



**HAL**  
open science

# Compréhension et maîtrise de la mise en oeuvre des cermets par procédé de fusion laser sur lit de poudre pour la réalisation de pièces anti-usure

Kévin Papy

► **To cite this version:**

Kévin Papy. Compréhension et maîtrise de la mise en oeuvre des cermets par procédé de fusion laser sur lit de poudre pour la réalisation de pièces anti-usure. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2023. Français. NNT : 2023ECDL0025 . tel-04269945

**HAL Id: tel-04269945**

**<https://theses.hal.science/tel-04269945v1>**

Submitted on 3 Nov 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.



NNT : 2023ECDL0025

# THÈSE DE DOCTORAT de l'École Centrale de Lyon, membre de l'Université de Lyon

**Ecole Doctorale N°488  
(Sciences, Ingénierie, Santé)**

**Spécialité de doctorat : Mécanique et Ingénierie**

Soutenue publiquement le 22/06/2023 par :

**Kévin PAPY**

---

## **Compréhension et maîtrise de la mise en œuvre des cermets par procédé de fusion laser sur lit de poudre pour la réalisation de pièces anti-usure**

---

Devant un jury composé de :

|                      |  |                           |
|----------------------|--|---------------------------|
| Jean-Michel MISSIAEN | Professeur des Universités, Grenoble INP         | Rapporteur                |
| Bruno COURANT        | Maître de Conférences HDR, IUT St Nazaire        | Rapporteur                |
| Mathilde LABONNE     | Docteur, CETIM Saint-Etienne                     | Examinatrice              |
| Maria DOUBENSKAIA    | Maître de Conférences HDR, ECL                   | Examinatrice              |
| Clément KELLER       | Professeur des Universités, ENI de Tarbes        | Examineur                 |
| Jean-Marc STAERCK    | Ingénieur, Technogenia                           | Invité                    |
| Alexey SOVA          | Maître de Conférence, ECL                        | Co-encadrant, invité      |
| Julien FAVRE         | Maître de Conférences, Mines Saint-Etienne       | Co-encadrant, examinateur |
| András BORBELY       | Directeur de Recherche CNRS, Mines Saint-Etienne | Co-directeur de thèse     |
| Philippe BERTRAND    | Professeur des Universités, ECL                  | Directeur de thèse        |



# Affidavit

Je soussigné, Kévin PAPY, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Philippe BERTRAND et Andras BORBELY, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Saint-Etienne, le lundi 10 juillet 2023



## Résumé

Technogenia® est une entreprise française, créée en 1979 et est spécialisée dans les revêtements soudés anti-usure en carbure de tungstène (WC). Dans le cadre de la thèse, Technogenia® souhaite évaluer la pertinence de réaliser des pièces anti-usure à base de carbure de tungstène par technologie de fabrication additive. L'objectif premier de l'entreprise est d'utiliser la technologie de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF), afin de produire des pièces à base de carbure de tungstène se rapprochant des caractéristiques mécaniques des pièces en WC monobloc qui sont réalisées par procédé conventionnel.

Cette thèse a pour objectif d'étudier la faisabilité de réalisation des pièces à base de carbure de tungstène et de caractériser les microstructures et les propriétés mécaniques et d'usure des pièces réalisées par fabrication additive. Les propriétés des matériaux obtenus par procédé L-PBF seront comparées aux propriétés connues de pièces conçues par procédé conventionnel.

Dans un premier temps, deux poudres à base de carbure de tungstène avec des liants métalliques (carbures cémentés) sont sélectionnées afin de réaliser une optimisation paramétrique pour le procédé L-PBF. Cette étape est réalisée en analysant l'influence des principaux paramètres du procédé (puissance laser, vitesse de balayage, stratégie de balayage, écart vecteur, épaisseur de couche, ...) sur les matériaux. Un plan d'expérience est défini en plusieurs étapes, comme la réalisation de cordons, de surfaces et de cubes dans le but de déterminer les principaux paramètres. Deux types de post-traitement thermique sont réalisés afin d'étudier l'influence sur les matériaux et d'éliminer certains défauts structuraux. Les différences microstructurales entre les deux liants sont analysées et étudiées. De nombreux phénomènes dû au procédé laser sont observés et commentés lors de l'analyse des échantillons.

Dans un deuxième temps, une étape de caractérisation mécanique et tribologique est réalisée sur les échantillons fabriqués avec succès. Différents tests mécaniques (dureté, ténacité, résilience) sont réalisés en vue de caractériser et de comparer les matériaux obtenus par L-PBF avec un matériau de référence réalisé par procédé conventionnel. Pour terminer, la résistance à l'usure des matériaux obtenus est étudiée et comparée lors de deux différents tests tribologiques.

**Mots-clés :** Fabrication additive, L-PBF, Cermets, Carbures Cémentés, Carbure de tungstène, Post-traitement, Microstructure, Propriétés mécanique, Propriétés tribologique.



## Abstract

Technogenia® is a French company, founded in 1979, specialized in hardfacing solutions based on tungsten carbide welding overlays. As part of the thesis, Technogenia® wishes to assess the suitability of using Additive Manufacturing technology to produce wear-resistant parts based on tungsten carbide. The company's primary objective is to use laser-powder bed fusion (L-PBF) technology to produce tungsten carbide-based parts that approach the mechanical characteristics of tungsten carbide-based parts made by conventional processes.

The aim of this thesis is to study the feasibility of producing tungsten carbide-based parts, and to characterize the microstructures and mechanical and wear properties of parts produced by Additive Manufacturing. The properties of materials obtained using the L-PBF process will be compared with the known properties of parts produced by conventional processes.

Firstly, two tungsten carbide-based powders with metal binders (cemented carbides) are selected for parametric optimization in the L-PBF process. This step is carried out by analyzing the influence of the main process parameters (laser power, scanning speed, scanning strategy, vector deviation, layer thickness, etc.) on the materials. An experimental design is defined in several steps, such as the production of beads, surfaces and cubes, in order to determine the main parameters. Two types of thermal post-treatment are carried out to study the influence on the materials and to eliminate certain structural defects. Microstructural differences between the two binders are analyzed and studied. Numerous phenomena due to the laser process are observed and commented on during sample analysis.

Secondly, the samples successfully manufactured are subjected to mechanical and tribological characterization. Various mechanical tests (hardness, toughness, impact strength) are carried out to characterize and compare L-PBF materials with a reference material produced by conventional methods. Finally, the wear resistance of the materials obtained is studied and compared in two different tribological tests.

**Keywords :** Additive manufacturing, L-PBF, Cermets, Cemented carbides, Tungsten carbide, Post-processing, Microstructure, Mechanical properties, Tribological properties.



## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| Résumé .....  | 5         |
| Abstract .....  | 7         |
| Sommaire .....  | 9         |
| Liste des figures .....   | 11        |
| Liste des tableaux .....  | 21        |
| Nomenclature .....  | 23        |
| Introduction .....  | 25        |
| <b>Chapitre 1. Etat de l'art .....</b>  | <b>29</b> |
| 1.1 La Fabrication Additive .....   | 31        |
| 1.2 L'histoire des cermets .....  | 42        |
| 1.3 Les cermets en général .....  | 45        |
| 1.4 L'usure des carbures cémentés .....   | 45        |
| 1.5 Fusion laser sur lit de poudre des carbures cémentés .....                                | 48        |
| Conclusion .....  | 61        |
| <b>Chapitre 2. Moyens expérimentaux .....</b>   | <b>63</b> |
| 2.1 Machine de fabrication additive .....   | 65        |
| 2.2 Caractérisation des poudres .....   | 69        |
| 2.3 Techniques de preparation des échantillons .....  | 71        |
| 2.4 Procédé de traitement thermique .....   | 72        |
| 2.5 Procédés de caractérisations des matériaux .....  | 73        |
| 2.6 Procédés de caractérisation mécanique .....   | 78        |
| 2.7 Procédés de caractérisation tribologique .....  | 80        |
| Conclusion .....  | 83        |
| <b>Chapitre 3. Evaluation de la réalisation des carbures cémentés par procédé L-PBF .....</b> | <b>85</b> |
| 3.1 Présentation des poudres de carbure cémenté .....   | 87        |

|                    |   |            |
|--------------------|---|------------|
| 3.2                | Optimisation paramétrique des matériaux.....  | 91         |
| 3.3                | Analyse des microstructures des échantillons de carbure cémenté bruts de fabrication (BF)           | 106        |
| 3.4                | Traitement thermique sur les échantillons bruts de fabrication .....                                | 111        |
| 3.5                | Analyse des microstructures des carbures cémentés obtenus par L-PBF après traitement thermique..... | 115        |
| 3.6                | Analyse du matériau de référence : WC-Co fritté, EMT 815 .....                                      | 122        |
|                    | Conclusion.....   | 125        |
| <b>Chapitre 4.</b> | <b>Caractérisation des carbures cémentés obtenus par procédé L-PBF .....</b>                        | <b>127</b> |
| 4.1                | Caractérisation mécanique .....   | 130        |
| 4.2                | Caractérisation tribologique .....  | 139        |
| 4.3                | Caractérisation dimensionnelle et géométrique .....   | 154        |
|                    | Conclusion.....   | 159        |
|                    | Conclusion générale .....   | 163        |
|                    | Perspectives.....   | 167        |
|                    | Références .....  | 169        |
|                    | Annexe .....  | 179        |
|                    | Annexe A.....   | 181        |
|                    | Annexe B .....  | 187        |
|                    | Annexe C.....   | 189        |
|                    | Annexe D.....   | 195        |
|                    | Annexe E .....  | 200        |
|                    | Annexe F.....   | 210        |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1 : Exemples de pièces anti-usures et d'outils de coupe en carbure monobloc réalisés par Carbure du Chéran [1].....  | 25 |
| Figure 2 : Principe du procédé conventionnel de réalisation de carbure monobloc [1].....  | 25 |
| Figure 3 : Exemple d'applications (a) Connecteur de support de cabine de l'Airbus A350 XWB produit par LPBF en $Ti_6Al_4V$ , (b) fixation de toit de la BMW i8 en aluminium, (c) implant de hanche en titane et (d) bobine d'induction imprimée avec du cuivre [3]–[6] .....                        | 32 |
| Figure 4 : Schéma explicatif du procédé de fusion laser sur lit de poudre.....  | 33 |
| Figure 5 : Paramètres influents du procédé L-PBF .....  | 34 |
| Figure 6 : Schéma des paramètres influents du procédé L-PBF .....   | 35 |
| Figure 7 : Stratégies de remplissage.....   | 36 |
| Figure 8 :(a) Défauts sur les cordons unitaires, (b) géométrie et morphologie du cordon en contact avec le plateau [16], [17] .....   | 37 |
| Figure 9: Phénomène de « balling » en surface d'une couche et formation de « balling » pour différentes vitesses [18].....  | 38 |
| Figure 10 : (a) différents types de porosité dans un échantillon, (b) porosité keyhole [22] [23] .....  | 38 |
| Figure 11 : Exemple simulé montrant le phénomène de manque de fusion [23].....  | 39 |
| Figure 12 : Images MEB de la morphologie de différent type de fissures [31].....  | 39 |
| Figure 13 : L'absorption de la sortie laser à différentes longueurs d'onde varie en fonction des matériaux [11] .....   | 40 |
| Figure 14 : Coupe verticale du diagramme de phase W-C-Co calculé pour 10wt.% de Co. Les points indiqués par a et b définissent respectivement les teneurs minimales et maximales en carbone des alliages qui sont dans l'état biphasé fcc + WC juste après la solidification d'équilibre [35] ..... | 43 |
| Figure 15 : Coupe verticale du diagramme de phase W-C-Ni calculé pour 10wt.% de Ni. Les points indiqués par a et b définissent respectivement les teneurs minimales et maximales en carbone des alliages qui sont dans l'état biphasé fcc + WC juste après la solidification d'équilibre [35] ..... | 44 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 16 : Caractéristiques mécaniques de différent matériaux [44] .....   | 45 |
| Figure 17 : Analyses statistiques des résultats des tests inter laboratoires [47] .....   | 46 |
| Figure 18 : Résultat d'usure G65 des carbures cimentés (a) en fonction de la taille de grain, (b) en fonction du pourcentage de cobalt [48] .....                                       | 46 |
| Figure 19 : Cartographie de l'effet de la teneur en cobalt et de la taille des particules de carbure de tungstène sur la vitesse d'usure des matériaux suivant l'ASTM G65 – A [49]..... | 47 |
| Figure 20 : Volume d'usure de différent carbures cimentés pour une large distance de glissement à des charges différentes (a) 40N et (b) 180N [53] .....                                | 47 |
| Figure 21 : Caractéristique de la porosité et des fissures des pièces générées pour différents paramètres [54].....   | 48 |
| Figure 22 : Coupe transversale des couches de poudre refondue sur le plateau (a) 75wt.% de Co et (b) 50wt.% de Co [55].....   | 49 |
| Figure 23 : Diffractogramme de l'échantillon fusionner de WC-50%Co.....   | 49 |
| Figure 24 : (a) Evolution de la porosité et (b) l'évolution des fissures en fonction de l'énergie spécifique [56].....  | 50 |
| Figure 25 : Images en coupe d'un échantillon, fabriqué avec différents nombres d'expositions au laser [56].....   | 50 |
| Figure 26 : Microstructure en surface et diffractogramme de différents matériaux (a) 25% WC–75% Co; (b) 30%(WC-8%Co)–70% Co; (3) 50% WC–50% Co; (d) 94% WC–6% Co [57]....               | 51 |
| Figure 27: Cubes produit à partir de la poudre de WC-17Co agglomérée frittée [58] .....   | 52 |
| Figure 28 : Poudre agglomérée frittée de WC-30wt.%Co [59].....  | 53 |
| Figure 29 : Types de pores et de fissures dans les échantillons fabriqués [59].....   | 53 |
| Figure 30 : Image du phénomène de délamination des échantillons du plateau de fabrication [59] .....  | 54 |
| Figure 31: Morphologie des poudres de WC-Co pour le procédé L-PBF, (a) fabriqué « spray dring », et (b) fabriqué par « cold pressing et crushing » [60] .....                           | 54 |
| Figure 32 : Microstructure de carbures cimentés fabriqués avec les paramètres optimisés pour les différentes poudres [60] .....   | 55 |
| Figure 33 : Impact du préchauffage du plateau à 800°C [61] .....  | 55 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 34 : Effet d'un traitement thermique (1400°C) sur un échantillon fabriqué avec un plateau chauffant [61] .....   | 56 |
| Figure 35 : Impact du traitement HIP sur la porosité des échantillons fabriqués par L-PBF à partir de la poudre de WC-17Co suivant différents paramètres [62] .....                                       | 57 |
| Figure 36 : Image MEB montrant la caractéristique du mélange de poudre W-Ni-C [63].....   | 57 |
| Figure 37 : Diffractogramme de la poudre WC-W <sub>2</sub> C revêtue de nickel (a), micrographies de la coupe transversale de la poudre (b) [65] .....  | 58 |
| Figure 38 : Image de l'échantillon par procédé L-PBF (a), micrographies de l'échantillon micrographie présentant une particule WC-W <sub>2</sub> C ronde et non fondue [65] .....                         | 59 |
| Figure 39 : (a) Machine de fabrication additive laser sur lit de poudre (Pro X 200) et (b) intérieur de la machine.....   | 65 |
| Figure 40 : (a) Analyseur de faisceau (FBP-2KF-5.3, objectif X3) et (b) schéma du dispositif d'analyse de faisceau sur le plateau de fabrication de la machine L-PBF .....                                | 66 |
| Figure 41 : Evolution de la taille du diamètre de spot laser pendant un tir statique de 60s.....  | 67 |
| Figure 42 : Représentation de la distribution énergétique du faisceau laser (a) pour 130W et (b) pour 300W .....  | 68 |
| Figure 43 : Evolution de la taille du diamètre de spot laser pour une puissance de 130W, pendant un tir statique de 20min avec une simulation de mise en couche.....                                      | 68 |
| Figure 44 : Distribution du faisceau laser pour différentes puissances.....   | 69 |
| Figure 45 : (a) Cycle thermique du traitement TTh et (b) photo du four de traitement thermique .....  | 72 |
| Figure 46 : (a) Cycle thermique du traitement HIP et (b) photo du four de frittage HIP de la société Carbure du Chéran .....  | 73 |
| Figure 47 : Schéma descriptif du de la détermination de la densité par le principe d'Archimède .....  | 74 |
| Figure 48 : Etapes de détermination du taux de porosité par analyse d'image : (a) Image microscope, (b) image en noir et blanc (8-bit) et (c) détection des pixels noirs, assimilés à de la porosité..... | 75 |
| Figure 49 : Différenciation des défauts entre porosités et fissures .....   | 76 |

|  |    |
|--|----|
| Figure 50 : Détermination de la taille des grains par la méthode de l'interception linéaire [77]<br>.....  | 77 |
| Figure 51 : Principe de mesure de la valeur Sa (composée surfacique du critère Ra), (a) rugosité<br>du profil et (b) rugosité de la surface [82].....  | 78 |
| Figure 52 : Schéma des caractéristiques de l'indentation Palmqvist [86] .....  | 79 |
| Figure 53 : Dimensions d'une éprouvette normalisée avec V-notch pour test de résistance au<br>choc .....   | 79 |
| Figure 54 : Machine de tribomètre MFT-5000 .....   | 80 |
| Figure 55 : (a) Schéma de principe du test d'usure de bloc sur bague rotative, (b) dimension<br>(mm) du bloc fabriqué par L-PBF et (c) dimension (mm) de la bague de frottement .....            | 81 |
| Figure 56 : (a) Schéma du principe du test d'usure suivant la norme ASTM G65 et (b) dimension<br>(mm) de l'échantillon .....   | 82 |
| Figure 57 : (a-b) Images MEB de la poudre avec liant cobalt et vue en coupe des particules, et<br>(c-d) images MEB de la poudre avec liant nickel et vue en coupe des particules .....           | 88 |
| Figure 58 : Répartition granulométrique (a) de la poudre WC-17Co et (b) de la poudre WC-<br>17Ni.....  | 89 |
| Figure 59 : Diffractogramme des poudres initiales (haut) WC-17Co et (bas) WC-17Ni .....  | 90 |
| Figure 60 : Etapes de l'optimisation paramétrique : (a) fabrication de cordons unitaires et (b)<br>fabrication de cubes construits à partir des paramètres déterminés aux étapes précédentes.... | 91 |
| Figure 61 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Co, en fonction de différents<br>couples puissance et vitesse .....  | 92 |
| Figure 62 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Co, à forte puissance laser<br>et vitesse constante .....  | 93 |
| Figure 63 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Ni, en fonction des couples<br>puissance et vitesse sur la plage des paramètres centrée sur l'optimum pour WC-Co .....           | 94 |
| Figure 64 : Image microscopique des cordons de WC-Ni, pour des puissances laser de 200W et<br>250W .....   | 95 |
| Figure 65 : Evolution de la largeur des cordons en fonction de la vitesse de scan pour différentes<br>puissances, pour les deux matériaux (a) WC-Co et (b) WC-Ni .....                           | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 66 : Stratégie de scan pour la réalisation de cube, (a) hexagonale et (b) aller/retour avec orientation 90° à la couche n+1 .....   | 97  |
| Figure 67 : Photos prises lors de fabrication dans la machine SLM ProX 200, (a) manque de fusion, (b) excès de fusion, rougeoiement et (c) friction du rouleau contre les pièces lors de la mise en couche ..... | 98  |
| Figure 68 : Exemple de la réalisation d'un plateau d'optimisation des paramètres pour la fabrication des cubes, (a) programmation sur le logiciel MANUFACTURING et (b) plateau sorti de machine .....            | 98  |
| Figure 69 : Taux de porosité des échantillons WC-Co en fonction de la DEV pour les différentes stratégies de scan .....  | 99  |
| Figure 70 : Analyse des microstructures de deux échantillons de WC-Co pour une DEV de 520 J/mm <sup>3</sup> suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale.....                      | 100 |
| Figure 71 : Analyse des microstructures de deux échantillons de WC-Co pour une DEV de 833 J/mm <sup>3</sup> suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale.....                      | 101 |
| Figure 72 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Co pour une DEV de 600 J/mm <sup>3</sup> suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale.....                          | 101 |
| Figure 73 : Evolution du taux de porosité des échantillons de WC-Ni en fonction de la DEV .....  | 102 |
| Figure 74 : Evolution du taux de porosité des échantillons de WC-Ni en fonction de la DEV pour différentes stratégies de scan .....  | 103 |
| Figure 75 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une DEV de 180 J/mm <sup>3</sup> suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale.....                          | 103 |
| Figure 76 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour (a) une DEV de 200 J/mm <sup>3</sup> et (b) une DEV de 300 J/mm <sup>3</sup> suivant la stratégie de scan aller-retour .....              | 104 |
| Figure 77 : Images d'un problème de fabrication d'une pièce de grande surface (25x55 mm) avec (a) la stratégie A/R et (b) la stratégie hexagonale.....   | 104 |
| Figure 78 : Images MEB obtenues à différents grossissement (a) x500 et (b) x5000 de l'échantillon BF de WC-Co.....   | 106 |
| Figure 79 : Diffractogramme de l'échantillon brut de fabrication de WC-Co obtenu par L-PBF .....   | 107 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 80 : Analyse EBSD de l'échantillon de WC-Co BF suivant (a) la cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases, (c) la cartographie des figures de pôles inverses suivant IPFz et (d) les légendes .....                 | 108 |
| Figure 81 : Détails de la Zone A indiqués sur la Figure 80-b, (a) cartographie des phases et (b) cartographie IPF .....   | 108 |
| Figure 82 : Images MEB obtenues à différents grossissement (a) x500 et (b) x5000 de l'échantillon BF de WC-Ni .....   | 109 |
| Figure 83 : Diffractogramme de l'échantillon brut de fabrication de WC-Ni obtenu par L-PBF .....  | 110 |
| Figure 84 : Analyse EBSD de l'échantillon de WC-Ni BF suivant (a) la cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases, (c) la cartographie IPFz des figures de pôles inverses et (d) les légendes .....                         | 111 |
| Figure 85 : Reconstruction des microstructures des échantillons WC-17Co issus du procédé L-PBF, (a) brut de fabrication (p=1,13%), (b) après traitement thermique (p=1,1%) et (c) après compression isostatique à chaud (p=0,01%) .....                             | 112 |
| Figure 86 : Evolution de la taille des porosités des échantillons bruts de fabrication, et après traitement thermique du matériau WC-Co .....   | 113 |
| Figure 87 : Evolution de la microstructure des échantillons WC-17Ni par L-PBF, (a) brut de fabrication (p=1,1%) et (b) après traitement HIP (p=0,01%) .....   | 114 |
| Figure 88 : Evolution de la taille des porosités des échantillons brut de fabrication et après traitement HIP du WC-Ni .....  | 115 |
| Figure 89 : Image MEB des échantillons WC-Co après traitement (a) TTh et (b) HIP.....   | 116 |
| Figure 90 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Co (a) BF, (b) après HiP et (c) après TTh.....  | 117 |
| Figure 91 : Cartographie EBSD des échantillons WC-Co traités (a) par TTh et (b) par HIP suivant différentes cartographies en contraste de bandes, cartographie des répartitions des phases et la cartographie des figures de pôle inverse suivant le plan IPFz..... | 118 |
| Figure 92 : Image MEB d'un échantillon après HIP à différents grossissements à (a) x500 et (b) x5000 .....  | 119 |
| Figure 93 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Ni (a) BF et (b) après HIP .....  | 120 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 94 : Cartographie EBSD après réduction de bruit, (a) cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases et (c) la cartographie des figures de pôle inverse suivant le plan IPF <sub>z</sub> d'un échantillon WC-17Ni après traitement HIP.....                | 120 |
| Figure 95 : Résumé et description schématique des étapes de l'évolution de la microstructure du WC- Co observées par Oliver et al. [98] .....  | 121 |
| Figure 96 : Diagramme de phase W-C [34] .....  | 122 |
| Figure 97 : Image MEB de l'échantillon de référence EMT 815 à grossissement x5000 .....  | 123 |
| Figure 98 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Co de référence.....   | 123 |
| Figure 99 : Exemple de plateau de fabrication des éprouvettes pour les caractérisations des carbures cémentés (a) WC-Co et (b) WC-Ni .....   | 129 |
| Figure 100 : Evolution de la densité volumique en fonction de deux différentes méthodes de mesure, (a) la méthode d'Archimède et (b) par pycnomètre à hélium.....  | 130 |
| Figure 101 : Relation entre la dureté Vickers et la taille des grains de carbure pour les différents échantillons de carbure cémenté .....   | 132 |
| Figure 102 : Formation et propagation des fissures après indentation Vickers (HV <sub>30</sub> ) sur les échantillons BF et HIP pour (a-b, c-d) le WC-Co et (e-f, g-h) le WC-Ni.....   | 132 |
| Figure 103 : Indentation Vickers sur l'échantillon de référence EMT 815 pour une charge de 30kg, (a) avant et (b) après indentation.....   | 133 |
| Figure 104 : Eprouvette de résistance au choc avec V-Notch.....  | 134 |
| Figure 105 : (a) Les régions d'un faciès de rupture ductile par cisaillement sur la surface de rupture comprennent la région d'initiation de la rupture, les deux lèvres de cisaillement et la région de rupture finale et (b) guide de détermination de l'apparence des faciès de rupture [109] ..... | 135 |
| Figure 106 : Imagerie 3D des faciès de rupture des différents matériaux après test de rupture au choc (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF et (d) WC-Ni HIP .....   | 135 |
| Figure 107 : Analyse des faciès de rupture pour les différents carbures cémentés brut de fabrication par imagerie MEB à différent grossissement (×100 et ×3000).....   | 136 |
| Figure 108 : Analyse des faciès de rupture pour les différents carbures cémentés après HIP par imagerie MEB à différent grossissement (×100 et ×3000) .....  | 137 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 109 : Imagerie 3D du faciès de rupture de l'échantillon de référence EMT 815.....   | 137 |
| Figure 110 : Analyse MEB de faciès de rupture de l'échantillon de référence EMT 815 à différent grossissement (a) $\times 400$ et (b) $\times 3000$ .....  | 138 |
| Figure 111 : Etat de surface (a) des échantillons de carbure cimenté et (b) du barreau pour le test "block on ring" .....  | 139 |
| Figure 112 : Coefficient de frottement en fonction du temps pour les différents couples carbures cimentés/16NC6 pour une charge de 50N et une distance de 4000 m .....                               | 140 |
| Figure 113 : Résultats du taux d'usure en fonction de la dureté Vickers pour les différents carbures cimentés .....  | 142 |
| Figure 114 : Comparaison des empreintes d'usure des différents carbures cimentés (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815, après le test de glissement de 4 000 m..... | 143 |
| Figure 115 : Evolution du profil de l'empreinte d'usure des échantillons de carbure cimenté sur le barreau 16NC6 pour une charge de 50N et une distance de 4 000m .....                              | 144 |
| Figure 116 : Images MEB des empreintes d'usure des échantillons (a) WC-Co BF et (b) WC-Ni BF avec les traces de transfert de matière du barreau 16NC6.....   | 145 |
| Figure 117 : Barreau 16NC6 avec les différentes traces d'usures .....  | 145 |
| Figure 118 : (a) Cartographies MEB/EDX des débris d'usure sur l'échantillons WC-Co BF et (b) cartographie MEB/EDX après dissolution du fer.....  | 146 |
| Figure 119 : Surfaces des échantillons (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815 avant test de glissement.....  | 147 |
| Figure 120 : Images MEB des empreintes d'usure des échantillons (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815 après dissolution du fer .....                                | 148 |
| Figure 121 : (a) Pavé d'usure de WC-Co brut de fabrication avant test d'usure et (b) avec la trace d'usure suite à un cycle de frottement abrasif de 6000 révolutions.....                           | 149 |
| Figure 122 : Résultats du test d'usure ASTM-G65 sur les différents échantillons de carbure cimenté après 6000 Rev.....   | 150 |
| Figure 123 : Profil de l'empreinte d'usure abrasive des échantillons de carbure cimenté après 6000 Rev .....   | 151 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 124 : Profil de l'empreinte d'usure abrasive de l'échantillon de référence après 6000 Rev .....  | 151 |
| Figure 125 : Imagerie MEB des traces d'usure abrasive suite au test G65 sur les différents carbures cimentés (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT 815.....   | 152 |
| Figure 126 : Cartographie MEB/EDX de l'empreintes d'usure de l'échantillons WC-Co HIP .....   | 153 |
| Figure 127 : Etat de surface latérale des cubes produits par L-PBF .....  | 154 |
| Figure 128 : Schéma explicatif du phénomène de rétractation entre (a) le model 3D et (b) la pièce obtenue par procédé L-PBF .....   | 156 |
| Figure 129 : Déformation des échantillons de carbure cimenté après traitement HIP (a) cubes et (b) foret de coupe [62].....   | 156 |
| Figure 130 : Principe de la détermination des limites de fabrication pour les deux matériaux .....  | 157 |
| Figure 131 : Fabrication de démonstrateur à base de carbure cimenté par procédé L-PBF, (a) outil de buse de forage interchangeable et (b) une tête de forage pétrolier.....                 | 158 |
| Figure 132 : Analyse des microstructures des échantillons pour une puissance de 130W, en fonction de différentes DEV et à partir de deux stratégies de scan différentes pour le WC-Co ..... | 182 |
| Figure 133 : Analyse des microstructures des échantillons pour une puissance de 160W, en fonction de différentes DEV et à partir de deux stratégies de scan différentes pour le WC-Co ..... | 183 |
| Figure 134 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une puissance de 200W et à partir de deux stratégies de scan différentes .....                                      | 185 |
| Figure 135 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une puissance de 250W et à partir de deux stratégies de scan différentes .....                                      | 186 |
| Figure 136 : Vue globale du test d'usure « block on ring » suivant la norme ASTM G77 de l'ENISE .....   | 189 |
| Figure 137 : Vue locale du test d'usure « block on ring » suivant la norme ASTM G77 de l'ENISE .....  | 190 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 138 : Analyse MEB/EDX du barreau 16NC6.....  | 191 |
| Figure 139 : Dureté Vickers du barreau 16NC6 pour une charge de 30kg, (a) avant et (b) après indentation..... | 192 |
| Figure 140 : Equipement pour la dissolution du Fer.....   | 193 |
| Figure 141 : Vue local de la machine de test d'usure suivant la norme ASTM G65 de Technogenia .....           | 194 |

## Liste des tableaux

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1 : Propriétés du W, C et de WC [32].....   | 42  |
| Tableau 2 : Propriétés du Cobalt et du Nickel [33], [40] .....  | 44  |
| Tableau 3 : Caractéristique de la ProX 200 DMP utilisé pour les essais .....  | 65  |
| Tableau 4 : Cycle de polissage des échantillons à base de carbure de tungstène .....  | 72  |
| Tableau 5 : Conditions d'essai du test d'usure G65 suivant la procédure A.....  | 82  |
| Tableau 6 : Caractérisation des poudres de carbure cémenté.....   | 89  |
| Tableau 7 : Composition chimique des poudres par analyse ICP-MS .....   | 90  |
| Tableau 8 : Plages de paramètres d'optimisation pour les deux matériaux .....   | 99  |
| Tableau 9 : Paramètres d'impression optimisés pour les deux matériaux pour le procédé L-PBF .....   | 105 |
| Tableau 10 : Composition chimique des échantillons WC-Co par analyse ICP-MS.....  | 106 |
| Tableau 11 : Composition chimique des échantillons WC-Ni par analyse ICP-MS .....   | 109 |
| Tableau 12 : Composition chimique de l'échantillon de référence EMT 815 .....   | 122 |
| Tableau 13 : Résumer des mesures de la composition chimique et de la taille de grain des carbures des différents carbures cémentés .....                                | 125 |
| Tableau 14 : Résumé des mesures de dureté et les valeurs issues des tests de résistance à l'impact .....  | 134 |
| Tableau 15 : Coefficient de frottement moyen pour les différents carbures cémentés .....  | 141 |
| Tableau 16 : Modifications géométriques moyennes mesurées entre le modèle 3D et les échantillons bruts de fabrication et des matériaux WC-Co et WC-Ni .....             | 155 |
| Tableau 17 : Modifications géométriques mesurées entre les échantillons bruts de fabrication et les échantillons après traitement HIP des matériaux WC-Co et WC-Ni..... | 157 |
| Tableau 18 : Résumer des différentes caractéristiques mécaniques des carbures cémentés..  | 159 |
| Tableau 19 : Résumé des différentes caractéristiques tribologiques des carbures cémentés.   | 160 |
| Tableau 20 : Paramètres d'optimisation du WC-Co .....   | 181 |
| Tableau 21 : Paramètres d'optimisation du WC-Ni.....  | 184 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 22 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau WC-Co .....  | 187 |
| Tableau 23 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau WC-Ni.....   | 188 |
| Tableau 24 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau EMT815 ..... | 188 |
| Tableau 25 : Composition chimique du barreau de frottement en 16NC6.....                              | 190 |
| Tableau 26 : Composition chimique des particules abrasifs du test G65.....                            | 194 |
| Tableau 27 : Caractéristiques des particules abrasifs du test G65 .....                               | 194 |

## Nomenclature

|                |   |                     |
|----------------|---|---------------------|
| BSE            | Back-Scattered Electrons                            | /                   |
| DEL            | Densité d'Énergie Linéaire                          | J/mm                |
| DES            | Densité d'Énergie Surfaique                         | J/mm <sup>2</sup>   |
| DEV            | Densité d'Énergie Volumique                         | J/mm <sup>3</sup>   |
| DLD            | Direct Laser Deposition                             | /                   |
| EBSD           | Electron Back-Scatter Diffraction                   | /                   |
| Ec             | Épaisseur de couche                                 | µm                  |
| EDS            | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy                | /                   |
| Ev             | Écart vecteur                                       | µm                  |
| FA             | Fabrication Additive                                | /                   |
| HIP            | Hot Isostatic Pressure                              | /                   |
| ICP-MS         | Spectrométrie De Masse A Plasma A Couplage Inductif | /                   |
| k              | Taux d'usure  | mm <sup>3</sup> /Nm |
| L-PBF          | Laser powder bed fusion                             | /                   |
| MEB            | Microscope électronique à balayage                  | /                   |
| MO             | Microscope optique                                  | /                   |
| P <sub>l</sub> | Puissance laser                                     | W                   |
| Ra             | Paramètre de rugosité linéique                      | µm                  |
| Sa             | Paramètre de rugosité surfaique                     | µm                  |
| SE             | Secondary electron - Électrons secondaires          | /                   |
| SLM            | Selective Laser Melting                             | /                   |
| V <sub>s</sub> | Vitesse de scan                                     | mm/s                |
| ΔV             | Volume d'usure                                      | mm <sup>3</sup>     |



## Introduction

Technogenia est une entreprise française, créée en 1979, spécialisée dans les revêtements soudés anti-usure en carbure de tungstène. L'entreprise fabrique des produits de soudage et fournit des services de rechargement sur des pièces neuves ou usagées. En matière de services, la société contribue au développement du procédé de rechargement laser ou DLD (Direct Laser Deposition) depuis les années 90. Les technologies permettent de résoudre les problèmes d'usure et les rechargements durs sur différentes pièces. Cela permet aussi de réaliser des protections anti-usure en carbure de tungstène, internes ou externes avec une géométrie et un profil très précis. De plus, Technogenia fabrique exclusivement depuis 1986 du Sphérotène, grâce à un procédé breveté unique : le creuset froid à lévitation électromagnétique. Le Sphérotène est une poudre de carbure de tungstène d'une dureté d'environ 3500 HV. Avec l'acquisition de Carbure du Chéran (2019), Technogenia renforce son expertise dans la fabrication des pièces en carbure fritté monobloc. Carbure du Chéran réalise à partir de poudres en carbure de tungstène des outils de coupe et des pièces d'usure destinées à de nombreux secteurs d'activité (Automobile, Aéronautique, Horlogerie, Médical, tréfilage, Oil & Gas, Défense, ...) (Figure 1).



Figure 1 : Exemples de pièces anti-usures et d'outils de coupe en carbure monobloc réalisés par Carbure du Chéran [1]

Dans le cadre du projet, Technogenia souhaite évaluer la pertinence de réaliser des pièces à base de carbure de tungstène par technologie de fabrication additive. Les procédés de fabrication additive en générale présentent de nombreux avantages comparés au procédé conventionnel, comme par exemple la rapidité de mise en œuvre, le nombre de moyen de production limité, une plus grande flexibilité et surtout une possibilité de réaliser des pièces à géométrie complexe. L'objectif premier de l'entreprise est d'utiliser la technologie de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF), afin de produire des pièces à base de carbure de tungstène se rapprochant des caractéristiques mécaniques des pièces de carbure monobloc qui sont réalisées par procédé conventionnel.

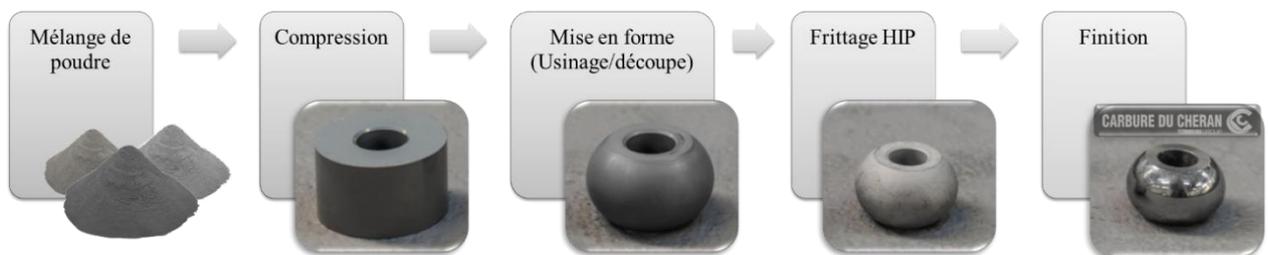


Figure 2 : Principe du procédé conventionnel de réalisation de carbure monobloc [1]

Les étapes de fabrication sont décrites sur la Figure 2. Ce procédé comporte 4 étapes principales. La première étape consiste à comprimer un mélange de poudre à l'aide de presses uni-axiales. La poudre est déjà pré mélangée et prête à l'emploi. Lors de la compression, des moules et noyaux spécifiques peuvent être utilisés suivant la forme et la complexité de la pièce souhaitée. La pièce, après l'étape de compression, est appelée le cru. La mise en forme peut se faire uniquement sur le cru et consiste à usiner la pièce aux dimensions voulues, en prenant compte de la rétraction dimensionnelle lors de la phase de frittage. L'étape de frittage est réalisée dans un four HIP (Hot Isostatic Pressure) qui consiste à chauffer les pièces à très haute température (jusqu'à 1700°C en fonction des matériaux), en appliquant des pressions de gaz (entre 40 et 1000 bars) sur une période définie pour une température précise. Cette opération de frittage permet de densifier au maximum la pièce. Des étapes de finition peuvent être réalisées comme la rectification ou encore le polissage.

Cette thèse a pour objectif d'étudier la faisabilité de réaliser des pièces à base de carbure de tungstène, de caractériser les propriétés microstructurales et mécaniques ainsi qu'évaluer la résistance à l'usure des pièces réalisées par fabrication additive. De plus, un liant alternatif sera testé puis comparé. L'effet de plusieurs post-traitements sera étudié afin d'analyser l'effet sur l'intégrité des pièces. Ces propriétés seront comparées aux propriétés connues de pièces obtenues par fabrication conventionnel.

Le **chapitre 1** est une synthèse bibliographique. Il dresse un état de l'art sur le principe de la fabrication additive en général, ainsi que ses avantages et ses inconvénients. Les principales technologies sont décrites, et plus spécifiquement le procédé de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). Dans un deuxième temps, un état de l'art sera fait sur les cermets en générale et une synthèse sur des travaux traitants de la réalisation de pièce en carbure cémenté par procédé L-PBF.

Dans le **chapitre 2**, les différents moyens d'analyse et de traitement ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation sont détaillés.

Le **chapitre 3** traite de l'évaluation de la fabrication des carbures cémentés, avec des liants cobalt et nickel, par procédé L-PBF. L'optimisation paramétrique est réalisée en analysant l'influence des principaux paramètres du procédé (puissance laser, vitesse de balayage, stratégie de balayage, écart vecteur, épaisseur de couche, ...) sur les matériaux. Un plan d'expérience est défini en 3 étapes, la réalisation de cordons, de surfaces puis de cubes dans le but de déterminer les principaux paramètres. Deux types de post-traitement thermique sont étudiés afin d'éliminer certains défauts structuraux. Les différences microstructurales entre les deux liants sont analysées et étudiées. Un matériau de référence obtenu par procédé de fabrication conventionnel est analysé puis comparé aux carbures cémentés obtenus par procédé L-PBF.

Enfin, le **chapitre 4** aborde dans un premier temps la caractérisation des carbures cémentés obtenus par procédé L-PBF, par différents tests mécaniques (dureté, ténacité, résilience) qui sont réalisés, puis comparés au matériau de référence obtenu par frittage conventionnel. Dans un deuxième temps, la résistance à l'usure des matériaux est étudiée, par un test d'usure de glissement et par un test d'usure à trois corps. Enfin, le contrôle dimensionnel et les limites de fabrication des démonstrateurs en carbure cémenté sont analysés.





# Chapitre 1. Etat de l'art

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.1   | La Fabrication Additive .....                                    | 31 |
| 1.1.1 | Définition .....   | 31 |
| 1.1.2 | Domaines d'applications .....                                    | 31 |
| 1.1.3 | Avantages et inconvénients .....                                 | 32 |
|       | Avantages .....  | 32 |
|       | Inconvénients .....  | 33 |
| 1.1.4 | Fusion laser sur lit de poudre .....                             | 33 |
|       | La poudre.....   | 34 |
|       | Le procédé L-PBF .....   | 35 |
|       | La machine de fusion laser .....                                 | 40 |
|       | Post-traitement .....  | 41 |
| 1.2   | L'histoire des cermets .....                                     | 42 |
| 1.2.1 | Les carbures de tungstène.....                                   | 42 |
| 1.2.2 | Les différents liants .....                                      | 42 |
|       | Le cobalt .....  | 42 |
|       | Le nickel.....   | 43 |
| 1.3   | Les cermets en général .....                                     | 45 |
| 1.4   | L'usure des carbures cémentés.....                               | 45 |
| 1.5   | Fusion laser sur lit de poudre des carbures cémentés.....        | 48 |
| 1.5.1 | WC-Co, les carbures de tungstènes cobalt produit par L-PBF ..... | 48 |
| 1.5.2 | WC-Ni, les carbures de tungstènes nickel produit par L-PBF ..... | 57 |
|       | Conclusion .....   | 61 |



Ce premier chapitre est dédié à un état de l’art portant sur la description de la fabrication additive et plus spécifiquement sur le procédé de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). Les différents paramètres influents du procédé sont décrits. Ensuite, une partie du chapitre est consacré à l’état de l’art des cermetts en général, puis plus particulièrement à l’utilisation de certains cermetts en fabrication additive. Un état de l’art recense les différents problèmes ayant été rencontrés lors de ces études sur la mise en œuvre des cermetts par procédé L-PBF.

## 1.1 La Fabrication Additive

### 1.1.1 Définition

La fabrication additive (FA) n’est pas une technologie récente. En effet, le 16 juillet 1984, le 1<sup>er</sup> brevet sur la fabrication additive est déposé par trois Français : Jean-Claude André, Olivier de Witte et Alain le Méhauté. La norme AFNOR NF E67-001 [2] définit la fabrication additive (FA) comme « l’ensemble des procédés permettant de fabriquer, couche par couche, par ajout de matière, un objet physique à partir d’un objet numérique ». Les pièces sont d’abord conçues numériquement par CAO, puis converties sous un format .stl (pour stéréolithographie) ou .amf (pour additive manufacturing format). Ce fichier est transmis à un logiciel qui découpe la pièce en différentes couches pour ensuite la fabriquer sur la machine. Le procédé est également connu sous les noms d’impression 3D, fabrication rapide ou prototypage rapide. Le principe de la FA s’oppose aux techniques de fabrication dites traditionnelles telles que les procédés par enlèvement de matière (par exemple l’usinage) ou les procédés de formage (fonderie, forge à chaud).

### 1.1.2 Domaines d’applications

Les domaines d’applications de la FA sont très variés : aéronautique, médecine ou encore automobile, elle est aussi très utilisée pour le prototypage rapide de pièces [3]. Les secteurs de l’aéronautique et du spatial présentent également un fort développement du procédé L-PBF. La Figure 3a montre une pièce fabriquée par L-PBF qui est destinée à l’ouverture des portes des cabines dans les Airbus. Le secteur automobile est l’un des plus importants ayant contribué à son adoption, son développement et son utilisation. Par exemple, la marque BMW utilise des composants imprimés en 3D par fusion laser sur poudre métallique. C’est aussi cette pièce de la Figure 3b qui est destinée au mécanisme d’ouverture/ fermeture du toit des versions décapotables du model BMW i8 [4]. La fabrication additive est beaucoup prisée également par le domaine médical et plus particulièrement par la chirurgie. En effet, de nombreuses opérations ont maintenant recours aux technologies 3D, que ce soit à travers l’impression 3D de modèles chirurgicaux pour améliorer la formation des chirurgiens, ou par la création d’implants sur mesure. Ainsi, un chirurgien italien, avait imprimé par procédé L-PBF un implant de hanche en titane (Figure 3c) [5]. D’autres applications apparaissent et nécessitent des matériaux de plus en plus exotiques (Figure 3d) [6].

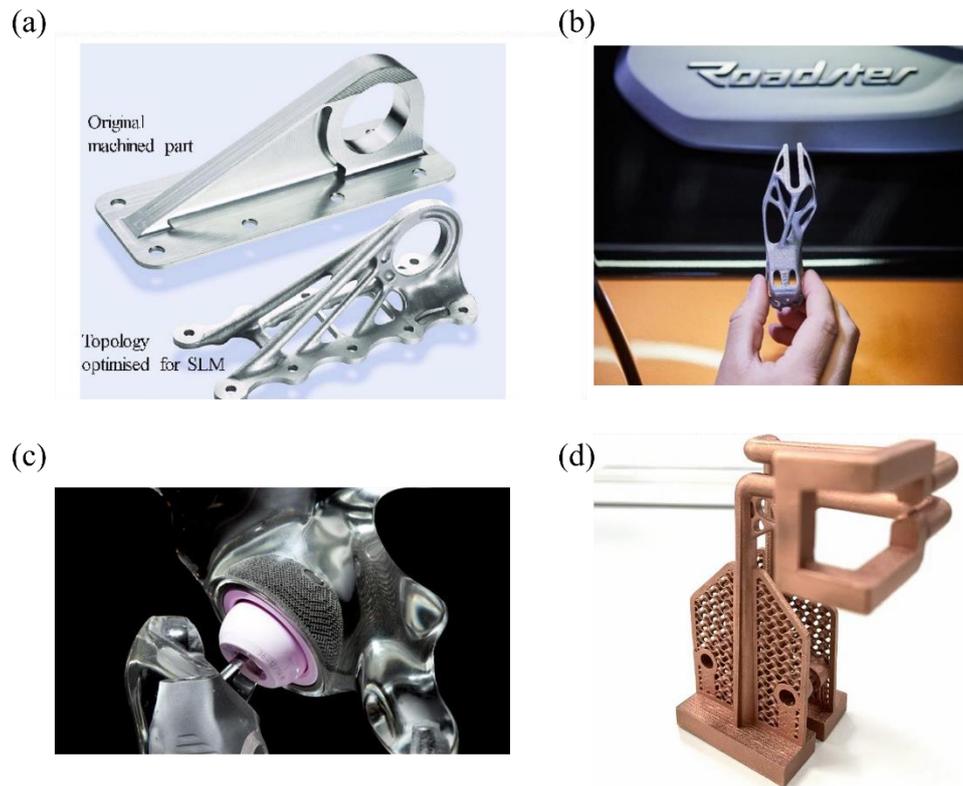


Figure 3 : Exemple d'applications (a) Connecteur de support de cabine de l'Airbus A350 XWB produit par LPBF en  $Ti_6Al_4V$ , (b) fixation de toit de la BMW i8 en aluminium, (c) implant de hanche en titane et (d) bobine d'induction imprimée avec du cuivre [3]–[6]

### 1.1.3 Avantages et inconvénients

#### Avantages

Les procédés de fabrication additive permettent de réaliser des pièces avec des géométries complexes et non réalisables par les techniques traditionnelles. Il est possible d'ajouter des fonctionnalités aux pièces comme des canaux internes ou de diminuer leur masse en réalisant une optimisation topologique. L'optimisation topologique permet d'optimiser le design des pièces en insérant uniquement la quantité de matière nécessaire pour supporter les différentes contraintes. Dans certains cas, les pièces sorties de fabrication additive peuvent être directement utilisables et fonctionnelles. Contrairement aux procédés conventionnels, où un outil ou un moule peuvent être nécessaires, le procédé de fabrication additive ne nécessite aucun outillage. Afin d'éviter les défauts d'assemblage et de gagner du temps de fabrication, certaines pièces peuvent être imprimées directement assemblées, monobloc. Le procédé est aussi considéré comme écologique car peu de matière est perdue. Suivant les procédés, la matière qui n'est pas utilisée peut parfois être récupérée, traitée et réutilisée ensuite sans perdre ses propriétés initiales. Les délais de fabrication sont également intéressants pour des productions de pièces en petite série. En fonction des pièces, la fabrication additive peut permettre une réduction importante des coûts de fabrication et une simplification au niveau de la chaîne de production globale.

### Inconvénients

Néanmoins, certaines géométries de pièces nécessitent des supports permettant de maintenir la pièce lors de sa fabrication. Ils sont nécessaires dans les fabrications en porte à faux ou fortement inclinées. Ces supports sont compliqués à retirer et peuvent entraîner une mauvaise rugosité [7]. De plus, l’état de surface des pièces en sortie de machine est davantage rugueux en comparaison avec les procédés conventionnels. Des post-traitements existent, comme le sablage qui peut être utilisé sur les surfaces externes des pièces. Enfin, les limites de dimensions sont aussi un principal inconvénient pour les procédés de fabrication additive. Cependant, cet aspect sera négligeable dans les prochaines années, avec notamment le développement de machines à grandes dimensions pour les applications industrielles.

#### 1.1.4 Fusion laser sur lit de poudre

Connu aussi sous l’appellation « Selective laser melting (SLM) » ou « Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) », ce procédé de fabrication additive figure comme l’un des plus connus et répandus dans le monde pour l’élaboration de pièces métalliques à géométrie 3D complexe. Le procédé L-PBF est celui utilisé dans le cadre de cette thèse, un schéma du procédé est décrit sur la Figure 4.

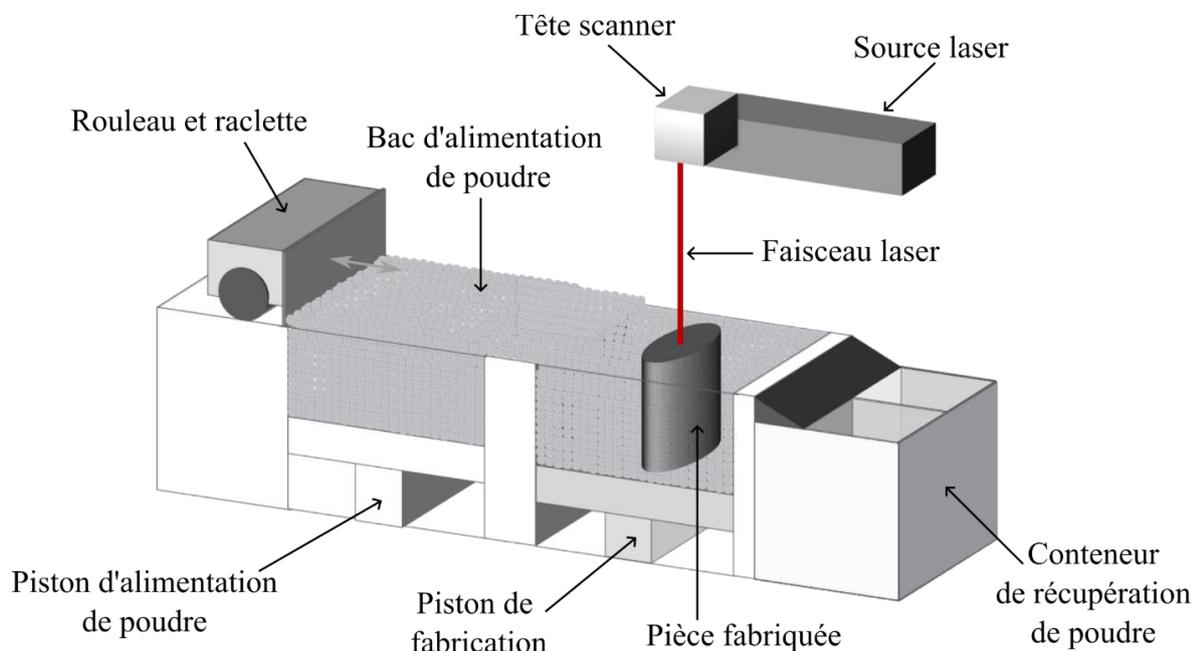


Figure 4 : Schéma explicatif du procédé de fusion laser sur lit de poudre

Le principe consiste à fusionner la poudre métallique pour créer une pièce volumique. Dans un premier temps, le piston d’alimentation ajustera la hauteur de poudre à apporter, qui sera ensuite étalée sur le piston de fabrication à l’aide d’un racleur. La machine utilisée dans le cadre de la thèse dispose d’un racleur afin d’étaler la poudre et d’un rouleau qui assure l’épaisseur de couche de poudre pour la fabrication. Le laser vient fusionner la poudre uniquement à l’endroit nécessaire prédéfini par la pièce 3D à réaliser et ainsi de suite, couche par couche jusqu’à obtenir la pièce finale. Pendant l’impression, l’enceinte de fabrication est sous atmosphère contrôlée, généralement l’argon ou l’azote est choisi comme gaz protecteurs afin de limiter l’oxydation du matériau pendant la fabrication.

Différentes sources lasers sont présentes dans les machines comme les lasers Nd: YAG fibrés, laser CO<sub>2</sub> ou encore par faisceau d’électrons (Electron Beam Melting), une autre technologie sur lit de poudre. Sur certains équipements, il est possible de trouver jusqu’à quatre sources lasers qui travaillent simultanément. [8]–[10]

De nombreux paramètres de fabrication influent directement sur les propriétés et l’état de surface de la pièce finale pour le procédé de fusion laser sur lit de poudre [11]. La Figure 5 regroupe les différentes catégories de paramètres pouvant impacter les pièces issues de L-PBF.

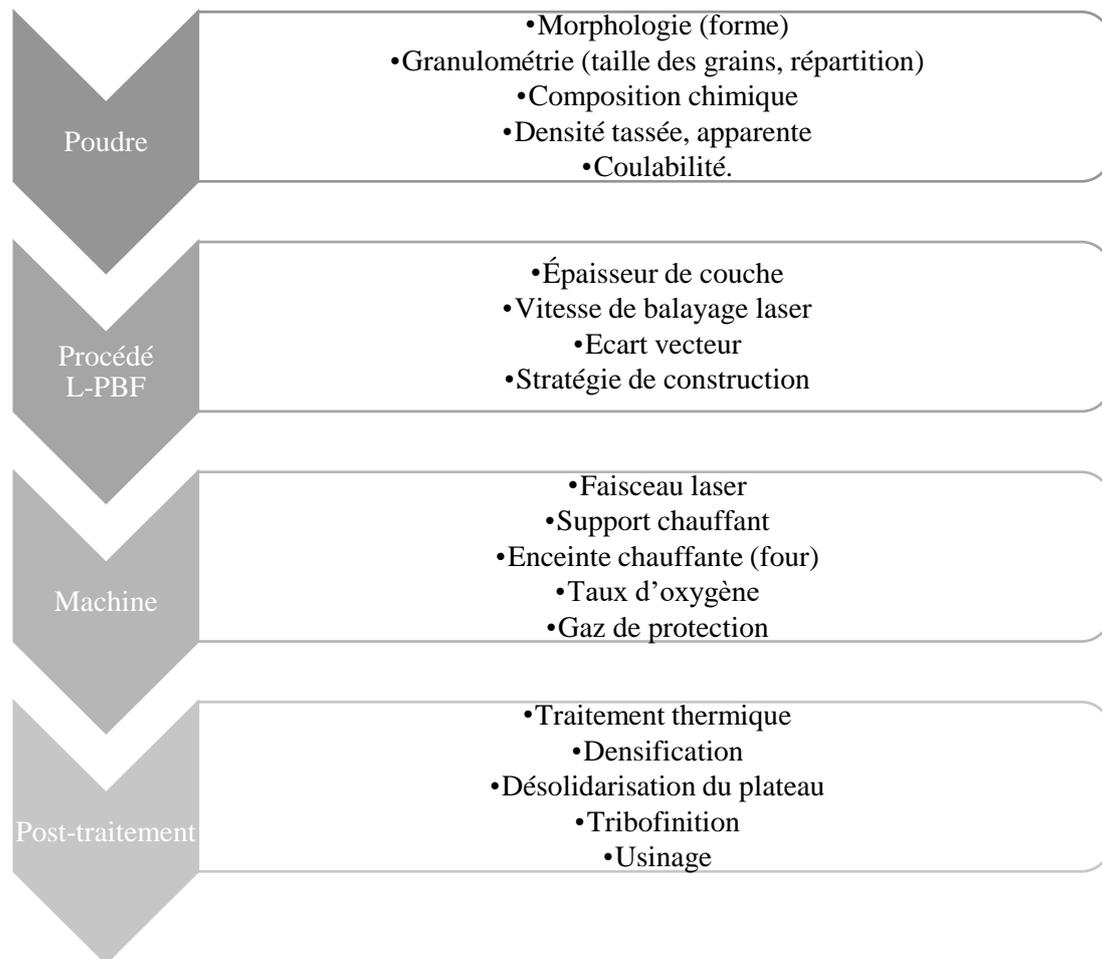


Figure 5 : Paramètres influants du procédé L-PBF

### La poudre

Une bonne densité du lit de poudre avant le passage du laser est nécessaire. C’est pour cela que les poudres utilisées présentent une répartition granulométrique de type Gaussienne ainsi qu’une morphologie la plus sphérique possible. La granulométrie des poudres est généralement fine, comprise entre 20 et 100µm. La sphéricité de la poudre est primordiale car dans certaines technologies L- PBF, la poudre est déposée par gravité à travers un système de valves. Si la poudre est irrégulière et non coulable, elle se coince dans les valves. Plusieurs techniques permettent de caractériser la poudre utilisée, telles que la mesure de coulabilité, la densité apparente et densité tassée etc [9].

### Le procédé L-PBF

Les différents paramètres qui sont généralement inclus dans le plan d’expérience et qui impactent principalement la qualité de la pièce en sortie de fabrication, comme la porosité, les fissures, les dimensions et l’état de surface sont nombreux. La Figure 6 illustre le procédé de fusion de poudre.

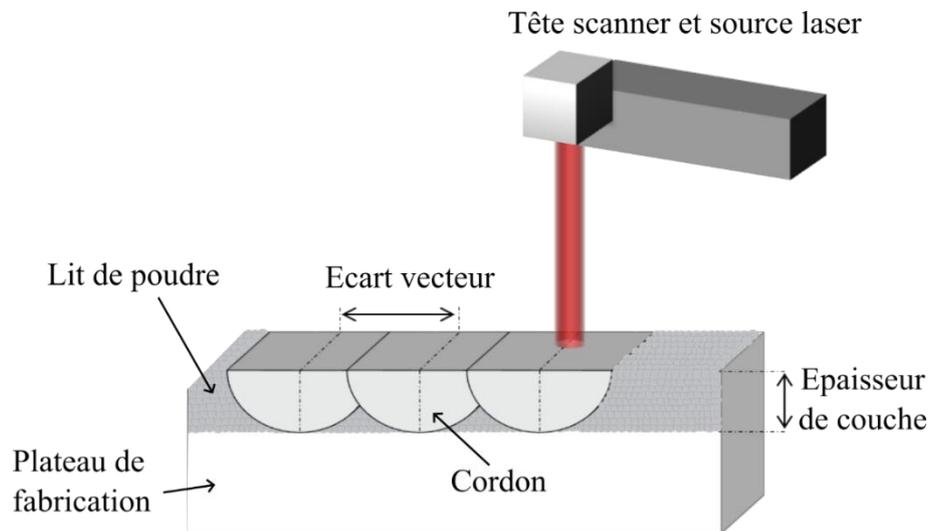


Figure 6 : Schéma des paramètres influents du procédé L-PBF

L'épaisseur de couche  $E_c$  de poudre varie généralement entre 20 à 100 $\mu\text{m}$  et est un paramètre qui impacte directement la rugosité de la pièce finale et le temps de fabrication. Des couches fines améliorent la résolution, mais augmentent le temps de construction. Le phénomène d'escalier sera d'autant plus prononcé sur les surfaces présentant un angle d'inclinaison important. Le choix du plateau de fabrication est important et sera défini en fonction de la poudre métallique. Un plateau de fabrication d'une composition chimique proche de la poudre fabriquée facilitera l'accroche du matériau lors de la fabrication. La vitesse de balayage laser  $V_s$  correspond à la vitesse de déplacement du faisceau laser. L'écart vecteur ( $E_v$ ) correspond à la distance de chevauchement entre 2 cordons [10]. Un  $E_v$  insuffisant peut entraîner un manque de fusion entre cordons unitaires ; mais un  $E_v$  trop important peut causer un excès de fusion et donc la formation de défauts. Cet écart vecteur est relié à la largeur cordons  $L_c$  [mm] et au taux de recouvrement  $T_R$  (%) généralement autour de 30 – 50%. La relation est donnée par l'Eq. 1.

$$E_v [\mu\text{m}] = L_c \times \left(1 - \frac{T_R}{100}\right)$$

Eq. 1

La stratégie de construction est importante lors de la fabrication des pièces et correspond à la manière dont les cordons sont lasés entre les différentes couches. Il existe plusieurs stratégies de construction qui vont influencer les microstructures et les propriétés des pièces [12]–[14], mais les plus utilisées sont :

- la stratégie d’aller-retour (Figure 7 a), croisée à 90° signifie que l’angle entre les traits laser de deux couches successives est de 90°,
- la stratégie en îlot (Figure 7 b), veut dire que la pièce est divisée en plusieurs cases égales, de dimension d’ordre de quelques millimètres de côté, généralement aux alentours de 5 mm.
- Une stratégie assez semblable est la stratégie hexagonale (Figure 7 c). Les stratégies en îlot et hexagonale peuvent être considérées comme une réduction d’échelle de la stratégie de balayage aller-retour standard. Cette réduction d’échelle modifie la dynamique thermique et limite les inhomogénéités de température. Il est cependant important de balayer les différentes cellules dans un ordre aléatoire [13].
- Il existe aussi la stratégie spirale/concentrique (Figure 7 d), quand la section d’un modèle doit être remplie par un seul passage du laser.

Il existe d’autres stratégies qui sont propre au fabricant machines.

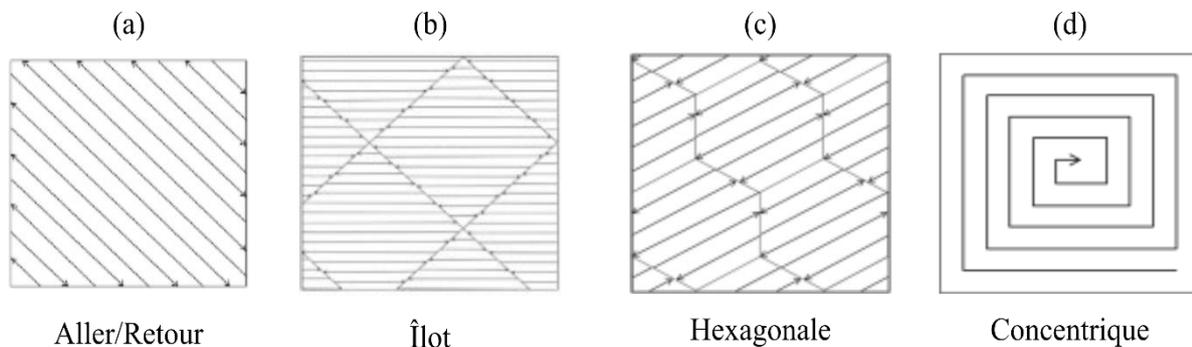


Figure 7 : Stratégies de remplissage

Le paramètre de densité d’énergie a été introduit en se basant sur le procédé de soudage [15]. Pour les procédés lasers incluant un déplacement de faisceau laser, on combine la puissance laser (P) et la vitesse de balayage (Vs), on obtient donc une densité d’énergie linéaire (DEL en J/mm), suivant l’Eq. 2, permettant de faire un contrôle d’un cordon seul.

$$DEL = \frac{P}{v_s}$$

Eq. 2

L’analyse du cordon consiste à déterminer la morphologie, la stabilité, la porosité, la fissuration, les dimensions et l’adhésion au plateau. Un bon cordon unitaire déterminera par la suite les bonnes propriétés physiques de la pièce finale (Figure 8).

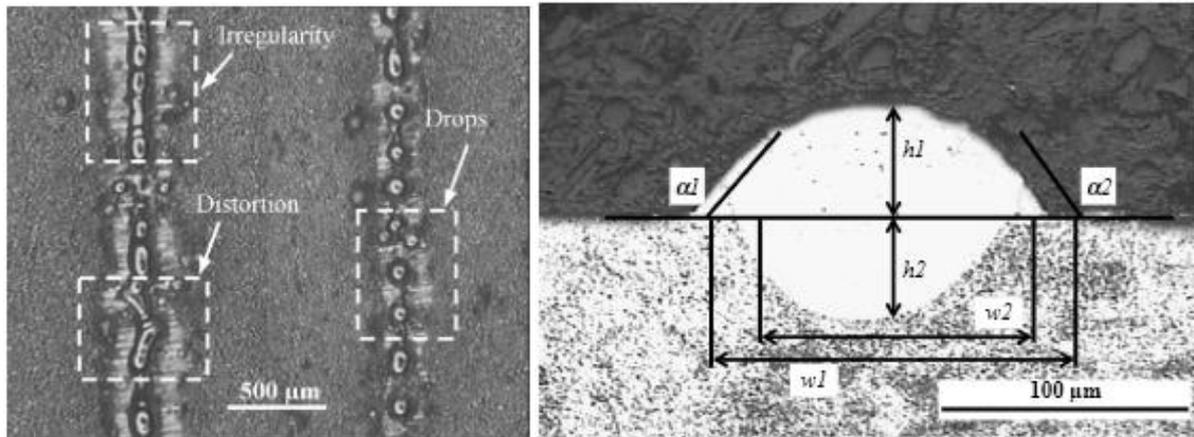


Figure 8 : (a) Défauts sur les cordons unitaires, (b) géométrie et morphologie du cordon en contact avec le plateau [16], [17]

Dans le cas du procédé L-PBF, on ajoute parfois à l’Eq. 3, la variable de l’écart vecteur ( $E_v$ ), donnant la densité d’énergie surfacique (DES en  $J/mm^2$ ), permettant de contrôler la couche déposée.

$$DES = \frac{P}{V_s \times E_v}$$

Eq. 3

Dans le cas le plus courant, l’énergie dépensée au cours du processus de fabrication est exprimée en densité d’énergie volumique (DEV en  $J/mm^3$ ), incluant d’autres paramètres, comme l’épaisseur de couche. Cette équation (Eq. 4) sera la plus utilisée au cours de l’analyse des résultats.

$$DEV = \frac{P}{V_s \times E_c \times E_v}$$

Eq. 4

une autre formule de densité d’énergie a été introduite en prenant le diamètre du faisceau laser suivant l’Eq. 5 (à condition de connaître le diamètre du spot laser).

$$DEV = \frac{P}{V_s \times E_v \times D_{spot}}$$

Eq. 5

Tous ces paramètres sont importants. Ils doivent être contrôlés et bien choisis afin d’éviter les problèmes sur la structure et les propriétés de la pièce finale. Le procédé L-PBF génère différents types de défauts qui vont influencer sur la qualité des pièces fabriquées.

L’effet « balling » : Durant la solidification, plusieurs types de défauts notamment le phénomène de "balling" peuvent apparaître. Pour un apport insuffisant d’énergie pour une puissance laser très faible et/ou une vitesse de balayage très rapide (Figure 9), on observe l’apparition du phénomène de "balling" qui consiste en la formation de goutelle du matériau solidifiée [16], [18]–[21].

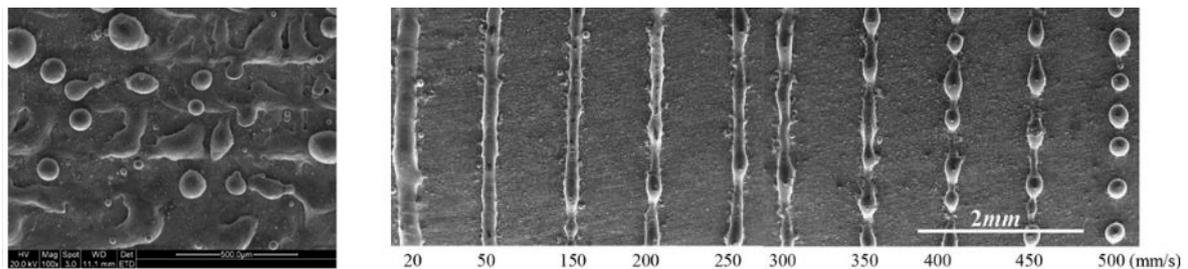


Figure 9: Phénomène de « balling » en surface d’une couche et formation de « balling » pour différentes vitesses [18]

Porosités : En général, pour les pièces issues du procédé, les paramètres sont optimisés en dessous d’un certain seuil de porosité en fonction de l’utilité de la pièce (inférieur à 1%). Il existe deux types de porosités qui se distinguent par leur forme :

- (1) des porosités sphériques liées à la présence de gaz occlus, en général le gaz de protection de l’enceinte (argon, azote). La formation de Keyhole se produit lorsque la densité d’énergie apportée est trop importante, et peut provoquer des porosités en emprisonnant des bulles de gaz à l’intérieur du bain fondu (Figure 10b).

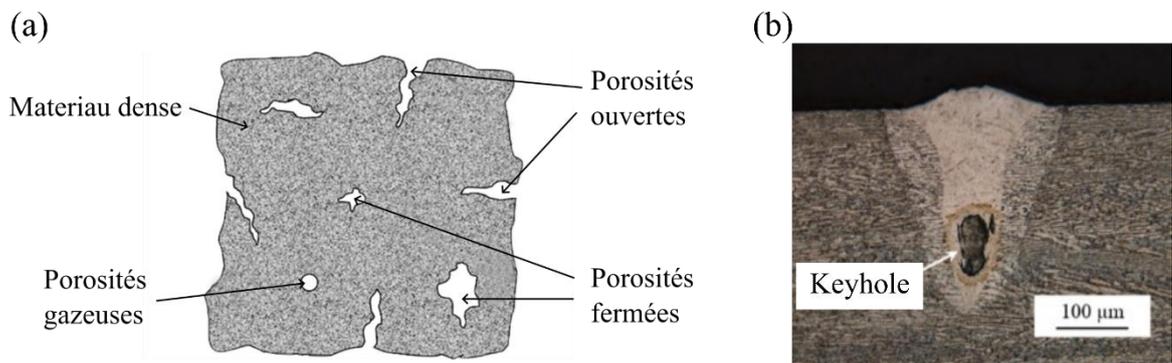


Figure 10 : (a) différents types de porosité dans un échantillon, (b) porosité keyhole [22] [23]

- (2) des porosités non sphériques liées à un manque de fusion, c’est-à-dire qu’une partie de la poudre est non fondue ou partiellement fondue, et a une mauvaise optimisation des paramètres opératoires. Cela peut créer des porosités ouvertes ou fermées (Figure 10). Ce phénomène peut se produire par un recouvrement insuffisant entre deux cordons successives et/ou à cause d’une pénétration insuffisante du bain de fusion dans la couche précédente (Figure 11) [23], [24].

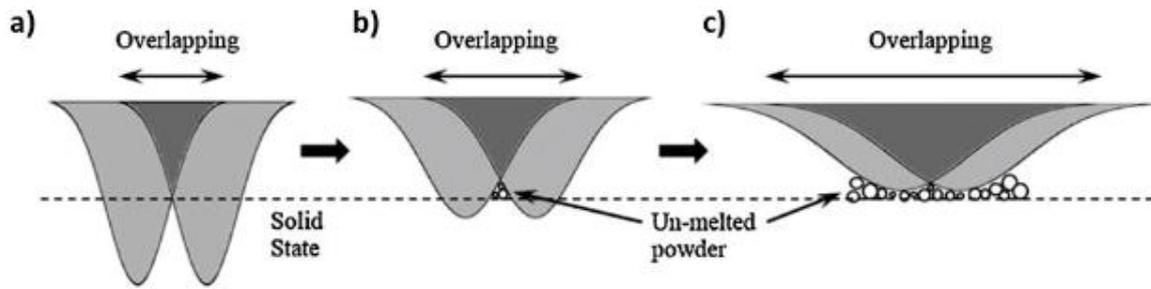


Figure 11 : Exemple simulé montrant le phénomène de manque de fusion [23]

La détection et la quantification de ces porosités peuvent être réalisées à partir d’analyses d’images sur des coupes métallographiques ou par des techniques non destructives, comme l’utilisation de moyens d’imagerie 3D tels que la tomographie ou encore par la méthode du double pesée d’Archimède [25]–[27]. Les différentes méthodes d’analyse de porosités utilisées sont décrites dans le chapitre 2.

Fissuration : La vitesse de refroidissement du bain de fusion est très rapide, due à un grand gradient de température et, par conséquent, il y a une grande contrainte thermique résiduelle dans la pièce fabriquée. Le gradient de température élevé combiné à la grande contrainte résiduelle provoque souvent l’initiation et la propagation de fissures dans une pièce fabriquée [27]–[30]. Les microfissures sont bien sûr nocives pour les propriétés mécaniques de la pièce finale (Figure 12).

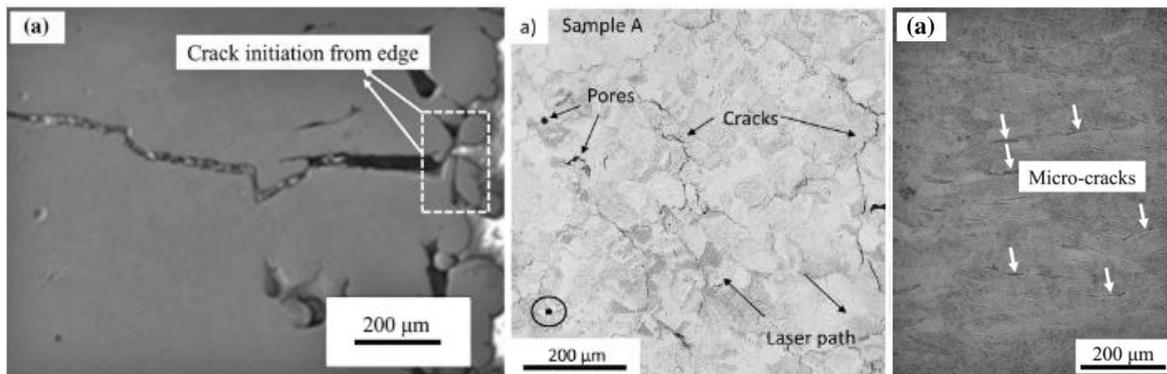


Figure 12 : Images MEB de la morphologie de différent type de fissures [31]

### La machine de fusion laser

Un élément important du processus est le type de la source laser. En effet, la sélection de la source laser va dépendre de l’absorption d’énergie des différents matériaux considérés (Figure 13). Ces paramètres dépendent de la longueur d’onde de la source laser [11]. Les sources lasers présentes dans les machines sont généralement des Nd: YAG fibrées avec une longueur d’onde de 1 064 nm, pour des puissances allant de 50 à 1 000 W. Les faisceaux lasers sont de type Gaussien, avec des diamètres de taille de spot entre 80 à 200 $\mu$ m. De nombreuses machines commencent à s’équiper de plusieurs têtes lasers qui travaillent simultanément afin d’augmenter la productivité. Des machines proposent des plateaux ou enceintes chauffantes qui permettent d’apporter moins d’énergie en termes de puissance laser, et d’améliorer la qualité de la pièce imprimée. Les fabrications sont effectuées sous atmosphère contrôlée en argon (Ar) ou sous azote (N<sub>2</sub>). Le choix du gaz protecteur est défini par le type de matériau utilisé. La pureté du gaz et l’étanchéité de l’enceinte de fabrication jouent un rôle important sur le procédé afin d’éviter l’oxydation, qui est une conséquence de la température élevée qui accompagne le processus L-PBF et de la présence d’oxygène dans la chambre. Une atmosphère mal contrôlée peut provoquer une décarburation et une réduction des propriétés mécaniques sur la pièce finale.

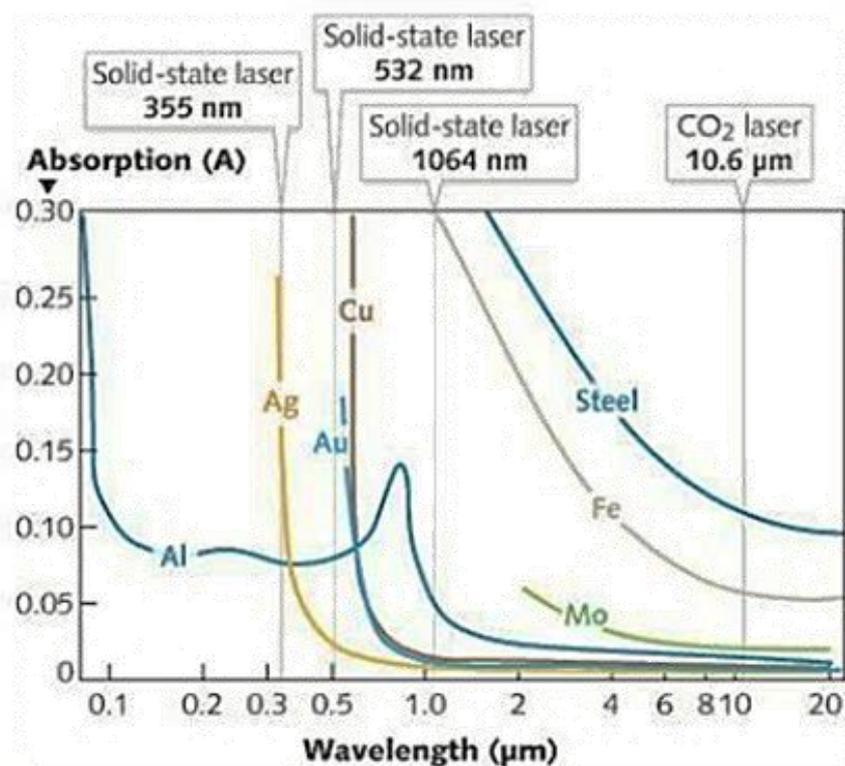


Figure 13 : L'absorption de la sortie laser à différentes longueurs d'onde varie en fonction des matériaux [11]

### Post-traitement

Une fois la fabrication de la pièce terminée, celle-ci peut subir des étapes de post-traitement. Généralement, il faut désolidariser la pièce du plateau de construction, souvent par électroérosion ou supprimer les supports d’impression. Des étapes de finition peuvent être réalisées afin d’améliorer l’état de surface, comme la tribofinition, le sablage ou d’autres procédés. Il est parfois nécessaire de réaliser une étape supplémentaire de densification des pièces, par pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressure - HIP) par exemple, pour dissiper les dernières porosités. Des traitements thermiques de détensionnement sont réalisés suivant différents cycles (température – temps – gaz) afin d’éliminer ou de réduire les contraintes dans le matériau. L’usinage de certaines pièces est nécessaire lorsque les côtes ne sont pas respectées, ou pour avoir de meilleures tolérances sur les parties fonctionnelles.

## 1.2 L’histoire des cermets

### 1.2.1 Les carbures de tungstène

Les carbures réfractaires sont des matériaux utilisés dans de nombreuses applications industrielles et, sont d’un grand intérêt pour la communauté scientifique depuis plus de cent ans. Le mot réfractaire désigne un matériau avec un point de fusion élevé, soit supérieur à 1800°C, tandis que le terme carbure est seulement appliqué aux composés formés à partir du carbone et d’autres éléments. Les carbures de tungstène (WC) ont été extraits de l’acier et correctement identifiés vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle. Ils font partie des métaux de transition du groupe VI des carbures réfractaires et sont caractérisés par leur haute dureté, leur résistance à l’usure et leurs points de fusion élevés. Les carbures de tungstène ont une structure cristallographique hexagonale avec un point de fusion élevé de 2776 °C [32]. Les différentes propriétés du tungstène, du carbone et du carbure de tungstène sont présentées dans le Tableau 1.

*Tableau 1 : Propriétés du W, C et de WC [32]*

|                         | Structure cristalline | Groupe d'espace | Paramètre de maille<br>Å |         | Point de fusion<br>°C | Point de vaporisation<br>°C | Masse volumique<br>g/cm <sup>3</sup> |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|---------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Tungstène W             | cubique centré        | Im-3m           | a 3,165                  |         | 3 422                 | 5 555                       | 19,25                                |
| Carbone C               | α-hexagonale          | P63/mmc         | a 2,46                   | c 6,70  | 3 642                 | 3 642                       | 2,26                                 |
| Carbure de tungstène WC | α-hexagonale          | P-6m2           | a 2,907                  | c 2,839 | 2 870                 | 6 000                       | 15,65                                |

### 1.2.2 Les différents liants

#### Le cobalt

Le cobalt cristallise dans le système hexagonal compact (hc) à température ambiante (groupe d’espace P63/mmc). A plus haute température ( $T > 417^{\circ}\text{C}$ ) on observe un changement de phase et le cobalt cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc, groupe d’espace Fm-3m) [33]. La température de fusion du cobalt est de 1 495°C et la température de vaporisation de 2 900°C. Le diagramme ternaire pour le liant W-C-Co est rapporté en 2006 par Fernandes et al. [34] et est présenté à la Figure 14. Au cours du siècle dernier, il y a eu plusieurs recherches concernant le système W-C-Co, en particulier sur la présence de nouvelles phases.

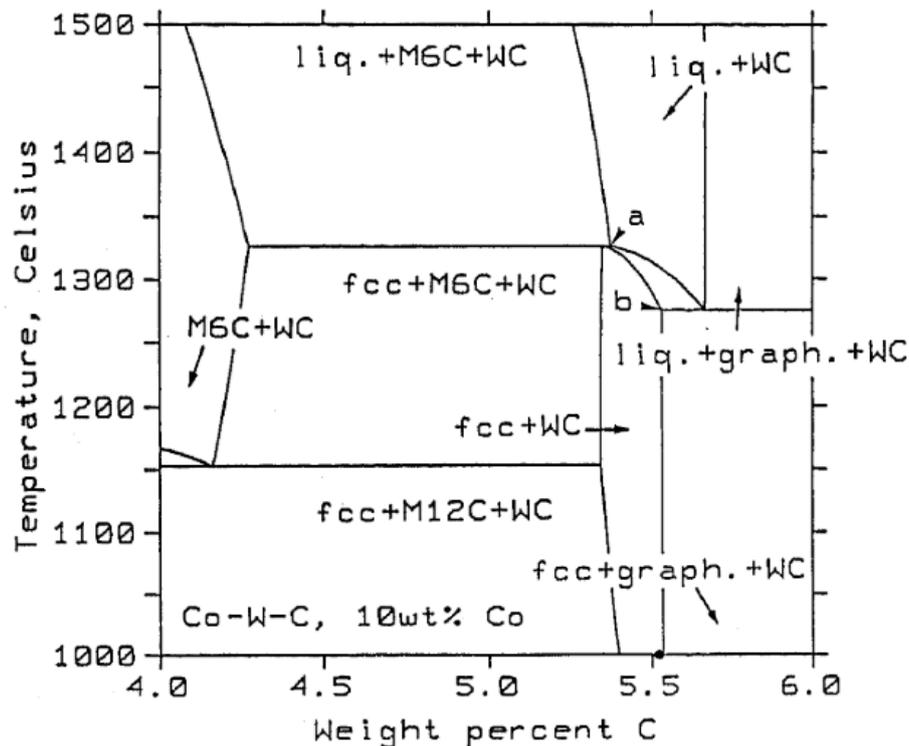


Figure 14 : Coupe verticale du diagramme de phase W-C-Co calculé pour 10wt.% de Co. Les points indiqués par a et b définissent respectivement les teneurs minimales et maximales en carbone des alliages qui sont dans l'état biphasé fcc + WC juste après la solidification d'équilibre [35]

Le cobalt est le liant métallique le plus utilisé dans les carbures cémentés en raison de son excellente mouillabilité, de son adhérence et de ses propriétés mécaniques adéquates. Cependant, pour les développements dans le domaine des métaux durs, de nombreuses études ont été réalisées afin de trouver des matériaux alternatifs pour remplacer le cobalt [33], [36]. Certaines raisons sont la rareté et le prix élevé de l'extraction des principaux gisements de minerai et les points de vue sur la pollution de l'environnement. Le fer et le nickel ont été précisément étudiés pour devenir les principaux matériaux de remplacement du cobalt.

#### Le nickel

Le nickel est un élément métal de transition du bloc d, de numéro atomique 28 et comme symbole Ni. La structure stable du nickel pur est cubique face centrée (cfc) avec un paramètre de maille de 3.52 Å. La température de fusion du nickel est de 1 455°C et la température d'ébullition 2 913°C. Le nickel, comme le cobalt, présente une bonne mouillabilité avec le carbure de tungstène [37]. Le diagramme de phase ternaire du W-C-Ni est présenté à la Figure 15 et montre des transitions similaires à celle du diagramme du W-C-Co.

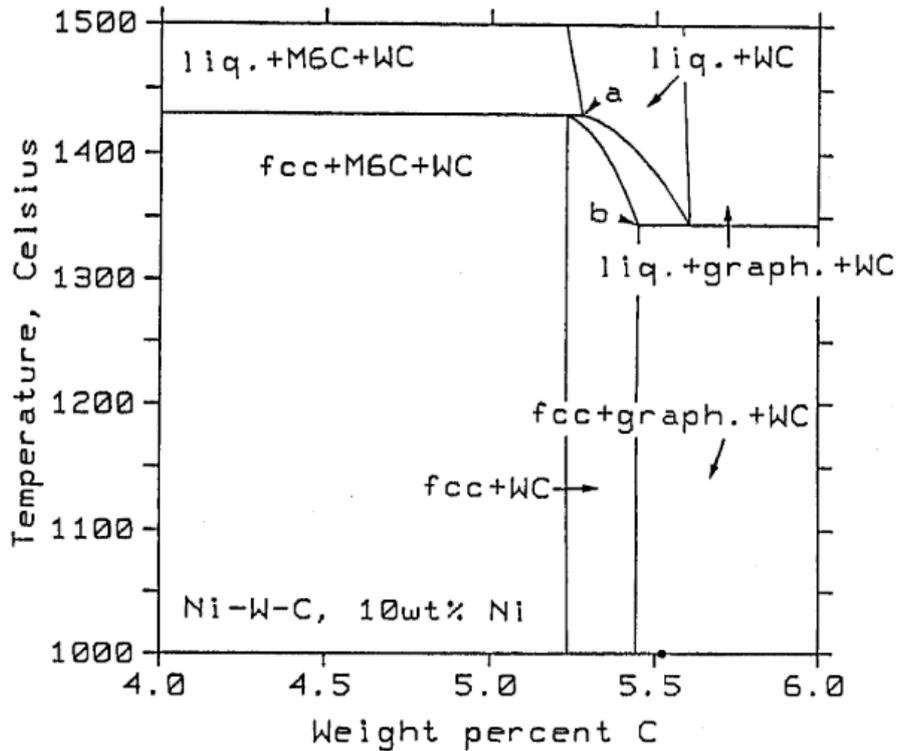


Figure 15 : Coupe verticale du diagramme de phase W-C-Ni calculé pour 10wt.% de Ni. Les points indiqués par a et b définissent respectivement les teneurs minimales et maximales en carbone des alliages qui sont dans l'état biphasé fcc + WC juste après la solidification d'équilibre [35]

Le nickel est considéré comme liant ayant le plus de potentiel pour remplacer le cobalt dans l'industrie ; d'où ses performances rivalisant à celles du cobalt. Le nickel est lui aussi considéré comme cancérigène, mais moins cher à l'achat. Il est, après le cobalt, le liant métallique présentant la meilleure mouillabilité avec les carbures [38]. De plus, le nickel possède une bonne résistance à l'usure, à l'oxydation, à la corrosion ainsi qu'une bonne dureté [39]. Le Tableau 2 regroupe les propriétés du cobalt et du nickel.

Tableau 2 : Propriétés du Cobalt et du Nickel [33], [40]

| Matériau  | Structure cristalline | Groupe d'espace | Paramètre de maille<br>Å | Point de fusion<br>°C | Point de vaporisation<br>°C | Masse volumique,<br>g/cm <sup>3</sup> |
|-----------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| Cobalt Co | $\alpha$ - cubic fc   | Fm-3m           | a 3,57                   | 1 495                 | 2 900                       | 8,9                                   |
| Nickel Ni | $\gamma$ - cubic fc   | Fm-3m           | a 3,52                   | 1 455                 | 2 913                       | 8,9                                   |

### 1.3 Les cermets en général

Un cermet est donc un matériau composite composé d’un renfort en céramique (Cer) et d’une matrice métallique (Met). Il appartient à la famille des composites à matrice métallique. Il est conçu pour avoir les propriétés optimales à la fois d’une céramique (carbures réfractaires), telles que la dureté, la résistance à l’abrasion, à la corrosion et aux températures élevées, et celles d’un métal, telles que l’aptitude à subir une déformation plastique (ductilité), la ténacité et le comportement élastoplastique.

Dans cette étude, nous parlerons particulièrement de carbure cémenté, qui correspond au mélange carbure de tungstène (WC) à un liant métallique (Co ou Ni). Le plus utilisé est le WC-Co, soit le carbure de tungstène avec une matrice cobalt [41]–[43].

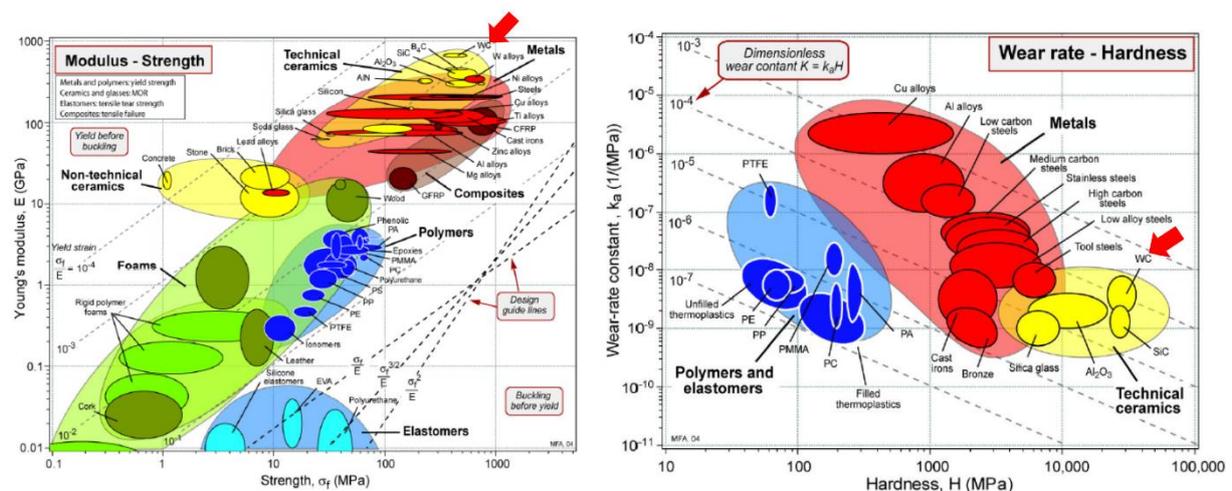


Figure 16 : Caractéristiques mécaniques de différents matériaux [44]

Le premier carbure de tungstène cobalt a été inventé en 1922 par Schröter pour une utilisation dans le tréfilage [45]. Le tréfilage est la réduction de la section d’un fil en métal par traction mécanique sur une machine à tréfiler. Plus tard, en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, le carbure cémenté a ensuite été développé pour les outils de coupe [46]. En outre, sa combinaison unique de résistance, de dureté et de ténacité permet de satisfaire un grand nombre d’applications (Figure 16).

### 1.4 L’usure des carbures cémentés

Les carbures cémentés sont des matériaux largement utilisés comme composants résistants à l’usure pour les outils de coupe ou encore les pièces d’usure. Les tests tribologiques de frottement, de résistance à l’usure, d’abrasion ou encore d’érosion, peuvent fournir des informations sur les performances des carbures cémentés lorsqu’ils sont en contact avec un autre matériau. Comprendre et analyser ses propriétés aident à prévoir les performances mécaniques ou la durée de vie du matériau. Les phénomènes d’usure par frottement ou d’abrasion se produisent inévitablement dans une grande variété d’industries, ou des machines et des moteurs sont en fonctionnement comme dans l’automobile, l’aérospatiale, le pétrole et le gaz et bien d’autres encore. Le comportement d’usure des matériaux est considérablement influencé par l’environnement de travail, tel que la charge normale, la vitesse, la corrosion, la température, les corps abrasifs et la lubrification. Différents tests tribologiques sont disponibles afin de caractériser les matériaux, comme l’essai de glissement bille sur disque rotatif (Pin on disk - ASTM G99), l’essai de glissement linéaire alternatif (Reciprocating - ASTM G133), l’essai de frottement de plaquette sur bague rotative (Block on ring - ASTM G77), l’essai d’érosion selon ASTM G76, ou encore les essais abrasifs à trois corps avec des particules abrasives (ASTM G65).

Le test G65 est une méthode d'essai à forte contrainte qui permet de déterminer la résistance des matériaux à l'abrasion au moyen d'agents abrasifs mis en contact par une roue de caoutchouc. L'objectif de cette méthode d'essai est de produire des données qui permettront de classer de manière reproductible les matériaux en fonction de leur résistance à l'abrasion. La norme ASTM-G65 [47], suivant la procédure A (Tableau 5, Chapitre 2), présente des résultats pouvant être pris comme référence pour les carbures cémentés obtenus par L-PBF. Pour les carbures cémentés obtenus par fabrication conventionnelle, les pertes de volumes varient entre 1,9 et 2,18 mm<sup>3</sup> pour un pourcentage de 14% massique de cobalt. Pour un WC-Co mise en forme par projection thermique, la perte de volume est de 2,2 mm<sup>3</sup> (Figure 17).

| Round-Robin Test Conditions                   | Specified Procedure | Number of Samples | Average, mm <sup>3</sup> | Standard Deviation Within, mm <sup>3</sup> | Standard Deviation Between, mm <sup>3</sup> | Coefficient of Variation Within, % | Coefficient of Variation Between, % | Coefficient of Variation Total, % | Standard Deviation Total, mm <sup>3</sup> |
|---|---------------------|-------------------|--------------------------|--|---|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|
| RR No. 15 4340 steel                          | E                   | 3                 | 51.63                    | 1.67                                       | 0.75  | 3.2                                | 1.5                                 | 3.5                               | 1.83                                      |
| RR No. 14A and 14B 4340 steel                 | E                   | 3                 | 47.74                    | 1.84                                       | 2.46  | 3.9                                | 5.2                                 | 6.04                              | 3.07                                      |
| RR No. 14A and 14B 4340 steel                 | B                   | 3                 | 91.08                    | 2.18                                       | 4.98  | 2.4                                | 3.5                                 | 6                                 | 5.44                                      |
| RR No. 12 WC-14 weight % CO 0.010 in. thick   | A                   | 4                 | 2.18                     | 0.14                                       | 0.42  | 6.4                                | 19.3                                | 20.4                              | 0.44                                      |
| RR No. 14 hard-chrome plating 0.010 in. thick | C                   | 3                 | 1.33                     | 0.1  | 0.25  | 7.4                                | 19.1                                | 20.5                              | 0.27                                      |

Figure 17 : Analyses statistiques des résultats des tests inter laboratoires [47]

Konyashin, I. et al. [48] étudie la variation d'usure des carbures cémentés en fonction de la taille des grains de WC (200nm à 4,5µm) et du pourcentage de Co (3 à 24wt.%). Le test G65 est réalisé suivant la procédure D, c'est-à-dire avec une faible charge de 45N. La Figure 18 montre l'usure des carbures cémentés après l'essai ASTM G65 en fonction de la taille moyenne des grains de WC et du pourcentage en Co. Les résultats montrent que l'usure augmente avec le grossissement de la taille moyenne des grains de WC, mais que celle-ci diminue lors de l'augmentation de la teneur en Co.

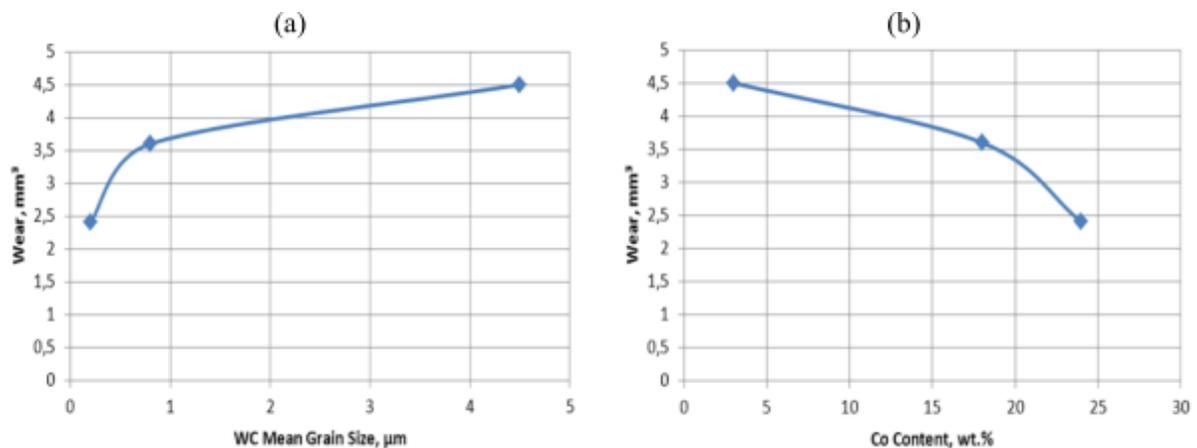


Figure 18 : Résultat d'usure G65 des carbures cémentés (a) en fonction de la taille de grain, (b) en fonction du pourcentage de cobalt [48]

Même si les différents carbures cémentés présentent les mêmes valeurs de dureté, les évaluations d'usure varient principalement en fonction de la taille de grain de WC et du pourcentage de Co.

D’autre part, en 2015, Antonov et al. [49] ont réalisé des études sur le sujet d’usure des carbures cémentés obtenus par frittage conventionnel. Trois différents types de poudre ont été testés, avec des variations de la taille de grain de carbure (fine, medium, coarse) (Figure 19).

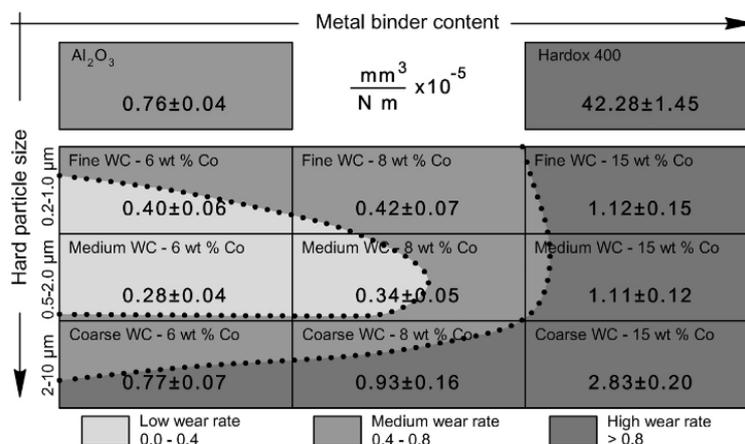


Figure 19 : Cartographie de l’effet de la teneur en cobalt et de la taille des particules de carbure de tungstène sur la vitesse d’usure des matériaux suivant l’ASTM G65 – A [49]

Les résultats rejoignent ceux obtenus pour d’autres études [50]. Les carbures cémentés ayant une taille de grain de WC de 0,5 à 2,0 µm (medium) et une teneur en cobalt de 6% et 8% présentaient la plus grande résistance à l’usure abrasive, avec une faible perte de matière.

Les essais de bloc sur barreau sont des essais d’usure, où un bloc est soumis à une force de glissement sur une barre qui sert d’antagoniste ([51], [52]). Les carbures cémentés sont soumis à différentes charges et distances de glissement afin de voir l’évolution de l’usure du matériau. J. Pirso et al. (2004) ont réalisé des essais d’usure sur différents carbures cémentés obtenus par fabrication conventionnelle, de différents taux de cobalt et de différentes tailles de grain de carbure [53].

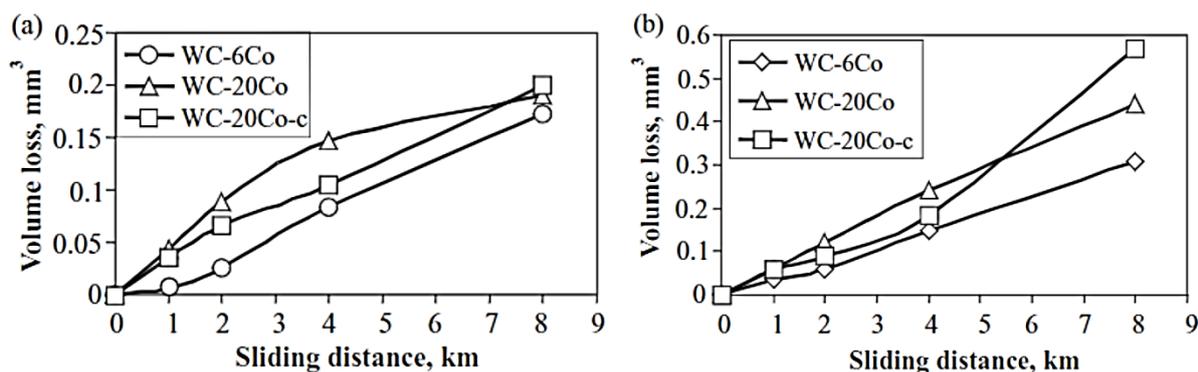


Figure 20 : Volume d’usure de différent carbures cémentés pour une large distance de glissement à des charges différentes (a) 40N et (b) 180N [53]

La Figure 20 montre l’évolution de la perte de volume avec l’augmentation de la distance de glissement en fonction de la teneur en liant dans le carbure cémenté. Plus le pourcentage de liant est élevé plus le volume perdu est important à partir de 4km parcourus. Une considérable augmentation du volume perdu est observée pour une charge de 180N. Pour conclure cette étude, le taux d’usure par glissement des différents carbures cémentés de WC-Co croit avec l’augmentation du pourcentage en liant, ce qui correspond à une diminution de la dureté du matériau.

## 1.5 Fusion laser sur lit de poudre des carbures cémentés

### 1.5.1 WC-Co, les carbures de tungstènes cobalt produit par L-PBF

A partir des années 2000, de nombreux chercheurs s’intéressent à la réalisation de carbures cémentés par fusion laser sur lit de poudre. Un état de l’art est réalisé afin de déterminer les verrous scientifiques.

Selon Uhlmann Eckart et al. (2015) [54] la poudre de carbure de tungstène cobalt (WC-Co) peut être fondue complètement ou partiellement lors du contact avec le laser. Le but de cette étude était d’analyser le comportement du WC-Co compte tenu de l’effet d’évaporation dans le procédé L-PBF. Plusieurs paramètres ont été testés dans d’autres études, comme la position focale  $f_z$ , la puissance laser  $P$ , la vitesse de balayage  $V_s$ , l’écart vecteur  $E_v$  et l’épaisseur de couche  $E_c$ . Ces paramètres d’entrée influent sur les propriétés finales des pièces telles que la densité, la rugosité, la dureté et la microstructure. Les tests sont réalisés sur une poudre sphérique de 83wt.% WC-17wt.% Co et les résultats sont récapitulés sur la Figure 21.

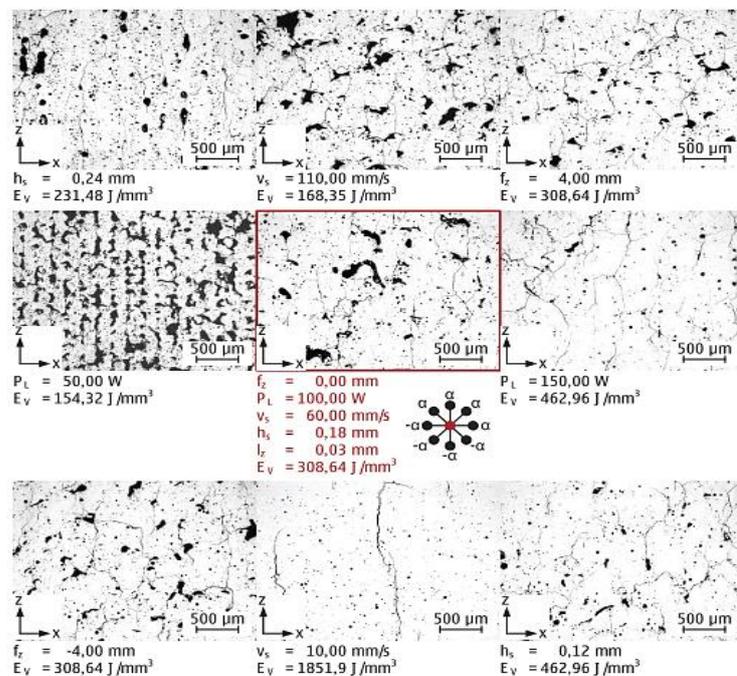


Figure 21 : Caractéristique de la porosité et des fissures des pièces générées pour différents paramètres [54]

D’après les résultats expérimentaux, c’est la puissance du laser qui affecte principalement la densité du matériau. Une puissance de 150W permet d’obtenir une densité relative maximum de 90%. Suivant les échantillons produits, le taux de porosité est plus élevé avec une densité d’énergie volumique (DEV) de 154 J/mm<sup>3</sup>. Puis des fissures apparaissent avec une DEV élevée 308 J/mm<sup>3</sup> et ainsi qu’un changement de la microstructure. Le meilleur résultat est observé pour une énergie de 1851 J/mm<sup>3</sup>, ce qui est jugé élevée pour le procédé L-PBF, avec une vitesse de scan laser très faible. La Figure 21 montre que pour une faible puissance laser, un pourcentage élevé de porosité est observé, alors que pour une augmentation de la puissance, le taux de fissures augmente. Certains paramètres vont aussi influencer la teneur en cobalt de l’échantillon après fabrication. En particulier, la puissance laser favorise l’évaporation du liant. En effet, plus la puissance laser est élevée, plus la teneur en cobalt est faible.

En 2016, les recherches se poursuivent avec une étude de Khmyrov et al. [55] qui souhaitent déterminer à partir de quel pourcentage de carbure il est possible d’obtenir un échantillon sans provoquer des fissures. Pour cela, deux différentes poudres nanométriques avec une variation de concentration de carbure de tungstène ont été explorées. Une poudre de WC-75wt.%Co et une poudre de WC-50wt.%Co ont été utilisées pour la fabrication sur lit de poudre avec les paramètres d’épaisseur de couche de 100µm, une puissance laser de 50W et une vitesse de scan de 100mm/s.

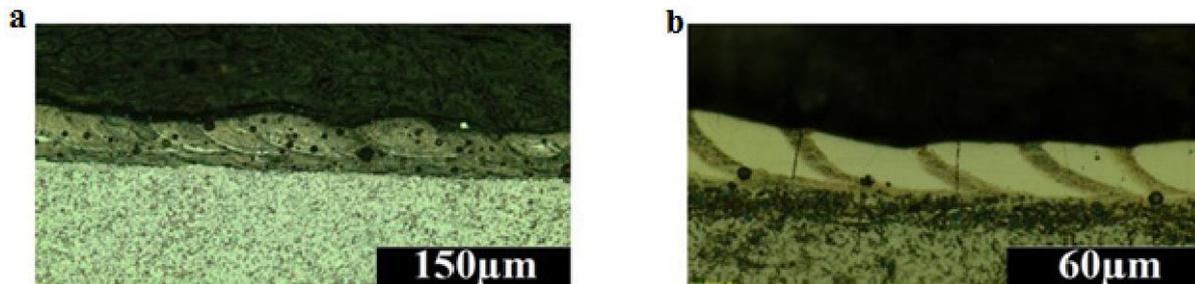


Figure 22 : Coupe transversale des couches de poudre refondue sur le plateau (a) 75wt.% de Co et (b) 50wt.% de Co [55]

Les résultats montrent que pour ces paramètres, l’échantillon issu de la poudre avec plus de Co présente de nombreuses porosités et aucune fissure (Figure 22a) ; alors que l’échantillon issu de la poudre 2 présente des fissures, en surface et au cœur de l’échantillon (Figure 22b).

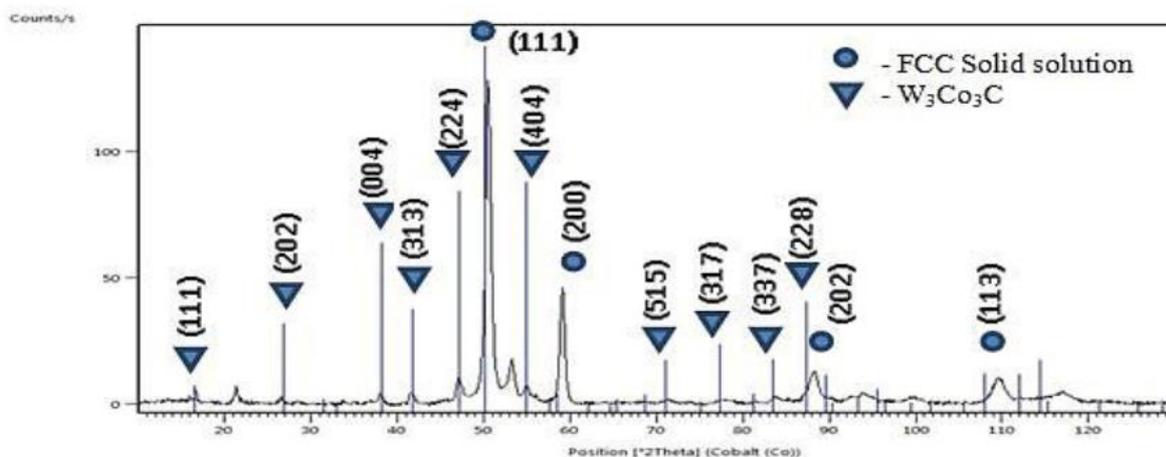


Figure 23 : Diffractogramme de l’échantillon fusionné de WC-50%Co

Une modification des phases avec la présence de la phase ternaire  $W_3Co_3C$  est observée sur le matériau fusionné par la poudre à 50wt.% de cobalt uniquement. Cette phase ternaire semble être à l’origine des fissures (Figure 23). Plus le pourcentage de carbure est élevé, plus il y a la présence de fissure.

Six différents types de poudres agglomérés et frittés de WC-Co sont utilisés dans l’article de T.Schwanekamp [56]. Les poudres font varier le pourcentage de cobalt, la taille de grain de carbure et la taille des particules. Les paramètres d’optimisation pour les tests sont fixés à une épaisseur de couche à 30 µm. Un plateau chauffant réglé à 170 °C a été utilisé pour tous les tests sur les différentes machines SLM, AM 250 de Renishaw® et la machine SLM 250 de SLM Solutions®. L’objectif principal de

l’article est d’explorer une large gamme de poudre et d’optimiser les paramètres afin d’avoir un minimum de porosité, d’éviter les fissures et les phases fragiles  $W_2C$  et  $\eta$ .

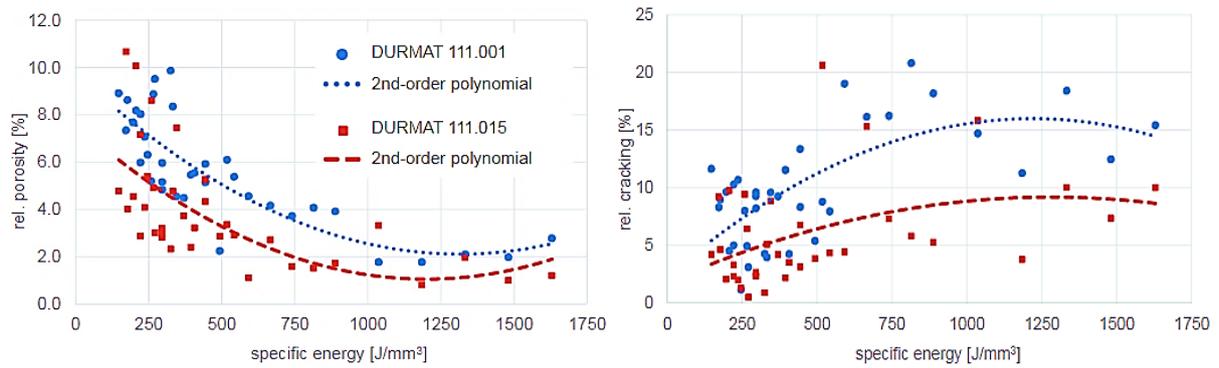


Figure 24 : (a) Evolution de la porosité et (b) l’évolution des fissures en fonction de l’énergie spécifique [56]

Dans un premier temps, plus la densité d’énergie augmente, plus le pourcentage de porosité dans les échantillons diminue. Inversement, une faible densité d’énergie conduit à un faible pourcentage de fissures (Figure 24). L’apport de la densité d’énergie spécifique a un impact majeur sur la formation de pores et de fissures. De plus, une optimisation de la stratégie d’exposition laser est étudiée afin de réduire les porosités et les fissures réciproquement.

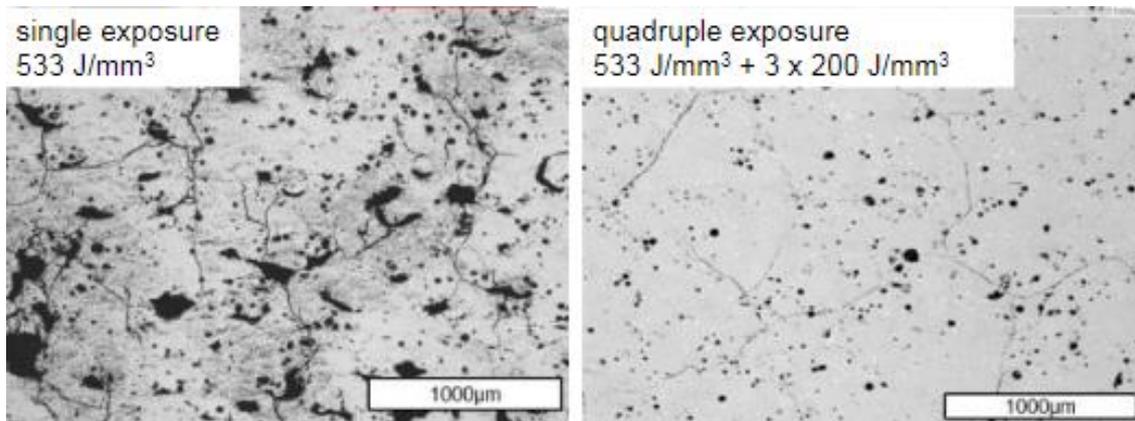


Figure 25 : Images en coupe d’un échantillon, fabriqué avec différents nombres d’expositions au laser [56]

La Figure 25 montre une première évolution du taux de porosité et des fissures en soumettant quatre expositions laser à la matière lors de l’étape de fusion du matériau. En conclusion, les densités d’énergies spécifiques élevées entraînent un faible taux de porosité mais une augmentation de la fissuration et de la formation de phases  $W_2C$  et  $\eta$  – fragiles. Alors que les densités d’énergies spécifiques faibles génèrent un fort taux de porosité. Un compromis ne peut pas être trouvé uniquement par l’optimisation des paramètres de L-PBF.

Khmyrov R et al. (2016) déterminent les différentes formations de phases composites possibles, en fonction du pourcentage de carbure de tungstène et de cobalt dans l’échantillon après production SLM. Les paramètres utilisés pour la fabrication présentent une puissance laser de 50W, un diamètre de spot de 100 $\mu$ m, une vitesse laser de 100mm/s et une épaisseur de couche de 40 $\mu$ m.

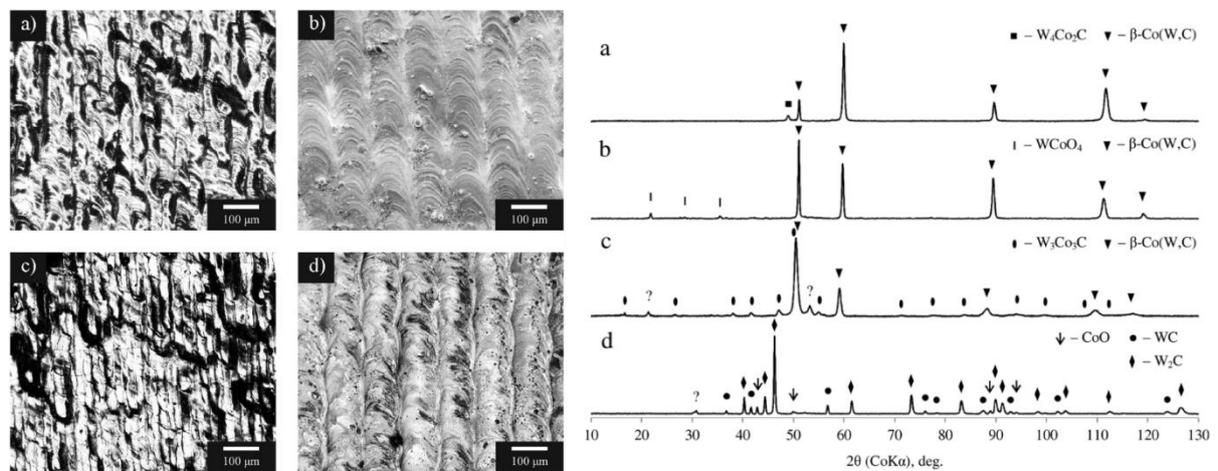


Figure 26 : Microstructure en surface et diffractogramme de différents matériaux (a) 25%WC–75% Co; (b) 30%(WC-8%Co)–70% Co; (3) 50%WC–50% Co; (d) 94%WC–6% Co [57]

Pour les poudres à faible pourcentage (a) et (b) de carbure de tungstène, la formation de phase ne diffère pas des phases présentes dans les poudres initiales. De légères variations dans le paramètre de maille sont constatées. Cependant, pour la poudre (c), d’autres phases complexes se sont formées, telles que le  $W_3Co_3C$  et le  $\beta-Co$ . De plus, dans la poudre (d), comptant 6% de cobalt, la phase  $W_2C$  est observée. Les carbures complexes formés témoignent de la diminution de la concentration de carbone dans les échantillons fabriqués, qui est le phénomène de décarburation, dû à la haute température du bain de fusion.

Domashenkov et al. (2017) [58] ont étudié la fabrication de WC-12Co par fusion laser sur lit de poudre. Une poudre agglomérée frittée avec 12% de cobalt est utilisée pour les essais L-PBF sur une machine Pro-X 100. Différents paramètres ont été utilisés, avec des puissances faibles de 40-90W, des vitesses de scan entre 100-200 mm/s et un écart vecteur de  $40\mu m$ . Des cubes de simples géométries ont été produits (Figure 27).



*Figure 27: Cubes produit à partir de la poudre de WC-17Co agglomérée frittée [58]*

Dans un premier temps, une optimisation paramétrique est réalisée en fabriquant de simples cordons. Uniquement la puissance et la vitesse laser sont étudiées. Les résultats montrent qu’aucune fissure n’est observée sur les premiers cordons, contrairement à la fabrication de cube. En effet, des fissures à l’interface et au cœur du cube ou encore des effets de délamination sont observés. Des analyses de microstructure et des mesures de dureté ont été réalisées sur les échantillons. Les résultats d’analyses de phases montrent la formation de nouvelles phases complexes de carbure, telles que le  $Co_3W_3C$ ,  $Co_2W_4C$ ,  $Co_6W_6C$  ou encore le  $Co_3W_9C_4$ . Une évolution de la taille de grain de carbure est observée sur les échantillons avec une différence de dureté en fonction de la taille des grains. Pour des grains de carbure plus gros, la micro-dureté est plus élevée ( $1542 HV_{0.3}$ ). En conclusion, la formation des nouvelles phases ternaires complexes induit à la formation de fissures.

Bricín et al. (2018) [59] ont réalisé des essais sur une poudre agglomérée, frittée de WC-30wt.% Co, avec des micro-grains de WC de taille de 6 µm.

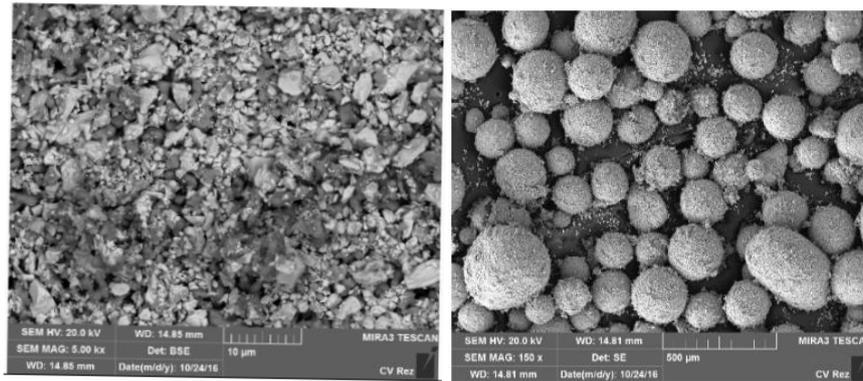


Figure 28 : Poudre agglomérée frittée de WC-30wt.%Co [59]

Les paramètres d’impression variables sont la puissance laser, allant de 40 à 360W et la vitesse de scan laser entre 10 et 300 mm/s. L’épaisseur de couche reste constante à 100µm, avec de l’argon comme gaz de protection. L’analyse métallographique montre le problème récurrent de la poudre de WC/Co par procédé L-PBF, avec l’apparition des porosités apparentes, de formes circulaires et irrégulières. Une densité relative maximum de 70% est atteinte pour l’échantillon imprimé avec une densité d’énergie de 230 J/mm<sup>3</sup>.

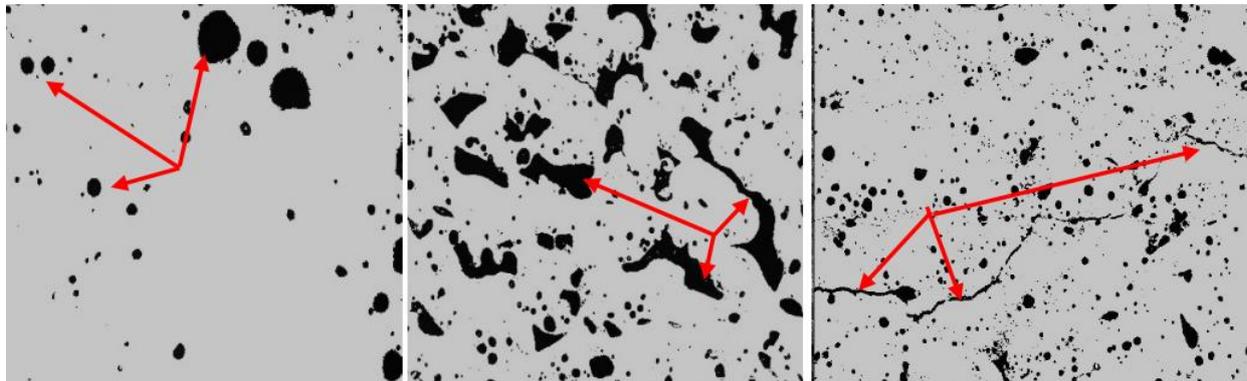


Figure 29 : Types de pores et de fissures dans les échantillons fabriqués [59]

Des tests de résistance à la compression ont été réalisés sur les échantillons. Les résultats montrent des valeurs de résistance faible ( $\sim 1200\text{MPa}$ ), soit environ la moitié de la valeur mesurée sur des échantillons réalisés par frittage conventionnel. Ce résultat est dû à la présence de porosités et de fissures dans les échantillons (Figure 29).

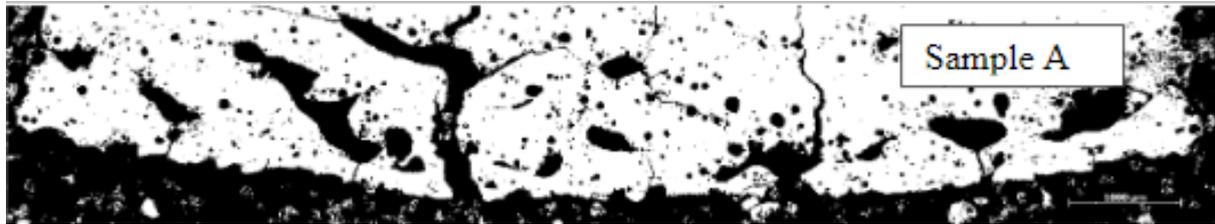


Figure 30 : Image du phénomène de délamination des échantillons du plateau de fabrication [59]

Les différents défauts sont probablement dus à des contraintes résiduelles, qui se produisent avec une densité d’énergie très élevée. Les contraintes résiduelles provoquent, en plus des fissures, des délaminations. Cela résulte d’une forte vitesse de scan laser qui a entraîné un phénomène de délamination des échantillons du plateau de fabrication (Figure 30).

Dans une étude, l’effet de la morphologie des grains de carbure sur la microstructure a été étudié par Chen Jian et al. (2019) [60] pour les carbures traités par procédé L-PBF. Deux différentes poudres de WC-20wt. %Co sont étudiées, une première poudre (a) avec des particules sphériques de  $21\mu\text{m}$  en moyenne, réalisée par « spray drying » et une deuxième poudre (b) de particules de formes irrégulières réalisée par « cold pressing and crushing » pour des tailles de particules de  $41\mu\text{m}$  (Figure 31).

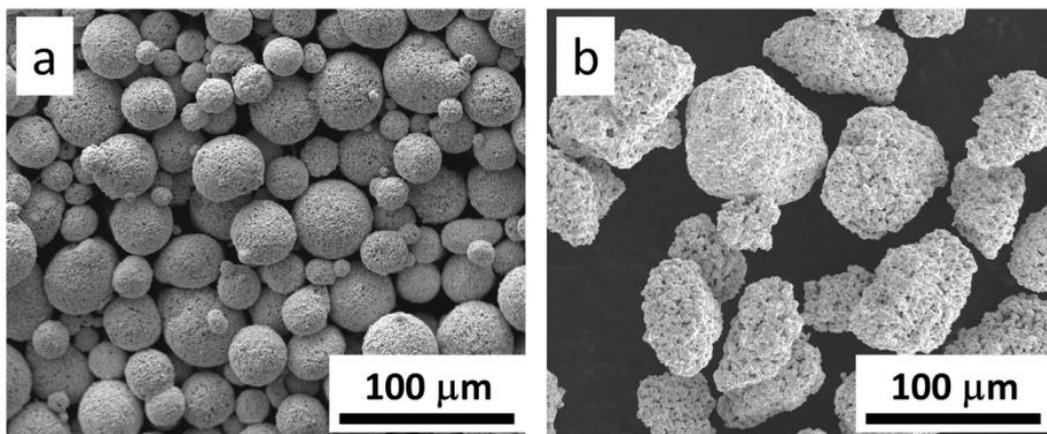


Figure 31: Morphologie des poudres de WC-Co pour le procédé L-PBF, (a) fabriqué « spray dring », et (b) fabriqué par « cold pressing et crushing » [60]

Les paramètres de L-PBF une fois optimisés pour ces matériaux sont une puissance de 380-400W, une vitesse de scan de 470-500 mm/s, un écart vecteur de  $60\text{-}75\mu\text{m}$  et une épaisseur de couche de  $50\mu\text{m}$ . Une densité relative maximale de 96% est atteinte pour la poudre (a), tandis qu’une densité de 86% pour la poudre (b). L’étude montre que la taille et la forme des particules jouent un rôle important sur la densité relative de l’échantillon final.

L’échantillon (a) ne montre aucune présence des fissures mais quelques petites porosités, alors que l’échantillon (b) présentent des pores, des vides et des fissures importantes (Figure 32). Les échantillons obtenus par L-PBF ont une dureté Vickers semblable pour une valeur de plus de 10 GPa.

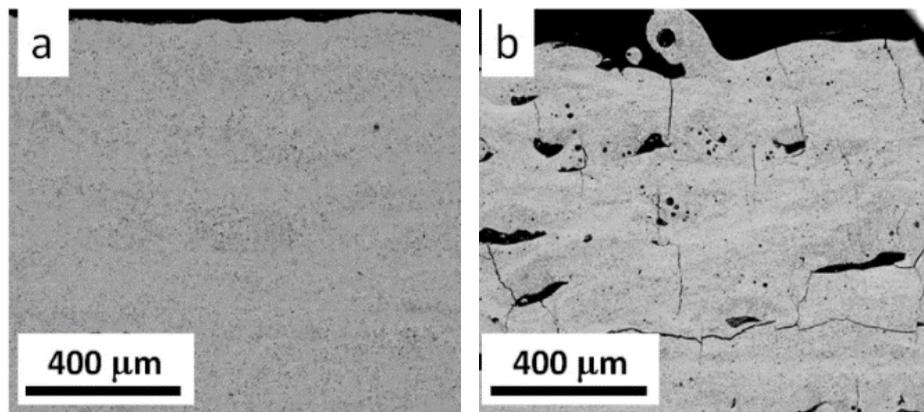


Figure 32 : Microstructure de carbures cémentés fabriqués avec les paramètres optimisés pour les différentes poudres [60]

Les résultats ont montré qu’il existe encore des défauts considérables dans le matériau WC-20wt.%Co fabriqué par procédé L-PBF ; ce qui montre que le composite WC-Co fabriqué n’a pas encore une qualité équivalente à celle produite par le frittage conventionnel.

En 2019, une étude de Schwanekamp [61] continue celle réalisée par Uhlmann en 2015, en utilisant deux poudres agglomérées et frittées, WC-12wt.%Co et WC-17wt.%Co pour des tailles de particules  $-45+10\mu\text{m}$  et  $-45+22\mu\text{m}$ , respectivement. Les essais sont réalisés sur la Renishaw AM 250. D’après l’article de Schwanekamp et al. [61], l’amélioration avec l’utilisation d’un préchauffage du plateau de fabrication à  $800^\circ\text{C}$  semble montrer de meilleurs résultats. L’effet du préchauffage élimine toutes traces de fissuration, mais certaines porosités persistent (Figure 33).

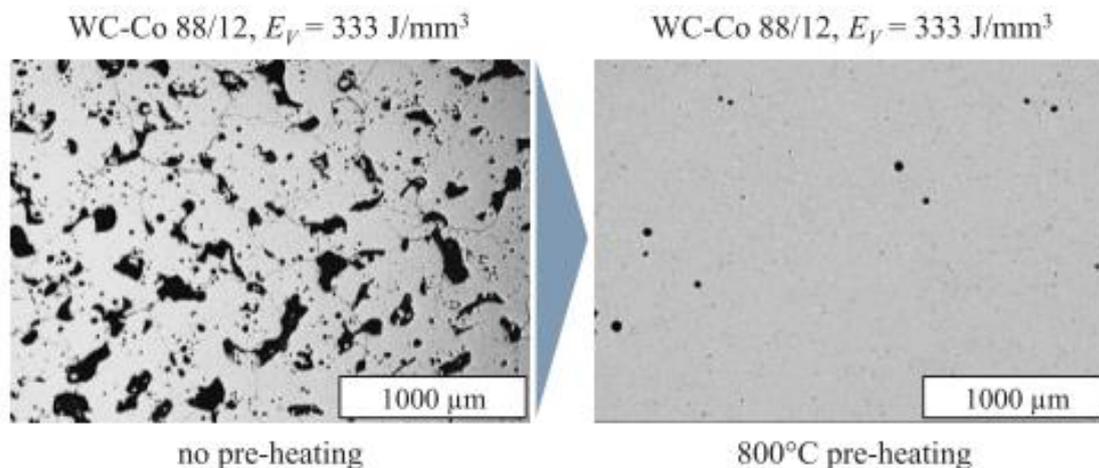


Figure 33 : Impact du préchauffage du plateau à  $800^\circ\text{C}$  [61]

Un pourcentage minimum de porosité (0,15%) est observé pour l’échantillon de forte DEV, mais avec la présence de fissures, due à la faible vitesse de scan. En revanche, pour l’échantillon avec un écart vecteur de 36 $\mu\text{m}$ , le pourcentage de porosité est plus élevé (0,37%), mais il n’y a plus de présence de fissures sur l’échantillon. La perte relative en Co est plus importante pour la teneur initiale en Co de 12wt.%. Il est à noter qu’au moins 35% pour le ratio 88/12 et 25% pour ratio 83/17 du Co initial de la poudre se sont évaporés pendant le processus de L-PBF. Les valeurs de dureté Vickers des WC-Co dépendent, non seulement, de la teneur en Co, mais aussi de la taille du grain de WC. Une valeur maximum de 1900 HV<sub>3</sub> est obtenue pour la matériau WC-12 wt. %Co.

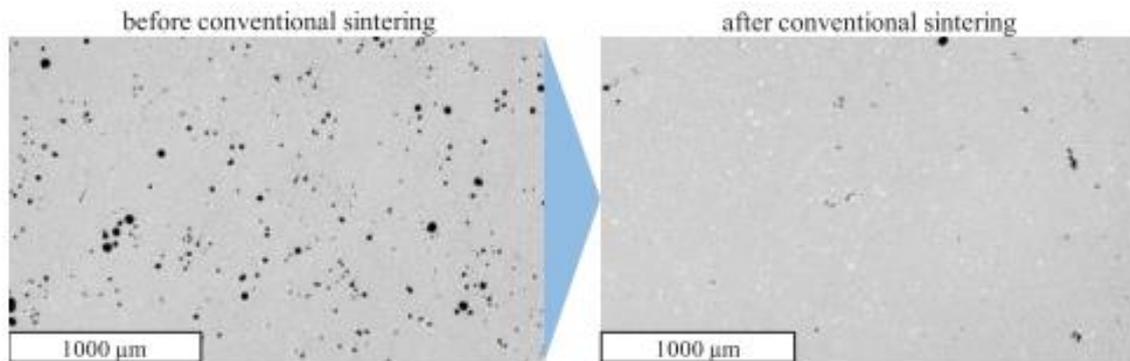


Figure 34 : Effet d’un traitement thermique (1400°C) sur un échantillon fabriqué avec un plateau chauffant [61]

Sur la figure ci-dessus, un préchauffage à 800°C a été réalisé pour l’impression d’échantillons par procédé L-PBF, puis un post-traitement HIP (1450°C) a été fait (Figure 34). Une réduction de la porosité relative de 2,1% à 0,35% a été mesurée. Le post-traitement thermique favorise la diminution de la taille des pores et l’augmentation de la teneur en Co à l’intérieur du matériau. La température élevée du traitement HIP, met en solution la matrice et induit des transformations de phase. Un autre effet positif du HIP est donné par l’augmentation de la ténacité et provoque une dissolution complète de la phase W<sub>2</sub>C [61].

Un deuxième article de Schwanekamp et al. (2019) [62] sur l’étude du WC-17Co par procédé L-PBF est analysé. Une poudre agglomérée et frittée adaptée pour le procédé de HVOF a été utilisée pour les essais. Les échantillons sont réalisés pour des variations de la puissance laser de  $P_{\min} = 36 \text{ W}$  à  $P_{\max} = 200 \text{ W}$ , une vitesse de scan de  $V_{\min} = 36 \text{ mm/s}$  à  $V_{\max} = 200 \text{ mm/s}$  et un écart vecteur de  $h_{\min} = 36 \mu\text{m}$  à  $h_{\max} = 200 \mu\text{m}$ , avec une épaisseur de couche constante de 30  $\mu\text{m}$ . La Figure 35 représente une coupe des échantillons en fonction des DEV. Plus l’énergie apportée est élevée, plus la densité relative est importante avec un plateau de fabrication chauffé à 800°C. Lorsqu’un traitement HIP est appliqué, tous les échantillons présentent un taux de porosité très faible, d’environ 0,01%. L’effet du plateau chauffant montre clairement l’influence sur la disparition des fissures dans l’échantillon. Cependant, une densité d’énergie élevée conduit à des contraintes résiduelles plus grandes après L-PBF et par conséquent à une déformation plus importante après traitement HIP.

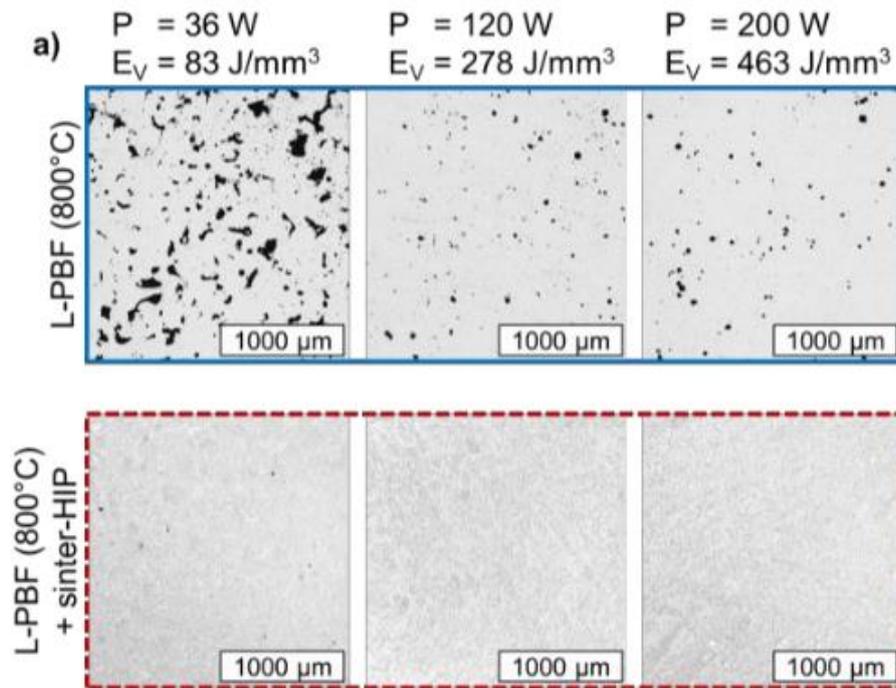


Figure 35 : Impact du traitement HIP sur la porosité des échantillons fabriqués par L-PBF à partir de la poudre de WC-17Co suivant différents paramètres [62]

### 1.5.2 WC-Ni, les carbures de tungstènes nickel produit par L-PBF

Contrairement au liant Cobalt, le liant Nickel est moins étudié pour les procédés laser. Par exemple, Gu et al. [63] ont réalisé des essais sur une poudre de WC-Ni par procédé L-PBF avec deux types de lasers différents (CO<sub>2</sub> et fibre). De la poudre de nickel, pur à 99,99% et du tungstène pur à 99,99% sont utilisés. Des tailles de particule de 45µm et de 2,5µm respectivement sont mélangées mécaniquement à du carbone pur de taille de particule de 30µm. Les ratios suivant de 10wt.% de Ni, 85wt.% de W et 5wt.% de C sont utilisés (Figure 36).

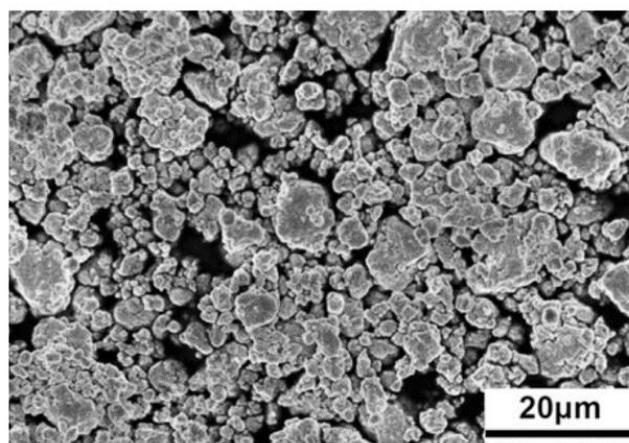


Figure 36 : Image MEB montrant la caractéristique du mélange de poudre W-Ni-C [63]

Dans un premier temps, des essais sont réalisés avec un laser CO<sub>2</sub>, pour une puissance de 1200W, un écart vecteur de 150 μm, une épaisseur de couche de 100μm et une variation de vitesse de scan allant de 800mm/s à 1200mm/s. Une densité relative de 96,3% est obtenue pour une densité d’énergie volumique de 80 J/mm<sup>3</sup> soit pour une vitesse de scan de 1000 mm/s. De nouvelles phases se forment dans le matériau telles que la phase hexagonale WC et la phase cubique Ni<sub>2</sub>W<sub>4</sub>C. Des tests de micro-dureté sont réalisés sur les différentes phases des échantillons et les résultats observés montrent que pour la phase WC, une valeur maximum de 11871 HV<sub>0,1</sub> est atteinte. Pour les essais avec le laser fibre YAG de 160W, le mélange de poudres WC-Ni varie légèrement des essais précédents, soit 84,7wt.% de W, 5,3wt.% de C et 10wt.% de Ni. Les paramètres du procédé changent également, avec une vitesse de scan de 200 à 600mm/s, une épaisseur de couche de 30μm et un écart vecteur de 50μm. Les résultats de densité ou de micro-dureté ne sont pas exposés dans l’article. Un changement de phase est uniquement observé, avec la présence de la phase W<sub>2</sub>C, ainsi qu’un grossissement des grains en fonction de l’évolution de la vitesse de scan laser [64].

Li, Chen Wei et al. [65] ont réalisé une étude sur la caractérisation du carbure cémenté WC-Ni, fabriqué par procédé L-PBF. La poudre utilisée dans l’étude est une poudre de W<sub>2</sub>C – WC enrobée de Ni pour un ratio de poudre de WC-8.3wt. % Ni, avec une granulométrie moyenne de 71,5 μm (Figure 37b). La réalisation de ce type de poudre est très complexe, notamment au niveau du contrôle de l’épaisseur du dépôt.

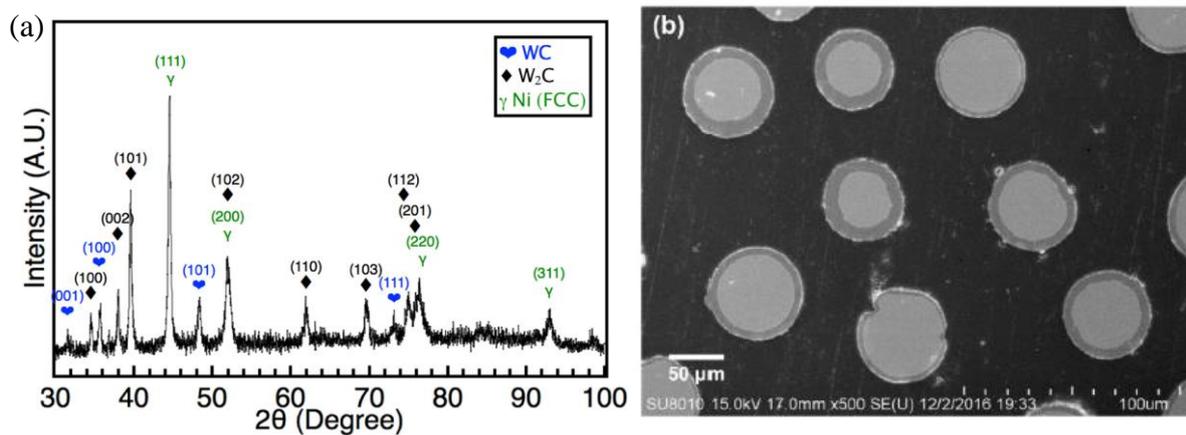
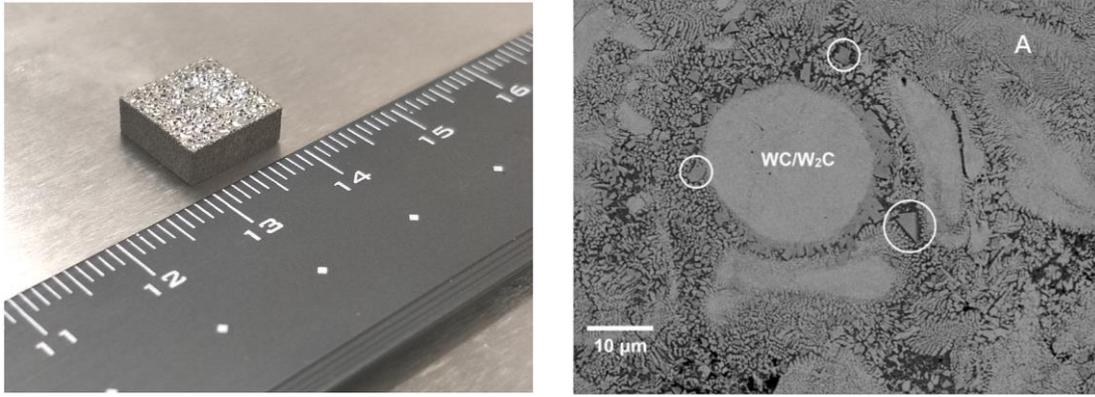


Figure 37 : Diffractogramme de la poudre WC-W<sub>2</sub>C revêtue de nickel (a), micrographies de la coupe transversale de la poudre (b) [65]

Les tests ont été réalisés sur une machine L-PBF spéciale, avec un laser fibre de 500W. Les paramètres d’impression font varier la puissance entre 200 et 280W, la vitesse de scan de 800 à 1600 mm/s et l’épaisseur de couche est fixée à 50μm. En comparaison avec la réalisation de carbure cémenté à base de cobalt, les paramètres d’optimisation tels que la vitesse de scan sont plus élevés.



*Figure 38 : Image de l'échantillon par procédé L-PBF (a), micrographies de l'échantillon micrographie présentant une particule WC-W<sub>2</sub>C ronde et non fondue [65]*

Cette poudre a été utilisée par le procédé L-PBF, pour la réalisation d'échantillons ( $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ ) (Figure 38). Les résultats de densité massique mesurée par la méthode d'Archimède montrent 2,49% de porosité dans les échantillons. Des changements de phase se font lors de la solidification du matériau, avec l'apparition de la phase  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$ . Les analyses EDX et TEM, montrent les régions de chaque composition, et aident à vérifier le pourcentage de chaque élément. Une perte de 3% de nickel environ est observée. Très peu d'études ont été faites sur la réalisation de carbure cémenté avec le liant nickel par procédé de fabrication additive.



## Conclusion

La fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre est un procédé industriel qui permet de fabriquer des pièces à géométrie complexe. Cette technique est l’une des approches les plus récentes et développées dans le domaine industriel. L’avantage principal du procédé est de réaliser des pièces sur mesures avec des géométries complexes qu’aucun procédé ne peut réaliser. Cependant, les pièces réalisées exigent une porosité faible. C’est pourquoi il est important de maîtriser et d’optimiser les différents paramètres influents du procédé L-PBF.

Pour résumer l’état de l’art, on peut en conclure que la fabrication par procédé L-PBF de carbures cémentés à base de carbure de tungstène reste un processus difficile. De nombreuses problématiques sont observées dans les études des précédentes années :

- La différence des propriétés physiques entre le carbure de tungstène et les liant métallique, comme la température de point de fusion, rend le procédé de fusion laser difficile.
- Aucune poudre de carbures cémentés du commerce spécifique pour le procédé L-PBF n’est encore disponible. Généralement, les poudres utilisées sont destinées à la projection, avec des pourcentages massiques de liant plus élevés (17-30wt%) que les poudres pour le frittage conventionnel (4-12wt%), ou encore des poudres sur mesures,
- Les essais avec les poudres sur mesures ou les poudres de projection, révèlent une utilisation des paramètres de procédé inhabituel, avec des vitesses de scan faible, soit un apport en énergie très important. De ce fait, le temps de fabrication est gravement impacté,
- Il est difficile d’obtenir des pièces denses à plus de 90%, avec l’apparition de porosités ouvertes assez importantes, ce qui impacte par la suite les caractéristiques mécaniques de la pièce,
- De plus, des fissurations sont observées dans l’échantillon ; la formation de fissures provoque parfois la destruction de la pièce pendant la fabrication. Les fissures peuvent être dues aux contraintes résiduelles lors de la solidification,
- Des modifications de la microstructure sont observées lors de la solidification, ainsi que des transformations de phase, passant des carbures simples à des carbures complexes. Cela est provoqué par le phénomène d’évaporation du liant métallique et de décarburation lors du procédé L-PBF,
- Le préchauffage du plateau de fabrication à une température très élevée (800 °C) permet de résoudre certains problèmes de porosité et de fissuration, cependant, toutes les machines de fusion laser ne disposent pas de cette option,
- Certains défauts pourraient être éliminés par un post-traitement thermique (par exemple cycle de frittage HIP), afin d’avoir une pièce sans fissure et dense à près de 99.99%,
- Le nickel est le principal liant alternatif au cobalt, mais très peu d’études sont menées sur ce sujet, c’est la raison pour laquelle une partie de la thèse sera consacrée à l’évaluation de la mise au point des carbures cémentés avec un liant alternatif au cobalt.



## Chapitre 2. Moyens expérimentaux

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.1   | Machine de fabrication additive.....                          | 65 |
| 2.1.1 | Pro X 200 DMP.....  | 65 |
| 2.1.2 | Analyse du faisceau laser de la Pro X 200 DMP .....           | 66 |
| 2.2   | Caractérisation des poudres.....                              | 69 |
| 2.2.1 | Densité apparente .....                                       | 69 |
| 2.2.2 | Densité tassée .....  | 70 |
| 2.2.3 | Coulabilité .....   | 70 |
| 2.2.4 | Morphogranulo laser .....                                     | 70 |
| 2.2.5 | Analyse de la composition chimique par ICP-MS .....           | 71 |
| 2.3   | Techniques de preparation des échantillons.....               | 71 |
| 2.3.1 | La découpe .....  | 71 |
| 2.3.2 | L'enrobage .....  | 71 |
| 2.3.3 | Le polissage.....   | 71 |
| 2.4   | Procédé de traitement thermique.....                          | 72 |
| 2.4.1 | Traitement thermique au four.....                             | 72 |
| 2.4.2 | Traitement thermique par HIP.....                             | 73 |
| 2.5   | Procédés de caractérisations des matériaux .....              | 73 |
| 2.5.1 | Double pesée d'Archimède .....                                | 73 |
| 2.5.2 | Pycnomètre.....   | 74 |
| 2.5.3 | Microscope optique .....                                      | 74 |
| 2.5.4 | Analyse d'image pour estimer la porosité.....                 | 75 |
| 2.5.5 | Microscope électronique à balayage (MEB).....                 | 76 |
| 2.5.6 | Analyse d'image pour déterminer la taille de grain de WC..... | 76 |
| 2.5.7 | Diffraction des Rayon X (DRX) .....                           | 77 |
| 2.5.8 | ALICONA®.....   | 77 |
| 2.6   | Procédés de caractérisation mécanique .....                   | 78 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.6.1 | Dureté Vickers.....                              | 78 |
| 2.6.2 | Ténacité Palmqvist .....                         | 78 |
| 2.6.3 | Résistance au choc .....                         | 79 |
| 2.7   | Procédés de caractérisation tribologique.....    | 80 |
| 2.7.1 | Essai de glissement sur bague : ASTM – G77 ..... | 80 |
| 2.7.2 | Essai d’abrasion à trois corps : ASTM-G65.....   | 81 |
|       | Conclusion.....                                  | 83 |

Au cours de cette étude, différents moyens expérimentaux ont été utilisés afin de mettre en œuvre les matériaux, de préparer et d'analyser les différents échantillons. Dans ce chapitre, la machine de 3D SYSTEMS® pour la fabrication de pièce est décrite, ainsi que les principes de fonctionnement des appareils et les méthodes d'analyses.

## 2.1 Machine de fabrication additive

### 2.1.1 Pro X 200 DMP

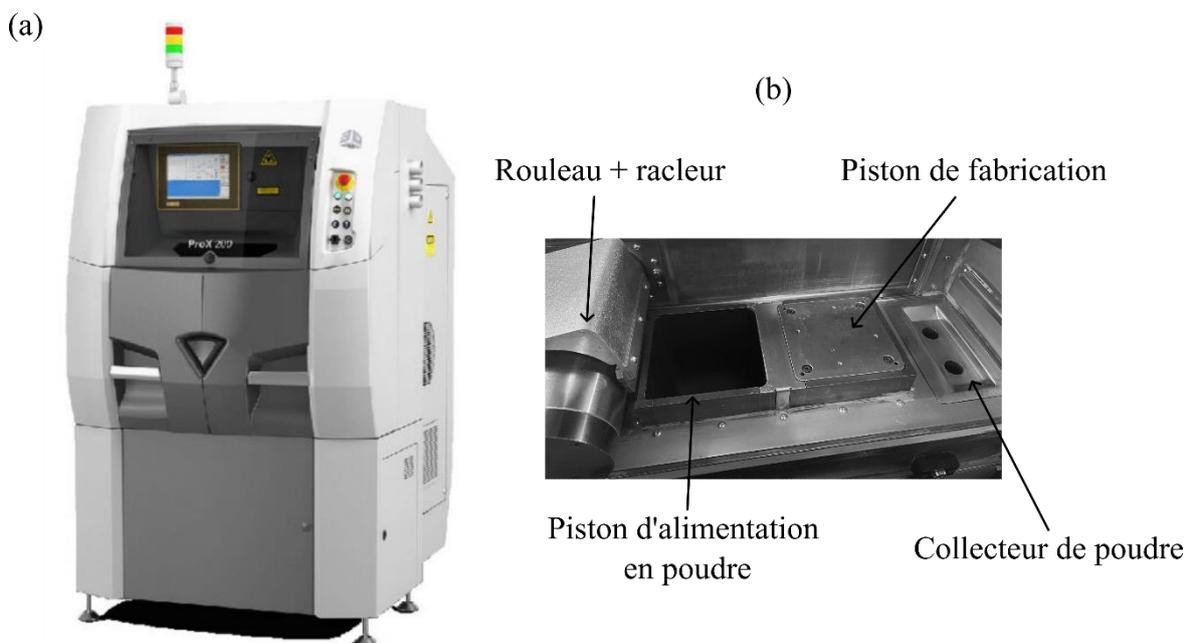


Figure 39 : (a) Machine de fabrication additive laser sur lit de poudre (Pro X 200) et (b) intérieur de la machine

Les échantillons sont fabriqués sur une machine de fusion laser sur lit de poudre du fabricant 3D Systems, modèle ProX 200 DMP (Figure 39a). L'intérieur de la machine L-PBF est présenté à la Figure 39b. Les principales caractéristiques de la machine sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristique de la ProX 200 DMP utilisé pour les essais

|  |                   |
|--|-------------------|
| Fabriquante                              | 3D Systems        |
| Volume de fabrication [mm <sup>3</sup> ] | 140 x 140 x 100   |
| Gaz de protection                        | Azote / Argon     |
| Source laser [W]                         | 400 / Fibre laser |

Le système optique de la Pro X 200 se compose d'une source laser, d'une fibre optique et d'une tête scanner. Cette machine est équipée d'une source laser continue de marque JK Fiber lasers, modèle JK400F3, d'une puissance maximum de 400W et d'une longueur d'onde de 1070nm. En sortie de fibre optique, le faisceau est collimaté (dans notre cas, le faisceau est collimaté à Ø15mm et par sécurité un diaphragme refroidi par eau coupe toute énergie reçue au-delà de Ø20mm). La tête scanner est composée de deux miroirs galvanométriques (marque Cambridge Technology, modèle 8340K), elle permet de

piloter à grande vitesse (jusqu'à 7m/s) et avec une grande précision de positionnement les trajectoires du laser sur le plan de travail. Le faisceau collimaté est ensuite focalisé par un ensemble de lentilles dit « F- Theta », de distance focale effective 420mm. Le système F-Theta permet de focaliser le faisceau en un spot de  $\text{\O}55\mu\text{m}$ .

La mise en couche est réalisée en 2 temps. Premièrement le racleur étale la poudre sur le plateau de fabrication. La poudre est ensuite compactée sur le plateau par le rouleau qui assure une épaisseur de couche donnée (Figure 4). L'épaisseur de couche minimale est de  $5\mu\text{m}$ . La fabrication est réalisée sous atmosphère protectrice d'argon ou d'azote. Le taux d'oxygène est régulé afin de rester dans des plages entre 500 à 1000 ppm lors de la fabrication selon le matériau mis en œuvre.

### 2.1.2 Analyse du faisceau laser de la Pro X 200 DMP

Pendant l'optimisation paramétrique, on s'attache à déterminer la plage d'énergie volumique ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ) et surfacique ( $\text{J}/\text{mm}^2$ ) propre à la mise en œuvre du matériau choisi. Cette plage d'énergie optimale est directement liée à l'enthalpie de fusion du matériau ainsi qu'à la dissipation d'énergie par conduction thermique dans le volume construit. Les paramètres principaux conduisant à la variation d'énergie volumique et surfacique sont le diamètre de spot laser, la vitesse de scan, l'épaisseur de couche, et l'écart vecteur. Il est donc très important d'avoir des informations détaillées sur le faisceau laser. Récemment équipé d'un analyseur de faisceau de chez CINOGY (Figure 40a), des analyses de faisceau laser sur la machine ProX 200 sont réalisées permettant de comprendre certains phénomènes.

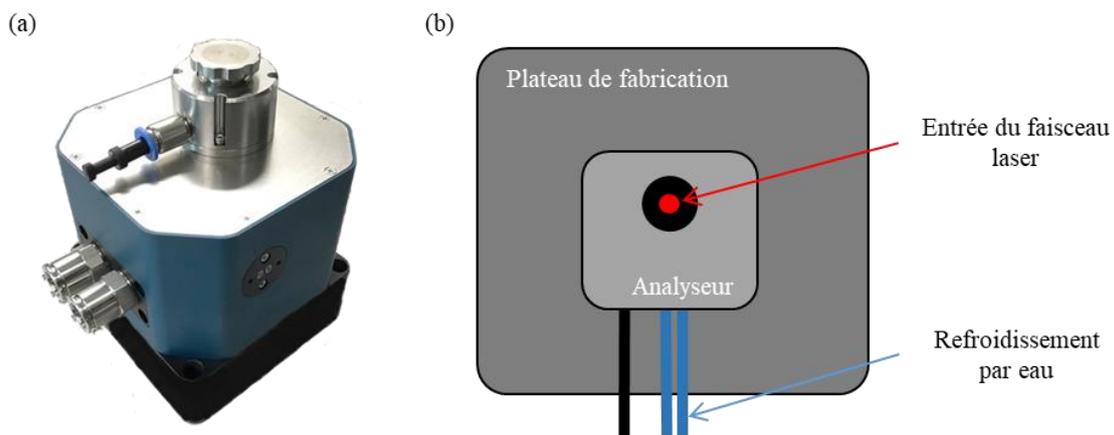


Figure 40 : (a) Analyseur de faisceau (FBP-2KF-5.3, objectif X3) et (b) schéma du dispositif d'analyse de faisceau sur le plateau de fabrication de la machine L-PBF

L'analyseur de faisceau accepte des puissances inférieures à 1 kW, une longueur d'onde d'utilisation de 1064 nm pour un diamètre de spot laser minimum de  $30\mu\text{m}$ . Un système de refroidissement par eau permet de faire des tirs statiques de longues durées. La Figure 40b décrit le principe de mesure sur un plateau de fabrication. L'objectif des analyses de faisceau est de comprendre si des dérives de faisceau laser sont observées pour les différentes puissances en fonction des temps de lasage, et si celles-ci sont liées à l'échauffement globale des éléments optiques lors de la fabrication.

Afin de vérifier le comportement du spot laser et la puissance maximum délivrée de la machine, une analyse de faisceau a été réalisée en tir statique. Pour différentes puissances laser, durant un tir statique de 1 minute, une dérive importante du faisceau laser est observée pour la puissance maximum (Figure 41). Le diamètre de spot à 400W, suivant X(D) et Y(d) varie en fonction du temps, pour un spot de  $D=312\mu\text{m}$  et  $d=280\mu\text{m}$  à froid, qui va diminuer au bout de 10s pour ensuite dériver et augmenter jusqu'à  $D=383\mu\text{m}$  et  $d=344\mu\text{m}$  après un tir de 60s. A contrario, pour une puissance de 200W, le diamètre de spot à froid est de  $D=297\mu\text{m}$  et  $d=274\mu\text{m}$ , et se stabilise après 60s pour obtenir un diamètre de spot circulaire à  $D=111\mu\text{m}$  et  $d=106\mu\text{m}$ . Des tirs plus longs, avec des simulations de temps de pause correspondant au temps de mise en couche, montrent que le phénomène se reproduit à chaque début de la mise en route du laser pour la puissance de 400W. Par conséquent, une étape de chauffe du système optique devrait être réalisée lors des premières couches afin d'éviter des impacts sur une mauvaise adhésion des pièces sur le plateau.

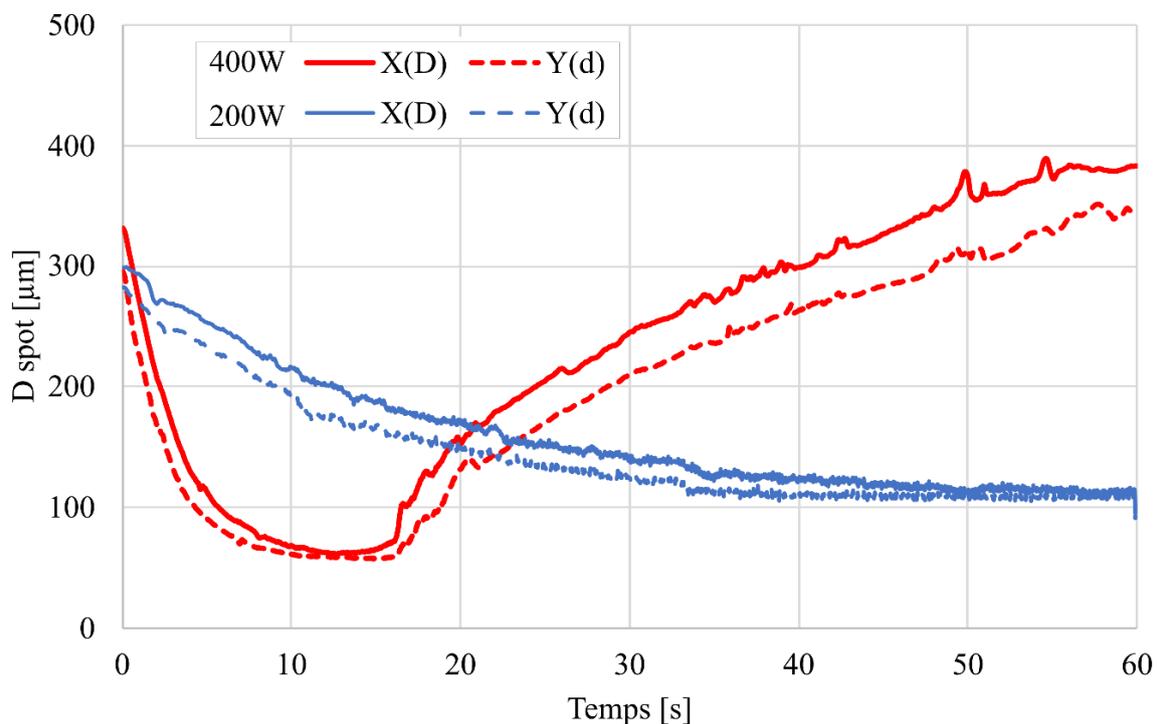


Figure 41 : Evolution de la taille du diamètre de spot laser pendant un tir statique de 60s

De plus, afin de valider les observations de l'analyse de faisceau, la forme du faisceau laser est observée pour des puissances plus faibles (130W et 300W) pour des tirs statiques durant 60s. La Figure 42 présente le phénomène d'instabilité du faisceau, par une modification de la forme du spot laser. En effet, la Figure 42a présente une forme gaussienne parfaite pour une densité de 130W, alors que pour une puissance de 300W (Figure 42b), la forme de la distribution du laser est un « ring mode » avec une intensité énergétique beaucoup plus faible. De plus, l'intensité laser est beaucoup plus faible pour une puissance de 300W, due à la forme et à la distribution du spot.

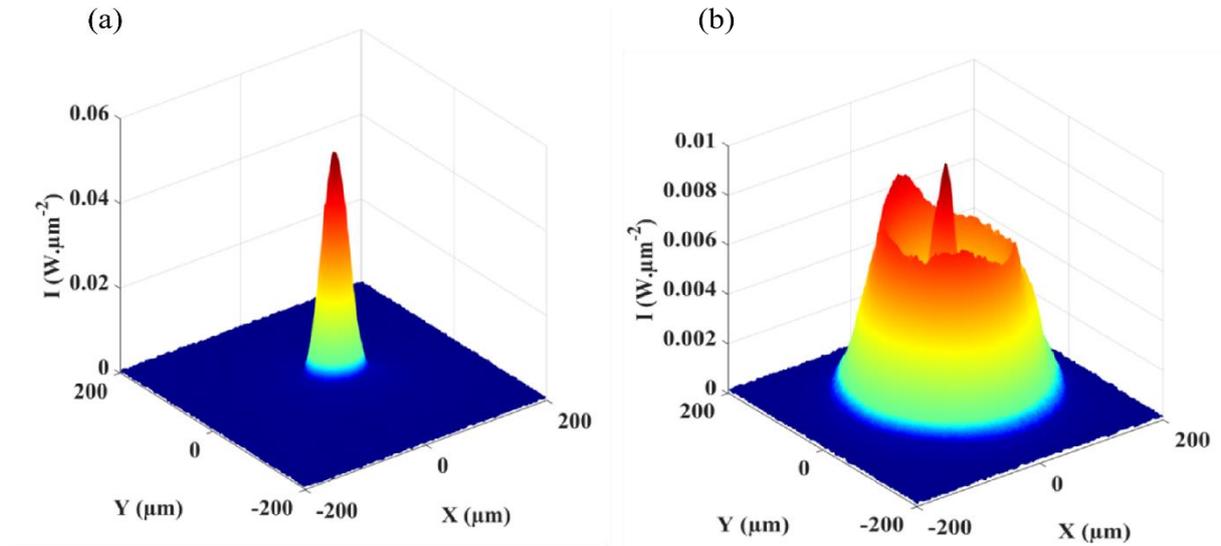


Figure 42 : Représentation de la distribution énergétique du faisceau laser (a) pour 130W et (b) pour 300W

Le diamètre du spot pour une puissance de 300W est de 240 $\mu\text{m}$  contre un diamètre de spot de 130 $\mu\text{m}$  pour une puissance de 130W. Sur la Figure 43, l'analyse de l'évolution du diamètre du spot laser, pour une puissance de 130W est détaillée. Lors de l'exposition laser du départ, le diamètre du spot est de 310 $\mu\text{m}$ , mais diminue et le faisceau se stabilise au bout de 2 minutes. Une fois le laser stabilisé, le diamètre de spot laser est égal à 130 $\mu\text{m}$ .

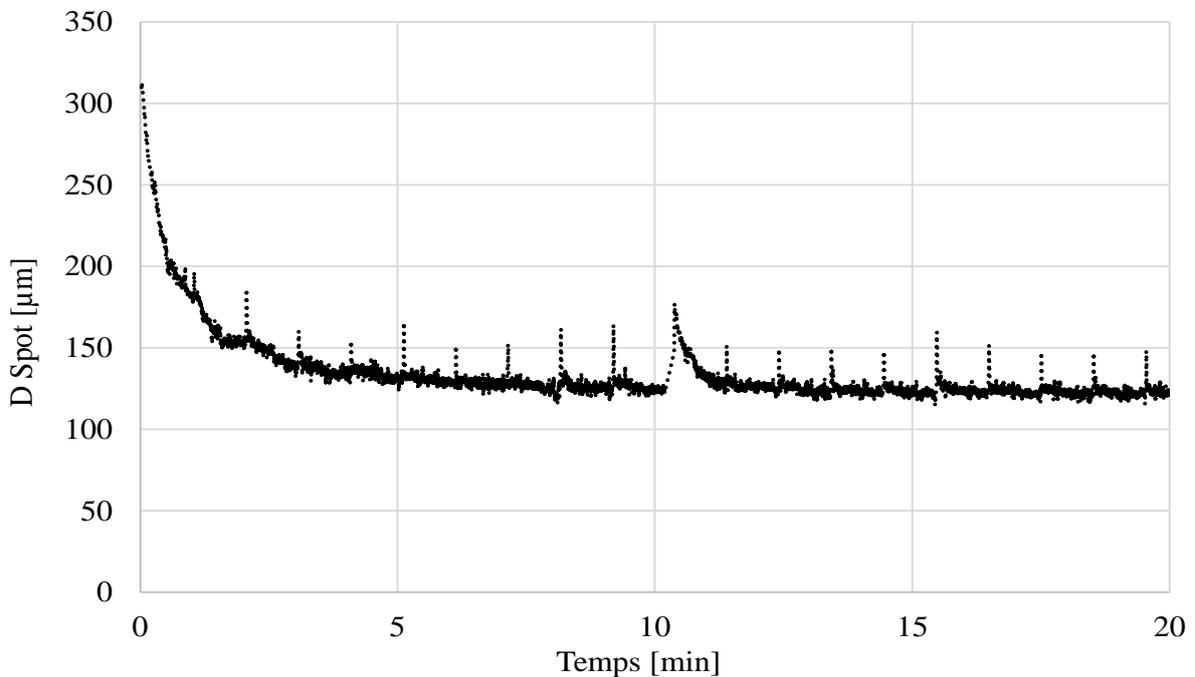


Figure 43 : Evolution de la taille du diamètre de spot laser pour une puissance de 130W, pendant un tir statique de 20min avec une simulation de mise en couche

Pour un même temps de chauffe du laser, pour différentes puissances, la distribution énergétique varie et modifie la forme du spot laser. Les éléments optiques (d'ancienne génération) ne sont pas adaptés à la puissance laser délivrée par cette machine. De ce fait, une dérive du laser est observée lorsque la puissance laser augmente. Sur la Figure 44, au-delà de 200W, la forme du spot laser change pour un « ring mode ». Plus la puissance augmente, plus la taille du spot grandit.

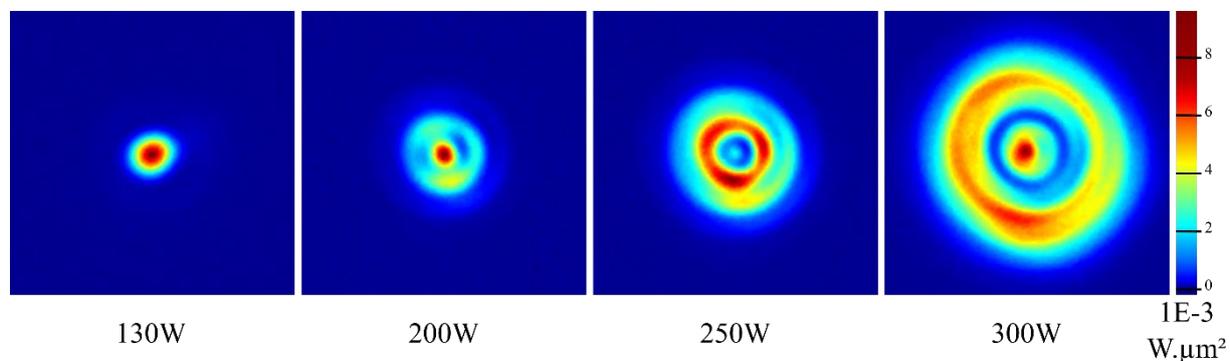


Figure 44 : Distribution du faisceau laser pour différentes puissances

L'analyse de la qualité du faisceau laser a révélé un effet significatif de la puissance du laser et du temps d'exposition sur la distribution et sur la stabilité du faisceau d'énergie. En particulier, si l'énergie est supérieure à 250 W et si le temps d'exposition augmente, la distribution d'énergie passe d'un spot gaussien à un spot en « ring mode ».

Pour conclure, les éléments optiques de la machine ProX 200, avec une lentille ancienne génération « Optical Glass Lens » présente des dérives. Cet effet introduit un paramètre supplémentaire du processus qui complique considérablement le processus d'optimisation. En effet, le temps d'exposition laser impacte la dispersion énergétique. Un temps de chauffe du laser est nécessaire afin d'avoir un faisceau stable. En outre, plus la puissance augmente, plus le diamètre du spot augmente et présente une forme de « ring mode ». L'intensité d'énergie du spot laser diminue avec l'augmentation du diamètre. C'est pour cela, que pour les essais conduits durant cette étude, la puissance laser ne dépasse pas les 300W pour l'optimisation des matériaux.

## 2.2 Caractérisation des poudres

De nombreuses analyses sur les poudres peuvent être réalisées suivant la norme de caractérisation de poudre pour la fabrication additive [66].

### 2.2.1 Densité apparente

Les poudres utilisées pour le procédé L-PBF ont été caractérisées avec différents instruments. La densité apparente de la poudre a été mesurée suivant la norme ASTM B 212 [67], en utilisant un Hall Flowmeter Funnel. Le calcul de la densité apparente [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] est obtenu avec l'Eq. 6.

$$\text{Densité}_{app} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volume}}$$

Eq. 6

Avec M, la masse de la poudre relevée, V le volume de la 'density cup' qui est égal à  $25\text{cm}^3$ .

Le principe consiste à écouler un volume de poudre dans un récipient de volume défini en conditions contrôlées. La masse de poudre par unité de volume est déterminée et reportée comme densité apparente de Hall.

### 2.2.2 Densité tassée

La densité tassée est réalisée suivant la norme ASTM B 527 [68]. La poudre est versée dans un cylindre gradué. L'appareil est programmé pour un nombre de coups (3000 cp). Quand l'opération est terminée, le volume tapé est lu sur l'éprouvette graduée. Le calcul de la densité tassée [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], se fait suivant l'Eq. 7.

$$\text{Densité}_{\text{ tassée}} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volume}}$$

Eq. 7

Avec M masse de la poudre initiale, V le volume de la poudre après 3000 tassements [ $\text{cm}^3$ ].

### 2.2.3 Coulabilité

La coulabilité de Hall a été mesurée selon la norme ASTM B213 [69]. Le principe consiste à mesurer le temps nécessaire à 50 g de poudre pour s'écouler à travers un orifice calibré (2,54 mm de diamètre) d'un entonnoir. La coulabilité s'exprime en s/50g.

### 2.2.4 Morphogranulo laser

L'analyse granulométrique et morphologique des poudres est effectuée à l'aide de la 500 NanoXY de OCCHIO. Cette technique permet de mesurer la taille, la forme et la répartition des particules par analyse d'image. La granulométrie des poudres est exprimée par le diamètre équivalent ( $D_{eq}$ ). Le calcul se fait suivant l' Eq. 8.

$$D_{eq} = \sqrt{4} \times A\pi$$

Eq. 8

Où A est la surface de la particule projetée. Le calcul du diamètre équivalent des poudres permet d'observer le type de distribution et la taille des particules. La granulométrie est caractérisée par le  $D_{10}$  (10% de la poudre a un  $D_{eq}$  inférieur à cette valeur),  $D_{50}$  (valeur moyenne du  $D_{eq}$ ) et  $D_{90}$  (90% de la poudre a un  $D_{eq}$  inférieur à cette valeur). La morphologie des poudres est caractérisée par la forme de la particule. Il est possible de retrouver des particules sphériques (idéale pour le procédé L-PBF), en forme allongée, des particules fusionnées entre elles ou même la présence de débris.

### 2.2.5 Analyse de la composition chimique par ICP-MS

L'analyse chimique par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) permet de déterminer la teneur de chaque élément dans une poudre et d'observer d'éventuelles évolutions de la composition chimique du massif obtenu lors du procédé L-PBF. L'analyse d'échantillon par ICP se déroule en 2 étapes, la minéralisation et l'analyse ICP. Lors de la minéralisation, l'échantillon est mis en solution grâce à un acide fort ou à un mélange d'acides forts ou par micro-ondes. Cette étape est la plus importante pour permettre les analyses précises par ICP. Ensuite, durant l'analyse par ICP, la préparation est introduite par vaporisation au plasma d'argon puis placée à très hautes températures. Ces excitations thermiques entraînent des phénomènes d'ionisation et de séparation des éléments, permettant ainsi de caractériser et de détecter chaque élément selon les analyseurs utilisés. L'analyse ICP couplé à un spectromètre de masse (ICP-MS) permet d'analyser les éléments selon leurs charges et leur masse.

## 2.3 Techniques de préparation des échantillons

### 2.3.1 La découpe

En ce qui concerne les échantillons à base de carbure de tungstène, la découpe se fait par électroérosion par fil (Robofil 240 CC), afin de limiter au maximum les efforts sur l'échantillon et de faciliter l'opération de découpe ; c'est une technique adaptée aux métaux très durs. Le principe de l'électroérosion par fil repose sur un fil conducteur qui va découper la pièce suivant une surface prédéfinie. Lors de l'usinage, cette pièce est en permanence immergée dans un bain d'eau déionisée. Ce procédé a pour avantages d'être précis, d'avoir un état de surface contrôlé et d'obtenir des formes quelconques. La seule condition est d'avoir des métaux conducteurs d'électricité comme le carbure de tungstène, le titane, ...

### 2.3.2 L'enrobage

L'enrobeuse utilisée est le SimpliMet™ XPS1 (BUEHLER). L'enrobage des échantillons consiste à placer sur le piston, l'échantillon et par-dessus la résine de compactage, qui sera ensuite compacté à une pression de 15MPa pour une température de 180°C. L'opération dure environ 5min. Ensuite un cycle de refroidissement est réalisé. Dans chaque enrobage de 40 mm de diamètre sont alors positionnées 2 coupes transversales des échantillons fabriqués.

### 2.3.3 Le polissage

Le polissage mécanique se déroule en plusieurs étapes. Une première étape consiste à amener sur le même plan la résine et l'échantillon, c'est ce qu'on appelle l'étape de dressage ; puis plusieurs étapes de finition permettent d'obtenir une surface dite poli-miroir. La polisseuse EcoMet™ 250 (BUEHLER) permet de contrôler la force appliquée ainsi que la vitesse et le sens de rotation du plateau. Le protocole de polissage des métaux durs utilisé par Technogenia est décrit dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Cycle de polissage des échantillons à base de carbure de tungstène

| Etapes    | Disque [ $\mu\text{m}$ ] | Type de disque | Temps [min] | Vitesse plateau [tr/min] | Vitesse tête [tr/min] | Pression [N] | Sens rotation |
|-----------|--------------------------|----------------|-------------|--------------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| Planéité  | 45                       | Hercules H     | 4           | 200                      | 60                    | 35           | Contraire     |
| Intégrité | 9                        | Hercules S     | 4           | 200                      | 60                    | 35           | Contraire     |
| Polissage | 3                        | Verdutex       | 4           | 150                      | 60                    | 35           | Comp          |
| Finition  | 0.05                     | Chemomet       | 2 + 30s eau | 100                      | 60                    | 20           | Contraire     |

Suite au cycle de polissage, les échantillons peuvent être attaqués chimiquement avec du MURAKAMI, qui se compose de 100 ml d'eau, 10 g de potassium ou d'hydroxyde de sodium et de 10 g de ferrocyanide de potassium, pendant 1 à 5 secondes. Cette attaque permet de révéler la microstructure des grains de carbure de tungstène afin de mieux les évaluer (taille des grains, bords de fusion, sous-structure cellulaire).

## 2.4 Procédé de traitement thermique

Lors de la mise au point de matériau par procédé de fusion laser sur lit de poudre, différents défauts tels que des fissures ou des porosités sont observés. Pour cela, des traitements thermiques sont utilisés pour réduire ces défauts.

### 2.4.1 Traitement thermique au four

Des échantillons ont été soumis à un traitement thermique, nommé « TTh » dans le mémoire. L'appareil utilisé est un four tubulaire Nabertherm (Figure 45b), monté à haute température avec chauffage à barreaux de SiC pouvant atteindre jusqu'à 1500 °C. Le cycle de traitement présente une montée en température à 6°C/min, jusqu'à atteindre 1450°C (température de fusion des liants) et sous une atmosphère d'argon pendant 5 h. Le refroidissement lent se fait dans l'enceinte du four. Le cycle est décrit à la Figure 45a.

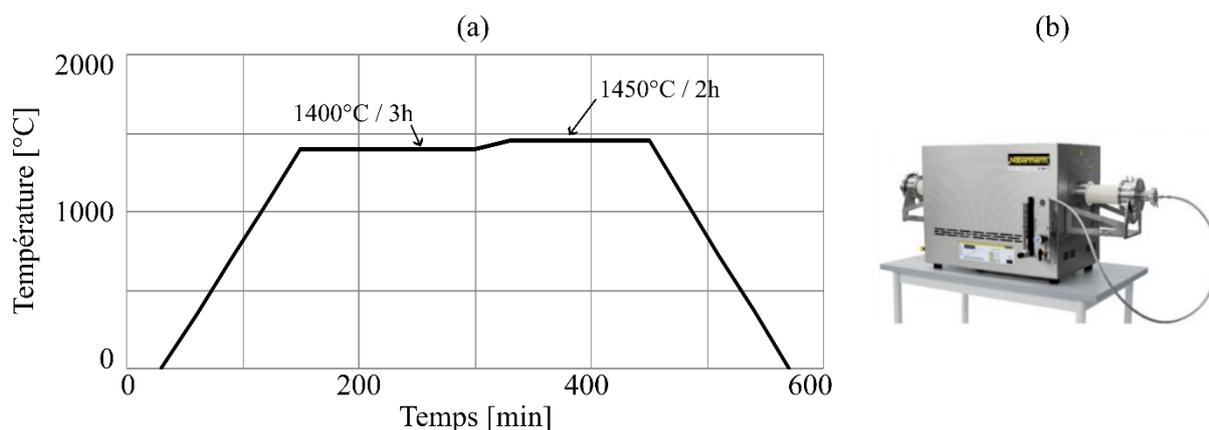


Figure 45 : (a) Cycle thermique du traitement TTh et (b) photo du four de traitement thermique

## 2.4.2 Traitement thermique par HIP

Le traitement thermique par Compression Isostatique à Chaud ou HIP (Hot Isostatic Pressure) désigne un traitement thermomécanique qui permet de réduire la taille des défauts dans les pièces, voire même de les supprimer. La pression à chaud permet d'évacuer les porosités et d'obtenir des pièces plus denses. Carbure du chéran, une société du groupe TECHNOGENIA, met à disposition son four HIP afin de réaliser les traitements thermiques. Le cycle est utilisé par l'entreprise pour réaliser le frittage conventionnel des pièces de carbure à base de WC-Co. La première partie du cycle du traitement HIP n'est pas donnée en détails (Figure 46-a), et correspond à des étapes de déliantage. Aucune pression n'est appliquée dans cette partie du cycle de traitement. Ensuite, une température maximum de 1450°C est atteinte, pendant 5h, avec une pression de 40bars, sous argon.

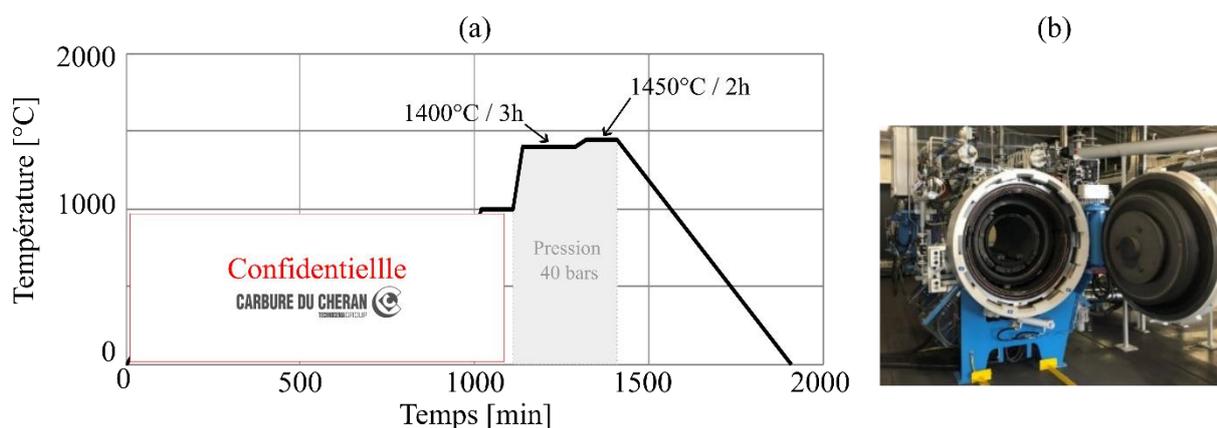


Figure 46 : (a) Cycle thermique du traitement HIP et (b) photo du four de frittage HIP de la société Carbure du Chéran

En ce qui concerne les caractérisations mécaniques des métaux durs, il existe différentes méthodes de mesure. Ces méthodes sont décrites et étudiées dans la revue de Roebuck B. (2008) [70].

## 2.5 Procédés de caractérisations des matériaux

### 2.5.1 Double pesée d'Archimède

La méthode de mesure de densité la plus courante est la technique de poussée d'Archimède. Un corps immergé dans un liquide présente une perte de masse apparente égale au poids du liquide déplacé. Ce principe est utilisé aujourd'hui pour déterminer la masse volumique de façon gravimétrique et permet de déterminer la densité des échantillons. Pour la méthode d'Archimède, la balances d'analyse AB104-S/FACTL de METTLER TOLEDO, avec un dispositif de mesure spécifique de la densité du matériau est utilisée. Le principe consiste en un 1<sup>er</sup> temps de faire une mesure de la masse de l'échantillon dans l'air, puis une mesure dans le fluide (Figure 47).

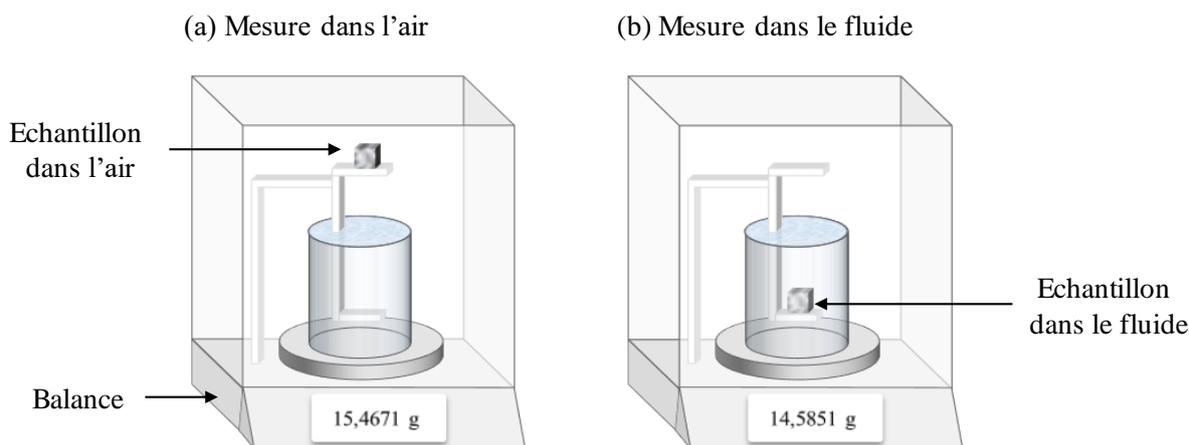


Figure 47 : Schéma descriptif de la détermination de la densité par le principe d'Archimède

Il faut cependant connaître la masse volumique du fluide utilisé, qui dépend de la température. La densité de l'échantillon est déterminée suivant l'Eq. 9.

$$\rho = \frac{A}{A-B} \times (\rho_{\text{liquide}} - \rho_{\text{air}}) + \rho_{\text{air}}$$

Eq. 9

Où  $\rho$  est la masse volumique de l'échantillon, A le poids de l'échantillon dans l'air et B le poids de l'échantillon dans le liquide. La méthode d'Archimède est plus incertaine en fonction du fluide utilisé, car, en utilisant respectivement de l'eau déminéralisée ou de l'acétone, des valeurs de densités différentes peuvent être constatées. Ces différences sont liées à la tension de surface des différents fluides. En effet, la tension superficielle élevée de l'eau (72,75 mN/m à température ambiante) peut entraîner la formation de bulles d'air indésirables adhérant aux parois, en particulier sur les surfaces rugueuses ce qui peut influencer la mesure de densité et se traduit par des valeurs de densité inférieures. L'utilisation de l'acétone est avantageuse en raison de sa faible tension superficielle (23,3 mN/m à température ambiante), ce qui ne va pas créer de bulles d'air sur les surfaces des échantillons et nous permettre d'obtenir des densités volumiques réelles de l'échantillon. C'est pour cela que les mesures seront réalisées avec de l'acétone (pur 99%).

### 2.5.2 Pycnomètre

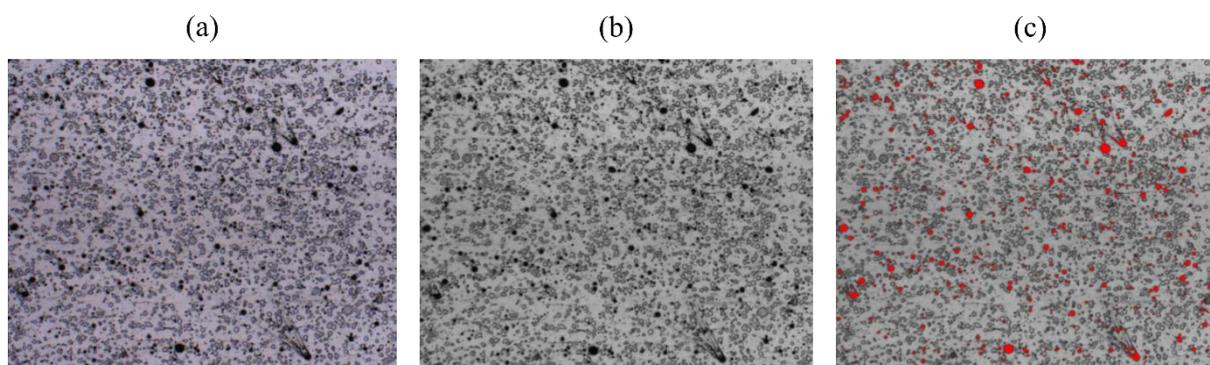
La pycnométrie à Hélium (He) permet d'évaluer le volume d'un objet de manière très précise. L'Hélium (He) est utilisé car il présente une forte pénétration dans les aspérités ouvertes du fait de son faible diamètre atomique. Dans le cadre de la thèse, un pycnomètre Ultracyc® 1200E est utilisé. Une fois le volume déterminé, la masse est mesurée et la masse volumique [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] de l'échantillon est ainsi déterminée. En divisant la masse volumique calculée par la masse volumique théorique, la densité relative de l'échantillon peut être calculée et par conséquent le taux de porosité également. Cette méthode est un complément à l'analyse d'image ou à la méthode d'Archimède, dans le cas où les variations à mesurer sont relativement faibles.

### 2.5.3 Microscope optique

Le microscope optique (MO) est un instrument d'optique muni de plusieurs objectifs et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet à l'aide des différents grossissements (x5 à x50). L'image capturée est ensuite traitée sur le logiciel (MODEL) pour la prise de mesure si nécessaire.

### 2.5.4 Analyse d'image pour estimer la porosité

ImageJ [71] est un logiciel multiplate-forme, libre et open source de traitement et d'analyse d'images développé par les National Institutes of Health, en 1997. Il est écrit en Java et permet l'ajout de nouvelles fonctionnalités via des plug-ins et macros. En analyse d'image, ImageJ permet de dénombrer des particules, d'évaluer leurs ratios d'aspect, de mesurer diverses grandeurs (distances, surfaces) et d'extraire des coordonnées de contours. L'analyse des images est effectuée à partir d'un ensemble de 10 images réalisées au microscope, prises au hasard dans des échantillons coupés et polis. La Figure 48 décrit les étapes de déterminations des défauts. Chaque image est traitée en 8 bits (Figure 48a), ce qui permet de passer l'image initiale en niveau de gris. Puis un seuillage est appliqué afin de déterminer le pourcentage de noir (Figure 48b), qui correspond donc aux défauts présents dans l'échantillon. Ces défauts sont mis en évidence et sont représentés en rouge (Figure 48c).



*Figure 48 : Etapes de détermination du taux de porosité par analyse d'image : (a) Image microscope, (b) image en noir et blanc (8-bit) et (c) détection des pixels noirs, assimilés à de la porosité*

Ensuite, les défauts peuvent être traités en fonction de leurs formes et de leurs tailles afin de différencier les fissures des porosités. La Figure 49 décrit les étapes d'analyse des images des porosités sur les échantillons fabriqués. Dans un premier temps les porosités et les fissures sont séparées selon le paramètre géométrique de circularité. Seuls les objets ayant une circularité  $>0.5$  sont comptabilisés en tant que porosités. Les autres objets, de forme allongée et de circularité plus faible, sont identifiés comme des fissures. Cela permet de déterminer sur un ensemble d'images la dispersion des tailles et des formes des différents défauts présents dans les échantillons.

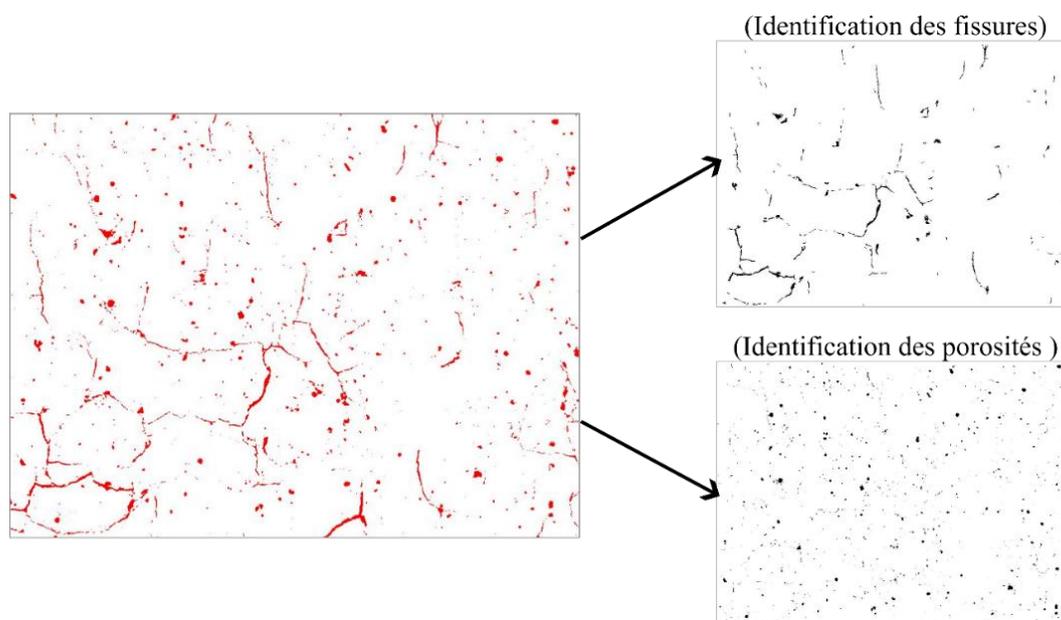


Figure 49 : Différenciation des défauts entre porosités et fissures

### 2.5.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides (massif, poudre...), à des échelles allant de x30 à x10000 ou plus [72]. Le MEB se compose d'une colonne électronique, d'une chambre sous vide ordinaire, d'un système de mise sous vide ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar), de la partie électronique et d'un pilotage du MEB ainsi qu'un poste de travail. Le MEB permet de réaliser différents types d'images, en électrons secondaires (SE) ou en électrons rétrodiffusés (BSE). Les images en SE présentent l'effet de relief, alors que le BSE présente un contraste d'image lié à la chimie de l'échantillon. Le détecteur EDS peut être utilisé afin d'analyser la composition chimique de l'échantillon, en produisant un spectre de rayons X, ou la position des pics caractérise chaque élément chimique. Certains MEB ne permettent pas d'obtenir des informations sur les éléments chimiques les plus légers. L'appareil MEB utilisé pour caractériser les matériaux durant cette thèse est le ZEISS supra 55VP. Ce MEB permet aussi de réaliser des mesures EBSD (Electron BackScattered Diffraction) [73].

Dans l'EBS, un faisceau d'électrons interagit avec un échantillon cristallin incliné à  $70^\circ$  et génère un cliché. Le cliché peut être utilisé pour déterminer l'orientation des cristaux, faire la distinction et la cartographie des différentes phases, de caractériser les joints et la taille des grains.

### 2.5.6 Analyse d'image pour déterminer la taille de grain de WC

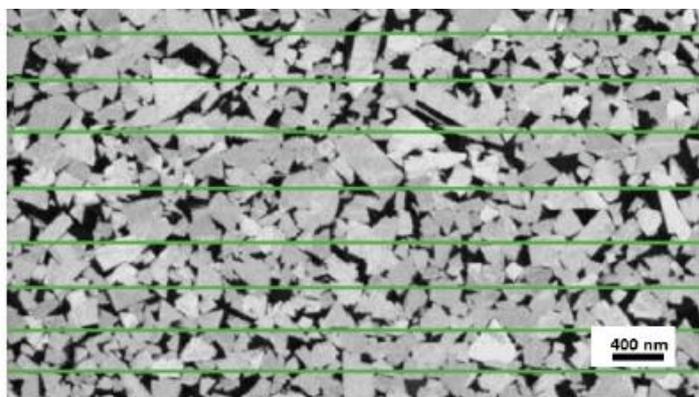
La méthode de l'intercept moyen des grains est une technique utilisée pour quantifier la taille des grains d'un matériau donné en traçant un ensemble de segments de ligne positionnés de manière aléatoire sur la micrographie, puis en mesurant la longueur de chaque segment qui coupe un grain. La méthode de mesure est réalisée suivant la norme ISO 4499. Dans les études microstructurales des métaux durs, il existe deux méthodes : celle de Jeffries et celle de Heyn. La méthode Heyn est plus populaire dans la technologie des métaux durs et est utilisée pour mesurer la taille des grains des carbures sur des surfaces planes [74]–[76]. L'analyse quantitative consiste à traiter l'image MEB obtenue sous un grossissement de x2500, avec 10 lignes parallèles tracées aléatoirement, en utilisant le logiciel Image J.

La valeur moyenne de la taille des grains de WC ( $D_{WC}$ ) est calculée selon l'Eq. 10 :

$$D_{WC} = \frac{\sum L_i}{N} (\mu\text{m})$$

*Eq. 10*

Avec N qui correspond au nombre de grain de WC intercepté et  $L_i$  la longueur totale des grains intercepté par le segment. La Figure 50 présente la méthode de calcul des grains interceptés par le segment.



*Figure 50 : Détermination de la taille des grains par la méthode de l'interception linéaire [77]*

### 2.5.7 Diffraction des Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de caractériser le matériau étudié [78]. Cette méthode générale permet d'identifier les phases cristallines et apporte des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Les mesures durant cette thèse ont été réalisées sur une X'PertPro MPD de Malvern Panalytical. Ce diffractomètre est équipé d'une source de radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Dans le cas d'une identification simple des phases, un domaine angulaire de  $30$  à  $100^\circ$  (en  $2\theta$ ) a été balayé. Les différents diffractogrammes obtenus après l'analyse DRX sont traités à l'aide de logiciel HighScore et MAUD software (Material analysis by using diffraction) [79].

Ceci dans le but d'identifier les phases des échantillons préparés et d'extraire les différents paramètres cristallographiques (paramètres de maille, taille des cristallites, micro-contraintes) en utilisant l'affinement de Rietveld [80].

### 2.5.8 ALICONA®

Un profilomètre 3D est un appareil de mesure qui permet de déterminer la rugosité et la topographie d'une surface. L'appareil utilisé est l'ALICONA® InfiniteFocusG5 plus. C'est un microscope à variation de mise au point qui permet de mesurer l'état de surface d'un échantillon. Cette technique est basée sur l'exploitation de la faible profondeur de mise au point d'un système optique à balayage vertical pour fournir une formation topographique et de couleur à partir de la variation de la mise au point. L'avantage de cette technique est d'être rapide pour l'acquisition de grandes surfaces.

Les principales mesures effectuées seront la rugosité en mesurant le Sa, ou en déterminant les profils d'usures :

- Le Sa est l'extension du paramètre Ra (hauteur moyenne arithmétique d'une ligne) à une surface. Il donne la moyenne arithmétique, en valeur absolue, de la différence de hauteur de chaque point par rapport au plan moyen de la surface [81]. Le schéma du principe de la mesure de la rugosité est décrit à la Figure 51.

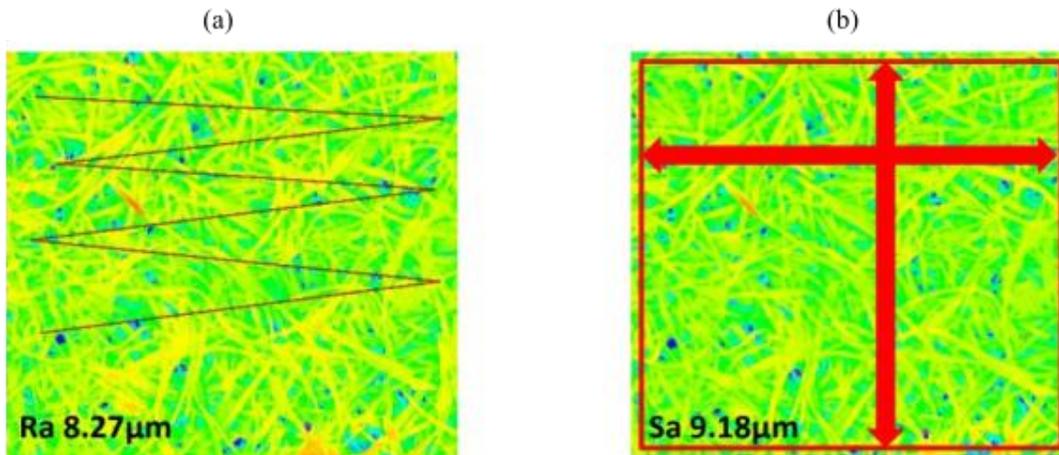


Figure 51 : Principe de mesure de la valeur Sa (composée surfacique du critère Ra), (a) rugosité du profil et (b) rugosité de la surface [82]

- De plus, les analyses des profils d'usure seront réalisées afin de voir la profondeur de matière enlevée après des différents tests tribologiques.

## 2.6 Procédés de caractérisation mécanique

### 2.6.1 Dureté Vickers.

Les carbures cimentés sont des matériaux très durs dont la dureté est généralement au alentours de 1000 HV<sub>30</sub>, voir plus. L'essai de dureté est relativement simple à appliquer et est donc largement utilisé pour caractériser la résistance des métaux-durs. La macro-dureté Vickers permet d'avoir une dureté moyenne du matériau. Pour chaque échantillon préparé, cinq indentations sont réalisées à différents endroits. Le test de dureté sera caractérisé par une indentation de charge de 30 kgf suivant la norme ISO 3878 [83]. Le calcul de la dureté Vickers peut se faire suivant l'Eq.11, avec P la charge en Kg et d, la somme des diagonales en mm :

$$HV30 = \frac{1.8544 \times P}{d^2}$$

Eq.11

### 2.6.2 Ténacité Palmqvist

De nombreux produits en métal-dur se rompent à la suite de défauts semblables à des fissures qui se propagent en service, par exemple, suite à l'usure ou la fatigue du matériau. Par conséquent, la résistance à la rupture est un paramètre important. La mesure se fait suivant la norme ISO 28079 [84], [85]. Pour déterminer la ténacité Palmqvist, le calcul se réalise suivant l'Eq.12 pour une simple charge

donnée. La ténacité Palmqvist est une valeur obtenue en mesurant la longueur totale des fissures émanant des quatre coins d'une indentation de dureté Vickers (Figure 52). Pour une charge d'indentation donnée, plus la longueur totale de fissure est courte, plus le matériau est considéré dur. L'Eq.12 permet de déterminer la valeur de la ténacité Palmqvist.

$$WG = \frac{P}{T} \text{ avec } T = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 \text{ ou } T = (t_1 - d_1) + (t_2 - d_2)$$

Eq.12

$l$ , présente la longueur des fissures en  $\mu\text{m}$  et  $d$ , la longueur des diagonales de l'indentation en  $\mu\text{m}$ .

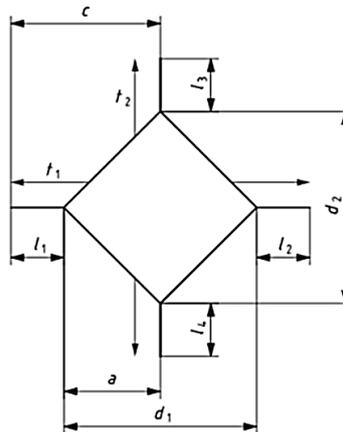


Figure 52 : Schéma des caractéristiques de l'indentation Palmqvist [86]

Les résultats de la mesure de la ténacité Palmqvist  $W_G$  sont généralement exprimées en  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$  avec  $P$  la charge exprimée en  $\text{N}$  et  $T$  la longueur totale de la fissure exprimée en  $\text{mm}$ . Plusieurs aspects sont à vérifier pour la validité de la mesure. S'il y a plus d'une fissure émanant du coin de l'indentation, le résultat de la ténacité Palmqvist doit être ignoré car la mesure n'est pas valable. Si le début de la fissure ne coïncide pas avec un coin de la diagonale de l'indentation, il faut mesurer la longueur de la fissure à partir de l'endroit où elle commence le long du bord de l'indentation.

### 2.6.3 Résistance au choc

Le but de l'essai Charpy est de mesurer l'énergie absorbée [J] par la rupture d'une éprouvette entaillée normalisée (E23-07) [87] sous l'effet d'un choc calibré. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un mouton Charpy, normalisé lui aussi. Il existe de nombreuses géométries d'éprouvettes parallélépipédiques entaillées sollicitées en flexion (éprouvettes Battelle, Charpy avec entaille en U, en V, en trou de serrure...). L'éprouvette Charpy avec entaille en V est la plus employée (Figure 53).

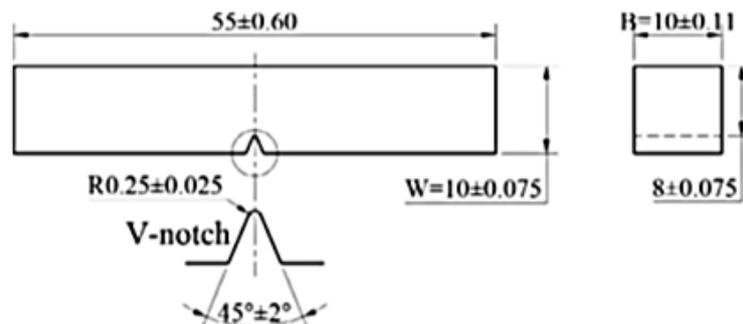


Figure 53 : Dimensions d'une éprouvette normalisée avec V-notch pour test de résistance au choc

## 2.7 Procédés de caractérisation tribologique

Les essais tribologiques étudient les phénomènes qui se produisent lorsque des surfaces entrent en mouvement avec d'autres éléments dans des systèmes naturels ou artificiels. Dans le cas des carbures cémentés, les essais d'usure sont indispensables. Il existe six différentes catégories d'essais d'usure (essais d'abrasion, essais d'adhésion, essais d'érosion par particules, essais de cavitation, essais de fretting ou essais de fatigue). Dans cette étude, un test de glissement ainsi qu'un test d'usure par essais d'abrasion sont réalisés. Cela dans le but de comparer les propriétés tribologiques des matériaux obtenus par procédé de fabrication additive des matériaux produits par procédé de frittage conventionnel.

### 2.7.1 Essai de glissement sur bague : ASTM – G77

Le tribomètre multifonctionnel MFT-5000 de Rtec (Figure 54) est considéré comme le tribomètre le plus polyvalent et le plus avancé sur le plan technologique.

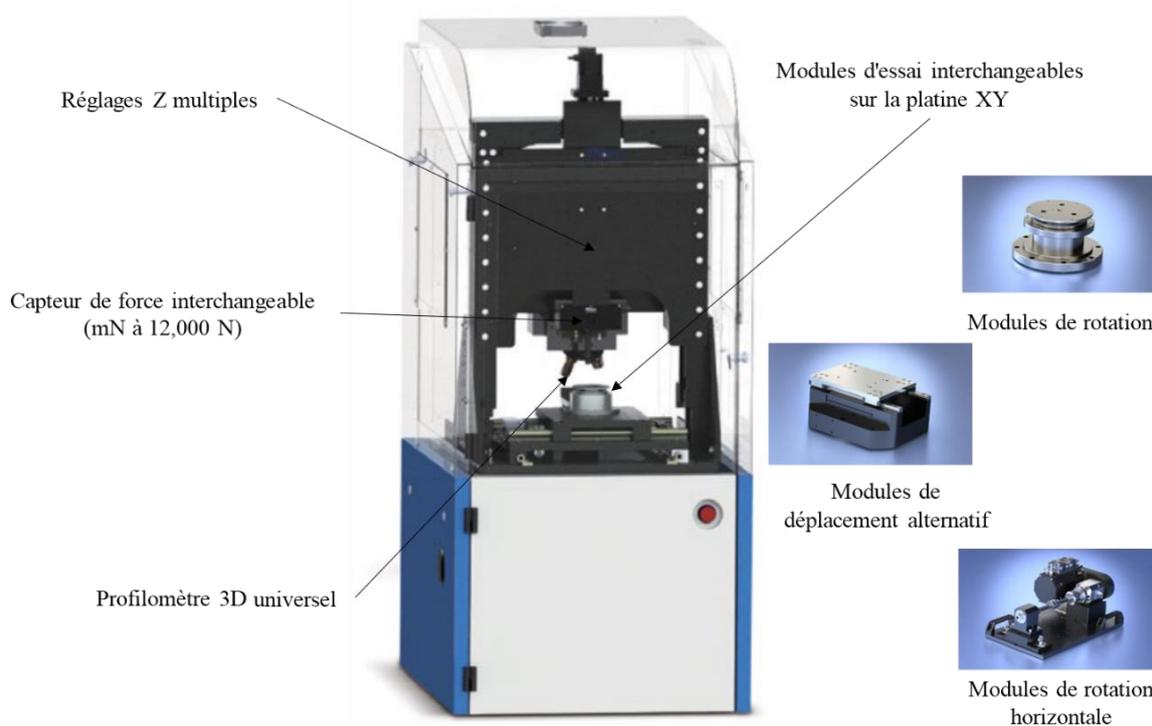


Figure 54 : Machine de tribomètre MFT-5000

Le tribomètre MFT-5000 offre des charges allant du nano au macro (du nN jusqu'à 10 000N), des vitesses de test élevées, un contrôle environnemental (-120°C à 1200°C), un système de capsule pour les tests avec lubrification, ainsi qu'un profilomètre 3D. Différents modules sont disponibles, comme le pion sur disque (pin on disque), le frottement par usure alternatif (reciprocating), le bloc sur bague (bloc on ring) et autres. Dans le cas étudié, uniquement le test de bloc sur bague (block on ring) est utilisé suivant la norme ASTM G77 [51]. Le principe du test est illustré Figure 55a.

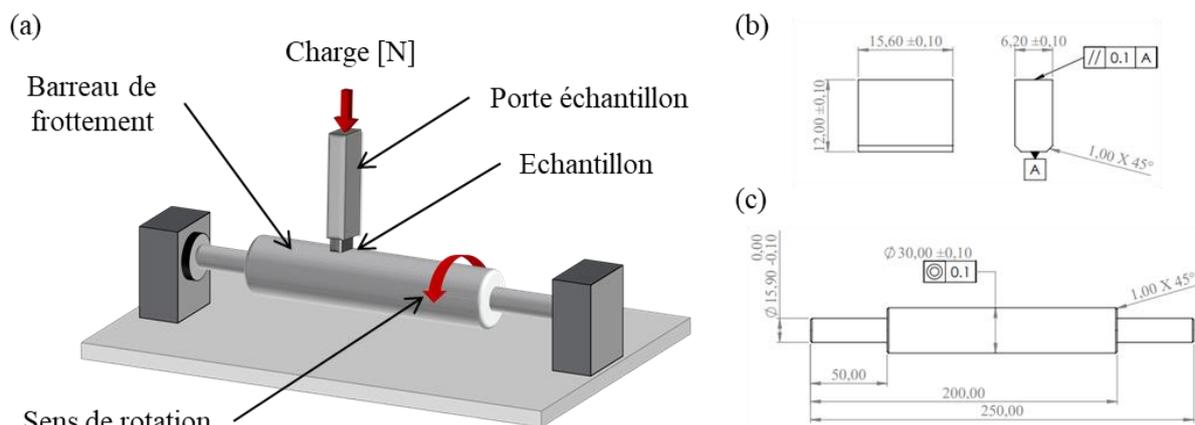


Figure 55 : (a) Schéma de principe du test d'usure de bloc sur bague rotative, (b) dimension (mm) du bloc fabriqué par L-PBF et (c) dimension (mm) de la bague de frottement

Durant le test, le bloc (Figure 55b) est pressé avec une charge normale (de 10 à 100N) contre un barreau ou une bague (Figure 55c), à une vitesse de glissement constante. Le choix du matériau pour le barreau est à définir en fonction des applications et du matériau du bloc. Dans notre cas, un matériau facile d'approvisionnement a été utilisé, de l'acier cémenté 16NC6. Ce matériau est couramment utilisé pour la fabrication d'éléments mécaniques, comme les engrenages, les boîtes de vitesses, les arbres de transmission, ... Le 16NC6 est d'une dureté d'environ 400HV<sub>30</sub>. Les essais d'usure ont été réalisés dans des conditions sèches à température et à l'humidité de la pièce. La distance de glissement a été fixée à 1, 2 et 4 km. L'usure est présentée sous la forme de perte de volume [mm<sup>3</sup>] en fonction de la charge et de la distance de glissement. La masse de l'échantillon est mesurée avant et après chaque cycle. Le profil d'usure du bloc est observé à l'aide du profilomètre. Les différents mécanismes d'usure sont analysés par imageries MEB.

### 2.7.2 Essai d'abrasion à trois corps : ASTM-G65

Cette méthode consiste en un essai d'abrasion à sec à trois corps et permet de comparer ou d'évaluer la résistance à l'usure des matériaux [88]. Le principe de l'essai d'abrasion est présenté à la Figure 56a et consiste à abraser une éprouvette avec une roue en caoutchouc par l'intermédiaire de particules abrasives de taille de grain et de composition contrôlée. L'éprouvette est maintenue en contact par une force horizontale définie suivant la procédure de la norme. Les dimensions de l'éprouvette sont de 25\*55\*10mm (Figure 56b).

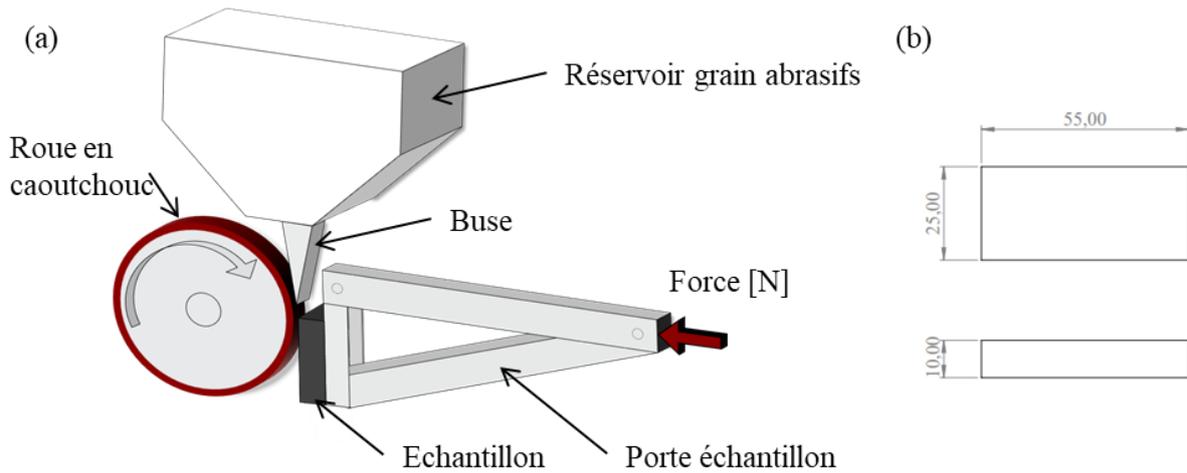


Figure 56 : (a) Schéma du principe du test d'usure suivant la norme ASTM G65 et (b) dimension (mm) de l'échantillon

La norme ASTM G65, propose différentes variations des conditions d'essai. La procédure A, a été sélectionnée afin de réaliser les essais. La roue en caoutchouc est de diamètre contrôlé, avec un nombre de révolutions définis. Les conditions du test d'essai sont résumées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Conditions d'essai du test d'usure G65 suivant la procédure A

| Abrasif | Taille de grain [µm] | Nombre de révolution | Distance [m] | Vitesse de rotation [m/min] | Force [N] | Temps [min] |
|---------|----------------------|----------------------|--------------|-----------------------------|-----------|-------------|
| Silice  | 125-400              | 6000                 | 4309         | 144                         | 130       | 30          |

Différentes analyses sont réalisées pour comparer les matériaux fabriqués par procédé L-PBF. Dans un premier temps, le profil d'usure de la trace usée sur l'échantillon est mesuré à l'aide du profilomètre ALICONA®. Ensuite, l'échantillon est pesé avant et après le test d'usure afin de déterminer la perte de masse. La densité de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Les résultats de l'essai d'abrasion doivent être rapportés en tant que perte de volume [mm<sup>3</sup>] suivant l'Eq.13.

$$\text{Perte de volume} = \frac{\text{Perte de masse}}{\text{Densité}} \times 1000$$

Eq.13

## Conclusion

Ce chapitre résume les différents moyens à disposition qui ont été utilisés afin de réaliser les fabrications, les analyses et les caractérisations.

La section 2.1 présente la machine de fabrication additive ainsi que son fonctionnement. Les différentes analyses de faisceau laser permet de comprendre certains phénomènes d'interaction laser-matière.

La section 2.2 présente les différentes normes de caractérisations des poudres pour la fabrication additive, telles que la mesure de la morphologie et de la granulométrie, la densité, la coulabilité et l'analyse chimique de la poudre. L'objectif de ces analyses est de contrôler l'évolution des propriétés des poudres et d'observer les éventuels impacts de ces modifications sur les fabrications.

Les métaux durs comme les carbures cémentés nécessitent une préparation particulière comme décrite dans la section 2.3. Une bonne préparation permet de bien qualifier les matériaux fabriqués.

Différents traitements thermiques sont détaillés dans la section 2.4. Les traitements thermiques ont pour objectifs d'améliorer l'intégrité des pièces fabriquées. Deux types de post-traitement thermiques sont étudiés et analysés afin de voir les différentes influences sur les matériaux.

Dans la section 2.5, une première partie est consacrée aux moyens d'analyse des porosités par différentes méthodes (analyse d'images, double pesée et pycnométrie). Cela permet de vérifier la santé matière des échantillons fabriqués obtenus suite à l'optimisation paramétrique. Dans la deuxième partie, les méthodes d'analyse de la microstructure sont présentées. Principalement, l'analyse MEB avec la sonde EDX aide à déterminer la composition chimique. L'analyse EBSD permet de cartographier les phases, l'orientation et de déterminer la taille des grains de carbure. La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases présentes dans les matériaux. Ces analyses contribuent à comprendre le procédé et certains phénomènes survenus lors de l'interaction laser matière.

Les deux dernières sections présentent les moyens de détermination des propriétés mécaniques (section 2.6) et tribologiques (section 2.7) des matériaux obtenus par procédé L-PBF.



## Chapitre 3. Evaluation de la réalisation des carbures cimentés par procédé L-PBF

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.1   | Présentation des poudres de carbure cimenté .....  | 87  |
| 3.2   | Optimisation paramétrique des matériaux.....   | 91  |
| 3.2.1 | Détermination du couple puissance/vitesse par fabrication de cordon unitaire (1D)<br>91                |     |
| 3.2.2 | Détermination des paramètres optimaux par la fabrication de cubes (3D) .....                           | 97  |
| 3.3   | Analyse des microstructures des échantillons de carbure cimenté bruts de fabrication<br>(BF) 106       |     |
| 3.3.1 | Analyses des microstructures du WC-Co.....   | 106 |
| 3.3.2 | Analyses des microstructures du WC-Ni .....  | 109 |
| 3.4   | Traitement thermique sur les échantillons bruts de fabrication .....                                   | 111 |
| 3.4.1 | Evolution du taux de porosité et de la densité des échantillons WC-Co.....                             | 112 |
| 3.4.2 | Evolution du taux de porosité et de la densité des échantillons WC-Ni .....                            | 114 |
| 3.5   | Analyse des microstructures des carbures cimentés obtenus par L-PBF après<br>traitement thermique..... | 115 |
| 3.5.1 | Analyses des microstructures du WC-Co après traitement thermique.....                                  | 115 |
| 3.5.2 | Analyses des microstructures du WC-Ni après traitement thermique .....                                 | 119 |
| 3.6   | Analyse du matériau de référence : WC-Co fritté, EMT 815 .....   | 122 |
|       | Conclusion.....  | 125 |



Dans ce chapitre, deux poudres de carbures cémentés sont évaluées dans le but de fabriquer des pièces par le procédé de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). Une première poudre de WC-17wt. %Co est sélectionnée en se basant sur les études bibliographiques. Dans un deuxième temps, une autre poudre de carbure cémenté est étudiée, avec le nickel sélectionné comme liant alternatif, pour une même concentration de 17wt.%. Un plan d'expérience est déterminé pour la première poudre. Puis, la seconde poudre est optimisée en se basant sur l'expérience et les connaissances acquises lors de l'optimisation de la première poudre. Différentes analyses de microstructures et de phases sont réalisées afin de comprendre les phénomènes survenus dans le bain de fusion. Le but étant de comparer les deux matériaux par la suite.

### 3.1 Présentation des poudres de carbure cémenté

Les poudres de carbure cémenté sont produites par Oerlikon METCO et sont destinées à des applications de traitement de surface par projection thermique suivant le procédé HVOF (High Velocity Oxy Fuel). Les poudres de carbures cémentés sélectionnées sont une poudre de WC-17wt.%Co et une poudre avec du nickel comme liant alternatif au cobalt, du WC-17wt.%Ni. Ces poudres sont produites par spray-drying, ce qui permet d'obtenir des poudres agglomérées de forme sphérique. Un frittage est ensuite réalisé sur les poudres afin de leur donner l'intégrité finale. La Figure 57 montre des images MEB des deux poudres. Pour les deux poudres, les grains de carbure (phase gris clair) sont uniformément répartis dans la matrice (gris foncé). Les images montrent que les grains de carbures ont des formes irrégulières, mais que les particules de poudre ont une forme quasi-sphérique. L'observation des particules en coupe transversale révèle la présence de porosités internes (Figure 57 b-d), ce qui pourrait potentiellement entraîner des porosités par la suite dans le matériau fabriqué par L-PBF.

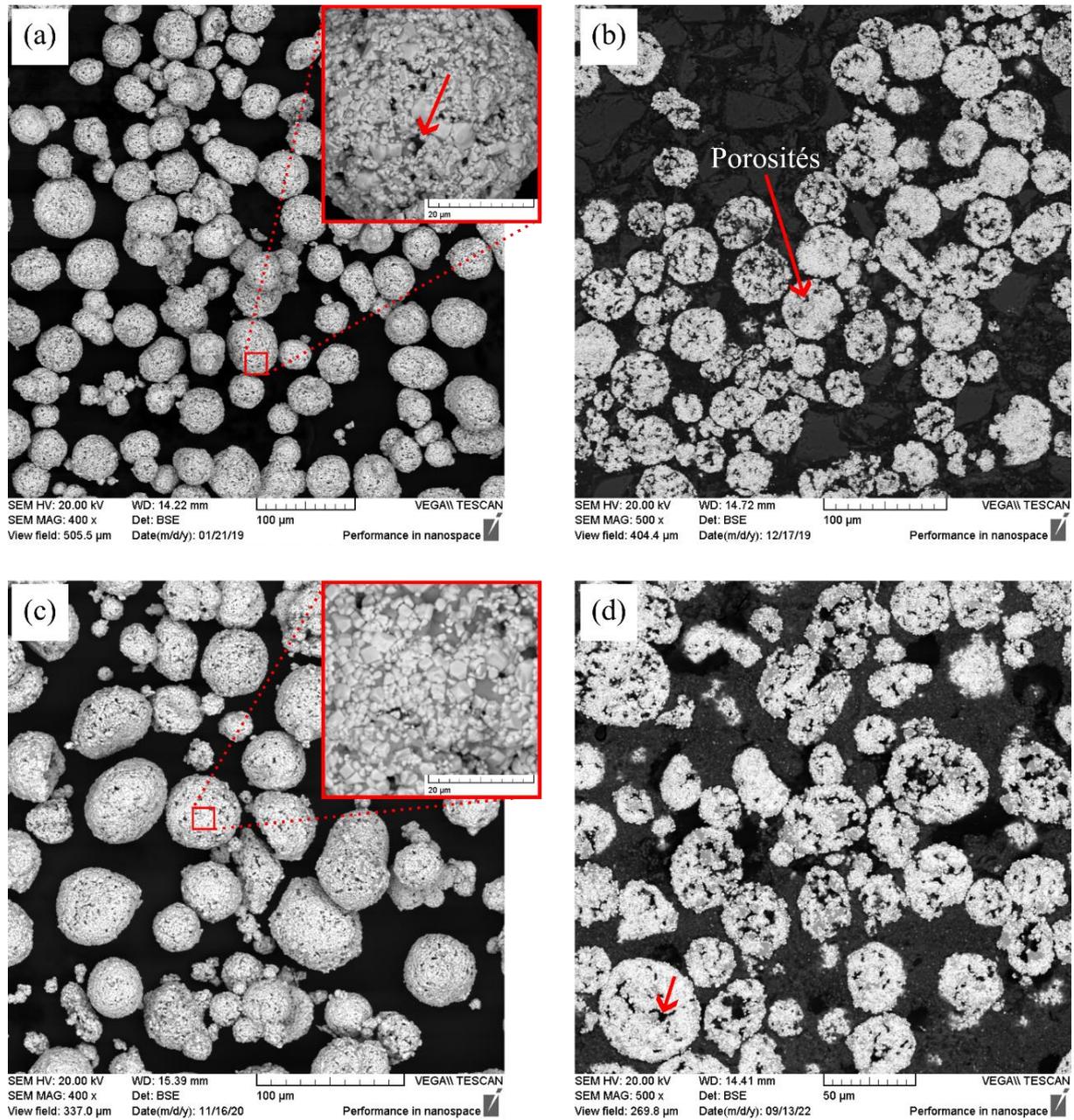


Figure 57 : (a-b) Images MEB de la poudre avec liant cobalt et vue en coupe des particules, et (c-d) images MEB de la poudre avec liant nickel et vue en coupe des particules

Les particules des poudres ont une forme quasi-sphérique avec une distribution de taille homogène de 15-53µm. La distribution de la taille des particules est mesurée et comparée pour les deux poudres (Figure 58). La poudre de WC-17Co présente un diamètre moyen de 48µm tandis que la poudre de WC-17Ni un diamètre moyen de 55µm. En ce qui concerne les grains de carbures, la méthode d'interception linéaire a permis de déterminer la taille moyenne des grains de WC, qui varie entre 1 à 2µm pour les deux poudres.

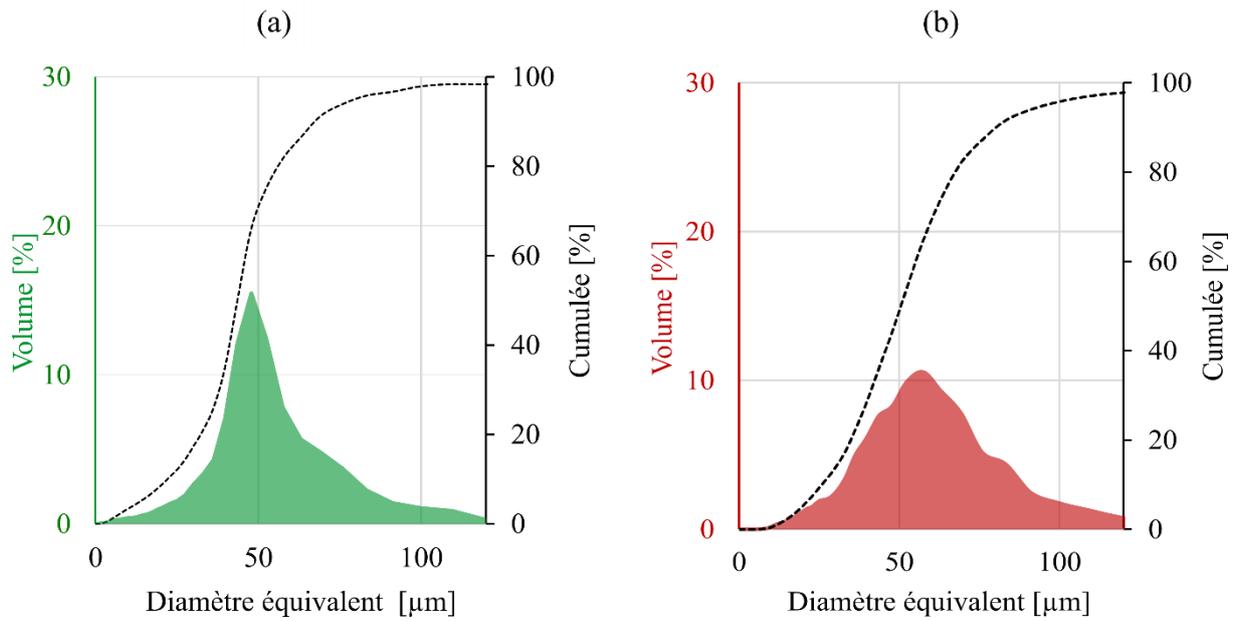


Figure 58 : Répartition granulométrique (a) de la poudre WC-17Co et (b) de la poudre WC-17Ni

Le Tableau 6 résume les différentes mesures réalisées afin de caractériser les densités des poudres suivant les méthodes présentées au chapitre 2. Les poudres de carbures cémentés présentent une coulabilité entre 12 et 14 s/50g. En comparaison, une poudre Inconel 718, de granulométrie moyenne  $D_{50}=65\mu\text{m}$  et de densité de  $4,37\text{g/cm}^3$ , présente une coulabilité plus élevée de 15s/50g [89]. A l'inverse, une poudre de Fer, avec une densité de  $2,46\text{g/cm}^3$  présente une plus faible coulabilité de 31s/50g [69]. Par ailleurs, une poudre non sphérique ou avec une très fine granulométrie aura une faible coulabilité. En résumé, la taille des particules, la morphologie ainsi que la densité de la poudre impacteront la coulabilité. Dans le cas de la machine ProX 200, avec une mise en couche par étalement par rouleau, la coulabilité n'est toutefois pas un paramètre très critique. En revanche, pour une machine avec étalement par gravité, il est important d'avoir une bonne coulabilité afin d'avoir un lit de poudre dense et homogène.

Tableau 6 : Caractérisation des poudres de carbure cémenté

|                                       | WC-Co           | WC-Ni          |
|---------------------------------------|-----------------|----------------|
| Densité tassée [ $\text{g/cm}^3$ ]    | $5,9 \pm 0,02$  | $6,4 \pm 0,03$ |
| Densité apparente [ $\text{g/cm}^3$ ] | $5,21 \pm 0,03$ | $4,8 \pm 0,03$ |

Les deux poudres de carbures cémentés ont une plage de teneur en liant comprise entre 14,5wt.% et 19,5wt%. Afin de vérifier la composition chimique des poudres, une analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) est réalisée, le résultat est présenté dans le Tableau 7. L'analyse ICP a révélé une fraction de liant cobalt conforme à l'intervalle indiqué par le fournisseur. Cependant, l'analyse révèle une valeur supérieure à celle indiquée par le fournisseur pour le pourcentage de nickel dans la seconde poudre. Cette différence de pourcentage massique de liant dans les deux carbures cémentés peut être un facteur important à prendre en compte lors de l'optimisation paramétrique et de l'analyse du matériau.

Tableau 7 : Composition chimique des poudres par analyse ICP-MS

| Élément [wt.%] poudre |       |      |      |       |      |  |
|-----------------------|-------|------|------|-------|------|--|
|                       | WC-Co |      |      | WC-Ni |      |  |
| W                     | C     | Co   | W    | C     | Ni   |  |
| 76,4                  | 5,2   | 18,4 | 74,8 | 5,1   | 20,1 |  |

Une analyse de la nature des phases et de leur fraction a également été menée sur les deux poudres par diffraction des rayons X, en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel MAUD [79].

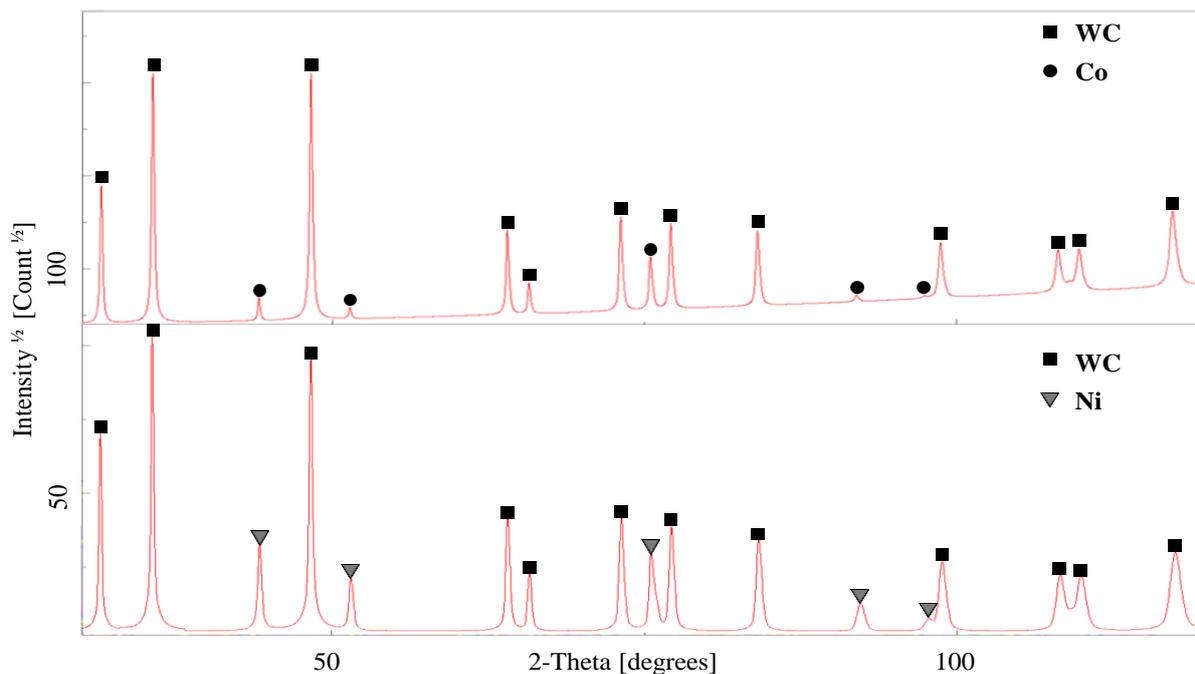


Figure 59 : Diffractogramme des poudres initiales (haut) WC-17Co et (bas) WC-17Ni

Le diffractogramme de la poudre de WC-Co est présenté dans la Figure 59 (haut). La méthode de Rietveld a donné des fractions de masse de  $90\pm 6\%$  pour la phase WC (groupe spatial P-6m2) et  $10\pm 4\%$  pour la phase Co (groupe spatial Fm-3m). Les erreurs de fraction de phase sont relativement importantes et les résultats correspondent à la limite inférieure de la composition nominale indiquée par le fabricant. Le diffractogramme de la poudre de WC-17Ni est présenté sur la Figure 59 (bas). D'après les analyses de Rietveld, la fraction massique de la phase WC est de  $77\pm 0,8\%$  et de  $23\pm 1\%$  pour la phase Ni (groupe d'espace Fm-3m). Ces valeurs sont à considérer avec précautions. De plus, la méthode de Rietveld permet notamment de déterminer les paramètres microstructuraux tels que les micro-déformation et les tailles de cristallites. Les résultats sont résumés dans l'Annexe B.

### 3.2 Optimisation paramétrique des matériaux

Le plan d'expérience, est établi afin d'optimiser les matériaux selon 2 principales étapes (Figure 60). Les plateaux de fabrication sont différents en fonction des matériaux. Pour le WC-17Co, le plateau de fabrication est revêtu par dépôt laser d'un matériau base cobalt (référence commerciale – Ultimet) afin de résoudre les problèmes d'adhésion avec le substrat de fabrication. Pour la poudre de WC-17Ni, des plateaux de fabrication standards en acier inoxydable austénitique 316L (3D system) sont utilisés.

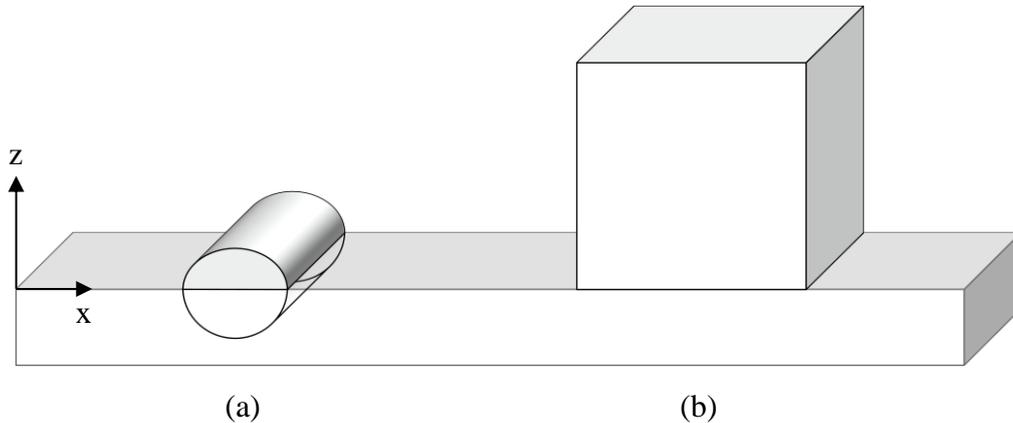


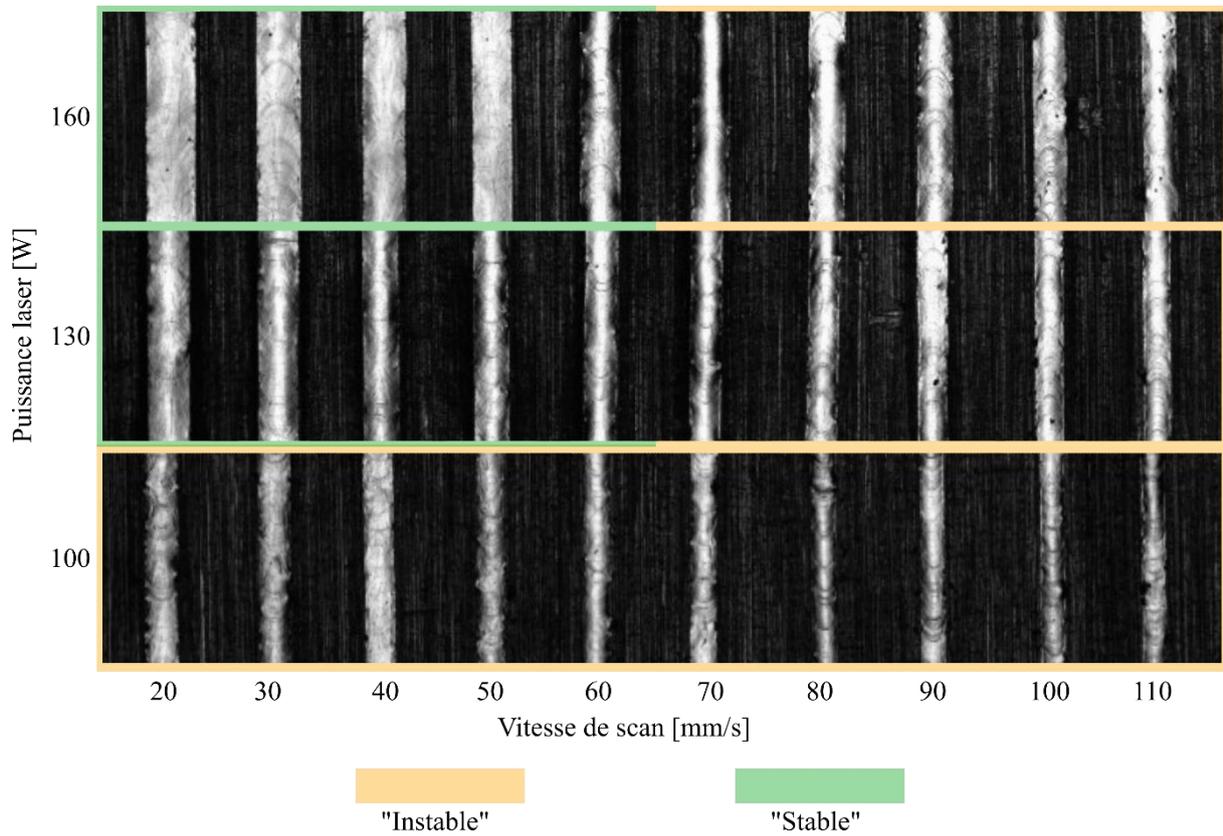
Figure 60 : Etapes de l'optimisation paramétrique : (a) fabrication de cordons unitaires et (b) fabrication de cubes construits à partir des paramètres déterminés aux étapes précédentes

L'optimisation débute d'abord avec la réalisation de cordons unitaires, afin de vérifier la stabilité du bain de fusion et l'interaction laser matière. Ensuite, les cordons sont étudiés afin de déterminer la valeur optimale de l'écart vecteur. Enfin, l'optimisation se termine avec la fabrication de cube [18], [20], [25], [26]. Les paramètres optimaux seront déterminés en fonction du meilleur taux de porosité mesuré.

#### 3.2.1 Détermination du couple puissance/vitesse par fabrication de cordon unitaire (1D)

Pour la fabrication additive laser sur lit de poudre, la qualité des cordons unitaires influence de manière significative les propriétés résultantes d'une pièce. Dans un premier temps, l'optimisation des paramètres sera basée sur la puissance et la vitesse qui sont les deux principaux paramètres influant la qualité. L'étude de la stabilité géométrique des cordons en résultant déterminera le couple de paramètres optimaux. Ensuite, les autres paramètres (écart vecteur, épaisseur de couche, distance focale, stratégie de balayage, ...) impactant aussi la qualité de la pièce seront optimisés.

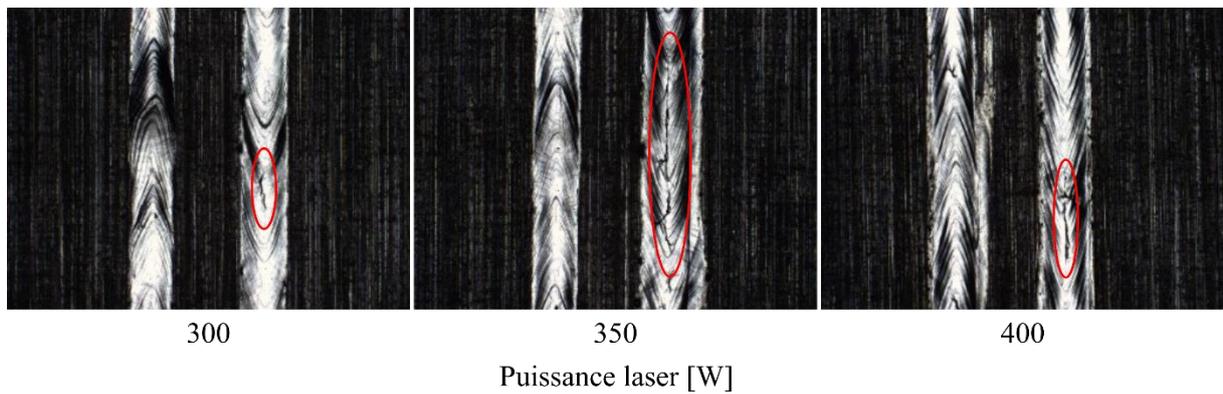
Pour le WC-Co, la fabrication de cordons est réalisée pour de faibles vitesses de scan ( $V_s$ ), d'une plage de 20mm/s à 110mm/s et des puissances laser ( $P_l$ ) de 100W, 130W et 160W. Les études bibliographiques [54], [59] ont permis de déterminer une plage de paramètres permettant de restreindre les essais. En effet, il est reporté que ce type de matériau nécessite une forte densité d'énergie [56]. Avec des vitesses aussi faibles, les performances de la machine sont exploitées au maximum.



*Figure 61 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Co, en fonction de différents couples puissance et vitesse*

La Figure 61 illustre la géométrie de cordons obtenus avec une puissance et une vitesse de scan variables. Les premières observations des surfaces des cordons avec la poudre de WC-Co montrent bien que pour de très basses vitesses et une forte puissance, les cordons sont géométriquement stables pour ce matériau. Cependant, des problèmes de productivité et d'excès de fusion lié à la forte densité d'énergie peuvent survenir avec ces plages de paramètre. D'après la Figure 61, pour une puissance de 100W, les cordons sont de largeur moindre et moins régulière. Cela peut être imputable à un possible manque de densité d'énergie entraînant une fusion limitée. Ainsi, pour des puissances de 130 et 160W et pour des vitesses plus basses de 20, 30 et 40mm/s, les meilleurs cordons sont observés.

Les fortes puissances de 300, 350 et 400W ont été choisies dans un second temps afin de démontrer la morphologie et les défauts apparaissant sur les cordons. La vitesse de scan est fixée à une valeur de 200 mm/s. L'observation de la surface des cordons montre que des fissures sont présentes le long des cordons (ellipses sur la Figure 62). La fissuration peut potentiellement être due à la vitesse de refroidissement plus rapide qui est liée à l'augmentation de la vitesse de scan, entraînant une fissuration.



*Figure 62 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Co, à forte puissance laser et vitesse constante*

La procédure d'optimisation des paramètres pour la poudre WC-Ni a été réalisée dans un second temps et les paramètres ont été ajustés en raison des connaissances acquises lors de l'optimisation du carbure cémenté de WC-Co. Les différentes études bibliographiques disponibles étaient très limitées sur la mise au point de carbure cémenté avec des liants à base nickel. Il n'a donc pas été possible de réajuster initialement les domaines de paramètres à explorer sur la base de ces informations. C'est pourquoi, une première optimisation a tout d'abord été conduite sur une plage de variation de puissance laser et de vitesse de scan, présentant les meilleurs résultats pour le carbure cémenté de WC-Co (Figure 63).

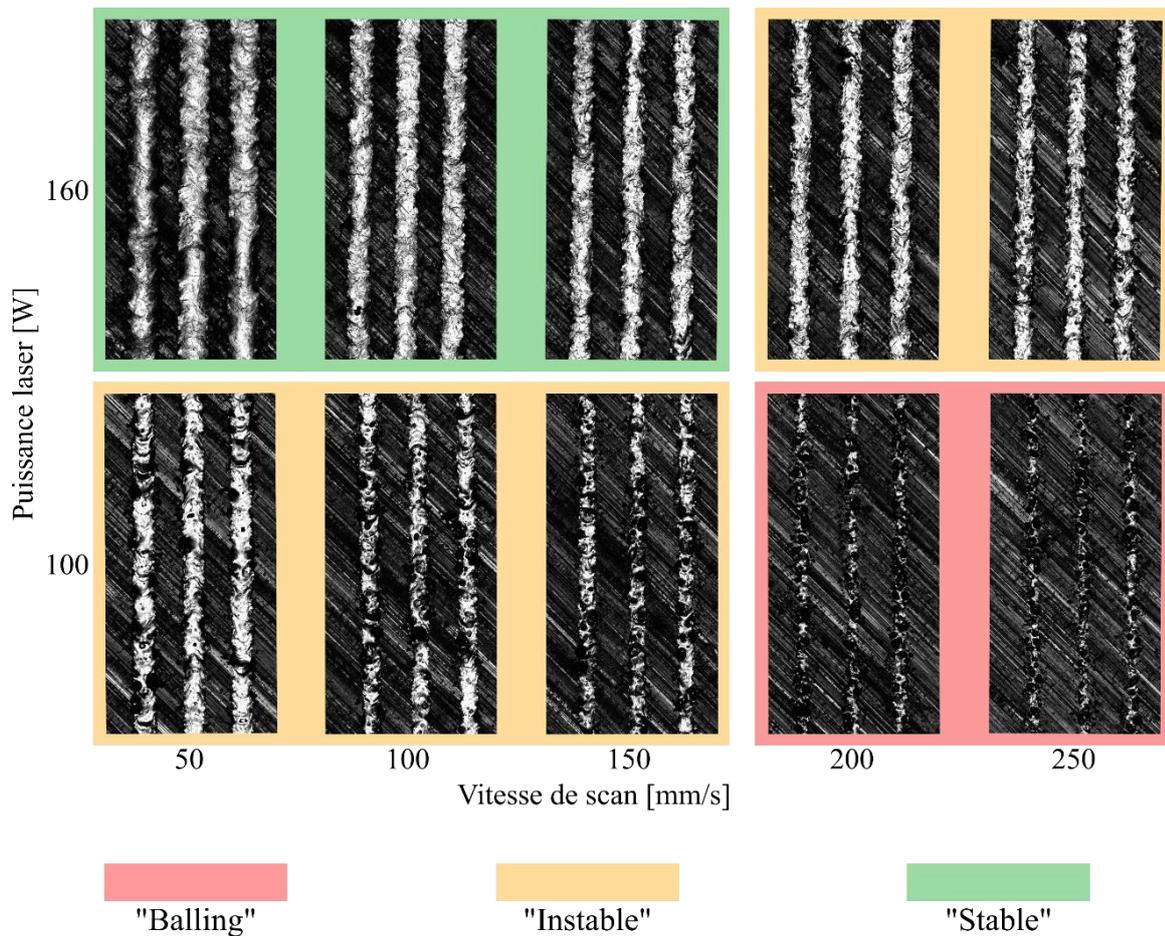


Figure 63 : Image microscopique de la surface des cordons de WC-Ni, en fonction des couples puissance et vitesse sur la plage des paramètres centrée sur l'optimum pour WC-Co

Pour cette première étape d'exploration des paramètres, avec des basses puissances et des hautes vitesses de scan, les cordons deviennent fins et irréguliers dû à un manque de fusion très net. Les cordons dans les encadrés rouges évoluent vers un phénomène de « balling » avec un début de formation de gouttelettes de poudre fondue. En revanche, pour une puissance de 160W, jusqu'à 150mm/s, les cordons deviennent plus continus car la densité d'énergie élevée permet de créer une fusion suffisante. Le résultat n'étant pas encore optimal, c'est pour cela, que des puissances plus élevées sont explorées dans une seconde étape afin de voir l'influence sur les géométries de cordons.

La Figure 64 présente les cordons pour des puissances de 200W et de 250W, pour une même plage de vitesse allant de 50mm/s à 450mm/s. Plus la vitesse de scan augmente, plus les cordons sont instables, et présentent des distorsions et des porosités. Cela confirme que ces irrégularités géométriques sont imputables à un manque de fusion. Pour des vitesses de 50mm/s à 300mm/s, les cordons sont plus stables à 250W. Les vitesses de scan inférieures à 50mm/s n'ont pas été réalisées dans le but d'augmenter la productivité de ce matériau.

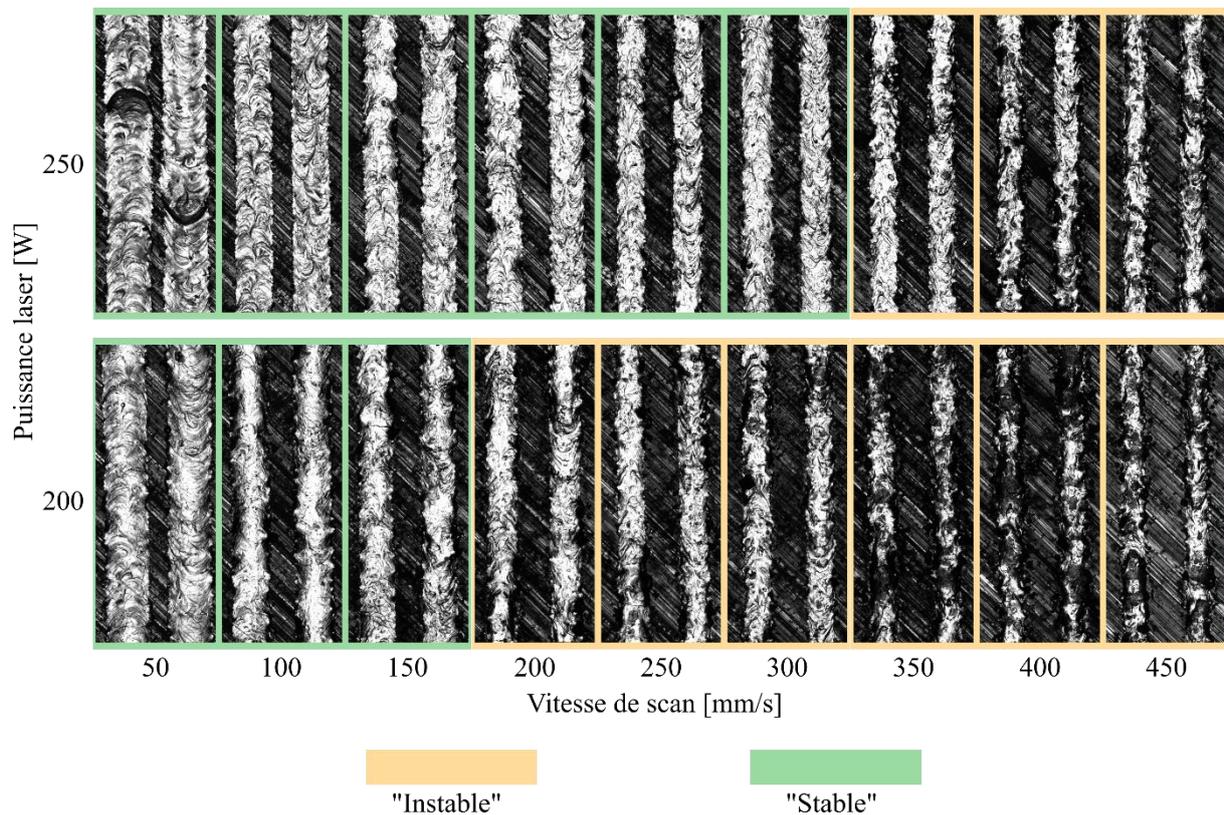


Figure 64 : Image microscopique des cordons de WC-Ni, pour des puissances laser de 200W et 250W

Afin de passer à l'étape de réalisation de cubes, il est nécessaire de mesurer la géométrie des cordons dans le but de déterminer l'écart vecteur (Eq. 1). La Figure 65 représente la variation de la largeur des cordons des deux matériaux avec les paramètres du laser. Une tendance suivant une exponentielle décroissante est observée pour les deux matériaux. Plus la puissance augmente, plus la taille du spot laser et la densité d'énergie augmentent. De ce fait, les cordons sont larges. Une vitesse de scan très faible augmente le temps d'exposition de la matière au laser et influence donc la largeur du bain de fusion, donc la largeur du cordon. Pour le matériau de WC-Ni, les cordons présentant des phénomènes de manque de fusion pour les grandes vitesses n'ont pas pu être mesurés. Une même tendance décroissante est observée en fonction de l'augmentation de la vitesse laser. Cependant, il est nécessaire d'augmenter la puissance ou de diminuer la vitesse de scan pour que le matériau de WC-Ni résulte en une même largeur de cordon que le matériau de WC-Co.

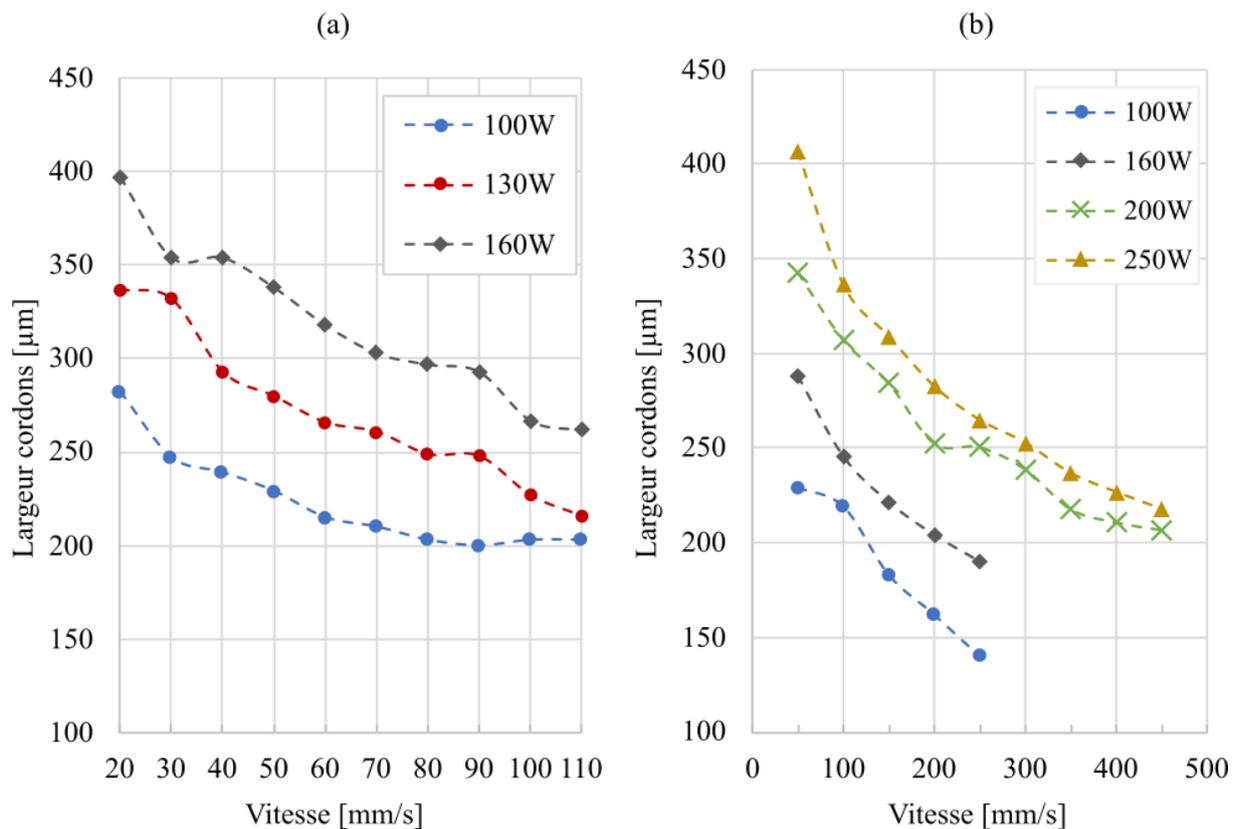


Figure 65 : Evolution de la largeur des cordons en fonction de la vitesse de scan pour différentes puissances, pour les deux matériaux (a) WC-Co et (b) WC-Ni

À partir de ces résultats, des cubes sont fabriqués avec les puissances laser de 100, 130 et de 160W et des vitesses de scan faible, de 30 mm/s à 50mm/s pour le WC-Co. En ce qui concerne le WC-Ni, les plages de paramètres sont plus étendues. Ce qui représente une plage d'essai plus grande afin de déterminer les meilleurs paramètres. Des puissances de 200W et 250W sont utilisées, pour une plage de vitesse de scan de 50mm/s à 250mm/s. Par ailleurs, plusieurs taux de recouvrement sont étudiés. Ainsi, plusieurs écarts vecteurs ( $E_v$ ) sont utilisés afin d'obtenir le taux de porosité le plus faible et le moins de défauts. Comme expliquer dans le Chapitre 2, un  $E_v$  inférieur à la largeur du cordon permet de refondre les cordons adjacents et donc de créer une liaison entre chaque cordon, ce qui est bénéfique pour créer un matériau dense. Cependant un  $E_v$  trop faible peut créer des densités d'énergie trop importantes notamment sur le premier cordon, ce qui entraîne des instabilités à l'origine de défauts. Dans l'autre cas, si l'écart vecteur est trop important, les couches ne sont plus uniformes, avec des espaces entre chaque cordon. Un mauvais écart vecteur peut-être à l'origine de porosités ou de manque de fusion.

### 3.2.2 Détermination des paramètres optimaux par la fabrication de cubes (3D)

Cette étape est une première approche afin de fabriquer des pièces de petit volume et d'en sortir un maximum d'information sur le matériau. Les meilleurs paramètres sont utilisés d'après les résultats de la fabrication des cordons. Les résultats sont comparés en fonction de la densité d'énergie volumique. Pour la fabrication des cubes, deux différentes stratégies de scan laser sont utilisées ; une stratégie hexagonale (Figure 66a) et une stratégie classique aller/retour avec rotation de  $90^\circ$  entre chaque couche (Figure 66b).

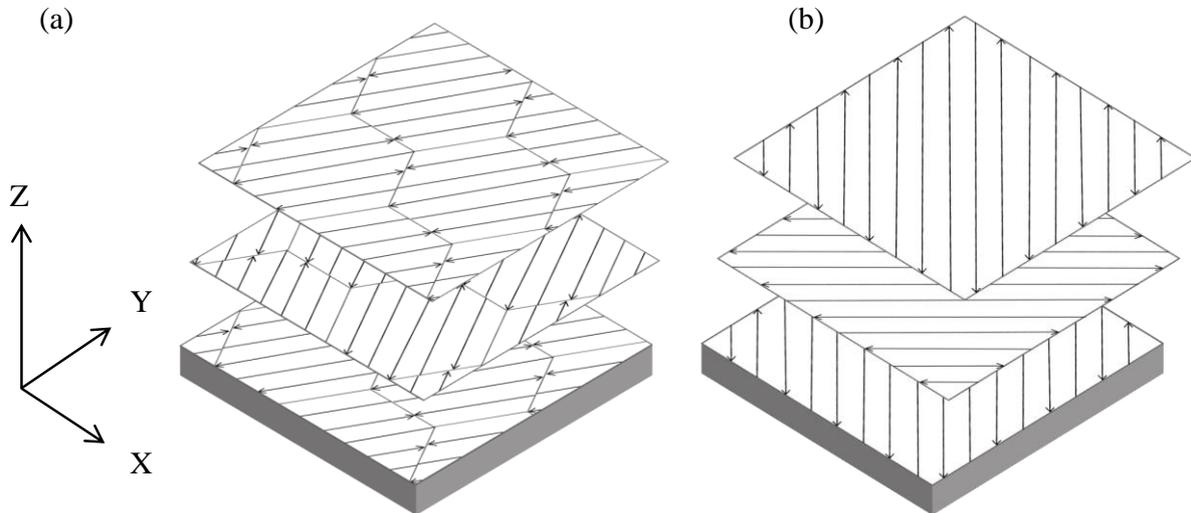


Figure 66 : Stratégie de scan pour la réalisation de cube, (a) hexagonale et (b) aller/retour avec orientation  $90^\circ$  à la couche  $n+1$

Lors de la réalisation de cubes avec les deux matériaux, certains d'entre eux ont été interrompus lors de la fabrication dû à la présence et à l'observation de défauts lors des mises en couche ou lors de la fusion. Certains exemples sont montrés à la Figure 67. En effet, certaines pièces ont subi une fusion excessive du matériau dû à un excès d'énergie. Cela s'observe par un rougeolement de la pièce lors du lasage. Un lasage trop énergétique implique aussi une projection plus importante de particules, qui polluent le reste du lit de poudre. D'autres cubes ont été interrompus durant le processus de fabrication à cause du frottement entre la surface de ces cubes et le rouleau de mise en couche. Une simple analyse visuelle lors de la fabrication des cubes dans la machine permet donc déjà d'éliminer un certain nombre de paramètres.

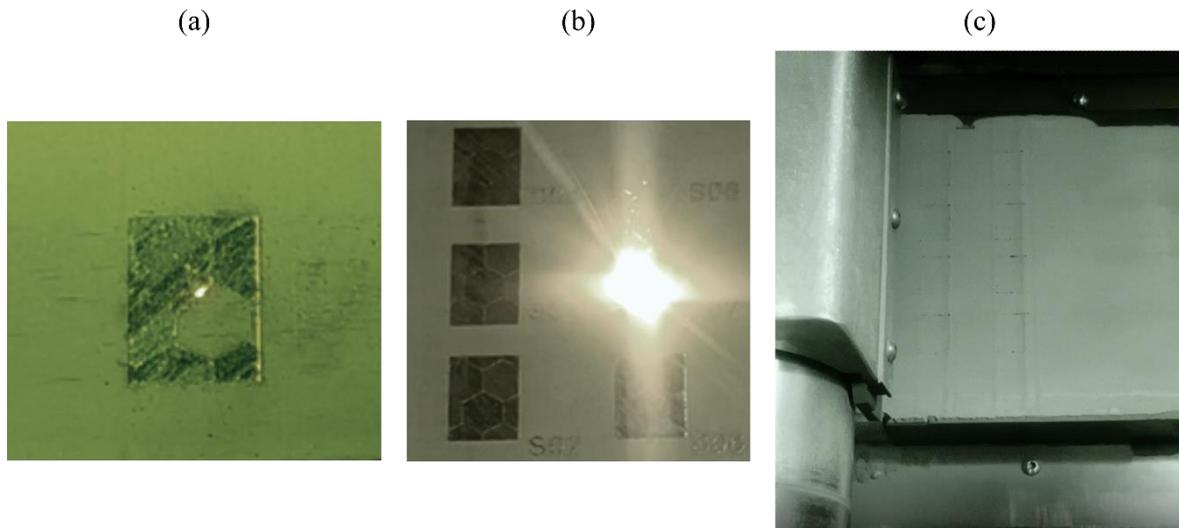


Figure 67 : Photos prises lors de fabrication dans la machine SLM ProX 200, (a) manque de fusion, (b) excès de fusion, rougeoiement et (c) friction du rouleau contre les pièces lors de la mise en couche

La Figure 68 montre un exemple d'un plateau pour l'optimisation des paramètres du WC-Co. Les cubes ont tous été fabriqués avec succès, ce qui n'est pas toujours le cas lors de l'étape d'optimisation.

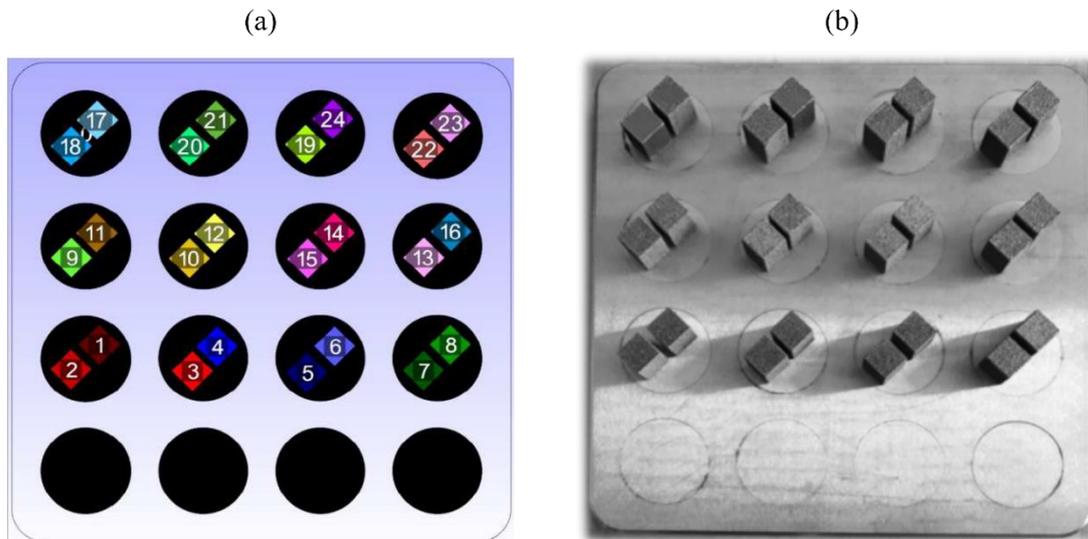


Figure 68 : Exemple de la réalisation d'un plateau d'optimisation des paramètres pour la fabrication des cubes, (a) programmation sur le logiciel MANUFACTURING et (b) plateau sorti de machine

Plusieurs plateaux avec des cubes de 10x10x10mm sont fabriqués, puis préparés afin de déterminer le pourcentage de porosités présentes par analyse d'image. Cette méthode est destructive car les échantillons sont découpés, enrobés et polis suivant le protocole définis au paragraphe 2.3. Puis, ils sont observés par microscopie optique. Les images collectées sont ensuite analysées avec le logiciel ImageJ, afin de déterminer le taux de porosités par segmentation des images.

Le Tableau 8 montre les différentes plages de paramètres utilisées pour les deux matériaux. Il est mis en évidence que la densité d'énergie volumique (DEV) est très élevée et plus resserrée pour le WC-Co, tandis que pour le WC-Ni, la DEV minimale est plus basse, avec une plus large plage acceptable.

Tableau 8 : Plages de paramètres d'optimisation pour les deux matériaux

| WC - Co                     |                  | WC - Ni                     |                              |
|-----------------------------|------------------|-----------------------------|------------------------------|
| Ep couche [ $\mu\text{m}$ ] | 30               | Ep couche [ $\mu\text{m}$ ] | 30                           |
| Puissance [W]               | 100 - 130 -130   | Puissance [W]               | 160 - 200 - 250              |
| Vitesse [mm/s]              | 30 - 40          | Vitesse [mm/s]              | 50 - 100 -150 -200 -250 -400 |
| E vecteur [ $\mu\text{m}$ ] | 120 - 280        | E vecteur [ $\mu\text{m}$ ] | 80 - 280                     |
| DEV [J/mm <sup>3</sup> ]    | 500 - 833        | DEV [J/mm <sup>3</sup> ]    | 160 - 650                    |
| Stratégie                   | A/R - Hexagonale | Stratégie                   | A/R - Hexagonale             |

La Figure 69 montre les différentes évolutions de la porosité des échantillons volumiques de WC-Co en fonction de la DEV et des stratégies de remplissage. Le taux de porosités ne suit pas une tendance régulière et monotone avec la DEV. Ce paramètre ne se suffit pas à lui seul et n'explique donc pas la formation des porosités. Une cartographie présentant les porosités en fonction de la vitesse de scan et de la puissance a été réalisée mais ne permet pas non plus d'observer une nette tendance. L'ensemble des microstructures est présenté en Annexe A, Figure 132 et Figure 133.

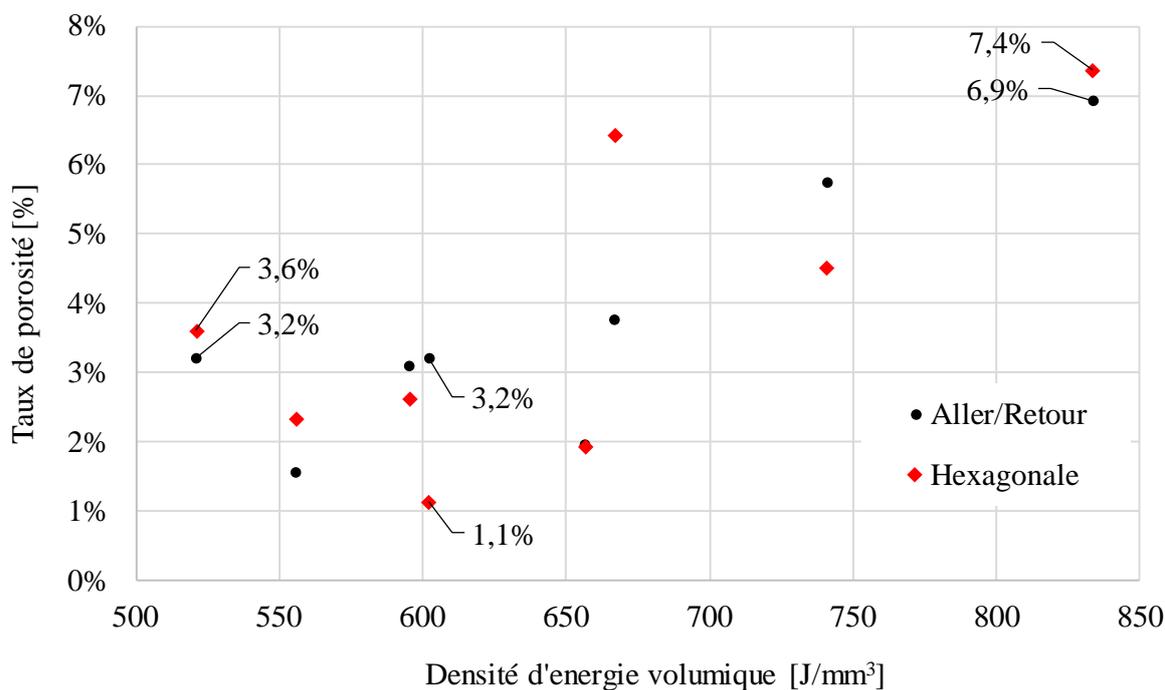


Figure 69 : Taux de porosité des échantillons WC-Co en fonction de la DEV pour les différentes stratégies de scan

Cependant, pour les DEV inférieures à  $500 \text{ J/mm}^3$ , les échantillons n'ont pas pu être fabriqués à cause des problèmes de mise en couche lors de la fabrication. Il est constaté que des valeurs élevées de DEV (typiquement  $>700 \text{ J/mm}^3$ ) semblent être associées à une augmentation du taux de porosités. Ce qui confirme qu'un excès d'énergie et de fusion est néfaste à la qualité des pièces. La Figure 70 présente les microstructures observées sur les échantillons de WC-Co obtenus pour la densité d'énergie volumique la plus faible de  $520 \text{ J/mm}^3$ . Beaucoup de pores sont présents au cœur des échantillons, avec quelques observations de microfissures. De petites porosités sphériques, probablement d'origine gazeuse et des plus grosses porosités provenant d'un manque de fusion sont observées sur les deux images optiques. Quelle que soit la stratégie de remplissage utilisée pour la fabrication, les taux de porosités mesurés sont très proches, avec 3.2% et 3.6% pour les stratégies A/R (Figure 70 a) et hexagonale (Figure 70 b) respectivement.

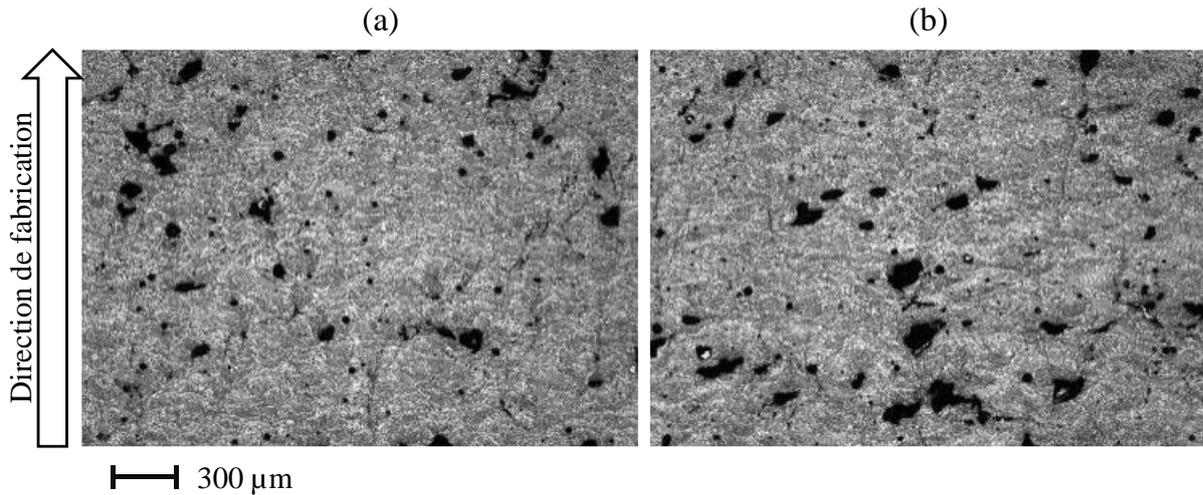


Figure 70 : Analyse des microstructures de deux échantillons de WC-Co pour une DEV de  $520 \text{ J/mm}^3$  suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale

La Figure 71 présente les microstructures pour la plus forte DEV de  $833 \text{ J/mm}^3$  employée lors de l'optimisation paramétriques. Les échantillons présentent beaucoup de porosités et de fissures. Il est observé que les fissures sont larges et rejoignent les porosités provenant du manque de fusion. Le taux de porosité varie significativement ; on passe de 3.2% pour la plus faible DEV (Figure 70 b) à 6.9% pour la plus forte DEV (Figure 71 b) pour la stratégie A/R. Les microstructures permettent d'observer que les porosités et les fissures sont plus présents lors de l'augmentation de la DEV. De plus, la stratégie de scan n'impacte pas considérablement le taux de porosité, qui est de 7.4% pour la stratégie hexagonale (Figure 71 b).

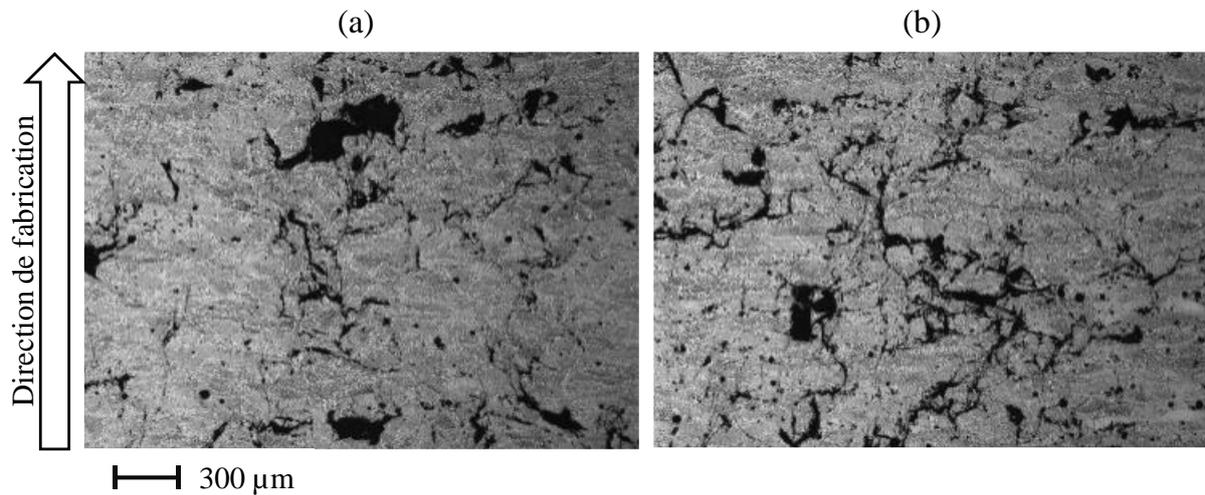


Figure 71 : Analyse des microstructures de deux échantillons de WC-Co pour une DEV de  $833 \text{ J/mm}^3$  suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale

Cependant, la stratégie de scan A/R permet de réduire tout de même le taux de porosité mesuré dans les échantillons fabriqués. Malgré la présence des défauts structurels, les échantillons se construisent pourtant sans problème technique au niveau du procédé.

Pour la densité d'énergie volumique de  $600 \text{ J/mm}^3$ , les meilleurs taux de porosités sont observés. En effet, peu de pores et de fissures sont observées. Cependant, quelques microfissures se propagent suivant la direction de fabrication. Des valeurs de 3.2% et de 1.1% pour les stratégies A/R (Figure 72 a) et la stratégie hexagonale (Figure 72 b) sont mesurées respectivement. Un très faible taux de porosité est mesuré contrairement aux autres DEV utilisés. Un couple de paramètres pertinent et potentiellement optimal est mis en évidence sur la Figure 72b, permettant d'atteindre un taux de porosité de l'ordre de 1%, ce qui constitue le minimum atteignable dans l'ensemble des essais menés.

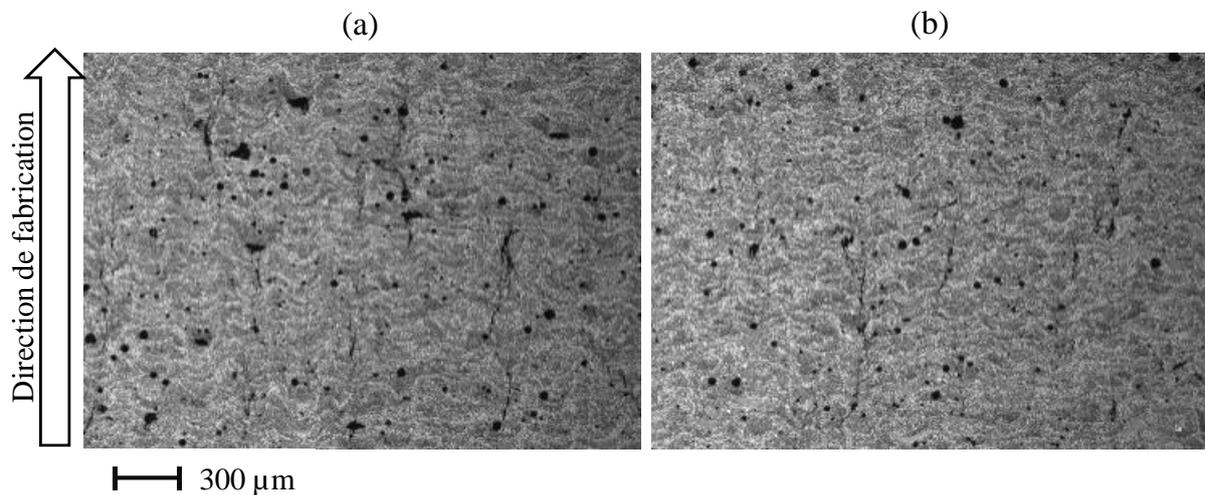


Figure 72 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Co pour une DEV de  $600 \text{ J/mm}^3$  suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale

Une analyse des microstructures des échantillons fabriqués à partir de la poudre de WC-Co permet de comprendre la différence en termes de formation de porosité et de microfissures suivant les DEV utilisées. Une première hypothèse pourrait être faite d'après les observations. Plus la DEV ( $>800 \text{ J/mm}^3$ ) augmente, plus le matériau a tendance à se fissurer. A contrario, une DEV ( $\sim 520 \text{ J/mm}^3$ ) plus basse engendrerait moins de fissures, mais aussi moins de porosités sphériques gazeuses.

Un compromis sur la DEV ( $\sim 600 \text{ J/mm}^3$ ) permet, comme sur la Figure 72, d'avoir un matériau avec peu de porosité et la présence limitée de microfissures permettant d'atteindre un taux de porosité minimum de l'ordre de 1%. Les différentes observations microstructurales permettent d'observer que la stratégie de lasage n'a pas un effet systématique ni monotone sur le taux de porosités et sur la formation des fissures.

D'autre part, l'évolution de la porosité pour le WC-Ni est présentée sur la Figure 73. Un premier couple de paramètre, qui présentait le meilleur taux de porosité pour le matériau WC-Co, est testé, afin d'atteindre une densité d'énergie volumique de  $600 \text{ J/mm}^3$ . Il est mis en évidence que les paramètres optimisés précédemment pour le WC-Co ne sont pas adéquats pour le WC-Ni. Une DEV de  $630 \text{ J/mm}^3$  présente un taux de porosité élevé dépassant les 5%.

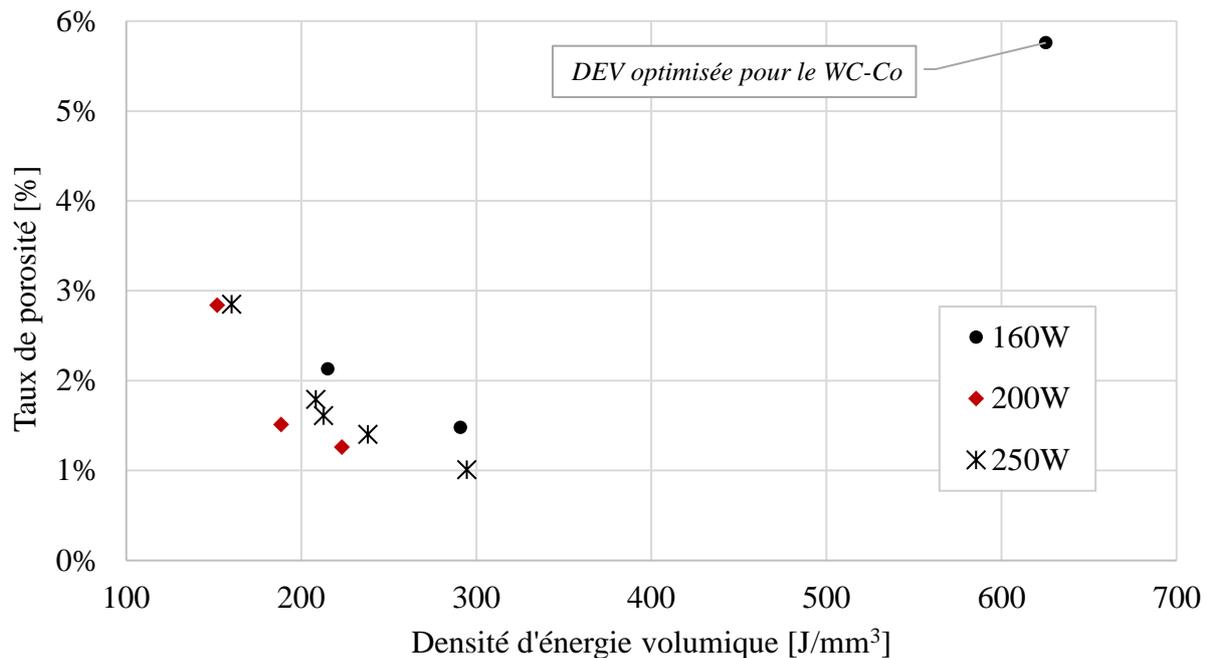


Figure 73 : Evolution du taux de porosité des échantillons de WC-Ni en fonction de la DEV

Une plage de DEV comprise entre 150 et  $300 \text{ J/mm}^3$  est déterminée afin de procéder à l'optimisation du WC-Ni. De nombreux cubes n'ayant pas pu être imprimés dans leurs hauteurs totales et ont été interrompus lors de la fabrication. Les plages de paramètres acceptables sont donc plus resserrées, avec une DEV comprise entre 150 et  $300 \text{ J/mm}^3$  pour les puissances de 200 et 250W (Figure 74). Après cette première étape d'exploration des paramètres, un nouveau plateau d'optimisation est réalisé afin d'affiner l'optimisation, et également de déterminer la meilleure stratégie de scan laser. L'ensemble des microstructures est présenté en Annexe A, Figure 134 et Figure 135.

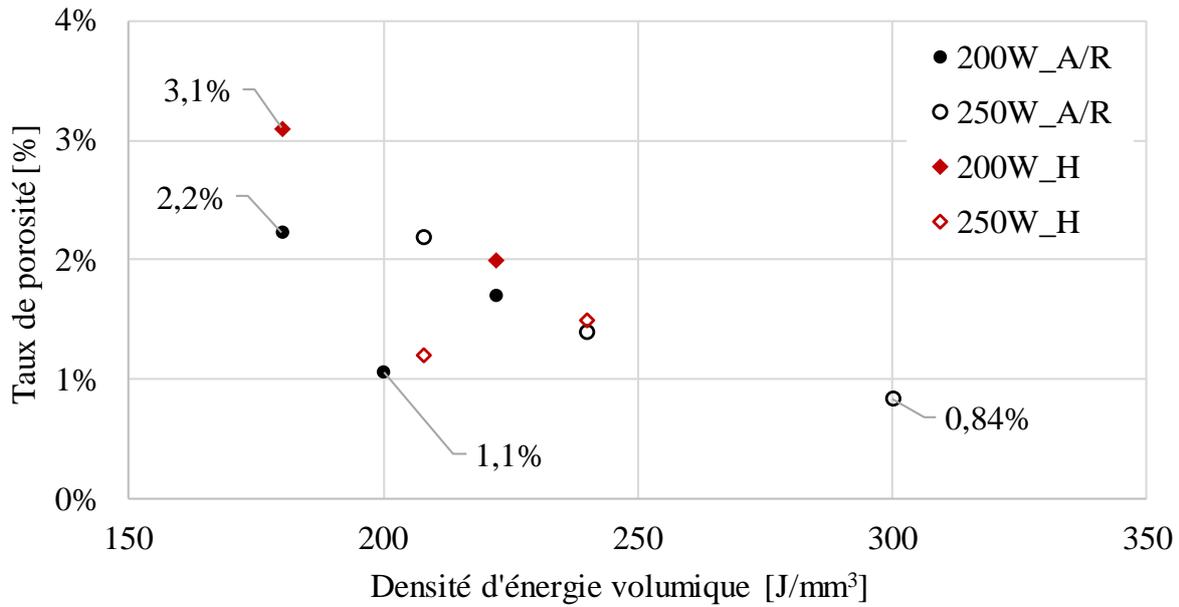


Figure 74 : Evolution du taux de porosité des échantillons de WC-Ni en fonction de la DEV pour différentes stratégies de scan

Les microstructures pour les échantillons fabriqués à 200W pour une DEV de 180 J/mm<sup>3</sup> sont montrées à la Figure 75. Des taux de porosité élevés sont mesurés, soit 2,2% et 3,1% pour la stratégie A/R (Figure 75 a) et la stratégie hexagonal (Figure 75 b) respectivement. Les porosités sont principalement sphériques, mais certaines sont irrégulières, ce qui indique un manque de fusion.

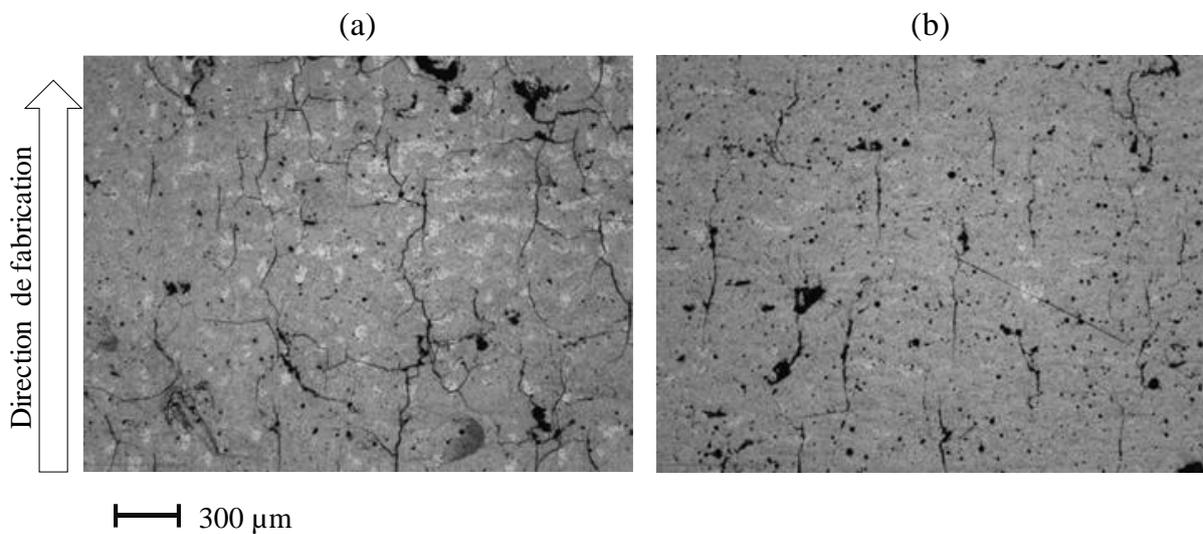


Figure 75 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une DEV de 180 J/mm<sup>3</sup> suivant différentes stratégies de scan, (a) aller-retour et (b) hexagonale

Il est possible de voir que l'échantillon avec la stratégie A/R présente des fissures se propageant dans toutes les directions. Contrairement à l'échantillon fabriqué avec la stratégie hexagonale, où les fissures se propagent essentiellement dans la direction de fabrication. Cette observation est la même pour tous les échantillons de WC-Ni fabriqués avec la stratégie de scan hexagonale.

En conclusion, pour une DEV de  $200 \text{ J/mm}^3$  et une DEV de  $300 \text{ J/mm}^3$ , les taux de porosité minimum sont mesurés, d'une valeur de 1,1% (Figure 76a) et 0,8% (Figure 76b) respectivement, pour la stratégie de scan A/R. De plus, moins de fissures sont observées sur les échantillons présentant le plus faible taux de porosité. Pour les DEV identiques, les échantillons avec les stratégies hexagonales ont dû être interrompues à cause des problèmes survenus lors des mises en couches.

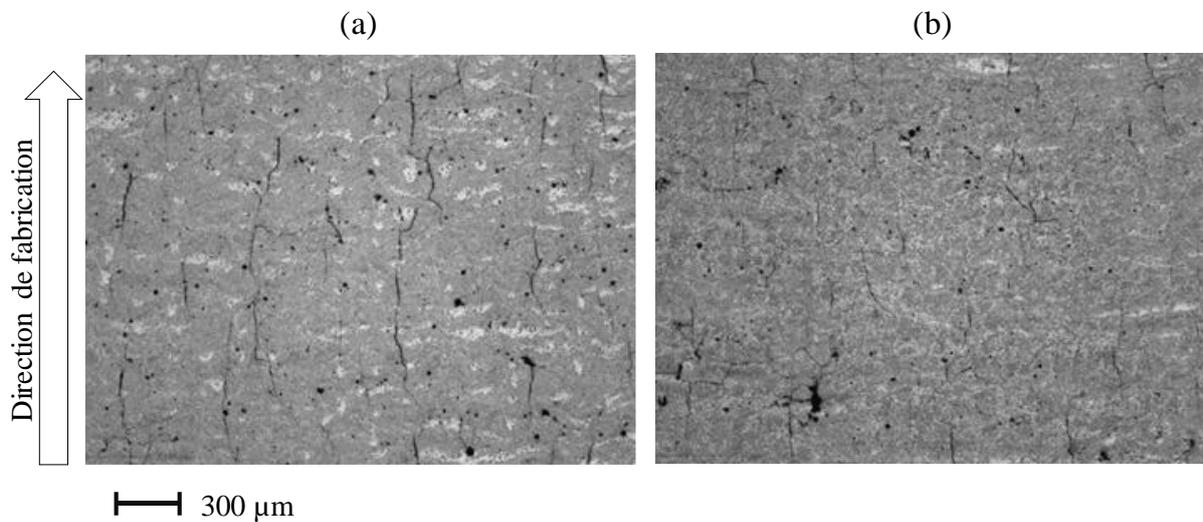


Figure 76 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour (a) une DEV de  $200 \text{ J/mm}^3$  et (b) une DEV de  $300 \text{ J/mm}^3$  suivant la stratégie de scan aller-retour

Comme lors de l'optimisation du matériau de WC-Co, des microfissures sont observées sur les échantillons de WC-Ni. Mais cela ne pose pas de problème de fabrication d'un point de vue du déroulement du procédé. Cependant, lors de la fabrication d'échantillons de plus grande surface, des problèmes d'excès de fusion sont observés à chaque balayage du laser. Ce qui par la suite, impacte la mise en couche et donc la fabrication de l'échantillon.

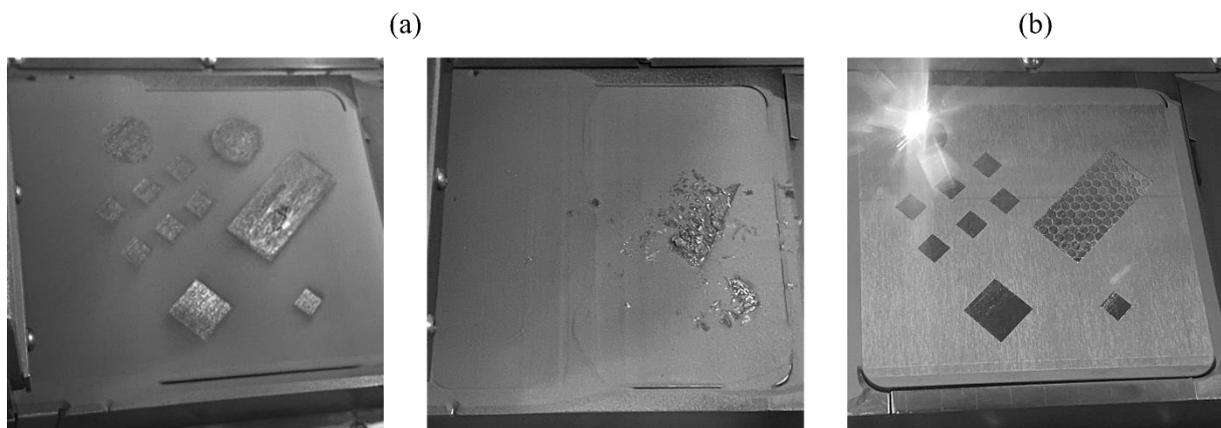


Figure 77 : Images d'un problème de fabrication d'une pièce de grande surface (25x55 mm) avec (a) la stratégie A/R et (b) la stratégie hexagonale

C'est pour cela, qu'une optimisation avec les couples de paramètres de 200 et 300 J/mm<sup>3</sup> de DEV a été réalisée pour des stratégies de scan hexagonal. Un ajustement de ces paramètres a permis d'obtenir un taux de porosité minimum d'environ 1,1% pour une DEV de 208 J/mm<sup>3</sup>. La stratégie hexagonale permet donc de réduire les temps d'exposition laser sur les surfaces à fondre. Cela permet également de résoudre les problèmes d'excès de fusion de matière [13] observés précédemment et posant des problèmes de fabrication avec la stratégie de scan A/R.

*Tableau 9 : Paramètres d'impression optimisés pour les deux matériaux pour le procédé L-PBF*

| WC - Co                  |            | WC - Ni                  |            |
|--------------------------|------------|--------------------------|------------|
| Ep couche [µm]           | 30         | Ep couche [µm]           | 30         |
| Puissance [W]            | 130        | Puissance [W]            | 250        |
| Vitesse [mm/s]           | 30         | Vitesse [mm/s]           | 400        |
| E vecteur [µm]           | 240        | E vecteur [µm]           | 100        |
| DEV [J/mm <sup>3</sup> ] | 602        | DEV [J/mm <sup>3</sup> ] | 208        |
| Stratégie                | Hexagonale | Stratégie                | Hexagonale |

Le Tableau 9 résume les paramètres optimaux déterminés pour les deux matériaux. Les paramètres optimisés pour le matériau de WC-Co sont très « énergétiques » avec une DEV de 602 J/mm<sup>3</sup>, contrairement aux paramètres habituels pour la fabrication additive de métaux par procédé L-PBF. La vitesse de scan de 30 mm/s est un important problème en termes de productivité. Concernant le carbure cémenté avec liant nickel, un apport d'énergie environ 3 fois moindre (208 J/mm<sup>3</sup>) que le matériau de WC-Co est obtenu tout en conservant une fraction de défauts faible. Cela permet une augmentation de la vitesse de scan pour le carbure cémenté de WC-Ni, afin d'améliorer la productivité. Cette augmentation possible de vitesse de scan pourrait être en partie expliquée par la différence de fraction de liant. En effet, la concentration de liant est plus élevée dans la poudre de WC-Ni (20,1 wt.%) par rapport à la poudre de WC-Co (18,4 wt.%), ce qui engendrerait une fusion plus simple. La stratégie de remplissage hexagonale pour les deux carbures cémentés permet d'éviter les défauts de mise en couche causés par les excès de fusion.

### 3.3 Analyse des microstructures des échantillons de carbure cimenté bruts de fabrication (BF)

Dans cette section, les matériaux obtenus par procédé L-PBF (notés « BF ») sont analysés afin de comprendre et de déterminer les phénomènes ayant lieu lors de la fabrication.

#### 3.3.1 Analyses des microstructures du WC-Co

Dans un premier temps, la détermination de la composition chimique des échantillons massifs par mesures d'analyse ICP-AES est réalisée et présentée dans le Tableau 10. Les analyses révèlent que la teneur en carbone varie, avec une mesure à 3,8wt. %, contrairement à la poudre où la teneur en carbone était de 5,2wt. %. La teneur en carbone est hors de la plage de tolérance pour les pièces de frittage classique, habituellement définie entre 4 et 6wt. % [35]. Le phénomène de décarburation lié à la fusion explique ce niveau faible de carbone par rapport à celui de la poudre. De plus, une évaporation importante du cobalt est constatée avec une mesure de 10,3wt. % contre 18,4wt. % dans la poudre initiale.

Tableau 10 : Composition chimique des échantillons WC-Co par analyse ICP-MS

| Élément [wt, %] |     |      |
|-----------------|-----|------|
| W               | C   | Co   |
| 85,9            | 3,8 | 10,3 |

Des images MEB de l'échantillon BF avec les paramètres optimisés pour le WC-Co sont montrées sur la Figure 78. Des fissures (cercles rouge) et des porosités sont visibles sur l'image MEB (Figure 78a). De très fines porosités gazeuses sont observées sur les différentes phases et dans les grains de carbures (flèche blanche). L'échantillon possède une répartition irrégulière de grains, avec de fins grains de carbures dans certaines zones (flèche verte) et de plus gros grains dans d'autres zones (flèche bleue).

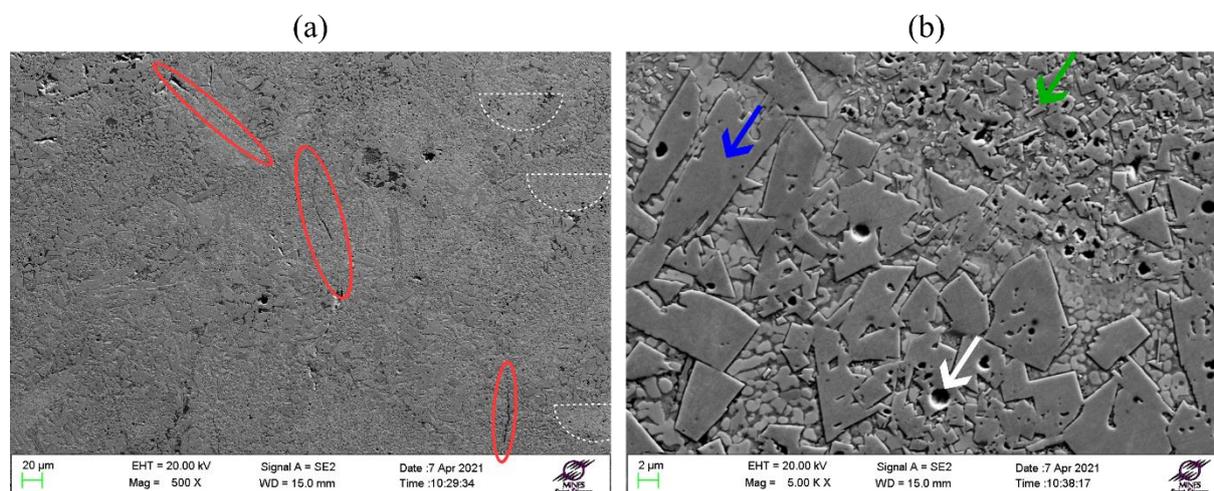


Figure 78 : Images MEB obtenues à différents grossissements (a) x500 et (b) x5000 de l'échantillon BF de WC-Co

Heyn a publié la méthode d'interception linéaire des grains afin de mesurer leur taille en 1904 [75]. La mesure de la taille des grains de carbure est déterminée à partir d'un ensemble d'image MEB, comme la Figure 78-b, avec un grossissement x5000, sur des zones aléatoires de l'échantillon. Des segments aléatoires sont tracés sur les images, et chaque longueur de grain intercepté par un segment est mesuré.

A partir de ces longueurs, on peut en déduire la taille moyenne des grains. Les résultats montrent un effet d'accroissement de la taille des grains de WC dans l'échantillon brut, avec une valeur moyenne de  $5,5 \pm 1,8 \mu\text{m}$ , par rapport à la moyenne des grains de WC de la poudre initiale qui est de  $1,3 \pm 0,4 \mu\text{m}$ . Le phénomène de croissance de grain de carbure d'un carbure cémenté obtenu par frittage, est principalement influencé par une teneur en carbone élevée comme cela a déjà été observé avec les alliages WC-Co [90]. Cependant, dans le cas de l'échantillon WC-Co obtenu par procédé L-PBF, l'analyse de la composition chimique révèle un phénomène de décarburation et donc une faible teneur en carbone de 3,8wt.%. Cette tendance n'est donc probablement pas valable pour les carbures cémentés obtenus par procédé de fusion laser.

Afin de déterminer les différentes phases, une analyse par DRX est réalisée afin de voir la formation et la modification de phases. Le diffractogramme de l'échantillon massif de WC-Co est donné sur la Figure 79. En comparaison, le diffractogramme de la poudre initiale montre la présence d'uniquement 2 phases : WC, et le liant métallique Co (Figure 59). L'échantillon massif présente plusieurs phases. Les phases WC et Co sont présentes comme dans la poudre initiale, sans changement d'état, avec des raies de plus fortes intensités. L'effet de la fusion entraîne la formation d'autres phases. La formation d'une phase de carbure de tungstène  $\text{W}_2\text{C}$ , d'une structure hexagonale compacte (P63/mmc) est observée. Le carbure WC s'est partiellement transformé pour former d'autres phases complexes, comme les phases ternaires  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  ( $\text{M}_6\text{C}$ ) et  $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$  (carbure  $\text{M}_{12}\text{C}$ ), qui sont répartis dans la phase cobalt. Ces phases ont des structures cubiques (Fd-3m) et hexagonales compactes (P63/mmc), respectivement [57]. La formation de ces nouvelles phases est expliquée par le phénomène de décarburation lors de la fusion puis de la solidification, entraînant la décomposition de WC en nouveaux carbures plus pauvres en carbone. Les résultats de l'analyse de Rietveld sont résumés en Annexe B.

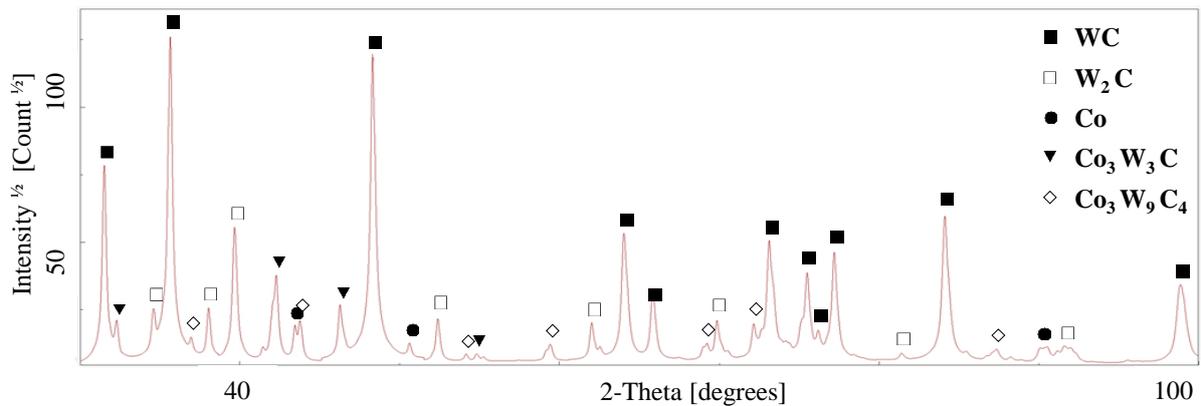


Figure 79 : Diffractogramme de l'échantillon brut de fabrication de WC-Co obtenu par L-PBF

Des analyses EBSD sont réalisées sur les différents échantillons fabriqués afin de voir la répartition des différentes phases détectée à l'aide de l'analyse DRX. Un taux d'indexation de l'ordre de 40% est obtenu. Le taux d'indexation est très faible, dû à la présence de nombreuses phases présentant des paramètres cristallographiques très proches. Ce qui rend la détection de phases plus complexe. Une cartographie EBSD des répartitions des phases est présentée sur la Figure 80-b, et permet de montrer la répartition des différentes phases.

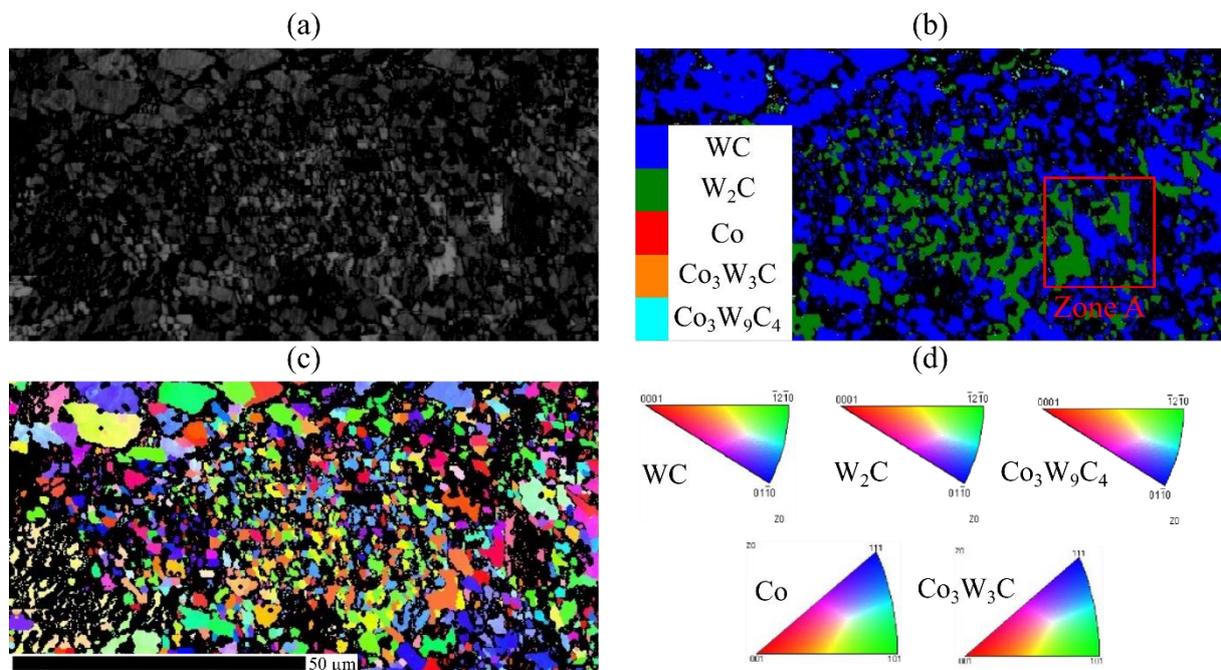


Figure 80 : Analyse EBSD de l'échantillon de WC-Co BF suivant (a) la cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases, (c) la cartographie des figures de pôles inverses suivant IPFz et (d) les légendes

Une très grande partie de la cartographie est non indexée (zone noire). Les autres phases sont détectées, mais sont présentes en très faible quantité. Les phases les plus présentes sont la phase WC (bleu : 32%) ainsi que la phase  $W_2C$  (vert : 9%). Les autres phases sont présentes avec une fraction volumique inférieure à 1%. Cependant, ces fractions données par l'analyse EBSD doivent être considérées avec prudence, car le taux d'indexation faible ne permet pas d'estimer clairement des valeurs de fractions relatives fiables des différentes phases.

La phase WC est répartie de façon assez homogène sur la cartographie, et  $W_2C$  semble s'être formée entre les grains de WC, de façon assez hétérogène. De plus, la cartographie de l'orientation IPFz permet de voir les détails et la délimitation des grains. C'est-à-dire, en regardant la cartographie de la répartition des phases, par exemple pour le WC (flèche blanche) (Figure 81-a), cela ne correspond pas à un seul grain, mais plutôt à un amas de petits grains micrométriques, selon la carte IPF (Figure 81-b).

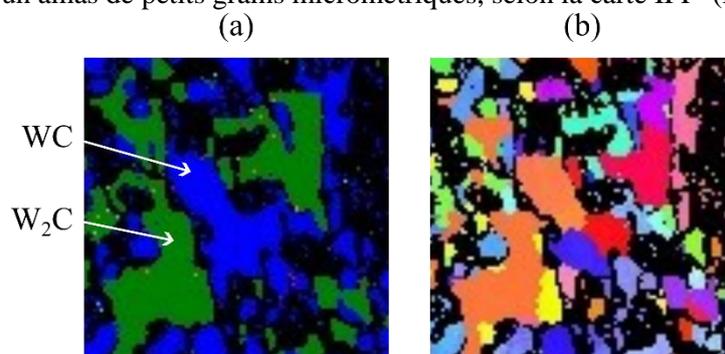


Figure 81 : Détails de la Zone A indiqués sur la Figure 80-b, (a) cartographie des phases et (b) cartographie IPF

### 3.3.2 Analyses des microstructures du WC-Ni

Des mesures ICP-AES ont été réalisées sur les échantillons bruts de fabrication de WC-17Ni (Tableau 11). Les analyses révèlent une teneur en carbone de 4,9wt. %, ce qui est presque égal à la teneur dans la poudre initiale (5,1wt.%). Comme dans le cas du WC-17Co, une évaporation du liant métallique est observée, soit 15wt.% de Ni restant dans l'échantillons brut de fabrication, contre 20,1wt.% dans la poudre initiale. Toutefois, une plus faible évaporation du liant est observée dû à la faible densité d'énergie utilisée ici ( $200 \text{ J/mm}^3$ ), contrairement à  $600 \text{ J/mm}^3$  pour le matériau de WC-Co.

Tableau 11 : Composition chimique des échantillons WC-Ni par analyse ICP-MS

| Élément [wt, %] |     |    |
|-----------------|-----|----|
| W               | C   | Ni |
| 80,1            | 4,9 | 15 |

Pour le matériau de WC-Ni, la microstructure et les phases formées sont assez différentes. La Figure 82a représente une zone sur l'échantillon brut de fabrication. Des fissures (cercles rouges) sont observées à un grossissement x500. Des porosités de gaz inclus sont constatées, préférentiellement dans la zone de liant (flèche blanche). Les différents cordons successifs peuvent être identifiés, et sont délimités par des pointillés blanc sur la Figure 82a. Sur la Figure 82b, la partie inférieure de la zone du cordon est constituée de carbures de taille importante allant jusqu'à une dizaine de  $\mu\text{m}$  (flèche bleue). La zone de liant montre des structures dendritiques, avec une répartition très irrégulière des grains de carbures (flèche verte). Les zones de bain de fusion sont identifiables sur certaines dans l'échantillon (pointillés blanc).

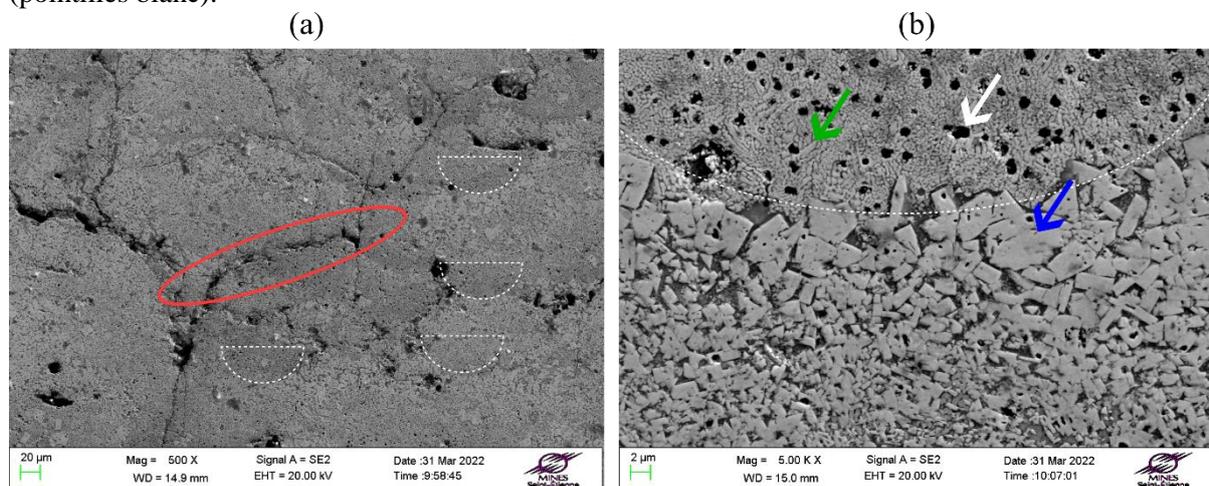


Figure 82 : Images MEB obtenues à différents grossissement (a) x500 et (b) x5000 de l'échantillon BF de WC-Ni

Comme pour l'échantillon WC-Co, la taille des grains de WC est mesurée avec la méthode d'interception linéaire. Une taille de grains de WC moyenne de  $4 \pm 1,6 \mu\text{m}$  est mesurée pour l'échantillon WC-Ni BF. Par conséquent, là encore une croissance de la taille de grain de carbure est observée par rapport à la poudre initiale qui comporte des grains de  $1,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ . Comparée à la microstructure du matériau de WC-Co, la taille de grain de WC est plus faible pour l'échantillon WC-Ni. Cette différence pourrait probablement venir de l'apport d'énergie volumique différent utilisée lors du procédé afin de fondre le matériau.

Dans le but de déterminer les phases présentes sur l'échantillon BF de WC-Ni, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée et est présentée à la Figure 83. Les résultats de l'analyse de Rietveld sont résumés en Annexe B. Le diffractogramme présente plusieurs familles de pics correspondant à des phases distinctes. Les pics les plus intenses correspondent à la phase de WC. La phase c.f.c du liant Ni est également retrouvée. Ensuite, des pics du carbure  $W_2C$  sont présents, ainsi que la phase ternaire  $Ni_3W_3C$  ( $M_6C$ ). Une plus faible perte en carbone dans l'échantillon est constatée dû à une densité d'énergie volumique plus faible. Cette décarburation provoque une décomposition de la phase WC en phases carbures complexes.

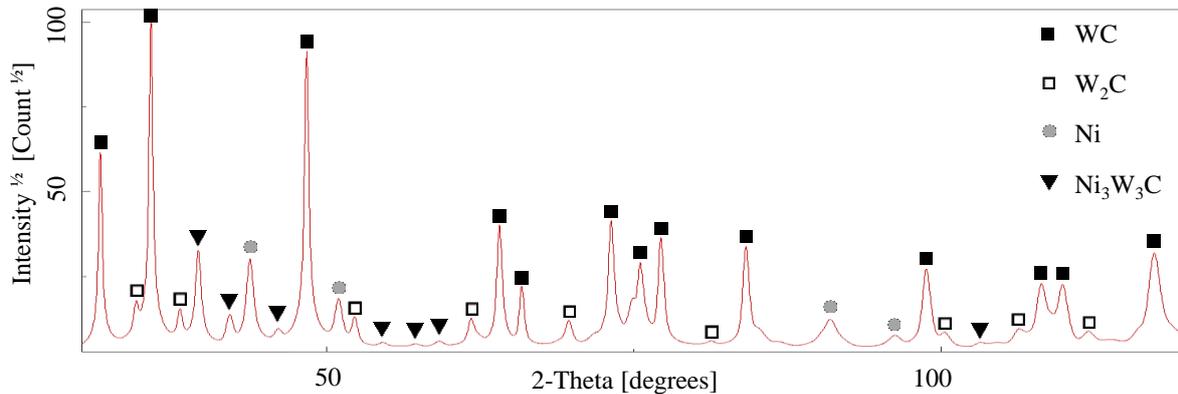


Figure 83 : Diffractogramme de l'échantillon brut de fabrication de WC-Ni obtenu par L-PBF

Pour l'échantillon de WC-Ni, l'analyse EBSD est présentée à la Figure 84. Un pourcentage non indexé de 59% est relevé, ce qui est aussi très haut. La cartographie de la répartition des phases montre que les deux principales phases WC et Ni sont présentes et bien détectables. La phase WC (bleu) est présente pour une fraction proche de 36% et la phase  $W_2C$ , (vert) est présente pour une fraction de 4%. Les phases de Ni et  $Ni_3W_3C$  ( $M_6C$ ) sont présentes pour une fraction inférieure à 1%. Une répartition homogène de WC et une formation très hétérogène de  $W_2C$  entre les grains de WC sont observées. Un important domaine de  $W_2C$  est notamment visible sur la Figure 84-b. Néanmoins, selon la carte IPF, il ne correspond pas à un seul grain encore une fois, mais plutôt à un amas de petits grains micrométriques. La décomposition de WC semble donc un phénomène hétérogène et localisé.

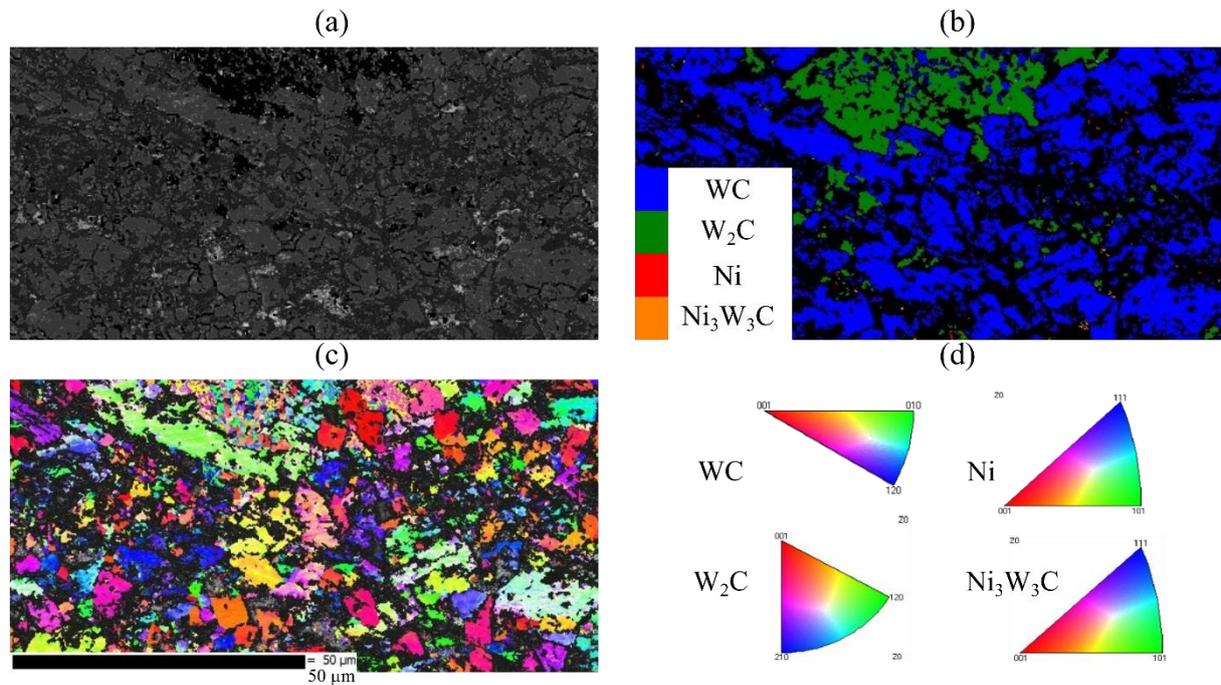


Figure 84 : Analyse EBSD de l'échantillon de WC-Ni BF suivant (a) la cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases, (c) la cartographie IPFz des figures de pôles inverses et (d) les légendes

En conclusion, les images MEB et les mesures de taille de grain moyen de WC, permettent de voir les formes, la distribution irrégulière, ainsi qu'une croissance des grains de carbures après la mise en forme par le procédé L-PBF. Les analyses DRX montrent la formation de nouvelles phases complexes telles que les phases ternaires  $M_6C$  ou  $M_{12}C$ , ainsi que la phase  $W_2C$  pour les deux carbures cémentés. Ces formations de phases peuvent être expliquées par le phénomène de décarburation, qui provoque la formation des phases  $W_2C$  ou  $M_6C$ . Ce dernier se dissout dans le Co et se transforme en  $W_2C$ , tandis que le C diffuse dans le liant liquide [57], [91]–[93]. Les fractions volumiques des phases présentes dans l'échantillon donné par l'analyse EBSD doivent être considérées avec prudence suite au faible taux d'indexation. L'EBSB indique principalement la répartition des différentes phases.

### 3.4 Traitement thermique sur les échantillons bruts de fabrication

L'étape d'optimisation des paramètres du procédé a permis d'atteindre des taux de porosité minimum de 1,13% pour le matériau de WC-17Co et de 1,2% pour le matériau de WC-17Ni. Afin d'éliminer les porosités restantes, des traitements thermiques sont envisagés, tel qu'un traitement à haute température (TTh) (Figure 45) et le procédé de frittage à chaud par compression isostatique (HIP) (Figure 46). Le procédé HIP a quelques avantages connus et mentionnés dans la littérature comme l'élimination des porosités des composants métalliques (fonderies, fabrication additive) et l'amélioration des propriétés mécaniques (fatigue, allongement, dureté, ...)[94]–[97]. Afin d'évaluer l'efficacité de ces deux procédés, nous allons estimer leurs effets respectifs sur l'évolution du taux de porosités pour les deux matériaux. Un premier lot d'échantillons est traité thermiquement dans un four sous atmosphère d'azote à 1450°C pendant 5h. Un second lot est traité par le procédé HIP, suivant le cycle industriel de 20h, de la société Carbure du Chéran, suivant différente température, allant jusqu'à la température de frittage de 1450°C, à une pression de 40 MPa durant 5h.

### 3.4.1 Evolution du taux de porosité et de la densité des échantillons WC-Co

Une mosaïque d'images de l'échantillon WC-Co est réalisée afin de voir l'ensemble de la surface du cube. La Figure 85 montre l'impact direct des traitements thermiques sur l'échantillon brut de fabrication. Ce dernier a un pourcentage de porosité de 1,1%, et comporte des microfissures orientées dans le sens de fabrication (Figure 85-a). En ce qui concerne l'échantillon traité thermiquement au four (Figure 85-b), la valeur de porosité mesurée diminue légèrement jusqu'à 1,1%. Toutefois, les échantillons comportent encore des porosités et des fissures. Les porosités gazeuses de plus petites tailles sont considérablement réduites et diminuent après le traitement thermique. Enfin, pour l'échantillon traité par HIP, la réduction de porosité et la fermeture des fissures sont clairement plus marquées. La pression appliquée lors du traitement HIP permet de refermer complètement les fissures. La Figure 85- c montre clairement l'évolution de la densité, qui est de 99,99% pour les échantillons traités par HIP.

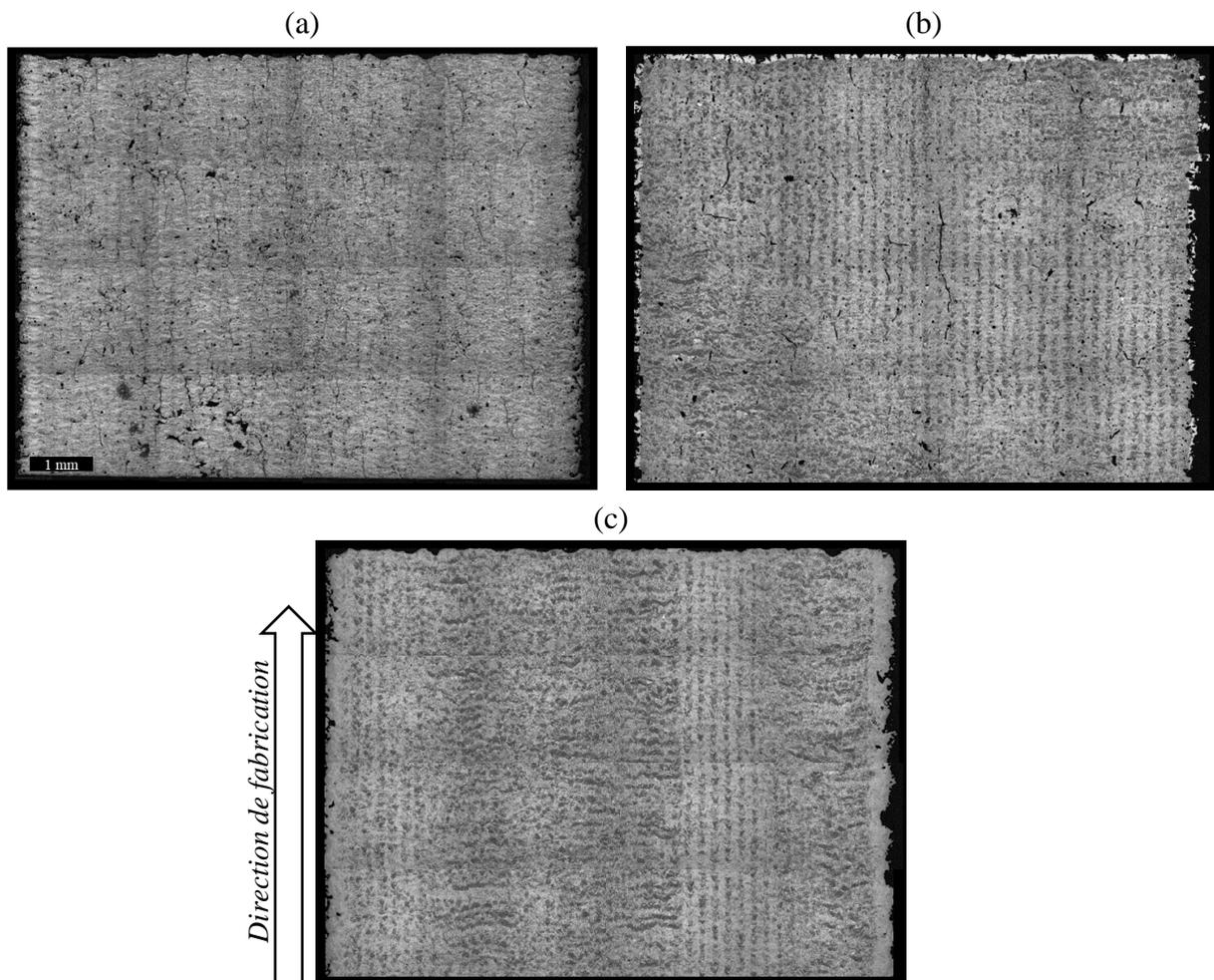


Figure 85 : Reconstruction des microstructures des échantillons WC-17Co issus du procédé L-PBF, (a) brut de fabrication ( $p=1,13\%$ ), (b) après traitement thermique ( $p=1,1\%$ ) et (c) après compression isostatique à chaud ( $p=0,01\%$ )

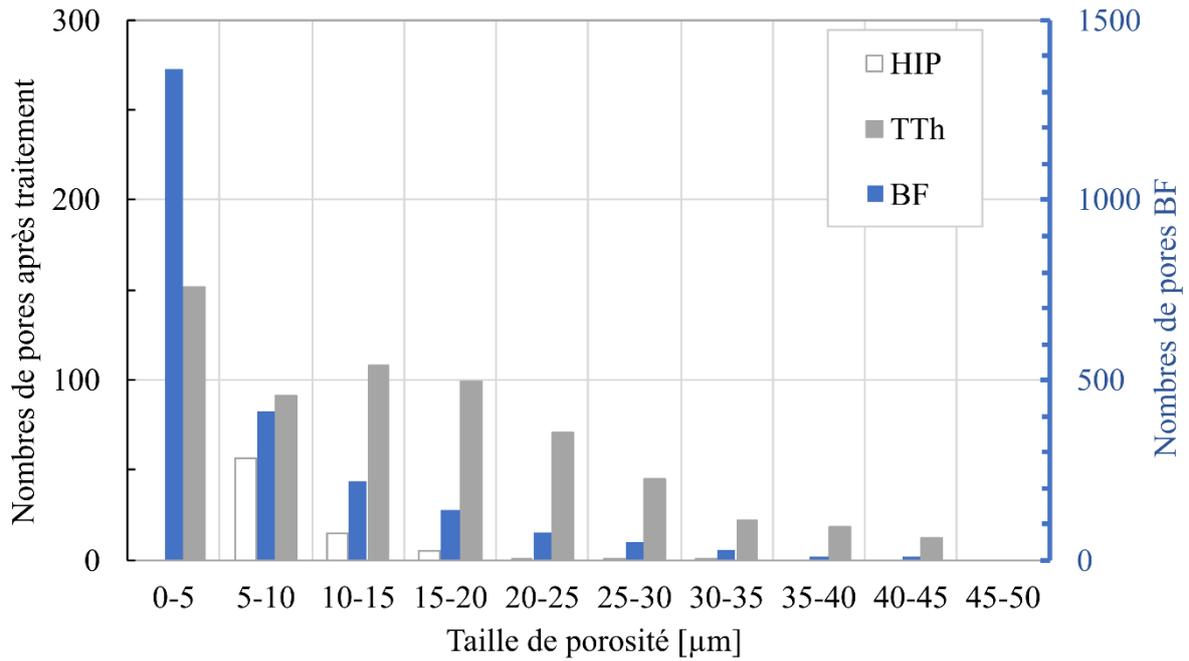


Figure 86 : Evolution de la taille des porosités des échantillons bruts de fabrication, et après traitement thermique du matériau WC-Co

La Figure 86 présente l'évolution de la taille des porosités pour les différents états du matériau WC-Co. Il est mis en évidence que pour les échantillons BF, de nombreuses porosités de taille inférieure ou égale à  $5\mu\text{m}$  sont présentes, ainsi que des porosités jusqu'à des tailles de  $40\mu\text{m}$ . En revanche, le traitement TTh réduit les porosités de petite taille, mais la fraction de porosités de plus grande taille augmente. Ce qui correspondrait à une croissance et une possible coalescence de ces porosités, sans que la fraction soit abaissée de façon conséquente. Le traitement HIP, quant à lui, élimine les porosités de l'ordre de  $5\mu\text{m}$  et permet de réduire considérablement les porosités d'une taille supérieure à  $20\mu\text{m}$ . La pression appliquée lors du HIP permet donc un abaissement efficace de la fraction de porosités sur l'ensemble de la distribution de taille.

### 3.4.2 Evolution du taux de porosité et de la densité des échantillons WC-Ni

Les résultats des différents traitements thermiques sur le WC-Co ont démontré que le traitement HIP est très efficace, aussi bien pour l'élimination des fissures, que pour la réduction des porosités. Pour ce faire, seul le traitement HIP est réalisé sur le WC-Ni. La Figure 87-a montre l'échantillon BF, qui présente un taux de porosités de 1,1%. Après traitement HIP, l'échantillon présente un taux de porosité de 0,01% seulement. Les pores sont moins présents sur l'échantillon HIP. Néanmoins, les fissures formées lors de la fabrication L-PBF de l'échantillon sont toujours présentes, mais sont infiltrées par le liant nickel (Figure 87-b), comme il est possible de le voir sur la zone mise en évidence dans les cercles rouges.

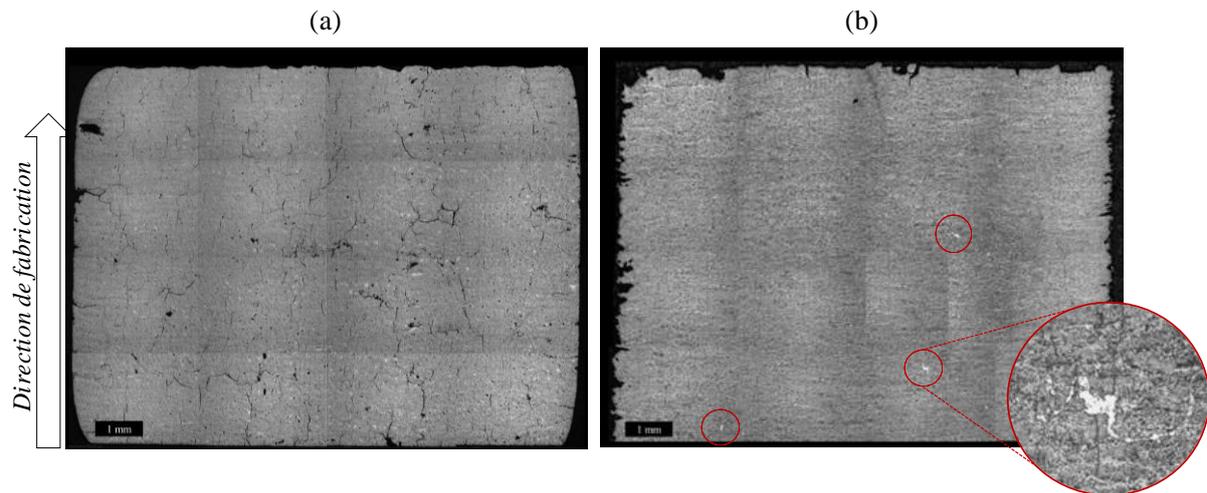


Figure 87 : Evolution de la microstructure des échantillons WC-17Ni par L-PBF, (a) brut de fabrication ( $p=1,1\%$ ) et (b) après traitement HIP ( $p=0,01\%$ )

La distribution de taille de porosités des échantillons BF et HIP est présentée à la Figure 88. Les porosités de taille de l'ordre de  $5\mu\text{m}$  sont là encore majoritairement présentes sur l'échantillon BF. Il est observé qu'après traitement HIP, les porosités de  $5\mu\text{m}$  sont fortement diminuées mais pas complètement éliminées, contrairement au cas du WC-17Co. Après traitement HIP, la taille des porosités reste inférieure à  $20\mu\text{m}$ .

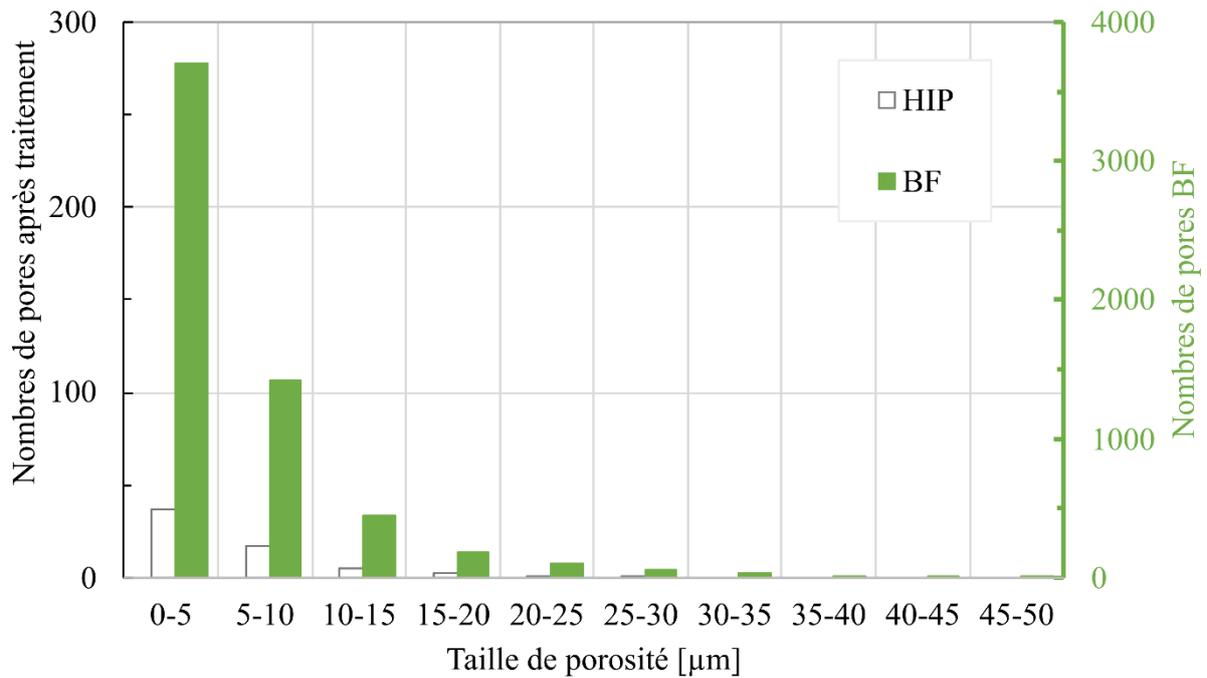


Figure 88 : Evolution de la taille des porosités des échantillons brut de fabrication et après traitement HIP du WC-Ni

En conclusion, l'effet du HIP permet considérablement d'améliorer l'intégrité des échantillons de WC-Co et de WC-Ni, même si cette amélioration reste moins prononcée dans le cas de WC-Ni. Ces observations sont en accord avec la littérature scientifique, qui démontre également l'efficacité des traitements HIP sur l'amélioration de l'intégrité des matériaux produits par procédé L-PBF [61], [62].

### 3.5 Analyse des microstructures des carbures cémentés obtenus par L-PBF après traitement thermique

Les deux matériaux montrent une diminution du taux de porosité très modérée après le traitement TTh, et plus importante avec le traitement HIP. Cependant, la sélection du procédé de post-traitement adéquat doit se faire également en considérant les autres évolutions microstructurales, comme la morphologie et la répartition des phases. Cette section aborde ces deux points à l'aide d'image MEB et de cartographies EBSD.

#### 3.5.1 Analyses des microstructures du WC-Co après traitement thermique

Différentes images MEB ont été réalisées sur le matériau WC-Co ayant subi les deux types de traitement. La Figure 89 présente les images MEB à grossissement x2500 pour les échantillons TTh et HIP. La taille des grains de carbures est très variable, avec une répartition inhomogène pour les deux matériaux. Les échantillons possèdent une répartition inhomogène de la taille de grain. La taille des grains de WC moyen est mesurée avec la même méthode d'interception linéaire. Un léger grossissement des grains de carbures passant de  $5,5 \pm 1,8 \mu\text{m}$  à  $7 \pm 2,4 \mu\text{m}$  est observé entre l'échantillon BF et l'échantillon TTh. L'échantillon HIP présente un grossissement des grains de WC plus important, avec une taille moyenne de  $8,7 \pm 1,6 \mu\text{m}$ .

La différence de taille moyenne des grains de WC pourrait probablement venir de la différence du cycle de traitement thermique, avec une durée du traitement plus long, comprenant des paliers intermédiaires à différentes températures appliquée pour le traitement HIP (Figure 45 et Figure 46).

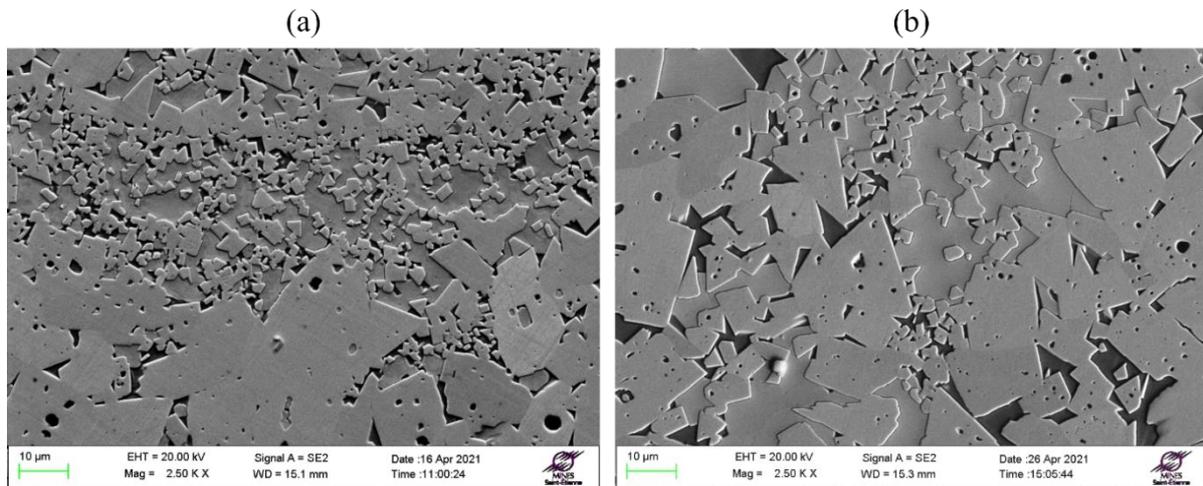


Figure 89 : Image MEB des échantillons WC-Co après traitement (a) TTh et (b) HIP

Des analyses de phases par diffraction des rayons-X ont été réalisées afin de voir les modifications des échantillons BF et ceux traités thermiquement. Les résultats de l'analyse de Rietveld sont résumés en Annexe B. Les diffractogrammes des échantillons de WC-Co sont présentés sur la Figure 90. Les diffractogrammes des deux échantillons ayant subi un traitement thermique sont très similaires, et les phases indexées sont les mêmes. Les deux types de traitement ont permis de faire disparaître la phase  $W_2C$ . La dissolution partielle du WC et du  $W_2C$  dans la phase Co discutée précédemment conduit à la formation d'autres phases complexes, telles que  $Co_3W_3C$  ( $M_6C$ ) et  $Co_6W_6C_6$  ( $M_{12}C$ ) [93]. Il est possible de voir que les pics de Co pour les échantillons traités sont légèrement décalés de leur position de  $42.21^\circ$  à  $43.89^\circ$ ,  $50.52^\circ$  à  $51.12^\circ$  et  $90.12^\circ$  à  $91.38^\circ$ , par rapport à l'échantillon BF. Ce qui indique un changement léger de paramètre de maille, probablement associé à une dissolution du WC dans la phase Co après le processus de consolidation [57]. La formation de la phase  $Co_6W_6C$  avec une structure cubique ( $Fd-3m$ ) est observée dans les échantillons TTh et HIP. Cette faible différence permet de conclure que l'application d'une pression hydrostatique, dans le cas du procédé HIP, ne change pas fondamentalement la formation de carbures complexes lors du traitement.

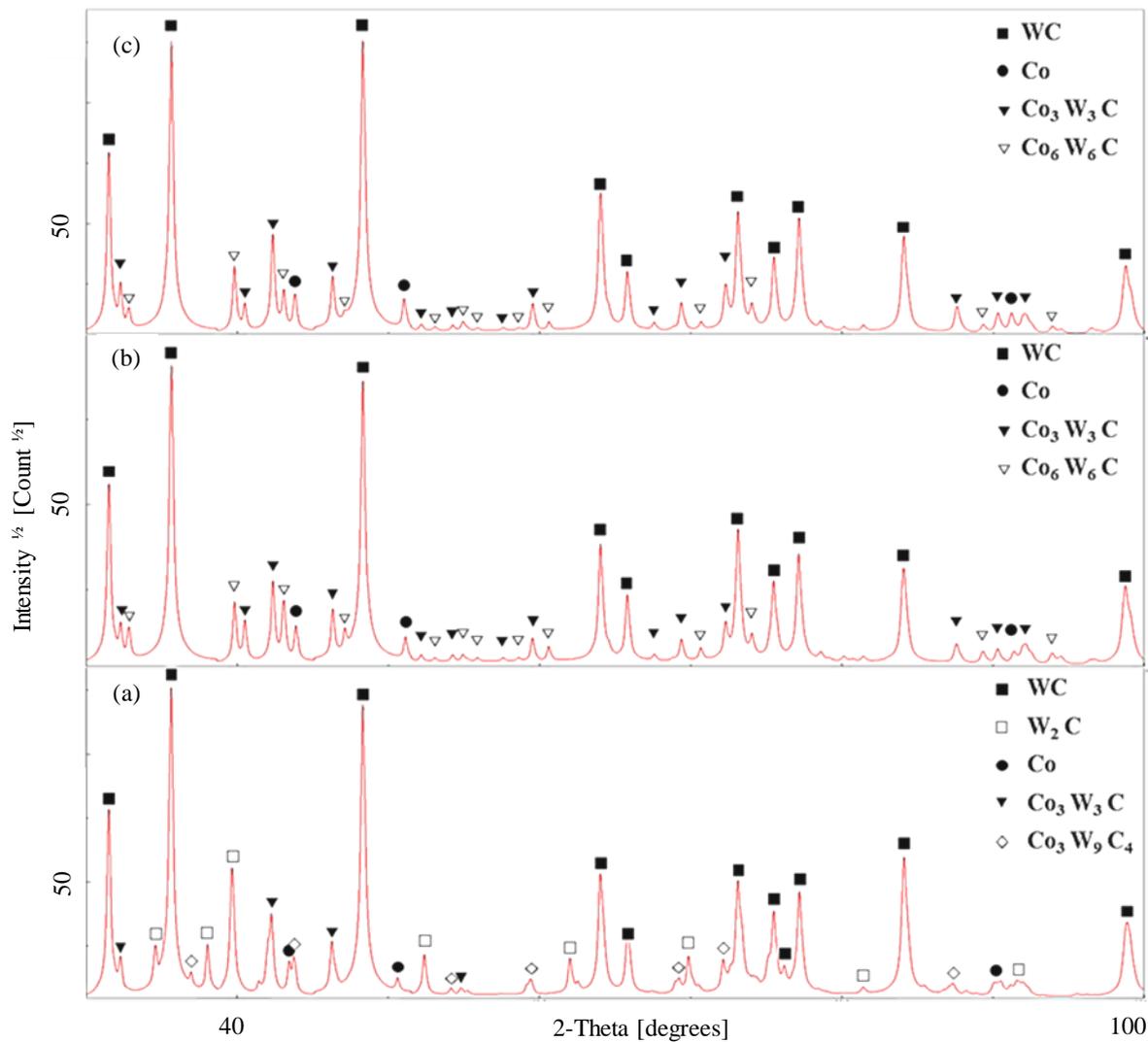


Figure 90 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Co (a) BF, (b) après HiP et (c) après TTh

Des analyses EBSD sont réalisées afin de voir les modifications et les différentes répartitions des phases dans les matériaux après traitement thermique. Une cartographie de la zone analysée par EBSD est montrée à la Figure 91-a pour l'échantillon TTh, et à la Figure 91-b pour l'échantillon HIP. Le taux d'indexation est de 80%, pour les échantillons TTh et HIP. Cette valeur est un peu plus élevée que celle obtenue lors de l'analyse EBSD des échantillons BF, car moins de phases ont été sélectionnées. Les zones non-indexées ne correspondent pas à des traces de porosité ou des fissures, mais principalement à une non-détection de la phase correspondante. Pour l'échantillon TTh, les phases les plus présentes sont la phase WC (bleu : 66%) et la phase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  (vert : >14%). Les autres phases sont détectées mais sont présentes en très faible quantité (0,5% pour la phase Co (orange) et 0,001% pour la phase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Pour l'échantillon HIP, la phase la plus présente est la phase WC indiquée en bleu, avec 70% de la fraction indexée. La phase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  est également assez présente (vert), avec 10% de la fraction indexée. Cependant, la fraction effective de cette phase est certainement plus élevée. Enfin, la phase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  est faiblement détectée et semble minoritaire (fraction < 1% de la fraction indexée).

Le très faible pourcentage de la phase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  peut-être dû aux structures cristallographiques très proches de celle de la phase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . Ce qui causerait un problème de différenciation des deux phases. Les paramètres de mailles sont  $a=10.90 \text{ \AA}$  et  $a=11.08 \text{ \AA}$  pour les phases  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  et  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  respectivement, qui appartiennent au même groupe d'espace  $\text{Fd-3m}$ . C'est pourquoi, les valeurs quantitatives des fractions de chaque phase obtenue par EBSD sont à prendre avec grande précaution.

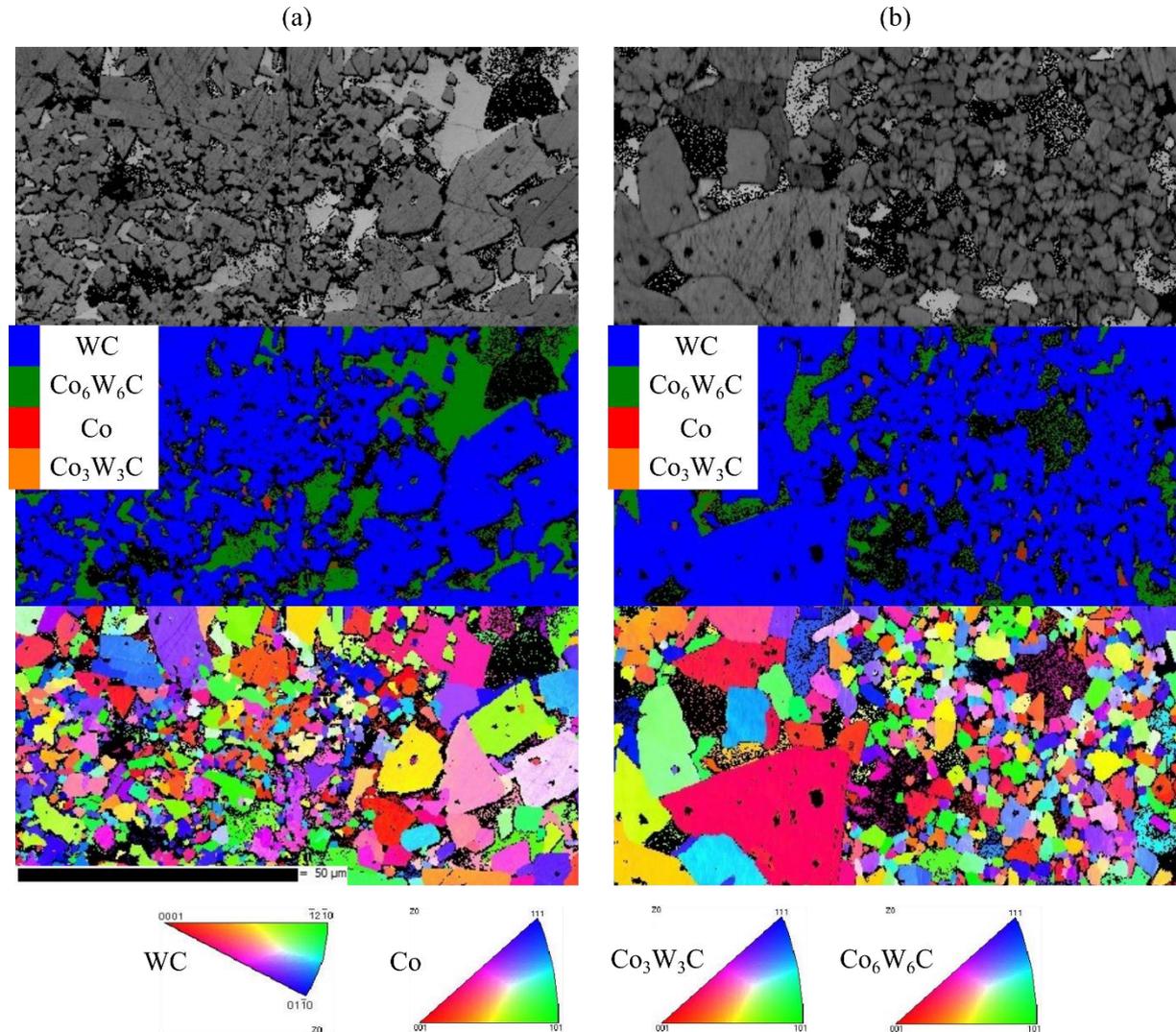


Figure 91 : Cartographie EBSD des échantillons WC-Co traités (a) par TTh et (b) par HIP suivant différentes cartographies en contraste de bandes, cartographie des répartitions des phases et la cartographie des figures de pôle inverse suivant le plan  $\text{IPF}_z$

Les deux traitements thermiques réalisés sur le matériau de WC-Co montrent des résultats très similaires au niveau de la microstructure, de la croissance des grains de WC et de la formation de phases. Une plus nette différence est observée quant à l'intégrité des échantillons, avec un impact plus important sur la densité et les fissures.

### 3.5.2 Analyses des microstructures du WC-Ni après traitement thermique

La Figure 92 montre différentes images MEB de l'échantillon WC-Ni après traitement HIP. La répartition des grains de carbure est plus homogène, et un grossissement des grains de carbure est observé. Contrairement au WC-Co, les fissures ne sont pas refermées mais plutôt infiltrées par le liant nickel (Figure 92, flèche rouge) lors du traitement HIP à 1450°C. Ce genre de fissures est aussi aperçu en surface des échantillons. Cela pourrait provenir de la température de traitement trop proche de la température de fusion du nickel. De plus, aucune porosité gazeuse n'est observée. La détermination de taille de grain moyen permet de voir une légère croissance des grains de WC, passant de  $4\pm 1,6\mu\text{m}$  pour l'échantillon BF à  $5,6\pm 1,2\mu\text{m}$  pour l'échantillon HIP.

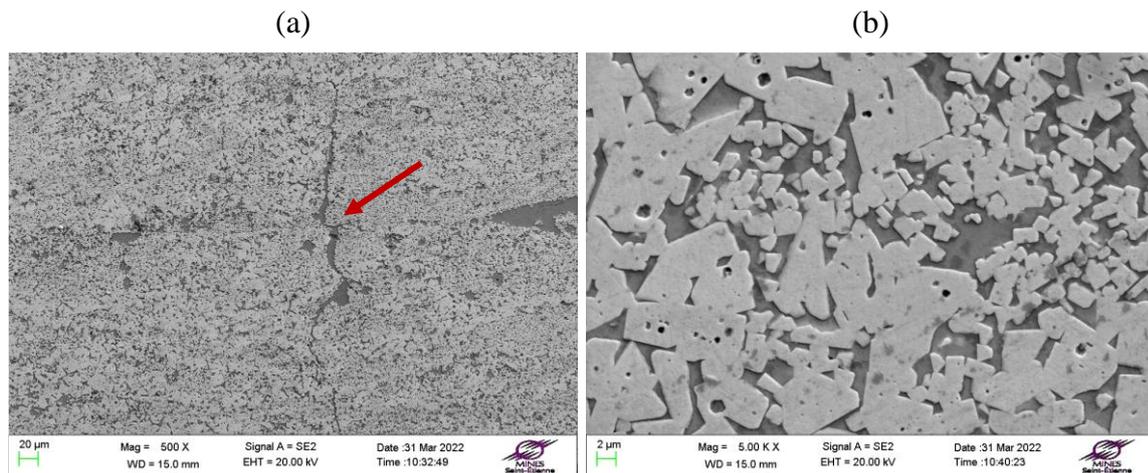


Figure 92 : Image MEB d'un échantillon après HIP à différents grossissements à (a) x500 et (b) x5000

La Figure 93a montre le diffractogramme de l'échantillon TTh, sur lesquels sont indexées les phases WC et Ni présentes initialement dans la poudre, ainsi que le carbure complexe  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  et la phase  $\text{W}_2\text{C}$ . En revanche, la Figure 93b montre le diffractogramme de l'échantillon HIP, qui présente uniquement les pics de la phase WC et Ni. Les pics de diffraction du Ni se sont légèrement déplacés, ce qui indique, là encore une dissolution du WC dans la phase Ni après le processus de consolidation [57]. Les résultats montrent donc que pour le matériau de WC-Ni, le traitement HIP à 1450°C permet de prévenir la formation des phases  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  et  $\text{W}_2\text{C}$ . Les résultats de l'analyse de Rietveld sont résumés en Annexe B.

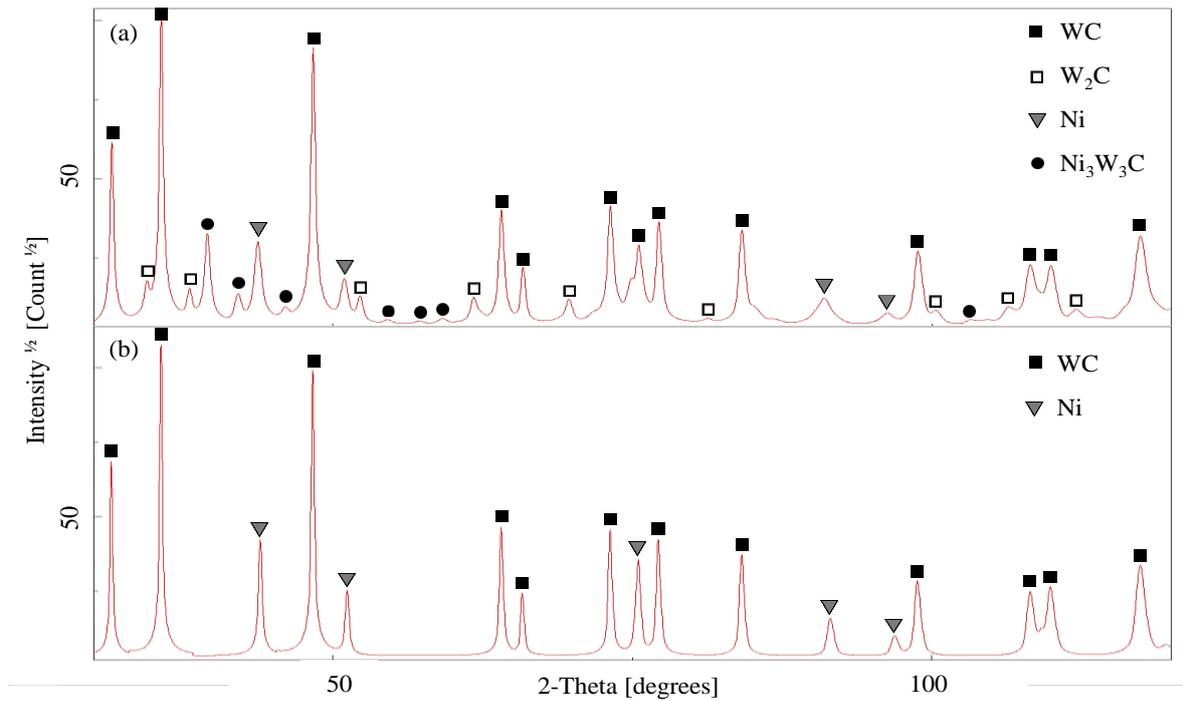


Figure 93 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Ni (a) BF et (b) après HIP

Une cartographie EBSD est réalisée sur l'échantillon MEB. Le taux d'indexation atteint de 85% pour cette cartographie. La cartographie de la répartition des phases montre une répartition homogène des phases WC et Ni. La fraction volumique du WC est de 72% contre une fraction volumique de 13% pour la phase nickel.

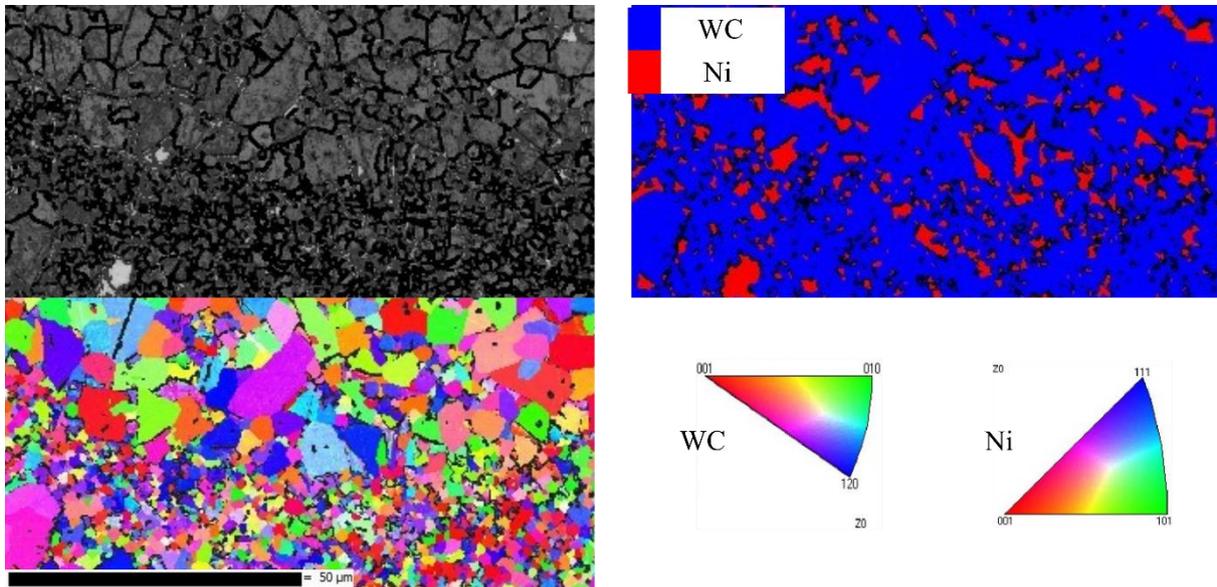


Figure 94 : Cartographie EBSD après réduction de bruit, (a) cartographie en contraste de bandes, (b) la cartographie des répartitions des phases et (c) la cartographie des figures de pôle inverse suivant le plan  $IPF_z$  d'un échantillon WC-17Ni après traitement HIP

Pour conclure, le traitement HIP améliore l'intégrité du matériau WC-Ni brut de fabrication, en éliminant les défauts, tels que les porosités et les fissures. De plus, un résultat important pour ce matériau est observé, qui est la dissolution totale des phases complexes. Seules les phases WC et Ni sont présentes suite au traitement HIP.

La croissance des grains de carbure des carbures cémentés, pendant le procédé laser et après traitement HIP sont expliquées partiellement par Oliver et al. [98]. En effet, un réarrangement des particules survient lors de la montée en température du matériau dans le bain de fusion et lors de la solidification rapide (Figure 95). Les petits grains de WC se dissolvent préférentiellement, et les plus gros grains (qui ne sont pas dissous) grossissent au détriment des plus petits.

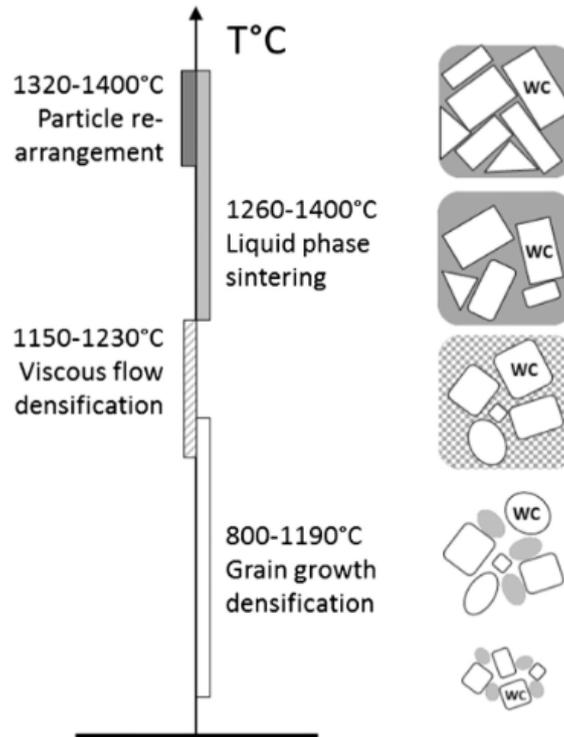


Figure 95 : Résumé et description schématique des étapes de l'évolution de la microstructure du WC-Co observées par Oliver et al. [98]

L'analyse des microstructures des échantillons traités thermiquement a permis de comprendre et d'observer des transformations de phases. La formation de la phase  $W_2C$  est due à la décarburation. Il est mesuré un taux de carbone différent pour les deux carbures cémentés après fabrication par L-PBF. C'est pour cela que les phases ternaires complexes formées lors du procédé sont différentes pour les deux carbures cémentés. Ces phases sont donc issues du phénomène de décarburation et aussi due à l'évaporation du liant métallique. De plus, durant le procédé L-PBF, des refroidissements rapides se produisent dans le bain de fusion, ce qui pourrait aussi expliquer la formation et la rétention de la phase  $W_2C$ . En ce qui concerne la dissolution de la phase  $W_2C$  lors des traitements thermiques, cela pourrait être expliqué par la température de 1450°C atteinte [93], [99]. C'est aussi dû au refroidissement lent qui permet d'atteindre un équilibre thermodynamique jusqu'à température ambiante, contrairement au procédé L-PBF.

Le diagramme de phase W-C établi par Okamoto en 2008 [34], permet d'expliquer la disparition de la phase  $W_2C$  dans les matériaux après traitement thermique (Figure 97). En effet, d'après le diagramme de phase, pour une concentration de carbone moyenne de 4wt.%, la phase  $W_2C$  est stable que aux températures supérieures à 1250°C.

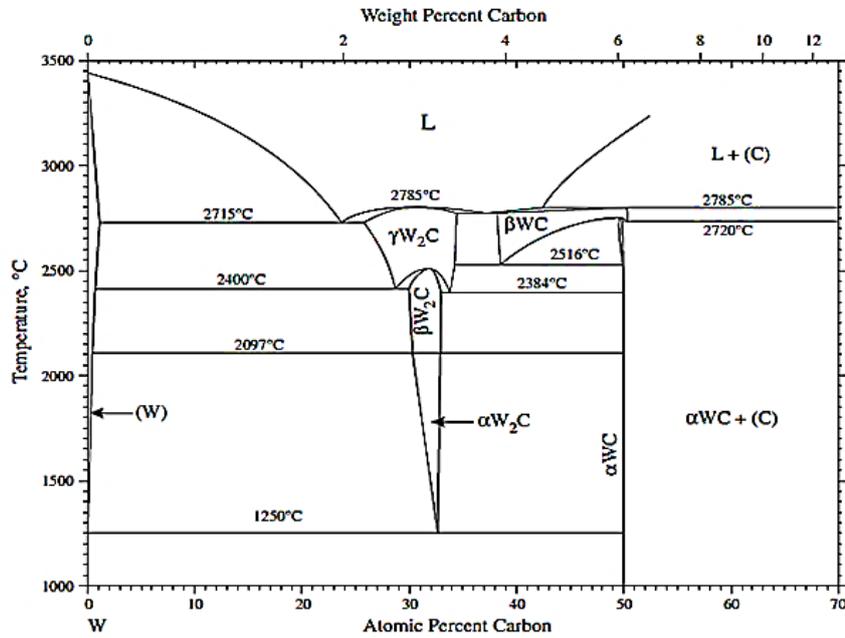


Figure 96 : Diagramme de phase W-C [34]

### 3.6 Analyse du matériau de référence : WC-Co fritté, EMT 815

Afin d'établir des comparaisons avec un matériau de référence, un échantillon de WC-15wt.Co est utilisé. Cet échantillon est fabriqué par procédé conventionnel par la société EXTRAMET®, ayant pour référence fournisseur EMT 815 [100]. La nomination EMT815 sera employée dans le reste de l'étude pour désigner ce matériau de référence. Le choix de cette composition en tant que matériau de comparaison avec les carbures cémentés produit par L-PBF, est basé sur le pourcentage en liant métallique, la taille de grain de carbure et les disponibilités fournisseurs. Il n'était pas possible de se fournir en carbure cémenté avec pour liant métallique du nickel.

Des analyses sont réalisées sur cet échantillon afin d'avoir plus d'informations pour permettre la comparaison avec les matériaux fabriqués. Ce matériau se rapproche le plus en termes de concentration massique en liant des matériaux fabriqués par L-PBF. Le Tableau 12 donne la composition chimique de ce matériau indiquée par le fournisseur.

Tableau 12 : Composition chimique de l'échantillon de référence EMT 815

| Élément [wt.%] |   |    |
|----------------|---|----|
| W              | C | Co |
| 80             | 5 | 15 |

La Figure 97 présente les images MEB de l'échantillon de référence. En gris clair, on observe les grains de WC, et en gris foncé la matrice Co. Aucune trace de porosité ou de fissure n'est observée. La taille moyenne des grains de carbure de tungstène, mesurée aussi par la méthode d'interception linéaire, est de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ . Il est mis en évidence que les grains de carbure pour l'EMT 815 sont plus petits que ceux des grains de WC des matériaux fabriqués par L-PBF.

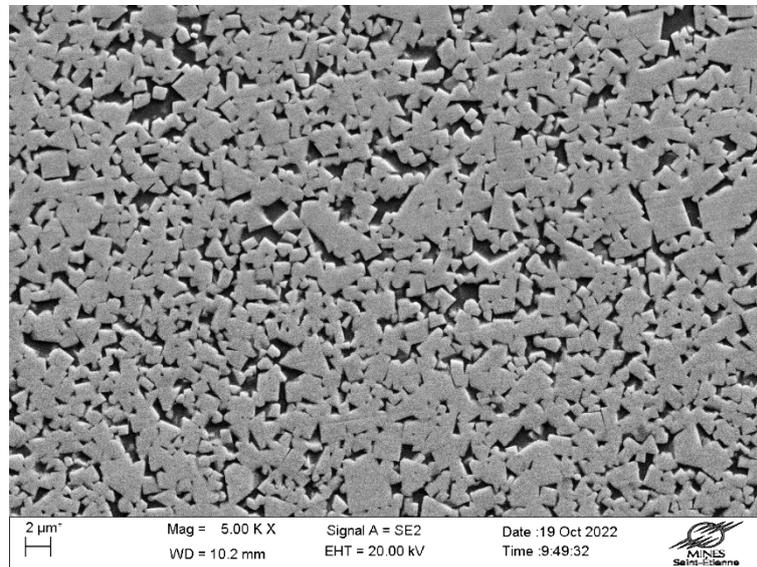


Figure 97 : Image MEB de l'échantillon de référence EMT 815 à grossissement x5000

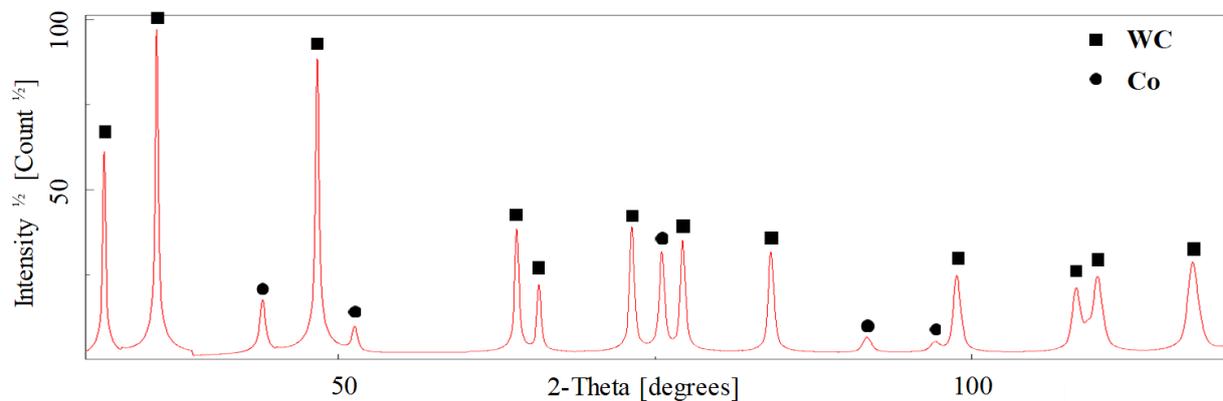


Figure 98 : Diffractogramme DRX de l'échantillon WC-Co de référence

Les phases sont analysées par diffraction des rayons X, et le diffractogramme est illustré sur la Figure 98. La phase WC est indexée, avec un groupe d'espace P6-m2, pour un paramètre de maille  $a=2.905\text{ \AA}$ , ainsi que la phase cobalt ( $\beta\text{-Co}$ , Fm-3m), avec un paramètre de maille  $a=3.560\text{ \AA}$ . Aucune présence de phase ternaire n'est détectée pour le matériau de WC-Co obtenu par procédé de frittage. Les phases complexes issues d'un déficit en carbone sont néfastes pour les carbures cémentés [101].



## Conclusion

L'étude de faisabilité de la fabrication d'échantillons à partir des poudres de carbures cémentés commerciales par fabrication additive L-PBF est réalisée avec succès, malgré la présence de porosité et de fissures après fabrication.

L'étape de l'optimisation paramétrique a permis de comprendre certains phénomènes liés à l'apparition des défauts. En effet, des échantillons de WC-Co présentant la plus faible fraction de porosité (1,4%) et une meilleure intégrité sont obtenus en utilisant une densité d'énergie volumique importante de  $602 \text{ J/mm}^3$  pour une puissance de faisceau laser de 130W. Les échantillons bruts de fabrication contiennent la phase fragile  $\text{W}_2\text{C}$  et une certaine quantité de pores et de fissures à petite échelle. A l'inverse, les paramètres optimisés pour le matériau de WC-Ni sont moins énergétiques ( $202 \text{ J/mm}^3$ ) que les paramètres pour le matériau de WC-Co. Une puissance laser de 250W est retenue. Cet écart de DEV peut être due à une combinaison de facteurs. Premièrement, la différence de fraction de liant métallique varie légèrement pour les deux poudres de carbure cémenté. Une concentration plus élevée de liant métallique est mesurée dans la poudre de WC-Ni par rapport à la poudre de WC-Co. De plus, la distribution granulométrique montre un  $d_{50}$  plus élevée pour le WC-Ni. De ce fait, l'énergie nécessaire pour la fusion n'est pas la même pour les deux carbures cémentés, et le matériau de WC-Ni semble requérir un apport d'énergie moindre.

Des échantillons bruts de fabrication sont réalisés et analysés. La phase  $\text{W}_2\text{C}$  ainsi que des phases ternaires, lié à la décarburation, des porosités et des fissures sont observées sur l'état brut des deux carbures cémentés. Des traitements thermiques sont réalisés afin de résoudre ces problèmes de défauts structurels. La structure et la densité des échantillons sont considérablement améliorées par traitement HIP, ce qui a permis d'obtenir une porosité proche de zéro pour les matériaux fabriqués. Le traitement thermique (TTh) effectué à pression normale élimine les microfissures, mais pas les plus fines porosités. Les deux types de post-traitement (TTh et HIP) permettent la dissolution de la phase  $\text{W}_2\text{C}$  fragile et indésirable. Un carbure complexe, tel que la phase ternaire  $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$  a été révélé dans les échantillons bruts et n'a pas disparu après traitement. En effet, celle-ci s'est décomposé et transformé en d'autres phases ternaire telles que les phases  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  et  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  après les deux types de traitement. Pour le matériau de WC-Ni, le traitement thermique HIP à un effet bénéfique supplémentaire sur la densification et l'élimination des fissures, et permet d'éliminer toutes les phases ternaires qui sont présentes dans le matériau brut de fabrication. Ce traitement HIP permet de retrouver les phases initiales qui sont présentes dans la poudre, c'est-à-dire les phases WC et Ni uniquement. Une mesure de la composition chimique et une détermination de la taille de grain des carbures cémentés est réalisée. Le Tableau 13 résume les différentes mesures de la composition chimique et de la taille de grain des carbures.

*Tableau 13 : Résumer des mesures de la composition chimique et de la taille de grain des carbures des différents carbures cémentés*

| Matériau | Echantillon  | C [wt.%] | Liant [wt.%] | Taille de grain moyen de WC [ $\mu\text{m}$ ] |
|----------|--------------|----------|--------------|---|
| WC-17Co  | Poudre       | 5,2      | 18,4         | $1,3 \pm 0,4$                                 |
|          | BF           | 3,8      | 10,3         | $5,5 \pm 1,8$                                 |
|          | HIP          | 3,8      | 10,3         | $8,7 \pm 1,6$                                 |
| WC-17Ni  | Poudre       | 5,1      | 20,1         | $1,4 \pm 0,3$                                 |
|          | BF           | 4,9      | 15           | $4 \pm 1,6$                                   |
|          | HiP          | 4,9      | 15           | $5,6 \pm 1,2$                                 |
| EMT 815  | Frittage-HIP | 5        | 15           | $1,8 \pm 0,2$                                 |



## Chapitre 4. Caractérisation des carbures cimentés obtenus par procédé L-PBF

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.1   | Caractérisation mécanique .....  | 130 |
| 4.1.1 | Détermination de la densité volumique.....                               | 130 |
| 4.1.2 | Détermination de la dureté et de la ténacité des carbures cimentés ..... | 130 |
|       | Dureté Vickers (HV) .....  | 131 |
|       | Ténacité Palmqvist ( $W_G$ ).....  | 132 |
| 4.1.3 | Détermination de la résistance à la rupture des carbures cimentés .....  | 133 |
| 4.2   | Caractérisation tribologique .....                                       | 139 |
| 4.2.1 | Test « block-on-ring » - ASTM G77.....                                   | 139 |
|       | Coefficient de frottement .....  | 140 |
|       | Résultats d'usure .....  | 141 |
|       | Profils d'usure .....  | 143 |
|       | Mécanisme d'usure .....  | 144 |
| 4.2.2 | Test d'abrasion à trois corps - ASTM G65 .....                           | 149 |
|       | Résultats d'usure .....  | 150 |
|       | Profils d'usure .....  | 151 |
|       | Mécanisme d'usure .....  | 152 |
| 4.3   | Caractérisation dimensionnelle et géométrique .....                      | 154 |
| 4.3.1 | Etat de surface (rugosité).....  | 154 |
| 4.3.2 | Contrôle dimensionnel .....  | 155 |
| 4.3.3 | Limite de fabrication .....  | 157 |
| 4.3.4 | Réalisation des démonstrateurs .....                                     | 158 |
|       | Conclusion.....  | 159 |



Une fois l'optimisation des matériaux terminée, les propriétés mécaniques des carbures cimentés produits par procédé L-PBF sont évaluées. Différents plateaux avec des échantillons spécifiques ont été réalisés (Figure 99). Les propriétés mécaniques ont été déterminées grâce à des essais de dureté, de ténacité et de résistance au choc. Les propriétés des carbures cimentés produits par L-PBF seront comparées aux propriétés du matériau de référence EMT 815 (Analyse du matériau de référence : WC-Co fritté, EMT 815, page 122) produit par procédé conventionnel. Les différents pavés seront utilisés afin de déterminer les propriétés tribologiques dans une seconde partie.

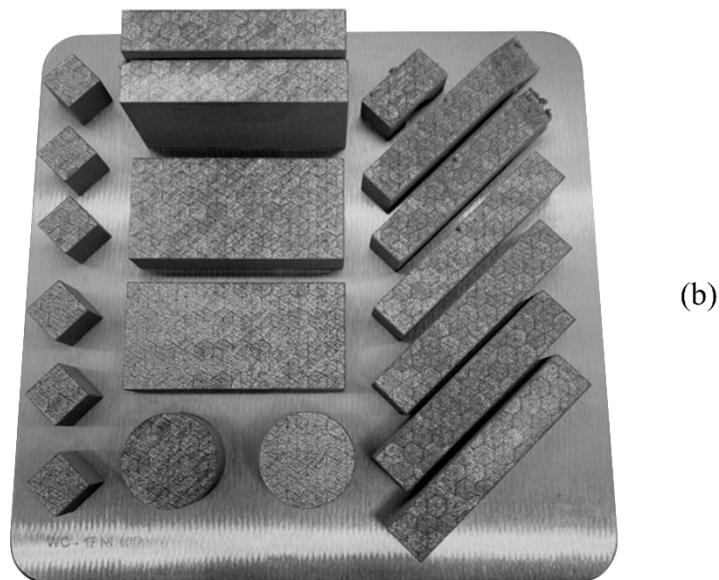
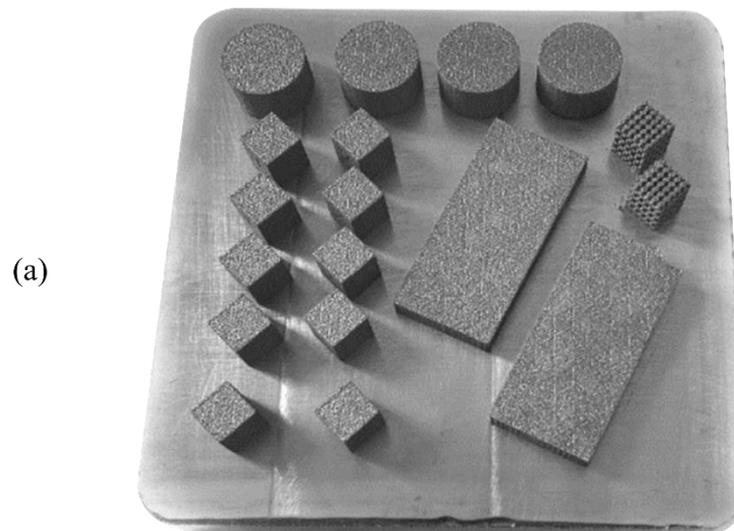


Figure 99 : Exemple de plateau de fabrication des éprouvettes pour les caractérisations des carbures cimentés (a) WC-Co et (b) WC-Ni

## 4.1 Caractérisation mécanique

### 4.1.1 Détermination de la densité volumique

La densité volumique des échantillons fabriqués et du matériau de référence est mesurée de deux manières différentes, dans le but de déterminer le moyen de mesure le plus précis. Les deux techniques non destructives testées pour la mesure de densité volumique [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] sont issues de la méthode d'Archimède et de pycnomètre à Helium.

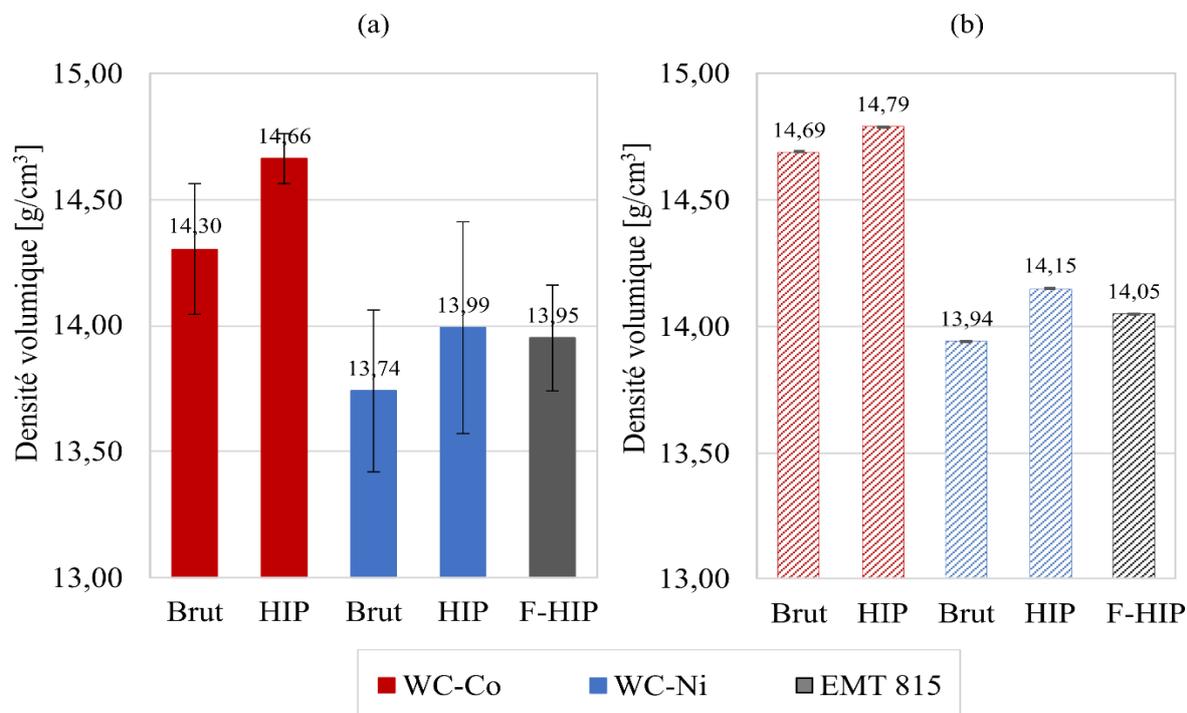


Figure 100 : Evolution de la densité volumique en fonction de deux différentes méthodes de mesure, (a) la méthode d'Archimède et (b) par pycnomètre à hélium

Les différences de résultats entre les deux méthodes obtenues sont clairement visibles sur la Figure 100. Les mesures réalisées par Pycnométrie (Figure 100b) montrent une meilleure répétabilité avec des écarts types très faibles. Cette méthode de mesure est plus précise. Les résultats montrent que le matériau de WC-Co traité par HIP présente une masse volumique maximale de  $14,79 \text{ g}/\text{cm}^3$  alors que la valeur minimum de  $13,94 \text{ g}/\text{cm}^3$  est atteinte pour le matériau de WC-Ni brut de fabrication. La différence de masse volumique des deux carbures cimentés est bien entendu essentiellement due à l'écart de concentration de liant. En ce qui concerne le matériau de référence, la densité est plus faible que le WC-Co HIP, mais la valeur est proche de celle du WC-Ni HIP.

### 4.1.2 Détermination de la dureté et de la ténacité des carbures cimentés

Etant donné la répartition non homogène des phases dans les échantillons, le choix a été fait de réaliser des macro-duretés plutôt que de la micro-dureté, afin d'avoir une valeur moyenne sur le matériau et non pas sur l'une des phases uniquement. Des indentations Vickers à 30kg sont réalisées sur les différents échantillons fabriqués par L-PBF, après traitement et sur le matériau de référence. La ténacité Palmqvist ( $W_G$ ) des carbures cimentés est définie par la norme ISO 28079. Elle est mesurée en utilisant la longueur des fissures émergeant de l'indentation [86]. Pour chaque échantillon, une moyenne de 5 indentations est réalisée. Les fissures formées sont observées et mesurées afin de déterminer la valeur  $W_G$ .

### Dureté Vickers (HV)

Les valeurs de dureté mesurées pour les échantillons issue de L-PBF sont assez similaires au matériau de référence. Une augmentation de la dureté est observée pour le matériau WC-Co passant de 1096 à 1152 HV<sub>30</sub> respectivement pour l'échantillon brut de fabrication et l'échantillon traité par HIP. Cette augmentation est probablement due à la diminution de la porosité du matériau et de l'amélioration de son intégrité. Cependant, un effet inverse est observé pour la valeur de dureté du WC-Ni, qui diminue après HIP. La dureté varie de 992 à 966 HV<sub>30</sub> respectivement pour l'échantillon brut de fabrication et l'échantillon traité par HIP. Une valeur de dureté plus faible est mesuré pour le carbure cémenté WC-Ni. Ce résultat s'explique par une dureté plus faible du nickel par rapport au cobalt. Le liant nickel étant plus présent dans le carbure cémenté (15wt. %) (en quantité plus élevé que le Co (10,3wt. %)), le carbure cémenté WC-Ni présente des duretés plus faibles que le carbure cémenté WC-Co comme le démontrent certains auteurs [102], [103]. La plage de valeur de dureté mesurée pour les échantillons L-PBF varie entre 960 et 1200 HV<sub>30</sub>. Ce qui est proche des valeurs obtenues pour les carbures cémentés fabriquées par procédé conventionnel [85]. Cependant, une large incertitude de mesure est observée spécialement pour les échantillons BF. Cela peut être expliqué par la répartition non homogène des grains de carbure dans la matière. Les différences de dureté peuvent potentiellement s'expliquer par plusieurs facteurs ; les phases présentes dans le matériau, le taux de liant métallique et la taille de grain des carbures. En effet, les phases ternaires et W<sub>2</sub>C présentent des duretés plus élevées que la phase WC [104]. Une plus forte présence de ces phases est observée dans les matériaux BF. Après traitement thermique, la phase W<sub>2</sub>C se dissout et n'est plus présente dans le matériau HIP. Pour le WC- Co, les phases ternaires sont toujours présentes, mais le matériau ne présente plus de défaut de porosité. Néanmoins, la présence de phase carbure montre un plus gros impact du traitement thermique sur le matériau WC-Ni. Les phases ternaires et W<sub>2</sub>C étant présentes dans l'échantillon WC-Ni BF, une dureté plus élevée est mesurée, contrairement à l'échantillon WC-Ni traité par HIP, où ces phases ont disparu et une plus faible dureté est mesurée. La Figure 101 montre la relation entre la dureté et la taille des grains de carbure des différents échantillons. De ce fait, aucune tendance n'est vraiment observée contrairement aux différents articles, qui révèlent que plus les grains de WC sont fins, plus la dureté est élevée [105]–[108]. Les résultats mesurés pour les échantillons produit par L-PBF montrent un grossissement de la taille de grain de WC pour les échantillons traités par HIP, mais cependant la dureté ne varie pas de façon significative. En revanche, l'échantillon de référence EMT815 obtenu par procédé conventionnel, présente une dureté plus élevée pour des tailles de grains de carbure fines (~2µm).

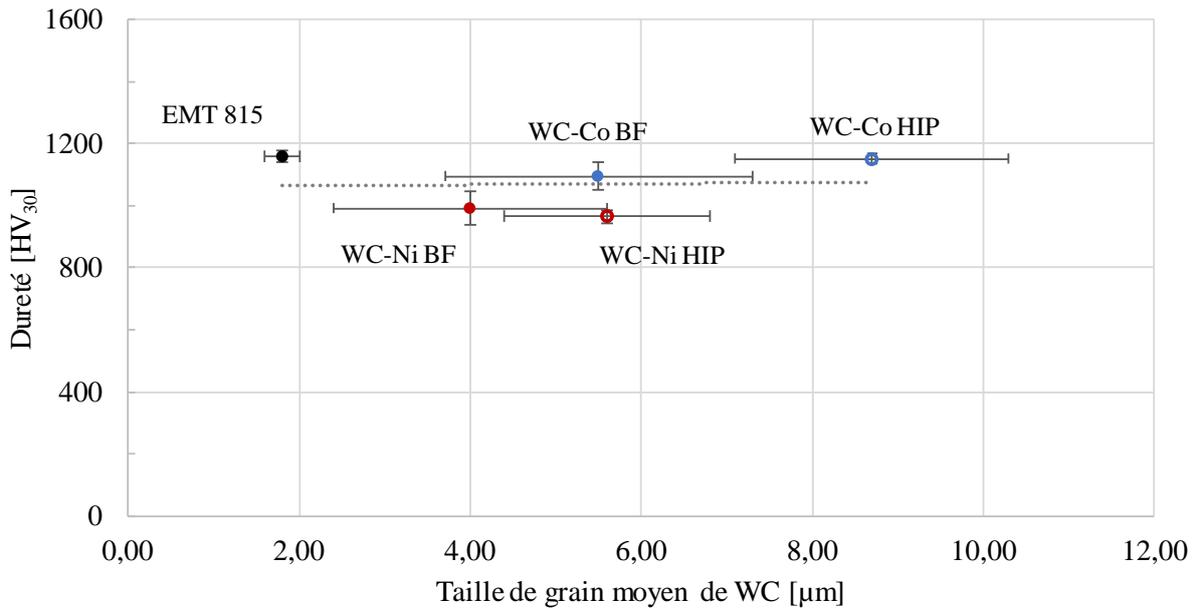


Figure 101 : Relation entre la dureté Vickers et la taille des grains de carbure pour les différents échantillons de carbure cimenté

Pour résumer, les carbures cémentés étudiés qui sont produits par procédé laser, présentent des valeurs de dureté similaires au carbure cimenté de référence produit par procédé conventionnel. Malgré les différentes valeurs de dureté des échantillons de carbures cémentés, les valeurs moyennes sont très similaires compte tenu de la plage d'erreur.

#### Ténacité Palmqvist ( $W_G$ )

La ténacité correspond à la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure (Ténacité Palmqvist, page 78). La Figure 102 montre des images au microscope des échantillons avant et après indentations Vickers.

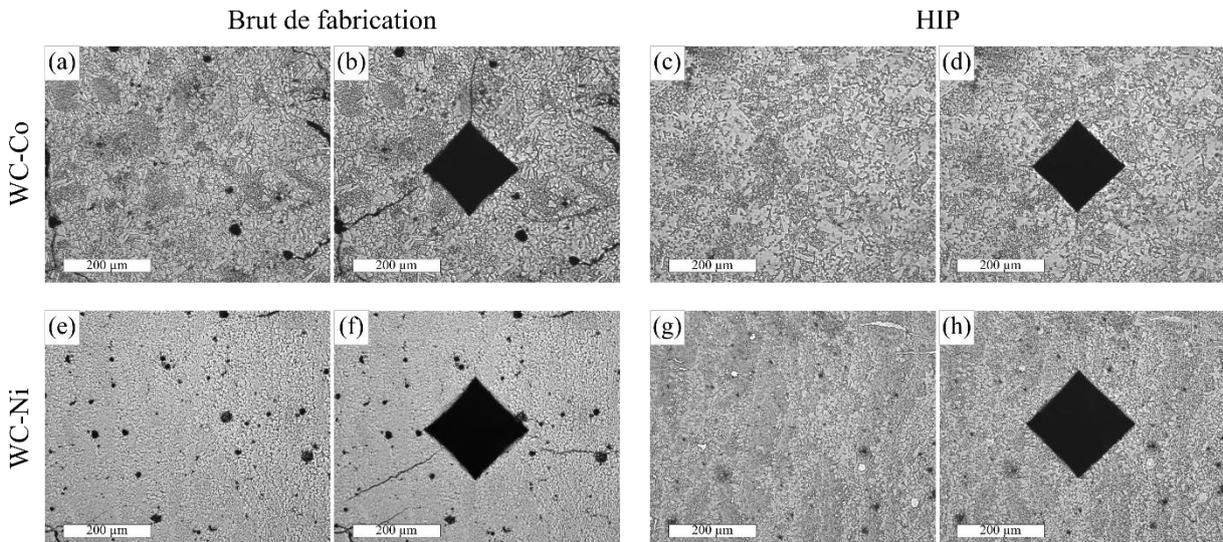
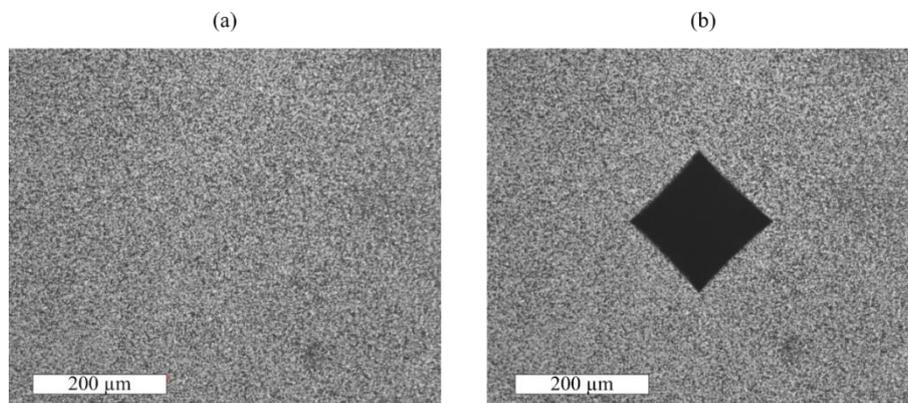


Figure 102 : Formation et propagation des fissures après indentation Vickers ( $\text{HV}_{30}$ ) sur les échantillons BF et HIP pour (a-b, c-d) le WC-Co et (e-f, g-h) le WC-Ni

Les matériaux bruts présents initialement des fissures et des porosités, qui s'accroissent après l'indentation Vickers (Figure 102 b-f). Les carbures cimentés bruts de fabrication sont sensibles à la fissuration contrairement aux échantillons traités par HIP. En effet, ces derniers ne présentent aucune fissure émergeant des coins de l'indentation (Figure 102 d-h).

L'image de l'indentation du matériau de référence EMT 815, à la Figure 103, montre qu'aucune fissure ne se propage plus après application de la charge de 30kg.



*Figure 103 : Indentation Vickers sur l'échantillon de référence EMT 815 pour une charge de 30kg, (a) avant et (b) après indentation*

Pour les échantillons HIP et le matériau de référence, il n'est pas possible de déterminer la ténacité Palmqvist du matériau, car aucune fissure n'est apparue après l'indentation. Des valeurs moyennes de  $534 \pm 33 \text{ N.mm}^{-1}$  et  $1289 \pm 54 \text{ N.mm}^{-1}$  sont obtenues pour le WC-17Co et WC-17Ni respectivement. Une teneur en liant plus élevée pour le WC-Ni rend le carbure cimenté plus résistant à la fissuration, contrairement au WC-Co, qui est plus sensible à la fissuration.

#### 4.1.3 Détermination de la résistance à la rupture des carbures cimentés

L'essai de résilience a pour but de caractériser la résistance au choc d'un matériau (Résistance au choc, page 79). On appelle résilience l'énergie de rupture ramenée ou non à la section sous entaille de l'éprouvette. Elle s'exprime en  $\text{J/cm}^2$  ou en J. L'appareil couramment utilisé pour les essais de résilience est le "mouton de Charpy". Les éprouvettes des essais de résilience sont normalisées, avec ou sans entaille d'amorçage de rupture, appelé V-Notch [109]. Des éprouvettes avec V-Notch sont fabriquées à plat sur le plateau de fabrication. Les entailles sont brutes de fabrications. Aucune étape d'usinage n'est réalisée, car les dimensions des entailles sont dans les tolérances indiqués. Cependant, les résultats sont à considérer avec précaution du fait de la rugosité élevée. La Figure 104 montre une éprouvette fabriquée par L-PBF avec une entaille V-Notch brute de fabrication.

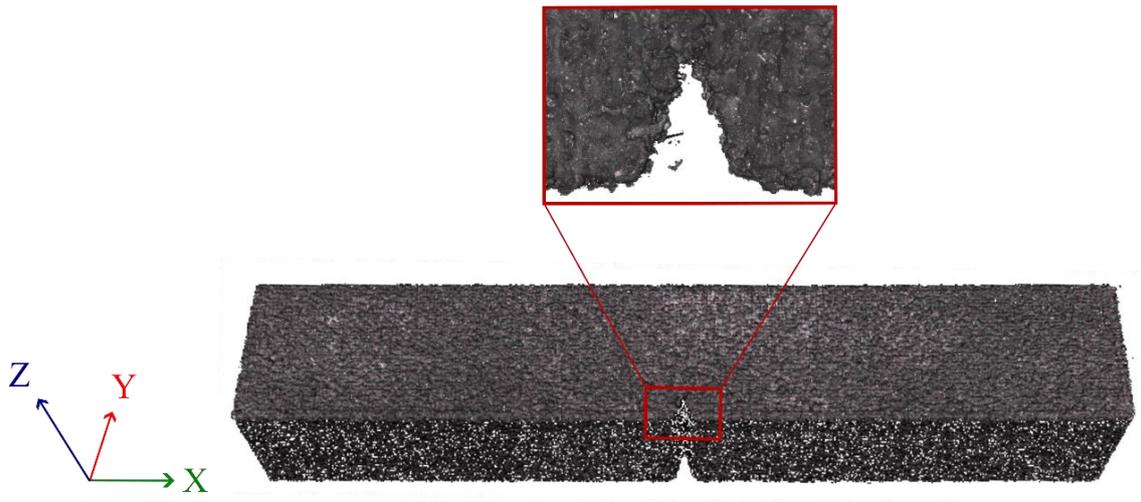


Figure 104 : Eprouvette de résistance au choc avec V-Notch

Le Tableau 14 résume les valeurs des différentes caractérisations mécaniques pour les échantillons bruts de fabrication et post traités HIP des différents carbures cémentés. Pour le test de résistance au choc par le mouton à pendule, l'énergie du matériau WC-Co BF présente une faible valeur de 0,96 J. Alors que les éprouvettes ayant subi un traitement HIP présentent une énergie d'impact légèrement supérieure de 1,13 J. Même constat pour le WC-Ni, l'énergie d'impact est de 0,98 J et 1,32J pour les échantillons BF et HIP respectivement. L'absence de fissure et de porosité dans les échantillons HIP est à l'origine de cette augmentation d'énergie d'impact. De plus, les phases ternaires complexes sont dites fragiles et sont nuisibles à la résistance des métaux durs.

Tableau 14 : Résumé des mesures de dureté et les valeurs issues des tests de résistance à l'impact

| Matériau | Etat         | HV <sub>30</sub> | Energie [J] |
|----------|--------------|------------------|-------------|
| WC-17Co  | BF           | 1096 ± 45        | 0,96 ± 0,1  |
|          | HIP          | 1152 ± 17        | 1,13 ± 0,08 |
| WC-17Ni  | BF           | 992 ± 54         | 0,98 ± 0,05 |
|          | HIP          | 966 ± 21         | 1,32 ± 0,1  |
| EMT 815  | Frittage-HIP | 1160 ± 20        | 1,18 ± 0,2  |

Afin d'analyser les faciès des différents carbures cémentés, quatre éprouvettes sont testées par matériau. La norme ASTM- E23 propose des indications de détermination des faciès de rupture. La Figure 105 présente un faciès de rupture ductile, avec les différentes zones bien distinctes, ainsi que les différents faciès qui peuvent être analysés [109].

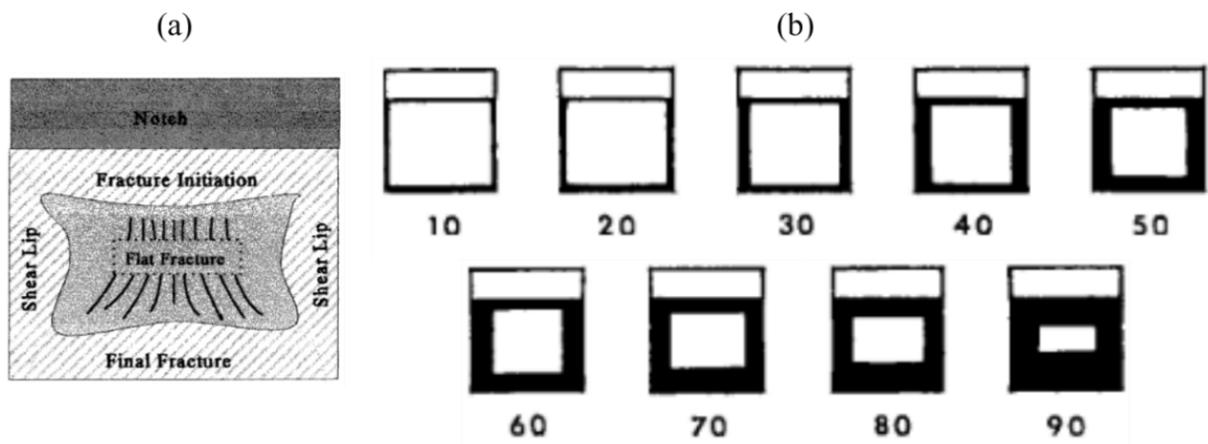


Figure 105 : (a) Les régions d'un faciès de rupture ductile par cisaillement sur la surface de rupture comprennent la région d'initiation de la rupture, les deux lèvres de cisaillement et la région de rupture finale et (b) guide de détermination de l'apparence des faciès de rupture [109]

Les carbures cémentés sont considérés comme des matériaux fragiles, donc ne présentent pas les différentes zones indiquées sur la Figure 105a après rupture, contrairement aux matériaux ductiles. Les faciès de rupture des différents carbures cémentés, que ce soit bruts de fabrication ou traités par HIP, présentent des faciès de rupture fragile, comme le schéma 10 de la Figure 105b.

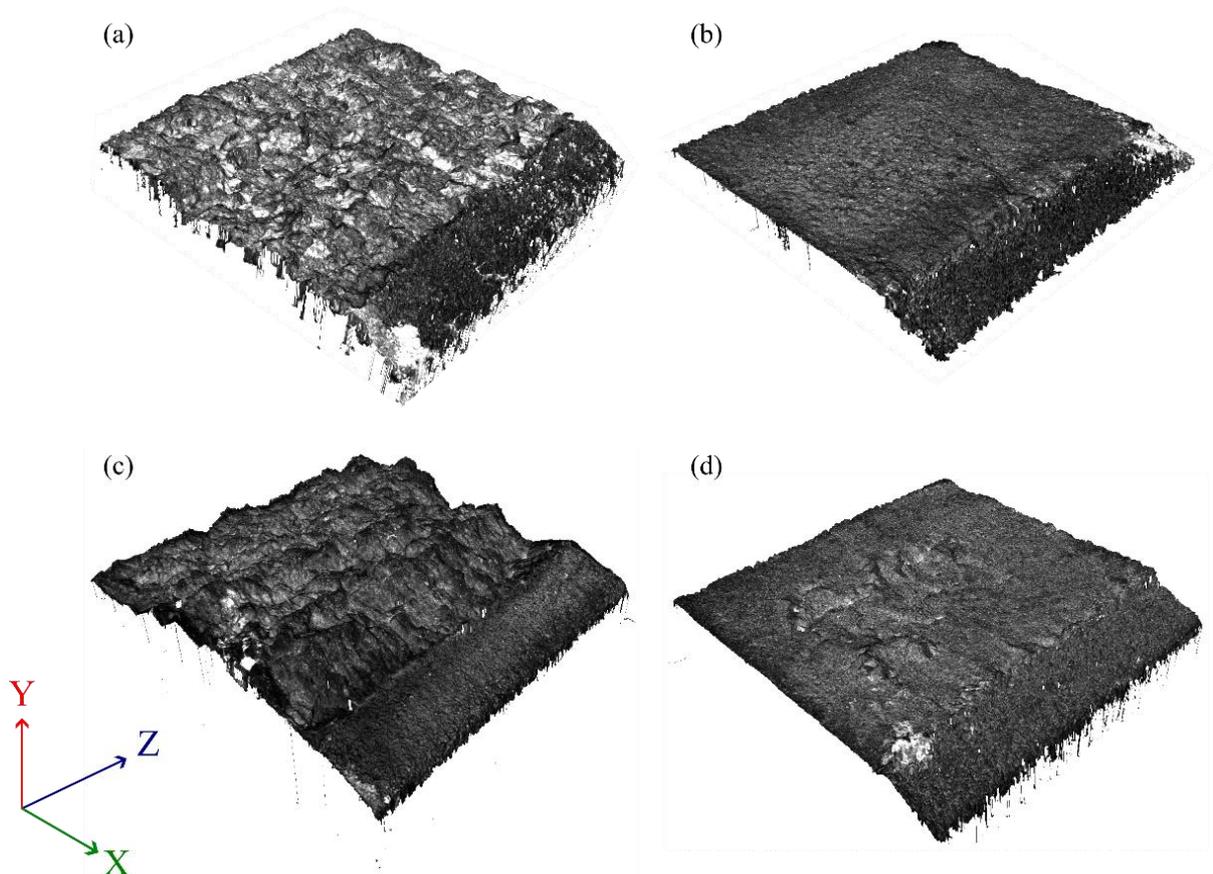


Figure 106 : Imagerie 3D des faciès de rupture des différents matériaux après test de rupture au choc (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF et (d) WC-Ni HIP

Des fractographies 3D des différents faciès de rupture des matériaux fabriqués sont présentées à la Figure 106. Une différence de faciès peut être observée entre les matériaux bruts de fabrication et ceux traités par HIP. Des faciès de rupture fragile intergranulaire à grosse échelle sont observés pour les échantillons BF. Tant dis qu'un faciès intergranulaire plus fin est observé pour les échantillons HIP. Cette observation peut être expliquée par plusieurs hypothèses issues des différentes analyses de cette étude. Le taux de porosité et de fissure, étant plus élevé sur les matériaux BF, semble être la cause principale de cette différence de faciès. Ces défauts dans le matériau provoquent une rupture plus fragile, ce qui se traduit par un faciès présentant un relief important. En effet les porosités vont localement agir comme des points de concentration des contraintes, et le chemin de fissuration tendra naturellement à passer par ces dernières, devenant alors plus tortueux. Cela entraîne donc logiquement un faciès plus rugueux. En ce qui concerne les échantillons traités par HIP, ce traitement permet d'éliminer les porosités et les fissures. L'absence de défauts rend donc la surface des faciès de rupture plus lisse. En effet dans ce cas le chemin de fissuration ne passe pas favorablement par des points faibles, et prend le chemin le plus court, entraînant un faciès relativement plan. De plus, on constate une différence significative de faciès entre les deux échantillons HIP. Pour l'échantillon WC-Ni HIP, un début de faciès de rupture ductile semble être distingué. En effet, la fractographie 3D est semblable aux schémas 50 ou 60 de la Figure 105b, avec les quatre zones autour de la région plate de cisaillement. La Figure 107 et la Figure 108 présentent des fractographies MEB des faciès de rupture des échantillons BF et HIP respectivement après le test de résistance au choc.

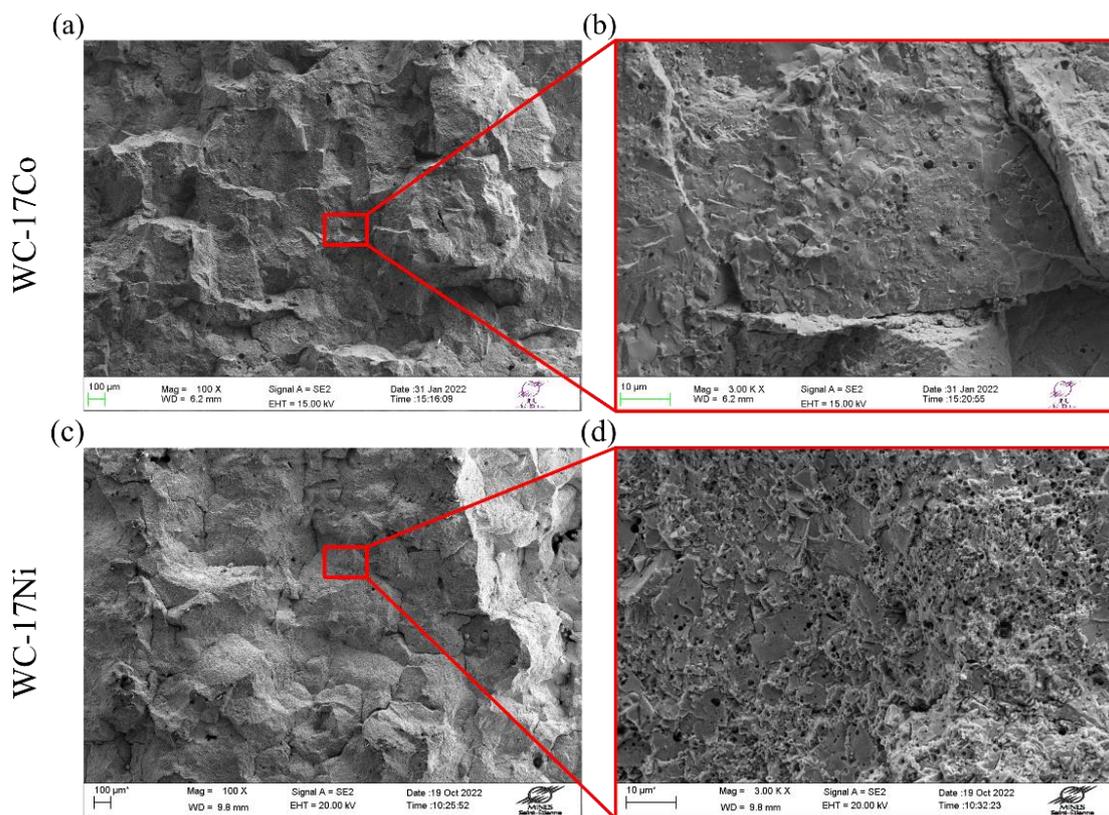


Figure 107 : Analyse des faciès de rupture pour les différents carbures cémentés brut de fabrication par imagerie MEB à différent grossissement ( $\times 100$  et  $\times 3000$ )

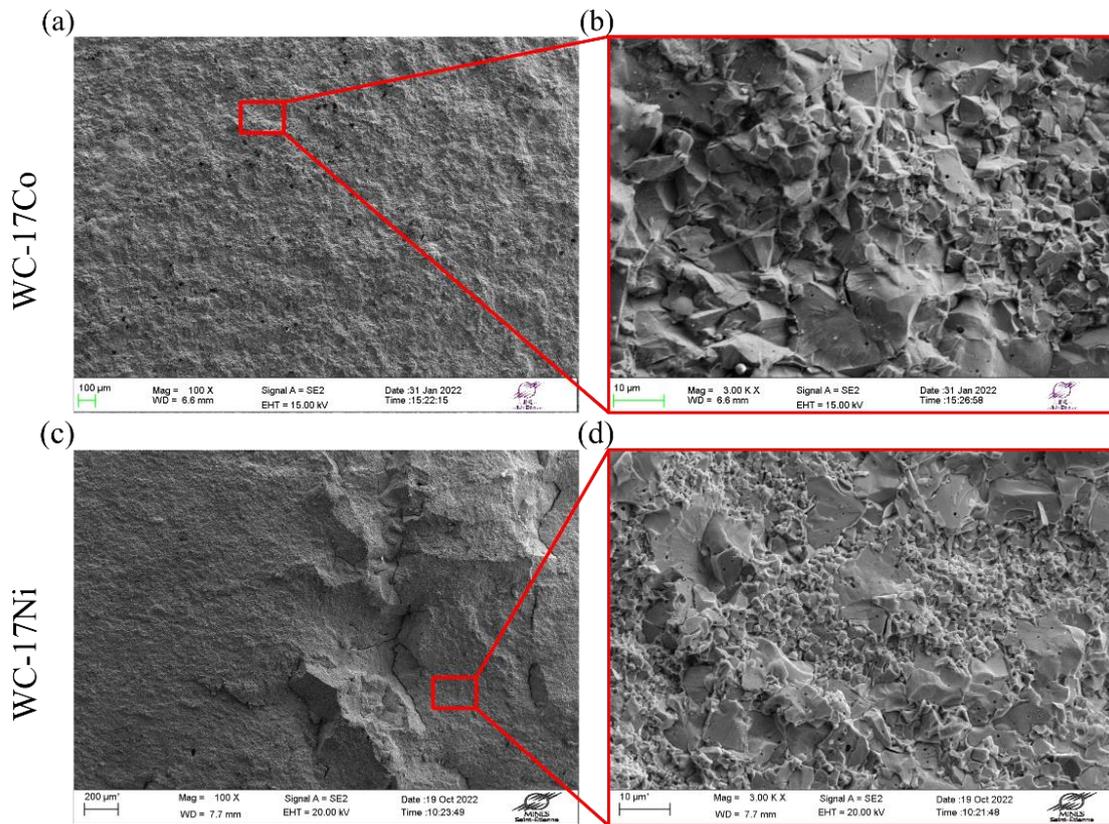


Figure 108 : Analyse des faciès de rupture pour les différents carbures cémentés après HIP par imagerie MEB à différent grossissement ( $\times 100$  et  $\times 3000$ )

Les échantillons bruts de fabrication et traités par HIP ont montré des résultats similaires en termes de faciès de rupture. Les échantillons HIP présentent aussi des fractures intergranulaires, mais avec des grains de carbures de plus grosse taille. La taille des grains et les porosités influencent l'énergie d'impact de rupture des échantillons fabriqués par procédé L-PBF. Il est montré que les carbures cémentés produits par L-PBF ont une faible capacité d'absorption de l'énergie et présentent des ruptures fragiles malgré le traitement HIP. Le faciès de rupture du matériau de référence est présenté à la Figure 109 suite au test du mouton de Charpy, ce dernier est également relativement plan et atteste du caractère fragile du matériau.

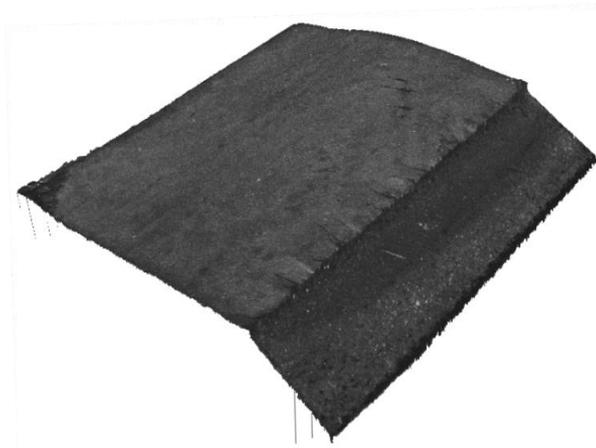
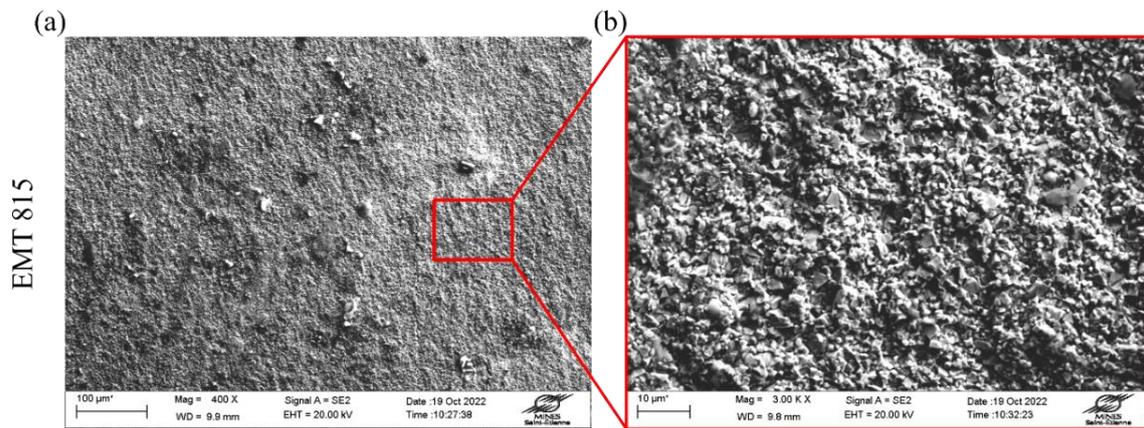


Figure 109 : Imagerie 3D du faciès de rupture de l'échantillon de référence EMT 815

L'imagerie MEB du faciès de rupture de l'échantillon EMT 815 (Figure 110), montre une surface lisse, avec des grains de petite tailles homogène.



*Figure 110 : Analyse MEB de faciès de rupture de l'échantillon de référence EMT 815 à différent grossissement (a)  $\times 400$  et (b)  $\times 3000$*

Une valeur d'énergie d'impact moyenne de 1,18 J est mesurée avec un faciès de rupture du type intergranulaire pour le carbure cimenté de référence. Cette observation peut aussi être expliquée par l'absence de porosités et de fissures, ainsi que par une répartition homogène des grains de carbures. Les faciès de rupture et les énergies d'impact des échantillons produits par L-PBF, puis traités par HIP sont identiques à celui du matériau de référence, présentant une surface lisse. Il est mesuré pour l'éprouvette WC-Ni HIP, une valeur plus élevée (1.32 J) que le matériau de référence (1.18 J), mais toutefois du même ordre de grandeur compte tenu de la plage d'erreur.

## 4.2 Caractérisation tribologique

Les propriétés exceptionnelles des carbures cimentés ont conduit à diverses applications dans des domaines variés. Les applications des carbures cimentés à base de WC comprennent les outils de coupe, les outils de forage de terre et de roche, les outils et matrices de formage et d'étirage de la tôle, les composants d'usure (foret, buses, etc.) [110], [111]. Les carbures cimentés sont utilisés dans tous les types d'application d'usure, comme l'usure par glissement, l'usure par abrasion et l'usure par érosion. La caractérisation tribologie est donc un point important pour les carbures cimentés. Pour ce faire, cette partie traitera donc l'analyse tribologique des différents carbures cimentés produits par procédé de fusion laser sur lit de poudre. Ils seront ensuite comparés à l'échantillon de référence réalisé par procédé de procédé conventionnel. Deux principaux tests tribologiques sont réalisés : un test de glissement suivant la norme ASTM G77 [47], nommé test « block on ring » dans la suite du chapitre et un test d'abrasion à particules suivant la norme ASTM G65 [47].

### 4.2.1 Test « block-on-ring » - ASTM G77

Le test « block on ring » est réalisé afin de pouvoir comparer l'usure des différents carbures cimentés et l'influence de leurs traitements thermiques face à un matériau dur. Les blocs utilisés pour le test sont réalisés par L-PBF. La rectification des échantillons permet d'avoir les dimensions souhaitées et permet aussi de supprimer les défauts de surface (rugosité). Les échantillons fabriqués par L-PBF sont rectifiés pour obtenir une rugosité (Ra) de  $\sim 0,2 \mu\text{m}$  (Figure 111-a). Pour le matériau de référence EMT815, la préparation de l'échantillon a été faite par découpe fil électroérosion. La rugosité obtenue par ce procédé est de l'ordre de  $0,2 \mu\text{m}$ . L'échantillon n'a donc pas été repris en rectification.

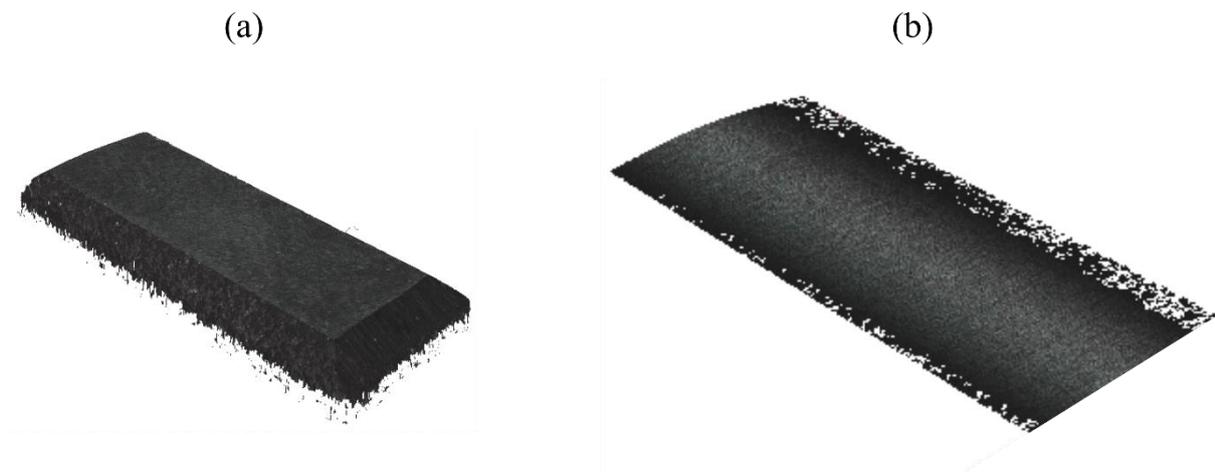


Figure 111 : Etat de surface (a) des échantillons de carbure cimenté et (b) du barreau pour le test "block on ring"

Le barreau antagoniste choisi est un acier dur (composition chimique présentée en Annexe C, Tableau 25), destiné pour des applications industrielles ; comme les pièces mécaniques d'usure, les colonnes de guidage, les arbres, essieux, fusées... Le barreau antagoniste est lui aussi rectifié afin d'avoir un bon état de surface, soit un Ra de 0.2 $\mu$ m. Des imageries MEB et des analyses EDX sont réalisées afin de connaître les microstructures du matériau. De plus, la dureté moyenne du barreau est mesurée par dureté Vickers HV30 (Annexe C, Figure 139). Les résultats donnent une dureté moyenne de 428  $\pm$  5 HV<sub>30</sub>. Ce qui représente une valeur 2,4 fois plus faible que la valeur de dureté moyenne des carbures cémentés fabriqués par L-PBF.

#### Coefficient de frottement

Le rapport entre la force de frottement F et la charge normale F est appelé coefficient de frottement (CoF) et est généralement désigné par le symbole  $\mu$ . L'ampleur de la force de frottement est normalement décrite par la valeur du coefficient de frottement qui peut varier de 0,001 à plus de 10. Le coefficient de frottement se situe normalement dans la plage de 0,1 à 1 pour les matériaux les plus courants glissants dans l'air. Le coefficient de frottement dépend des matériaux utilisés et est défini pour un couple de matériaux. Dans notre cas, le coefficient de frottement du couple carbure cémenté/acier dur est étudié.

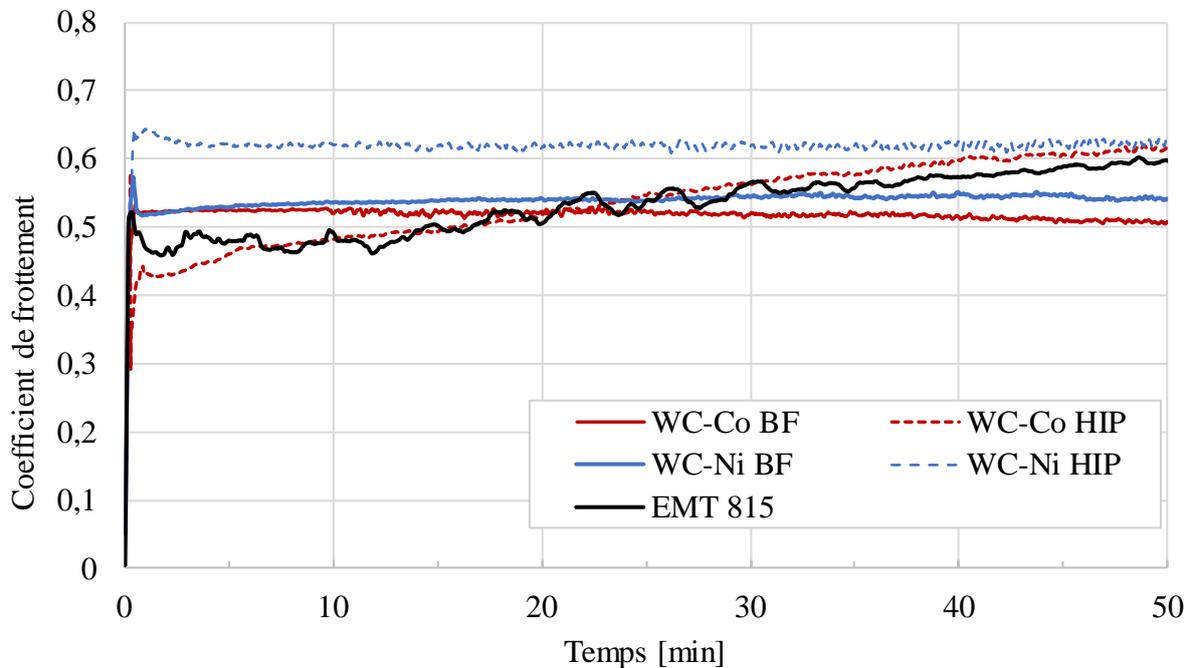


Figure 112 : Coefficient de frottement en fonction du temps pour les différents couples carbures cémentés/16NC6 pour une charge de 50N et une distance de 4000 m

Le coefficient de frottement est enregistré en continu pendant l'essai de glissement et les résultats mesurés pour chaque échantillon sont indiqués à la Figure 112. Le coefficient de frottement a augmenté brusquement pendant les deux premières minutes de glissement, puis a progressivement augmenté jusqu'à une valeur "stable" pour tous les échantillons aux alentours de 5min. Il est observé que pour les matériaux traités par HIP, la courbe de coefficient de frottement est plus élevée que pour les matériaux bruts de fabrication. Le CoF de l'échantillon de référence EMT 815, suit la même tendance que le WC- Co HIP. Dans une observation générale, les carbures cémentés produits par L-PBF ou par procédé conventionnel présentent des valeurs de CoF similaires. Des mesures moyennes des CoF sont mesurées et données dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Coefficient de frottement moyen pour les différents carbures cémentés

| Echantillon | WC-Co BF | WC-Co HIP | WC-Ni BF | WC-Ni HIP | EMT 815 |
|-------------|----------|-----------|----------|-----------|---------|
| CoF moyen   | 0,51     | 0,61      | 0,54     | 0,62      | 0,60    |

Le CoF de l'échantillon EMT815 se stabilise après 30min. La plage entre 30 et 50min est utilisée afin de déterminer la valeur de coefficient de frottement moyen pour l'EMT 815 et une valeur de 0,60 est obtenue. Les échantillons HIP montrent un coefficient de frottement similaire à l'échantillon de référence. Les échantillons WC-Co et WC-Ni brut de fabrication montrent un coefficient de frottement similaire de 0,51 et 0,54 respectivement. Une augmentation de 18% et de 13% est mesurée pour les échantillons WC-Co et WC-Ni traités par HIP, pour des valeurs moyennes de 0,61 et 0,62. Les échantillons traités montrent une valeur de CoF plus élevée que les échantillons BF. Ces résultats pourraient s'expliquer par une meilleure intégrité des échantillons traités, ne présentant ni de fissures, ni de porosité. Un coefficient de frottement compris entre 0,3 et 0,5 a été rapporté pour les carbures cémentés et l'effet de la microstructure sur le coefficient de frottement n'est pas encore clair [112].

#### Résultats d'usure

Différents cycles de 1000, 2000 et 4000 m sont réalisés sur les différents échantillons. Entre chaque cycle, les pertes de masse et le profil d'usure des échantillons sont mesurés. Le taux d'usure représente une donnée tribologique principale de prescription relative à la résistance d'usure d'un matériau. Le taux d'usure spécifique ( $k$ ) est calculé à l'aide de Eq. 14 :

$$k = \frac{\Delta V}{F \times L}$$

Eq. 14

où  $\Delta V$  est la perte de volume due à l'usure ( $\text{mm}^3$ ),  $F$  est la charge appliquée (N),  $L$  est la distance de glissement (mm) et  $k$  est le taux d'usure spécifique ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ). Les différents résultats des taux d'usure des carbures cémentés obtenus par L-PBF sont mis en évidence, puis comparés à l'échantillon fritté.

La Figure 113 permet de mettre en évidence les relations existantes entre la dureté Vickers et le taux d'usure  $k$  des échantillons fabriqués par L-PBF, comparés au matériau de référence. Ces résultats permettent de faire plusieurs constatations, notamment pour les matériaux fabriqués par le procédé L-PBF. Une augmentation de la dureté de l'échantillon conduit à une diminution du taux d'usure. Par exemple, pour l'échantillon WC-Co HIP, présentant la dureté la plus élevée des carbures cémentés produits par L-PBF ( $1152 \text{ HV}_{30}$ ), un faible taux d'usure de  $0,24 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  est mesuré. A l'opposé, pour l'échantillon WC-Ni HIP, présentant quant à lui la dureté la plus faible ( $966 \text{ HV}_{30}$ ), un taux d'usure élevé de  $0,53 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  est mesuré.

Cependant, pour l'échantillon de référence EMT 815, cette constatation n'est pas valable. En effet, une dureté élevée de cet échantillon montre un taux d'usure de  $0,32 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Cette valeur d'usure est comprise entre celle des deux carbures cémentés produits par L-PBF.

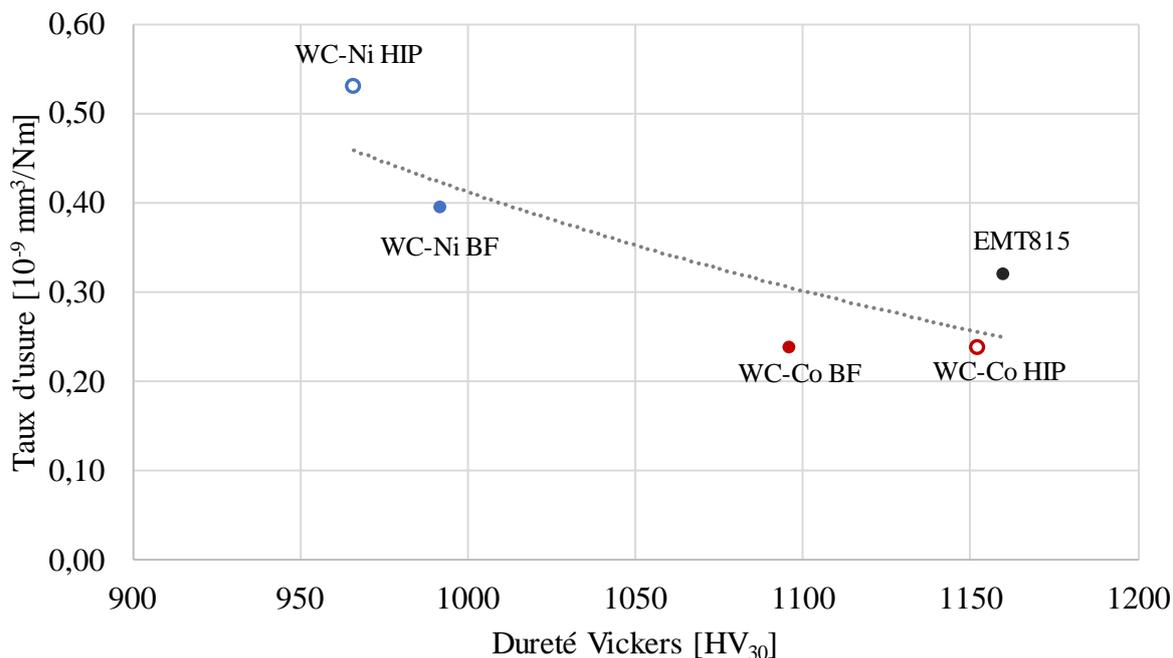


Figure 113 : Résultats du taux d'usure en fonction de la dureté Vickers pour les différents carbures cémentés

Selon différents articles [50], [113]–[115], l'usure des carbures cémentés est principalement influencée par la dureté, la taille des grains de WC mais aussi par la teneur en liant métallique. En ce qui concerne la relation entre la taille de grain des carbures cémentés et le taux d'usure, aucune tendance n'est observée, et la variation n'est donc pas présentée ici. D'après les mesures de composition chimique sur les matériaux massifs, il est observé que les échantillons WC-Co avec une teneur en liant de l'ordre de 10wt.% un taux d'usure plus faible que les échantillons WC-Ni qui contiennent 15wt.% de liant soit présent. Le taux d'usure plus élevé pour WC-Ni peut donc à la fois être attribué à une fraction de liante plus élevée, et également à la nature même du liant. En effet, il est montré par plusieurs auteurs, que le liant nickel dans les carbures cémentés présente une résistance à l'usure plus faible que le liant cobalt [102], [103]. La comparaison entre les carbures cémentés produits par L-PBF et par procédé conventionnel, démontre que le moyen de mise en forme impacte non seulement la dureté finale des matériaux, mais aussi leur usure [116]–[120].

### Profils d'usure

Après les essais complets de glissement sur une distance de 4 000m, l'observation des pistes usées sur les blocs est réalisée. La Figure 114 présente le profil d'usure des différents carbures cémentés fabriqués par L-PBF. Les premières observations permettent de déduire que le WC-Ni a plus tendance à s'user que les échantillons WC-Co. Des profondeurs d'usure de l'ordre de  $-15\mu\text{m}$  sont mesurées pour les éprouvettes WC-Co, contre des profondeurs d'usure allant jusqu'à  $-35\mu\text{m}$  pour les éprouvettes WC-Ni. Aucune différence notable n'est observée entre les matériaux bruts de fabrication et ceux ayant subi un traitement HIP. Une profondeur d'usure de  $-30\mu\text{m}$  est mesurée pour l'échantillon de référence. A noter que la trace d'usure sur le bloc EMT 815 est plus stable, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas de strie contrairement aux échantillons fabriqués par L-PBF. L'homogénéité observée de la trace d'usure est probablement due à la répartition et la distribution irrégulière des grains de carbures dans les matériaux fabriqués par le procédé L-PBF.

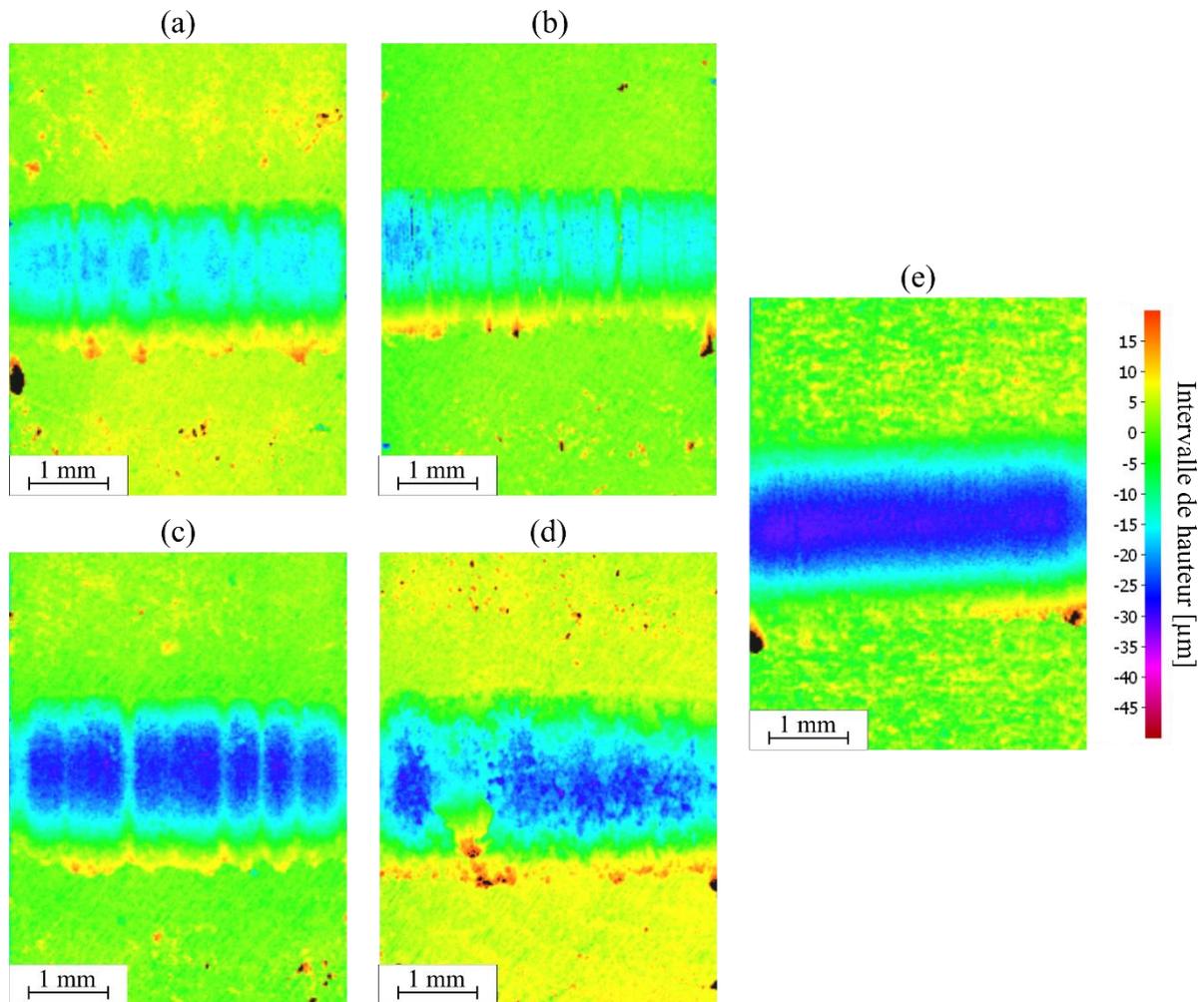


Figure 114 : Comparaison des empreintes d'usure des différents carbures cémentés (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815, après le test de glissement de 4 000 m

La Figure 115 présente l'évolution de la profondeur de l'empreinte d'usure pour chaque échantillon.

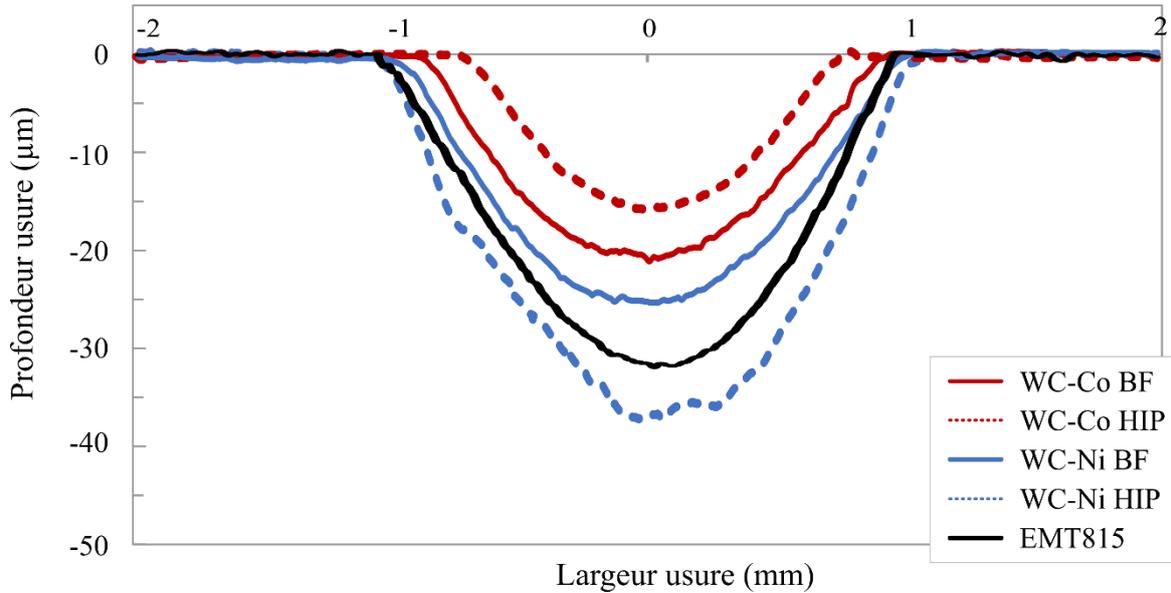


Figure 115 : Evolution du profil de l'empreinte d'usure des échantillons de carbure cémenté sur le barreau 16NC6 pour une charge de 50N et une distance de 4 000m

Les profondeurs d'usures mesurées à l'aide du microscope confocale à un grossissement x20 permettent de confirmer les mesures de taux d'usure. Pour le WC-Co, l'échantillon brut de fabrication présente une profondeur d'usure de -20 µm, contre une profondeur plus faible de -15µm pour l'échantillon traité par HIP. En ce qui concerne le WC-Ni, l'inverse est observé. C'est-à-dire, l'échantillon traité par HIP présente une profondeur d'usure plus importante de -35µm contre -26µm pour l'échantillon brut de fabrication. Il est possible de comparer les échantillons en fonction de leur concentration en liant. En effet, les échantillons avec la teneur en liant plus faible (WC-Co avec 10,3wt. % de liant)) montre une profondeur d'usure moins importante que les échantillons avec la teneur en liant plus importante (WC-Ni avec 15wt. % de liant) Ces résultats sont cohérents avec les études réalisées sur l'usure des carbures cémentés par procédé conventionnel, montrant que plus la teneur en liant métallique est élevée, plus l'usure du matériau est importante [53].

#### Mécanisme d'usure

La Figure 116 est une analyse MEB des traces d'usures sur les échantillons après le cycle de 4 000 m. Des traces de débris issues du frottement barreau/bloc sont retrouvées sur les blocs. Les débris sont regroupés du côté du sens de rotation du barreau sur le bloc. Les traces noires principalement localisées à gauche de l'empreinte d'usure correspondent aux traces de débris du 16NC6 issues du frottement. Le transfert de matière se fait du matériau le moins dur (420HV<sub>30</sub>), du barreau, vers le matériau le plus dur (~1000HV<sub>30</sub>), pour les blocs produits par procédé L-PBF. Pour les différents blocs de carbures cémentés, une plus forte présence de débris de fer et de débris de la couche d'oxydation est observée.

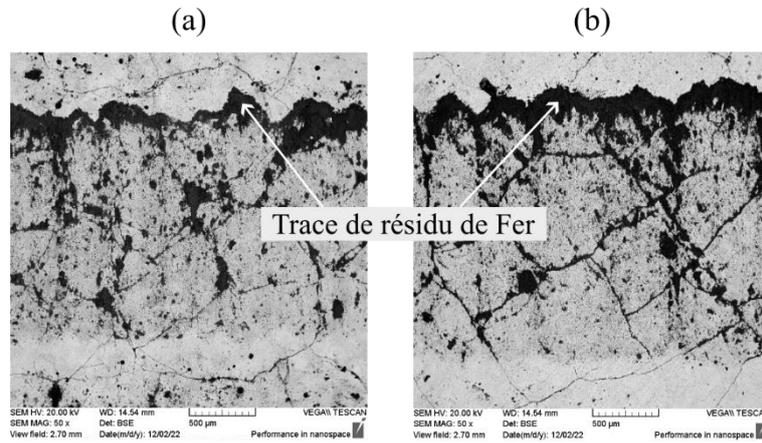


Figure 116 : Images MEB des empreintes d'usure des échantillons (a) WC-Co BF et (b) WC-Ni BF avec les traces de transfert de matière du barreau 16NC6

L'observation du barreau, après le test de glissement, permet de constater qu'un phénomène d'oxydation s'est produit dû à la couleur des traces d'usure. Des imageries MEB sont réalisées sur les échantillons afin de voir si le phénomène d'oxydation est aussi présent sur les blocs.

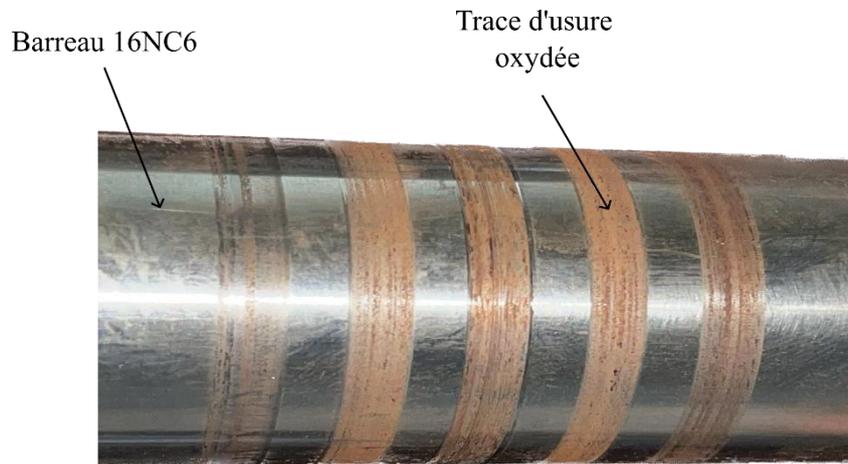
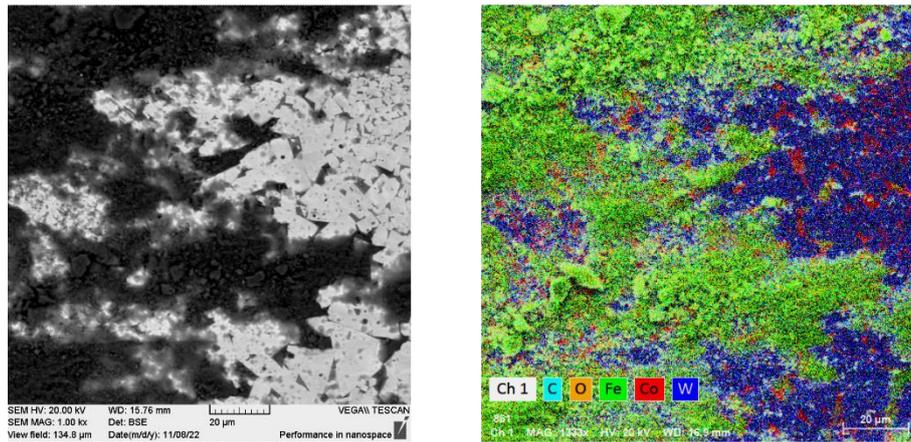


Figure 117 : Barreau 16NC6 avec les différentes traces d'usures

La Figure 118 présente les analyses MED/EDX des traces de débris relevées sur les blocs d'usés. La partie noire présente une forte présence de fer et d'oxyde. La présence du fer provient de l'usure du barreau 16NC6, tandis que la présence de couche d'oxyde est due à l'usure oxydative, c'est un type d'usure qui se produit à la surface du matériau dans des conditions non lubrifiées. Elle se caractérise par une surface lisse et des débris d'usure sous forme d'oxydes. La formation de l'usure oxydative a lieu lorsque la surface de l'interface de glissement produit des débris d'usure. Ainsi, lors du glissement, en raison d'une augmentation de la température, ces débris forment leurs oxydes métalliques respectifs [121], [122].

Avant dissolution



Après dissolution

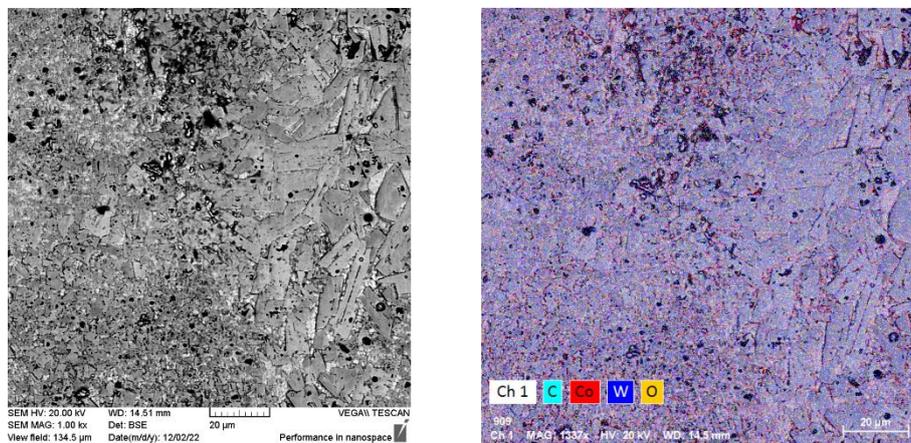


Figure 118 : (a) Cartographies MEB/EDX des débris d'usure sur l'échantillons WC-Co BF et (b) cartographie MEB/EDX après dissolution du fer

Afin d'évaluer l'usure propre des échantillons sans influences débris, une procédure de dissolution spécifique a été appliquée pour nettoyer la surface des blocs. Le dispositif expérimental est présenté en Annexe C, Figure 140.

La Figure 119 montre les surfaces des échantillons avant le test de glissement. Il est possible de voir sur les échantillons de carbure cimenté bruts de fabrication, des traces de micro fissures et des porosités (Figure 119 a-c). Après traitement HIP, ces micro fissures disparaissent complètement pour les deux carbures cimentés. Cependant, la surface de l'échantillon WC-Ni après HIP (Figure 119 d), présente des fissures importantes. Ces fissures sont observées sur tous les échantillons WC-Ni à la sortie de four HIP allant jusqu'à une profondeur de 0.2mm par rapport à la surface. Ce phénomène de délamination superficielle pourrait s'expliquer par la température non adaptée du traitement HIP pour le matériau WC-Ni. La température de fusion du Ni (1455°C) étant plus faible que la température de fusion du Co (1495°C). Les conditions du four HIP (1450°C – 40bar) ont été identiques pour les deux carbures cimentés produits par L-PBF, il n'est donc pas à exclure qu'une phase liquide se soit formée pour WC-Ni lors du traitement HIP, ce qui pourrait possiblement entraîner des fissurations par liquation. En ce qui concerne l'échantillon de référence EMT815 (Figure 119 e), la surface est exempte de fissure.

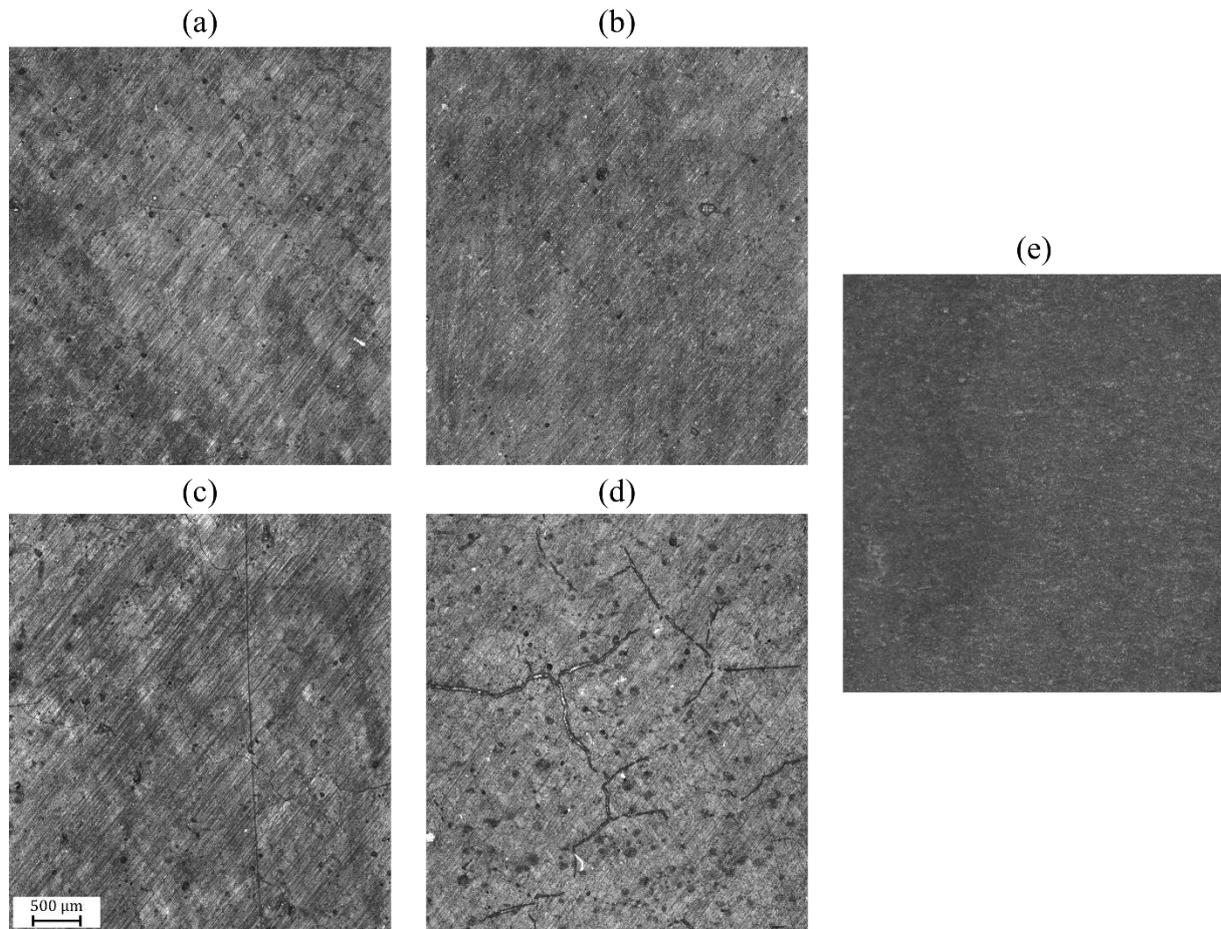


Figure 119 : Surfaces des échantillons (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815 avant test de glissement

La Figure 120 montre les images MEB des surfaces usées après dissolution de la surface oxydée des échantillons. Les images confirment l'élimination des débris du 16NC6 et permettent de mieux analyser les surfaces usées.

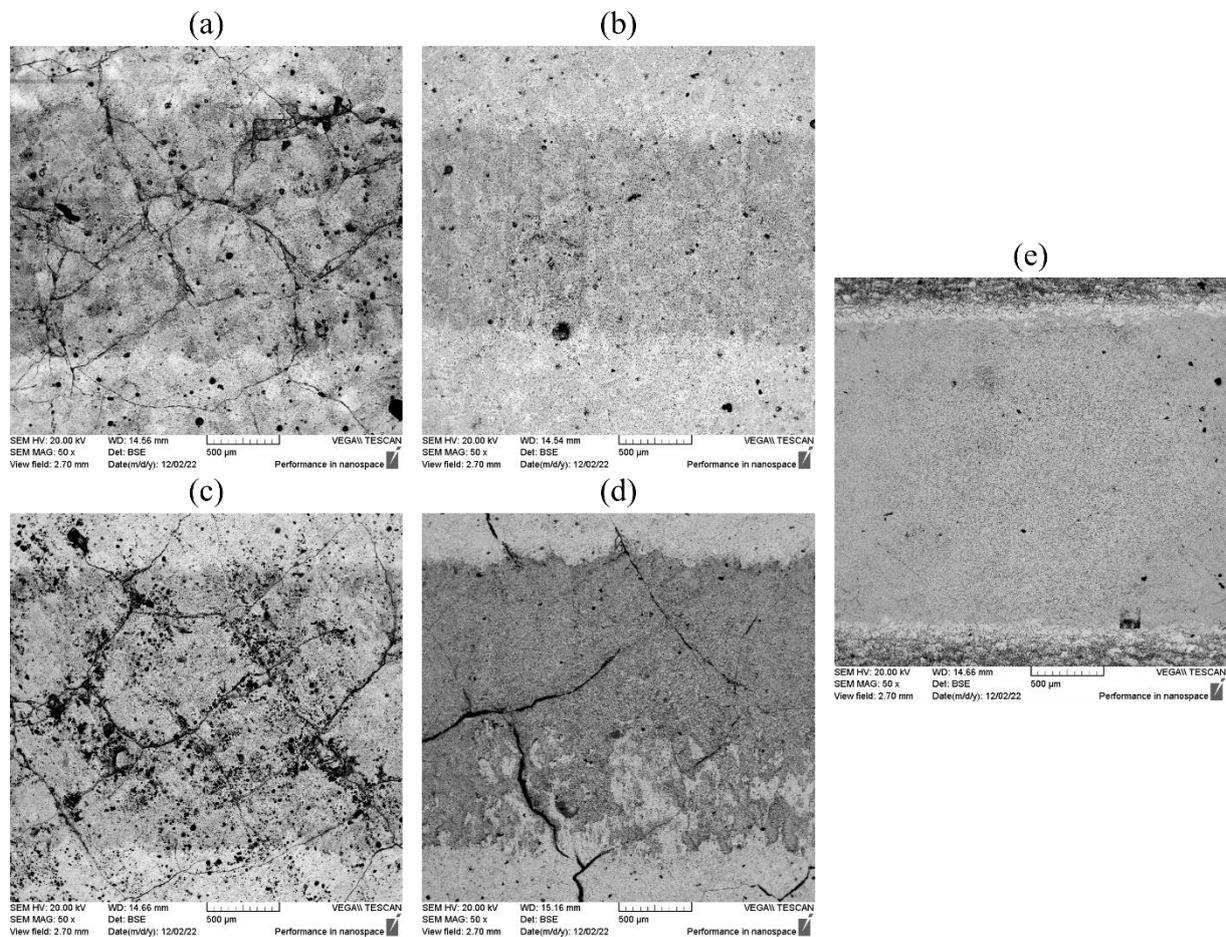


Figure 120 : Images MEB des empreintes d'usure des échantillons (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT815 après dissolution du fer

Les échantillons de carbure cémenté bruts de fabrication montrent un phénomène d'accentuation de formation de fissures suite au test de glissement. Les images mettent en évidence que des fissures sont présentes principalement dans les empreintes d'usure et sont dues aux contraintes de frottement. Pour l'échantillon WC-Co HIP, il est observé que l'empreinte d'usure est moins large que les autres échantillons et qu'aucune présence de fissures n'est constatée. En revanche, pour l'échantillon WC-Ni HIP, des fissures sont présentes, mais celles-ci proviennent des fissures de surfaces dues au traitement HIP des échantillons et ne se sont vraisemblablement pas formées suite au test d'usure par glissement.

#### 4.2.2 Test d'abrasion à trois corps - ASTM G65

Technogenia réalise le test d'abrasion G65 afin d'évaluer et de comparer des matériaux en fonction de leur résistance à l'usure par frottement abrasif. Ce test, contrairement au test précédent, soumet l'échantillon à de forte contrainte et fait intervenir un troisième corps. Ce test permet d'assurer reproductibilité, répétabilité et comparabilité des essais. Pour ce faire, des pavés de dimension 55 x 25 x 8 mm sont imprimés afin de réaliser un test d'usure G65 (Figure 121). Les tests de frottement sont réalisés sur le plan XZ, suivant le sens de construction. Dans ce cas, les échantillons ont été préparés par une simple étape de polissage mécanique avec du papier abrasif de 240 $\mu\text{m}$ , afin d'éliminer les particules résultantes dû à l'état de surface brut de fabrication et la rugosité est alors de 0,2 $\mu\text{m}$ .

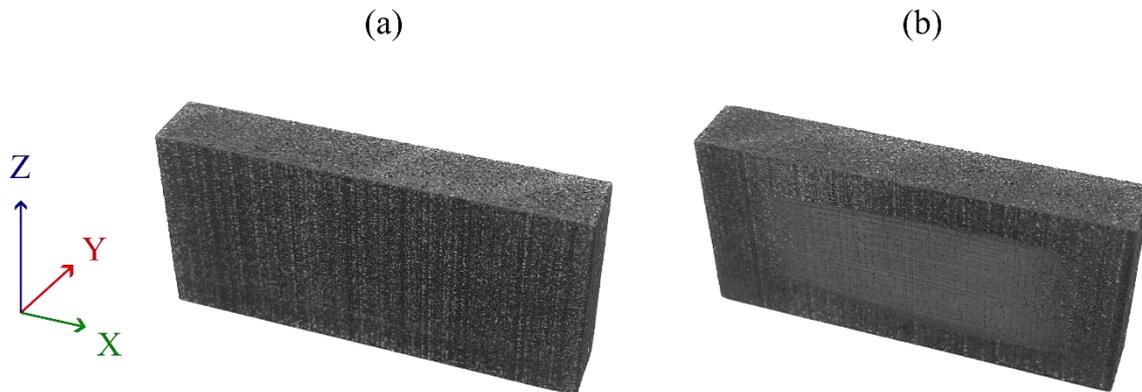


Figure 121 : (a) Pavé d'usure de WC-Co brut de fabrication avant test d'usure et (b) avec la trace d'usure suite à un cycle de frottement abrasif de 6000 révolutions

Le but de l'essai est de déterminer le volume enlevé lors d'un essai d'abrasion d'un échantillon. La mesure consiste à relever la masse initiale de l'échantillon, puis faire une étape d'usure avec un cycle de 6000 révolutions (Rev) et relever la masse après usure. La différence de masse, équivaut à la perte de matière. Le volume d'usure est présenté par perte de volume en  $\text{mm}^3$ . Plus la perte de masse est faible, plus la résistance à l'usure est élevée. La densité réelle est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium.

### Résultats d'usure

La Figure 122 résume les valeurs moyennes de la perte de masse (g) et la perte de volume ( $\text{mm}^3$ ) obtenues au test G65 sur différents échantillons produits par L-PBF, ainsi que le matériau fritté de référence. Pour le WC-Co, les valeurs de perte de masse des échantillons BF et HIP sont de 0,07g et 0,08g respectivement. Les valeurs sont proches et comparables en prenant compte les marges d'erreurs. En ce qui concerne le WC-17Ni, une différence est observée entre le BF et le HIP. Après traitement HIP, l'échantillon présente une perte de matière plus faible (0,15g) que l'échantillon brut de fabrication (0,18g). D'autre part, pour les échantillons WC-Ni, les résultats montrent une perte de volume assez importante contrairement à l'échantillon WC-Co. Le WC-Ni BF a tendance à s'user 2,6 fois plus que le WC-Co BF et 1,8 fois plus pour les échantillons traités par HIP. Ces résultats sont en relation avec une dureté plus faible pour le matériau avec le liant nickel. Le matériau de référence EMT 815 présente une valeur moyenne de perte de masse de 0,14g, ce qui représente 1,75 fois plus que le WC-Co HIP.

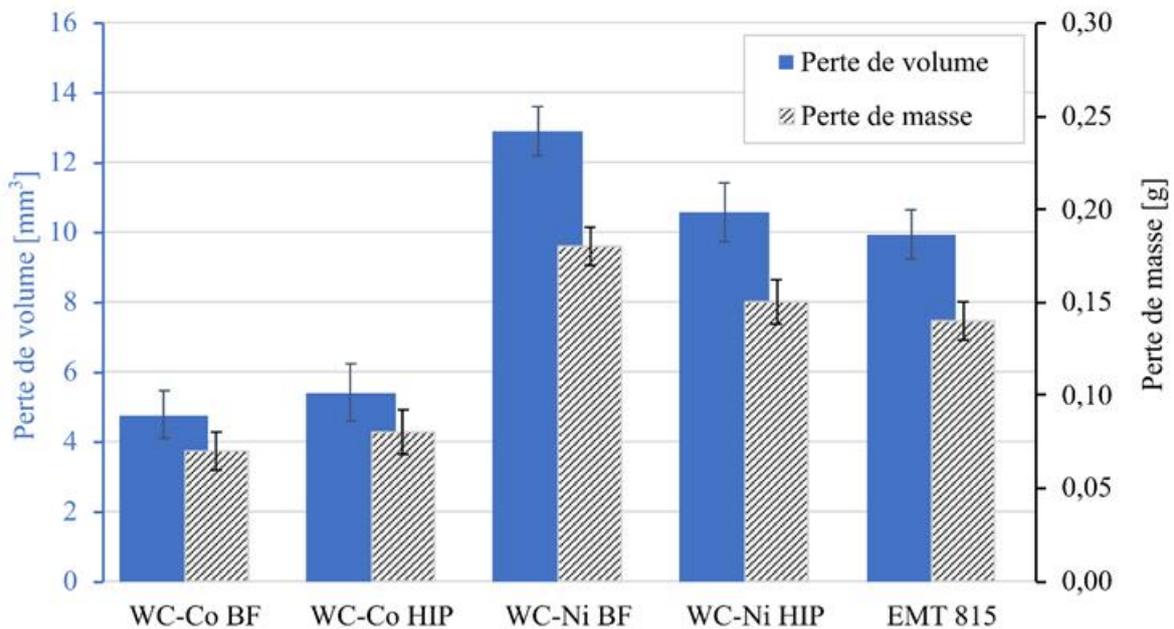


Figure 122 : Résultats du test d'usure ASTM-G65 sur les différents échantillons de carbure cémenté après 6000 Rev

Les résultats rapportés montrent que les échantillons WC-Co présentent une plus faible perte de volume suite au test d'abrasion, comparés aux échantillons WC-Ni et à l'échantillon de référence. L'usure du matériau de référence est quant à lui similaire aux carbures cémentés WC-Ni. Les mêmes tendances sont observées pour le test de glissement. C'est-à-dire, que l'usure dépend de la dureté et du liant. L'usure est plus importante pour le carbure cémenté de liant nickel, qui présente une dureté plus faible. D'autres auteurs montrent des résultats similaires suite au test d'abrasion ASTM G65 [48], [49], [114], [123].

Profils d'usure

La Figure 123 montre la morphologie des empreintes d'usure des différents échantillons. Une différence entre les échantillons WC-Co et WC-Ni bruts de fabrication est observable. Une densité de rayures plus importantes est observée sur l'échantillon WC-Ni. Cela est dû à la différence de dureté et de liant entre les particules abrasives et les échantillons fabriqués. En conclusion, plus de rayures sont observées pour les échantillons WC-Ni ayant une dureté plus faible.

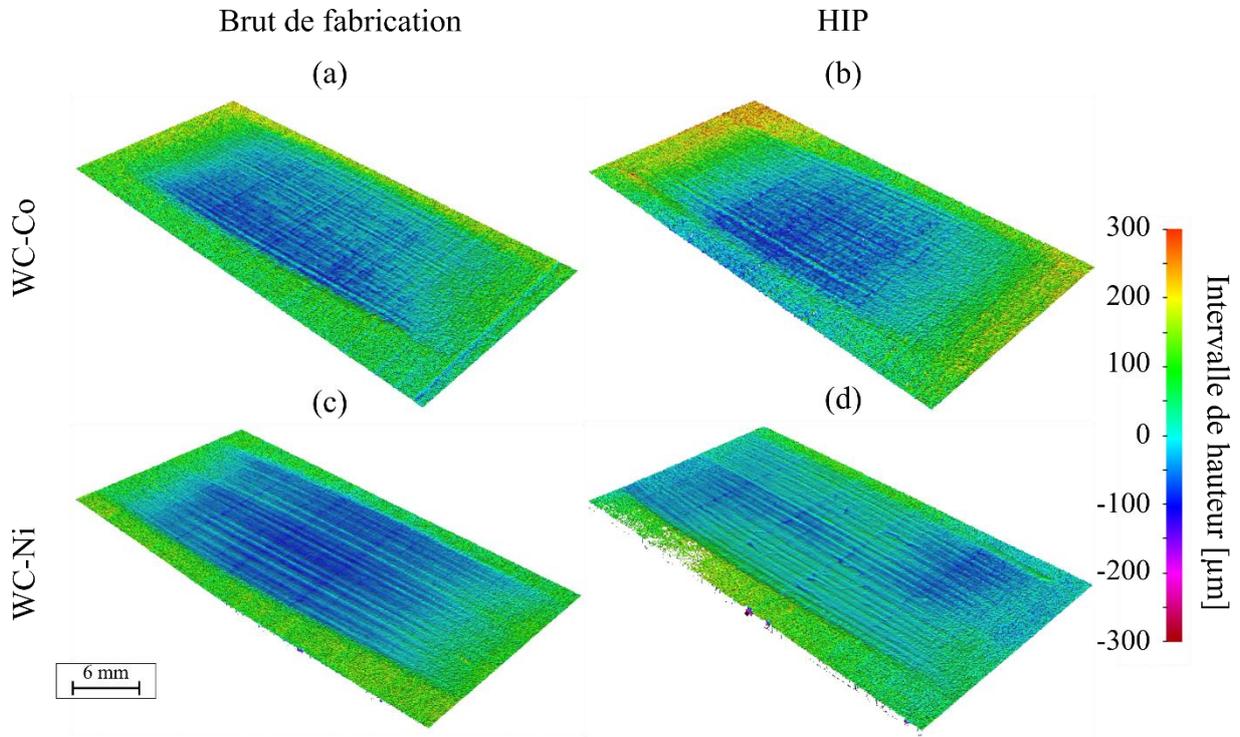


Figure 123 : Profil de l'empreinte d'usure abrasive des échantillons de carbure cémenté après 6000 Rev

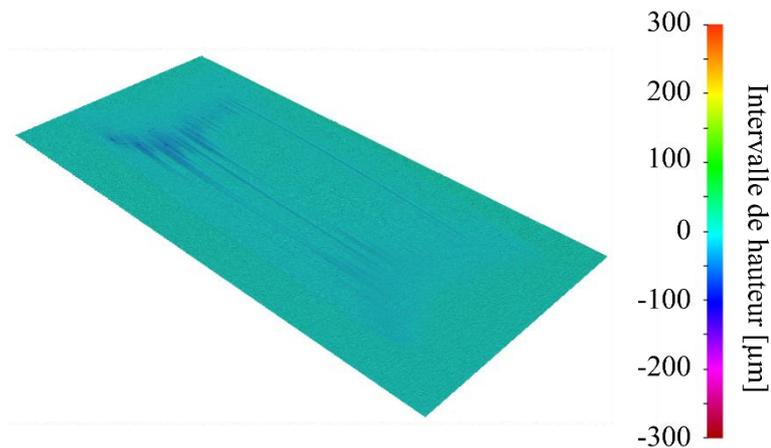


Figure 124 : Profil de l'empreinte d'usure abrasive de l'échantillon de référence après 6000 Rev

En ce qui concerne le matériau de référence EMT815, le profil de l’empreinte de l’usure abrasive est présenté à la Figure 124. Malgré la valeur élevée de perte de masse en comparaison avec les échantillons de WC-Co, une densité de stries moins importante sur l’empreinte d’usure du matériau EMT815 est observée. Cette différence d’observation est probablement due à la répartition, à la distribution homogène des grains de carbure et à la taille de grain plus faible ( $\sim 2\mu\text{m}$ ) que ceux des carbures cimentés produits par L-PBF ( $4\text{--}8\mu\text{m}$ ).

### Mécanisme d’usure

L’analyse MEB des traces d’usure à la charge de 130 N pour 6000 Rev est réalisée pour étudier le mécanisme d’usure, comme la montre la Figure 125.

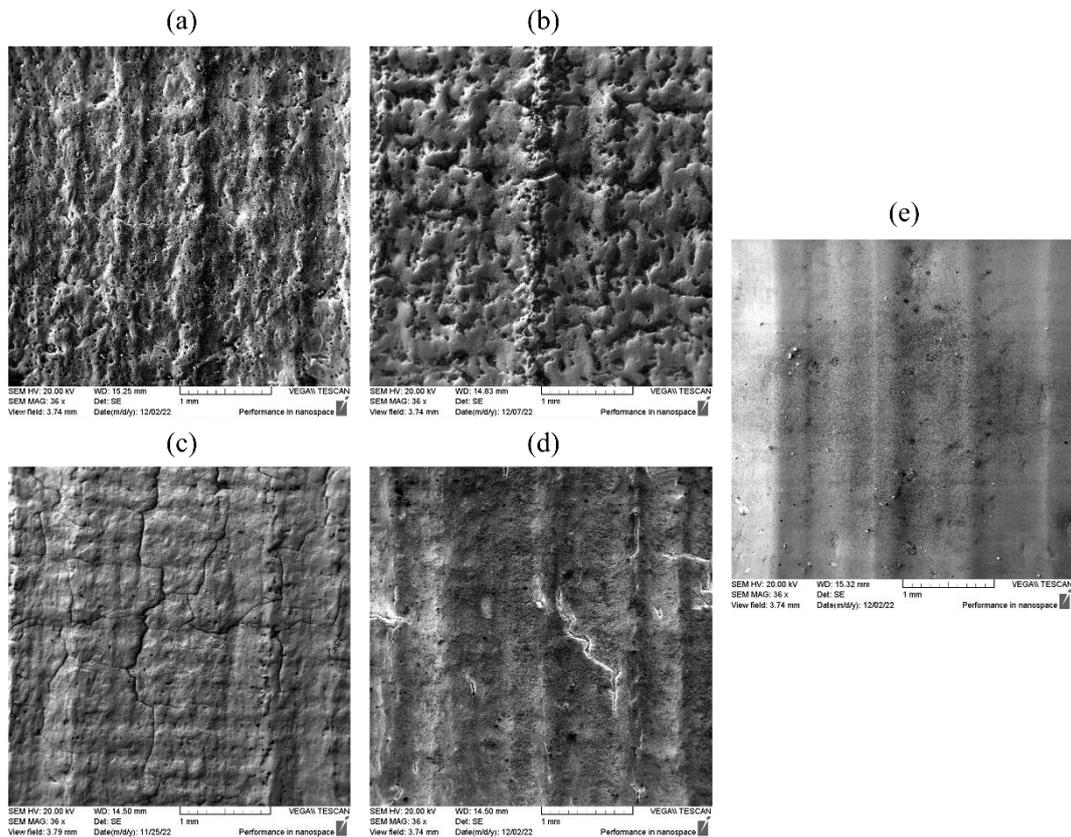


Figure 125 : Imagerie MEB des traces d’usure abrasive suite au test G65 sur les différents carbures cimentés (a) WC-Co BF, (b) WC-Co HIP, (c) WC-Ni BF, (d) WC-Ni HIP et (e) EMT 815

Pour les différents carbures cimentés, les traces de rayures dues aux particules abrasives de silice sont visibles. Des fissures sont observées pour les matériaux BF. Il est cependant impossible de déduire si le test d’abrasion a conduit à une augmentation de la présence de ces fissures dans la zone usée. Pour les matériaux HIP, aucune fissure n’est observée sur les échantillons WC-Co. Il est possible de conclure que le test d’abrasion ne forme pas de fissure sur ce matériau. Néanmoins, comme analysé dans les autres chapitres, l’échantillon WC-Ni HIP, présente des fissures, mais qui sont infiltrées par le liant lors de la mise en solution au moment du traitement thermique HIP. Il semblerait que les fissures observées soient donc des fissures fermées par le liant. Elles n’ont donc pas été induites par le test d’abrasion. L’échantillon de référence quant à lui, présente de légères stries d’abrasion et aucune fissure n’est observée.

De plus, des pellicules de débris sont identifiées à l'aide d'une analyse EDX, présentée à la Figure 126. L'analyse montre qu'une couche d'oxyde est présente sur la surface de l'empreinte usée, mais qu'il n'y a pas de présence de silice (particule abrasive utilisée lors du test d'abrasion). Une couche d'oxyde est présente sur tous les échantillons de carbures cimentés. Cela est dû, comme pour le test de glissement, à un contact non lubrifié et à l'augmentation de la température, formant ainsi l'usure oxydative.



Figure 126 : Cartographie MEB/EDX de l'empreintes d'usure de l'échantillons WC-Co HIP

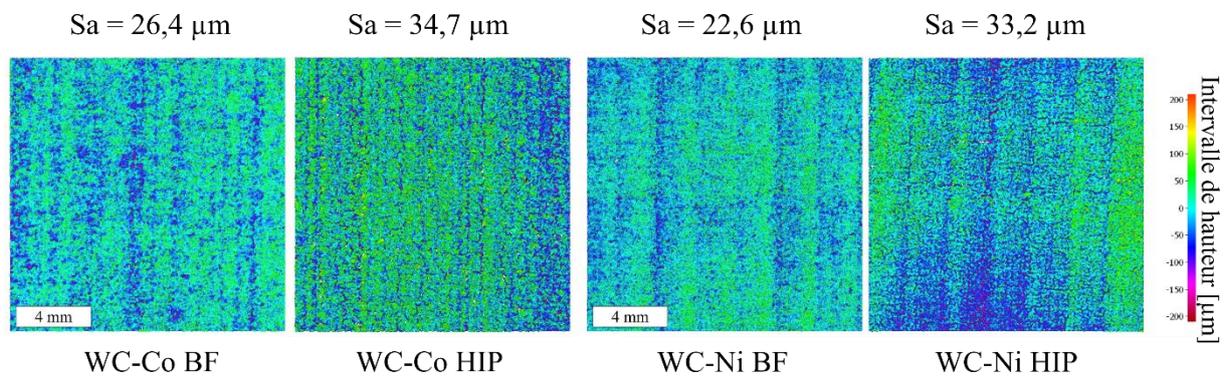
### 4.3 Caractérisation dimensionnelle et géométrique

La précision des pièces obtenues par L-PBF n'est pas seulement liée aux dispositifs, mais aussi à la taille et à la géométrie de la pièce. La précision est généralement revendiquée comme pouvant atteindre  $\pm 20\text{-}50\ \mu\text{m}$ , voire  $100\ \mu\text{m}$ . Une dernière étape de caractérisation dimensionnelle est donc réalisée sur les échantillons des carbures cémentés fabriqués par L-PBF, afin de déterminer les limites et les précisions des géométries fabriquées.

#### 4.3.1 Etat de surface (rugosité)

La rugosité des échantillons est mesurée à l'aide d'un microscope confocal (ALICONA®). La taille de la surface mesurée varie en fonction des pièces analysées. La principale mesure effectuée est le  $S_a$  qui représente l'extension du paramètre  $R_a$  (hauteur moyenne arithmétique d'une ligne) à une surface. L'objectif de ces mesures est de qualifier l'état de surface verticale des échantillons fabriqués par L-PBF. La Figure 127 résume les valeurs obtenues de rugosité pour les deux carbures cémentés. Pour les pièces fabriquées par L-PBF, les valeurs de rugosité varient en fonction des paramètres de construction, telles que la puissance laser, la vitesse de scan, l'épaisseur de couche, les stratégies de balayage laser, et la nature du matériau. Des valeurs inférieures à  $5\ \mu\text{m}$  peuvent être mesurées pour certains matériaux [124]. Aucune valeur de rugosité n'a été trouvée dans la littérature pour les carbures cémentés fabriqués par L-PBF.

La Figure 127 présente la différence dans les profils de rugosité des différents carbures cémentés sur les surfaces latérales. Le défaut de rugosité de la surface semble provenir de la présence de satellites et de particules partiellement fondues. Une différence est observée entre les valeurs de  $S_a$  moyennes des échantillons WC-Co et WC-Ni, qui sont de  $26,4\ \mu\text{m}$  et  $22,6\ \mu\text{m}$  respectivement.



Il est reporté dans la littérature que les paramètres principaux jouant un impact direct sur la rugosité sont la puissance, la vitesse de scan et l'épaisseur de couche [125]. Des études montrent que les facteurs, tels que l'écart vecteur, les compensations de début et de fin de scan, le degré d'inclinaison des pièces sont également des facteurs influençant sur l'état de surface. Des stratégies de scan laser peuvent permettre d'optimiser les états de surfaces des pièces fabriquées [7], [124].

### 4.3.2 Contrôle dimensionnel

Un des aspects importants dans le domaine de la fabrication additive est la dimension finale des pièces fabriquées. En effet, le procédé L-PBF permet la fabrication de pièces issues d'un modèle 3D, dont les cotes à respecter sont précises et connues. Un contrôle dimensionnel est réalisé sur un ensemble de 10 cubes de dimensions de 10×10×10mm (modèle 3D), réparti sur le plateau de fabrication, pour les deux carbures cémentés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16 et résume l'écart dimensionnel moyen entre le modèle 3D et les pièces obtenues par procédé L-PBF.

*Tableau 16 : Modifications géométriques moyennes mesurées entre le modèle 3D et les échantillons bruts de fabrication et des matériaux WC-Co et WC-Ni*

| Echantillon         | WC-Co  |        |        | WC-Ni  |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                     | X [mm] | Y [mm] | Z [mm] | X [mm] | Y [mm] | Z [mm] |
| Dimension Modèle 3D | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| Dimension BF        | 10,69  | 10,68  | 9,61   | 10,39  | 10,37  | 9,80   |
| Ecart dimensionnel  | +0,69  | + 0,68 | - 0,39 | + 0,39 | + 0,37 | - 0,20 |

Le contrôle dimensionnel met en évidence que les échantillons obtenus par procédé L-PBF ne respectent pas la côte du modèle 3D. Les écarts dimensionnels révèlent un phénomène d'aplatissement des échantillons bruts fabriqués. Ce phénomène est plus important pour les échantillons WC- Co que pour les échantillons WC- Ni. Suivant les directions X et Y, un écart dimensionnel positif de +0,69mm et +0,38mm respectivement est mesuré pour les échantillons WC-Co et WC-Ni, par rapport aux 10mm initiaux du modèle 3D. Suivant la direction de fabrication Z, un écart dimensionnel négatif de -0,39mm et -0,20mm respectivement est mesuré pour les échantillons WC-Co et WC-Ni. Les écarts dimensionnels plus importantes pour le matériau WC-Co peuvent être expliqués par deux points. L'écart suivant les axes X et Y correspond aux largeurs de cordons importants, et la différence d'écart dimensionnel suivant l'axe Z correspond à la hauteur des cordons plus faibles. Cet écart comparé au matériau WC-Ni est expliqué par la différence de densité d'énergie volumique utilisé.

La Figure 128 décrit le phénomène de modification géométrique entre les modèles 3D et les échantillons fabriqués. Les échantillons présentent un  $\Delta z'$  négatif, un  $\Delta x'$  et  $\Delta y'$  positifs.

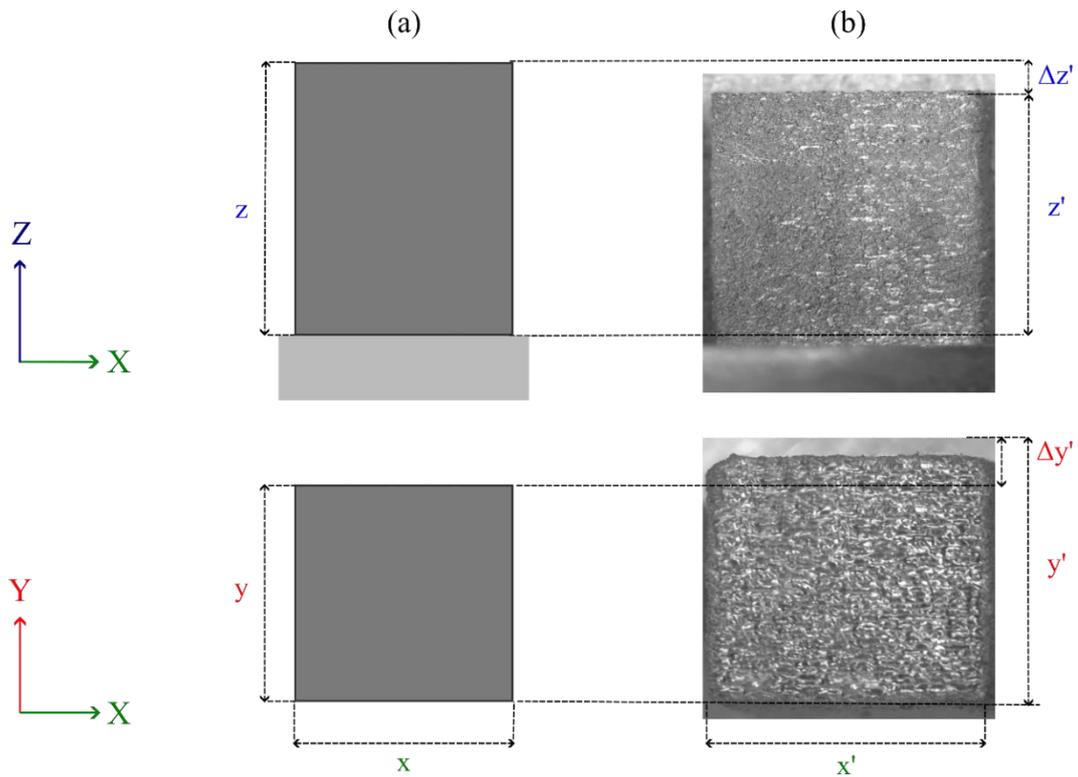


Figure 128 : Schéma explicatif du phénomène de rétraction entre (a) le modèle 3D et (b) la pièce obtenue par procédé L-PBF

L'étude de Schwanekamp et al. [62] montre une importante modification de la géométrie des échantillons suite au traitement thermique HIP, pour des conditions similaires. Il est démontré que les déformations sont importantes si l'élimination du volume de porosité est importante. La Figure 129 montre les déformations causées par le traitement HIP sur des échantillons de carbures cémentés produits par L-PBF.

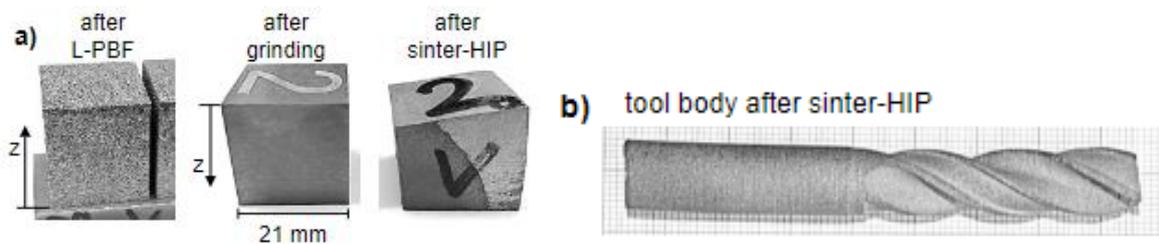


Figure 129 : Déformation des échantillons de carbure cémenté après traitement HIP (a) cubes et (b) foret de coupe [62]

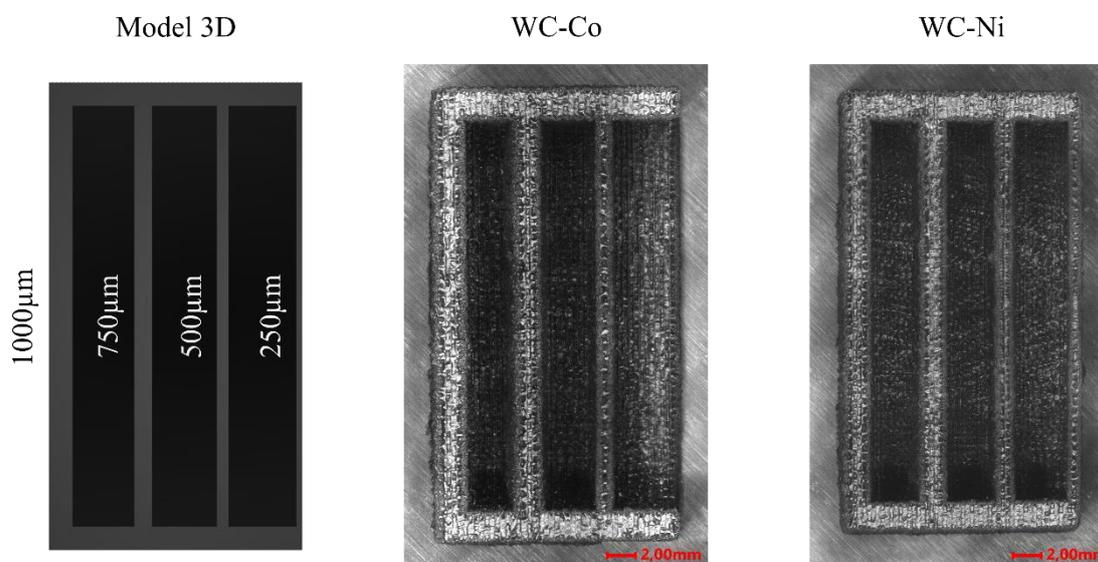
Dans notre cas (Tableau 17), après traitement HIP, les échantillons présentent des faibles modifications géométriques, inférieures à -0,1mm. Un léger phénomène de rétractation est mesuré sur les 3 axes entre les échantillons BF et HIP pour les deux matériaux. Ce phénomène de rétractation peut éventuellement être composé lors de la réalisation du modèle CAO.

*Tableau 17 : Modifications géométriques mesurées entre les échantillons bruts de fabrication et les échantillons après traitement HIP des matériaux WC-Co et WC-Ni*

| Echantillon        | WC-Co  |        |        | WC-Ni  |        |        |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                    | X [mm] | Y [mm] | Z [mm] | X [mm] | Y [mm] | Z [mm] |
| Dimension BF       | 10,69  | 10,68  | 9,61   | 10,39  | 10,37  | 9,80   |
| Dimension HIP      | 10,62  | 10,62  | 9,54   | 10,34  | 10,32  | 9,78   |
| Ecart dimensionnel | -0,07  | -0,06  | -0,06  | -0,05  | -0,05  | -0,02  |

#### 4.3.3 Limite de fabrication

Une pièce avec différentes épaisseurs de mur est conçue afin de déterminer les limites de la fabrication de paroi fines à partir des matériaux de carbures cémentés (Figure 130). Le modèle 3D présente différentes épaisseurs de mur, allant de 250 $\mu$ m à 1000 $\mu$ m. Les murs sont réalisés avec une stratégie Aller/ Retour. Il est constaté durant les essais, que la stratégie hexagonale n'est pas du tout adaptée pour cette étape.



*Figure 130 : Principe de la détermination des limites de fabrication pour les deux matériaux*

D'après les premières étapes d'optimisation du matériau de WC-Co, les mesures de la largeur des cordons ont montré des cordons assez larges, de l'ordre de 250 $\mu$ m. Le premier mur de 250 $\mu$ m (Figure 130 – WC-Co) n'a donc pas été fabriqué pour l'échantillon WC-Co. En revanche pour le matériau WC-Ni, il n'y a pas eu de problème pour cette épaisseur de mur. Il est possible de conclure que pour le carbure cémenté de WC-Co, les paramètres optimisés ne permettent pas de réaliser des parois fines de l'ordre de 250 $\mu$ m, alors que cela est possible avec le WC-Ni.

#### 4.3.4 Réalisation des démonstrateurs

Des démonstrateurs sont réalisés afin d'évaluer les avantages de la fabrication additive pour la réalisation des carbures cémentés comparée au procédé conventionnel. La Figure 131 présente deux outils anti-usure, pour des applications de forage pétrolier, qui sont fabriqués par la société Carbure du Chéran (Figure 2). Ces pièces sont de géométrie plus ou moins complexe, réalisable par procédé conventionnel, mais qui nécessite néanmoins de nombreuses étapes de fabrication. En effet, il est nécessaire de créer des moules spécifiques pour l'étape de compression ISO, afin de donner à la poudre une première forme globale. Ensuite, des étapes d'usinage assez complexes sont effectuées, comme par exemple des hélices hélicoïdales pour la pièce de la Figure 131-b.



Figure 131 : Fabrication de démonstrateur à base de carbure cémenté par procédé L-PBF, (a) outil de buse de forage interchangeable et (b) une tête de forage pétrolier

Des buses interchangeables ainsi qu'une tête de forage pétrolier sont fabriquées par procédé L-PBF. Deux points importants sont à relever lors de la fabrication de ces démonstrateurs :

- Tout d'abord, à cause des paramètres optimisés, avec une faible vitesse de scan laser, le temps de fabrication de ces pièces est assez élevé. Près de 40 heures pour la fabrication d'une tête de forage pétrolier (dimension  $\text{Ø}60 \times 50$ ).
- De plus, la modification dimensionnelle observée lors des contrôles doit être ajustée lors de la réalisation du fichier 3D, afin de compenser les écarts en sortie de fabrication.

En ce qui concerne la buse interchangeable (Figure 131-a), un exemplaire a été réalisé avec un filetage M20×1.5 fonctionnel, sans nécessité de reprise en usinage. Cependant, les propriétés d'usages des démonstrateurs n'ont pas été évaluées.

## Conclusion

La caractérisation mécanique des échantillons de carbures cimentés obtenus par procédé L-PBF a été étudiée dans la première partie du chapitre. Il est mis en évidence que le carbure cimenté WC-Ni possède des caractéristiques moins élevées que le carbure cimenté WC-Co. Le type et la teneur en liant du matériau WC-Ni, donnent au carbure cimenté une densité et une dureté plus faibles. La résistance au choc des éprouvettes montre une faible énergie d'impact et des faciès de rupture intergranulaire. La comparaison avec le matériau de référence EMT 815, montre que les échantillons obtenus par L-PBF présentent des caractéristiques mécaniques similaires. Le résumé des différentes valeurs des tests mécaniques est présenté dans le Tableau 18.

*Tableau 18 : Résumer des différentes caractéristiques mécaniques des carbures cimentés*

| Matériau                                 | WC-17Co       |               | WC-17Ni      |              | EMT 815      |
|--|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
|  | BF            | HIP           | BF           | HIP          | F-HIP        |
| Densité [g/cm <sup>3</sup> ]             | 14,69 ± 0.003 | 14,77 ± 0.003 | 13,94 ± 0.03 | 14,15 ± 0.03 | 14,05 ± 0.03 |
| Dureté [HV <sub>30</sub> ]               | 1096 ± 45     | 1152 ± 17     | 992 ± 54     | 966 ± 21     | 1160 ± 20    |
| Ténacité Palmqvist [N.mm <sup>-1</sup> ] | 534 ± 33      | 0             | 1289 ± 54    | 0            | 0            |
| Énergie [J]                              | 0,96 ± 0,1    | 1,13 ± 0,08   | 0,98 ± 0,05  | 1,32 ± 0,1   | 1,18 ± 0,2   |

En règle générale, pour les deux types de test d'usure, les résultats montrent que les échantillons fabriqués par procédé L-PBF présentent des propriétés d'usure proches du matériau de référence EMT815. Différentes études démontrent des tendances d'usure pour les carbures cimentés produits par procédé conventionnel [48], [49], [53], [123] : notamment, plus la taille de grain de carbure et la teneur en liant métallique sont faibles, plus la dureté est élevée. Ce qui conduit à un volume d'usure faible, pour un matériau de dureté élevée. Les études tribologiques réalisées sur les échantillons L-PBF montrent une tendance similaire, avec un taux d'usure faible pour les échantillons présentant une dureté élevée. Par exemple, l'échantillon WC-Ni HIP, présente la dureté la plus faible de 966 HV<sub>30</sub>, pour le taux d'usure le plus élevé de  $0,53 \times 10^{-9}$  mm<sup>3</sup>/Nm. Contrairement à l'échantillon WC-Co HIP, présentant la dureté la plus élevée des carbures cimentés produits par L-PBF (1152 HV<sub>30</sub>), pour le taux d'usure le plus faible de  $0,24 \times 10^{-9}$  mm<sup>3</sup>/Nm. Le matériau EMT 815 de référence, produit par procédé conventionnel présente une valeur de dureté élevée et un taux d'usure relativement faible. Une différence importante entre les carbures cimentés obtenus par L-PBF et celui obtenu par procédé conventionnel est la taille des grains des carbures, qui influence la dureté et donc l'usure du matériau. De plus, le liant nickel présente des propriétés plus faibles en termes de dureté et de résistance à l'usure que le liant cobalt. C'est pour cela que les résultats des carbures cimentés WC-Ni sont moins élevés. Le Tableau 19 regroupe les résultats des mesures issues des tests tribologiques réalisés dans la deuxième partie du chapitre.

Tableau 19 : Résumé des différentes caractéristiques tribologiques des carbures cémentés

| Matériau   | WC-17Co      |              | WC-17Ni     |             | EMT 815     |
|--|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
|  | BF           | HIP          | BF          | HIP         | F-HIP       |
| Test d'usure de glissement : ASTM G77              |              |              |             |             |             |
| Perte de masse [g]                                 | 0,0007       | 0,0007       | 0,0011      | 0,0015      | 0,0009      |
| Perte de volume [mm <sup>3</sup> ]                 | 0,05         | 0,05         | 0,08        | 0,11        | 0,06        |
| Taux usure [ $\times 10^{-9}$ mm <sup>3</sup> /Nm] | 0,24         | 0,24         | 0,39        | 0,53        | 0,32        |
| Coefficient de frottement                          | 0,51         | 0,61         | 0,54        | 0,62        | 0,60        |
| Test d'usure par abrasion : ASTM G65               |              |              |             |             |             |
| Perte de masse [g]                                 | 0,07 ± 0,005 | 0,08 ± 0,015 | 0,18 ± 0,05 | 0,15 ± 0,06 | 0,14 ± 0,05 |
| Perte de volume [mm <sup>3</sup> ]                 | 4,77 ± 0,4   | 5,42 ± 0,8   | 12,9 ± 0,4  | 10,6 ± 0,6  | 9,96 ± 0,5  |

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la mesure de rugosité de surface, au contrôle dimensionnel, aux limites de fabrication et à la réalisation de démonstrateur à base de carbure cémenté fabriqué par le procédé L-PBF.

Il a été mesuré de très fortes rugosités avec des valeurs Sa entre 22 et 34  $\mu\text{m}$  sur les surfaces latérales des échantillons fabriqués. Il a été conclu qu'avec une densité d'énergie volumique élevée lors de la réalisation d'échantillons, la rugosité est elle aussi plus élevée. De plus, les différences de granulométrie des poudres entre les deux matériaux peuvent être à l'origine des écarts de rugosité. Une optimisation de l'état de surface peut être envisagée afin de réduire cette rugosité avec des stratégies de scan de contour.

Il a été constaté que des différences existent entre les cotes initiales des pièces 3D et les pièces fabriquées par L-PBF. Il est nécessaire de prendre en considération les différences dimensionnelles afin d'anticiper les écarts, donc de prévoir une surépaisseur sur le fichier 3D afin de respecter les tolérances de cotation finale. Un phénomène de tassement du matériau de WC-Co est observé, avec une hauteur (Z) en dessous de la hauteur prévue (-0,4 mm) et des côtés (X et Y) plus larges (+0,7 mm) que prévu initialement sur le fichier 3D. Pour les deux types de matériaux, cet écart est observé, mais un plus faible écart est mesuré pour les échantillons WC-Ni, avec une modification de la hauteur (-0,2 mm) et des côtés (X et Y) plus larges (+0,4 mm). De légères rétractations sont observées après traitement HIP des échantillons.

Des démonstrateurs pour les différents matériaux ont été fabriqués, en passant par la fabrication des pavés, de cylindres et de petits cubes en structure lattices. Il y a aussi des pièces plus complexes comme de buse de forage avec des filetages fonctionnels, ou encore des turbines de moteur avec des hélices hélicoïdales dans le but d'identifier les avantages que propose la FA contrairement au procédé conventionnel. Il en résulte que le procédé classique nécessite plus de moyen et donc de temps. Il est vite limité en termes de complexité de la géométrie en comparaison avec le procédé L-PBF, malgré un temps de production élevé dû aux faibles vitesses de scan laser.





## Conclusion générale

Cette thèse a pour objectif de comprendre et de maîtriser la mise en forme des carbures cémentés (mélange de matériau céramique et métallique) par le procédé de fabrication additive L-PBF. Ce procédé attire de plus en plus d'attention grâce à ses nombreux avantages et principalement celui de pouvoir réaliser des pièces à géométrie complexe, non réalisables avec les procédés traditionnels. En général, les carbures cémentés, sont fabriqués par procédé conventionnel et nécessite de nombreuses étapes de fabrication.

Pour ce faire, le **chapitre 1**, est un état de l'art bibliographique sur l'histoire du procédé FA, sur les généralités et propriétés des carbures cémentés, ainsi que les différentes études sur la mise en forme de ce matériau par procédé L-PBF. D'après les études bibliographiques, de nombreux verrous scientifiques ont été levés, comme :

- L'utilisation de poudre de carbure cémenté non destiné au procédé L-PBF
- Un apport important d'énergie, (paramètres L-PBF non standards)
- Des problèmes de porosités et de fissures importantes, engendrant des problèmes lors de l'impression
- L'utilisation d'un plateau chauffant (au-delà de 600°C) pour résoudre les défauts de fabrication
- Remplacer le liant dû aux différents problèmes de santé/matière et l'approvisionnement du cobalt
- Réalisation des pièces à forme et géométrie variées et résistantes à l'usure

Le **chapitre 2** présente l'ensemble des méthodes et techniques utilisé lors des études pour répondre aux différents besoins et analyses.

Afin de résoudre les différents verrous scientifiques et industriels, de comprendre et de maîtriser la mise en forme de poudre de carbure cémenté par procédé LPBF, des poudres du commerce ont été sélectionnées, optimisées pour le procédé et ensuite analysées dans le **chapitre 3**. Une poudre de WC- 17wt.%Co ainsi qu'une poudre de WC- 17wt.%Ni sont sélectionnées afin de réaliser cette étude. Avant de procéder à la mise au point du matériau, des analyses sur les poudres sont réalisées. Ces analyses permettent dans un premier temps de constater certaines différences entre elles, comme la teneur en liant dans chaque carbure cémenté. En effet, pour la poudre WC-Co, une teneur de 18,4wt.% de liant cobalt est mesurée, contre une teneur de 20,1wt.% de liant nickel pour la poudre WC-Ni. De plus, une différence de granulométrie des poudres est mesurée, avec un  $D_{50}=47,8\mu\text{m}$  et  $D_{50}=55,3\mu\text{m}$  respectivement pour les poudres de WC-Co et WC-Ni. De ce fait, ces différences mesurées au niveau de la poudre ont un impact direct sur la mise au point des matériaux. L'étape d'optimisation paramétrique a permis de déterminer des couples de paramètres différents pour les deux matériaux, avec une densité d'énergie élevée de  $600\text{ J/mm}^3$  (soit une vitesse très faible) pour le matériau WC-Co, contre une densité d'énergie « normale » de  $208\text{ J/mm}^3$  pour le matériau de WC-Ni. Malgré l'absence de plateau chauffant, la construction de pièce volumique est possible à la suite de cette étape d'optimisation. Des DEV différentes utilisées pour les deux matériaux provoquent des phénomènes différents. Pour le matériau WC-Co, un phénomène important de décarburation et d'évaporation du cobalt est constaté, ainsi que des transformations de phases, provoquant l'apparition de phase ternaire complexe. Pour le WC-Ni, les mêmes phénomènes se produisent mais avec des effets moins importants. Les paramètres déterminés permettent de résoudre le verrou industriel principal qui est de pouvoir fabriquer des pièces à partir des poudres de carbures cémentés, malgré la présence de porosités et de fissures. Cependant, il est mis en évidence que le traitement thermique HIP (application de forte température et d'une pression pour une durée déterminée) permet de résorber considérablement les défauts (porosités et fissures) présents dans les matériaux. Une transformation des phases est aussi survenue après le traitement,

conduisant à l'élimination de la phase  $W_2C$  dans les deux matériaux. Néanmoins, pour le matériau WC-Co, les phases ternaires complexes sont toujours présentes dans le matériau. Tandis qu'après HIP, le matériau WC-Ni optimisé présente uniquement les deux phases initiales de la poudre, sans aucune trace de carbure complexe. De plus, la différence de teneur en liant et la DEV influe sur la taille et la distribution des grains de carbures dans le matériau. Le traitement HIP supplémentaire provoque un léger grossissement de la taille de grains. Dans les carbures cémentés, la répartition et la taille des grains de carbure sont importantes et influencent directement les propriétés mécaniques et tribologiques du matériau.

La **chapitre 4** permet de déterminer et de comparer les caractéristiques mécaniques et tribologiques des matériaux obtenues par procédé L-PBF. Les carbures cémentés produits bruts de fabrication ainsi que ceux traités par HIP sont caractérisés dans un premier temps, afin de déterminer la densité réelle du matériau, la dureté, la ténacité et l'énergie d'impact. Une densité de 14,69 et 13,94  $g/cm^3$  est mesurée pour les matériaux brut de fabrication de WC-Co et de WC-Ni respectivement. Après traitement thermique HIP, une augmentation est observée avec des valeurs de 14,77 et 14,15  $g/cm^3$ . Des mesures d'indentation Vickers à 30kg sont réalisées sur les matériaux afin de déterminer une dureté moyenne de l'échantillon. Pour le WC-Co BF, une dureté de 1096  $HV_{30}$  est mesurée, contre une dureté de 992  $HV_{30}$  pour le WC-Ni BF. Les échantillons traités par HIP présentent une évolution opposée de valeur de dureté. Une augmentation est observée pour le WC-Co HIP, avec une valeur de 1152  $HV_{30}$ , tandis que le matériau WC-Ni HIP présente une diminution de la dureté avec une valeur de 966  $HV_{30}$ . La différence de dureté plus faible entre les deux liants est due à la concentration de nickel plus élevée dans le carbure cémenté. De plus, l'absence de phase de carbure complexe dans le matériau de WC-Ni HIP conduit à une diminution de la dureté moyenne. La taille de grain de carbure explique aussi cette relation. Plus la taille de grain de carbure est élevée, plus la dureté diminue, ce qui est le cas ici, avec des grains de carbures relativement plus gros pour le matériau de WC-Ni. Les mesures de longueurs des fissures sont réalisées afin de déterminer la ténacité Palmqvist des matériaux et montrent qu'uniquement les matériaux BF sont sensibles à la fissuration suite à une indentation. Les matériaux ayant subi un traitement HIP, ne présentent aucune fissure après indentation. De plus, des tests de résistance à l'impact montrent une évolution de l'énergie absorbée lors du test pour les matériaux traités par HIP. Les carbures cémentés WC-Co et WC-Ni BF présentent une faible énergie de 0,96 et de 0,98 J. Une légère augmentation est observée suite au traitement HIP, avec des valeurs de 1,13 et 1,32 J pour les deux carbures cémentés respectivement. Les matériaux BF et HIP présentent des faciès de rupture intergranulaire et semblent être dues à la mauvaise structure initiale du matériau BF.

Dans un second temps, les carbures cémentés étant principalement des matériaux anti-usures, deux différentes caractérisations tribologiques sont réalisées. Une première méthode de test d'usure par glissement suivant la norme ASTM G77 est faite. La machine pour ce test étant instrumentée permet de déterminer le coefficient de frottement des couples de matériaux carbures cémentés/acier dur. La seconde méthode est un test d'abrasion à trois corps à forte contrainte, qui présente un plus grand intérêt industriel en termes d'interprétation des résultats. Les différents résultats suivants les deux méthodes permettent de faire les mêmes conclusions sur les différents carbures cémentés mise au point par L-PBF. Les valeurs de coefficient de frottement moyen des différents carbures cémentés sont de l'ordre de 0,5 pour les matériaux BF et de 0,6 pour ceux traités par HIP. Il n'a pas été mesuré de différence notable sur les valeurs des COF qui sont observées entre les deux matériaux mis au point. Cependant, en termes de taux d'usure, il est mesuré une perte plus importante pour le matériau WC-Ni que pour le matériau WC-Co. De même pour les pertes de masses mesurées sur les matériaux ayant subi le test G65, avec des résultats de perte de volume presque deux fois plus élevées pour le matériau WC-Ni que pour le matériau WC-Co.

Pour conclure sur cette étude, plusieurs résultats permettent de mieux comprendre la mise en œuvre ainsi que les propriétés des différents carbures cémentés obtenus par le procédé de fabrication additive de fusion laser sur lit de poudre :

- Une hypothèse peut être faite quant à la quantité de liant métallique dans les carbures cémentés. C'est-à-dire, qu'une teneur en liant métallique élevée, nécessitera un apport d'énergie moins élevé pour la mise au point du matériau,
- Une différence de morpho-granulométrie des poudres peut aussi avoir une influence sur la mise au point des carbures cémentés, mais nécessite une étude plus approfondie,
- Une densité d'énergie volumique important lors du procédé L-PBF provoque des phénomènes de décarburation et d'évaporation du liant métallique, ce qui conduit à un grossissement des grains de carbures et à la transformation de phases. Ces nouvelles phases complexes, des tailles de grains de carbure importantes ( $>4\mu\text{m}$ ), un taux de carbone et de liant métallique plus faible sont des facteurs impactant les propriétés mécaniques et tribologiques des carbures cémentés,
- Le traitement thermique HIP est une solution afin de résoudre les problèmes de défauts structurels (porosités, fissures) mais engendre aussi certaines transformations qui permettent d'éliminer les phases non désirables,
- Une dureté élevée est obtenue pour des fins grains de carbure et une teneur faible en liant métallique,
- Une résistance à l'usure plus élevée est mesurée pour les carbures cémentés présentant une dureté élevée.



## Perspectives

Les résultats d'optimisation des carbures cémentés montrent la faisabilité de produire des pièces anti-usure par le procédé L-PBF. Cependant, un critère important en termes d'industrialisation reste la productivité. Les carbures cémentés produits dans cette étude sont réalisés à de très faible vitesse de scan, ce qui engendre une productivité des pièces très faible. Une perspective d'optimisation paramétrique pourrait être envisagée sur d'autres machines L-PBF plus récentes, proposant des options comme un plateau chauffant. Ce qui permettrait d'apporter moins d'énergie et de jouer sur l'augmentation de la vitesse de scan. Ou encore d'utiliser plusieurs têtes scanner afin de réduire le temps de scan.

Il est montré dans l'étude, que la poudre initiale joue un rôle important sur les résultats obtenus, principalement la taille des grains de carbures et le pourcentage de liant métallique. C'est pour cela que des poudres sur mesure ont été envisagée afin de contrôler la taille des grains et de faire évoluer progressivement les teneurs de liant. Le liant nickel, étant celui le plus accessible en termes d'achat, a été privilégié en le mélangeant mécaniquement au carbure de tungstène à hauteur de 40wt.%, produit par TECHNOGENIA®. Des premières étapes d'optimisation ont été réalisées sur la ProX 200. Certaines conclusions peuvent-être déjà faites, quant à la teneur en liant nickel. Une teneur de 60wt.% de liant métallique permet d'éviter les problèmes de fissuration dans l'échantillon. Les grains de carbure de tungstène, étant principalement sphérique, ne sont pas complètement dissout lors du contact laser. Les mesures de dureté montrent que les résultats de l'étude principale confirment la relation entre la dureté et la teneur en liant. Plus le pourcentage de liant est élevé, plus la dureté est faible. Cette étude de poudre sur mesure pourrait être continuée en cherchant à diminuer la teneur en liant, jusqu'à avoir un minimum de liant possible afin d'améliorer les caractéristiques du matériau tout en évitant la formation de fissure. Un travail sur le tri des particules de WC pourrait être réalisé afin d'avoir des grains de carbure de tungstène de taille plus fine et distribution granulométrique plus resserrée et homogène.

De plus, cette étude est considérée comme une première approche pour la société TECHNOGENIA® pour la mise au point de nouveau matériau pour le procédé de rechargement laser à grande vitesse. Suite à la récente acquisition d'une machine High Speed Laser Cladding (HSLC), les résultats obtenus durant la thèse, seraient bénéfiques pour la compréhension de la mise au point de nouveau matériaux durs. Des transferts de paramètres sont envisagés sur cette technologie, certes différentes mais se basant sur les mêmes phénomènes de fusion laser de poudre.



## Références

- [1] Carbure du Chéran, “Ébauches en carbure métallique.” <https://cheran.com/> (accessed Dec. 12, 2022).
- [2] AFNOR, “NF E67-001 - Fabrication additive – vocabulaire. Éd, p. 4,” 2011.
- [3] B. Blakey-Milner *et al.*, “Metal additive manufacturing in aerospace: A review,” *Mater Des*, vol. 209, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.110008.
- [4] Alexandre Moussion, “BMW utilise l’impression 3D pour sa i8 Roadster,” 2017. <https://www.primante3d.com/i8-roadster-04122017/> (accessed Dec. 12, 2022).
- [5] Mélanie W., “10 ans plus tard, la première hanche imprimée en 3D reste solide - 3Dnatives,” 2018. <https://www.3dnatives.com/hanche-imprimee-en-3d-07032018/> (accessed Dec. 12, 2022).
- [6] Alexandre Moussion, “Infinite Flex lance une poudre de cuivre pur pour les imprimantes 3D à fusion laser,” 2022, Accessed: Dec. 12, 2022. [Online]. Available: <https://www.primante3d.com/cuivre-pur-pbf-14012022/>
- [7] M. Beal, “Comparison of Scan Strategies for Side Roughness Optimization of Al6061-Zr Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF), Benefits and Drawbacks on Different Part Profiles,” *Key Eng Mater*, vol. 926, pp. 103–114, Jul. 2022, doi: 10.4028/p-mbm5ci.
- [8] C. Y. Yap *et al.*, “Review of selective laser melting: Materials and applications,” *Appl Phys Rev*, vol. 2, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4935926.
- [9] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, and B. Kieback, “Powders for powder bed fusion: a review,” *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 4, no. 4, pp. 383–397, 2019, doi: 10.1007/s40964-019-00078-6.
- [10] S. Pillot, “Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques,” *Techniques de l’Ingenieur*, vol. 45, no. 5, pp. 199–203, 2016.
- [11] T. Kurzynowski, E. Chlebus, B. Kuźnicka, and J. Reiner, “Parameters in selective laser melting for processing metallic powders,” in *High Power Laser Materials Processing: Lasers, Beam Delivery, Diagnostics, and Applications*, SPIE, Feb. 2012, p. 823914. doi: 10.1117/12.907292.
- [12] D. Gu, M. Guo, H. Zhang, Y. Sun, R. Wang, and L. Zhang, “Effects of laser scanning strategies on selective laser melting of pure tungsten,” *International Journal of Extreme Manufacturing*, vol. 2, no. 2, Jun. 2020, doi: 10.1088/2631-7990/ab7b00.
- [13] J. Jhabvala, E. Boillat, T. Antignac, and R. Glardon, “On the effect of scanning strategies in the selective laser melting process,” *Virtual Phys Prototyp*, vol. 5, no. 2, pp. 99–109, Jun. 2010, doi: 10.1080/17452751003688368.
- [14] O. O. Salman *et al.*, “Impact of the scanning strategy on the mechanical behavior of 316L steel synthesized by selective laser melting,” *J Manuf Process*, vol. 45, pp. 255–261, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.07.010.
- [15] J. P. Oliveira, T. G. Santos, and R. M. Miranda, “Revisiting fundamental welding concepts to improve additive manufacturing: From theory to practice,” *Prog Mater Sci*, vol. 107, no. June 2019, p. 100590, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100590.

- [16] 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, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.05.010.
- [17] I. Yadroitsev, P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, S. Johansson, and I. Smurov, "Energy input effect on morphology and microstructure of selective laser melting single track from metallic powder," *J Mater Process Technol*, vol. 213, no. 4, pp. 606–613, 2013, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2012.11.014.
- [18] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, and W. Jiang, "Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 59, no. 9–12, pp. 1025–1035, Apr. 2012, doi: 10.1007/s00170-011-3566-1.
- [19] Z. Hu, B. Nagarajan, X. Song, R. Huang, W. Zhai, and J. Wei, "Formation of SS316L Single Tracks in Micro Selective Laser Melting: Surface, Geometry, and Defects," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/9451406.
- [20] Y. GUO, L. JIA, B. KONG, N. WANG, and H. ZHANG, "Single track and single layer formation in selective laser melting of niobium solid solution alloy," *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 31, no. 4, pp. 860–866, 2018, doi: 10.1016/j.cja.2017.08.019.
- [21] A. K. Singla *et al.*, "Selective laser melting of Ti6Al4V alloy: Process parameters, defects and post-treatments," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 64, Elsevier Ltd, pp. 161–187, Apr. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jmapro.2021.01.009.
- [22] T. de Terris *et al.*, "Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts", doi: 10.1016/j.addma.2019.05.035i.
- [23] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, and B. Stucker, "Analysis of defect generation in Ti-6Al-4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes," *Addit Manuf*, vol. 1, pp. 87–98, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.addma.2014.08.002.
- [24] T. Mukherjee and T. DebRoy, "Mitigation of lack of fusion defects in powder bed fusion additive manufacturing," *J Manuf Process*, vol. 36, pp. 442–449, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jmapro.2018.10.028.
- [25] H. Gong, D. Christiansen, J. Beuth, and J. J. Lewandowski, "Melt Pool Characterization for Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V Pre-alloyed Powder," *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 256–267, 2014.
- [26] M. Tang, P. C. Pistorius, and J. L. Beuth, "Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion," *Addit Manuf*, vol. 14, pp. 39–48, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2016.12.001.
- [27] B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, "Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review," *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, vol. 30, no. 3, pp. 515–527, 2017, doi: 10.1007/s10033-017-0121-5.
- [28] L. Kaserer *et al.*, "Fully dense and crack free molybdenum manufactured by Selective Laser Melting through alloying with carbon," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 84, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105000.
- [29] K. Peng *et al.*, "Cracking behavior of rené 104 nickel-based superalloy prepared by selective laser melting using different scanning strategies," *Materials*, vol. 13, no. 9, May 2020, doi: 10.3390/ma13092149.

- [30] M. Cloots, P. J. Uggowitzer, and K. Wegener, "Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles," *Mater Des*, vol. 89, pp. 770–784, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.027.
- [31] B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, "Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review," *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, vol. 30, no. 3. Chinese Mechanical Engineering Society, pp. 515–527, May 01, 2017. doi: 10.1007/s10033-017-0121-5.
- [32] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, *Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals*, vol. 184. 2013. doi: 10.1007/978-3-319-00524-9.
- [33] L. Habraken, "Propriétés du cobalt et de ses alliages\_Données numériques," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 1979.
- [34] H. Okamoto, "C-W (Carbon-Tungsten)," *J Phase Equilibria Diffus*, vol. 29, no. 6, pp. 543–544, Dec. 2008, doi: 10.1007/s11669-008-9396-7.
- [35] C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, "Cemented carbide phase diagrams: A review," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, no. 4. pp. 405–418, Jul. 2011. doi: 10.1016/j.jirmhm.2011.02.004.
- [36] J.W.C., "Cobalt monograph, edited by Centre d'Information du Cobalt, 1960," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 3, no. 4, p. 348, 1961, doi: 10.1016/0022-5088(61)90026-1.
- [37] M. Humenik and N. M. Parikh, "Cermets: I, Fundamental Concepts Related to Micro-structure and Physical Properties of Cermet Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 23, pp. 37–40, 1956, doi: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15624.x.
- [38] M. Humenik and W. D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions: 111, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 1, pp. 18–23, 1954, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1954.tb13972.x>.
- [39] V. A. Tracey, "Nickel in hardmetals," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 11, no. 3, pp. 137–149, 1992, doi: 10.1016/0263-4368(92)90056-8.
- [40] Société Eramet, "Métallurgie du nickel," *Élaboration et recyclage des métaux*, Apr. 1996, doi: 10.51257/a-v1-m2250.
- [41] H. M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, and I. Smid, "The history of the technological progress of hardmetals?," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 49, no. 1, pp. 3–8, 2015, doi: 10.1016/j.jirmhm.2014.04.016.
- [42] A. Aramian, S. M. J. Razavi, Z. Sadeghian, and F. Berto, "A review of additive manufacturing of cermets," *Addit Manuf*, vol. 33, no. July 2019, p. 101130, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101130.
- [43] Y. Yang, C. Zhang, D. Wang, L. Nie, D. Wellmann, and Y. Tian, "Additive manufacturing of WC-Co hardmetals : a review," pp. 1653–1673, 2020.
- [44] C. LIU, "Alternative binder phases for WC cemented carbides," KTH Royal Institute of Technology, 2014.

- [45] K. Schröter, “Hard metal alloys and process of making them,” *USA Patent US1549615A*, 1925.
- [46] K. S. Vinod, *Comprehensive Hard Materials*, 1st ed., vol. Volume 1. 2014.
- [47] ASTM International G65, “Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus,” 2001.
- [48] I. Konyashin and B. Ries, “Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests,” *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 46, pp. 12–19, 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.04.021.
- [49] M. Antonov, R. Veinthal, D. L. Yung, D. Katušin, and I. Hussainova, “Mapping of impact-abrasive wear performance of WC-Co cemented carbides,” *Wear*, vol. 332–333, pp. 971–978, May 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.02.031.
- [50] J. Kübarsepp, K. Juhani, and M. Tarraste, “Abrasion and erosion resistance of cermets: A review,” *Materials*, vol. 15, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2022. doi: 10.3390/ma15010069.
- [51] ASTM G77, “Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear in Block-on-Ring Wear Test Using Micro-Tribometer mod. UMT-2 ASTM G77-98,” 2017.
- [52] Rtec instruments, “ASTM G77 STANDARD TEST METHOD FOR RANKING RESISTANCE OF MATERIALS TO SLIDING WEAR USING BLOCK-ON-RING WEAR TEST”.
- [53] J. Pirso, S. Letunoviš, and M. Viljus, “Friction and wear behaviour of cemented carbides,” *Wear*, vol. 257, no. 3–4, pp. 257–265, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.wear.2003.12.014.
- [54] E. Uhlmann, A. Bergmann, and W. Gridin, “Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting,” *Procedia CIRP*, vol. 35, pp. 8–15, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.08.060.
- [55] R. S. Khmyrov, V. A. Safronov, and A. V. Gusarov, “Obtaining crack-free WC-Co alloys by selective laser melting,” *Phys Procedia*, vol. 83, pp. 874–881, 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.091.
- [56] T. Schwanekamp and M. Reuber, “Additive manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools,” *6 th International Conference on Additive Technologies*, no. January 2016, pp. 100–114, 2016, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00637-6.
- [57] R. S. Khmyrov, A. P. Shevchukov, A. v. Gusarov, and T. v. Tarasova, “Phase composition and microstructure of WC-Co alloys obtained by selective laser melting,” *Mechanics and Industry*, vol. 18, no. 7, 2017, doi: 10.1051/meca/2017059.
- [58] A. Domashenkov, A. Borbély, and I. Smurov, “Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting,” *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 32, no. 1, pp. 93–100, 2017, doi: 10.1080/10426914.2016.1176195.
- [59] D. Bricín, Z. Špirit, and A. Kříž, “Metallographic analysis of the suitability of a WC-Co powder blend for selective laser melting technology,” *Materials Science Forum*, vol. 919, pp. 3–9, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.919.3.
- [60] J. Chen *et al.*, “Microstructure analysis of high density WC-Co composite prepared by one step selective laser melting,” *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 84, no. June, p. 104980, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104980.

- [61] T. Schwanekamp, "Parameter study on laser beam melting of WC- Co at 800 ° C pre-heating temperature," *ICAT Proceedings of 7th International Conference on Additive Technologies*, no. October, pp. 78–84, 2019.
- [62] Schwanekamp, "Thermal Post-Treatment of Additively Manufactured WC-Co Processed by Laser Powder Bed Fusion," 2019.
- [63] D. Gu and W. Meiners, "Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 29–30, pp. 7585–7592, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.08.075.
- [64] D. Gu and Q. Jia, "Novel crystal growth of in situ WC in selective laser-melted W - C - Ni ternary system," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 3, pp. 684–687, Mar. 2014, doi: 10.1111/jace.12828.
- [65] C. W. Li, K. C. Chang, A. C. Yeh, J. W. Yeh, and S. J. Lin, "Microstructure characterization of cemented carbide fabricated by selective laser melting process," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 75, no. April, pp. 225–233, 2018, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.05.001.
- [66] ASTM\_F3049, "Standard guide for characterizing properties of metal powders used for additive manufacturing processes".
- [67] ASTM\_B212\_13, "Standard test method for apparent density of free flowing metal powders using the Hall flowmeter funnel".
- [68] ASTM\_B527, "Standard test method for tap density of metal powder and compounds".
- [69] ASTM\_B213, "Standard test method for flow rate of metal powders".
- [70] B. Roebuck, M. Gee, E. G. Bennett, and R. Morrell, "A National Measurement Good Practice Guide No. 20 - Mechanical Tests for Hardmetals," *Ceramics*, no. 20, pp. 1–74, 1999.
- [71] "ImageJ", [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [72] S. Sao Joao, "Analyse quantitative des Microstructures," *Mines Saint-Etienne*. 2021.
- [73] T. Baudin, "Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations," *Techniques de l'Ingénieur*, 2010.
- [74] B. Roebuck and E. G. Bennett, "Phase Size Distribution in WC/Co Hardmetal," *Metallography*, vol. 19, pp. 27–47, 1986.
- [75] H. Engqvist and B. Uhrenius, "Determination of the average grain size of cemented carbides," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 21, no. 1–2, pp. 31–35, 2003, doi: 10.1016/S0263-4368(03)00005-2.
- [76] S. Luyckx and A. Love, "The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 24, no. 1–2, pp. 75–79, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2005.04.012.
- [77] W. Lengauer, "A straightforward method for analysing the grain-size distribution in WC-Co hardmetals," 2009, doi: 10.13140/RG.2.2.17224.57602.

- [78] András Borbély, “X-ray diffraction & imaging (in materials science),” *Mines Saint-Etienne*. 2019.
- [79] “MAUD”, [Online]. Available: <http://maud.radiographema.eu/>
- [80] Jean-Marc JOUBERT, “Conduite d’un affinement par la méthode de Rietveld,” *ICMPE, UMR CNRS 7182, Université Paris-Est Créteil*, 2020. <https://www.thermatht.fr/conduite-dun-affinement-par-la-methode-de-rietveld/> (accessed Jan. 23, 2023).
- [81] Jean-Marc Karrer, “La mesure des états de surface,” 1998. Accessed: Jul. 06, 2023. [Online]. Available: <http://jm.karrer.free.fr/documents/ES1.pdf>
- [82] Pilsen, “Roughness Measurements with InfiniteFocus,” 2012. Accessed: Jul. 06, 2023. [Online]. Available: <https://www.integrita.zcu.cz/download/skola1/aliconaprez.pdf>
- [83] NF en ISO 6507, “Matériaux métalliques - essai de dureté Vickers.” 2018.
- [84] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, and R. Morrell, “Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials Measurement Good Practice Guide No. 9,” no. 9, p. 48, 2008.
- [85] H. Materials *et al.*, “Fracture toughness of cemented carbides: Testing method and microstructural effects,” *Int J Refract Metals Hard Mater*, 2014.
- [86] “Hardmetals - Palmqvist toughness test - ISO28079.” 2009.
- [87] ASTM E23 :, “Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials”.
- [88] ASTM International, “G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand / Rubber Wheel,” *ASTM Standards*, vol. 04, no. Reapproved 2010, pp. 1–12, 2013.
- [89] L. Markusson, “Powder characterization for additive manufacturing processes,” *Luleå University of Technology*, no. January 2019, p. 128, 2017.
- [90] M. Pellan *et al.*, “Effect of Binder Composition on WC Grain Growth in Cemented Carbides,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 11, pp. 3596–3601, Nov. 2015, doi: 10.1111/jace.13748.
- [91] J. Pötschke, C. Berger, H.-J. Richter, U. Scheithauer, and S. Weingarten, “Additive Manufacturing of Hardmetals.”
- [92] J. M. Guilemany, J. M. de Paco, J. Nutting, and J. R. Miguel, “Characterization of the W 2 C Phase Formed during the High Velocity Oxygen Fuel Spraying of a WC 12 Pct Co Powder.”
- [93] C. Chen, Z. Guo, S. Li, Y. Xiao, B. Chai, and J. Liu, “Microstructure and properties of WC-17Co cermets prepared using different processing routes,” *Ceram Int*, vol. 45, no. 7, pp. 9203–9210, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.265.
- [94] W. Schneller, M. Leitner, S. Springer, F. Grün, and M. Taschauer, “Effect of hip treatment on microstructure and fatigue strength of selectively laser melted AlSi10Mg,” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 3, no. 1, Mar. 2019, doi: 10.3390/jmmp3010016.
- [95] J. M. Alegre, A. Díaz, R. García, L. B. Peral, and I. I. Cuesta, “Effect of HIP post-processing at 850 °C/200 MPa in the fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy fabricated by Selective Laser Melting,” *Int J Fatigue*, vol. 163, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2022.107097.

- [96] E. Liverani, A. H. A. Lutey, A. Ascari, and A. Fortunato, "The effects of hot isostatic pressing (HIP) and solubilization heat treatment on the density, mechanical properties, and microstructure of austenitic stainless steel parts produced by selective laser melting (SLM)," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 107, no. 1–2, pp. 109–122, Mar. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05072-9.
- [97] M. Khomutov *et al.*, "Effect of hot isostatic pressing on structure and properties of intermetallic NiAl–Cr–Mo alloy produced by selective laser melting," *Intermetallics (Barking)*, vol. 120, May 2020, doi: 10.1016/j.intermet.2020.106766.
- [98] C. J. R. G. Oliver, E. A. Álvarez, and J. L. García, "Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 59, pp. 121–131, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.05.016.
- [99] A. S. Kurlov and A. A. Rempel', "Effect of sintering temperature on the phase composition and microhardness of WC-8 wt % Co cemented carbide," *Inorganic Materials*, vol. 43, no. 6, pp. 602–607, 2007, doi: 10.1134/S002016850706009X.
- [100] EXTRAMET, "EMT815".
- [101] P. Ettmayer, "HARDMETALS AND CERMETS," 1989. [Online]. Available: [www.annualreviews.org](http://www.annualreviews.org)
- [102] J. Heinrichs, S. Norgren, S. Jacobson, K. Yvell, and M. Olsson, "Influence of cemented carbide binder type on wear initiation in rock drilling – Investigated in sliding wear against magnetite rock," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 85, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105035.
- [103] J. Heinrichs, S. Norgren, S. Jacobson, K. Yvell, and M. Olsson, "Influence of binder metal on wear initiation of cemented carbides in sliding contact with granite," *Wear*, vol. 470–471, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203645.
- [104] T. N. Oskolkova and A. M. Glezer, "Surface Hardening of Hard Tungsten-Carbide Alloys: A Review," *Steel in Translation*, vol. 47, no. 12, pp. 788–796, Dec. 2017, doi: 10.3103/S0967091217120099.
- [105] Y. Milman, S. Luyckx, and I. Northrop, "Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC±Co alloys."
- [106] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, and B. Kaplan, "Cemented carbide microstructures: a review," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 80. Elsevier Ltd, pp. 40–68, Apr. 01, 2019. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.
- [107] R. J. Cao, C. G. Lin, X. C. Xie, and Z. K. Lin, "Determination of the average WC grain size of cemented carbides for hardness and coercivity," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 64, pp. 160–167, 2017, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.12.006.
- [108] N. Ku, J. J. Pittari, S. Kilczewski, and A. Kudzal, "Additive Manufacturing of Cemented Tungsten Carbide with a Cobalt-Free Alloy Binder by Selective Laser Melting for High-Hardness Applications," *Jom*, vol. 71, no. 4, pp. 1535–1542, 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03366-2.
- [109] "ASTM E23 : Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials," 2007.

- [110] Keiichi TSUDA, “History of Development of Cemented Carbides and Cermet,” 2016.
- [111] S. A. Jose, M. John, and P. L. Menezes, “Cermet Systems: Synthesis, Properties, and Applications,” *Ceramics*, vol. 5, no. 2. MDPI, Jun. 01, 2022. doi: 10.3390/ceramics5020018.
- [112] S. Grigoriev, T. Tarasova, A. Gusarov, R. Khmyrov, and S. Egorov, “Possibilities of manufacturing products from cermet compositions using nanoscale powders by additive manufacturing methods,” *Materials*, vol. 12, no. 20, Oct. 2019, doi: 10.3390/ma12203425.
- [113] B. Roebuck, A. J. Gant, and M. G. Gee, “Abrasion and toughness property maps for WC/Co hardmetals,” *Powder Metallurgy*, vol. 50, no. 2, pp. 111–114, Jun. 2007, doi: 10.1179/174329007X211526.
- [114] K.-H. zum Gahr, “Wear by hard particles,” 1998.
- [115] H. Reshetnyak and J. Kiibarsepp, “Structure Sensitivity of Wear Resistance of Hardmetals,” 1997.
- [116] E. Iakovakis, E. Avcu, M. J. Roy, M. Gee, and A. Matthews, “Dry sliding wear behaviour of additive manufactured CrC-rich WC-Co cemented carbides,” *Wear*, vol. 486–487, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.204127.
- [117] D. Technischen and S. Ndlovu, “The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale,” 2009.
- [118] Š. Houdková, M. Kašparová, and F. Zahálka, “Sliding friction behavior of hvof sprayed hardmetal coatings under different load conditions,” 2011.
- [119] P. Pereira, L. M. Vilhena, J. Sacramento, A. M. R. Senos, L. F. Malheiros, and A. Ramalho, “Tribological behaviour of different formulations of WC composites,” *Wear*, vol. 506–507, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.wear.2022.204415.
- [120] P. Pereira, L. M. Vilhena, J. Sacramento, A. M. R. Senos, L. F. Malheiros, and A. Ramalho, “Abrasive wear resistance of WC-based composites, produced with Co or Ni-rich binders,” *Wear*, vol. 482–483, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203924.
- [121] Manoj Rajankunte Mahadeshwara, “Oxidative wear - About Tribology,” *Tribonet*, 2022, Accessed: Nov. 16, 2022. [Online]. Available: <https://www.tribonet.org/wiki/oxidative-wear/#:~:text=The%20oxidative%20wear%20is%20mainly,interface%20of%20the%20material's%20surface>.
- [122] A. Mishra, “Oxidation wear mechanism of cast steels,” *Int. J. Mech. Eng. & Rob. Res.*, 2014, [Online]. Available: [www.ijmerr.com](http://www.ijmerr.com)
- [123] J. Kübarsepp, K. Juhani, and M. Tarraste, “Abrasion and erosion resistance of cermets: A review,” *Materials*, vol. 15, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2022. doi: 10.3390/ma15010069.
- [124] N. Bâlc, S. C. Cosma, J. Kessler, and V. Mager, “Research on Improving the Outer Surface Quality of the Parts Made by SLM,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 808, pp. 199–204, Nov. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.808.199.
- [125] D. Soler, M. Telleria, M. B. García-Blanco, E. Espinosa, M. Cuesta, and P. J. Arrazola, “Prediction of Surface Roughness of SLM Built Parts after Finishing Processes Using an

Artificial Neural Network,” *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, vol. 6, no. 4, p. 82, Aug. 2022, doi: 10.3390/jmmp6040082.

[126] RTEC, “Multi Function Tribometer MFT-5000.” Accessed: Jul. 06, 2023. [Online]. Available: <https://rtec-instruments.com/wp-content/uploads/2022/05/Multi-Function-Tribometer-MFT-5000-Rtec-Instruments-Brochure-2022.pdf>

[127] “Silice\_HN34,” *SIBLCO*.



## Annexe

|  |     |
|--|-----|
| Annexe A.....  | 181 |
| Plan d'expérience détaillé de l'optimisation paramétrique du WC-Co ..... | 181 |
| Plan d'expérience détaillé de l'optimisation paramétrique du WC-Ni.....  | 184 |
| Annexe B .....   | 187 |
| Annexe C .....   | 189 |
| Annexe : essai de glissement – ASTM G77 .....                            | 189 |
| Annexe : essai d'abrasion à trois corps – ASTM G65.....                  | 194 |
| Annexe D.....  | 195 |
| Annexe E .....   | 200 |
| Annexe F.....  | 210 |



## Annexe A

Détails des plans expérimentaux et microstructures des carbures cémentés

## Plan d'expérience détaillé de l'optimisation paramétrique du WC-Co

Tableau 20 : Paramètres d'optimisation du WC-Co

| réf       | Epaisseur de couche [µm] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [µm] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
|-----------|--------------------------|---------------|------------------------|-------------------|---------------------|-------------|-------------|
| 30P100-01 | 30                       | 100           | 20                     | 5,00              | 282                 | 197         | 169         |
| 30P100-02 | 30                       | 100           | 30                     | 3,33              | 247                 | 173         | 148         |
| 30P100-03 | 30                       | 100           | 40                     | 2,50              | 239                 | 167         | 143         |
| 30P100-04 | 30                       | 100           | 50                     | 2,00              | 229                 | 160         | 137         |
| 30P100-05 | 30                       | 100           | 60                     | 1,67              | 215                 | 151         | 129         |
| 30P100-06 | 30                       | 100           | 70                     | 1,43              | 210                 | 147         | 126         |
| 30P100-07 | 30                       | 100           | 80                     | 1,25              | 203                 | 142         | 122         |
| 30P100-08 | 30                       | 100           | 90                     | 1,11              | 200                 | 140         | 120         |
| 30P100-09 | 30                       | 100           | 100                    | 1,00              | 203                 | 142         | 122         |
| 30P100-10 | 30                       | 100           | 110                    | 0,91              | 203                 | 142         | 122         |
| réf       | Epaisseur de couche [µm] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [µm] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
| 30P130-11 | 30                       | 130           | 20                     | 6,50              | 337                 | 236         | 202         |
| 30P130-12 | 30                       | 130           | 30                     | 4,33              | 332                 | 232         | 199         |
| 30P130-13 | 30                       | 130           | 40                     | 3,25              | 293                 | 205         | 176         |
| 30P130-14 | 30                       | 130           | 50                     | 2,60              | 280                 | 196         | 168         |
| 30P130-15 | 30                       | 130           | 60                     | 2,17              | 266                 | 186         | 160         |
| 30P130-16 | 30                       | 130           | 70                     | 1,86              | 261                 | 183         | 157         |
| 30P130-17 | 30                       | 130           | 80                     | 1,63              | 249                 | 174         | 149         |
| 30P130-18 | 30                       | 130           | 90                     | 1,44              | 248                 | 174         | 149         |
| 30P130-19 | 30                       | 130           | 100                    | 1,30              | 227                 | 159         | 136         |
| 30P130-20 | 30                       | 130           | 110                    | 1,18              | 216                 | 151         | 130         |
| réf       | Epaisseur de couche [µm] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [µm] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
| 30P160-21 | 30                       | 160           | 20                     | 8,00              | 397                 | 278         | 238         |
| 30P160-22 | 30                       | 160           | 30                     | 5,33              | 354                 | 248         | 212         |
| 30P160-23 | 30                       | 160           | 40                     | 4,00              | 354                 | 248         | 212         |
| 30P160-24 | 30                       | 160           | 50                     | 3,20              | 338                 | 237         | 203         |
| 30P160-25 | 30                       | 160           | 60                     | 2,67              | 318                 | 223         | 191         |
| 30P160-26 | 30                       | 160           | 70                     | 2,29              | 303                 | 212         | 182         |
| 30P160-27 | 30                       | 160           | 80                     | 2,00              | 297                 | 208         | 178         |
| 30P160-28 | 30                       | 160           | 90                     | 1,78              | 293                 | 205         | 176         |
| 30P160-29 | 30                       | 160           | 100                    | 1,60              | 267                 | 187         | 160         |
| 30P160-30 | 31                       | 160           | 110                    | 1,45              | 262                 | 183         | 157         |

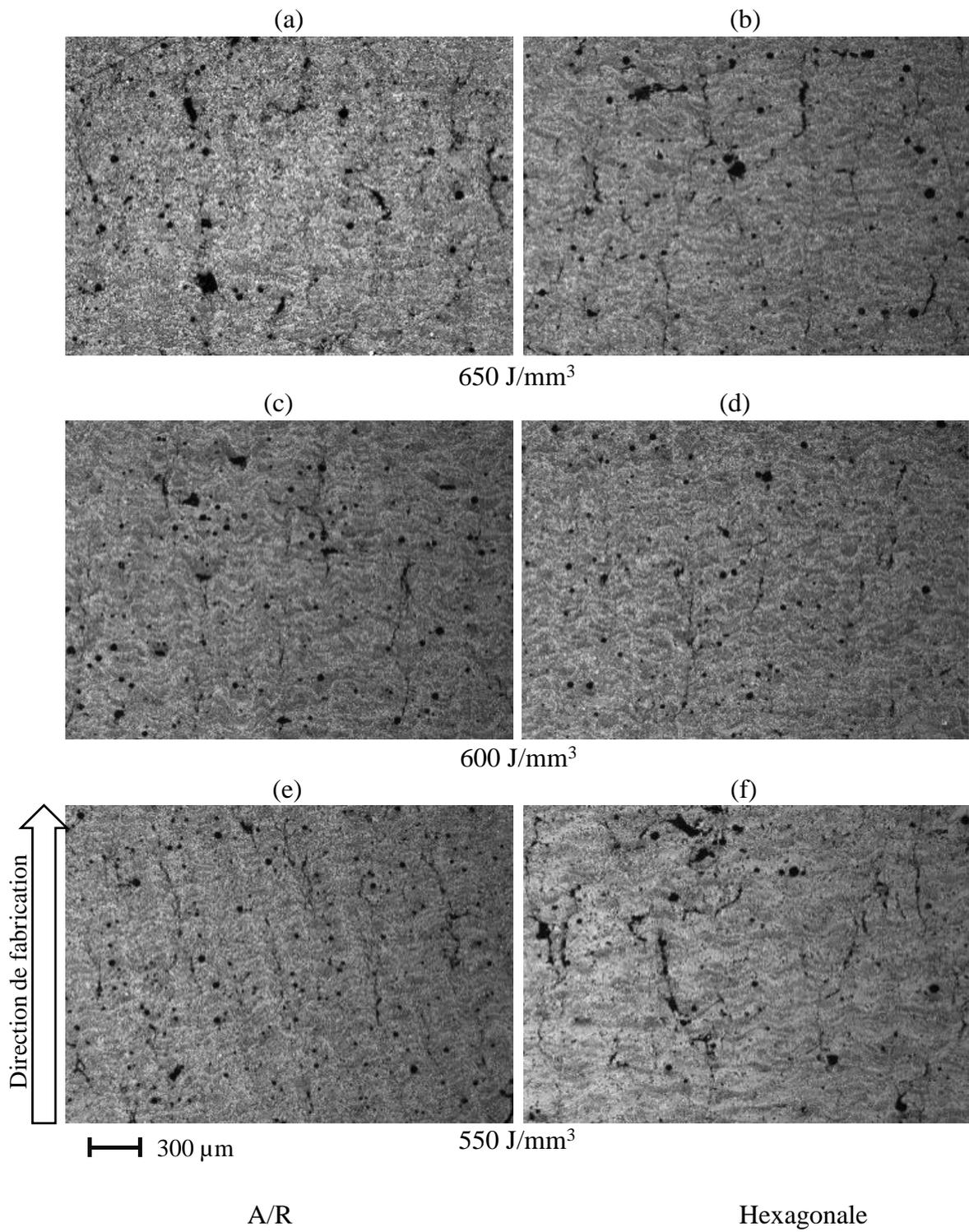


Figure 132 : Analyse des microstructures des échantillons pour une puissance de 130W, en fonction de différentes DEV et à partir de deux stratégies de scan différentes pour le WC-Co

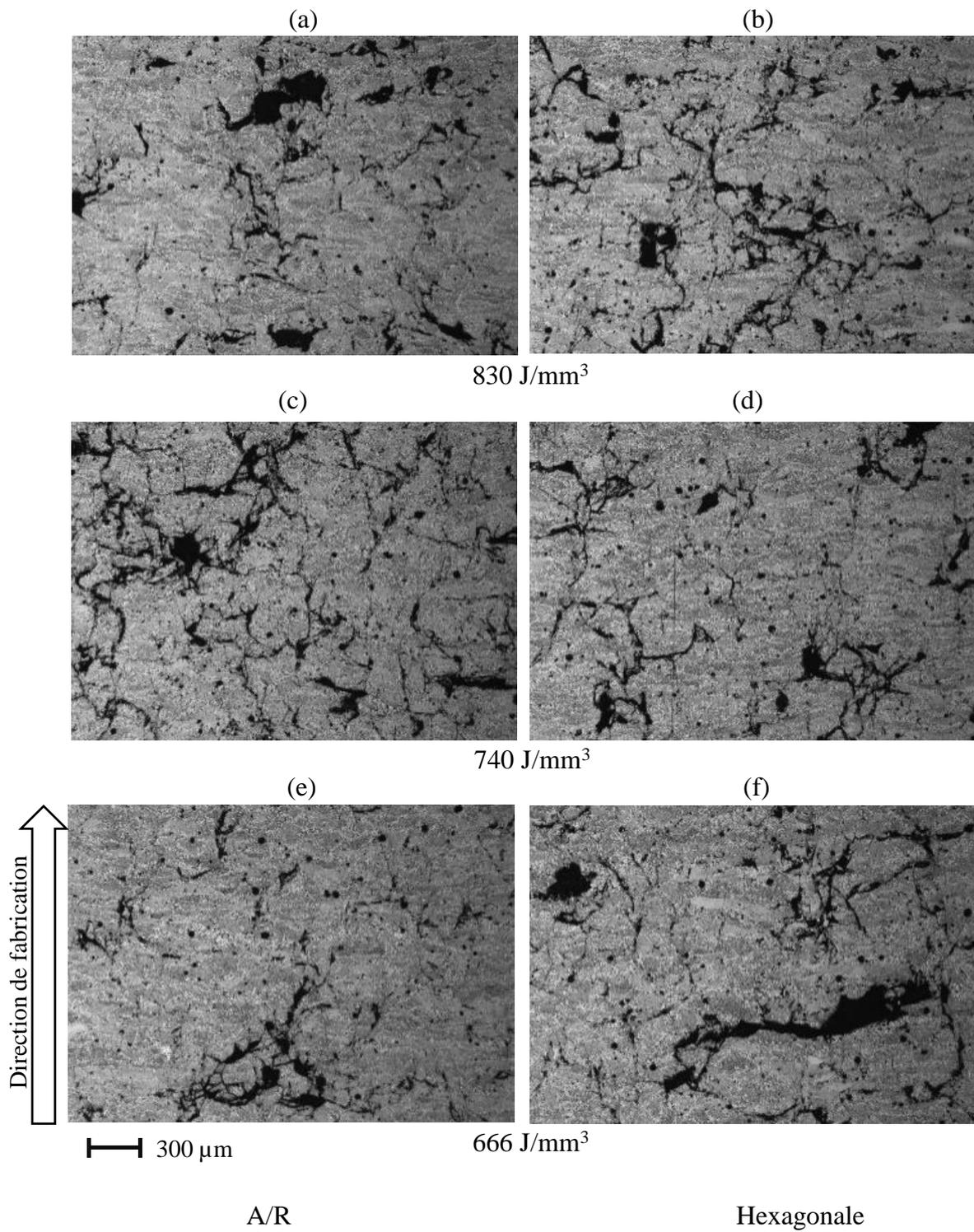


Figure 133 : Analyse des microstructures des échantillons pour une puissance de 160W, en fonction de différentes DEV et à partir de deux stratégies de scan différentes pour le WC-Co

## Plan d'expérience détaillé de l'optimisation paramétrique du WC-Ni

Tableau 21 : Paramètres d'optimisation du WC-Ni

| Réf | Epaisseur de couche [ $\mu\text{m}$ ] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [ $\mu\text{m}$ ] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
|-----|---------------------------------------|---------------|------------------------|-------------------|----------------------------------|-------------|-------------|
| 1   | 0,03                                  | 100           | 50                     | 2,00              | 229                              | 160         | 137         |
| 2   | 0,03                                  | 100           | 100                    | 1,00              | 219                              | 153         | 131         |
| 3   | 0,03                                  | 100           | 150                    | 0,67              | 183                              | 128         | 110         |
| 4   | 0,03                                  | 100           | 200                    | 0,50              | 162                              | 113         | 97          |
| 5   | 0,03                                  | 100           | 250                    | 0,40              | 140                              | 98          | 84          |
| 6   | 0,03                                  | 100           | 300                    | 0,33              | -                                | -           | -           |
| 7   | 0,03                                  | 100           | 350                    | 0,29              | -                                | -           | -           |
| 8   | 0,03                                  | 100           | 400                    | 0,25              | -                                | -           | -           |
| 9   | 0,03                                  | 100           | 450                    | 0,22              | -                                | -           | -           |
| 10  | 0,03                                  | 100           | 500                    | 0,20              | -                                | -           | -           |
| Réf | Epaisseur de couche [ $\mu\text{m}$ ] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [ $\mu\text{m}$ ] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
| 11  | 0,03                                  | 160           | 50                     | 3,20              | 288                              | 202         | 173         |
| 12  | 0,03                                  | 160           | 100                    | 1,60              | 246                              | 172         | 147         |
| 13  | 0,03                                  | 160           | 150                    | 1,07              | 221                              | 155         | 133         |
| 14  | 0,03                                  | 160           | 200                    | 0,80              | 204                              | 143         | 122         |
| 15  | 0,03                                  | 160           | 250                    | 0,64              | 190                              | 133         | 114         |
| 16  | 0,03                                  | 160           | 300                    | 0,53              | -                                | -           | -           |
| 17  | 0,03                                  | 160           | 350                    | 0,46              | -                                | -           | -           |
| 18  | 0,03                                  | 160           | 400                    | 0,40              | -                                | -           | -           |
| 19  | 0,03                                  | 160           | 450                    | 0,36              | -                                | -           | -           |
| 20  | 0,03                                  | 160           | 500                    | 0,32              | -                                | -           | -           |
| Réf | Epaisseur de couche [ $\mu\text{m}$ ] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [ $\mu\text{m}$ ] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
| 21  | 0,03                                  | 200           | 50                     | 4,00              | 343                              | 240         | 206         |
| 22  | 0,03                                  | 200           | 100                    | 2,00              | 307                              | 215         | 184         |
| 23  | 0,03                                  | 200           | 150                    | 1,33              | 284                              | 199         | 171         |
| 24  | 0,03                                  | 200           | 200                    | 1,00              | 253                              | 177         | 152         |
| 25  | 0,03                                  | 200           | 250                    | 0,80              | 251                              | 175         | 150         |
| 26  | 0,03                                  | 200           | 300                    | 0,67              | 239                              | 167         | 143         |
| 27  | 0,03                                  | 200           | 350                    | 0,57              | 218                              | 153         | 131         |
| 28  | 0,03                                  | 200           | 400                    | 0,50              | 211                              | 148         | 127         |
| 29  | 0,03                                  | 200           | 450                    | 0,44              | 207                              | 145         | 124         |
| 30  | 0,03                                  | 200           | 500                    | 0,40              | -                                | -           | -           |
| Réf | Epaisseur de couche [ $\mu\text{m}$ ] | Puissance [W] | Vitesse de scan [mm/s] | E linéaire [J/mm] | Largeur cordon [ $\mu\text{m}$ ] | Ev (Tr=30%) | Ev (Tr=40%) |
| 31  | 0,03                                  | 250           | 50                     | 5,00              | 407                              | 285         | 244         |
| 32  | 0,03                                  | 250           | 100                    | 2,50              | 336                              | 235         | 202         |
| 33  | 0,03                                  | 250           | 150                    | 1,67              | 309                              | 216         | 186         |
| 34  | 0,03                                  | 250           | 200                    | 1,25              | 283                              | 198         | 170         |
| 35  | 0,03                                  | 250           | 250                    | 1,00              | 265                              | 186         | 159         |
| 36  | 0,03                                  | 250           | 300                    | 0,83              | 253                              | 177         | 152         |
| 37  | 0,03                                  | 250           | 350                    | 0,71              | 237                              | 166         | 142         |
| 38  | 0,03                                  | 250           | 400                    | 0,63              | 227                              | 159         | 136         |
| 39  | 0,03                                  | 250           | 450                    | 0,56              | 218                              | 153         | 131         |
| 40  | 0,03                                  | 250           | 500                    | 0,50              | -                                | -           | -           |

Les échantillons noté NC correspondent à un échec de fabrication suite à un détachement du plateau (Figure 134 et Figure 135).

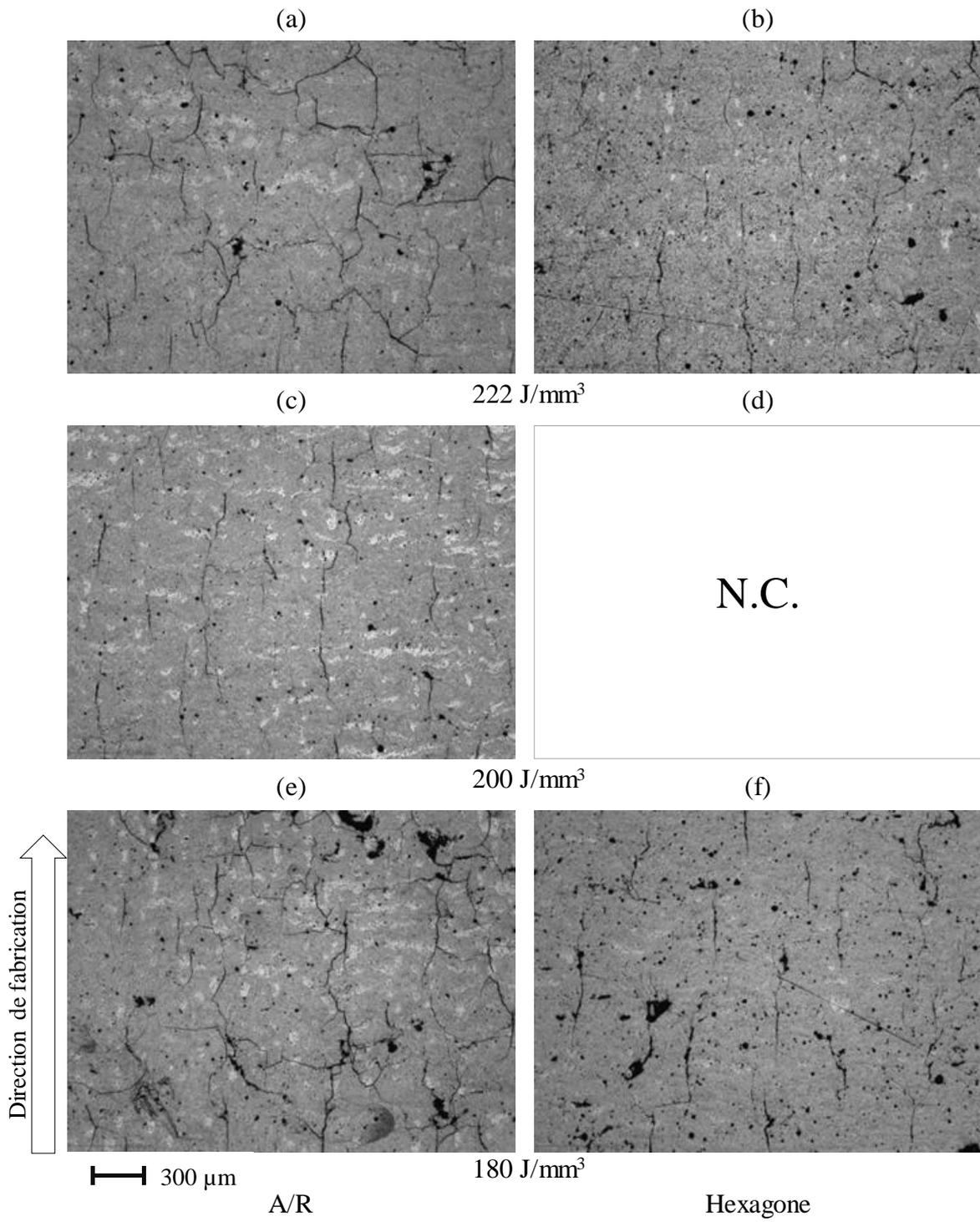


Figure 134 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une puissance de 200W et à partir de deux stratégies de scan différentes

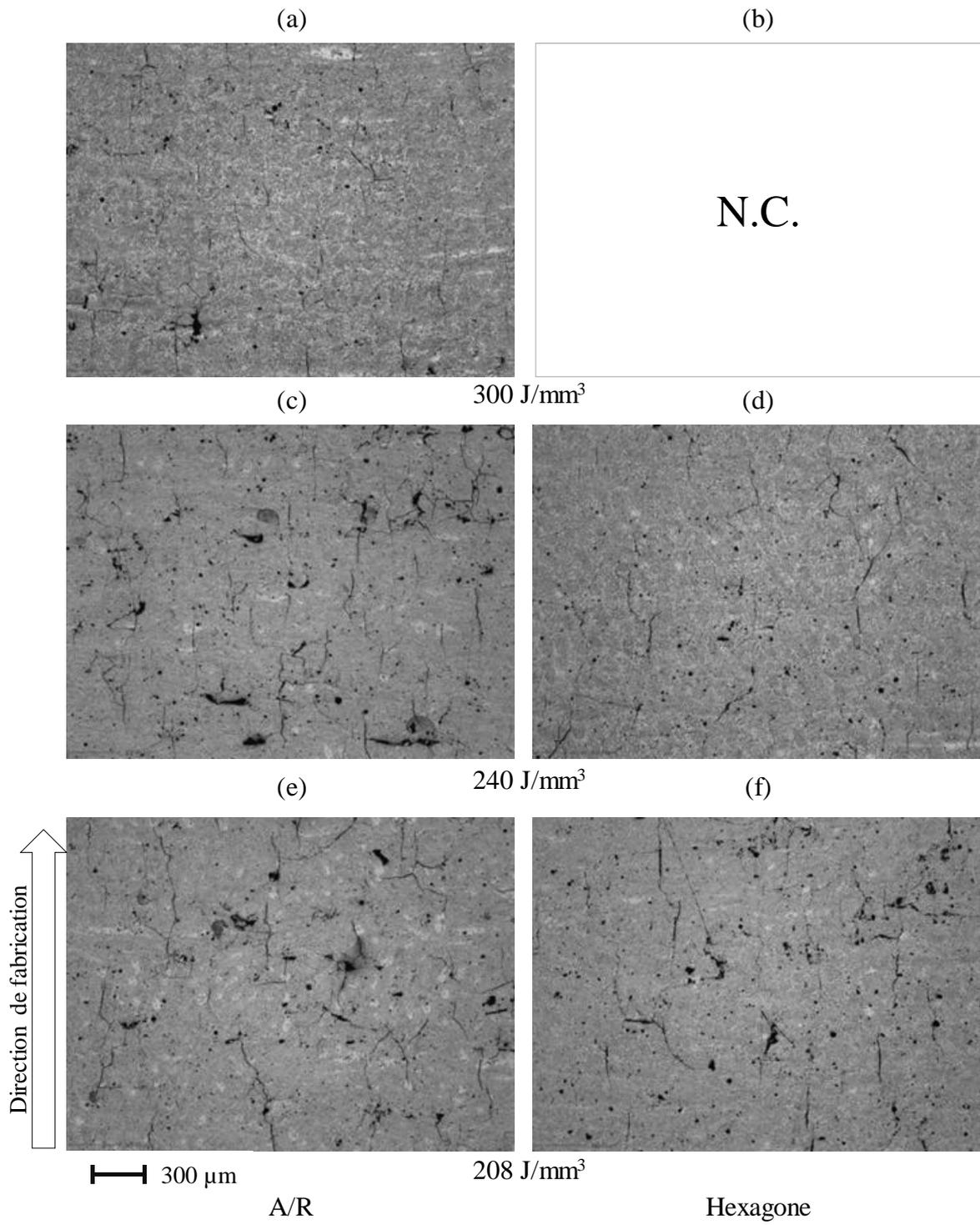


Figure 135 : Analyse des microstructures des échantillons de WC-Ni pour une puissance de 250W et à partir de deux stratégies de scan différentes

## Annexe B

Analyse de Rietveld des différents matériaux

L'analyse de Rietveld est réalisée sur les diffractogrammes de chaque poudre et de chaque matériau. Cette analyse permet de déterminer les paramètres microstructuraux tel que les microdéformation et la taille de cristallite des différentes phases présentes dans les poudres ou dans les matériau obtenus par procédé L-PBF.

*Tableau 22 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau WC-Co*

| Echantillon | Phase   | Micro déformation                           | Taille de Cristallite [nm] |
|-------------|---|---|----------------------------|
| Poudre      | WC  | $6 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-6}$     | $340 \pm 54$               |
|             | Co  | $2 \times 10^{-3} \pm 3,6 \times 10^{-4}$   | $240 \pm 48$               |
| BF          | WC  | $1,4 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-5}$   | $370 \pm 17$               |
|             | W <sub>2</sub> C                              | $1,7 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-5}$   | $207 \pm 32$               |
|             | Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C              | $3,5 \times 10^{-3} \pm 1,6 \times 10^{-4}$ | $64 \pm 5$                 |
|             | Co <sub>3</sub> W <sub>9</sub> C <sub>4</sub> | $2,3 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$   | $81 \pm 6$                 |
|             | Co  | $3 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$     | $25 \pm 2$                 |
| TTh         | WC  | $9 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6}$     | $246 \pm 5$                |
|             | Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C              | $9 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$     | $193 \pm 18$               |
|             | Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C              | $1,5 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$   | $126 \pm 15$               |
|             | Co  | $2 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$     | $87 \pm 20$                |
| HiP         | WC  | $1 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-5}$     | $413 \pm 32$               |
|             | Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C              | $1 \times 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-5}$     | $410 \pm 44$               |
|             | Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C              | $2 \times 10^{-3} \pm 1,6 \times 10^{-4}$   | $291 \pm 100$              |
|             | Co  | $4,6 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-4}$   | $51 \pm 9$                 |

Les tailles des cristallites mesurées sont de 340 nm et 210 nm, dans la phase WC et Co respectivement. La taille de cristallite mesuré pour les WC ne correspond pas forcément à la taille des grains moyen mesuré par la méthode d'interception linéaire. De plus, la microdéformation dans la phase Co est importante  $\sim 2 \times 10^{-3}$ , alors que dans la phase WC une plus faible valeur de  $\sim 4 \times 10^{-4}$  est mesurée. Dû à la texture cristalline habituellement marquée sur les matériaux obtenus par L-PBF, l'analyse de Rietveld ne permet pas de quantifier les phases présentes. Cependant cette méthode permet de déterminer les paramètres de mailles et les paramètres microstructuraux tels que les tailles de cristallites et les microdéformations pour chaque phase (Tableau 22). Les tailles des cristallites de la poudre initiale étaient de  $340 \pm 54$  nm et  $240 \pm 48$  nm, dans la phase WC et Co respectivement. Une fois la poudre fondue et solidifiée, l'échantillon brut de fabrication présente une taille de cristallite équivalente ( $370 \pm 17$  nm) pour la phase WC, contrairement à la phase Co qui est plus faible ( $81 \pm 6$  nm). Cela peut être dû au refroidissement rapide, entraînant la formation d'une microstructure fine du liant métallique. De plus, les microdéformations dans les phase Co et WC sont plus importantes pour le matériau brut de fabrication, avec  $\sim 3 \times 10^{-3}$  et  $\sim 1,4 \times 10^{-3}$  respectivement. Cela peut là encore être associé aux fortes contraintes thermiques liées au refroidissement rapide du procédé L-PBF. Les paramètres

microstructuraux de la phase  $W_2C$  sont proches de la phase WC. Les phases  $Co_3W_9C_4$  et  $Co_3W_3C$  présentent des microdéformations du même ordre ( $\sim 3 \times 10^{-3}$ ) avec des tailles de cristallites de  $81 \pm 6$  nm et  $64 \pm 5$  nm respectivement.

*Tableau 23 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau WC-Ni*

| Echantillon | Phase      | Micro déformation                            | Taille de cristallite [nm] |
|-------------|------------|--|----------------------------|
| Poudre      | WC         | $5,8 \times 10^{-4} \pm 7,66 \times 10^{-5}$ | $267 \pm 4$                |
|             | Ni         | $1,1 \times 10^{-3} \pm 1,2 \times 10^{-4}$  | $73 \pm 4$                 |
| BF          | WC         | $1,4 \times 10^{-3} \pm 6 \times 10^{-7}$    | $79 \pm 1$                 |
|             | $W_2C$     | $1,3 \times 10^{-3} \pm 1,4 \times 10^{-4}$  | $36 \pm 1$                 |
|             | Ni         | $1,9 \times 10^{-3} \pm 1,6 \times 10^{-4}$  | $30 \pm 1$                 |
|             | $Ni_3W_3C$ | $3,8 \times 10^{-3} \pm 2,2 \times 10^{-4}$  | $52 \pm 2$                 |
| HiP         | WC         | $9,8 \times 10^{-4} \pm 1,66 \times 10^{-5}$ | $207 \pm 5$                |
|             | Ni         | $1,3 \times 10^{-3} \pm 7,2 \times 10^{-5}$  | $113 \pm 6$                |

Le Tableau 23 résume les résultats de l'affinement de Rietveld sur le carbure cémenté de WC-Ni. Les microdéformations des phases dans l'échantillon brut de fabrication sont faibles, excepté pour la phase ternaire de  $Ni_3W_3C$ , où la micro-déformation est plus élevée à  $3,8 \times 10^{-3}$ . La taille des cristallites est de l'ordre de 30 à 80 nm pour les différentes phases. Comme précédemment, les valeurs de taille de cristallites ne correspondent pas à la taille de grain moyen mesuré à partir des images MEB. Le Tableau 24 résume les résultats de l'affinement de Rietveld sur matériau massif de référence.

*Tableau 24 : Résumer des paramètres microstructuraux de la poudre initial et du matériau EMT815*

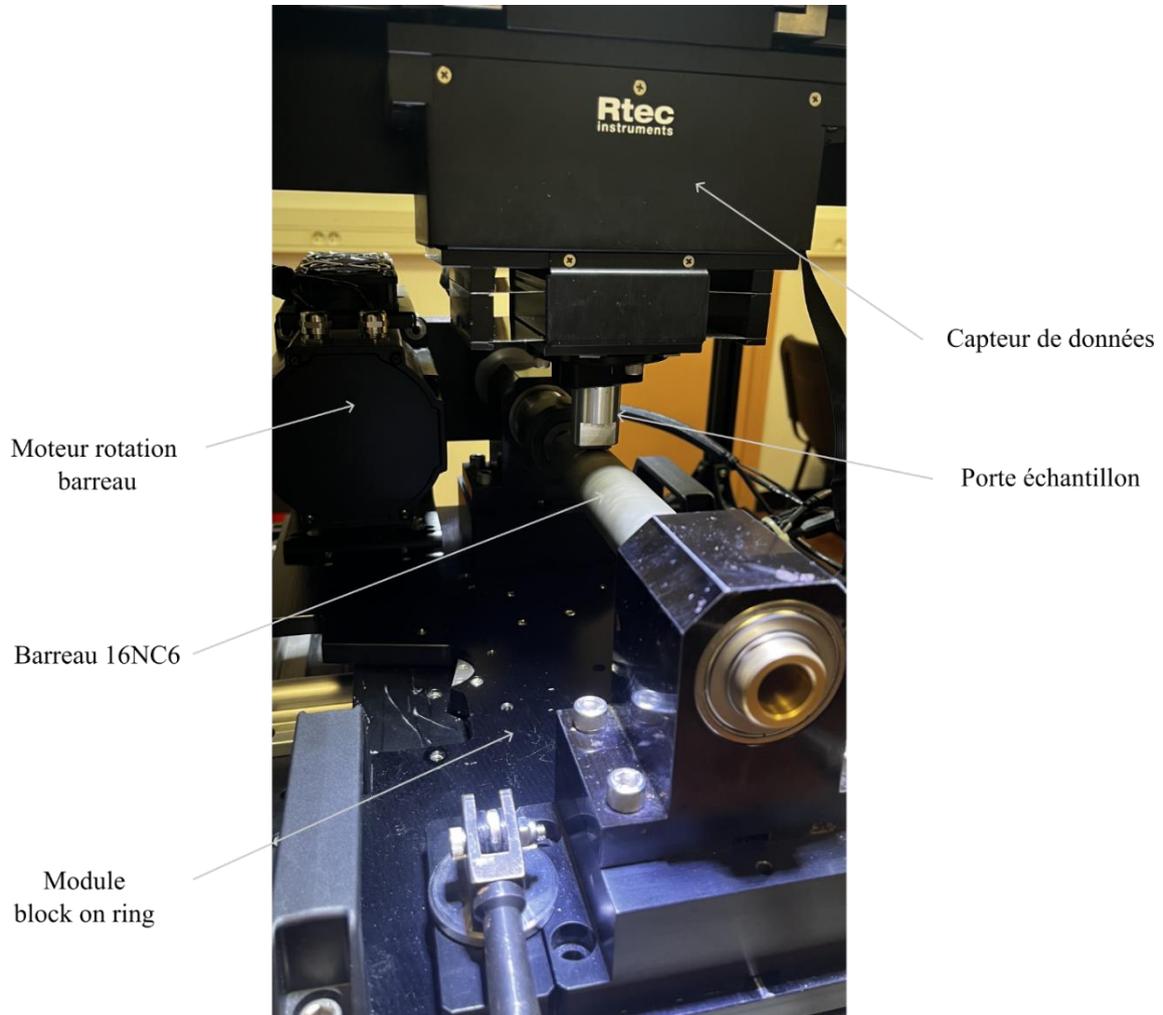
| Echantillon | Phases | Micro déformation                             | Taille de Cristallite [nm] |
|-------------|--------|---|----------------------------|
| EMT 815     | WC     | $1,09 \times 10^{-5} \pm 1,44 \times 10^{-5}$ | $193 \pm 4,2$              |
|             | Co     | $6 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$       | $47 \pm 3$                 |

Annexe C

Détails des essais tribologique

Annexe : essai de glissement – ASTM G77

Les Figure 136 et Figure 137 présentes la machine utilisé pour le test d'usure par glissement [126].



*Figure 136 : Vue globale du test d'usure « block on ring » suivant la norme ASTM G77 de l'ENISE*

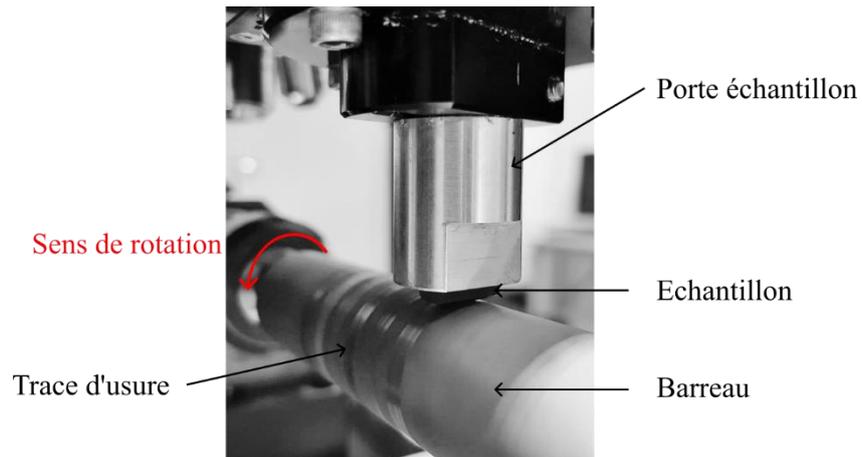


Figure 137 : Vue locale du test d'usure « block on ring » suivant la norme ASTM G77 de l'ENISE

Le Tableau 25 résume la composition chimique du barreau 16NC6. Une base Fer est présente à 97.5%.

Tableau 25 : Composition chimique du barreau de frottement en 16NC6

|      |      | 16NC6 |      |     |      |     |      |      |       |
|------|------|-------|------|-----|------|-----|------|------|-------|
|      | C    | Mn    | Si   | Cr  | Mo   | Ni  | S    | P    | Fe    |
| Mini | 0,15 | 0,6   | 0,15 | 0,7 | -    | 1,2 | -    | -    | 97,20 |
| Maxi | 0,2  | 0,9   | 0,4  | 1   | 0,25 | 1,5 | 0,03 | 0,03 | 95,69 |

Différentes analyses ont été réalisées sur le barreau 16NC6 afin de mieux comprendre certains phénomènes et de pouvoir interpréter des résultats. La Figure 138 présente des cartographies EDX afin de mesurer les éléments présents dans le matériau ainsi que leur répartition.

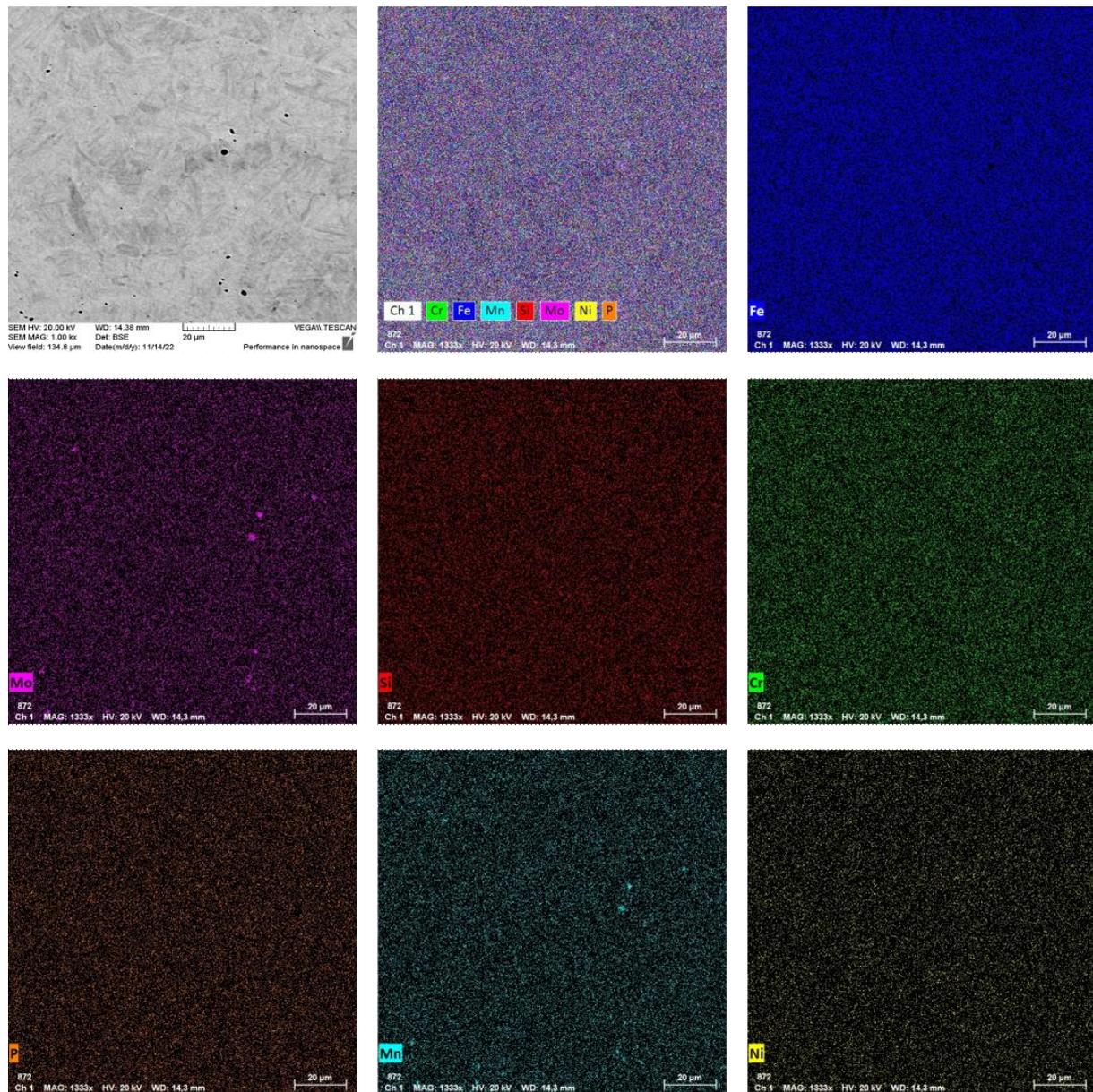
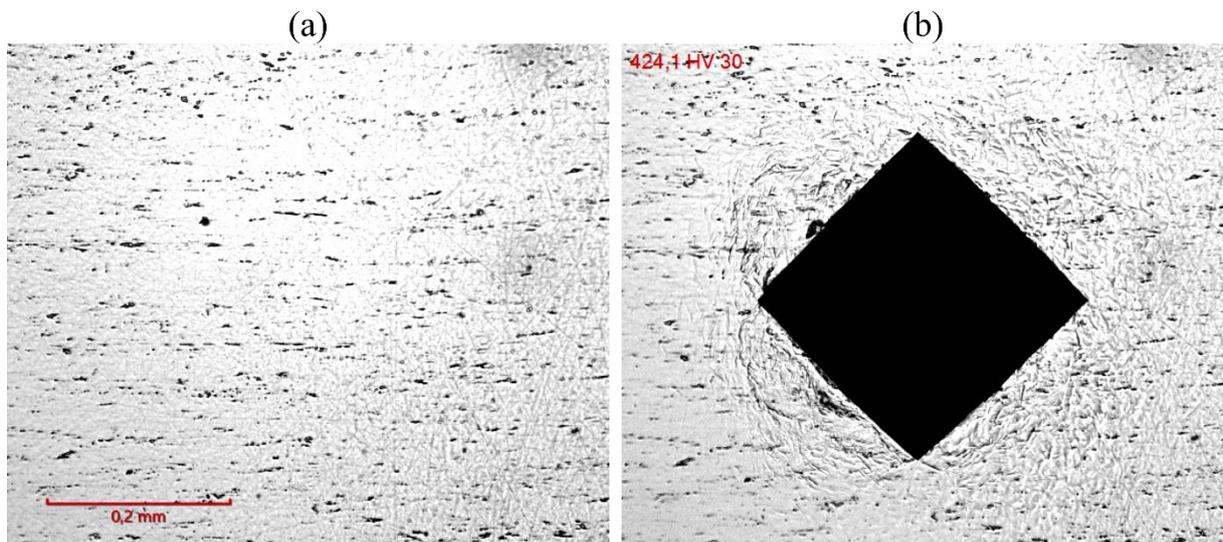


Figure 138 : Analyse MEB/EDX du barreau 16NC6

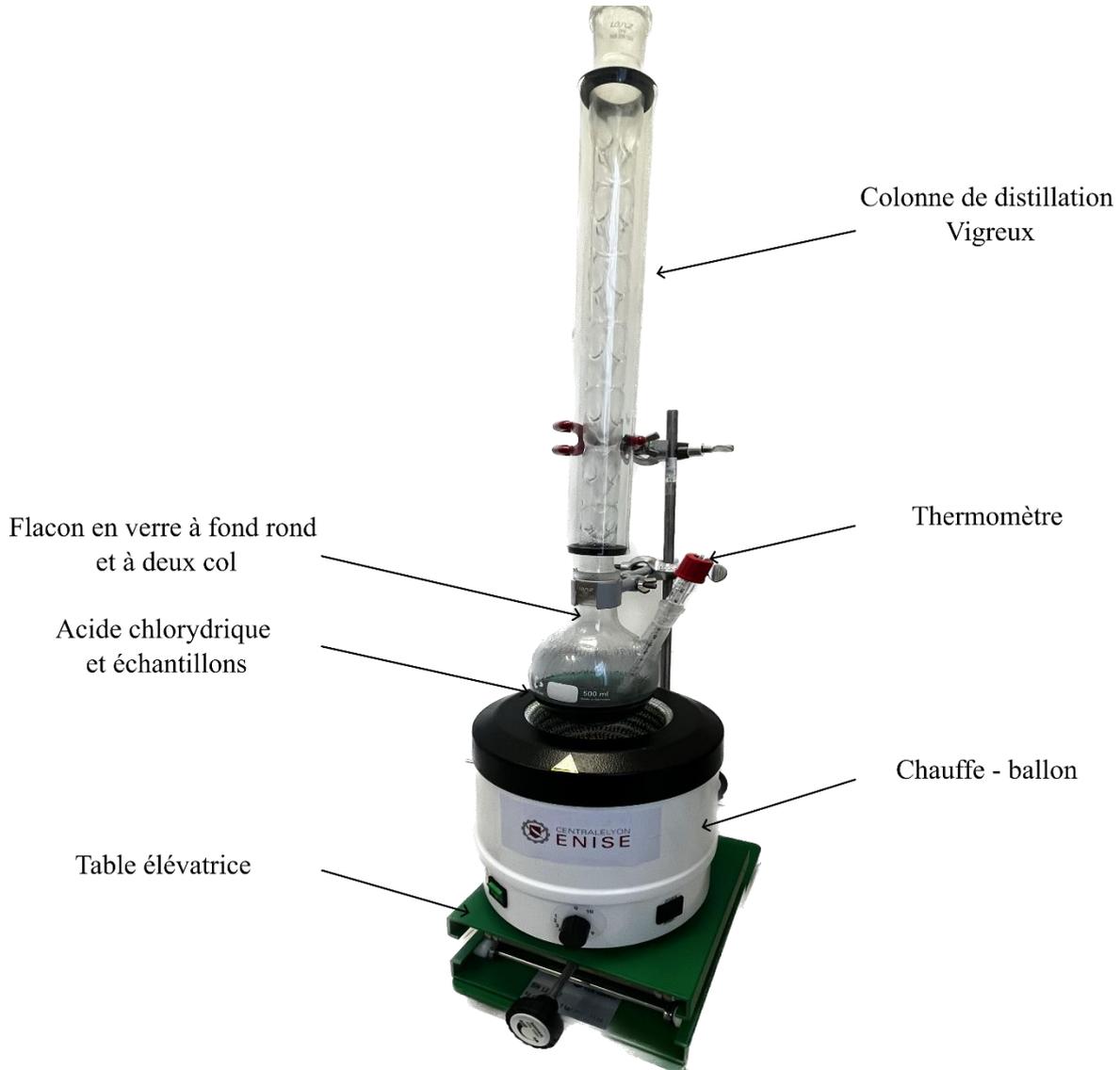
Des mesures de dureté Vickers à 30kg est réalisé afin de pouvoir comparer la dureté des différents matériaux mis en contact (Figure 139 : Dureté Vickers du barreau 16NC6 pour une charge de 30kg, (a) avant et (b) après indentation). Une mesure moyenne de 420 HV<sub>30</sub> est mesuré, ce qui est environ 2.4 fois plus faible que les carbures cémentés fabriqués.



*Figure 139 : Dureté Vickers du barreau 16NC6 pour une charge de 30kg, (a) avant et (b) après indentation*

**Protocole de dissolution du fer**

La Figure 140 montre l'équipement utilisé lors de la dissolution des traces de Fer sur les blocs après le test de glissement. Il est composé d'une unité de chauffage, d'un bécher en verre, d'une colonne de refroidissement et d'un thermomètre. Les blocs sont insérés dans le bécher et immergés dans de l'acide chlorhydrique préalablement chauffé à 80°C pour une durée de 40 minutes.



*Figure 140 : Equipement pour la dissolution du Fer*

## Annexe : essai d'abrasion à trois corps – ASTM G65

La Figure 141 présente une vue globale de la machine de test d'abrasion à 3 corps de Technogenia.



Figure 141 : Vue local de la machine de test d'usure suivant la norme ASTM G65 de Technogenia

Les différentes caractéristiques de l'abrasif de silice est présentée dans le Tableau 26 et Tableau 27 [127]. L'échelle de Mohs, graduée de 1 à 10 est de dureté relative, permet ainsi de comparer la dureté de différents minéraux. Pour comprendre cette échelle facilement : 1 est un minéral très tendre et 10, un minéral très dur. Le diamant se situe en particulier à 10, puisque rien ne peut le rayer.

Tableau 26 : Composition chimique des particules abrasifs du test G65

| Composition chimique [%] |                                |                                |      |                  |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O |
| 98,49                    | 0,07                           | 0,51                           | 0,06 | 0,4              |

Tableau 27 : Caractéristiques des particules abrasifs du test G65

| Densité réelle [g/cm <sup>3</sup> ] | Densité apparente [g/cm <sup>3</sup> ] | Dureté (Mohs) | D10 | D50 | D60 |
|-------------------------------------|--|---------------|-----|-----|-----|
| 2,65                                | 1,5                                    | 7             | 142 | 209 | 228 |

Annexe D

Article de conférence présenté à LANE 2022, sur l'optimisation du matériau de WC-Co par procédé L-PBF



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Procedia CIRP 111 (2022) 153–157



12th CIRP Conference on Photonic Technologies [LANE 2022], 4-8 September 2022, Fürth, Germany

## Additive Manufacturing feasibility of WC-17Co cermet parts by Laser Powder Bed Fusion

Kevin Papy<sup>a\*</sup>, Staerk Jean-Marc<sup>a</sup>, Sova Alexey<sup>b</sup>, Borbely Andras<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Technogenia, Saint-Jorioz, France.

<sup>b</sup> University of Lyon, Ecole Centrale de Lyon - ENISE, LTDS, UMR CNRS 5513, Saint Etienne, France,

<sup>c</sup> Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F - 42023 Saint-Etienne France

\* Corresponding author. Tel.: +3 06 82 23 01 80; E-mail address: [kevin.papy@technogenia.com](mailto:kevin.papy@technogenia.com)

### Abstract

Cermets are composite materials consisting of a ceramic reinforcement and a metal matrix. Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) is an Additive Manufacturing (AM) technology. The present paper deals with the feasibility study of AM of cermet parts by L-PBF using WC-17Co powder. The results showed that parametric optimization of the L-PBF process allowed the production of solid WC-17Co part. Structural analysis revealed the presence of significant porosity (1.41%) and small-scale cracks in the as-built samples. Post-processing by HIP (Hot Isostatic Pressure) significantly improved the structure of manufactured parts. The porosity became very low (0.01%) and XRD phase analysis revealed the absence of the fragile W<sub>2</sub>C phase. Abrasive wear and hardness tests showed that performances of additively manufactured parts were comparable to a reference part produced by powder sintering. The study successfully demonstrated the possibility of manufacturing wear-resistant cermet parts

© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>)

Peer-review under responsibility of the international review committee of the 12th CIRP Conference on Photonic Technologies [LANE 2022]

**Keywords:** Cermet; Tungsten Carbide; Additive Manufacturing; Laser Powder Bed Fusion; Hot Isostatic Pressing

### 1. Introduction

Laser power bed fusion (L-PBF), also known as selective laser melting (SLM), is an additive manufacturing process employed for the production of complex functional parts using metal powder as feedstock material. In L-PBF, a laser beam is applied to melt the powder material and form three-dimensional parts employing the layer-by-layer approach. The final properties of the built parts, such as roughness, density, porosity, cracking propensity, and mechanical properties, depend on process parameters, such as laser power, scanning speed, and layer thickness [1]–[6]. Considering several studies, it can be concluded that L-PBF manufacturing of WC-Co parts remains challenging [7]–[11]. Preheating of the building plate to a high temperature allowed the manufacturing of solid

samples with some residual porosity that could be eliminated through post-treatment [12]–[14]. However, in the absence of a preheating plate option, the manufacturing of complex-shaped WC-Co parts, even with high internal porosity, was not possible owing to crack formation and the destruction of the part during cutting from the plate [15], [16]. Considering the available literature data, this study will focus on the following:

- Optimization of the L-PBF parameters for the manufacture of solid complex-shaped WC-17Co parts without the use of a preheated plate.
- Analysis of the effect of hot isostatic pressing (HIP) on the structure and properties of WC-17Co produced using L-PBF.

**Nomenclature**

|        |  |
|--------|--|
| AM     | Additive Manufacturing                       |
| L-PBF  | Laser Powder Bed Fusion                      |
| SLM    | Selective Laser Melting                      |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| XRD    | X-Ray Diffraction                            |
| EBS    | Electron Back Scattered Diffraction          |
| HIP    | Hot Isostatic Pressure                       |
| $E_v$  | Volume Energy Density                        |
| P      | Power  |
| $V_s$  | Scan Speed                                   |
| $H_d$  | Hatching Distance                            |
| l      | Layer thickness                              |

**2. Material and methods****2.1. L-PBF Equipment**

Pro X 200 DMP equipment supplied by 3D Systems was used in the study. The volume of the working chamber where the parts were manufactured was  $140 \times 140 \times 125 \text{ mm}^3$ . The L-PBF machine was equipped with a 400 W fiber laser with a wavelength of 1070 nm. The working chamber was filled with nitrogen during manufacturing to prevent oxidation. It is important to note that the analysis of the laser beam quality revealed a significant effect of the laser power on the energy distribution in the beam. In particular, for powers higher than 200 W and long exposure times, the energy distribution changed from a Gaussian spot to a ring shape. Evidently, this effect introduces an additional process parameter that significantly complicates the optimization process. To avoid the influence of energy distribution on the optimized parameters, the maximum laser power applied in the experiments was set to 160 W, when the shape of the energy distribution surface remained close to Gaussian. The spot diameter was 130  $\mu\text{m}$ . The laser power and scan velocity were varied from 100 to 160 W and from 30 to 200 mm/s, respectively. Layer thickness of 30  $\mu\text{m}$  was applied. No build plate preheater was used during the study.

**2.2. Powder**

Agglomerated-sintered WC-17Co powder with a particle size distribution of 15–53  $\mu\text{m}$  (Oerlikon Metco) was used in this study. The powder was initially developed for thermal spray applications, such as HVOF and HVAF. SEM images of the particles and their cross-sections are presented in Figure 1. From the SEM images, it is evident that the particles are quasi-spherical in shape. The cross-sectional images revealed the presence of internal porosity. The average size of the WC grains (dark grey phase) was estimated to be 4–5  $\mu\text{m}$ . The carbide grains were uniformly distributed in the cobalt matrix (light grey phase).

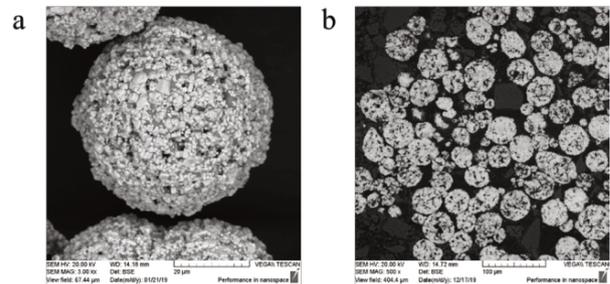


Fig. 1. SEM images of (a) the WC-17Co particles and (b) their cross-sections

The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis results are presented in Table 1. The chemical composition determined using ICP-MS was within the range stated by the supplier. However, it did not correspond exactly to the result declared by the powder supplier. XRD measurement conducted on initial powder shown only WC (P-6m2) and Co (Fm-3m) phases.

Table 1. Chemical analysis of the initial powder employing ICP-MS.

| Element [wt.%] |     |      |
|----------------|-----|------|
| W              | C   | Co   |
| 76.4           | 5.2 | 18.4 |

**2.3. Post-treatment processes**

Cube-shaped samples with dimensions of  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  manufactured using L-PBF were used for post-treatment. A batch was subjected to capsule-free HIP, which is a cycle applied during industrial processes. The HIP process was performed in several steps. First, the temperature was gradually increased from room temperature to 1000  $^{\circ}\text{C}$  over 15 h under normal pressure. The temperature was then increased to the sintering temperature of 1450  $^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in a pressure furnace maintained at 40 MPa, and these conditions were held for 5 h. Cooling to room temperature was performed in the HIP chamber at a rate of 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

**2.4. Structural and mechanical properties**

The relative density of the manufactured parts was determined by the Archimedes method according ASTM-B962. Image analysis was performed using ImageJ [17]. The microstructure and element distribution were analyzed using a Zeiss Supra 55VP v2 scanning electron microscope (SEM). Vickers hardness (HV) was determined by applying a load of 30 kg for 10 s to all samples [18]. The wear resistance of the materials was measured following the ASTM G-65 standard [19] using dry sand and a rubber wheel. Samples with dimensions of  $25 \times 60 \times 7 \text{ mm}^3$  were used for the wear resistance tests. The abrasion wear test conditions are listed in Table 2.

Table 2 : Abrasion wear test conditions.

| Abrasive              | Abrasive flow, [g/min] | Wheel revolution [nb] | Abrasion length, [m] | Applied load, [N] | Test duration, [min] |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| Silica sand (125-400) | 300                    | 6000                  | 4309                 | 130               | 30                   |

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimization of process parameters

In the first step, the parametric window of the L-PBF process was determined. The principal purpose of these experiments was to determine the parameters that enable the production of materials with the lowest porosity and least cracks. Initially, single tracks were deposited with a powder layer thickness of 30  $\mu\text{m}$ . The power and scan velocity were varied from 100 to 160 W and from 30 to 200 mm/s, respectively. Table 3 summarizes the parameter ranges tested in the first stage.

Table 3 : Ranges of L-PBF manufacturing parameters applied in the experiments

|  |             |
|--|-------------|
| Layer thickness [ $\mu\text{m}$ ]            | 30          |
| Range of laser power [W]                     | 100-130-160 |
| Range of scan speed [mm/s]                   | 30-100      |
| Range of hatching distance [ $\mu\text{m}$ ] | 140-200     |
| Inert gas                                    | Nitrogen    |

Analysis of the track shape revealed that stable tracks were formed only when the scanning speed was in the 30-40 mm/s range at a laser power of 130 W. Following the single-track experiments, 3D objects with simple geometries (cubes and parallelepipeds) were manufactured. Numerous factors can affect the process results, such as the laser power, scan speed, hatch spacing, layer thickness, and scanning strategy. These factors are important because re-melting depends on the amount of volumetric energy density ( $E_v$ ) absorbed during the process as defined by the following equation:

$$E_v = \frac{P}{V_s \times H_d \times l} \quad (1)$$

where  $E_v$  is the energy density ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ),  $P$  is the laser power (W),  $V_s$  is the scanning speed (mm/s),  $H_d$  is the hatch distance (mm), and  $l$  is the layer thickness (mm). Similar approaches based on energy density optimization in the L-PBF process have already been successfully applied several times [20]–[22]. Furthermore, hexagonal and zigzag scanning strategies were applied to produce WC-Co cubes (Figure 2).

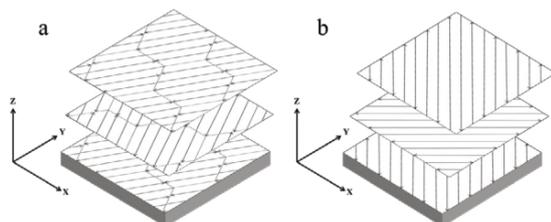


Fig. 2. Schematic illustration of (a) zigzag and (b) hexagonal scanning strategies

To analyze the porosity and other defects, the samples were cut in XZ plane. Figure 3 shows the relationship between sample porosity and energy density.

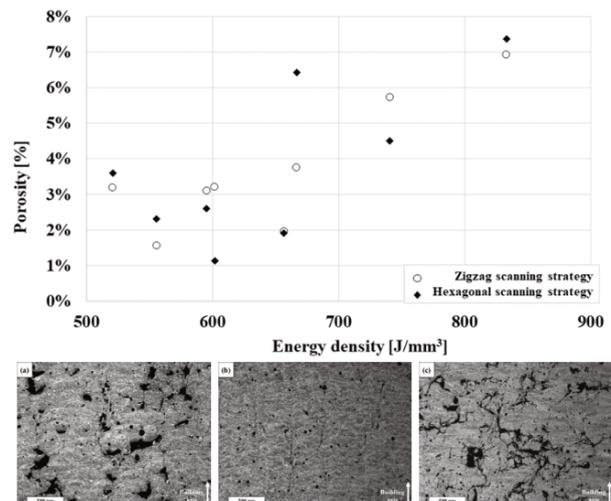


Fig. 3. Top: plot of sample porosity vs. energy density for zigzag and hexagonal scanning strategies. Bottom: SEM images of samples manufactured via the hexagonal scanning strategy at (a) 520  $\text{J}/\text{mm}^3$ , (b) 602  $\text{J}/\text{mm}^3$ , and (c) 833  $\text{J}/\text{mm}^3$

The plot in Figure 3 indicates that samples with the highest density (98.6%) were manufactured using an energy input of 602  $\text{J}/\text{mm}^3$  and the hexagonal scanning strategy (Figure 4b). The samples manufactured at a lower energy density (hexagonal scanning strategy) were significantly more porous, and the pore size was significantly larger (Figure 4a). This dramatic increase in porosity could be explained by the lack of fusion of the WC-Co powder. An increase in the energy density to  $> 602 \text{ J}/\text{mm}^3$  led to crack formation at the layer interface. The samples manufactured at 833  $\text{J}/\text{mm}^3$  using the hexagonal scanning strategy contained abundant cracks and had the lowest density, which indicates a high level of residual stress. For the samples produced employing the zig-zag-generated samples, the optimum energy density was found to be 560  $\text{J}/\text{mm}^3$ . However, in general, the densities of the zig-zag-generated samples were lower than those produced using the hexagonal scanning strategy. Thus, the final batch of samples was produced using the hexagonal strategy. HIP treatment was used to close the cracks and the pores.

#### 3.2. Microstructure and composition of different samples

SEM images of the sample produced at 602  $\text{J}/\text{mm}^3$  applying the hexagonal manufacturing strategy and the sample after HIP treatment are shown in Figure 4. Microstructure observations revealed that unlike the powder, the as-built samples contained significantly finer carbide grains. In particular, plenty of grains with a size of  $\sim 1\text{-}3 \mu\text{m}$  were visible, but some submicron carbide inclusions were also present in the metal matrix. Cracks and pores were visible throughout the sample. However, these defects did not affect the integrity of the cube. HIP of the as-built samples significantly modified their microstructures and crystallographic phases. In particular, cracks were no longer visible in the cross-section images (Figure 4b), because high temperature and the external pressure promote material diffusion, allowing for crack closure and sintering of the contact surfaces.

According to image analysis results, the relative density of the as-built samples was 98.59%, in contrast, the effect of HIP on porosity was remarkable with a relative density of approximately 99.99%.

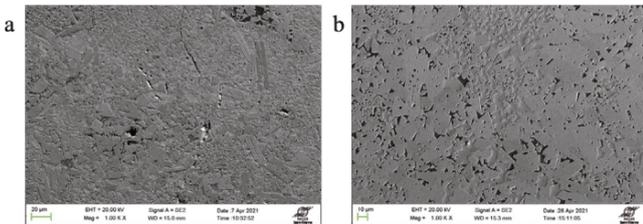


Fig. 4. Sample microstructures of (a) as-built and (b) HIP

X-ray diffraction was employed for phase analysis using an X'PertPro MPD diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation, Rietveld refinement was performed using the MAUD software [23]. A Ni filter was set in the beam to remove the  $\text{CuK}\beta$  spectral component.

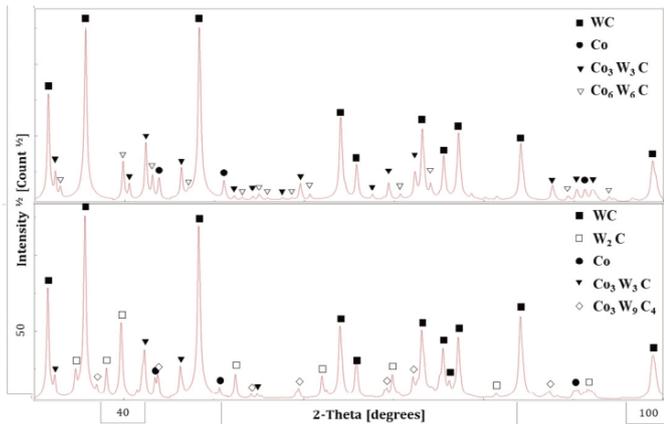


Fig. 5. XRD patterns of the (Bottom) as-built and (Top) HIP-treated samples.

The results of the XRD analysis performed on the as-built and HIP samples are shown in Figure 5. Complex carbide phases formed during the L-PBF process were detected in the XRD patterns of the as-built samples. In particular, the  $\text{W}_2\text{C}$ , ternary  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , and  $\text{Co}_3\text{W}_5\text{C}_4$  phases were present in the as-built samples. These phases present compact hexagonal (P63/mmc), cubic (Fd-3m), and compact hexagonal structures (P63/mmc), respectively. The XRD patterns of the HIP samples are presented at the top of Figure 5. The phase transformation induced during HIP at high temperature resulted in the complete dissolution of the fragile  $\text{W}_2\text{C}$  phase. Meanwhile, formation of the  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  phase with a cubic structure (Fd-3m) was observed. It can be concluded that the temperature of 1450 °C during treatments was the key factor influencing the final phase composition.

### 3.3 Macrohardness and wear resistance

Macrohardness tests were performed on the as-built and HIP-treated samples. Three measurements were performed per sample according to the standard methods, the results are shown in Table 4. The mean value obtained for the as-built samples was 1096  $\text{HV}_{30}$ , which is close to those obtained for

WC-17Co parts manufactured using powder sintering [24]–[26]. In addition, material cracking was observed near the corners of the indent, which indicated high material brittleness (Figure 6a). The hardness of the HIP-treated (1152  $\text{HV}_{30}$ ) samples was slightly higher than that of the as-built samples and material cracking occurred to a significantly lower extent, likely due to elimination of the fragile  $\text{W}_2\text{C}$  phase.

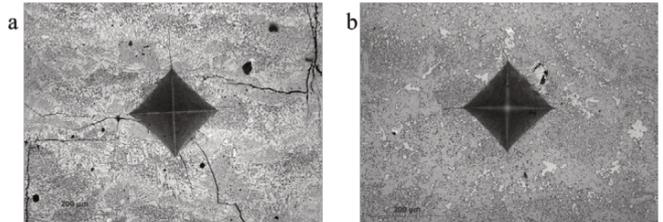


Fig. 6. Overview Vickers indent on the surface of the (a) as-built and (b) HIP samples

The results of the abrasion wear tests are summarized in Table 4. The wear rate is represented by volume loss.

Table 4: Results of the mechanical test.

| Sample   | Density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] | Volume loss [ $\text{mm}^3$ ] | Hardness [ $\text{HV}_{30}$ ] |
|----------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| As-built | 14.30                              | $4.20 \pm 0.4$                | $1096 \pm 40$                 |
| HIP      | 14.66                              | $5.29 \pm 0.8$                | $1152 \pm 17$                 |

The density and volume loss of the HIP treated parts was slightly higher than for the as-built parts, which can be caused by larger carbides grown during HIP. Previously reported results indicated that WC-17Co parts obtained via conventional powder sintering exhibited comparable density and volume loss during the wear resistance test in accordance with the ASTM G 65 standard [27]–[29].

## Conclusion

The feasibility of L-PBF additive manufacturing without a preheated plate to generate dense cermet samples from WC-17Co was successfully assessed. The results can be summarized as follows:

- The manufacture of WC-17Co parts using L-PBF without plate preheating was found to be feasible despite the presence of porosities and cracks. Samples with the lowest porosity fraction (1.4%) and highest integrity were obtained using a volume energy density of 602  $\text{J}/\text{mm}^3$ . The as-built samples contained the brittle  $\text{W}_2\text{C}$  phase and some small-scale pores and cracks.

- The sample structure, density, and hardness can be significantly improved through capsule-free HIP, resulting in close-to-zero porosity and no cracks. HIP allowed the dissolution of the undesirable brittle  $\text{W}_2\text{C}$  phase. Other complex carbides, such as  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_5\text{C}_4$ , and  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , observed in the as-built samples were also present after HIP.

- The macrohardness and abrasive wear resistance of the L-PBF-manufactured WC-17Co parts were comparable to the values obtained for the sintered reference samples.

## References

- [1] E. Herderick, "Additive manufacturing of metals: A review," *Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2011, MS and T'11*, vol. 2, no. 176252, pp. 1413–1425, 2011.
- [2] N. Li et al., "Progress in additive manufacturing on new materials: A review," *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 35, no. 2, pp. 242–269, 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2018.09.002.
- [3] B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, "Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review," *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, vol. 30, no. 3, pp. 515–527, 2017, doi: 10.1007/s10033-017-0121-5.
- [4] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, and B. Kieback, "Powders for powder bed fusion: a review," *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 4, no. 4, pp. 383–397, 2019, doi: 10.1007/s40964-019-00078-6.
- [5] Ian Gibson, Brent Stucker, and David Rosen, *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, vol. Second Edition. 2019. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [6] C. Y. Yap et al., "Review of selective laser melting: Materials and applications," *Applied Physics Reviews*, vol. 2, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4935926.
- [7] A. Domashenkov, A. Borbély, and I. Smurov, "Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 32, no. 1, pp. 93–100, 2017, doi: 10.1080/10426914.2016.1176195.
- [8] S. Kumar and A. Czekanski, "Optimization of parameters for SLS of WC-Co," *Rapid Prototyping Journal*, vol. 23, no. 6, pp. 1202–1211, 2017, doi: 10.1108/RPJ-10-2016-0168.
- [9] D. Bricin and A. Kriz, "Processability of WC-CO powder mixtures using slm additive technology," *MM Science Journal*, vol. 2019, no. June, pp. 2939–2944, 2019, doi: 10.17973/MMSJ.2019\_06\_2018115.
- [10] M. Al-Thamir, D. G. McCartney, M. Simonelli, R. Hague, and A. Clare, "Processability of atypical WC-Co composite feedstock by laser powder-bed fusion," *Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/ma13010050.
- [11] R. S. Khmyrov, V. A. Saffronov, and A. v. Gusarov, "Synthesis of Nanostructured WC-Co Hardmetal by Selective Laser Melting," *Procedia IUTAM*, vol. 23, pp. 114–119, 2017, doi: 10.1016/j.piutam.2017.06.011.
- [12] D. Bricin et al., "Development of the structure of cemented carbides during their processing by slm and hip," *Metals*, vol. 10, no. 11, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/met10111477.
- [13] E. Uhlmann, A. Bergmann, and W. Gridin, "Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting," *Procedia CIRP*, vol. 35, pp. 8–15, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.08.060.
- [14] Schwaneckamp, "Thermal Post-Treatment of Additively Manufactured WC-Co Processed by Laser Powder Bed Fusion," 2019.
- [15] T. Schwaneckamp, "Parameter study on laser beam melting of WC- Co at 800 ° C pre-heating temperature," *ICAT Proceedings of 7th International Conference on Additive Technologies*, no. October, pp. 78–84, 2019.
- [16] T. Schwaneckamp and M. Reuber, "Additive manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools," *6 th International Conference on Additive Technologies*, no. January 2016, pp. 100–114, 2016, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00637-6.
- [17] "ImageJ", [Online]. Available: <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [18] "Hardmetas - Palmqvist toughness test - ISO28079." 2009.
- [19] ASTM International, "G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand / Rubber Wheel," *ASTM Standards*, vol. 04, no. Reapproved 2010, pp. 1–12, 2013.
- [20] K. G. Prashanth, S. Scudino, T. Maity, J. Das, and J. Eckert, "Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting?," *Materials Research Letters*, vol. 5, no. 6, pp. 386–390, 2017, doi: 10.1080/21663831.2017.1299808.
- [21] I. U. A.M. Mancisidor, F. Garciandia, M. San Sebastian, P. Alvarez, J. Diaz, "Reduction of residual porosity in parts manufactured by selective laser melting using skywriting and high focus offset strategies.," *Physica Procedia*, vol. 83, pp. 864–873, 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.090.
- [22] J. P. Oliveira, T. G. Santos, and R. M. Miranda, "Revisiting fundamental welding concepts to improve additive manufacturing: From theory to practice," *Progress in Materials Science*, vol. 107, no. June 2019, p. 100590, 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100590.
- [23] "MAUD", [Online]. Available: <http://maud.radiographema.eu/>
- [24] D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, and A. H. Clauer, "Indentation fracture of WC-Co cermets," *Journal of Materials Science*, vol. 20, no. 5, pp. 1873–1882, 1985, doi: 10.1007/BF00555296.
- [25] H. Materials et al., "Fracture toughness of cemented carbides : Testing method and microstructural effects," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014.
- [26] B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, and R. Morrell, "Palmqvist Toughness for Hard and Brittle Materials Measurement Good Practice Guide No . 9," no. 9, p. 48, 2008.
- [27] M. Antonov, R. Veinthal, D. L. Yung, D. Katušin, and I. Hussainova, "Mapping of impact-abrasive wear performance of WC-Co cemented carbides," *Wear*, vol. 332–333, pp. 971–978, 2015, doi: 10.1016/j.wear.2015.02.031.
- [28] I. Konyashin and B. Ries, "Wear damage of cemented carbides with different combinations of WC mean grain size and Co content. Part I: ASTM wear tests," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 46, pp. 12–19, 2014, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.04.021.
- [29] A. J. Gant and M. G. Gee, "Wear of tungsten carbide-cobalt hardmetals and hot isostatically pressed high speed steels under dry abrasive conditions," *Wear*, vol. 250–251, no. PART 2, pp. 908–915, 2001, doi: 10.1016/s0043-1648(01)00749-9.

## Annexe E

Article de conférence présenté à ESAFORM 2023, sur l'optimisation du matériau de WC-Ni par procédé L-PBF :

### **Additive manufacturing of cermet produced by Laser Powder Bed Fusion using alternative Ni binder**

Kevin Papy<sup>1, a</sup>, Andras Borbely<sup>2, b</sup>, Alexey Sova<sup>1, c</sup>, Julien Favre<sup>2, d</sup>, Philippe Bertrand<sup>1, e</sup>,  
Jean-Marc Staerck<sup>3, f</sup>

<sup>1</sup>University of Lyon, Ecole Centrale de Lyon - ENISE, LTDS, CNRS UMR 5513, 58 rue Jean Parot,  
42023 Saint-Etienne, France

<sup>2</sup>Mines Saint-Etienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, F - 42023 Saint-Etienne France

<sup>3</sup>Technogenia, Saint-Jorioz, France.

<sup>a</sup>[kevin.papy@ec-lyon.fr](mailto:kevin.papy@ec-lyon.fr), <sup>b</sup>[borbely@emse.fr](mailto:borbely@emse.fr), <sup>c</sup>[aleksey.sova@enise.fr](mailto:aleksey.sova@enise.fr), <sup>d</sup>[julien.favre@emse.fr](mailto:julien.favre@emse.fr),  
<sup>e</sup>[philippe.bertrand@enise.fr](mailto:philippe.bertrand@enise.fr), <sup>f</sup>[jean-marc.staerck@technogenia.com](mailto:jean-marc.staerck@technogenia.com)

**Keywords:** Cermet, Tungsten carbide, Laser Powder Bed Fusion, Hot isostatic pressing, Microstructure, Hardness,

#### **Abstract**

Cermets are composite materials made of a ceramic reinforcement and a metal matrix, generally cobalt as binder, with mass content from 6 to 20wt. %. Cermets are produced by conventional sintering process and are known for their high hardness, low friction coefficient, high wear resistance, and high melting temperature. Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) is an additive manufacturing technology widely applied for direct fabrication of functional metallic parts with complex geometry such as internal channels or lattices structures. Considering several studies, production of cermets by L-PBF process is challenging. Recent publications have demonstrated the feasibility to produce WC-Co parts by L-PBF combined with Hot Isostatic Pressure (HIP) heat-treatment. HIP process is sometimes additionally performed as post-treatment to remove defects. HIP is performed at high temperatures and isostatic pressures in a furnace [1]. In this study, following an experimental design a parametric optimization was conducted in order to maximize the mass density of WC-17Ni. Process parameters were compared to those used for WC-17Co parts from recent study [2]. To improve the printed specimen integrity, the as-built samples were heat-treated. As-built and HIP samples were analyzed and compared in terms of mass density, microstructure, crystallographic phases, and macro hardness.

#### **1. Introduction**

Laser power bed fusion (L-PBF) is an Additive Manufacturing (AM) process employed for the production of complex functional parts using metal powder as feedstock material. The powder material is spread on the build platform by the scraper and compacted by the roller. Laser beam is controlled by the scanner on the XY plane, and the platform is moved in the Z direction. Then a new powder layer is deposited, and the process is repeated until the complete part is built. The final properties of the built parts, such as roughness, porosity, cracking propensity, and mechanical

properties, depend on process parameters, such as laser power  $P$  (W), scanning speed  $V_s$  (mm/s), hatching distance  $Hd$  ( $\mu\text{m}$ ) and layer thickness  $l$  ( $\mu\text{m}$ ) [3]–[8]. These factors are important because re-melting depends on the amount of the volume energy density  $VED$  ( $\text{J}/\text{mm}^3$ ) absorbed during the process [9], which is defined by the following equation:

$$VED = \frac{P}{V_s \times Hd \times l} \quad (1)$$

Results in this study will only be reported in  $VED$  and expressed in  $\text{J}/\text{mm}^3$ . Cermets are composite material made of a hard refractory carbide embedded in a ductile metal binder matrix, usually cobalt matrix. The choice of transition metal such as Co, Fe or Ni, has been done based on their good wettability and solubility of W and C and based on their good mechanical properties. Cermets, also known as Hardmetals are extensively utilized for manufacturing of cutting tools and are classically manufactured by powder sintering [10]–[14]. Considering several studies, it can be concluded that L-PBF manufacturing of WC-Co parts remains challenging [15]–[17]. Studies show that preheating of the building plate to a high temperature is a key factor to allow the manufacturing of solid samples with reduced porosity [18]. Recently, the manufacturing of complex-shaped WC-Co parts were also demonstrated in without preheating plate [2]. Even with internal porosity and short cracks could be eliminated by post HIP treatment [19]–[23]. However, for developments in the field of hard metals, many studies have been conducted to find alternative materials to replace cobalt due to environmental issues related to its production. Therefore, new alternative binders are considered, especially Ni and Fe-alloys. In this study, nickel was chosen instead of cobalt. Nowadays, only a few studies based on the use of nickel as alternative binder could be found in the literature. Gu D. et al. [24]–[26] present different results using a mix of pure nickel and pure tungsten powder, with a particle size of  $45\mu\text{m}$  and  $2.5\mu\text{m}$  respectively. Tungsten carbide is formed by adding free carbon with a particle size of  $30\mu\text{m}$ , to obtain a tungsten carbide nickel powder with a ratio of 85wt.% W, 10wt.% Ni and 5wt.% C. First test was conducted on L-PBF process using a  $\text{CO}_2$  laser. The following suitable parameters were chosen, a laser power of 1200W, a layer thickness of  $100\mu\text{m}$ , a hatching distance of  $150\mu\text{m}$  and a scan speed in the range from 800 mm/s to 1200 mm/s. Volume energy density of  $83 \text{ J}/\text{mm}^3$  allowed to manufacture W-Ni-C by L-PBF. The samples showed a good densification level of 96,3% and the microhardness of the block-shaped WC formed at a laser scan speed of 800mm/s was  $1619.7 \text{ HV}_{0.1}$ , which increased to a maximum value of  $1870.9 \text{ HV}_{0.1}$  by increasing the scan speed at 1000 mm/s. Different phases were observed such as the hexagonal WC and the cubic  $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$  ( $\text{M}_6\text{C}$ ) phase [24], [25].

Present article focuses on the AM of parts using Ni as alternative binder. First, the possibility to produce L-PBF parts was evaluated by determining the optimal process parameters. In a second step the benefits of HIP post heat treatment process will be evaluated to eliminate residual porosity and cracks. Finally, the microstructure, crystallographic phases and macro hardness will be analyzed. To compare the mechanical properties, manufacturing WC-Ni by L-PBF, was compared with sintered-HIP conventionally prepared WC-Co.

## 2. Material and methods

### 2.1. Characterization of the powder

Commercially available powder of agglomerated-sintered WC-17Ni, manufactured by spray drying by Oerlikon Metco® was used in this study. The powder was initially developed for thermal spray applications such as HVOF and HVAF. The granulometry distribution was measured using an Occhio 500XY nano particle analyzer (Occhio SA, Liège, Belgium). The particle size distribution is between 15 and 53  $\mu\text{m}$ . SEM images of the particles are shown in Fig. 1. The particles have a spherical morphology. The average size of the WC grains (dark grey) is in the 1-2 $\mu\text{m}$  range. The carbide grains are uniformly distributed in the nickel matrix (light grey). Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis indicates that the chemical composition of binder content was close the range stated by the supplier (C: 4.7 – 5.5, Ni: 14.5 – 19.5). In particular the measured nickel and carbon content was 20.1wt.% and 5.1wt.% correspondingly. X-ray diffraction was carried out on initial powder to determine the different phases. The XRD pattern shows only the WC and Ni phases in the initial powder (Fig. 1 d).

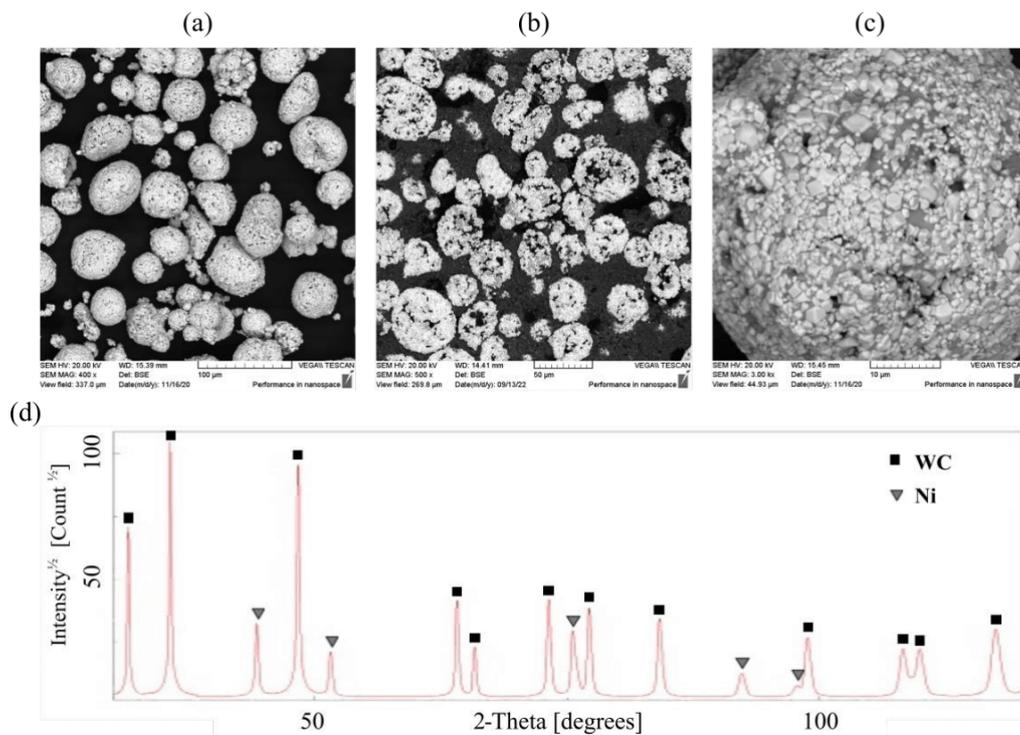


Fig. 1 : SEM images of the WC-17Ni particles at different magnification (a) overview at x400, (b) cross section of particles, (c) overview at x3000 and (d) XRD pattern of WC-17Ni powder

### 2.2. L-PBF and characterization equipment

Pro X 200 DMP equipment supplied by 3D Systems® was used. The volume of the working chamber where the parts were manufactured was  $140 \times 140 \times 125 \text{ mm}^3$ . The L- BF machine was equipped with a 400 W fiber laser having a wavelength of 1070 nm. To prevent oxidation the working chamber was filled with nitrogen during manufacturing. Cube-shaped samples with dimensions of  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  manufactured using L-PBF were used for post-treatment in order

to reduce porosity. Samples was subjected to capsule-free HIP, which is a cycle applied during industrial processes. HIP was performed at 1450 °C with a furnace maintained at a pressure of 40 MPa for 5h. The relative density of the manufactured parts was determined by image analysis of microscope images using ImageJ [27]. The microstructure and elemental distribution were analyzed using a Zeiss Supra 55VP v2 SEM and EBSD maps were also recorded. X-ray diffraction (XRD) was employed for phase analysis using an X'PertPro MPD diffractometer with CuK $\alpha$  radiation. Phase quantities were obtained from Rietveld analysis performed with the MAUD software [28]. Vickers hardness (HV) was determined by applying a load of 30 kg for 10 s to all samples. Palmqvist toughness was determined by crack propagation measurement after indentation test [29].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Optimization of process parameters

In this study, the possibility to produce cermet by L-PBF without preheated plate and the optimal process parameters will be determined. L-PBF process parameters were determined following a designed experimental optimization (DEO). Two different step was realized, first, single tracks were deposited with a powder layer thickness of 30  $\mu\text{m}$  with different laser power and scan speed. Single tracks width was measured in order to determine the hatching distance.

**Table 1: Ranges of L-PBF manufacturing parameters applied in the experiments**

|  |                              |
|--|------------------------------|
| Layer thickness [ $\mu\text{m}$ ]          | 30                           |
| Laser power [W]                            | 160 - 200 - 250              |
| Scan speed [mm/s]                          | 50 - 100 -150 -200 -250 -400 |
| Hatching distance [ $\mu\text{m}$ ]        | 80 - 280                     |
| Volume Energy Density [J/mm <sup>3</sup> ] | 160 - 650                    |
| Scan strategy                              | Rt - Hexagone                |

Then, 3D objects with simple geometries (cubes and parallelepipeds) were manufactured. The principal purpose of these experiments was to determine the parameters enabling the production of materials with the lowest amount of porosity and cracks. Table 1 summarizes the parameter ranges tested in the DEO. For manufacturing the cubes, two different scanning strategies were used, a hexagon (H) strategy, which reduces the residual stresses in the workpiece and allow creating large surfaces and a classical round trip (Rt) strategy with 90° rotation between each layer. The evolution of the porosity for WC-Ni sample is shown in Fig. 2. For a power of 160W, the porosity was the highest. Many of the cubes were not printed in full height and manufacturing was cancelled during the process. Following these observations, several parameters were set as non-optimal for this powder and parameter ranges were modified. In particular the width of VED window was decreased to 180 J/mm<sup>3</sup> - 300 J/mm<sup>3</sup> for 200W and 250W respectively. At the first stage for a VED of 200 J/mm<sup>3</sup> and for 300 J/mm<sup>3</sup>, cubes with a hexagonal scanning strategy were manufactured but, the porosity was high due to inappropriate hatching distance.

For the Rt scanning strategy, samples had the lowest porosity rate of 1.06% and 0.84% for 200W and 250W respectively. Hexagonal scanning strategy shows a minimum porosity of 1.20% at 208 J/mm<sup>3</sup>. For the lowest VED of 180 J/mm<sup>3</sup> porosity was the highest but it could be decreased by increasing the VED value.

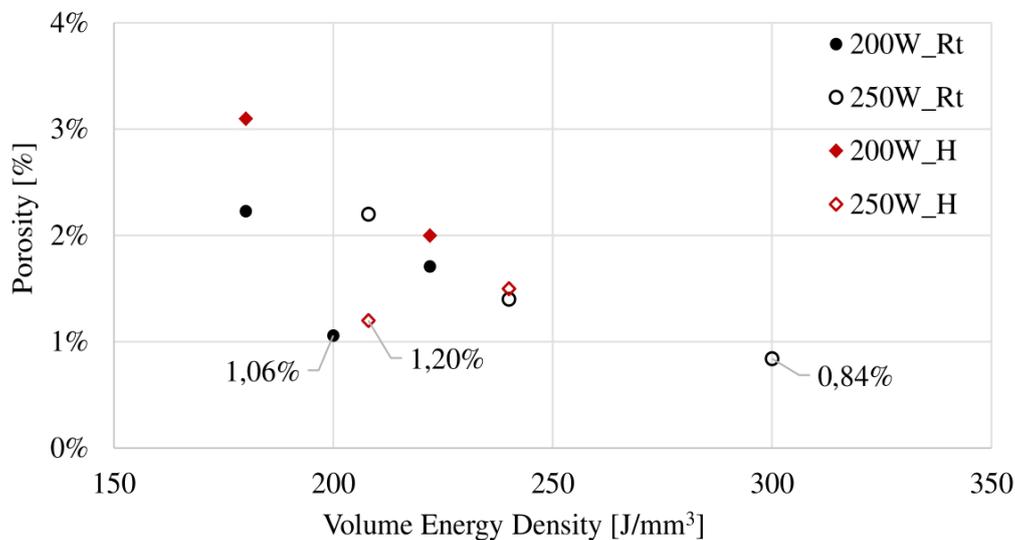
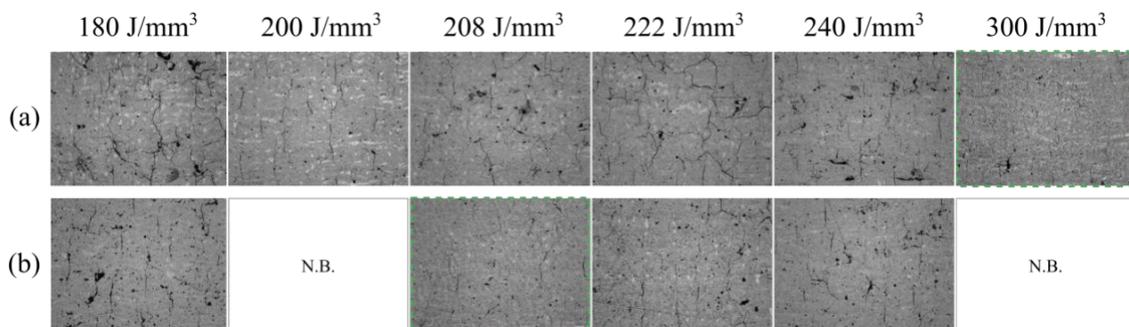


Fig. 2 : Sample porosity vs. VED for round trip and hexagonal scanning strategies

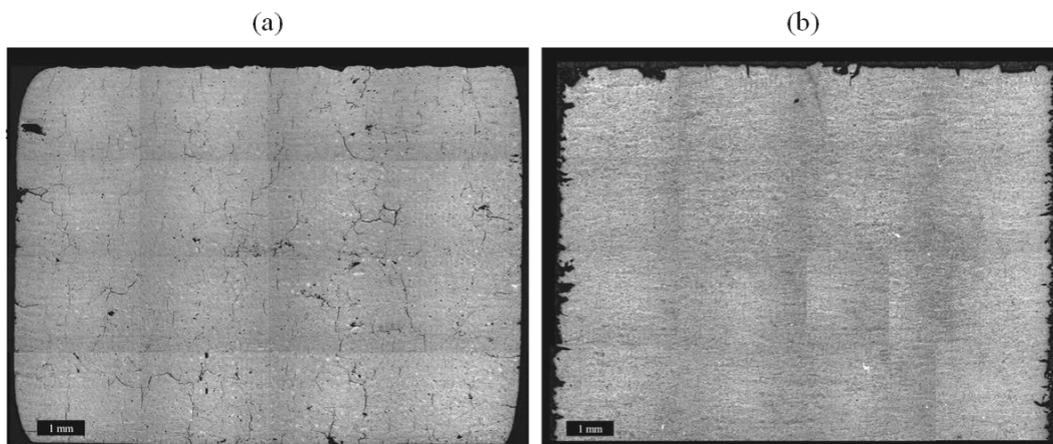
The microstructures of fabricated samples are shown in Fig. 3. Cracks are present in all samples. The smallest number of cracks is observed in the samples manufactured at VED 208 J/mm<sup>3</sup> and 300 J/mm<sup>3</sup> with a hexagonal and round-trip scan strategy respectively. During the fabrication of the samples with larger scanning surface the round-trip strategy presents some difficulties with several defects. This problem was solved using optimized parameters at 208 J/mm<sup>3</sup> with hexagonal scanning strategy.



N.B. = No built

Fig. 3 : SEM images of samples manufactured via (a) the round trip and (b) the hexagonal scanning strategy

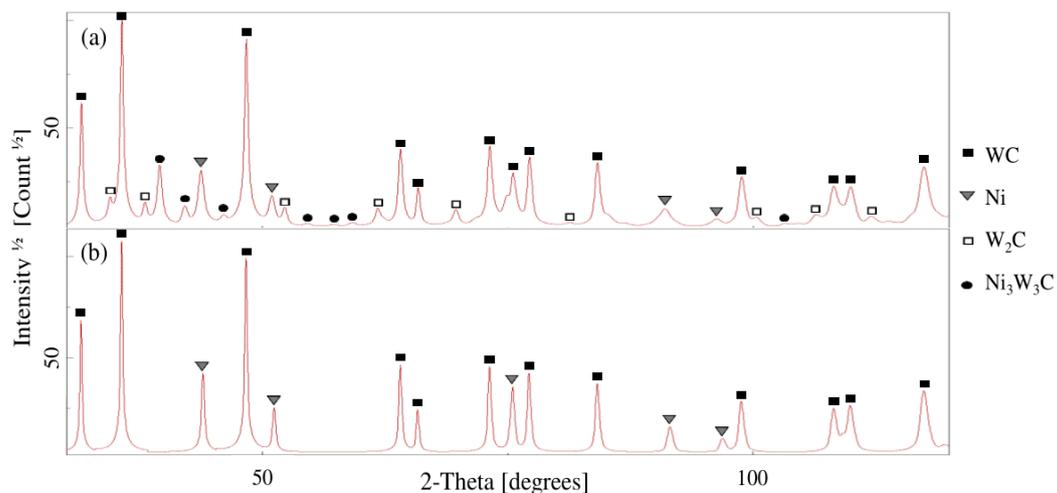
The material optimization stage determined parameters to achieve minimum porosity levels of 1.2% for WC-17Ni. In order to solve the remaining porosity problems, HIP post treatment is applied on the as-built samples (Fig. 4). HIP significantly modified integrity, microstructure and crystallographic phases. In particular, porosities and cracks were no longer visible in the images because high temperature and the external pressure promote material diffusion, allowing for pore and crack closure. According to image analysis, the relative density of the as-built samples was 98.80%, whereas of the samples after HIP post-treatment was 99.99% (Fig. 4 b).



**Fig. 4 : Cross-section images of (a) as-built and (b) HIP-treated samples**

### 3.2. Microstructure and mechanical characterization

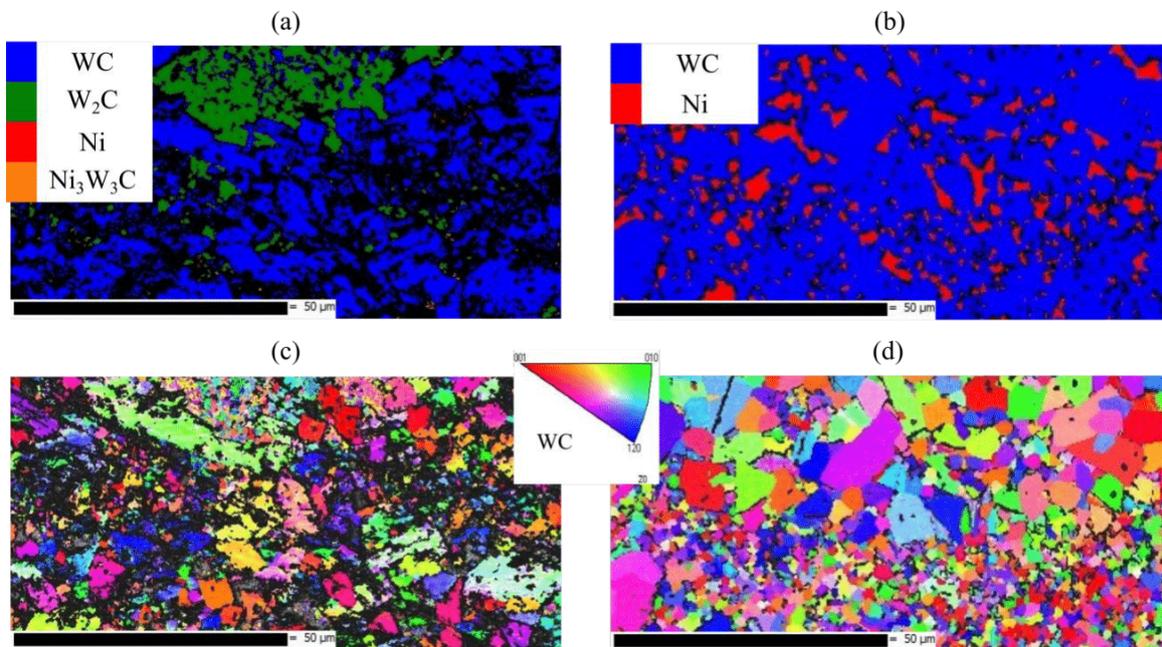
The results of the XRD analysis performed on the as-built and HIP samples are shown in Fig. 5. The diffractograms show several phases. The most intense peaks correspond to WC.



**Fig. 5 : XRD patterns of (a) the as-built and (b) HIP-treated samples**

At the same time the initial WC carbide has partially diffused in matrix and formed the complex phases such as  $W_2C$  carbide and the  $Ni_3W_3C$  ternary phase ( $M_6C$ ). Also, the Ni matrix phase is present in the XRD pattern of the as-built sample. The XRD patterns of the HIP samples are presented on Fig. 5 b. A significant phase transformation is observed for the sample after HIP treatment. In particular, the  $W_2C$  carbide and  $M_6C$  phase have disappeared. The W-C phase diagram established by Okamoto in 2008 [30], allows to explain the disappearance of the  $W_2C$  phase. A temperature of  $1450^\circ C$  during HIP treatment allows the binder dissolution, then slowly cooled to room temperature, which leads to the disappearance of the  $W_2C$  phase.

EBSD analysis was performed on different samples to see the distribution of the different phases. A  $0.2\mu\text{m}$  step size was used and grains orientation was colored according to the inverse pole figures. No preferential orientation was observed for the samples. An indexing rate of 40% and 85% is obtained for as-built and HIP sample respectively (in Fig. 6 noise reduction was applied). The indexing rate is very low for the as-built sample (Fig. 6a), due to the presence of nano-sized grains making phase detection more difficult. A very large part of the map is non-indexed (black area), the other phases are detected but are present in very small fractions. In the as-built sample the most abundant phases are the WC phase (blue: 32.60vol.%) and the  $\text{W}_2\text{C}$  phase (green: 9.26vol.%). The other phases are present in area fractions lower than 1%. The phase distribution map shows a homogeneous distribution of the WC and Ni phases with a respective volume fraction of 72% and 13% for the HIPed sample. However, these fractions given by the EBSD analysis should be considered with caution, as the low indexing rate does not allow a clear estimation of reliable relative fraction values of the different phases. The EBSD shows no preferred orientation of the WC grains in the as-built or HIP-treated material.



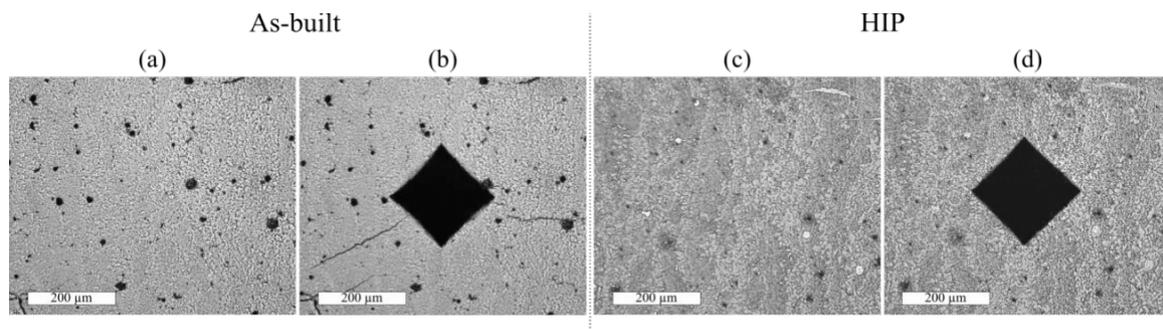
**Fig. 6 : EBSD grain mapping of WC-Ni (a) As-built and (b) HIP-treated sample and corresponding EBSD orientation map of WC-Ni (c) As-built and (d) HIP-treated**

Macrohardness tests were performed on the as-built and HIP-treated samples. Three measurements were performed per sample according to the standard methods at 30 kg. To reinforce the density obtained by images analysis results, the density variation of the samples is also measured by pycnometer. Results of mechanical tests are shown in Table 2.

**Table 2 : Characteristic values of the different WC-Ni samples**

| Sample   | Density [ $\text{g/cm}^3$ ] | Vickers Hardness [ $\text{HV}_{30}$ ] | Palmqvist toughness [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ] |
|----------|-----------------------------|---------------------------------------|---|
| As-built | $13,94 \pm 0,04$            | $992 \pm 54$                          | $1255 \pm 589$  |
| HIP      | $14,15 \pm 0,03$            | $966 \pm 21$                          | 0   |

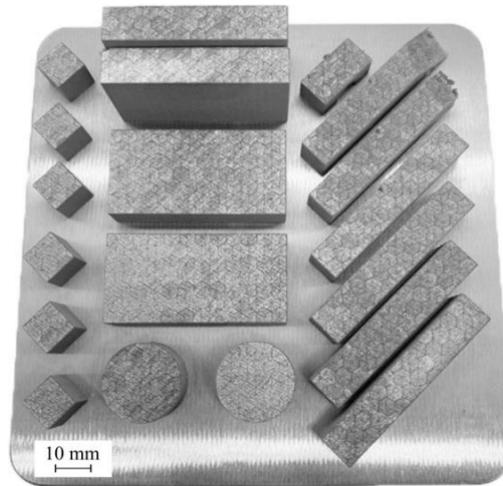
Material cracking was observed near the corners of the indent for the as-built sample, which indicated high material brittleness (Fig. 7 a-b). The mean value obtained for the as-built samples was  $992 \text{ HV}_{30}$ , with a mean Palmqvist value of  $1255 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . The hardness of the HIP-treated ( $966 \text{ HV}_{30}$ ) samples was slightly lower than that of the as-built samples. No material cracking is observed, likely due to elimination of the fragile  $\text{W}_2\text{C}$  phase (Fig. 7 c-d). Some dark points are observed on the optical image of the HIP sample, but these points do not correspond to porosities but to marks due to polishing process.



**Fig. 7 : Optical microscopy images of the WC-Ni samples before and after indentation tests; (a-b) as-built and (c-d) HIP-treated samples**

#### 4. Summary

The manufacture of WC-17Ni parts using L-PBF was found to be feasible despite the presence of porosities and cracks. Samples with the lowest porosity fraction (1.2%) and highest integrity were obtained using a volume energy density of  $208 \text{ J/mm}^3$ . The as-built samples contained the brittle  $\text{W}_2\text{C}$  phase and some small-scale pores and cracks. The sample microstructure, relative density, and hardness were significantly improved through HIP post-treatment, resulting in close-to-zero porosity and no cracks. HIP allowed the complete dissolution of the undesirable brittle  $\text{W}_2\text{C}$  and  $\text{M}_6\text{C}$  phases. Initial phase present in the powder is observed in the sample after the HIP process. The macrohardness of the L-PBF-manufactured WC- 17Ni parts are comparable to the values obtained for the sintered WC-Co samples, with a hardness value around  $1000 \text{ HV}_{30}$ . The feasibility of L-PBF additive manufacturing to generate dense cermet samples using alternative binder as nickel was successfully assessed (Fig. 8).



**Fig. 8 : L-PBF built platform with samples manufactured from WC-17wt.% Ni powder**

## References

- [1] H. v Atkinson and S. Davies, "Fundamental aspects of hot isostatic pressing: An overview," *Metallurgical and Materials Transactions: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 31A, no. 12, Dec. 2000.
- [2] K. Papy, S. Jean-Marc, S. Alexey, and B. Andras, "Additive Manufacturing feasibility of WC-17Co cermet parts by Laser Powder Bed Fusion," *Procedia CIRP*, vol. 111, pp. 153–157, 2022, doi: 10.1016/j.procir.2022.08.049.
- [3] E. Herderick, "Additive manufacturing of metals: A review," *Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2011, MS and T'11*, vol. 2, no. 176252, pp. 1413–1425, 2011.
- [4] N. Li *et al.*, "Progress in additive manufacturing on new materials: A review," *J Mater Sci Technol*, vol. 35, no. 2, pp. 242–269, 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2018.09.002.
- [5] B. Zhang, Y. Li, and Q. Bai, "Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review," *Chinese Journal of Mechanical Engineering (English Edition)*, vol. 30, no. 3, pp. 515–527, 2017, doi: 10.1007/s10033-017-0121-5.
- [6] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, and B. Kieback, "Powders for powder bed fusion: a review," *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 4, no. 4, pp. 383–397, 2019, doi: 10.1007/s40964-019-00078-6.
- [7] Ian Gibson, Brent Stucker, and David Rosen, *Additive Manufacturing Technologies 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, vol. Second Edition. 2019. doi: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [8] C. Y. Yap *et al.*, "Review of selective laser melting: Materials and applications," *Appl Phys Rev*, vol. 2, no. 4, 2015, doi: 10.1063/1.4935926.
- [9] L. N. Carter, M. M. Attallah, and R. C. Reed, "Laser Powder Bed Fabrication of Nickel-Base Superalloys: Influence of Parameters; Characterisation, Quantification and Mitigation of Cracking," 2012.
- [10] C. Chen, Z. Guo, S. Li, Y. Xiao, B. Chai, and J. Liu, "Microstructure and properties of WC-17Co cermets prepared using different processing routes," *Ceram Int*, vol. 45, no. 7, pp. 9203–9210, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.265.
- [11] Z. Roulon, J. M. Missiaen, and S. Lay, "Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 86, no. September 2019, p. 105088, 2020, doi: 10.1016/j.jirmhm.2019.105088.
- [12] H. M. Ortner, P. Ettmayer, H. Kolaska, and I. Smid, "The history of the technological progress of hardmetals?," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 49, no. 1, pp. 3–8, 2015, doi: 10.1016/j.jirmhm.2014.04.016.
- [13] R. T. Faria, M. F. Rodrigues, I. de Andrade Esquef, H. Vargas, and M. Filgueira, "On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15% wt Co hardmetal alloy," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 23, no. 2, pp. 115–118, 2005, doi: 10.1016/j.jirmhm.2004.11.007.

- [14] A. S. Kurlov and A. A. Rempel, "Effect of sintering temperature on the phase composition and microhardness of WC-8 wt % Co cemented carbide," *Inorganic Materials*, vol. 43, no. 6, pp. 602–607, 2007, doi: 10.1134/S002016850706009X.
- [15] C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, "Cemented carbide phase diagrams: A review," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 405–418, Jul. 2011. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.02.004.
- [16] A. Aramian, S. M. J. Razavi, Z. Sadeghian, and F. Berto, "A review of additive manufacturing of cermets," *Addit Manuf*, vol. 33, no. July 2019, p. 101130, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101130.
- [17] Y. Yang, C. Zhang, D. Wang, L. Nie, D. Wellmann, and Y. Tian, "Additive manufacturing of WC-Co hardmetals : a review," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1653–1673, 2020.
- [18] T. Schwanekamp, "Parameter study on laser beam melting of WC- Co at 800 ° C pre-heating temperature," *ICAT Proceedings of 7th International Conference on Additive Technologies*, no. October, pp. 78–84, 2019.
- [19] D. Bricín *et al.*, "Development of the structure of cemented carbides during their processing by slm and hip," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3390/met10111477.
- [20] J. Chen *et al.*, "Microstructure analysis of high density WC-Co composite prepared by one step selective laser melting," *Int J Refract Metals Hard Mater*, vol. 84, no. June, p. 104980, 2019, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104980.
- [21] T. Schwanekamp and M. Reuber, "Additive manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools," *6 th International Conference on Additive Technologies*, no. January 2016, pp. 100–114, 2016, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00637-6.
- [22] Schwanekamp, "Thermal Post-Treatment of Additively Manufactured WC-Co Processed by Laser Powder Bed Fusion," 2019.
- [23] E. Uhlmann, A. Bergmann, and W. Gridin, "Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting," *Procedia CIRP*, vol. 35, pp. 8–15, 2015, doi: 10.1016/j.procir.2015.08.060.
- [24] D. Gu and W. Meiners, "Microstructure characteristics and formation mechanisms of in situ WC cemented carbide based hardmetals prepared by Selective Laser Melting," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, no. 29–30, pp. 7585–7592, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.08.075.
- [25] D. Gu and Q. Jia, "Novel crystal growth of in situ WC in selective laser-melted W - C - Ni ternary system," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, no. 3, pp. 684–687, Mar. 2014, doi: 10.1111/jace.12828.
- [26] D. Gu, "In Situ WC-Cemented Carbide-Based Hardmetals by Selective Laser Melting (SLM) Additive Manufacturing (AM): Microstructure Characteristics and Formation Mechanisms," in *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*, Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 151–173. doi: 10.1007/978-3-662-46089-4\_5.
- [27] "ImageJ." <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [28] "MAUD." <http://maud.radiographema.eu/>
- [29] "Hardmetals - Palmqvist toughness test - ISO28079." 2009.
- [30] H. Okamoto, "C-W (Carbon-Tungsten)," *J Phase Equilibria Diffus*, vol. 29, no. 6, pp. 543–544, Dec. 2008, doi: 10.1007/s11669-008-9396-7.

## Annexe F

## Article de Journal : Matériaux &amp; Techniques

Matériaux & Techniques **111**, 304 (2023)  
 © K. Papy et al., 2023  
<https://doi.org/10.1051/mattech/2023016>

**Matériaux  
& Techniques**

Available online at:  
[www.mattech-journal.org](http://www.mattech-journal.org)

ORIGINAL ARTICLE

OPEN ACCESS

## Manufacturing of WC-17Co 3D-objects by Laser Powder Bed Fusion followed by heat-treatment

Kevin Papy<sup>1,\*</sup>, Julien Favre<sup>2</sup>, Alexey Sova<sup>1</sup>, Andras Borbely<sup>2</sup>, Philippe Bertrand<sup>1</sup>, and Jean-Marc Staerck<sup>3</sup>

<sup>1</sup> University of Lyon, École Centrale de Lyon – ENISE, LTDS, UMR CNRS 5513, Saint-Étienne, France

<sup>2</sup> Mines Saint-Étienne, Univ Lyon, CNRS, UMR 5307 LGF, Centre SMS, 42023 Saint-Étienne, France

<sup>3</sup> Technogenia, Saint-Jorioz, France

Received: 26 September 2022 / Accepted: 2 May 2023

**Abstract.** Conventional tungsten carbide (WC) cermet parts containing a cobalt matrix phase are generally produced via powder sintering. In this study it is shown that cermet parts can also be produced by laser powder bed fusion from WC-17Co powder precursor. Optimal process parameters were found for manufacturing without preheated building plate. Micro-structural analysis revealed noteworthy porosity fraction (1.41%) as well as the presence of small-scale cracks in the as-built specimens. It is further shown that most of these defects can be eliminated by heat treatment at ambient pressure or by hot isostatic pressing. Heat treatment also led to the dissolution of the fragile W<sub>2</sub>C phase. Hardness test results indicate that the performance of the AM parts was comparable to that of a reference produced via powder sintering. The work is a successful demonstration of manufacturing of cermet parts using laser powder bed fusion.

**Keywords:** cermet / tungsten carbide / laser powder bed fusion / hot isostatic pressing / hardness

**Résumé.** Fabrication d'objets 3D à partir de poudre de WC-17Co par procédé de fusion laser sur lit de poudre suivi d'un traitement thermique. Les pièces conventionnelles en carbure de tungstène (WC) contenant un liant cobalt sont généralement produites par procédé de frittage conventionnel. Cette étude montre que les pièces en cermet peuvent également être produites par fusion laser sur lit de poudre à partir de poudre de WC-17Co. Les paramètres optimaux du processus ont été trouvés pour la fabrication sans utilisation de plateau chauffant. L'analyse microstructurale a révélé une fraction de porosité notable (1,41 %) ainsi que la présence de petites fissures dans les spécimens tels que construits. Il est également démontré que la plupart de ces défauts peuvent être éliminés par un traitement thermique à la pression ambiante ou par un pressage isostatique à chaud. Le traitement thermique a également entraîné la dissolution de la phase W<sub>2</sub>C fragile. Les résultats des essais de dureté indiquent que les performances des pièces obtenues par procédé de fabrication additive sont comparables à celles produite par frittage conventionnel. Les résultats démontrent la fabrication de pièces de cermet par fusion laser sur lit de poudre.

**Mots clés :** cermet / carbure de tungstène / fusion laser sur lit de poudre / pressage isostatique à chaud / dureté

### 1 Introduction

Laser power bed fusion (L-PBF), also known as selective laser melting (SLM), is an additive manufacturing (AM) process used for the production of functional parts with complex shape using a metallic powder as feedstock material. In L-PBF a laser beam melts a powder layer, which after solidification builds up the three-dimensional part layer-by-layer [1–3]. The final physical properties such as roughness, density, porosity, cracking propensity depend on process parameters including the laser power, scanning speed, and powder bed thickness [4–7].

\* e-mail: [kevin.papy@ec-lyon.fr](mailto:kevin.papy@ec-lyon.fr)

Tungsten carbide/cobalt (WC-Co) cermets are extensively used in the manufacture of cutting tools. The properties and applicability of tungsten alloys depend significantly on the WC content (from 80 to 97 wt.%) as well as the binder phase composition. In general WC-Co cermets exhibit exceptional hardness, low friction coefficients, and high melting points, all of which contribute to a high wear resistance.

WC-Co parts are classically manufactured by powder sintering [8–12]. The layer-by-layer AM method could significantly increase tool design complexity and potentially improve tool performance. Several studies regarding L-PBF manufacturing of WC-Co parts are available in the literature [13–17]. Generally, it is reported that

manufacturing good quality parts is challenging due to the high melting point, high thermal conductivity, and brittle nature of the as-built parts. In most cases their integrity was low owing to the presence of long cracks and pores. For example, Uhlmann et al. [18] reported that WC-17Co parts manufactured by L-PBF at low ( $185 \text{ J/mm}^3$ ) and high ( $1667 \text{ J/mm}^3$ ) energy densities exhibited substantial porosity and cracking. They also established that parameters such as beam focalization, layer thickness, laser power, and scan speed affected the relative density of the WC-17Co material. In contrast to conventional sintering, L-PBF process used laser energy, which lead to a thermal exposure with rapid solidification. This makes the process prone to the formation of pores, cracks and brittle phases with cermet material such as WC-Co. The work provides an interesting optimization study of process parameters, but the possible benefit of post heat-treatment is not explored. Khmyrov et al. [19] used a mixture of WC-75Co and WC-50Co powders to determine the optimal WC content at which cracking can be avoided, mainly caused by the presence of the ternary  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  brittle phase. It was found that cracking of AM parts could be avoided only at low percentages of WC, which is not interesting for applications (compared to cermets obtained by sintering). The main objective of the study conducted by Schwaneckamp et al. [20–22] was to reduce the porosity and crack frequency by preheating the support plate. Preheating to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  resulted in a significant reduction in crack prevalence and porosity, but a large number of micropores still remained. Further post-treatment by hot isostatic pressing (HIP) resulted in a significant improvement of the material density. The work concluded that the use of a preheated building plate was essential for the successful manufacture of WC-Co parts using L-PBF. The positive effect of HIP reported in their work is encouraging. Therefore, further studies exploring its applicability limits in terms of the microstructure of AM parts could help developing energy efficient methodologies.

Considering the above literature results it can be concluded that L-PBF manufacturing of WC-Co parts remains challenging. Preheating of the building plate to a high temperature allowed the manufacturing of solid samples with some residual porosity that could be eliminated through HIP post-treatment. However, in the absence of a preheating plate the manufacturing of complex-shaped WC-Co parts, even with high internal porosity, was not possible owing to crack formation and to the destruction of the part during cutting from the plate. In addition, it should be confirmed whether the HIP process is able or not to heal the defects formed during AM. Additional information concerning microstructure changes during HIP would be also helpful to understand final physical properties of the manufactured parts.

Present article focuses on the AM of parts using the commercial WC-17Co material and addresses three essential points as illustrated in Figure 1. First, the possibility to produce complex shapes by L-PBF without using a preheated plate will be tested and the optimal process parameters will be determined. In a second step the actual benefits of the HIP post process will be evaluated. Especially a comparison with a

conventional heat treatment will demonstrate the importance of the applied pressure. Finally, the hardness performance of the produced parts will be tested.

## 2 Material and methods

### 2.1 L-PBF Equipment

Pro X 200 DMP equipment supplied by 3D Systems was used in the study. The volume of the working chamber where the parts were manufactured was  $140 \times 140 \times 125 \text{ mm}^3$ . The L-BF machine was equipped with a 400 W fiber laser having a wavelength of 1070 nm. To prevent oxidation the working chamber was filled with nitrogen during manufacturing.

It is important to note that the analysis of the laser beam shape revealed a significant effect on the energy distribution in the beam. In particular, at powers higher than 200 W and long exposure times the energy distribution changed from a Gaussian spot to a ring shape. The energy distribution surfaces measured at laser powers of 130 W and 300 W are presented in Figure 2. Evidently, this shape change significantly complicates the optimization process. To avoid its influence the maximum laser power was limited to 160 W so that the shape of the energy distribution surface remained close to Gaussian. The spot diameter was  $130 \text{ }\mu\text{m}$ .

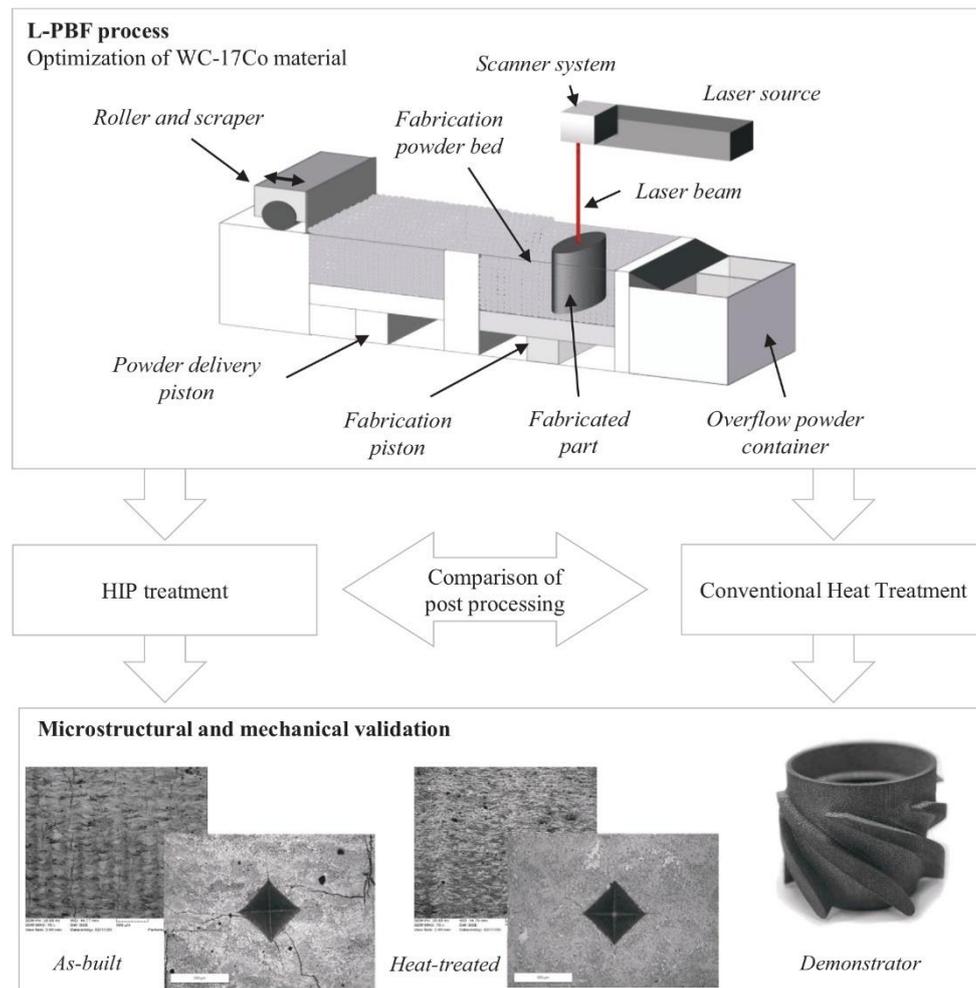
### 2.2 Powder material

Agglomerated-sintered WC-17Co powder with a particle size distribution of  $15\text{--}53 \text{ }\mu\text{m}$  (Oerlikon Metco) was used in this study. The powder was initially developed for thermal spray applications such as HVOF and HVAF. SEM images of the particles are shown in Figure 3. It is evident that the particles are quasi-spherical in shape.

The average size of the WC grains (dark grey) is in the  $1\text{--}5 \text{ }\mu\text{m}$  range. The carbide grains are uniformly distributed in the cobalt matrix (light grey).

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis (see Tab. 1) indicates that the chemical composition was within the range stated by the supplier (C: 4.7–5.5, Co: 14.5–19.5).

X-ray diffraction (XRD) was employed for phase analysis using an X'PertPro MPD diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Phase quantities were obtained from Rietveld analysis performed with the MAUD software [23]. The powder pattern shown in Figure 4 was fitted with an  $\text{Rwp} = 4.1\%$  ( $\chi^2 = 3.4$ ), which resulted in mass fractions of  $90 \pm 6\%$  for the WC phase (space group P-6 m2) and  $10 \pm 4\%$  for the Co phase (space group Fm-3m). The corresponding calculated volume fraction is 0.84% and 0.16% for the WC and Co phases respectively. The phase fraction errors are relatively large, and the results correspond to the lower limit of the nominal composition stated by the manufacturer. The crystallite sizes in the WC and Co phases were 340 and 210 nm, respectively. Additionally, the microstrain in the Co phase was large ( $\sim 2 \times 10^{-3}$ ), whereas it was minimal in the WC phase



**Fig. 1.** Global scheme of the study with three main steps: L-PBF process, post heat-treatment and hardness tests.

**Fig. 1.** Schéma descriptif de l'étude en trois étapes principales: procédé L-PBF, post-traitement thermique et essais de dureté.

( $\sim 4 \times 10^{-4}$ ). The difference between the ICP-MS and XRD results may be related to differences in micro absorption and crystallite size of the two phases.

Various particle properties, such as shape, size distribution, flowability, apparent density and tap density were also analyzed. Powder morphology analysis indicated that the particles were largely spherical with an equivalent diameter of  $d_{10} = 24.3 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 47.8 \mu\text{m}$  and  $d_{90} = 73.4 \mu\text{m}$ . The powder flowability results were obtained using a Hall flowmeter in accordance with ASTM B527 and ASTM B21, and are presented in Table 2 together with the tap and apparent densities.

### 2.3 Post-treatment processes

Cube-shaped samples with dimensions of  $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  manufactured using L-PBF were used for post-treatment. The first batch of samples was heat-treated (HT) in an oven

at  $1450^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere for 5 h. The second batch was subjected to capsule-free HIP, which is a cycle applied during industrial processes. The HIP process was performed in several steps. First, the temperature was gradually increased from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$  over 15 h under normal pressure, then it was then elevated to  $1450^\circ\text{C}$  at a heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The furnace was maintained at a pressure of 40 MPa for 5 h. Cooling to room temperature was performed in the HIP chamber at a rate of  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.4 Structural and mechanical properties

The relative density of the manufactured parts was determined employing the Archimedes method using ASTM-B962 as well as the analysis of scanning electron microscope (SEM) images (using ImageJ [24]). The microstructure and elemental distribution were

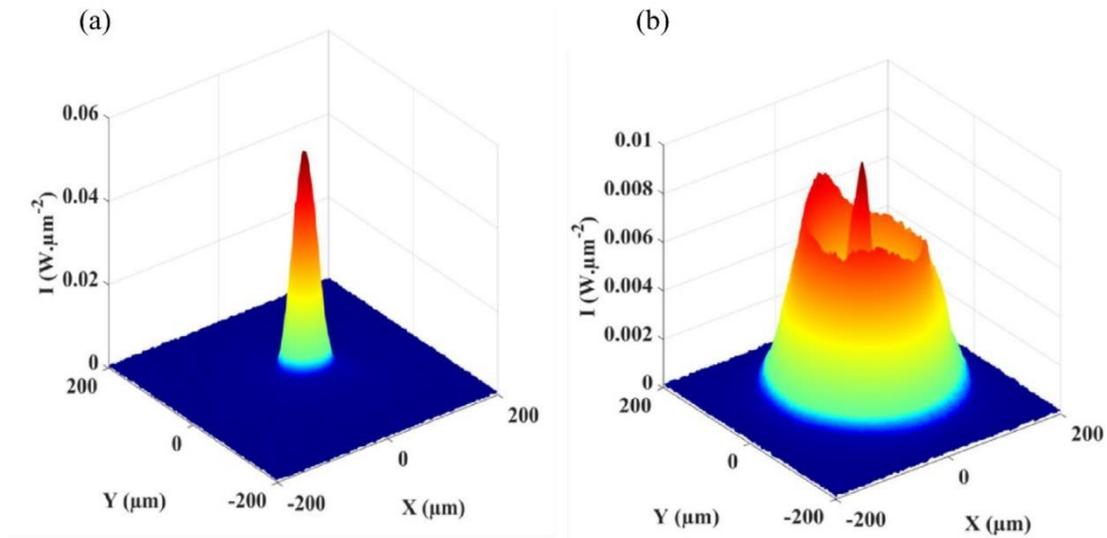


Fig. 2. Intensity distribution surfaces at (a) 130 W and at (b) 300 W (laser power in the focal plane).

Fig. 2. Distribution de l'intensité laser à (a) 130 W et à (b) 300 W (au plan focal).

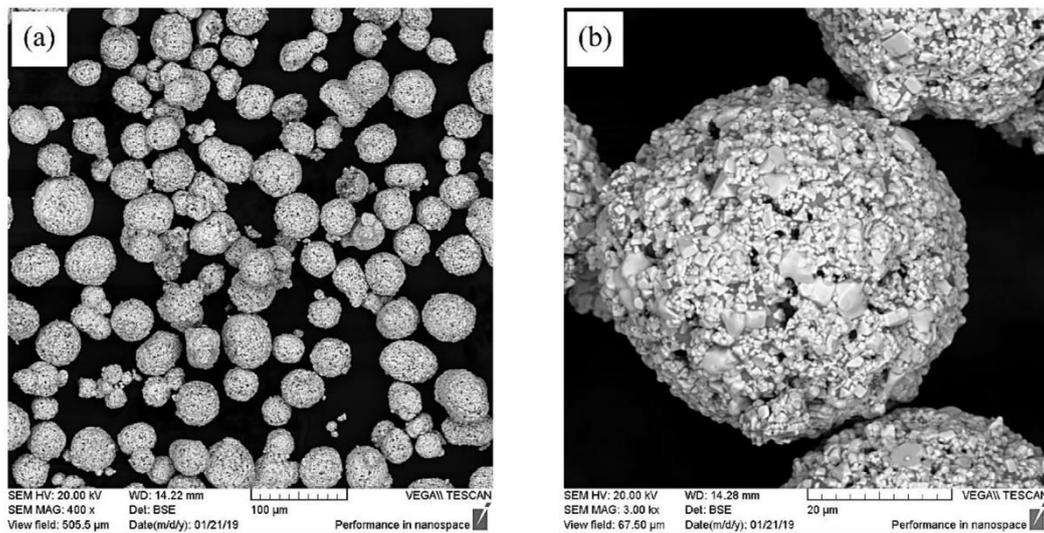


Fig. 3. SEM images of the WC-17Co particles at different magnification (a) x400 and (b) x3000.

Fig. 3. Images MEB de la poudre de WC-17Co suivant différents grossissement (a) x400 et (b) x3000.

Table 1. Chemical analysis of the initial powder according to ICP-MS.

Tableau 1. Analyse chimique de la poudre initiale par procédé ICP-MS.

| Element [wt.%] |     |      |
|----------------|-----|------|
| W              | C   | Co   |
| 76.4           | 5.2 | 18.4 |

analyzed using a Zeiss Supra 55VP v2 SEM. The mean grain intercept method is a technique used to quantify the grain size of a given material by drawing a set of randomly positioned line segments on the micrograph and then measuring the length of each segment that intersects a grain [24–26]. Vickers hardness (HV) was determined by applying a load of 30 kg for 10 s to all samples. Palmqvist toughness was determined by cracks propagation measurement after indentation test [27,28].

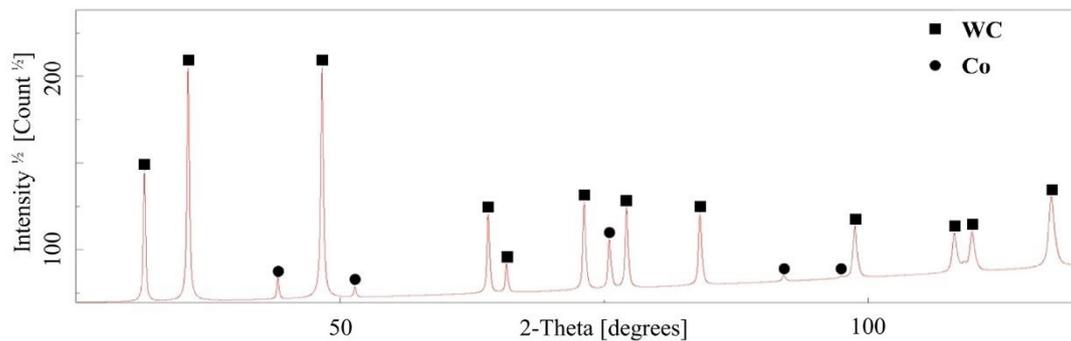


Fig. 4. XRD pattern of the WC-17Co powder used for L-PBF process.

Fig. 4. Diffractogramme de la poudre de WC-17Co utilisée pour le processus L-PBF.

Table 2. Summary of powder properties.

Tableau 2. Résumé des propriétés de la poudre.

|                                  |              |
|----------------------------------|--------------|
| Flow rate [s/50 g]               | 12.4 ± 0.3   |
| Tap density [g/cm <sup>3</sup> ] | 5.9 ± 0.02   |
| Apparent density                 | 5.21 ± 0.03  |
| Hausner index                    | 1.13 ± 0.02  |
| Carr index                       | 11.43 ± 0.02 |

Table 3. Ranges of L-PBF manufacturing parameters applied in the experiments.

Tableau 3. Plages des paramètres du procédé L-PBF appliqués pour les optimisations paramétriques.

|                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| Layer thickness [μm]            | 30          |
| Range of laser power [W]        | 100–130–160 |
| Range of scan speed [mm/s]      | 30–100      |
| Range of hatching distance [μm] | 140–200     |
| Inert gas                       | Nitrogen    |

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Optimization of process parameters

In the first step, the parametric window of the L-PBF process was determined. The principal purpose of these experiments was to determine the parameters enabling the production of materials with the lowest amount of porosity and cracks. Initially, single tracks were deposited with a powder layer thickness of 30 μm. The power and scan velocity were varied from 100 to 160 W and from 30 to 200 mm/s, respectively. Table 3 summarizes the parameter ranges tested in the first stage.

Observation of the track shape allowed to conclude that stable tracks were formed only when the scanning speed was in the 30–40 mm/s range at a laser power of 130 W. Following the single-track experiments, 3D objects with simple geometries (cubes and parallelepipeds) were manufactured. Numerous factors can affect the process results, such as the laser power, scan speed, hatch spacing, layer thickness, and scanning strategy. These factors are important because re-melting depends on the amount of the energy density ( $E_v$ ) absorbed during the process [29], which is defined by the following equation:

$$E_v = \frac{P}{V_s \times Hd \times l}, \quad (1)$$

where  $E_v$  is the energy density (J/mm<sup>3</sup>),  $P$  is the laser power (W),  $V_s$  is the scanning speed (mm/s),  $Hd$  is the hatch distance (mm) and  $l$  is the layer thickness (mm).

Similar approaches based on energy density optimization in the L-PBF process have already been successfully applied several times [30,31]. Furthermore, hexagonal and zigzag scanning strategies were applied to produce WC-Co cubes (Fig. 5).

To analyze porosity and other defects the samples were cut parallel to the building direction. Figure 6 (bottom) shows the relationship between sample density and energy density. The plot in Figure 6 (top) indicates that samples with the higher density (98.9%) were manufactured using an energy input of 602 J/mm<sup>3</sup> and the hexagonal scanning strategy (Fig. 6b). The samples manufactured at a lower energy density (hexagonal scanning strategy) contained significantly more pores and with larger sizes (Fig. 6a). This dramatic increase in porosity is related to the lack of fusion of the WC-Co powder. An increase in the energy density above 602 J/mm<sup>3</sup> led to crack formation in addition of lacks of fusion. The samples manufactured at 833 J/mm<sup>3</sup> using the hexagonal scanning strategy contained more cracks than low  $E_v$  and had the lowest density, which indicates a high level of residual stress. The optimum energy density for manufacturing in the zigzag scanning strategy was found to be 560 J/mm<sup>3</sup>. Therefore, due to manufacturing difficulties to produced large part, hexagonal strategy with an optimal  $E_v$  of 602 J/mm<sup>3</sup> was used. For comparison, the optimal  $E_v$  level of the Co-28Cr-6Mo alloy is appreciably lower (~200 J/mm<sup>3</sup>) and its porosity is close to zero [32].

The density of the zig-zag-generated samples was lower than for the hexagonal scanning strategy, therefore, the final batch was produced using the latter. An image of

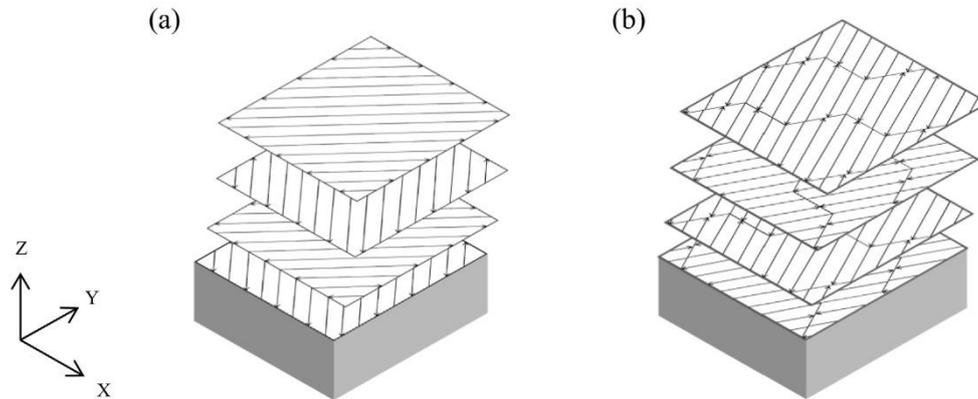


Fig. 5. Schematic illustration of (a) zigzag and (b) hexagonal scanning strategies.

Fig. 5. Illustration schématique des stratégies de balayage (a) en aller/retour et (b) hexagonale.

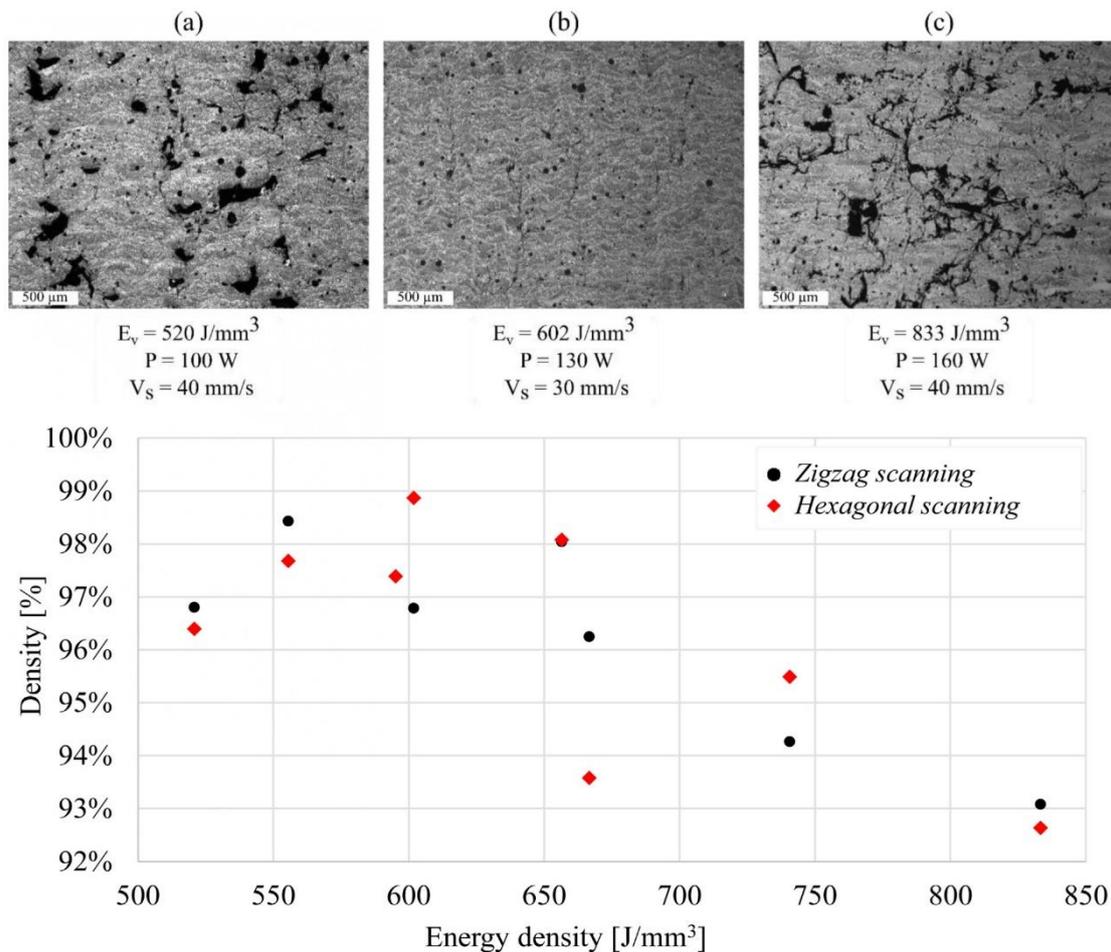
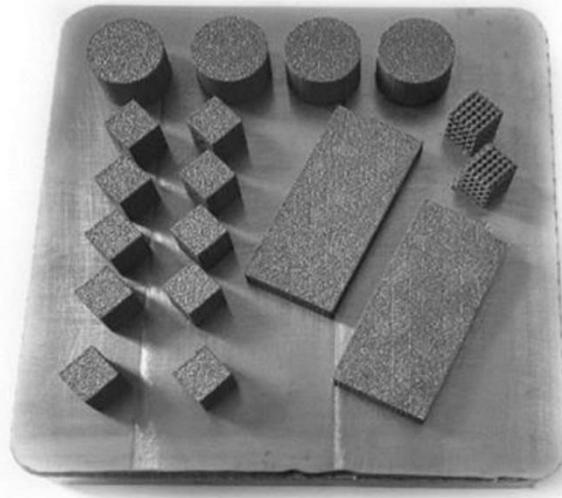


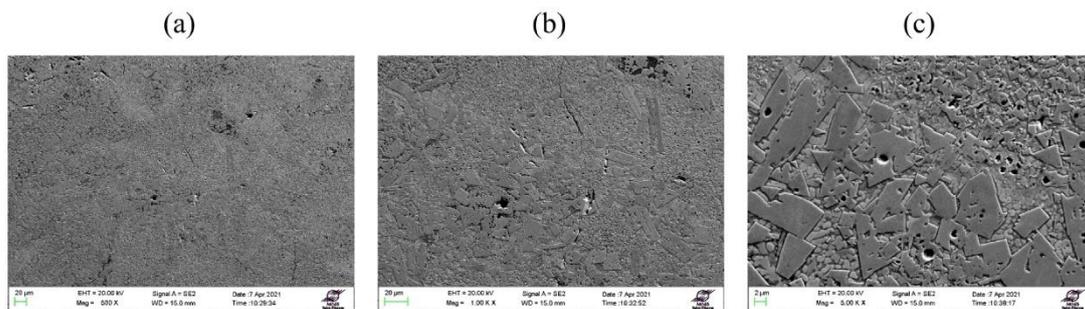
Fig. 6. Top: SEM images of samples manufactured via the hexagonal scanning strategy at (a) low, (b) medium, and (c) high energy densities. Bottom: Plot of sample density vs. energy density for zigzag and hexagonal scanning strategies.

Fig. 6. En haut : images microscopiques d'échantillons fabriqués selon la stratégie de balayage hexagonale à (a) faible, (b) moyenne et (c) haute densité d'énergie. En bas : évolution de la densité de l'échantillon en fonction de la densité d'énergie volumique pour les stratégies



**Fig. 7.** Image of the building plate and the samples manufactured for various analyses.

*Fig. 7. Image d'un plateau d'échantillons fabriqués pour diverses analyses.*



**Fig. 8.** SEM images of the as-built sample at (a) x500, (b) x1000, and (c) x5000 magnifications.

*Fig. 8. Images MEB de l'échantillon brut de fabrication aux grossissements (a) x500, (b) x1000, et (c) x5000.*

the building plate and the manufactured samples is shown in Figure 7. Blocks ( $50 \times 25 \times 10 \text{ mm}^3$ ) were built for abrasive wear tests, and cubes ( $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ ) and cylinders ( $\text{Ø}20 \times 10 \text{ mm}$ ) for various characterizations. Lattice-structured cubes were also built to test the limits of manufacturing using cermet powder.

### 3.2 Microstructure and composition of the as-built samples

SEM images of the as-built sample produced at  $602 \text{ J/mm}^3$ , applying the hexagonal manufacturing strategy, are shown in Figure 8.

Microstructure observations revealed that unlike the powder, the as-built samples contained significantly irregular carbide grains size. Due to laser impact, large grain bursts into smaller grains in the material and smaller grain are diffused in the binder [33]. A mean WC grain size of  $5.5 \mu\text{m}$  was measured. Some submicron carbide

inclusions were also present in the metal matrix. Short cracks and pores were visible throughout the sample (Fig. 9), but they did not affect the integrity of the cube.

The pore size distribution evaluated with ImageJ is shown in Figure 10. Ten different micrographs were recorded at randomly selected positions on each cross section using a magnification of x50. Pores with sizes of  $< 5 \mu\text{m}$  were uniformly distributed in the sample. Larger pores were present mostly at the interfaces between the connected tracks and layers, indicating that the material was only partially melted in these areas.

The XRD pattern corresponding to the as-built sample is shown in Figure 11. Compared to Figure 5 (containing the WC and Co phases only) complex carbides formed during the L-PBF process are also visible, caused by decarburization phenomena. In particular, the  $\text{W}_2\text{C}$  phase and the ternary  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  and  $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$  phases were present. These phases have compact hexagonal (P63/mmc), cubic (Fd-3m), and compact hexagonal structures (P63/mmc), respectively.

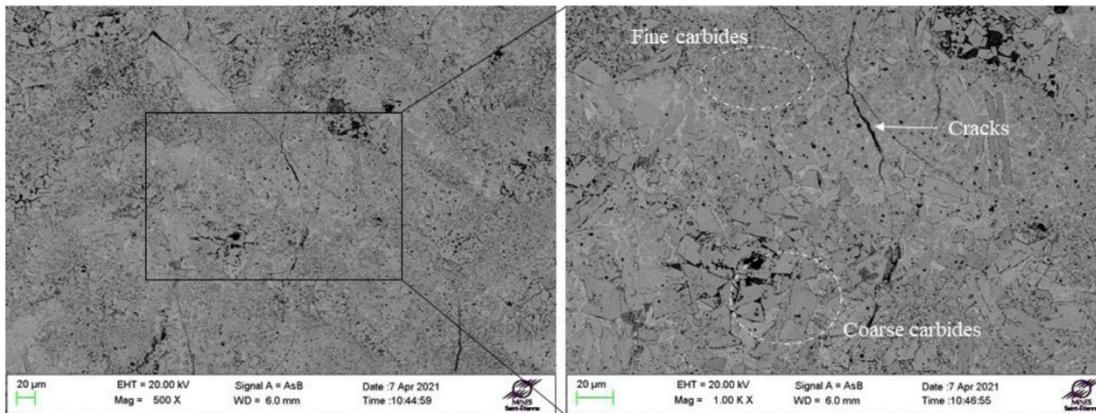


Fig. 9. Secondary electron SEM image of the as-built sample illustrating the presence of cracks, pores, and fine and coarse carbide grains.

Fig. 9. Image MEB de l'échantillon brut de fabrication, illustrant la présence de fissures, de pores et de différentes tailles de grains de carbure.

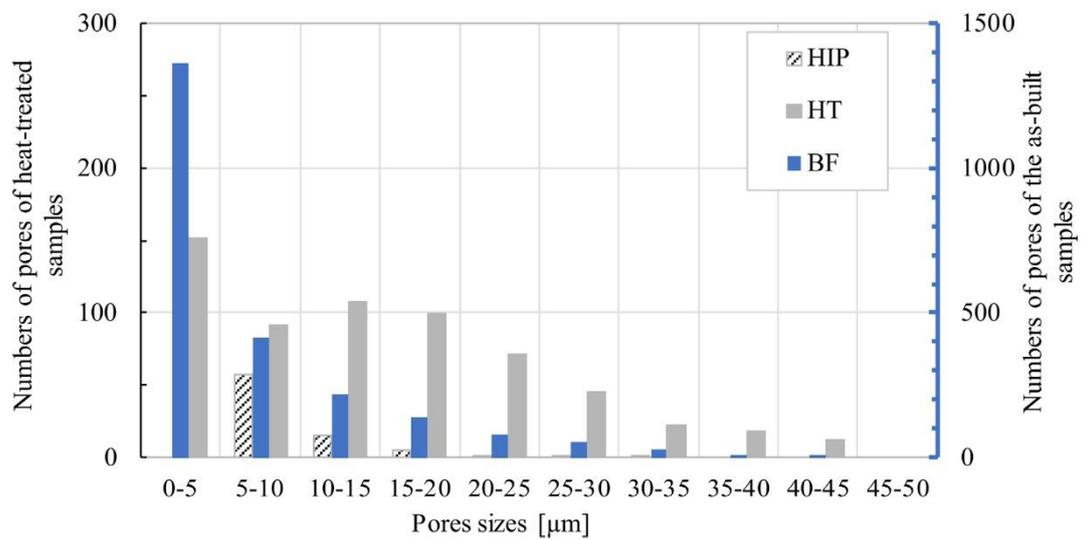


Fig. 10. Pore size distribution in the as-built samples and after heat treatment.

Fig. 10. Distribution de la taille des pores dans les échantillons brut de fabrication et les échantillons après traitements thermique.

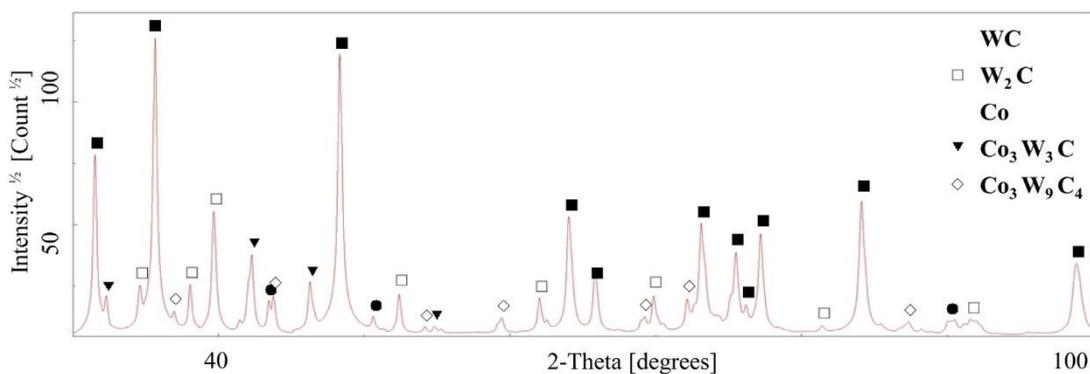


Fig. 11. XRD pattern of the as-built sample.

Fig. 11. Diffractogramme de l'échantillon brut de fabrication.

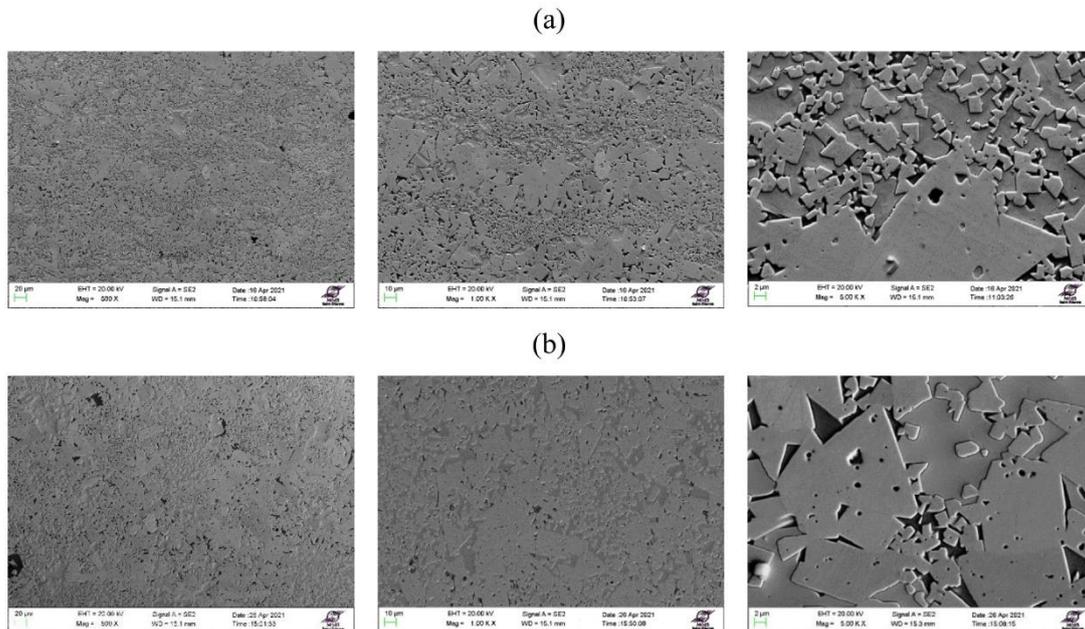


Fig. 12. Sample microstructures after heat treatment at (a) ambient pressure and (b) HIP.

Fig. 12. Microstructures des échantillons après traitement thermique à (a) pression ambiante et (b) HIP.

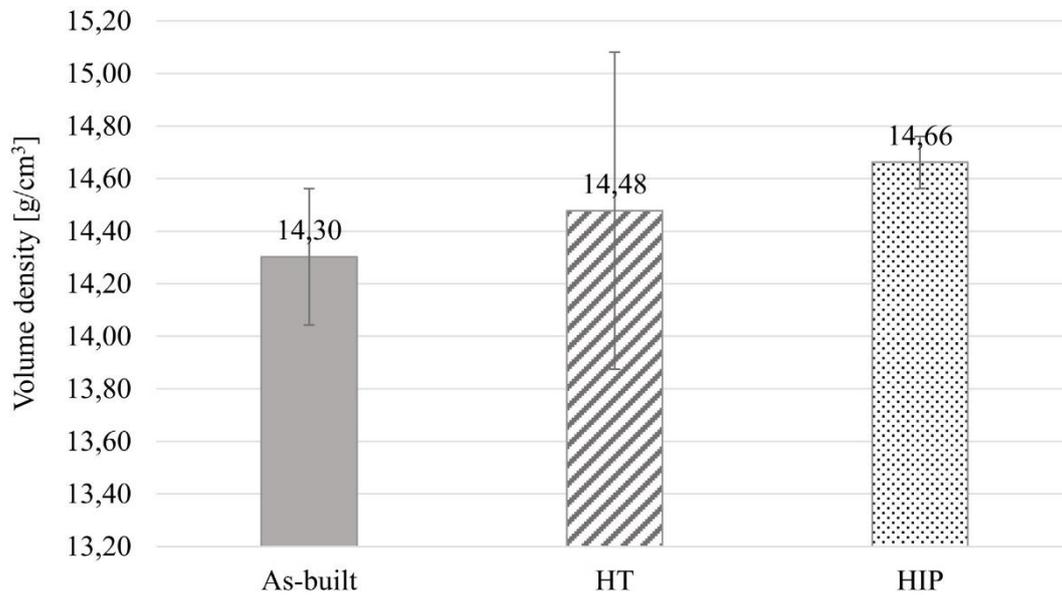


Fig. 13. Mass density results obtained by the Archimedes method for the as-built, HT, and HIP-treated samples.

Fig. 13. Résultats de la densité volumique obtenus par la méthode d'Archimède pour les échantillons brut de fabrication, traité à pression ambiante (HT) et traité par HIP.

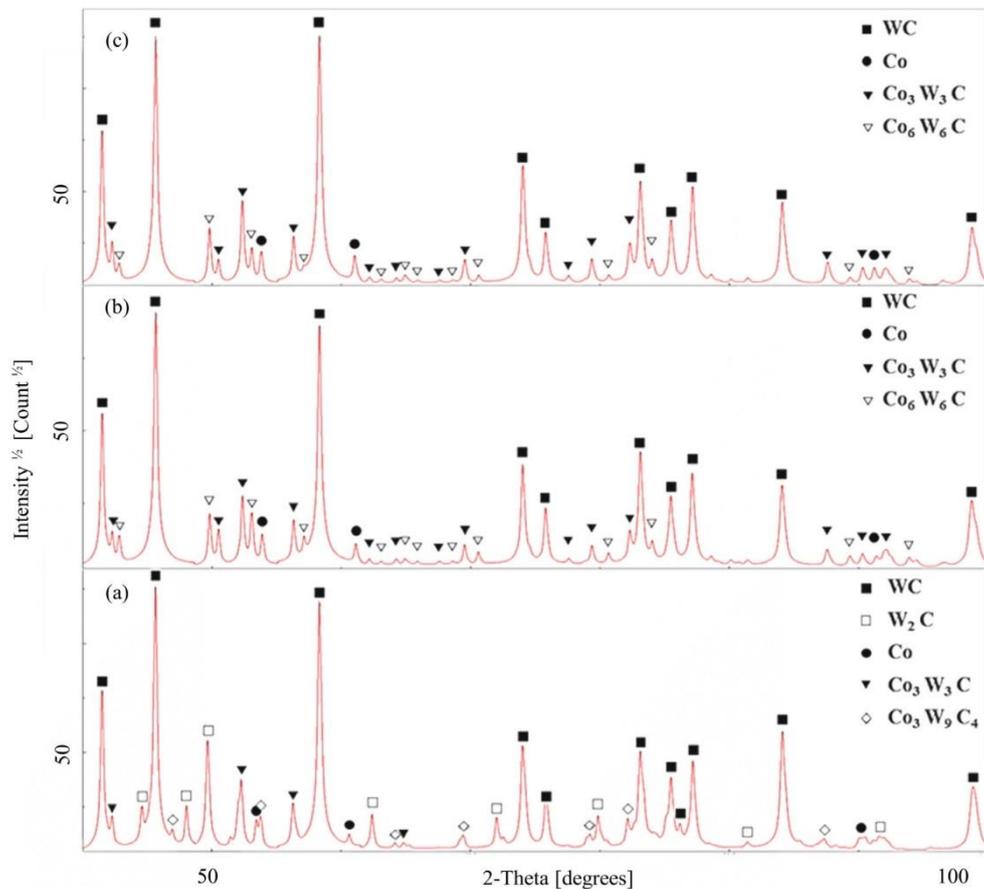


Fig. 14. XRD patterns of the (a) as-built, (b) HT and (c) HIP-treated samples.

Fig. 14. Diffractogramme des échantillons (a) bruts de fabrication, (b) HT et (c) traités par HIP.

Formation of the fragile  $W_2C$  and  $Co_3W_3C$  phases promote sample cracking during the L-PBF process [34,35]. In conventional powder sintering the  $W_2C$  phase is considered undesirable and should be avoided.

### 3.3 Microstructure and composition of the samples after heat treatment and HIP

Heat treatment of the as-built samples significantly modified their microstructures and crystallographic phases. In particular, cracks were no longer visible (Fig. 12a), because high temperatures promoted material diffusion, allowing for crack closure and sintering of contact surfaces. Carbide grain growth is measured between as-built and heat-treated sample. A mean WC grain size of  $8.6\ \mu m$  is measured for both heat-treated conditions (Figs. 12a and 12b).

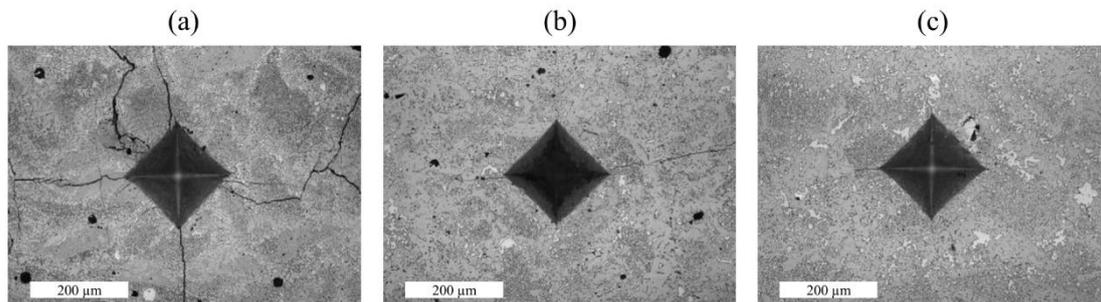
However, heat treatment at ambient pressure had a limited effect on the porosity. According to the image analysis results, the relative density of the HT samples was 98.63%, with the disappearance of many of the smallest pores. In contrast to heat treatment at normal pressure the

Table 4. Results of mechanical test.

Tableau 4. Résultats des essais mécaniques.

| Sample             | Density [ $g/cm^3$ ] | HV30          |
|--------------------|----------------------|---------------|
| As built           | $14.30 \pm 0.2$      | $1096 \pm 45$ |
| HT                 | $14.48 \pm 0.2$      | $1120 \pm 20$ |
| HIP                | $14.77 \pm 0.1$      | $1152 \pm 17$ |
| Sintered reference | $14.05 \pm 0.1$      | $1160 \pm 50$ |

effect of HIP on porosity was remarkable. The microstructure shown in Figure 12b has a mass density of approximately 99.99%. Figure 12 presented before, shows the effect of post-treatment on the pore size and number for all analyzed cases. The apparent density results obtained using the Archimedes method are shown in Figure 13. Four samples were independently analysed for each condition. All measurements were conducted using acetone taking into account the temperature of the fluid. The highest density values were obtained for the HIP-treated samples, confirming the high



**Fig. 15.** Overview Vickers indent on the surface of the (a) as-built, (b) HT, and (c) HIP-treated samples.

*Fig. 15.* Vue d'ensemble de l'empreinte Vickers sur la surface des échantillons (a) bruts de fabrication, (b) HT et (c) traités HIP.

efficiency of this process for pore closure. Nevertheless, the high relative density of 99.99% can also be related to the loss of Co, which might evaporate during L-PBF.

The XRD patterns of the HT and HIP samples presented in Figure 14 are very similar. The phase transformation induced by high-temperature annealing and HIP resulted in the complete dissolution of the fragile  $W_2C$  phase, which also has been found in previous studies. Meanwhile, formation of the  $Co_6W_6C$  phase with a cubic structure (Fd-3m) was observed in both HT and HIP samples. It can be concluded that the high pressure during HIP treatment did not significantly modify the phase transformation process and that the temperature (1450 °C) during treatments was the key factor influencing the final phase composition.

### 3.4 Macrohardness Vickers

Macrohardness tests were performed on the as-built, HT, and HIP-treated samples. Three measurements per sample were performed according to the standard methods, and the results are shown in Table 4. The mean value obtained for the as-built samples was 1096  $HV_{30}$ , which is close to those obtained for WC-17Co sintered reference parts [11,36]. In addition, material cracking was observed near the corners of the indent made on the sample cross-section, which indicated high material brittleness (Fig. 15a). The hardness of the HIP-treated (1152  $HV_{30}$ ) samples was slightly higher than that of the as-built samples, likely due to their decreased porosity and material integrity improvement. In addition, material cracking was significantly reduced during indentation of the HT and HIP-treated specimens (Figs. 15b and 15c). This result can be related to the absence of the brittle  $W_2C$  phase.

The standard deviation of the macrohardness for the HIP and HT samples were lower than those of the as-built samples due to their homogenized structures.

The results of the hardness test and the bulk density of the as-built and heat-treated samples were comparable to the sintered cermet (Tab. 4). This confirmed that the quality of the material produced by L-PBF is sufficiently high to provide suitable applications [11].

## 4 Conclusion

The feasibility of using L-PBF additive manufacturing without a preheated plate to generate dense cermet samples from WC-17Co was successfully assessed. The results can be summarized as follows:

- the manufacture of dense WC-17Co parts using L-PBF without preheated plate is possible;
- samples with the lowest porosity (1.41%) and highest integrity were obtained using a volume energy density of 602  $J/mm^3$  and a laser beam power of 130 W. The as-built samples contained the brittle  $W_2C$  phase and some small-scale pores and cracks;
- the sample structure, density, and hardness can be significantly improved through capsule-free HIP, resulting in close-to-zero porosity. Heat treatment performed at normal pressure eliminated short cracks and the small-scale porosity and enhanced the material hardness;
- both post-treatment types (at atmospheric pressure and HIP) allowed the dissolution of the undesirable brittle  $W_2C$  phase. Other complex carbides, such as  $Co_3W_3C$ ,  $Co_3W_9C_4$ , and  $Co_6W_6C$ , observed in the as-built samples were also present after simple heat treatment or HIP;
- the macrohardness of the L-PBF-manufactured WC-17Co parts are very close to the values characterizing sintered reference samples;
- the L-PBF parameters defined in this study can potentially be applied for the manufacture of complex-shaped parts of acceptable density and integrity without cracking.

## References

1. C.Y. Yap, C.K. Chua, Z.L. Dong, et al., Review of selective laser melting: Materials and applications, *Appl. Phys. Rev.* **2** (4), (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4935926>
2. E. Herderick, Additive manufacturing of metals: A review, *Mater. Sci. Technol. Conf. Exhibit.* 2011, MS and T'11 **2** (art. no. 176252), 1413–1425 (2011)

3. N. Li, S. Huang, G. Zhang, et al., Progress in additive manufacturing on new materials: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* **35**(2), 242–269 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.002>
4. I. Gibson, B. Stucker, D. Rosen, Additive manufacturing technologies 3D printing, in: *Rapid prototyping, and direct digital manufacturing*, 2nd ed., 2019, <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
5. C.Y. Zhang, Y.P. Ren, X.S. Chen, The development situation of selective laser melting metal powder based on 3D printing, *Appl. Mech. Mater.* **518**, 12–18 (2014), <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.518.12>
6. S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, et al., Powders for powder bed fusion: A review, *Progr. Addit. Manuf.* **4**(4), 383–397 (2019), <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
7. B. Zhang, Y. Li, Q. Bai, Defect formation mechanisms in selective laser melting: A review, *Chin. J. Mech. Eng. (English Ed.)* **30**(3), 515–527 (2017), <https://doi.org/10.1007/s10033-017-0121-5>
8. C. Chen, Z. Guo, S. Li, et al., Microstructure and properties of WC-17Co cermets sintered with alternative binders, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater* **86**(Sep. 2019) 105088 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105088>
9. Z. Roulon, J.M. Missiaen, S. Lay, Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater* **86**(Sep. 2019) 105088 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105088>
10. H.M. Ortner, P. Etmayer, H. Kolaska, et al., The history of the technological progress of hardmetals?, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **49**(1), 3–8 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.04.016>
11. R.T. Faria, M.F. Rodrigues, I. de Andrade Esquef, et al., On the thermal characterization of a HPHT sintered WC-15%wt Co hardmetal alloy, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **23**(2), 115–118 (2005), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2004.11.007>
12. A.S. Kurlov, A.A. Rempel', Effect of sintering temperature on the phase composition and microhardness of WC-8 wt% Co cemented carbide, *Inorgan. Mater.* **43**(6), 602–607 (2007), <https://doi.org/10.1134/S002016850706009X>
13. A. Aramian, S.M.J. Razavi, Z. Sadeghian, et al., A review of additive manufacturing of cermets, *Addit. Manuf.* **33**(Jul. 2019), 101130 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101130>
14. Y. Yang, C. Zhang, D. Wang, et al., Additive manufacturing of WC-Co hardmetals: A review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2020**, 1653–1673 (2020)
15. A. Domashenkov, A. Borbély, I. Smurov, Structural modifications of WC/Co nanophased and conventional powders processed by selective laser melting, *Mater. Manuf. Process.* **32**(1), 93–100 (2017), <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1176195>
16. D. Bricin, A. Kriz, Processability of WC-CO powder mixtures using slm additive technology, *MM Sci. J.* **2019**(June), 2939–2944 (2019), [https://doi.org/10.17973/MMSJ2019\\_06\\_2018115](https://doi.org/10.17973/MMSJ2019_06_2018115)
17. D. Bricin, Z. Špirit, A. Kríž, Metallographic analysis of the suitability of a WC-Co powder blend for selective laser melting technology, *Mater. Sci. Forum* **919**, 3–9 (2018), <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.919.3>
18. E. Uhlmann, A. Bergmann, W. Gridin, Investigation on additive manufacturing of tungsten carbide-cobalt by selective laser melting, *Proc. CIRP* **35**, 8–15 (2015), <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.08.060>
19. R.S. Khmyrov, V.A. Safronov, A.V. Gusarov, Obtaining crack-free WC-Co alloys by selective laser melting, *Phys. Proc.* **83**, 874–881 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.091>
20. T. Schwanekamp, Parameter study on laser beam melting of WC-Co at 800 °C pre-heating temperature, in: *ICAT Proceedings of 7th International Conference on Additive Technologies*, October 2019, pp. 78–84
21. Schwanekamp, Thermal post-treatment of additively manufactured WC-Co processed by Laser Powder Bed Fusion, 2019
22. T. Schwanekamp, M. Reuber, Additive manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools, in: *6th International Conference on Additive Technologies*, January 2016, pp. 100–114, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00637-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00637-6)
23. MAUD, <http://maud.radiographema.eu/>
24. H. Engqvist, B. Uhrenius, Determination of the average grain size of cemented carbides, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **21**(1-2), 31–35 (2003), [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00005-2)
25. AFNOR, NF EN ISO 4499 – Métaux durs – Détermination métallographique de la microstructure – Partie 2 : Mesurage de la taille des grains de WC, 2020 (last accessed: Feb. 13, 2023). [Online]. Available from [https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/rb7Gn\\_okSoo1?proxy=true](https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/rb7Gn_okSoo1?proxy=true)
26. S. Luyckx, A. Love, The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **24**(1-2), 75–79 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2005.04.012>
27. *Hardmetals – Palmqvist toughness test – ISO 28079*, 2009
28. B. Roebuck, E. Bennett, L. Lay, et al., Palmqvist toughness for hard and brittle materials measurement, *Good Practice Guide* **9**, 48 (2008)
29. L.N. Carter, M.M. Attallah, R.C. Reed, Laser powder bed fabrication of nickel-base superalloys: Influence of parameters; characterisation, quantification and mitigation of cracking, 2012
30. J.P. Oliveira, T.G. Santos, R.M. Miranda, Revisiting fundamental welding concepts to improve additive manufacturing: From theory to practice, *Prog. Mater. Sci.* **107**(Jun. 2019), 100590 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100590>
31. K.G. Prashanth, S. Scudino, T. Maity, et al., Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting?, *Mater. Res. Lett.* **5**(6), 386–390 (2017), <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1299808>
32. L. Tonelli, A. Fortunato, L. Ceschini, CoCr alloy processed by selective laser melting (SLM): Effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness, *J. Manuf. Process.* **52**(Oct. 2019), 106–119 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.01.052>
33. C.J.R.G. Oliver, E.A. Álvarez, J.L. García, Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **59**, 121–131 (2016), <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.05.016>
34. R.S. Khmyrov, A.P. Shevchukov, A.V. Gusarov, et al., Phase composition and microstructure of WC-Co alloys obtained by selective laser melting, *Mech. Ind.* **18**(7), (2017), <https://doi.org/10.1051/meca/2017059>

35. H. Ibe, Y. Kato, J. Yamada, et al., Controlling WC/Co two-phase microstructure of cemented carbides additive-manufactured by laser powder bed fusion: Effect of powder composition and post heat-treatment, *Mater. Des.* **210**, 110034 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110034>
36. Y. Milman, S. Luyckx, I. Northrop, Influence of temperature, grain size and cobalt content on the hardness of WC-Co alloys, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **17(1-3)**, 39–44 (1999), [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00038-9)

**Cite this article as:** Kevin Papy, Julien Favre, Alexey Sova, Andras Borbely, Philippe Bertrand, Jean-Marc Staerck, Manufacturing of WC-17Co 3D-objects by Laser Powder Bed Fusion followed by heat-treatment, *Matériaux & Techniques* **111**, 304 (2023)

