envisager. Enfin, d'autres nuances que l'acier Maraging 300 sont à considérer et en particulier des aciers inoxydables réalisables par SLM.

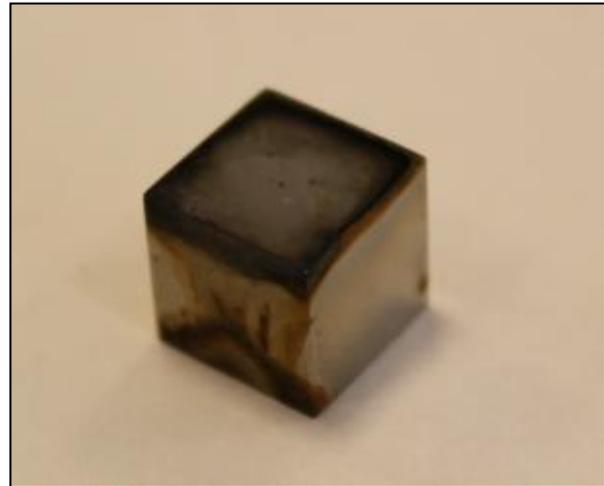
Table A.V. 4 - Traitements thermiques des éprouvettes réalisées par SLM pour essais de tenue à la corrosion.

Référence échantillon	Conditionnement
A	2 cubes X40CrMoVN16-2 trempés et revenus à 180°C
B	2 cubes X40CrMoVN16-2 trempés et revenus à 300°C
C	2 cubes X40CrMoVN16-2 trempés et revenus à 500°C
D	2 cubes en acier Maraging 300 revenus à 480°C pendant 5h
E	2 cubes en acier Maraging 300 bruts de SLM

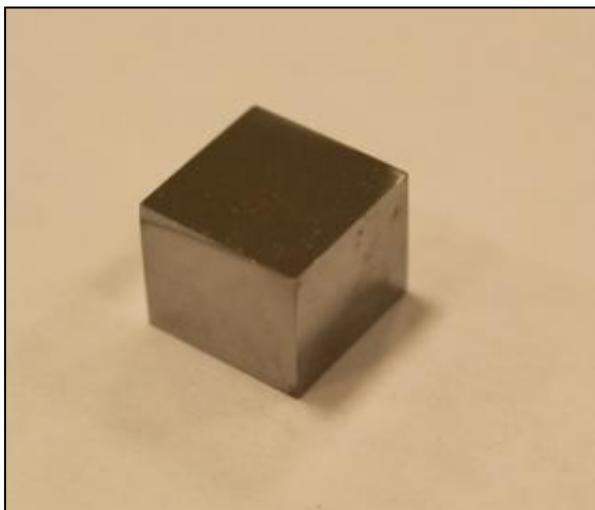
*Temps d'immersion : 72 h
X40CrMoVN16-2 (trempé et revenu à 500°C)*



*Temps d'immersion : 72h
Acier Maraging 300 traité thermiquement*



*Temps d'immersion : 672 h
X40CrMoVN16-2 (trempé et revenu à 500°C)*



*Temps d'immersion : 672h
Acier Maraging 300 traité thermiquement*



Figure A.V. 6 - Photographies des échantillons après immersion : évolution du temps d'immersion et de la nuance d'acier.

D. Essais industriels



Figure A.V. 7 - Broche pour moule prototype fabriquée par SLM : section transversale du brut de fabrication à gauche, broche usinée au centre et insert fixé dans le moule d'injection à droite.

Conclusion générale et perspectives

Au final, ces travaux de thèse permettent de mieux appréhender la sélection des aciers par rapport à la fabrication additive et aux divers besoins des moules d'injection plastique. En effet, les propriétés souhaitées pour les moules peuvent parfois être difficiles à satisfaire lorsqu'il s'agit de rechercher un acier avec une bonne conductivité thermique et une bonne résistance à la corrosion qui nécessite respectivement un faible taux et un fort taux d'éléments d'alliage. En revanche, le choix d'aciers de haute dureté, bon conducteur thermique ou non, est bien souvent solutionné par une haute teneur en carbone responsable de la fissuration des nuances au soudage et qui rend difficile leur mise en forme par SLM. Dans le cas présent, ces travaux de thèse enrichissent le catalogue des aciers accessibles par SLM qui ne comprend jusqu'à maintenant qu'un nombre limité de nuances. Afin de répondre aux besoins d'une partie des moulistes de l'injection plastique du projet MOULINNOV, une sélection de plusieurs nuances a été entreprise de façon à accroître la durée de vie des moules d'injection, tout en convenant au procédé de fusion laser sur lit de poudre (aciers supposés soudables et non fissurants). Ces travaux ont ainsi permis d'identifier la nuance X40CrMoVN16-2 qui s'est démarquée des autres alliages. Il s'agit d'un acier inoxydable martensitique à haut taux d'azote qui permet de satisfaire une bonne résistance à l'usure, de par sa haute dureté après traitement thermique, et une bonne résistance à la corrosion de par sa haute teneur en chrome. Sa relative bonne conductivité thermique pour un acier inoxydable, en raison de sa faible teneur en éléments d'alliage à l'exception du chrome, constitue un avantage supplémentaire pour les moules d'injection plastique.

Toute une ligne de développement de l'alliage a été décrite dans le premier volet de cette thèse, de l'élaboration de la poudre à sa mise en forme par SLM. L'étude complète du développement de la poudre et de la paramétrie laser ont fait de cette nuance un matériau apte à être produit avec une santé matière acceptable, la gamme opératoire restant toutefois perfectible. En effet, quelques défauts de fusion et contraintes résiduelles ont été rencontrés lors de la production d'inserts fonctionnels. L'utilisation d'une machine SLM plus récente devrait notamment permettre de réduire le taux d'oxygène de l'environnement de travail et d'offrir une meilleure gestion et évacuation des fumées et condensats. De même, la possibilité d'utiliser une puissance laser plus importante permettrait d'augmenter la vitesse de balayage du faisceau et donc d'améliorer la productivité du procédé à condition de ne pas engendrer la fissuration du matériau. Aussi, le traitement thermique qui a été développé pourrait être affiné afin de limiter encore mieux la fragilité du matériau. Plusieurs types de traitements thermiques pourraient être proposés et offrir ainsi différentes propriétés de dureté et de résistance à la corrosion afin de satisfaire un maximum d'applications pour les moules d'injection.

Bien qu'une amélioration de la gamme opératoire soit toujours possible, ces travaux de thèse permettent l'accès à une nouvelle nuance d'acier en fabrication additive résistante à la corrosion et à l'usure. Sa faisabilité y a été démontrée avec notamment deux cas d'étude qui ont permis de dépasser le stade de démonstrateur, niveau TRL 5, avec la validation d'un moule prototype et d'un moule de production, permettant ainsi d'atteindre le niveau 7 de l'échelle de maturité des technologies (TRL).

D'ores et déjà, plusieurs entreprises ont fait connaître leur intérêt quant à l'utilisation de cet alliage. Bien que, nous nous soyons restreints ici aux aciers inoxydables martensitiques soudables et non fissurants, il reste encore un grand nombre de familles intéressantes d'aciers à évaluer en fabrication additive. Certaines offrent des propriétés remarquables. C'est par exemple le cas des nuances *HTCS*[®]

(*High Thermal Conductivity tool Steels*) de la société Rovalma issues de la famille des aciers à outils pour travail à chaud, ou encore de l'alliage DURACON[®] 45M de la société SEKELS. Il s'agit pour ce dernier, non pas d'un acier Fe-C mais d'un alliage Fe-Co-Ni à haute résistance mécanique (jusqu'à 1500 MPa), à dureté élevée (48 HRC) et à haute conductivité thermique (>70 W/m.K) très recherché pour certains moules d'injection plastique. Par ailleurs, de récentes avancées dans les procédés additifs ont élargi le champ des possibles. En effet, Sander et al. [1] ont réussi à produire des pièces de bonne qualité avec des aciers à haut taux de carbone (1 wt.%). Utilisant une machine de production SLM Solution[®] avec un plateau de fabrication en acier inoxydable maintenu à 500°C, ils démontrent la possibilité d'obtenir des pièces denses (>99,5% de densité relative) présentant une résistance à la compression très élevée de près de 3800 MPa et une haute dureté de 900 HV_{0,1}. Cette avancée ouvre la porte en fabrication additive aux aciers à outils pour travail à froid. De par leur composition, ces nuances présentent de très bonnes résistances à l'usure et à l'abrasion avec cependant une conductivité thermique non négligeable qu'il serait intéressant d'étudier pour les moules d'injection plastique.

Le deuxième volet de ces travaux de thèse entreprend un travail similaire aux aciers dans le cas des verres métalliques massifs. Leur comportement y a d'abord été étudié en tentant d'établir, à partir de la construction d'une base de données, des relations entre compositions et propriétés thermique et mécanique. De cette revue de la littérature, une nuance est sélectionnée en essayant d'anticiper au mieux les contraintes induites par la mise en forme par SLM et afin de répondre aux besoins des moules d'injection plastique. La construction de volumes 3D de cette composition sélectionnée a été initiée et reste jusqu'à ce jour exploratoire. En effet, des difficultés ont été rencontrées lors de l'élaboration de la poudre et de sa fusion par faisceau laser. Toutefois, les résultats sont très encourageants puisqu'une proportion non négligeable de phase amorphe a pu être obtenue de couche en couche. De ce fait, la dureté qui en découle, seule propriété à avoir été contrôlée, présente les très hautes valeurs recherchées. De plus, d'après les récentes avancées de la communauté scientifique dans ce domaine, Williams et Lavery [2], confirment la faisabilité de ces matériaux en fabrication additive.

Bien que le développement du verre sélectionné ne soit pas finalisé, la famille des verres métalliques à base Fe devrait pouvoir répondre aux besoins de l'outillage pour l'injection plastique.

[1] J. Sander, J. Hufenbach, L. Giebeler, H. Wendrock, U. Kühn, and J. Eckert, "Microstructure and properties of FeCrMoVC tool steel produced by selective laser melting," *Mater. Des.*, vol. 89, pp. 335–341, 2016.

[2] E. Williams and N. Lavery, "Laser processing of bulk metallic glass: A review," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 247, no. October 2016, pp. 73–91, 2017.

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne

Ecole Centrale de Lyon

N° d'ordre NNT : 2018LYSEE003
Maxime LIMOUSIN

Die insert development for plastic injection manufactured in high nitrogen martensitic stainless steel and bulk metallic glass by Laser Beam Melting (LBM)

Keywords : Laser Beam Melting, Tool Steels, Bulk Metallic Glasses

Abstract :

In France, the manufacture of metallic mold for plastic injection decreases each year with its market share in world economy. In front of "low cost" country competition, several french companies, technical centers and universities have joined in a FUI project in order to restrict this lost and its impact on the job market. Innovation, deep part of this work, is based on material selection and on Laser Beam Melting technology which allowed a judicious design with conformal cooling. The aim of this thesis is to increase molds lifetime in order to counterbalance use of recent polymers, more and more aggressive, which push mold wear even further. Mains phenomena to limit are abrasion wear and corrosion. For this purpose, two material families have been preselected which present high mechanical properties and good corrosion resistance. They have been indentified among stainless steels and bulk metallic glasses. Specifications adapted to constraints of plastic injection mold and of additive manufacturing, have been established in order to fit needs of industry. Using a database built during this work, various selection criteria allowed choosing a different composition for both materials. Those two grades being missing on materials market produced and used in additive manufacturing, theirs productions as powders have been studied in this thesis. The parametric study in LBM has been finished concerning the steel grade but remains incomplete for the bulk metallic glass as it only brings first elements of response. This work continues with the development of a thermal treatment of the steel grade post-production and with the study of its thermal and mechanical properties. It also offers two tests under industrial operating conditions. In the end, this thesis delivers a new steel grade adapted to the additive manufacturing and plastic injection molds, starting with powder elaboration, LBM parameters optimisation and thermal treatment parameters identification. This grade affords good corrosion resistance, high hardness and a comparatively good thermal conduction for this king of grade. Concerning the bulk metallic glass, this work shows that the chosen composition allowed to preserve at each layer enough amorphous material to induce exceptional properties and give strong hopes to continue in this vein.

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne

Ecole Centrale de Lyon

N° d'ordre NNT : 2018LYSEE003
Maxime LIMOUSIN

Développement d'inserts de moule pour l'injection plastique en acier inoxydable martensitique et en verre métallique massif produits par Laser Beam Melting (LBM)

Mots clefs : Laser Beam Melting, Aciers à outils, Verres Métalliques Massifs

Résumé :

La part du marché français dans le domaine du moule métallique pour l'injection plastique diminue d'année en année. Face à la concurrence des pays *low costs*, plusieurs acteurs du territoire français se sont regroupés autour d'un projet FUI dans le but de limiter la perte de moyens de production et la baisse d'emploi. Le contexte économique de la thèse étant posé, l'augmentation de la productivité de pièces injectées dans des matériaux toujours plus agressifs impose l'emploi de moules multi-empreintes dans des matériaux plus performants, aux propriétés d'usure et de corrosion améliorées. L'innovation, au cœur de cette thèse, porte sur le choix de matériaux non conventionnels et l'utilisation d'un procédé de mise en forme couche par couche par fusion laser, lequel permet d'appliquer avantageusement le principe de *conformal cooling*. L'objectif de cette thèse est donc d'aboutir à une solution capable d'augmenter la durée de vie des moules pour l'injection plastique. Les principaux phénomènes à refréner sont l'usure par abrasion et l'usure par corrosion. Pour ce faire, deux familles de matériaux, présentant de hautes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion, ont été présélectionnées. Il s'agit des aciers à outils inoxydables et des verres métalliques massifs. Un Cahier des Charges (CdC) adapté aux contraintes de fonctionnement des moules d'injection plastique et de la fabrication additive a été établi de façon à répondre pleinement aux attentes des moulistes. S'appuyant sur une base de données construite pour cette étude, des critères de sélection ont permis d'identifier une composition d'alliage pour chacune des deux familles de matériaux retenues. Ces deux compositions étant absentes du catalogue des matériaux réalisés et maîtrisés par la fabrication additive, leur fabrication sous forme de poudre a été étudiée dans cette thèse. L'étude paramétrique en LBM (*Laser Beam Melting*) est arrivée à son terme pour l'acier, contrairement au verre métallique massif pour lequel seuls des premiers éléments de réponse ont été apportés. Les travaux de thèse se sont poursuivis par le développement d'un traitement thermique de l'acier inoxydable martensitique post-fabrication additive, ainsi que l'étude de ses propriétés thermiques et mécaniques, et de son comportement dans des conditions d'exploitations industrielles. Au final, cette thèse délivre un nouvel acier adapté à la fabrication additive et aux moules d'injection plastique, allant de l'élaboration de la poudre à l'optimisation des paramètres LBM et de ceux du traitement thermique. Cet acier permet d'offrir une bonne résistance à la corrosion, une haute dureté et une relativement bonne conductivité thermique pour ce type d'alliage. Quant au verre métallique massif, ces travaux de thèse démontrent que la nuance choisie permet de conserver couche par couche suffisamment de matériau amorphe pour induire des propriétés exceptionnelles et poursuivre dans cette voie.