



HAL
open science

**Caractérisations microstructurales et propriétés
mécaniques de nouveaux alliages de titane β -métastables
fabriqués par fusion laser sur lit de poudre "in-situ"
pour des applications biomédicales**

Hugo Schaal

► **To cite this version:**

Hugo Schaal. Caractérisations microstructurales et propriétés mécaniques de nouveaux alliages de titane β -métastables fabriqués par fusion laser sur lit de poudre "in-situ" pour des applications biomédicales. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. INSA de Rennes, 2022. Français. NNT : 2022ISAR0027 . tel-04513263

HAL Id: tel-04513263

<https://theses.hal.science/tel-04513263>

Submitted on 20 Mar 2024

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.

Caractérisations microstructurales et propriétés
mécaniques de nouveaux alliages de titane β -
métastables fabriqués par fusion laser sur lit de
poudre « in-situ » pour des applications médicales

SCHAAL Hugo

DOCTORAT / MATIERE
BRETAGNE / MOLECULES
LOIRE / ET MATERIAUX

INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
RENNES

SLS FRANCE

Institut des
**Sciences Chimiques
de Rennes**
UMR CNRS
6226



« The mystery of life isn't a problem to solve, but a reality to experience »

F.H

« Ce que l'on fait dans la vie, résonne à jamais dans l'éternité »

Un général romain au nom bien trop long.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'INSA de Rennes, au sein du laboratoire « Chimie-Métallurgie », appartenant à l'unité mixte de recherche de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, et en partenariat avec une société bretonne, SLS France. De fait, je tiens tout particulièrement à adresser mes plus sincères remerciements au professeur Thierry Gloriant et à Axel Dubois, président directeur général d'SLS France, pour toute la confiance et l'encadrement qu'ils m'ont accordés au cours de mes travaux. Travailler sur une technologie aussi innovante et complexe que la fusion laser sur lit de poudres métalliques a été un vrai plaisir, et l'étude d'alliages de titane capricieux s'est révélée particulièrement stimulante et intéressante. Avec le recul, je n'aurais jamais imaginé meilleure première expérience professionnelle !

Je remercie vivement Madame Shabnam Arbab Chirani, professeure à l'ENI de Brest, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. De même, je tenais à remercier monsieur Pascal Laheurte, professeur au LEM3 de Metz, ainsi que monsieur Eric Hug, professeur de l'université Caen-Normandie, pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteurs de mes travaux de thèse. Je remercie également Étienne Pessard, maître de conférences à l'ENSAM d'Angers, pour avoir accepté d'être examinateur. Je suis très heureux de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, et de la bienveillance qu'ils m'ont témoignée lors de la discussion critique et scientifique qui a suivi ma soutenance.

Bien qu'il ait toujours mis un point d'honneur à affirmer l'inverse, ces travaux de thèse n'auraient jamais eu la même saveur sans la participation de Philippe Castany, légende locale du laboratoire « Chimie-Métallurgie » de l'INSA de Rennes. Par ses remarques toujours très pertinentes sur le plan scientifique et son goût pour la transmission du savoir, Philippe s'est révélé être un mentor duquel j'ai beaucoup appris, et je le remercie chaleureusement de m'avoir donné un idéal à atteindre.

Rien de tout ce qui figure dans ce manuscrit n'aurait été possible sans le travail et le savoir-faire de toute l'équipe d'SLS France. En plus de la maîtrise du procédé de fabrication de fusion laser sur lit de poudres métalliques, cet environnement m'a permis de cultiver un certain nombre de compétences professionnelles et d'expériences relationnelles dont je n'aurais probablement pas bénéficié ailleurs. Pour cela, je tenais à remercier l'ensemble des individus affiliés à SLS France que j'ai pu côtoyer (et que je côtoie toujours, pour certains) au cours de mes travaux : Anthony, Liz (Followknee !), Renan, Sophie (« à défaut d'avoir un cerveau, on a des jambes ! »), Aña, Blandine, John, Maxime, Maxence, Boris, Jérémy, Manon, Marine, Terence et Yann, sans oublier les stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer, Valentine, et le duo complexe et précis, Claire et Maëlis. Difficile de parler d'SLS France sans mentionner Axel

Dubois, dont la détermination et la force de travail m'impressionnent et m'inspirent encore aujourd'hui. Je n'oublie pas non plus Maxime Lamétrie, camarade, collègue et ami, pour m'avoir toujours soutenu dans la difficulté, et pour tous ces moments d'échanges et de complicité.

Je me dois de saluer l'accueil qui m'a été fait lors de mon arrivée au sein de l'équipe « Chimie-Métallurgie » par l'ensemble de l'équipe. En premier lieu, je remercie mon directeur de thèse, Thierry, pour avoir tiré le meilleur parti de mon mix de compétences, pour m'avoir conseillé et orienté dans toutes les étapes de mes travaux de recherche, et pour avoir transformé mon style « très littéraire » et mes tournures alambiquées en quelque chose de plus synthétique et « scientifiquement acceptable ». Aussi, je tenais à remercier Sandrine et Denis pour faire vivre le laboratoire par leur savoir-faire expérimentaux, et sans qui rien de tout ce qui se trouve dans les nombreux manuscrits remplissant les bibliothèques du labo (ou calant certaines portes) ne serait possible. Je n'oublie pas également leur disponibilité et leurs gentillesse ! De la même manière, je remercie Amélie pour m'avoir aidé à me familiariser avec le monde de l'enseignement, et pour m'avoir fait confiance pour la remplacer et assurer ses créneaux. Et enfin, je remercie tous les personnels avec lesquels j'ai pu interagir de manière professionnelle ou informelle au cours de mes travaux de thèse, Isabelle, Yvan, Henri, Maryline, Doina, Maud, Laurent et bien entendu Stéphane et Mickael.

Il faut également saluer l'enthousiasme et la passion de Pascal Laheurte et de son équipe au LEM3, qui m'ont accueilli et accompagné dans la réalisation de mes mélanges de poudres, et chez qui j'ai pu effectuer certaines mesures en tomographie X. Ainsi, merci à Laurent et Gael pour leur présence et l'accompagnement technique sur les différents appareils, et un grand merci aux docteurs Paul L. et Paul D. pour avoir transformé chacune de mes escapades lorraines en véritable aventure (et pas toujours de tout repos, on pense notamment au fameux « décrassage » qui a eu raison de mes poumons. À charge de revanche).

De la même manière je tenais à remercier certains des personnels des plateformes de caractérisations et de préparations de l'ISCR, Francis et Loïc pour la partie microscopie électronique à balayage (merci pour votre temps et la formation !), et Ludivine pour sa disponibilité et ses enseignements sur la préparation de lames minces pour observation en microscopie électronique en transmission.

Il y aura toujours une place dans mon cœur pour l'ensemble des doctorants avec qui j'ai pu avoir la chance de partager un bureau au sein de l'équipe « Chimie-Métallurgie ». Plus que des murs, nous avons eu la possibilité de partager nos galères et nos réussites concernant nos sujets parfois assez éloignés les uns des autres, mais aux problématiques similaires. Ainsi, je voulais remercier Jingjun et Ying pour leur entrain quotidien et pour la richesse des discussions scientifiques que nous avons pu avoir. Avoir la possibilité de discuter avec des doctorants très avancés dans leurs thèses alors que l'on vient de commencer est toujours très instructif ! De la

même manière, j'ai une pensée amicale et sincère pour Gaëtan, avec qui je suis passé par les mêmes états de doute, de craquage et de soulagement, et avec qui il était toujours agréable de discuter et de manger (sans surprise, une super-complète !) en signe de soutien mutuel. Enfin, j'ai une pensée pour les nouveaux entrants ayant accompagnés les derniers pas de mon doctorat, Thibaud, qui aura eu le courage de partager un bureau avec moi, et à qui je souhaite toute la détermination et la motivation nécessaire pour se lancer dans la rédaction de son manuscrit de thèse, et la préparation de sa soutenance (mais comme il le dit souvent « Izoké »), et Tianyu, qui ne fait que commencer, mais qui présente déjà les symptômes de la doctorante pleinement passionnée et amenée à faire de grandes choses.

Même si cette conférence s'est déroulée durant les derniers mois de ma thèse, je tenais à avoir une pensée pour certains des acteurs de la conférence « Plasticité 2022 » (il y en aurait trop pour tous les citer) s'étant tenue à Toulouse au CEMES, pour avoir rendu cet événement inoubliable, que ce soit par la richesse des échanges scientifiques ou pour la qualité des moments informels en dehors des présentations.

Dans un tout autre registre, je tenais également à avoir une pensée pour une brochette de joyeux drilles aux idées toujours très fertiles mais bien souvent rattrapés par des impératifs douteux, et desquels je resterai à jamais le deuxième.

Enfin, je tenais à remercier ma famille, mes camarades et amis proches ainsi que ma compagne pour le soutien et le réconfort témoignés au cours de mes travaux de recherche, transformant ma soutenance en leur présence en un moment véritablement spécial.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	5
I. Fabrication additive et fusion laser sur lit de poudre	7
II. Les alliages de titane dans le domaine médical.....	17
III. Les alliages de titane par procédé SLM	35
IV. Conclusion.....	42
Bibliographie.....	43
Chapitre II : Méthodes expérimentales	53
I. Fusion laser sur lit de poudre	55
II. Caractérisation microstructurale	66
III. Caractérisation mécanique par essai de traction.....	73
IV. Élaboration in-situ de nouvelles nuances de titane	75
V. Conclusion.....	89
Bibliographie.....	90
Chapitre III : Étude de l'alliage Ti-6Al-4V ELI élaboré par procédé L-PBF	93
I. Introduction	95
II. Élaboration des échantillons en Ti-6Al-4V ELI	96
III. Caractérisation mécanique par essai de traction.....	99
IV. Caractérisation du Ti-6Al-4V ELI L-PBF après traitement thermique.....	106
V. Conclusion.....	119
Bibliographie.....	121
Chapitre IV : Élaboration d'un alliage de titane à bas module d'élasticité	125
I. Introduction	127
II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.....	129
III. Optimisation des propriétés par traitement thermique	138

IV. Synthèse de caractérisation	149
V. Conclusion.....	150
Bibliographie.....	153

Chapitre V : Élaboration d'alliages de titane à transformation martensitique sous contrainte 157

I. Introduction	159
II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn.....	160
III. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn.....	183
IV. Quantification du taux d'écrouissage lié à l'effet TRIP	193
V. Conclusion.....	197
Bibliographie.....	200

Conclusion générale et perspectives 203

Introduction générale

Les alliages de titane ont toujours été des matériaux de choix dans le milieu des dispositifs médicaux. Présentant de bonnes propriétés mécaniques, et surtout capables de se passiver spontanément par le biais d'une couche d'oxyde stable et bio inerte, les alliages de titane présentent des caractéristiques de biocompatibilité particulièrement adaptées à l'implantation en milieu biologique, notamment comme substitut osseux de type prothèses de hanches, implants dentaires, ou plaques d'ostéosynthèse.

Dans le domaine des dispositifs médicaux, l'essor des technologies de fabrication additive permet aujourd'hui de fabriquer des pièces à la forme extrêmement complexe, et offre par conséquent la possibilité d'effectuer des dispositifs « sur-mesure » à partir des données morphologiques des patients obtenues grâce à l'imagerie médicale. Ces technologies présentent donc un réel intérêt pour finalement adapter l'implant aux patients, plutôt que l'inverse comme pratiqué de nos jours.

La nuance de titane la plus utilisée dans le domaine du médical (et dans le monde) est l'alliage Ti-6Al-4V, ou grade 5. Développé à la base pour l'aéronautique, cet alliage possède un excellent compromis de propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion, expliquant l'application de cette nuance au domaine du médical. Toutefois, cet alliage de titane présente un module d'élasticité trop éloigné de celui de l'os (environ 110 GPa, contre environ 15 à 30 GPa pour l'os), causant à terme des résorptions osseuses et l'échec de l'implantation. De plus, les éléments d'addition présents dans cette nuance sont assez critiqués pour leur cytotoxicité présumée. L'ensemble de ces éléments limite ainsi l'implantation à long terme des dispositifs médicaux en Ti-6Al-4V. A titre d'exemple, l'arthroplastie de la hanche représente environ 150 000 opérations par an en France. En sachant qu'environ 3 à 4% de ces dispositifs feront l'objet de reprises après 10 ans de mise en service (pour divers motifs dont certains sont liés aux facteurs présentés plus haut), il est primordial de développer des solutions matériaux pour des implantations durables et avec un minimum de conséquences pour le corps humain.

Dans cette optique, de nombreuses recherches visent actuellement à substituer les éléments supposés cytotoxiques du Ti-6Al-4V, le vanadium et l'aluminium, par des éléments ne présentant aucun risque biologique, afin d'élaborer des dispositifs parfaitement biocompatibles pour le corps humain. Ainsi, les alliages de titane β et β -métastables présentent un véritable potentiel pour des applications de ce type, n'utilisant que des éléments au caractère biocompatible avéré, tout en permettant d'obtenir des modules d'élasticité plus faibles que les autres catégories d'alliages de titane. De plus, ces alliages peuvent présenter une transformation martensitique sous contrainte, permettant de fonctionnaliser ces matériaux pour des applications spécifiques comme les stents cardiovasculaires ou les agrafes orthopédiques pour

lesquels des propriétés de superélasticité ou mémoire de forme sont requises. L'étude de ces alliages et de leurs propriétés est la thématique de recherche principale du laboratoire Chimie-Métallurgie de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes à l'INSA de Rennes au sein duquel a été effectué ce travail de thèse.

Cette thèse s'inscrit également dans le cadre d'un contrat Cifre en partenariat avec l'entreprise bretonne SLS France, spécialisée dans le design et la fabrication de dispositifs médicaux élaborés par fusion laser sur lit de poudre. Impliquée dans le développement de solutions innovantes, SLS France est notamment acteur du projet « FollowKnee », une initiative visant à développer une solution de prothèse totale de genou connectée, rassemblant une dizaine de partenaires publics comme privés. Étant très au fait des problématiques matériaux liées aux nuances métalliques utilisées au sein de l'entreprise (alliages base cobalt, acier inox), SLS France souhaite explorer la possibilité d'élaborer des alliages de titane β et β -métastables par fusion laser sur lit de poudre. Cette étude consiste donc à élaborer un protocole de fabrication pour des alliages de titane de compositions données, et à caractériser les propriétés des alliages ainsi élaborés.

Trois types d'alliages de titane ont été fabriqués et étudiés d'un point de vue microstructural et mécanique au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, l'alliage Ti-6Al-4V ELI de grade médical (grade 23) a été élaboré par fusion laser sur lit de poudre, et étudié avec les outils de caractérisation du laboratoire. Cette étude nous a permis d'établir des données de référence pour les nouveaux alliages de titane β -métastables élaborés par la suite. De plus, SLS France souhaitait étudier la nuance Ti-6Al-4V ELI utilisée de manière usuelle pour fabriquer ses dispositifs médicaux, et notamment l'influence d'un traitement thermique sous différentes atmosphères (air et vide) afin d'orienter sa stratégie de développement de dispositifs médicaux en titane. Dans un second temps, des nouveaux alliages de titane β -métastables ont été élaborés à partir du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn. Ainsi, les compositions Ti-22Zr-11Nb-2Sn (%at), Ti-22Zr-9Nb-2Sn (%at) et Ti-22Zr-7Nb-2Sn (%at) ont été élaborées en utilisant la fusion laser sur lit de poudre, à partir de la méthode de fabrication « in-situ ». Cette méthode, reposant sur l'utilisation d'un mélange de poudres commercialement pures, est plus adaptée à un travail de prospection que l'utilisation de poudres pré-alliées, très coûteuses et techniquement difficiles à obtenir dans le cas de compositions « exotiques ». Les alliages de titane précédemment cités ont été sélectionnés sur la base des études récentes menées au sein du laboratoire. Certains alliages issus de ce système quaternaire présentent en effet des propriétés intéressantes lorsqu'ils sont élaborés sous forme de lingots par fusion en semi-lévitation magnétique en four à induction. Ce travail de thèse a également permis de mettre en évidence les différences de propriétés liées aux différents procédés de fabrication.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de 5 chapitres, organisés comme suit :

Après quelques généralités sur les biomatériaux et les techniques de fabrication additive, notamment la fusion laser sur lit de poudre, le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique des alliages de titane. Une attention particulière a été portée sur la transformation martensitique sous contrainte observée dans les alliages de titane β -métastables.

L'ensemble des techniques expérimentales permettant la caractérisation des propriétés microstructurales et mécaniques des alliages de titane étudiés au cours de ces travaux de thèse est décrit au cours du deuxième chapitre. Dans ce chapitre, le protocole d'optimisation des paramètres d'élaboration par le biais de la quantification de certains défauts présents dans les matériaux élaborés par fusion laser sur lit de poudre est également présenté.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à la caractérisation de l'alliage Ti-6Al-4V ELI élaboré par fusion laser sur lit de poudre et utilisé par SLS France pour la fabrication de ses pièces. Il y est notamment question de caractériser les microstructures après fabrication et après traitement thermique, et d'établir des relations entre les états microstructuraux et les propriétés mécaniques. Concernant le traitement thermique, l'influence de deux atmosphères de traitement sur les propriétés mécaniques a été étudiée (sous vide et sous air).

Un alliage de titane β -métastable à bas-module d'élasticité (nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn), élaboré par le biais de la technique « in-situ », est présenté dans le chapitre IV. Une attention particulière a été portée sur ses caractéristiques microstructurales et ses propriétés mécaniques, en le comparant à l'alliage Ti-6Al-4V ELI et aux alliages de compositions identiques présentant des effets superélastiques lorsqu'ils sont élaborés par fusion en semi-lévitation magnétique. Des traitements thermiques (à 400°C et à 700°C) visant à modifier la microstructure, et donc les propriétés mécaniques, ont également été étudiés et les résultats obtenus seront donc présentés dans ce chapitre.

Dans le cinquième et dernier chapitre, les résultats concernant deux alliages de titane β -métastables, élaborés par fusion laser sur lit de poudre, qui présentent une transformation martensitique sous contrainte sont présentés (nuances Ti-22Zr-9Nb-2Sn et Ti-22Zr-7Nb-2Sn). L'effet de cette transformation martensitique sur les propriétés mécaniques a été particulièrement investigué par microscopie électronique (à balayage et en transmission), pour permettre d'établir les relations liant les évolutions microstructurales et les propriétés mécaniques observées. L'effet d'un traitement thermique à 700°C a également été étudié sur ces deux nuances d'alliage. Les propriétés de ces alliages, avant et après traitement thermique, sont discutées dans ce chapitre et sont également comparées aux alliages des chapitres précédents.

Chapitre I : Étude bibliographique

I. Fabrication additive et fusion laser sur lit de poudre	7
I.1. Généralités et définitions.....	7
I.2. Le procédé de fusion laser sur lit de poudre.....	10
I.3. Caractéristiques des pièces issues de la fusion laser sur lit de poudre	11
I.3.1. <i>Défauts</i>	11
I.3.2. <i>Stratégie d'optimisation paramétrique des défauts</i>	14
II. Les alliages de titane dans le domaine du médical	17
II.1. Généralités sur les dispositifs médicaux métalliques	17
II.2. Le titane et ses alliages, des matériaux de choix pour les applications biomédicales... 20	
II.2.1. <i>Métallurgie du titane</i>	20
II.2.2. <i>Influence des éléments d'addition et classification des alliages de titane</i>	23
II.2.3. <i>Classification du titane et de ses alliages</i>	24
II.2.4. <i>Les phases hors-équilibre du titane</i>	28
II.2.4.1. <i>La phase ω</i>	28
II.2.4.2. <i>Les phases martensitiques α' et α''</i>	30
II.2.5. <i>Généralités sur la transformation SIM</i>	32
III. Les alliages de titane par procédé SLM	35
III.1. Caractéristiques du Ti-6Al-4V SLM	36
III.2. Les alliages de titane β et β -métastables par procédé L-PBF.....	39
IV. Conclusion	42
Bibliographie	43

I. Fabrication additive et fusion laser sur lit de poudre

I.1. Généralités et définitions

On regroupe sous le nom « Fabrication additive » l'ensemble des méthodes de fabrication par ajout de matière, couche par couche, d'un élément numérique en élément physique. On l'oppose de manière générale aux autres méthodes de fabrication usuelles, dites de fabrication soustractives ou de déformation (tournage, fraisage, perçage, découpage, forgeage...). Le procédé permet l'élaboration d'éléments à la géométrie complexe et ce avec très peu de pertes matières, permettant de réaliser des ébauches sophistiquées sans passer par des assemblages ou l'utilisation de différentes machines et outils. De fait, c'est un procédé particulièrement intéressant pour différents secteurs industriels, comme le secteur des transports, fabriquant des éléments de structures à la morphologie épurée et « biomimétique », minimisant le poids de ces éléments, ou plus particulièrement le secteur du médical, permettant de réaliser des prothèses dont le design s'adapte le plus fidèlement possible aux morphologies des différents patients.

On situe les origines de la fabrication additive dans les années 80, avec notamment des brevets français et américains concernant des technologies de stéréolithographie [1–3]. A l'époque, la technologie est utilisée pour le prototypage d'éléments physiques en polymères, expliquant en partie une appellation courante lorsqu'on en vient à parler de fabrication additive, comme d'une technologie de « prototypage rapide ». Si les origines de ces procédés de fabrication datent d'il y a 30 ans, il faut toutefois noter que le développement de ces technologies est beaucoup plus tardif, son utilisation pour optimiser des moules de fonderie, ou pour fabriquer des éléments de structures aéronautique ne se situant que dans la courant des années 2010 [4], [5]. La figure I-1 détaille les utilisations des technologies additives dans l'industries en se basant sur un rapport datant de 2017.

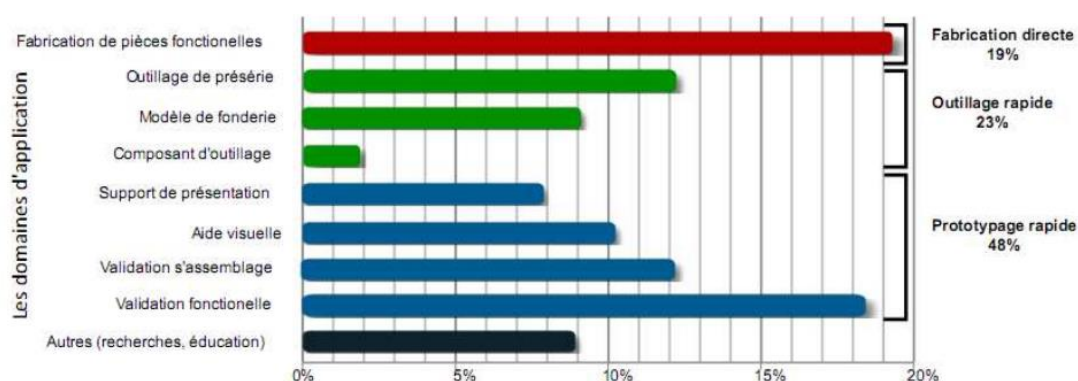


Fig. I-1 : Utilisation des technologies additives en 2017 [6].

En effet, le champ des possibilités de design allié aux outils numériques de modélisations et de simulations permet une optimisation de la masse utilisée, ce qui rend cette technologie particulièrement attrayante pour les constructeurs aéronautiques, pouvant ainsi réduire le rapport entre la matière mise en œuvre pour réaliser une pièce et la matière effective en vol (que l'on appelle plus communément ratio « buy to fly »). Il semblerait que ce rapport se situe entre 1-5:1 pour la fabrication additive, et 10-33:1 pour les voies classiques de fabrication soustractives [7–8]. Outre la perspective économique d'engager moins de matière pour parvenir au même résultat, il est intéressant de constater que le procédé participe également à une réduction du gaspillage de matière première par le biais des déchets, et participe donc à développer une industrie plus durable.

Comme le montre la figure I-2, ces technologies sont déjà implantées dans un large panel de secteurs industriels, la maîtrise de ces procédés et leurs utilisations constitue donc un enjeu considérable pour les industries de demain.

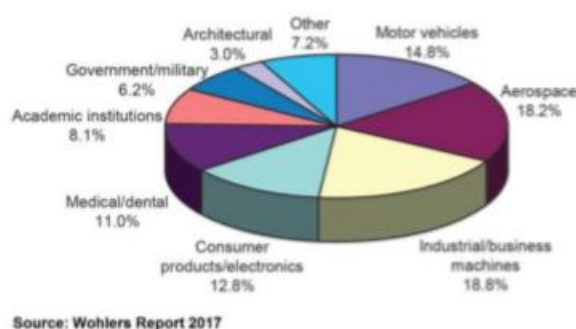


Fig. I-2 : Champs d'applications industriels de la fabrication additive [9].

Concernant le milieu du médical, un rapport de 2018 [10] prévoit une importante croissance du secteur d'ici l'horizon 2026. En effet, la fabrication additive appliquée au médical devrait générer plus de 3,6 milliards de dollars d'ici-là, avec une croissance annuelle d'environ 20%, confirmant le potentiel de ce procédé pour l'élaboration de dispositifs médicaux. Ces technologies appliquées au domaine du médical permettraient, entre autres, de diminuer les délais de développement et d'offrir la possibilité de fabriquer des dispositifs sur-mesure directement à partir d'un scan numérique du patient, permettant au passage de s'affranchir de la nécessité de fabriquer un moule ou de l'outillage spécifique. Les procédés additifs permettent également de proposer des solutions dans le domaine de la traumatologie, par le biais de plaques de reconstruction osseuse crâniennes, maxillaires/mandibulaires et de plancher orbital crânien, pour lesquels les solutions standards sont très vite limitées (voir figure I-3).



Fig. I-3 : Illustration de dispositifs médicaux métalliques fabriquées par procédé additif : (de gauche à droite) plaque de reconstruction crânienne ; plaque de reconstruction osseuse maxillaire/mandibulaire, et de plancher orbital.

Du fait de l'intérêt grandissant pour ces technologies, on compte aujourd'hui une grande variété de procédés de fabrication différents par les matières mises en œuvre et les sources d'énergies utilisées [11]. En effet, les matériaux disponibles pour ce type de procédé se sont retrouvés enrichis, comportant aujourd'hui, en plus des céramiques, plastiques et métaux, certains types d'impressions reposant sur la mise en œuvre de matière biologique [12]. Les procédés diffèrent donc par la matière mise en œuvre, et par le type de source d'énergie utilisée pour mener à bien la mise en forme. Parmi les plus communément utilisées, on peut citer les technologies utilisant un lit de poudre, provoquant la fusion par un faisceau laser ou un faisceau d'électron (EBM et SLM), les technologies de poudres projetées (DED), et le dépôt de matière direct, à base de fil ou de métal fondu (EBAM, LMD et SLA). La figure I-4 regroupe un certain nombre des principales techniques de mise en forme des matériaux métalliques. Dans le cadre de notre étude, nous nous limiterons aux technologies de fabrication utilisant un lit de poudre, et plus particulièrement le procédé SLM (Selective Laser Melting), aussi appelé L-PBF (pour Laser Powder Bed Fusion).

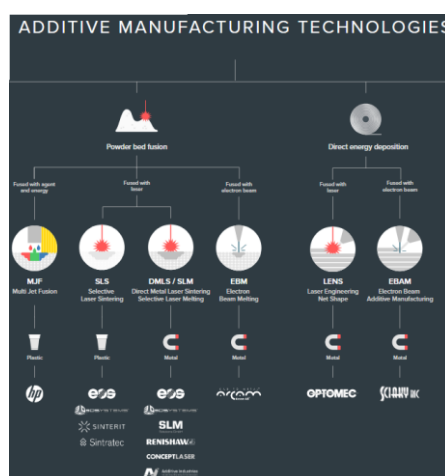


Fig. I-4 : Principaux procédés de fabrication additive avec les principaux constructeurs de dispositifs de fabrication [13].

I.2. Le procédé de fusion laser sur lit de poudre

Le procédé utilisé au cours de l'étude, la « fusion laser sur lit de poudre » manipule des poudres micrométriques, et un laser pour les porter à fusion. C'est un procédé permettant une très grande liberté de conception, les formes accessibles étant très diverses, mais également à l'origine de nouvelles contraintes de design. A titre d'exemple, la poudre non fondue devant être évacuée en fin de fabrication, cette technique ne permet pas de concevoir des éléments présentant des cavités internes fermées et complètement vides.

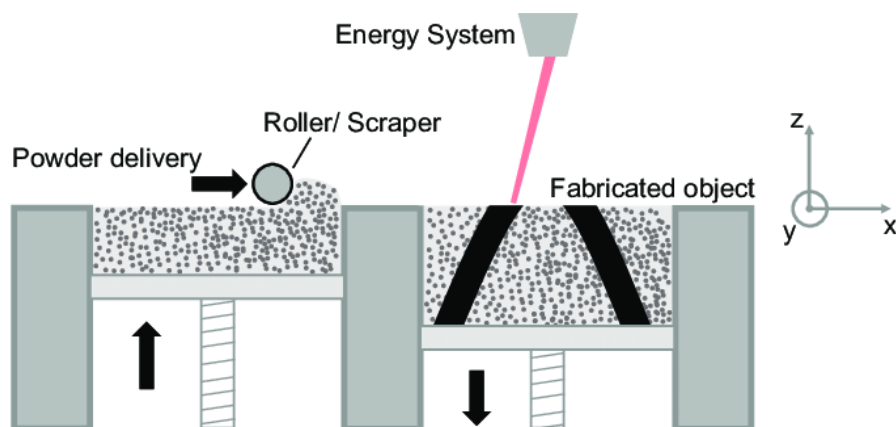


Figure I-5 : Représentation schématique des procédés de fabrication sur lit de poudre [14].

Les principales étapes du process se déroulent comme suit (Figure I-5) :

- 1) Un composant étale une couche de poudre d'épaisseur déterminée sur un plateau de fabrication. L'étalement est progressif et s'effectue par le biais d'un composant souple (plus communément appelé « raclette »).
- 2) Un laser focalisé et à la trajectoire contrôlée provoque la fusion locale de la couche de poudre.
- 3) Un piston fait descendre le plateau d'une longueur égale à l'épaisseur de la couche de poudre déposée.
- 4) Le lit de poudre est rafraîchi d'une nouvelle couche de poudre. La fusion reprend et les étapes sont répétées pour mener la fabrication à terme.

Les possibilités en termes de personnalisation de fabrication sont nombreuses, le nombre de variables de fabrication paramétrables dépassant facilement la centaine pour des machines de fusion laser sur lit de poudre. Ces paramètres concernent aussi bien la partie optique du dispositif (vitesse et puissance de balayage, pour ne citer qu'eux) que les parties fonctionnelles de l'enceinte de fabrication (vitesse du dispositif d'étalement, flux de gaz...) et la qualité de la matière première (humidité, morphologie, granulométrie). L'étude de ces paramètres est une étape cruciale pour mener à l'élaboration d'éléments denses et fonctionnels [15–18].

L'influence des paramètres de la partie optique semble jouer un rôle de premier plan dans l'élaboration de pièces denses par la technique de fusion laser sur lit de poudre, et concentre la majorité des études d'optimisation. Afin de traduire ces paramètres en grandeur pouvant illustrer la capacité d'un jeu de paramètres à mener à bien l'élaboration, une densité d'énergie volumique, donnée en équation I-1, est couramment utilisée.

$$E_d = \frac{P}{v * h * e} \quad (I-1)$$

Cette grandeur traduit la quantité d'énergie perçue par le lit de poudre lorsque le faisceau laser le parcourt. On notera P la puissance en watts du faisceau laser, v la vitesse de balayage en mm/s, h la distance entre deux passages laser successifs, en mm, et e l'épaisseur de la couche déposée sur le plateau de fabrication, en mm. La densité énergétique est donc homogène à des J/mm^3 , traduisant ainsi l'aspect volumique de l'énergie perçue sur toute l'épaisseur de la couche de poudre. Cependant, cette relation n'est pas représentative de l'influence de chaque paramètre pris séparément, et deux jeux de paramètres différents mais aux densités d'énergie équivalentes peuvent donner des résultats radicalement différents [19].

I.3. Caractéristiques des pièces issues de la fusion laser sur lit de poudre

I.3.1. Défauts

Les éléments issus de fusion laser sur lit de poudre sont souvent caractérisés par le taux de porosité retenu dans la matrice métallique après fusion. Tout le principe de la fabrication reposant sur la fusion locale de grains de poudres métalliques couche par couche, certains types de mécanismes physiques peuvent se produire au cours du balayage laser, et laisser dans leurs sillons des porosités très diverses en tailles et en formes. La littérature scientifique au sujet de ces défauts est très riche et fait, encore aujourd'hui, l'objet d'études visant à établir des tendances et influences entre le jeu de paramètres utilisé, et les défauts présents après élaboration.

- En premier lieu, des bulles de gaz (de composition de l'atmosphère de l'enceinte de fabrication, argon ou azote) peuvent se retrouver emprisonnées dans la structure par effet keyhole (cf. fig. I-6a). Dans le régime de keyhole, l'apport énergétique sur le lit de poudre est trop important, donnant au bain de fusion cette morphologie en forme de fer de lance. Les extrémités du bain sont par conséquent suffisamment chaude pour

provoquer la vaporisation de certaines espèces, créant des bulles de gaz qui se retrouvent emprisonnées à même la matrice métallique [20].

- De la même manière, des densités énergétiques élevées peuvent éjecter des grains de poudres par effet Marangoni, créant des éjections de matière se déposant à la surface du lit de poudre encore chaud (appelés « spatters »), générant des cavités ou porosités dès le passage de la raclette (cf. fig. I-6b) [21–22].
- Pour finir, les tensions superficielles en surface du métal liquide peuvent être à l'origine d'une sphéroïdisation partielle de celui-ci, créant des bosses ou des billes en surface du bain de fusion. On parle de phénomène de « balling » (cf. fig. I-6c) [23].

Une autre classe de défauts, les « lacks of fusion » (LOFs), se démarquent par des cavités de morphologies allongées et irrégulières (cf. fig. I-7), de dimensions plus importantes que les défauts précédemment cités. Les LOFs trouvent leurs origines dans un manque d'énergie apportée au lit de poudre, ou dans l'inhomogénéité de l'épaisseur de ce dernier, causant des décohésions lorsque des couches trop épaisses se déposent [24–26].

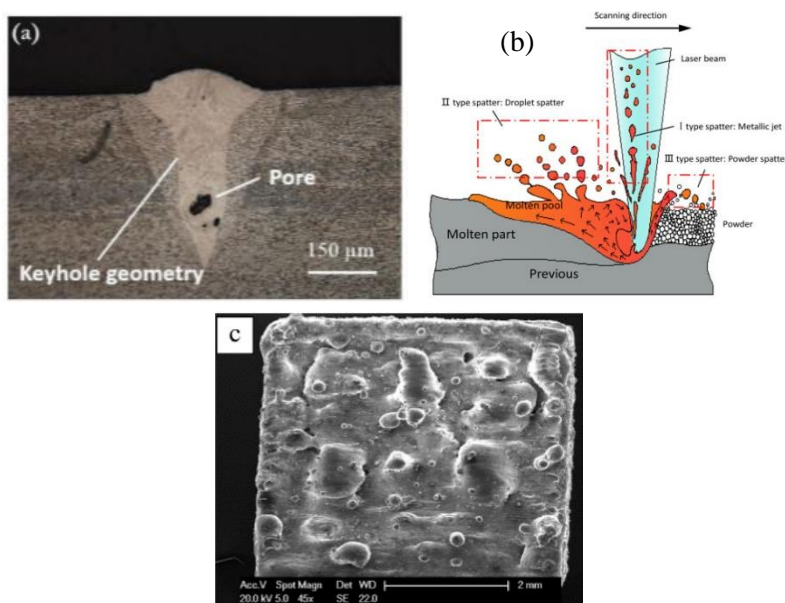


Figure I-6 : Illustration de l'effet keyhole (a), du phénomène de « spattering » (b), et du phénomène de balling (c).

Il est à noter que les performances mécaniques des matériaux produits par fusion laser sur lit de poudre reposent en grande partie sur la quantité de défauts présents à l'intérieur des pièces, en taille et en forme.

- Du fait de leurs formes relativement sphérique, les porosités liées aux phénomènes de vaporisation semblent relativement peu impactantes sur les propriétés mécaniques finales lorsqu'elles sont présentes en faible quantité (i.e ~ 1% du volume total de l'élément) [27].

- Les LOFs ont un effet particulièrement délétère sur les propriétés mécaniques en dynamique [28]. Ceci est lié aux morphologies de cette catégorie de défauts, dans lesquelles les coins et les bouts de lignes constituent des zones de concentration de contraintes très importantes. De manière générale, les pièces issues de la fusion laser sur lit de poudre présentent de moins bonnes performances en fatigue que les pièces issues des procédés d'élaboration classiques. Celles-ci semblent dépendre de la dispersion en taille et en forme des porosités [29–30].

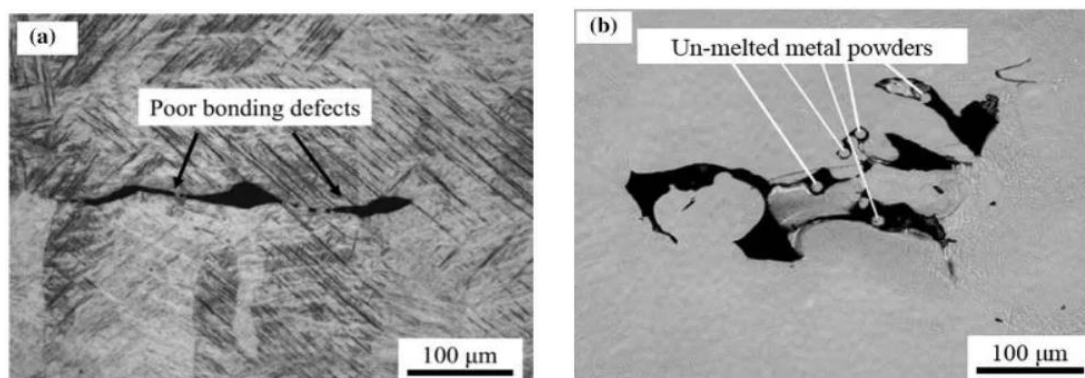


Figure I-7 : Image MEB de cavités liées à une mauvaise fusion de la poudre (a), image MEB de particules métalliques infondues, et de cavités (b) [31].

A en croire la littérature, la piste la plus efficace afin d'évacuer ces défauts pour ainsi améliorer les performances mécaniques des pièces issues de la fusion laser sur lit de poudre semble être les traitements thermomécaniques, comme le « Hot Isostatic Pressing » (HIP) qui consiste en une mise sous haute pression et haute température dans un creuset. Ce traitement thermomécanique semble présenter de bons résultats lorsqu'il s'agit d'augmenter la résistance en fatigue en éliminant les porosités [32–34], comme le montre la figure I-8.

Un dernier aspect des caractéristiques des pièces issues de fusion laser sur lit de poudre est la rugosité de surface liée à la fabrication couche après couche (cf. fig. I-9).

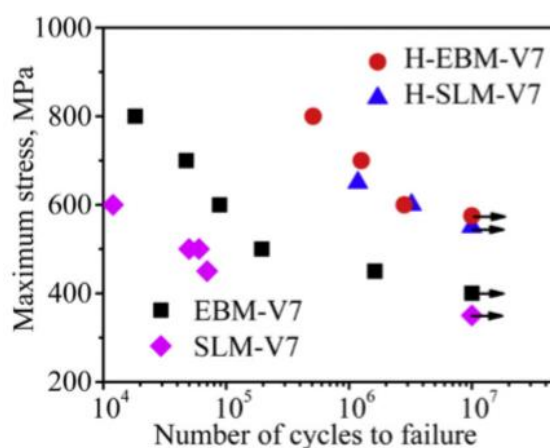


Fig. I-8 : Illustration de l'augmentation de la tenue en fatigue des éléments produits par SLM (losange violet) après traitement HIP (triangle bleu) [32].

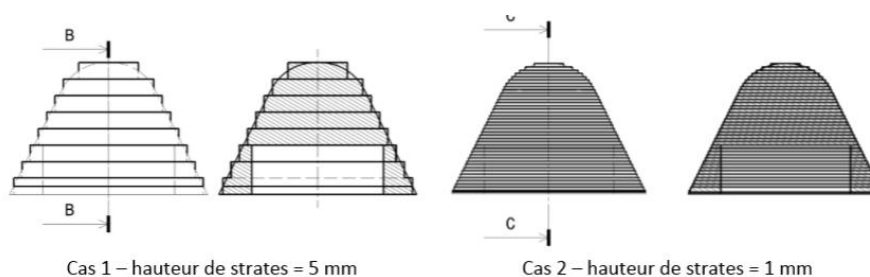


Fig. I-9 : Illustration du respect de la cote arrondie en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Pour des couches épaisses, le respect de la cote est très approximatif, augmentant ainsi la rugosité de surface [35].

L'état de surface des pièces issus du procédé de fusion laser sur lit de poudre est une donnée qui influence également les performances en fatigue [36–38]. En effet, du fait du profil irrégulier de la fabrication couche après couche, la surface devient un site d'apparition de fissures, et doit être considérée comme un défaut (cf. fig. I-10).

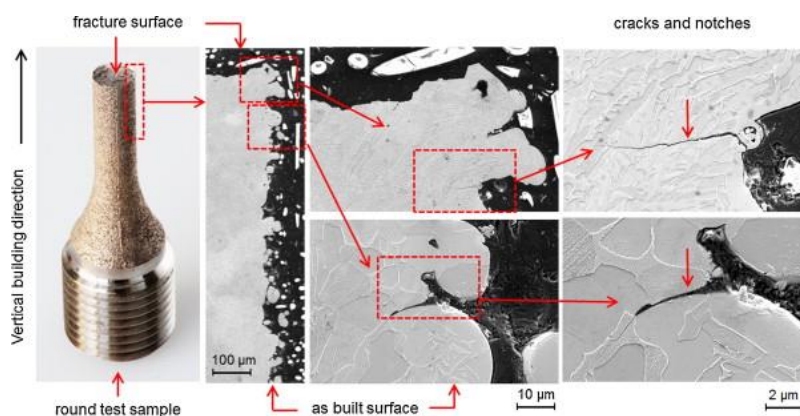


Fig. I-10 : Illustration des départs de fissures depuis la surface irrégulière brute de fabrication [34].

1.3.2. Stratégie d'optimisation paramétrique des défauts

Les défauts du procédé de fusion laser sur lit de poudre ayant un impact significatif sur les performances mécaniques des pièces issues de ce même procédé, les stratégies d'optimisation paramétrique visant à en réduire les quantités font encore l'objet d'études [39–41]. Bien que les conjectures de ces études soient purement empiriques, ces observations servent toutefois à donner des éléments de réflexion sur le rôle des différents paramètres au cours de la fusion, et de leur influence sur la densité en sortie de production.

Outre les différentes techniques et dispositifs utilisés, ces méthodes d'optimisation fonctionnent sur le même principe : définir un nombre restreint de paramètres machines à faire varier, et

étudier (qualitativement ou quantitativement) en sortie d'élaboration leur effet sur la densité des éléments ainsi fabriqués.

Ces différentes approches permettent de mettre en évidence l'existence d'une « fenêtre optimisée » de paramètres de fabrication, au sein de laquelle les densités les plus élevées sont obtenues (cf. fig. I-11).

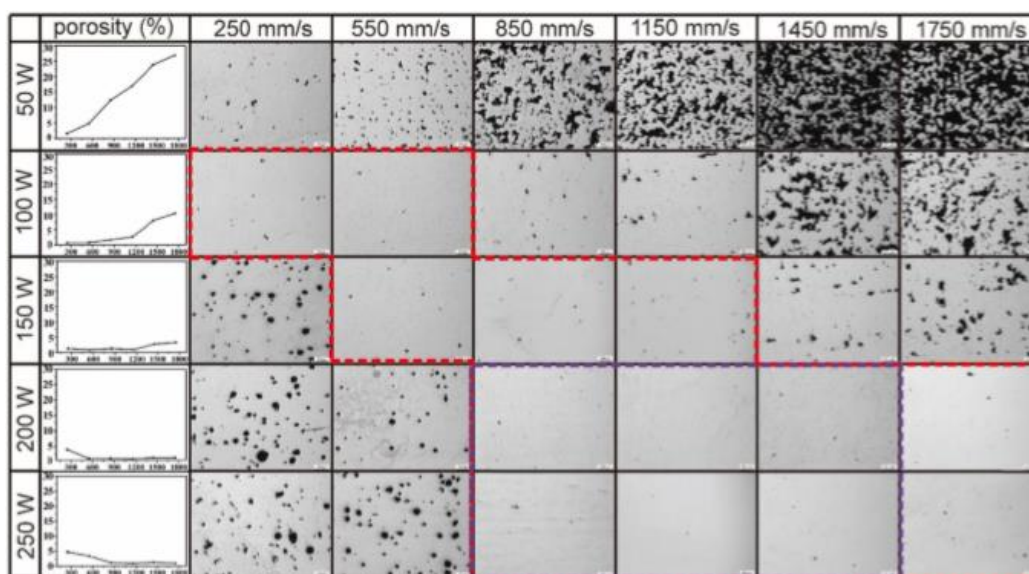


Fig. I-11 : Détermination des paramètres de fabrication optimisés pour la fusion laser sur lit de poudre du Ti-6Al-4V [39].

Il est à noter que pour un même matériau, plusieurs méthodes semblent adaptées pour obtenir une densité supérieure à 99%. En effet, dans l'exemple cité plus haut, seules la vitesse de balayage et la puissance laser ont été sélectionnées comme données d'entrées pour étudier l'évolution de la densité finale des éléments fabriqués à partir de ces paramètres. En revanche, Thijs et al. [40] montrent qu'il est possible d'aboutir aux mêmes résultats en utilisant uniquement la distance inter-cordons h (cf. fig. I-12).

Cet exemple permet de mettre en exergue la complexité du procédé de fabrication, et les nombreuses voies d'optimisation existantes pour mener à des pièces de densité proche de 100%. Les paramètres les plus communs utilisés pour réaliser l'optimisation sont la vitesse de balayage et la puissance laser. La vitesse revêt un intérêt particulier, puisqu'elle conditionne en partie le temps de fabrication du procédé.

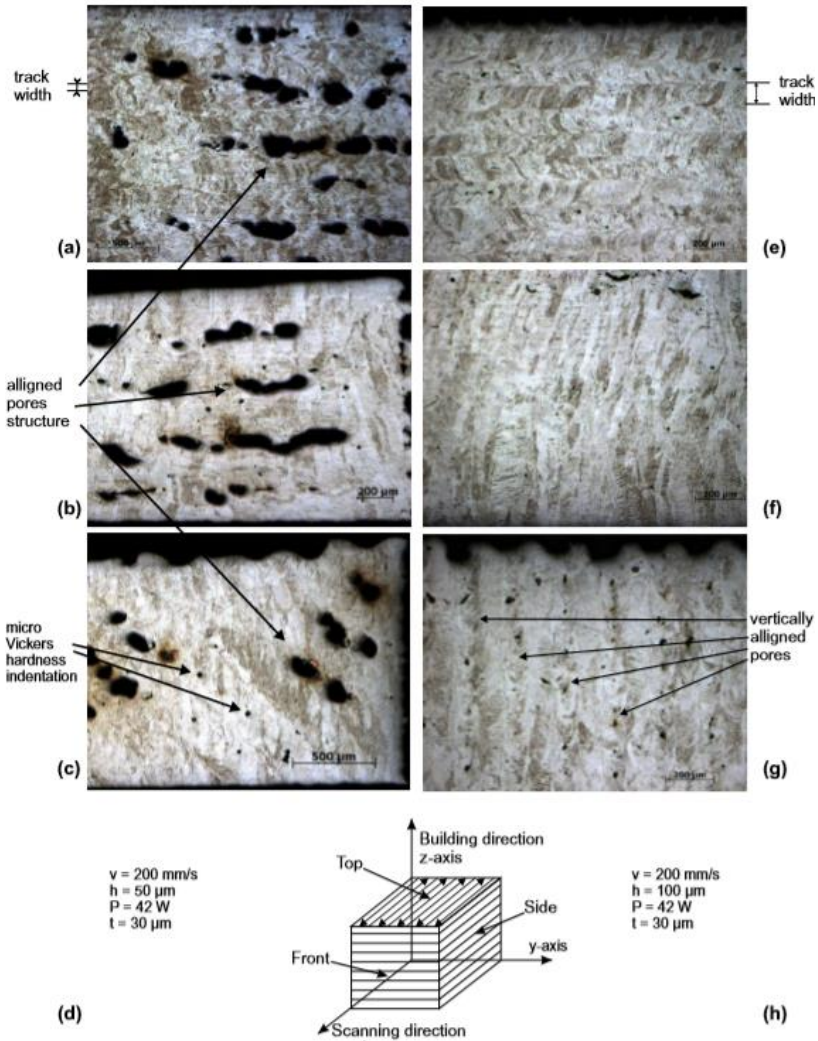


Fig. I-12 : Illustration d'une stratégie d'optimisation paramétrique basée sur la variation de la distance inter-cordons [40].

Dans cette veine, une carte d'optimisation de pièces en Ti-6Al-4V basée sur l'évolution de la puissance laser en fonction de la vitesse de balayage a été proposée par Gong et al. [41] (cf. fig. I-13).

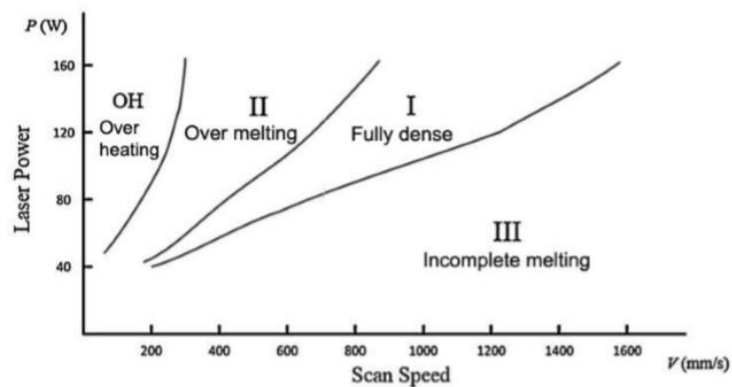


Fig. I-13 : Fenêtres des différents régimes laser obtenus pour le Ti-6Al-4V pour le procédé SLM [41].

Ce graphique, construit à partir d'observations après fabrication, formalise ce qui avait été présenté en figure I-11. Ainsi, on peut déduire plusieurs régimes de fusions au cours de la fabrication selon les paramètres sélectionnés :

- Le domaine OH (pour « Over Heating ») dans lequel la vitesse de balayage n'est pas suffisamment importante pour permettre à l'énergie apportée de s'uniformiser dans le lit de poudre, créant ainsi des contraintes trop importantes au sein des pièces, qui peuvent se déformer et provoquer l'échec de la production.
- Le domaine II, dans lequel le jeu de paramètre utilisé provoque l'apparition de défauts sphériques liés à l'effet keyhole.
- Le domaine I dans lequel le jeu de paramètre utilisé permet d'obtenir des structures de densité maximale.
- Le domaine III, dans lequel la majorité des défauts observés semblent être des LOFs liés au manque d'apport énergétique par un balayage trop rapide, ou un faisceau de trop faible puissance.

Ainsi, les paramètres de fabrication permettent un ajustement des propriétés du bain de fusion, et par conséquent, des mécanismes physiques à l'origine de la formation ou non de défauts.

II. Les alliages de titane dans le domaine du médical

II.1. Généralités sur les dispositifs médicaux métalliques

Les dispositifs médicaux internes ou externes, visant à permettre au corps humain de retrouver une partie ou la totalité de ses fonctionnalités, représentent un intérêt capital pour la santé au long terme des populations. En effet, l'augmentation de la durée de vie des individus des pays industrialisés appelle à développer des dispositifs durables et performants. Si dans certains domaines, des solutions de reconstruction tissulaire et osseuse semblent se développer, les dispositifs médicaux métalliques ont toujours un rôle à jouer dans l'industrie biomédicale, jusqu'à ce qu'une solution moins invasive et tout aussi performante soit développée. Du fait de leurs grandes résistances mécaniques, et de l'aptitude de certaines de leurs nuances à la passivation, les métaux sont des matériaux de choix pour les applications biomédicales, autant en implantologie dentaire et orthopédique qu'en cardiologie.

Bien qu'une définition unique du terme ne soit pas de rigueur dans la littérature [42], on définit la « biocompatibilité » comme l'aptitude d'un dispositif médical à intégrer un habitat biologique (dans notre cas, le corps humain) sans que celui-ci ne présente des signes de rejets,

ou que le corps artificiel (le dispositif médical) n'entraîne des réactions pouvant en dégrader l'intégrité.

Appliqué à nos dispositifs métalliques, ce terme renvoie à quelques prérequis matériaux que doivent présenter ces dispositifs pour être considérés comme des candidats intéressants pour des applications biomédicales :

- La composition chimique du dispositif en question doit être sélectionnée avec soin. En effet, que ce soit par l'action du milieu biologique sur le dispositif (par corrosion, le corps humain comportant plusieurs fluides pouvant être à l'origine de ce phénomène), ou par le mouvement que le dispositif est censé permettre d'accommoder (le frottement de la nouvelle liaison mécanique implant-os), le dispositif est susceptible de relarguer des espèces chimiques dont la composition est directement liée aux éléments le constituant. Concernant les éléments métalliques, une classification de leurs effets sur le corps humain est connue [43], et divise ces éléments en trois catégories (cf. fig I-14) :
 - Les éléments toxiques, responsables de réaction immunitaire, allant de la simple réaction inflammatoire au rejet du corps implanté.
 - Les éléments pouvant engendrer une « encapsulation », un phénomène dans lequel le matériau implanté se recouvre progressivement d'une couche fibreuse, l'isolant ainsi du corps implanté. Ce phénomène peut mener à des pertes d'implants à moyen terme [44].
 - Les éléments « compatibles », aussi appelés « bio-inertes » car n'étant pas à l'origine de réaction ou de mécanisme pouvant mener au rejet de l'implant.

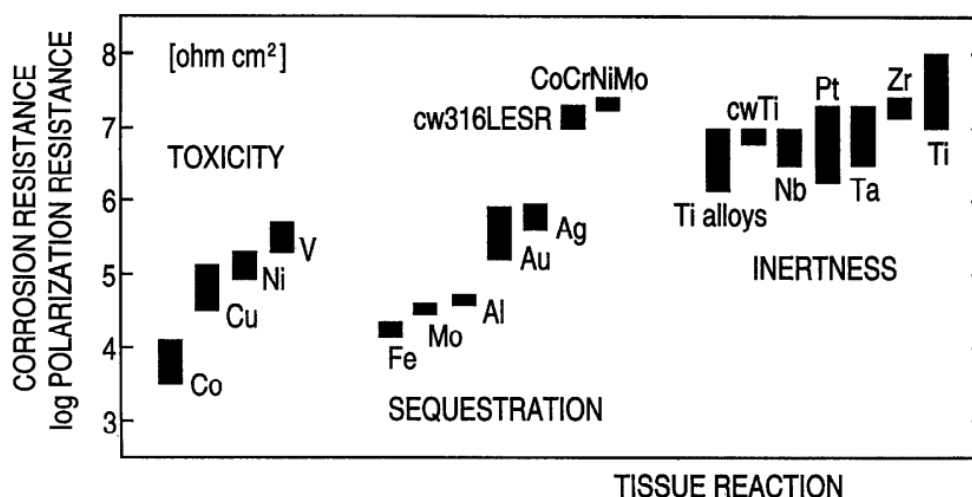


Fig. I-14 : « Biocompatibilité chimique » de certains métaux purs et alliages [43].

- L'implant doit également présenter un tout autre volet de propriétés visant à assurer le remodelage des tissus biologiques à sa surface pour assurer une implantation

durable. Cette problématique est particulièrement critique lorsqu'on s'intéresse aux dispositifs en contact avec de l'os. Le stimulus mécanique, autrement dit le transfert de contrainte de l'implant vers l'os est un paramètre crucial dans l'ostéo-intégration d'un dispositif médical métallique dans le corps humain. Il a été déterminé que, dans le cas où le stimulus osseux post-opératoire se retrouvait plus ou moins important que le stimulus osseux physiologique initial, l'os verra sa structure, respectivement, se densifier ou s'alléger (voir fig. I-15) [45]. Autrement dit, la différence de rigidité entre l'implant et le tissu hôte doit être la plus faible possible dans le but d'éviter une déviation des contraintes par l'implant. Ce phénomène, plus couramment appelé « Stress-Shielding », peut mener à des conséquences de remodelage osseux problématiques, comme l'illustre la figure I-16, et diminuer la durée d'implantation de la prothèse.

Historiquement, les matériaux utilisés pour les premiers dispositifs médicaux étaient les aciers inoxydables et certains alliages cobalt-chrome, en grande partie pour leurs propriétés de résistance à la corrosion et aux milieux agressifs, en plus de leur tenue mécanique. Toutefois, pour des problématiques identifiées plus haut dans cette section, à savoir le relargage d'espèces provoquant des réactions néfastes dans le corps humain et les différences intrinsèques de rigidité des matériaux et du corps implanté (le module d'élasticité de l'os est de l'ordre de 15-30 GPa [46–48] alors que celui des inox et des bases CoCr avoisine voire dépasse les 200 GPa), ces matériaux présentent des risques de résorption osseuse et de réactions de l'organisme au cours de la durée de vie d'implant.

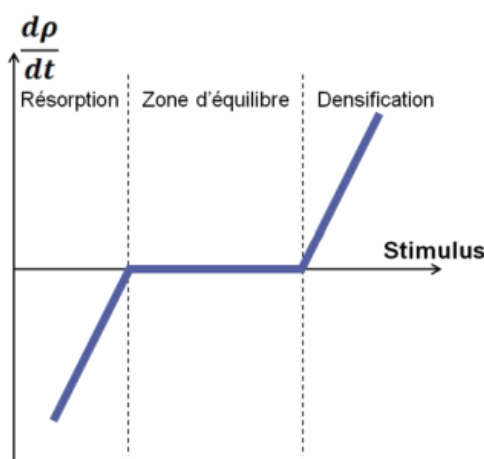


Fig. I-15 : Évolution de la densité osseuse en fonction du nouveau stimulus mécanique post-opératoire. La zone d'équilibre correspond à un stimulus mécanique identique au stimulus mécanique physiologique.

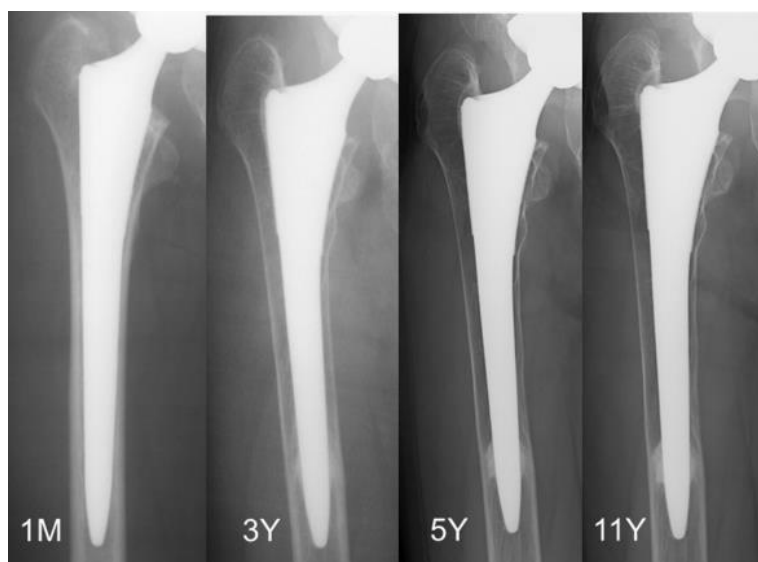


Fig. I-16 : Radiographies X d'un fémur après implantation d'une prothèse de hanche en métal. La densité osseuse est visible en niveaux de gris. Les données indiquées sur les images correspondent respectivement aux radiographies X effectuées à (de gauche à droite) 1 mois, 3 ans, 5 ans et 11 ans après implantation. Comme il est possible de l'observer, la densité osseuse en pourtour d'implant diminue avec le temps, alors que la densité en bout de prothèse semble augmenter avec le temps. Ces changements significatifs semblent déjà marqués au bout de 3 ans [49].

II.2. Le titane et ses alliages, des matériaux de choix pour les applications biomédicales

Du fait de leur grande résistance spécifique (rapport des efforts supportés sur la densité du matériau), les alliages de titane se prédestinent à des applications de structure, notamment dans l'industrie aéronautique, permettant de mettre en œuvre moins de masse de matière, et donc d'alléger les appareils. De plus, les alliages de titane possèdent la capacité naturelle de se passiver au contact de l'air, c'est-à-dire de recouvrir leur surface d'une couche de TiO_2 stable, leur permettant d'être très résistants à la corrosion. Pour finir, leur module d'élasticité est d'environ 110 GPa, soit deux fois moins que les alliages métalliques précédemment cités.

L'ensemble de ces propriétés font du titane et de ses alliages des candidats de choix pour des applications biomédicales.

II.2.1. Métallurgie du titane

Le titane pur a pour numéro atomique 22, et appartient au groupe n°IV de la classification périodique des éléments (en raison de son appartenance à la quatrième colonne). C'est un métal

de transition, ce qui a pour effet de faciliter l'action de l'allier, le titane pouvant former de nombreuses solutions solides d'insertion ou de substitution avec d'autres éléments. Plus léger que la plupart des métaux, il présente une couleur argentée métallique. C'est un métal dont le point de fusion est égal à 1670°C.

Une de ses propriétés les plus intéressantes est qu'il présente une transformation allotropique, qui apparaît autour de 880°C. En dessous de cette température, le titane est présent sous forme hexagonale, que l'on appelle phase α . Au-dessus de cette température, on trouve la phase β , de structure cubique corps centré (cf. fig. I-17).

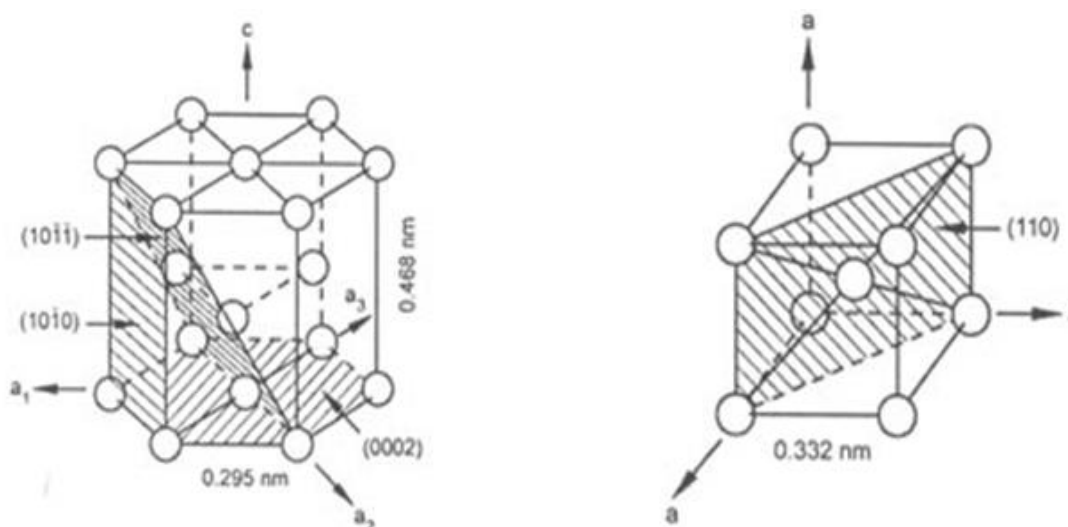


Fig. I-17 : Représentation des mailles du titane pur, avec la maille conventionnelle hexagonale de la phase α (à gauche), et la maille cubique corps centrée de la phase β .

La phase α du titane est une phase hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$, n°194. Ses paramètres de maille sont $a_\alpha = 0,295 \text{ nm}$; $c_\alpha = 0,468 \text{ nm}$. Il est à noter que le rapport c/a de la phase α n'est que de 1,587, contre le rapport $\sqrt{8/3} = 1,633$ théorique pour les phases hexagonales compactes. On la caractérise donc plutôt comme étant « pseudo-compacte ». Cette légère variation a une incidence sur ses mécanismes de déformation plastiques. La figure I-17 présente également une partie des différents plans denses du système hexagonal, dont le plan basal $(0001)_\alpha$, les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_\alpha$, et les plans pyramidaux de première et deuxième espèce $\{10\bar{1}1\}_\alpha$; $\{11\bar{2}2\}_\alpha$ (non représentées sur la figure). Dans le cas du titane α , les plans prismatiques correspondent aux plans les plus denses (au dépend du plan basal), permettant l'existence d'une plus grande variété de systèmes de glissement, expliquant la ductilité du titane α par rapport à d'autres alliages métalliques présentant des structures hexagonales, comme le zinc [50].

La phase β est une phase cubique corps centrée de groupe d'espace $Im\bar{3}m$, n°229. Son paramètre de maille est $a_\beta = 0,332 \text{ nm}$. Cette phase possède les systèmes de glissement

caractéristiques des structures cubiques corps centrées, à savoir $\{110\}_\beta < 111 >_\beta$, $\{112\}_\beta < 111 >_\beta$, et $\{123\}_\beta < 111 >_\beta$.

La transformation allotropique de la phase α vers la phase β qui s'effectue vers 880°C (aussi appelée transus T_β) est considérée comme une transformation displacive de première catégorie [51]. Elle consiste donc en un mouvement coopératif des atomes de la maille sur des distances inférieures aux distances interatomiques, sans mécanisme de diffusion. Dans un premier temps, un cisaillement parallèle au plan $\{11\bar{2}\}_\beta$ dans les directions $< 111 >_\beta$ produit un déplacement des atomes des plans $\{011\}_\beta$ d'une distance de $\frac{1}{6} < 01\bar{1} >_\beta$.

Ce déplacement implique une modification de l'angle entre les deux directions $< 111 >_\beta$ de $70,32^\circ$ à 60° . L'ensemble de la séquence de la transformation de la phase β vers la phase α est illustrée en figure I-18.

La relation d'orientation proposée par Burgers faisant le lien entre les différentes composantes cristallographiques des phases α et β est donnée en équation I-2.

Du fait de la symétrie de la phase β , les six plans $\{110\}_\beta$ suivant les deux directions $< 111 >_\beta$ peuvent être à l'origine de 12 orientations cristallographiques de phase α , aussi appelées variantes. Dans un scénario idéal, le taux d'apparition de toutes ces variantes est supposé équiprobable, mais il a été observé dans la pratique des textures plus prononcées qu'attendu, phénomène que l'on appelle plus communément la « sélection de variantes » [52], [53].

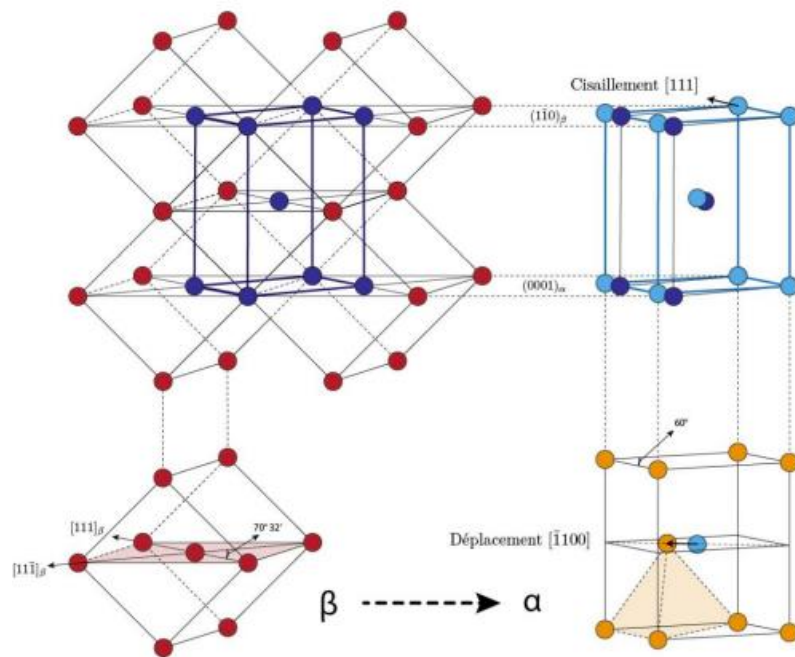


Fig. I-18 : Séquence de transformation de la phase β vers la phase α [51].

$$\begin{aligned} & \{110\}_\beta // (0001)_\alpha \\ & < 111 >_\beta // < 11\bar{2}0 >_\alpha \end{aligned} \quad (I-2)$$

II.2.2. Influence des éléments d'addition et classification des alliages de titane

Bien que le titane pur se retrouve dans quelques applications industrielles (aéronautique et médical, notamment), c'est sous ses formes alliées que ses propriétés se révèlent le plus intéressantes. Les éléments d'addition peuvent jouer sur la stabilité des phases α ou β , et générer des microstructures biphasées aux propriétés inédites. Concernant les éléments d'addition, ils sont classés en fonction de leurs effets sur la stabilité des phases α ou β . On distingue les éléments alphagènes des éléments bêtagènes, et on considère comme neutre ceux ayant peu d'influence sur la stabilité des phases en question [54].

Les éléments alphagènes stabilisent la phase α , et augmentent par conséquent la température de transus T_β . On désigne souvent les éléments suivants comme alphagène : Al, O, N, B, C. Pour les éléments de petit rayon atomique (O, N, B et C), ceux-ci vont venir occuper les sites interstitiels de la maille, pouvant augmenter la limite d'élasticité et la résistance mécanique au détriment de la ductilité [55–56]. Pour des atomes de plus grand rayon atomique, comme l'aluminium, ceux-ci peuvent former des solutions solides de substitution et durcir la phase α . Des quantités importantes d'aluminium peuvent toutefois avoir un effet délétère sur les propriétés mécaniques du titane en promouvant la formation de précipités de Ti_3Al pouvant venir fragiliser la structure [50]. L'influence des éléments d'addition sur la stabilisation de la phase α peut être décrit en utilisant l'équivalent aluminium, donné en équation I-3 [57]:

$$\begin{aligned} \%Al_{\acute{e}q} = & [Al] + 0,33[Sn] + 0,16[Zr] + 10 ([O] + [C] \\ & + 2[N]) \end{aligned} \quad (I-3)$$

Les éléments bêtagènes sont scindés en deux catégories :

- On désigne par élément bêtagène isomorphe les éléments miscibles en toutes proportions dans la phase β , du fait de sa structure cubique centrée. On peut désigner dans cette catégorie les éléments de substitution Mo, V, Nb et Ta. Le niobium améliore la résistance mécanique, réduit le module d'Young, et permet une meilleure résistance à la corrosion en ajustant la composition du film passif du titane [58–59].
- On appelle éléments bêtagènes eutectoïdes les éléments ayant un effet bêta-stabilisant mais avec une solubilité limitée dans la phase β , ce qui peut donner

lieu à la formation de composés intermétalliques par précipitation. On désigne les éléments H, Mn, Fe, Cr, W, Ni, Cu, Co, Au, Ag, Si comme appartenant à cette catégorie. Comme pour le cas des éléments alphas, ceux de petite dimension (H, dans notre cas), vont venir occuper les sites interstitiels de la maille, les atomes de plus grand rayon atomique se plaçant plutôt en substitution. On définit également un pouvoir bêtagène aussi appelé l'équivalent molybdène [57], donné en équation I-4 :

$$\begin{aligned} \%Mo_{\text{eq}} = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3,6} + \frac{[W]}{2,5} + 1,25([Cr] + [Ni]) \\ + 1,7([Mn] + [Co]) + 2,5[Fe] \end{aligned} \quad (I-4)$$

Les éléments neutres désignent les éléments qui présentent des pouvoirs alphas ou bêtagènes faibles. On retrouve dans cette catégorie les éléments Zr, Sn, Ga ou encore Hf. Il faut toutefois nuancer l'influence « minime » de ces éléments sur les phases du titane, la littérature supposant que certains d'entre eux (Zr et Sn, notamment) puissent, en combinaison avec d'autres éléments bêtagènes, jouer un rôle dans les alliages à transformation de phase, comme c'est le cas dans les systèmes Ti-Mo et Ti-Nb [60–61].

II.2.3. Classification du titane et de ses alliages

La classification des différentes familles d'alliages de titane découle directement des proportions en éléments alpha et/ou bêtagènes présents dans l'alliage considéré. Il est ainsi possible de décliner les familles d'alliages de titane en trois catégories différentes, selon la stabilité de la phase β induite par les concentrations en éléments bêtagènes : les alliages α , les alliages $\alpha+\beta$, dans lesquels coexistent les deux phases à température ambiante, et les alliages β , pour lesquels la teneur en éléments bêtagènes suffit à retenir la phase β à température ambiante. Il est à noter que les traitements thermomécaniques influencent fortement les microstructures finales des alliages de titane, et par conséquent leurs propriétés.

Le diagramme pseudo-binaire présenté en figure I-19 précise la classification des alliages de titane en décrivant les microstructures à l'état d'équilibre et les microstructures de trempe. Les alliages β , et plus particulièrement les β -métastables sont particulièrement sensibles à ce paramètre, les traitements de trempe étant essentiels pour conserver une microstructure β à température ambiante et empêcher la formation de la phase martensitique α' .

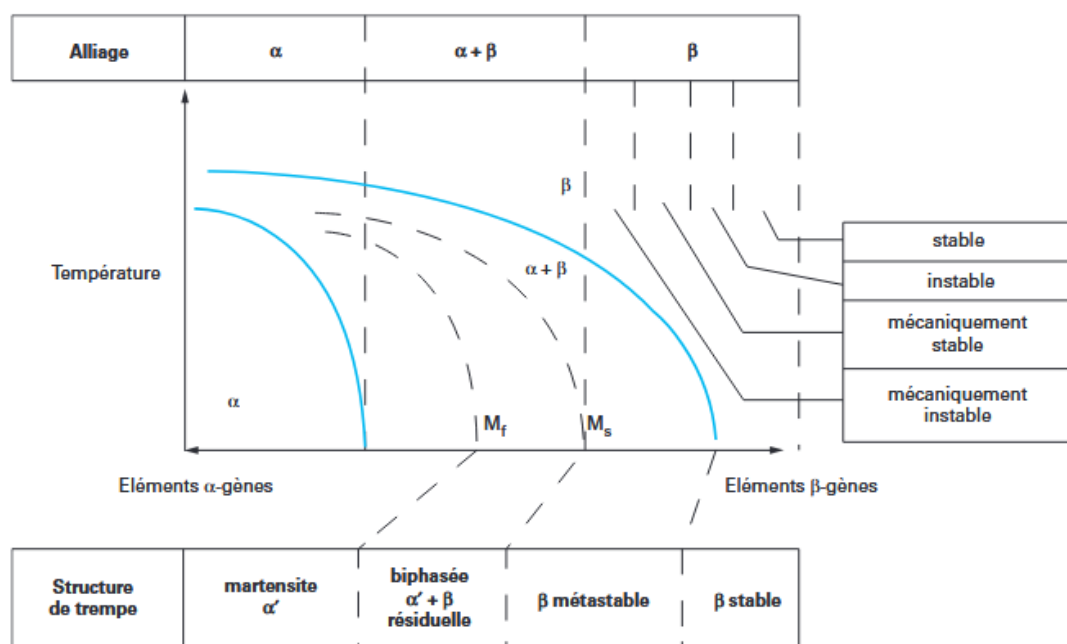


Fig. I-19 : Diagramme pseudo-binaire du titane et de ses alliages, précisant les microstructures d'équilibre et de trempe [54].

- **Les alliages α** font références aux différents alliages à forte teneur en éléments alphagènes, et dont la microstructure à température ambiante est constituée majoritairement de phase α. Si la teneur en éléments alphagènes le permet, la phase β peut ne pas être retenue à température ambiante par traitement de trempe.

Les microstructures existantes pour ce type d'alliages dépendent du domaine de stabilité depuis lequel ils sont traités thermiquement, et des vitesses de refroidissement. Pour des traitements thermiques dans le domaine α, la microstructure à température ambiante sera composée de grains équiaxes.

Depuis le domaine β, tout va être conditionné par la vitesse de refroidissement. Un refroidissement rapide conduit à la formation d'aiguilles très fines de phase martensitique α', de même cristallographie hexagonale que la phase α, mais de composition chimique identique à la phase mère β. Pour des refroidissements plus lents, on observe des formations en plaquettes ou lamellaires de type Widmanstätten, cristallisant à partir des joints de grains β originaux [62]. Ces deux microstructures sont illustrées en figure I-20.

Ces alliages possèdent des résistances modérées, une bonne résistance au fluage jusqu'à 550°C, une bonne ténacité, et une bonne résistance à l'oxydation haute température grâce à l'ajout d'aluminium. Toutefois, du fait de leurs structures monophasées et des faibles teneurs en éléments d'addition β, les propriétés des alliages de titane α évoluent

peu par traitements thermiques, et présentent des problématiques de fragilisation du fait de leurs microstructures lamellaires.

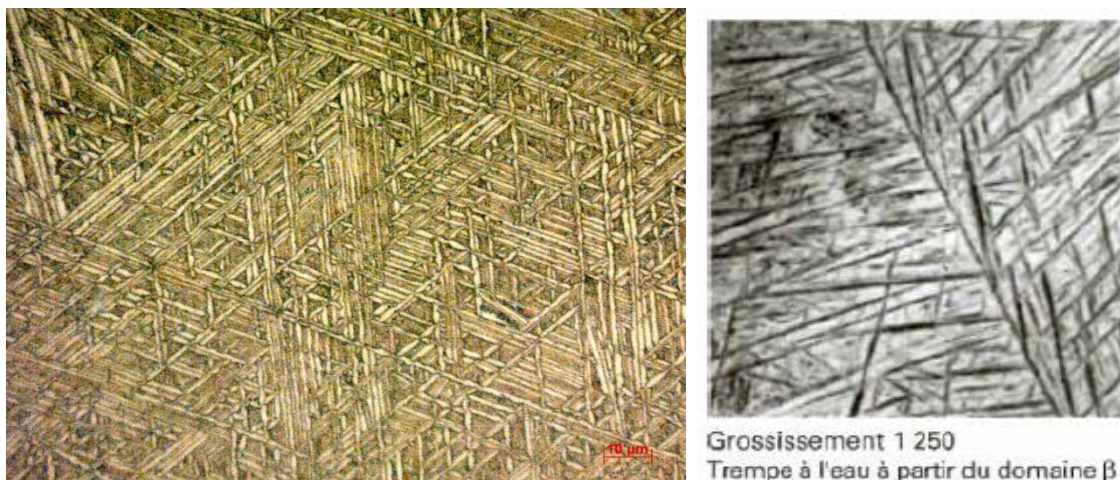


Fig. I-20 : (De gauche à droite) Structure lamellaire type Widmanstätten, et fine structure d'aiguilles de phase α' [54].

- **Les alliages $\alpha+\beta$** comportent en réalité deux classes d'alliages : les quasi α et les $\alpha+\beta$. Ces alliages sont les plus répandus dans l'industrie, et sont très développés du fait de leur caractère biphasé offrant ainsi une grande variété de microstructures accessibles par traitements thermiques.

Les alliages quasi α concernent les alliages comportant une faible quantité d'éléments bétagènes, suffisante pour permettre à la structure de retenir une petite quantité de phase β après traitement au-dessus du transus T_β (environ 10% en masse de l'alliage). Ces alliages possèdent en général une ductilité supérieure aux alliages α .

Les alliages $\alpha+\beta$ désignent les alliages pour lesquels une faible fraction de phase β peut être retenue à température ambiante. Comme dit plus haut, la coexistence de ces deux phases rend les alliages $\alpha+\beta$ très sensibles aux traitements thermiques, permettant d'obtenir une très grande variété de microstructures différentes, en jouant sur les proportions des deux phases, leurs morphologies, et leurs tailles. Un exemple du panel de microstructures accessibles en fonction de l'historique thermomécanique du matériau est donné en figure I-21.

Les alliages $\alpha+\beta$ offrent d'excellents compromis de résistance, de ductilité et de ténacité, raisons pour lesquelles ils sont plébiscités dans l'industrie, notamment aéronautique. L'alliage $\alpha+\beta$ le plus utilisé est le Ti-6Al-4V, représentant à lui seul 50% de la demande mondiale du titane. Il est capable de retenir jusqu'à 10% de phase β à température ambiante et possède de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 300°C. Cet

alliage est très apprécié de la filière aéronautique, notamment pour des pièces de structure, et les aubes de compresseurs. On le retrouve également sous sa forme ELI (avec des concentrations en interstitiels plus faibles) dans le secteur du médical pour la fabrication des implants et des prothèses.

- On désigne par **alliages β** les alliages qui contiennent des éléments β -gènes en quantité suffisante pour obtenir des microstructures majoritairement β . Ils correspondent au dernier domaine de stabilité de la figure I-19, et comportent deux catégories : les alliages β -stables et les alliages β -métastables.

Les alliages β -stables possèdent des teneurs en éléments β -gènes importantes, typiquement supérieures à 20% Mo_{eq} , stabilisant la phase β à température ambiante, même par un refroidissement lent. Cependant, cette très grande stabilité thermodynamique entraîne de faibles réponses aux traitements thermiques, la microstructure demeurant majoritairement β , ce qui limite les possibilités d'amélioration des propriétés par modification microstructurale, et limite ainsi les domaines d'applications de cette catégorie d'alliages.

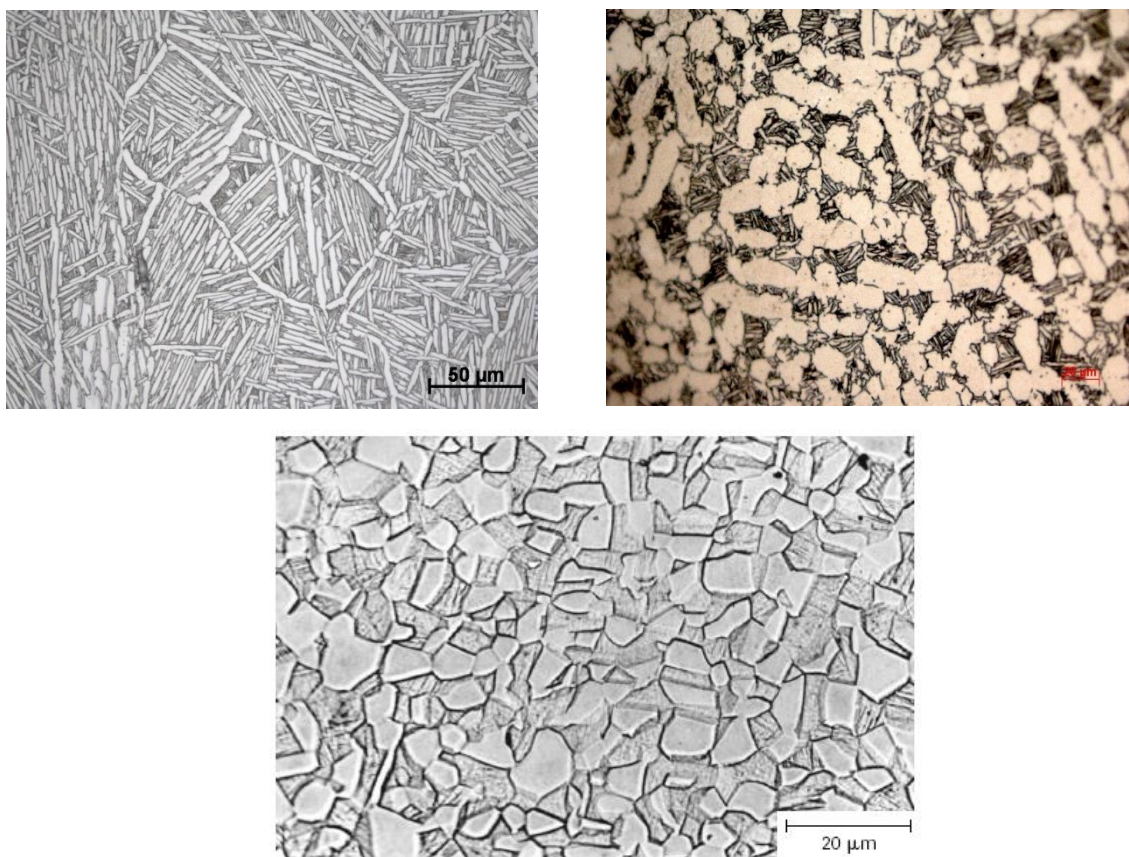


Fig. I-21 : (De gauche à droite, de haut en bas) Microstructure lamellaire de l'alliage Ti-2642, microstructure bimodale de l'alliage Ti-6242, et morphologie équiaxe d'un alliage de titane $\alpha+\beta$ [54].

Les alliages β -métastables sont typiquement moins riches en éléments bétagènes (autour de 10%Mo_{eq}), mais peuvent retenir une structure équiaxe intégralement β après un traitement de mise en solution au-dessus du transus T_β suivi d'une trempe rapide. La phase obtenue à température ambiante après le traitement est donc thermodynamiquement métastable. Cette classe d'alliage se révèle très sensible aux traitements thermomécaniques et aux vitesses de refroidissements, pouvant provoquer l'apparition de phases hors équilibre, comme les phases ω (isotherme et athermique), la phase β' ou la phase martensitique α'' (phase orthorhombique à ne pas confondre avec la phase α' hexagonale). Ces phases sont à l'origine de modifications microstructurales ayant un impact direct sur les propriétés mécaniques des alliages β -métastables. De manière plus générale, ils possèdent un faible module d'élasticité, une mise en forme à chaud simplifiée du fait de l'abaissement de la température de transus T_β et des résistances mécaniques élevées dans certains cas.

A l'intérieur de cette catégorie d'alliages, il faut différencier deux classes d'alliages β -métastables : les alliages mécaniquement stables de ceux mécaniquement instables. La distinction entre ces deux catégories réside dans la possibilité, ou non, de l'alliage de présenter une transformation de phase sous une contrainte mécanique extérieure. Ce mécanisme de transformation s'avère déterminant dans l'obtention de propriétés spécifiques, comme la superélasticité, l'effet mémoire de forme, ou encore les effets TRIP/TWIP (respectivement pour TRansformation Induced Plasticity et TWinning Induced Plasticity) responsables de propriétés mécaniques très élevées dans certaines nuances. Certaines de ces propriétés, comme les effets superélastique et mémoire de forme, sont des prérequis essentiels pour certaines applications biomédicales [63–68].

II.2.4. Les phases hors-équilibre du titane

II.2.4.1. La phase ω

La phase ω se décline en deux phases distinctes : la phase ω athermique et la phase ω isotherme.

La phase oméga athermique apparaît lors de la trempe depuis le domaine β dans certains alliages de titane β -métastable. C'est une phase de symétrie hexagonale, de groupe d'espace P6/mmm, n°191. Cette phase se révèle être de même composition que la phase β mère, et se présente sous la forme de précipités de très petites dimensions (typiquement 2 à 3 nm) répartis de manière homogènes dans la matrice de la phase mère β [69].

Les paramètres de maille de la phase ω athermique sont directement liés aux paramètres de la phase mère, selon les relations données en équation I-5. La relation cristallographique liant les deux phases β et ω est indiquée en équation I-6.

$$\begin{aligned} a_{\omega} &= \sqrt{2}a_{\beta} ; c_{\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\beta} \\ \frac{c_{\omega}}{a_{\omega}} &= 0,613 \end{aligned} \quad (I-5)$$

$$\begin{aligned} \{111\}_{\beta} // (0001)_{\omega} \\ [1\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega} \end{aligned} \quad (I-6)$$

Le mécanisme à l'origine de la formation de la phase ω a été décrit comme étant purement displacif, consistant en un effondrement des plans $\{111\}_{\beta}$ et la translation de certains atomes.

Au vu de la relation d'orientation cristallographique liant les deux phases, une même orientation de la phase mère peut mener à quatre variantes de phase ω athermique.

Du fait de la faible dimension de cette phase, il est très difficile de la détecter par des méthodes de caractérisation microstructurale comme la diffraction des rayons X. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission permet toutefois d'apprécier ces précipités sous la forme de tâches diffuses sur les clichés de diffraction.

La phase oméga isotherme possède une structure cristallographique hexagonale identique à celle de la phase ω athermique, mais se forme au cours des traitements thermiques d'alliages β -métastable pour des plages de température allant de 120°C à 500°C. Les précipités de phase ω isotherme sont généralement de dimensions plus importantes que ceux de la phase athermique, pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres, de morphologies ellipsoïdales ou cuboïdales. La taille de ces précipités est liée aux températures et aux durées de vieillissement [70].

Du fait de la taille des précipités et de la fraction volumique occupée, ils sont en général associés à un durcissement structural important mais qui s'accompagne d'une chute de ductilité. Les deux morphologies observables pour cette phase trouvent leur origine dans le degré de cohérence des précipités avec la matrice β . Si le degré de cohérence entre les deux phases est assez élevé, on obtiendra des précipités ellipsoïdaux de façon à minimiser la composante interfaciale de l'énergie totale. En revanche, si le degré de cohérence est faible, alors les précipités prendront la forme de cubes dans le but de minimiser l'énergie élastique.

II.2.4.2. Les phases martensitiques α' et α''

Bien que la transformation martensitique désigne historiquement la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers, cette appellation s'est retrouvée généralisée pour les transformations des alliages métalliques présentant des caractéristiques similaires.

La phase α' est une phase du titane que l'on retrouve pour des alliages α et $\alpha+\beta$ (environ $<5\%Mo_{eq}$) pour des trempes entre le M_s et le M_f indiqués sur le pseudo diagramme (cf fig. I-19), et lorsque les vitesses de refroidissement sont suffisamment rapides.

Cette transformation de type martensitique s'effectue donc par un mécanisme displacif, soit par un mouvement coopératif des atomes sur des distances inférieures aux distances interatomique, et sans diffusion. Sa cristallographie est la même que la phase α du titane, mais sa composition chimique demeure identique à la composition chimique de la phase β mère. La relation cristallographique reliant les deux phases β et α' est donc la même que celle proposée par Burgers, déjà donnée en équation I-2.

Dans le cas d'alliages β -métastables, la température M_s étant toujours inférieure à la température ambiante, il ne peut y avoir de formation de phase α' lors des traitements de trempe.

La phase α'' est une phase martensitique intermédiaire entre la phase mère β et la phase α . C'est une phase orthorhombique C-centrée, de groupe d'espace $Cmcm$, n°63. On peut observer de la martensite α'' lors des traitements de trempe, dans le cas où les éléments bétagènes sont légèrement insuffisants pour complètement stabiliser la phase β à température ambiante. La martensite se forme alors par décomposition de la phase β . On peut également l'observer par application d'une sollicitation mécanique externe pour des alliages β -métastables mécaniquement instables. On parle alors de transformation SIM (Stress-Induced Martensite).

La phase martensitique α'' se forme à partir de la phase β par un mécanisme purement displacif, à savoir un cisaillement de type $\{11\bar{2}\}_\beta < 111 >_\beta$ d'amplitude insuffisante pour que la maille cisillée forme un hexagone. La figure I-22 présente les différentes mailles des trois phases en question, avec la maille de la phase mère, et les mailles des deux phases martensitiques. Les relations cristallographiques qui lient la phase mère β avec la phase α'' sont données ci-après en équation I-7 :

$$\begin{aligned} (110)_\beta // (001)_{\alpha''} \\ [11\bar{1}]_\beta // [110]_{\alpha''} \end{aligned} \quad (I-7)$$

Du fait de la symétrie de la phase β , il existe 6 orientations de phase α'' pour une orientation donnée de phase β . On appelle ces orientations « variantes », ou CV (Correspondance Variant) obtenues par permutation cyclique du système de coordonnées de la phase martensitique α'' dans le réseaux cubique centré de la phase β .

Bien que la martensite α'' ait été observée pour la première fois en 1958 [71], celle-ci est encore très étudiée et observée de nos jours, notamment dans des systèmes binaire, ternaire et quaternaire à base de Ti, Ta, Nb, Zr et Sn [72–75].

Il est intéressant de noter que cette phase se présente sous forme d'aiguilles traversant les grains β initiaux, mais que la formation de ces aiguilles semble dépendre du mode de formation de la martensite α'' . En effet, dans le cas d'un refroidissement et de la décomposition de la phase β vers la phase α'' , les six variantes de martensite se forment de manière à réduire les contraintes internes en minimisant la déformation locale, et ce de manière équiprobable. On observe alors des groupements d'aiguilles de martensite aux directions de croissance différentes et entremêlées (cf. fig I-23a) [76]. Dans cette configuration, on parle de variantes d'auto-accommodation.

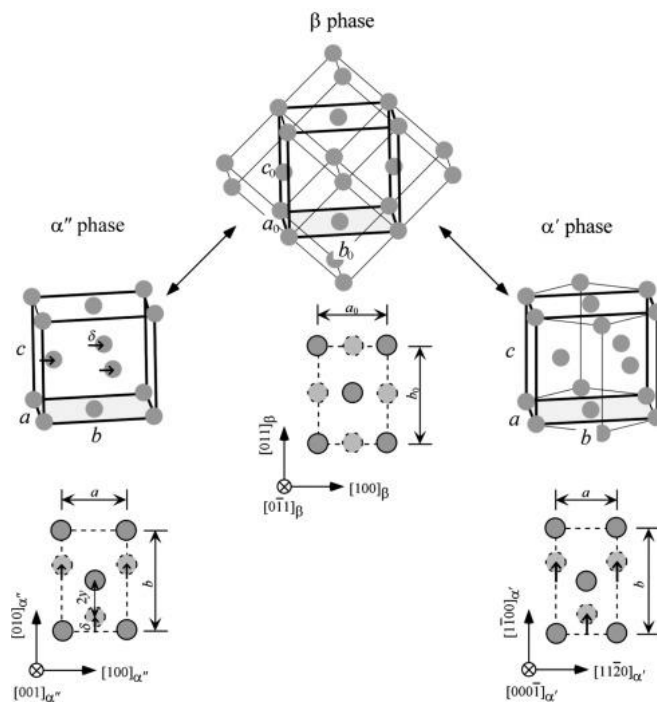


Fig. I-22 : Illustration des deux structures cristallographiques des phases martensitiques α' et α'' . La phase β mère est également représentée à titre indicatif [77].

En revanche, dans le cas de la formation d'aiguilles de martensite par mécanisme SIM, on constate que des directions préférentielles sont adoptées par la martensite (cf. fig. 1-23b) [78–79]. Cette différence s'explique du fait de l'orientation de la contrainte externe appliquée, la

martensite se formant de manière à accommoder la déformation et les contraintes subies par un mécanisme de sélection de variantes.

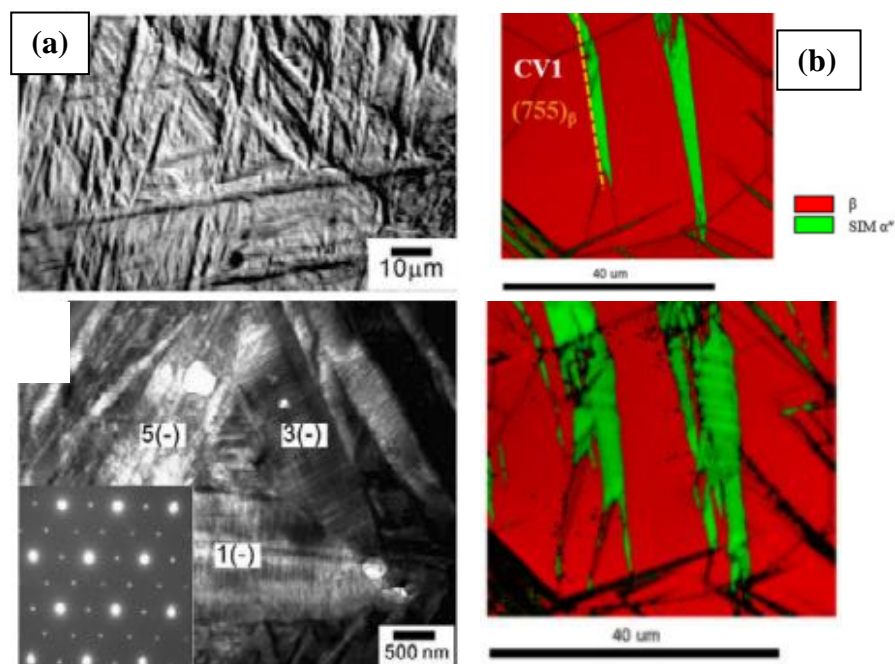


Fig. I-23 : Formation de martensite auto-accommodante au refroidissement (a), et formation de variante de martensite préférentielle sous l'effet d'une sollicitation mécanique extérieure (b) [76], [79].

II.2.5. Généralités sur la transformation SIM

Comme exposé plus haut, certains alliages de titane β -métastables présentent des transformations de phases lors de l'application d'une sollicitation mécanique extérieure. Ces transformations résultent la plupart du temps d'un cisaillement du réseau, et sont donc purement displacives. La formation de la phase α'' est un processus de germination-croissance, avec l'apparition de variantes de martensite formées à partir des grains de la phase mère, et croissance des variantes préférentielles visant à accommoder la déformation. Lors de ces mouvements d'atomes, la phase mère et la phase α'' sont alors séparées par une interface que l'on appelle plus communément le plan d'habitat. La déformation homogène du réseau s'opère par un cisaillement parallèle au plan d'habitat.

La formation de phase α'' est rendue possible car la température M_s (« Martensite Start ») est inférieure à la température ambiante. On explique en général cette transformation en se basant sur des considérations thermodynamiques, en prenant le schéma en figure I-24 comme base. Ce diagramme présente deux différentes courbes représentant l'évolution des énergies libres des deux phases considérées, à savoir la phase mère β et la phase α'' , en fonction de la température.

Si l'on se réfère à ce diagramme, on constate que pour une température inférieure à T_0 , la martensite semble être la phase la plus stable de l'ensemble, alors que la phase β semble être plus stable pour des températures supérieures à T_0 .

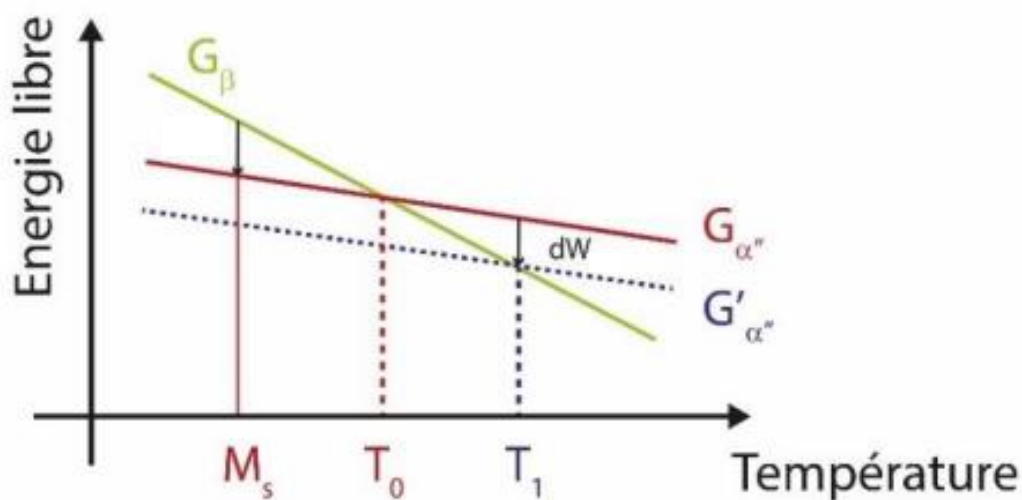


Fig. I-24 : Représentation schématisée des énergies libres en fonction de la température pour la phase β (en vert) et la phase α'' (en rouge et en bleu).

La martensite α'' peut se former lors du refroidissement. Thermodynamiquement, pour que cette opération puisse s'effectuer, la phase α'' doit compenser le coût en énergie de la création d'interfaces, et abaisser sa température en dessous de T_0 afin de fournir au système une force motrice suffisante aux variantes pour se former. Dans ce cas-là, la température de formation de la martensite M_s est donc inférieure à la température d'équilibre. La martensite ainsi formée semble suivre un schéma de germination puis de croissance, comme le montre la figure I-25. On distinguera donc :

- La croissance de l'aiguille de martensite, de l'extrémité d'un grain à une autre.
- La croissance de l'aiguille dans le sens de l'épaisseur.
- Un état d'équilibre énergétique local où l'aiguille de martensite ne croît plus.

La martensite α'' peut également se former sous la contrainte. Lors de l'application d'une contrainte mécanique extérieure, certaines variantes de martensite vont avoir une propension plus importante que les autres variantes à accommoder la déformation. Par conséquent, leurs courbes d'énergie libres, jusqu'ici superposées, se décalent les unes des autres. Pour les variantes dont le cisaillement intrinsèque va dans le même sens que la contrainte appliquée, les courbes d'énergies libres se décalent d'une certaine quantité d'énergie dW (indiquée à titre indicatif sur la figure I-24), conduisant à un décalage de la température de déclenchement de la transformation SIM vers les hautes températures. C'est par ce phénomène que l'on peut étendre

la plage d'existence de la martensite induite sous contrainte au-delà de la température de formation M_s inférieure à la température ambiante.

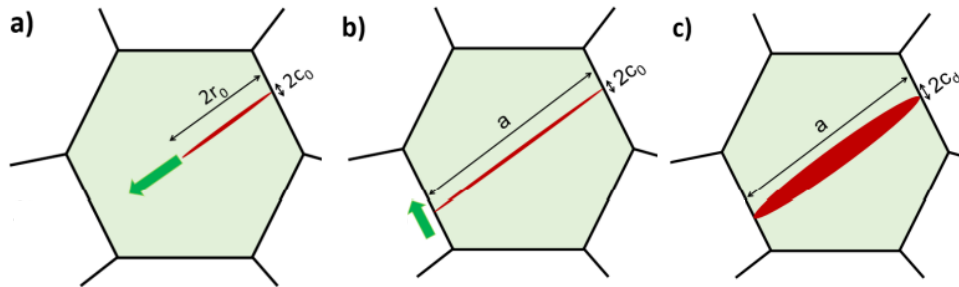


Fig. I-25 : Schématisation du processus de formation et de croissance d'une aiguille de martensite a'' : nucléation d'une aiguille au niveau du joint de grain b , et début de croissance (a), croissance de l'aiguille jusqu'à l'extrémité opposée du grain (b), croissance selon l'épaisseur de l'aiguille jusqu'à l'équilibre local (c) [80].

Il en résulte une courbe de traction caractéristique pour ce genre d'alliages qui diffère des courbes de traction usuellement obtenues (cf. fig. I-26). Celle-ci se présente sous la forme d'une courbe à « double yielding », entre les différents domaines indiqués sur la figure I-26. Ces courbes possèdent un premier domaine dans lequel le matériau subit une déformation purement élastique. Si la microstructure initiale est constituée de phase β et de phase α'' d'auto-accommodation, seule la phase mère β est déformée de manière élastique [81–82]. La première transition n'est ici pas caractéristique du passage du domaine élastique vers le domaine plastique, mais du déclenchement de la transformation SIM (noté 1 sur la figure I-26), et donc de la transformation de la phase β mère vers la phase α'' fille. Lors de cette transformation, la contrainte augmente alors progressivement avec la déformation. S'ensuit alors un domaine correspondant à la déformation élastique de la phase mère et fille (noté 2 sur la figure I-26), jusqu'au domaine de déformation plastique de l'alliage, similaire au domaine de déformation plastique de la courbe de traction conventionnelle (noté 3 sur la figure I-26).

Le cisaillement de la maille lors de la transformation martensitique va induire des déformations importantes au niveau des interfaces β/α'' , qui s'accommodent de manière plastique ou élastique. Ces deux modes d'accommodations font état de deux familles de transformations martensitiques : les transformations thermoélastiques et les transformations non thermoélastiques [84]. Dans le cas des transformations thermoélastiques, l'accommodation est purement élastique, et la transformation est alors réversible du fait de la grande mobilité des interfaces (cf. fig I-26). L'énergie élastique stockée peut alors être restituée lors de la réversion. Pour les transformations non-thermoélastiques, les interfaces créées lors de la transformation sont alors ancrées par les dislocations engendrées au cours de la transformation pour relaxer les

contraintes induites au niveau des interfaces. Dans ce cas-ci, la transformation est alors irréversible.

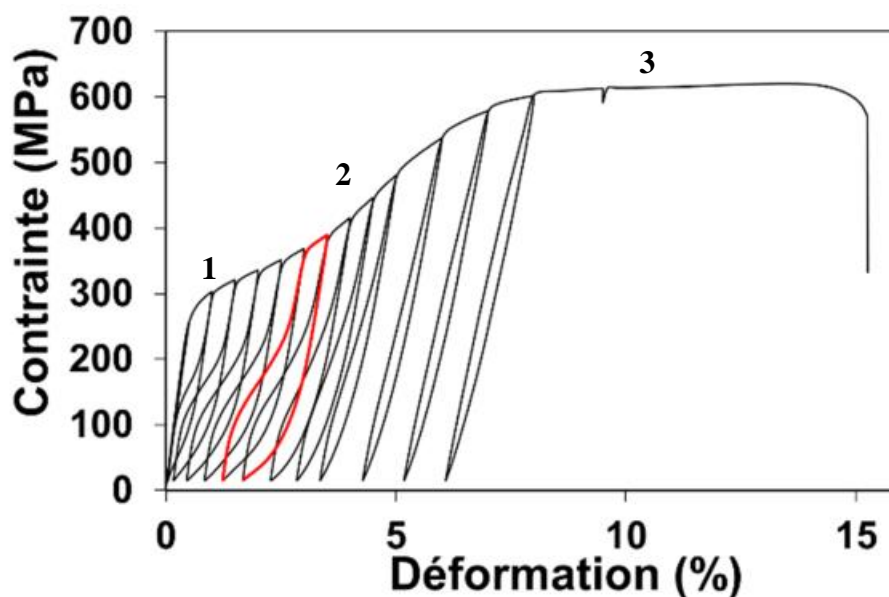


Fig. I-26 : Courbe caractéristique des alliages à transformation SIM [83].

Ces aiguilles de martensite induites sous contrainte peuvent également se présenter dans le domaine de déformation plastique des alliages étudiés, et présenter une source supplémentaire visant à accommoder la déformation macroscopique. On appelle en général ce phénomène l'effet TRIP pour « TRansformation Induced Plasticity ». Les alliages présentant ce type de transformation sont généralement des aciers aux propriétés mécaniques exceptionnelles, parvenant à allier grande ductilité avec haute résistance mécanique, ainsi qu'un écrouissage élevé [85–87]. Ce type de transformation a aussi été observée dans certains alliages de titane [88–89] provoquant des combinaisons de propriétés exceptionnelles.

III. Les alliages de titane par procédé SLM

Du fait du développement des technologies de fabrication additive, et notamment d'intéressantes perspectives d'optimisation du poids des composants pour les industries aéronautiques et automobiles, les principaux alliages métalliques utilisés dans ces industries ont fait l'objet d'études par voies additives, afin d'en déterminer les caractéristiques microstructurales et mécaniques.

III.1. Caractéristiques du Ti-6Al-4V SLM

Le Ti-6Al-4V étant l'alliage de titane le plus répandu dans l'industrie, il fait partie des matériaux issus des technologies de fusion laser sur lit de poudre dont les propriétés ont été les plus étudiées. Les paramètres de fabrication du procédé de fusion sur lit de poudre étant pour le moins singuliers (gradients thermiques locaux très élevés, microstructure de trempe du fait des cinétiques de refroidissement), les propriétés des métaux et alliages produits à partir de ces technologies le sont tout autant.

Concernant le Ti-6Al-4V, celui-ci présente une microstructure colonnaire après fabrication. On appelle ces formations colonnaires grains β initiaux, ou « ex-grains β », du fait de la cristallisation primaire de phase β avant transformation vers la phase α' lors du refroidissement. Cette morphologie est typique des procédés additifs et illustrée en figure I-27.

Ces grains sont allongés selon la direction de fabrication, du fait de la refusion partielle des couches inférieures, favorisant une croissance épitaxiale des grains. La figure I-28 présente une carte de solidification du Ti-6Al-4V donnant le mode de croissance des grains en fonction de la cinétique de refroidissement et du gradient thermique [90]. Cette carte confirme la morphologie observée dans le Ti-6Al-4V dans les conditions de la fusion laser sur lit de poudre.

L'effet de cette croissance orientée sur l'anisotropie des pièces issues de la fabrication additive semble avoir un effet assez limité sur les propriétés de résistance en traction (environ 10%), mais a un impact beaucoup plus important sur la ductilité des éléments élaborés selon différentes directions de fabrication [27], [91–98]. L'explication de la dispersion de ces valeurs n'est pas très claire et semble multifactorielle. En effet, la direction de sollicitation pourrait trouver une direction préférentielle dans la direction des grains allongés, mais aussi changer les facteurs de concentration de contraintes de certains défauts types LOFs et changer le mode de rupture de ductile à fragile en changeant simplement la direction de sollicitation. Il est à noter une tendance générale des pièces en Ti-6Al-4V produites par procédé L-PBF à posséder de plus hautes résistances mécaniques brut de fabrication que le même matériau obtenu par voies classiques.

La microstructure du Ti-6Al-4V est essentiellement constituée de grains colonnaires comprenant des sous-structures de martensite α' (cf. fig. I-29), phase hors équilibre formée lors de refroidissements rapides.

Le fait que cette phase soit l'unique composante microstructurale du Ti-6Al-4V L-PBF explique en grande partie ses propriétés mécaniques de résistances élevées, mais une ductilité moins importante qu'à l'état $\alpha+\beta$. Les propriétés à l'état brut de fabrication limitent donc énormément

les perspectives d'utilisations industrielles du Ti-6Al-4V fabriqué par fusion laser sur lit de poudre.



Fig. I-27 : Microstructure brute de fabrication type du Ti-6Al-4V élaboré par procédé L-PBF [99].

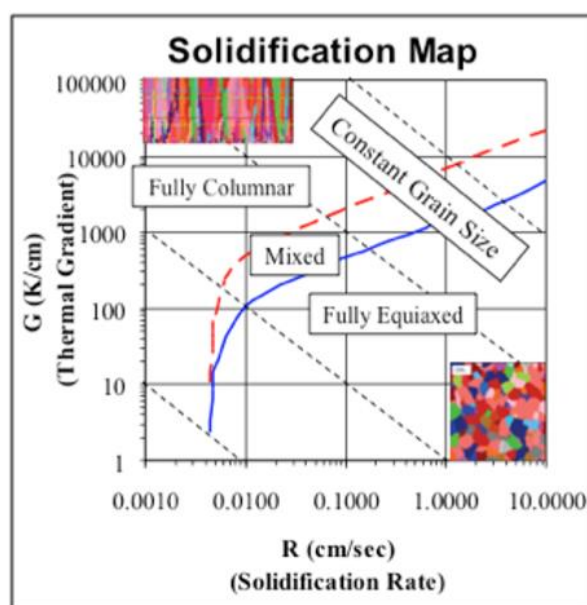


Fig. I-28 : Mode de croissance des grains du Ti-6Al-4V en fonction du gradient thermique et de la cinétique de refroidissement [90].

La décomposition de la phase martensitique α' par le biais des paramètres du procédé L-PBF a été rapportée de manière assez marginale [100–104], se basant sur des stratégies de décomposition en jouant sur la focalisation du faisceau laser et les épaisseurs de couches, dans le but de diminuer le gradient thermique mis en œuvre ou en réduisant la distance entre deux cordons lasers. Ce dernier point a pour effet d'augmenter aussi considérablement les temps de production, alors que les premières stratégies peuvent générer des LOFs du fait de l'apport énergétique trop diffus. L'optimisation paramétrique visant à réaliser la décomposition de la

phase martensitique en plus de produire des éléments exempts de défauts critiques pour les propriétés mécaniques semble donc encore à définir.

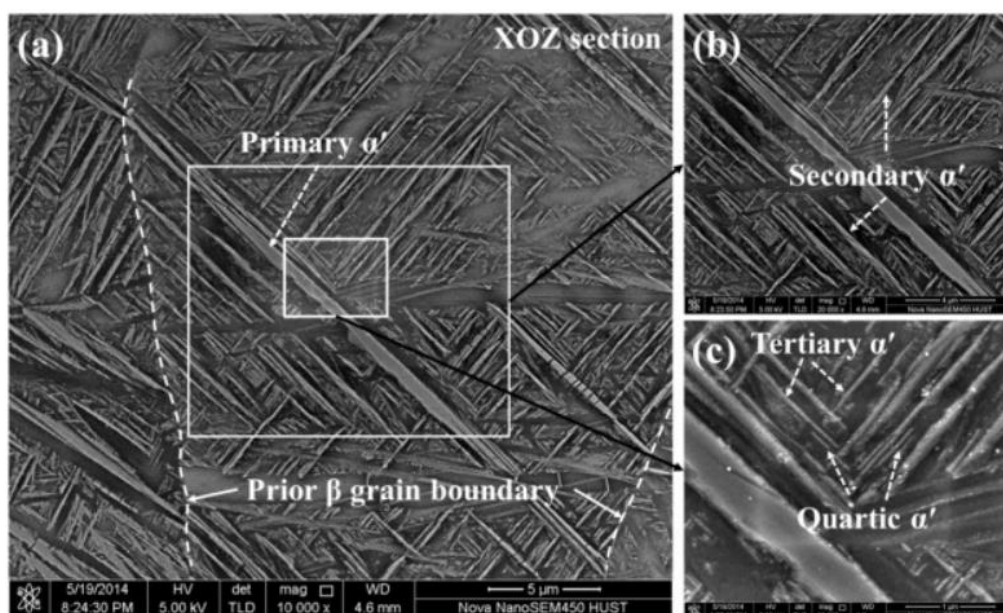


Fig. I-29 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une formation de martensite α' dans le Ti-6Al-4V [105].

La piste la plus étudiée pour modifier les microstructures obtenues après fabrication semble être la piste des traitements thermiques, qui permettent également d'optimiser les distributions de défauts dans certains cas (traitements type HIP). Les microstructures obtenues pour le Ti-6Al-4V après traitement thermique suivent les principes présentés dans la section II.2.3.

Les perspectives d'amélioration des propriétés du Ti-6Al-4V produit par fusion laser sur lit de poudre semblent donc assez limitées, les axes de recherches consistant en l'optimisation paramétrique visant à obtenir des pièces denses et présentant une structure $\alpha+\beta$, et à l'élaboration de traitements thermiques innovants permettant d'obtenir des microstructures aux propriétés inédites.

Bien que cet alliage soit le plus couramment utilisé dans les applications biomédicales tel que l'implantologie, les conditions assurant une biocompatibilité durable ne sont que partiellement remplies concernant cette nuance de titane. En effet, et bien que la rigidité intrinsèque du Ti-6Al-4V soit déjà moitié moins importante que celles des aciers (environ 110 GPa), celle-ci demeure importante comparée à la rigidité intrinsèque de l'os (entre 15 et 30 GPa), provoquant conséquemment le phénomène de « stress-shielding ». De plus, la composition chimique de cet alliage semble présenter des risques toxicologiques liés à certaines espèces pouvant se former au cours de la vie de l'implant. En effet, il a été rapportée que les ions Al^{3+} pourraient contribuer

au développement de la maladie d'Alzheimer [106–109] et qu'un des oxydes de vanadium, le V_2O_5 , soit susceptible d'être cancérogène [110].

Dans une optique d'implantation plus durable, les alliages de titane β semblent posséder des propriétés plus adaptées aux applications biomédicales que le Ti-6Al-4V, la stabilisation de la phase β par l'ajout des éléments d'addition réduisant le module d'élasticité de manière intrinsèque (réduisant par la même l'effet de « stress-shielding »). De plus, les éléments utilisés (Ta, Nb, Zr, Sn) ne semblent pas présenter, à ce jour, de contre-indication toxicologique pour une utilisation biomédicale. Des nuances de titane β à visée biomédicale ont déjà été développées, comme le montre le tableau I-1.

Tableau I-1

Évolution des types de nuances de titane, avec propriétés associées [46].

Material	Standard	Modulus (GPa)	Tensile strength (Mpa)	Alloy type
<i>First generation biomaterials (1950–1990)</i>				
Commercially pure Ti (Cp grade 1–4)	ASTM 1341	100	240–550	α
Ti-6Al-4V ELI wrought	ASTM F136	110	860–965	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-4V ELI Standard grade	ASTM F1472	112	895–930	$\alpha + \beta$
Ti-6Al-7Nb Wrought	ASTM F1295	110	900–1050	$\alpha + \beta$
Ti-5Al-2.5Fe	–	110	1020	$\alpha + \beta$
<i>Second generation biomaterials (1990–till date)</i>				
Ti-13Nb-13Zr Wrought	ASTM F1713	79–84	973–1037	Metastable β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74–85	1060–1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	–	55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	–	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)	–	66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	–	82	–	β
Ti-Mo	ASTM F2066	–	–	β

III.2. Les alliages de titane β et β -métastables par procédé L-PBF

Les alliages de titane β possèdent un réel potentiel pour les applications biomédicales par leur bas module d'élasticité, leur biocompatibilité chimique et la possibilité de fonctionnaliser ces matériaux pour certaines applications (cardiovasculaires, outillage) par le biais de leur caractère métastable.

L'essor des technologies additives a vu se développer un intérêt pour les alliages de titane β et β -métastables, notamment du fait de la possibilité de construire des formes et des dispositifs complexes et sur-mesure, impossibles à obtenir par des procédés soustractifs (cf. fig. I-30). De plus, les technologies additives offrent la possibilité d'obtenir des structures poreuses qui facilitent significativement l'intégration biologique, en plus de diminuer la rigidité apparente des dispositifs, réduisant ainsi l'écart de module d'élasticité avec l'os [111–112].

L'élaboration d'alliages de titane β a fait l'objet de plusieurs tentatives et études, notamment par le biais des technologies de fusion sur lit de poudre [16], [113–115]. Il est à noter que malgré toute la littérature disponible concernant l'élaboration d'alliages de titane β , très peu d'études

rappellent des comportements superélastique et mémoire de forme comparables à ceux observés à partir des méthodes de fabrication usuelles. Une des raisons souvent mise en avant serait la contamination des matériaux fabriqués par l'oxygène au cours de l'élaboration [116]. L'ajout de 1% atomique d'oxygène diminue la température de début de transformation martensitique de 160K [117], changeant les conditions de stabilité de la phase β et modifiant les propriétés des éléments ainsi fabriqués. Un ajustement des quantités d'éléments bêtagènes permettrait de palier à ces quantités d'oxygène pour présenter des transformations martensitiques sous l'effet d'une contrainte [118].

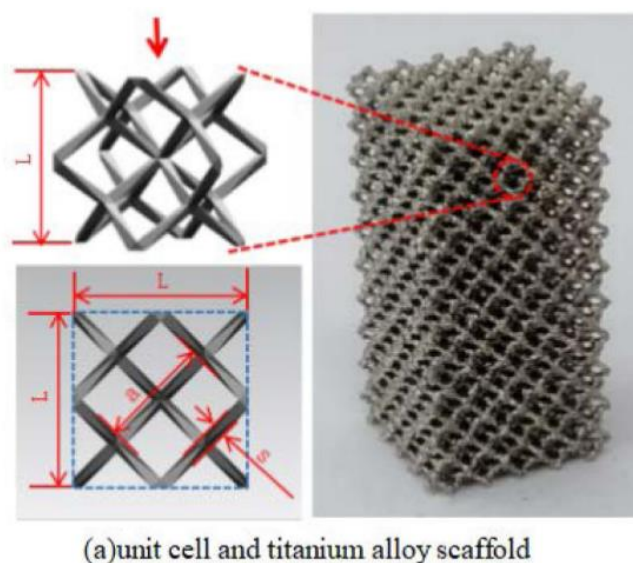


Fig. I-30 : Structure poreuse en titane fabriquée par procédé L-PBF [119].

Un des principaux freins au développement d'alliages de titane β réside dans la difficulté d'obtenir des poudres de compositions chimiques souhaitées. Compositions commerciales mis à part, des compositions chimiques inédites doivent être préalablement alliées sous forme de lingots pour ensuite être atomisées, rendant les démarches plus coûteuses et plus compliquées d'un point de vue industriel. De ce fait, la méthode d'élaboration « in-situ », consistant en l'utilisation d'un mélange de poudres élémentaires commercialement pures, peut s'avérer prometteuse du fait de son caractère particulièrement flexible et adaptée à la prospection d'alliages de titane β -métastables. La littérature rapporte quelques tentatives d'élaboration en utilisant cette méthode [120–122], résultant en l'élaboration de pièces denses à partir du mélange de poudre, et pour lesquelles la phase β est observée à température ambiante après fabrication.

Cependant, ces études rapportent également la présence de particules infondues dans la matrice métallique β , du fait des difficultés à fondre les éléments à haut point de fusion (cf. fig. I-31). Ces particules infondues se retrouvent notamment dans les mélanges binaires du type Ti-Nb et

Ti-Ta [116], [123], pour lesquels les points de fusion sont particulièrement élevés. Ces mêmes travaux montrent que l'optimisation de ces quantités infondues semble possible par l'optimisation des paramètres de fabrication (puissance et vitesse laser, distance entre cordons lasers, stratégie de balayage) jusqu'à des quantités très faibles, assurant une homogénéité chimique macroscopique des pièces ainsi fabriquées. Malgré le potentiel indéniable de la méthode de fabrication in-situ, les tentatives d'élaboration sur des nuances ternaires ou quaternaires sont encore assez marginales.

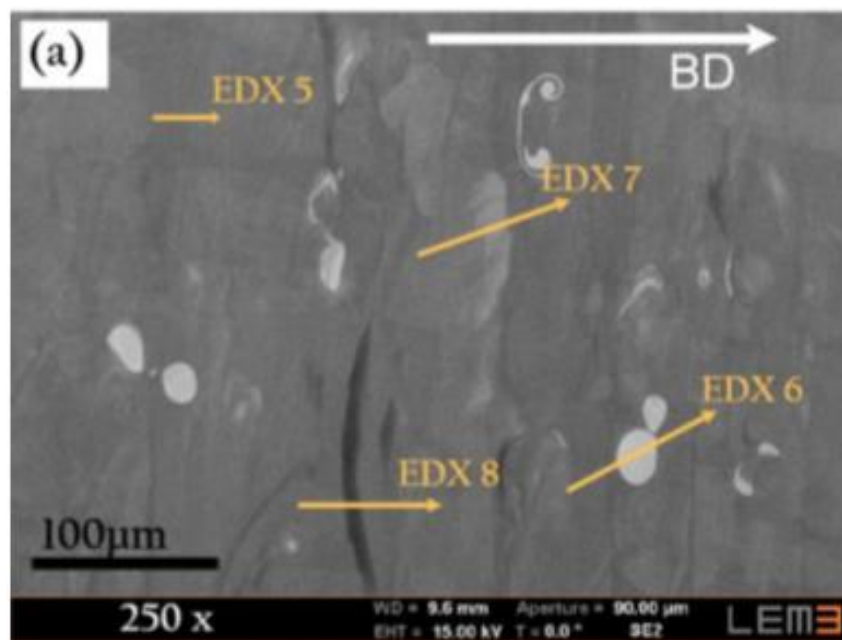


Fig. I-31 : Cliché de microscopie électronique à balayage. L'utilisation d'électron rétrodiffusés permet de mettre en évidence le contraste chimique entre les espèces infondues (« billes blanches » de niobium) et la matrice métallique après la fusion [116].

Les spécificités des technologies additives, et plus particulièrement les méthodes de fusion laser sur lit de poudre permettent également la mise en forme de nuances de titane β pour lesquelles les techniques d'élaboration usuelles présentent quelques difficultés. En effet, les phénomènes de micro-ségrégation connus plus couramment sous le nom de « beta-fleck » [124] que présentent certains éléments bétagènes de type eutectoïde (Fe et Cu, notamment) seraient moins problématiques dans le cadre du procédé L-PBF du fait des vitesses de solidifications très importantes, limitant les mécanismes de diffusion au moment du refroidissement [125–126]. Les procédés de fusion sur lit de poudre permettent ainsi d'élaborer des nuances aéronautiques β présentant des mécanismes TRIP/TWIP aux propriétés mécaniques exceptionnelles [127], liées à l'important volume de phase β transformé en un réseau complexe de lamelles de phase α'' , résultant en un alliage possédant une grande capacité de consolidation.

Les perspectives pour les nuances de titane β par voies additives sont particulièrement encourageantes, les spécificités du procédé de fabrication alliées à la méthode d'élaboration in-situ permettant d'obtenir des alliages homogènes, denses et aux propriétés mécaniques intéressantes.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons réalisé un état de l'art des techniques de fabrication additives avec une attention particulière sur la technique d'élaboration par fusion laser sur lit de poudre. Les contraintes matériaux qui se posent dans le milieu des dispositifs médicaux ont également été abordées, avec la définition de la biocompatibilité chimique et mécanique. Les technologies de fusion laser sur lit de poudres possèdent des arguments intéressants pour répondre aux besoins du milieu des biomatériaux, avec la possibilité d'élaborer des dispositifs complexes et sur-mesure.

Il a été identifié que les alliages de titane possèdent des propriétés adaptées pour répondre aux problématiques de biocompatibilité, et notamment la classe des alliages de titane β , avec des modules d'élasticité plus faibles se rapprochant de celui de l'os et une biocompatibilité chimique assurée par l'utilisation d'éléments β stabilisateurs ne présentant aucune contre-indication toxicologique. Il semblerait notamment que la méthode de fabrication « in-situ » à partir de poudres élémentaires commercialement pures soit une solution pratique et flexible pour prospecter des compositions inédites de cette classe de matériaux.

Le but de ce chapitre était également de donner une description des outils utilisés pour déterminer les compositions à élaborer, ainsi que des détails au sujet des mécanismes d'accommodation des déformations rencontrés dans ce type d'alliages afin d'en comprendre l'impact sur les propriétés mécaniques.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser la méthode de fabrication « in-situ » pour élaborer des nuances d'alliage de titane inédites présentant des transformations martensitiques sous contrainte, et des propriétés intéressantes pour des applications biomédicales. Les matériaux ainsi élaborés seront issus du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn, identifié comme approprié pour ce type d'applications. Les caractéristiques mécaniques et microstructurales de ces nouveaux alliages seront également comparées aux propriétés du Ti-6Al-4V ELI, élaboré à partir de poudres pré-alliées par fusion laser sur lit de poudre.

Bibliographie

- [1] A.-F. Obaton *et al.*, « Fabrication additive : état de l'art et besoins métrologiques engendrés ». *Revue française de métrologie*, 2015, vol.2015-1, p. 21-36.
- [2] J.-C. Andre *et al.*, « Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle », *FR2567668A1*, 1986.
- [3] C. W. Hull, « Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography », *US4575330A*, 1986.
- [4] B. P. Conner *et al.*, « Making sense of 3-D printing: Creating a map of additive manufacturing products and services », *Additive Manufacturing*, 2014, vol. 1-4, p. 64-76.
- [5] M. Tomlin *et al.*, « Topology Optimization of an Additive Layer Manufactured (ALM) Aerospace Part », *The 7th Altair CAE Technology Conference*, 2011.
- [6] T. T. Wohlers, « Wohlers report 2012: additive manufacturing and 3D printing state of the industry: annual worldwide progress report », *Wohlers Associates*, 2012.
- [7] M. Hedges *et al.*, « Near Net Shape Rapid Manufacture & Repair by LENS », *Rapid Prototyping Journal*, 2006.
- [8] R. R. Dehoff *et al.*, « Case Study: Additive Manufacturing of Aerospace Brackets », *Advanced Materials and Processes*, 2013, vol. 171.
- [9] B. Kianian, « Wohlers Report 2017: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report », *Wohlers Associates*, 2017.
- [10] R. Sawant *et al.*, « 3D Printing Market Outlook - 2025 », *Allied Market Research*, 2018.
- [11] « Fabrication additive — Principes généraux — Partie 2: Vue d'ensemble des catégories de procédés et des matières premières », *NF ISO 17296-2*, 2015, p. 1-8.
- [12] A. Haleem *et al.*, « 3D printing applications in bone tissue engineering », *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 2020, vol. 11, p. S118-S124.
- [13] 3D Hubs, « 3 Additive manufacturing technologies to watch out for in 2017 », *Xtreme engineering*, 2016.
- [14] A. Wiberg, « Towards Design Automation for Additive Manufacturing: A Multidisciplinary Optimization approach », *Linköping University, Department of Management and Engineering, Machine Design*, 2019.
- [15] M. Svensson, « Influence of Interstitials on Material Properties of Ti6Al4V Produced with Electron Beam Melting », *Aeromat 22 Conference and Exposition American Society for Metals*, 2011.
- [16] G. Yablokova *et al.*, « Rheological behavior of β -Ti and NiTi powders produced by atomization for SLM production of open porous orthopedic implants », *Powder Technology*, 2015, vol. 283, p. 199-209.
- [17] A. Phua *et al.*, « The effect of recoater geometry and speed on granular convection and size segregation in powder bed fusion », *Powder Technology*, 2021, vol. 394, p. 632-644.

-
- [18] A. Spierings *et al.*, « Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts », *Rapid Prototyping Journal*, 2011, vol. 17, p. 195-202.
- [19] K. G. Prashanth *et al.*, « Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting? », *Materials Research Letters*, 2017, vol. 5, p. 386-390.
- [20] H. Gong *et al.*, « Melt Pool Characterization for Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V Pre-alloyed Powder », *25th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2014.
- [21] D. Wang *et al.*, « Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties », *Materials and Design*, 2017, vol. 117, p. 121-130.
- [22] M. J. Zhang *et al.*, « Observation of spatter formation mechanisms in high-power fiber laser welding of thick plate », *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, p. 868-875.
- [23] N. Aboulkhair *et al.*, « Reducing Porosity in AlSi10Mg Parts Processed by Selective Laser Melting », *Additive Manufacturing*, 2014, vol. 1-4.
- [24] T. Vilaro *et al.*, « As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, vol. 42, p. 3190-3199.
- [25] A. Bauereiß *et al.*, « Defect generation and propagation mechanism during additive manufacturing by selective beam melting », *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, vol. 214, p. 2522-2528.
- [26] M. Laleh *et al.*, « Two and three-dimensional characterisation of localised corrosion affected by lack-of-fusion pores in 316L stainless steel produced by selective laser melting », *Corrosion Science*, 2020, vol. 165, p. 108394.
- [27] H. Gong *et al.*, « Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting », *Materials and Design*, 2015 vol. 86, p. 545-554.
- [28] Q. Liu *et al.*, « The Effect of Manufacturing Defects on The Fatigue Behaviour of Ti-6Al-4V Specimens Fabricated Using Selective Laser Melting », *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 891-892, p. 1519-1524.
- [29] M. Simonelli *et al.*, « Fracture Mechanisms in High-Cycle Fatigue of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V », *Key Engineering Materials*, 2015, vol. 627, p. 125-128.
- [30] E. Pessard *et al.*, « High-cycle fatigue behavior of a laser powder bed fusion additive manufactured Ti-6Al-4V titanium: Effect of pores and tested volume size », *International Journal of Fatigue*, 2021, vol. 149, p. 106206.
- [31] B. Zhang *et al.*, « Defect formation mechanisms in selective laser melting: A review », *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2017, vol. 30, p. 515-527.

-
- [32] X. Zhao *et al.*, « Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti–6Al–4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting », *Materials and Design*, 2016, vol. 95, p. 21-31.
- [33] S. Leuders *et al.*, « On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: Fatigue resistance and crack growth performance », *International Journal of Fatigue*, 2013, vol. 48, p. 300-307.
- [34] G. Kasperovich *et al.*, « Improvement of fatigue resistance and ductility of TiAl6V4 processed by selective laser melting », *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, vol. 220.
- [35] Y. Pauliat, « La fabrication additive », *IUT du Limousin, Université de Limoges*.
- [36] B. Vayssette *et al.*, « Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life », *Procedia Engineering*, 2018, vol. 213, p. 89-97.
- [37] N. Stelzer *et al.*, « Mechanical properties of surface engineered metallic parts prepared by additive manufacturing », *The European Conference on Spacecraft Structures, Materials and Environmental Testing*, 2018.
- [38] B. Vayssette *et al.*, « Surface roughness effect of SLM and EBM Ti-6Al-4V on multiaxial high cycle fatigue », *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2020, vol. 108, p. 102581.
- [39] Z. Wang *et al.*, « Optimization of processing parameters and establishment of a relationship between microstructure and mechanical properties of SLM titanium alloy », *Optics and Laser Technology*, 2019, vol. 112, p. 159-167.
- [40] L. Thijs *et al.*, « A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V », *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, p. 3303-3312.
- [41] H. Gong *et al.*, « Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes », *Additive Manufacturing*, 2014, vol. 1-4, p. 87-98.
- [42] D. F. Williams, « On the mechanisms of biocompatibility », *Biomaterials*, 2008, vol. 29, p. 2941-2953.
- [43] S. G. Steinemann, « Metal implants and surface reactions », *Injury*, 1996, vol. 27, p. 16-22.
- [44] P. Laheurte *et al.*, « Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales », *Techniques de l'ingénieur*, 2014.
- [45] J. Wolff, « The law of bone remodeling », *Springer Verlag*, 1986.
- [46] M. Geetha *et al.*, « Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review », *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, p. 397-425.
- [47] D. R. Sumner *et al.*, « Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness », *Journal of Biomechanics*, 1998, vol. 31, p. 909-917.

-
- [48] R. B. Ashman *et al.*, « A continuous wave technique for the measurement of the elastic properties of cortical bone », *Journal of Biomechanics*, 1984, vol. 17, p. 349-361.
- [49] T. Nishino *et al.*, « Follow-Up Results of 10–12 Years After Total Hip Arthroplasty Using Cementless Tapered Stem — Frequency of Severe Stress Shielding with Synergy Stem in Japanese Patients », *Journal of Arthroplasty*, 2013, vol. 28, p. 1736-1740.
- [50] Y. Combres, « Traitements thermiques des alliages de titane », *Techniques de l'ingénieur*, 2013.
- [51] W. G. Burgers, « On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium », *Physica*, 1934, vol. 1, p. 561-586.
- [52] R. Shi *et al.*, « Experimental assessment of variant selection rules for grain boundary α in titanium alloys », *Acta Materialia*, 2016, vol. 102, p. 197-211.
- [53] S. M. C. Van Bohemen *et al.*, « Nucleation and variant selection of secondary α plates in a β Ti alloy », *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, p. 5907-5914.
- [54] E. Aeby-Gautier, « Les alliages de titane ». *LSG2M CNRS UMR 7584 - Ecole des Mines de Nancy*.
- [55] G. Welsch *et al.*, « Deformation modes of the α -phase of ti-6al-4v as a function of oxygen concentration and aging temperature », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1982, vol. 13, p. 889-899.
- [56] Y. Combres, « Propriétés du titane et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [57] P. J. Bania, « Beta titanium alloys and their role in the titanium industry », *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 1994, vol. 46, p. 16-19.
- [58] L. Ameida *et al.*, « Corrosion resistance of aged Ti-Mo-Nb alloys for biomedical applications », *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 615, p. 666-669.
- [59] P. F. Ji *et al.*, « Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films », *Corrosion Science*, 2020 vol. 170, p. 108696.
- [60] K. Endoh *et al.*, « Effect of Sn and Zr content on superelastic properties of Ti-Mo-Sn-Zr biomedical alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 704, p. 72-76.
- [61] Y. L. Hao *et al.*, « Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 441, p. 112-118.
- [62] T. Furuhashi *et al.*, « Crystallography of grain boundary α precipitates in a β titanium alloy », *Metallurgical and Materials and Transactions A*, 1996, vol. 27, p. 1635-1646.
- [63] Y. Danard *et al.*, « Microstructure Design and in-situ investigation of TRIP/TWIP effects in a forged dual-phase Ti-10V-2Fe-3Al alloy », *Materialia*, 2019, vol. 8, p. 100507.
- [64] D. M. Gordin *et al.*, « How a new strain transformable titanium-based biomedical alloy can be designed for balloon expandable stents », *Materialia*, 2020, vol. 10, p. 100638.

-
- [65] E. Bertrand *et al.*, « Deformation twinning in the full- α '' martensitic Ti–25Ta–20Nb shape memory alloy », *Acta Materialia*, 2016, vol. 105, p. 94-103.
- [66] P. Castany *et al.*, « Design of strain-transformable titanium alloys », *Comptes Rendus Physique*, 2018, vol. 19, p. 710-720.
- [67] F. Prima *et al.*, « High Performance Beta Titanium Alloys as a New Material Perspective for Cardiovascular Applications », *Materials Science Forum*, 2012, vol. 706-709, p. 578-583.
- [68] F. Sun *et al.*, « Beta Titanium Alloys with Very High Ductility Induced by Complex Deformation Mechanisms: a New Material Perspective for Coronary Stent Applications », *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 172-174, p. 129-134.
- [69] D. De Fontaine *et al.*, « The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement-controlled reactions », *Acta Metallurgica*, 1971, vol. 19, p. 1153-1162.
- [70] J. C. Williams *et al.*, « The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys », *Metallurgical Transactions*, 1971, vol. 2, p. 477-484.
- [71] Y. A. Bagaryatskii *et al.*, « Laws of formation of metastable phase in titanium alloys », *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1958, vol. 112.
- [72] L. L. Pavon *et al.*, « Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti–24Zr–(8–12)Nb–2Sn alloys », *Scripta Materialia*, 2015, vol. 95, p. 46-49.
- [73] M. F. Ijaz *et al.*, « Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. », *Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 48, p. 11-20.
- [74] H. Y. Kim *et al.*, « Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys », *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, p. 2419-2429.
- [75] J. Fu *et al.*, « Effect of annealing temperature on microstructure and superelastic properties of a Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo alloy », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, vol. 65, p. 716-723.
- [76] Y. W. Chai *et al.*, « Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys », *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, p. 4054-4064.
- [77] H. Y. Kim *et al.*, « Several Issues in the Development of Ti–Nb-Based Shape Memory Alloys », *Shape Memory and Superelasticity*, 2016, vol. 2, p. 380-390.
- [78] B. Qian *et al.*, « On the transformation pathways in TRIP/TWIP Ti–12Mo alloy », *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 822, p. 141672.
- [79] Y. Danard *et al.*, « Accommodation mechanisms in strain-transformable titanium alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 819, p. 141437.
- [80] M. Bignon *et al.*, « Modelling martensitic transformation in titanium alloys: The influence of temperature and deformation », *Materialia*, 2019, vol. 7, p. 100382.
- [81] Y. Liu *et al.*, « Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi », *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 270, p. 154-159.

-
- [82] A. G. Paradkar *et al.*, « Various stages in stress–strain curve of Ti–Al–Nb alloys undergoing SIMT », *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 456, p. 292-299.
- [83] G. Cabon. Thèse de doctorat, « Implants et dispositifs médicaux élaborés à partir de nouveaux alliages de titane biocompatibles », *Science des matériaux. INSA de Rennes*, 2021.
- [84] L. Jordan *et al.*, « Les alliages à mémoire de forme », *Actualité Chimique*, 2013, vol. 371-372, p. 119-120.
- [85] G. Olson *et al.*, « Transformation behavior of TRIP steels », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1978, vol. 9, p. 713-721.
- [86] H. Y. Yu, « Strain-hardening behaviors of TRIP-assisted steels during plastic deformation », *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 479, p. 333-338.
- [87] W. J. Dan *et al.*, « The effect of strain-induced martensitic transformation on mechanical properties of TRIP steel », *Materials and Design*, 2008, vol. 29, p. 604-612.
- [88] X. H. Min *et al.*, « Transition of multi-deformation modes in Ti–10Mo alloy with oxygen addition », *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 590, p. 88-96.
- [89] F. Sun *et al.*, « Investigation of early-stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects », *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, p. 6406-6417.
- [90] J. Gockel *et al.*, « Understanding Ti-6Al-4V microstructure control in additive manufacturing via process maps », *24th International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2013.
- [91] M. Simonelli *et al.*, « Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti–6Al–4V », *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 616, p. 1-11.
- [92] B. E. Carroll *et al.*, « Anisotropic tensile behavior of Ti–6Al–4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing », *Acta Materialia*, 2015 vol. 87, p. 309-320.
- [93] H. K. Rafi *et al.*, « Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting », *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013 vol. 22, p. 3872-3883.
- [94] M. Koike *et al.*, « Evaluation of Titanium Alloys Fabricated Using Rapid Prototyping Technologies-Electron Beam Melting and Laser Beam Melting », *Titanium Materials for Biomedical Application*, 2011, vol. 4, p. 1776-1792.
- [95] C.-J. Kong *et al.*, « High density Ti6Al4V via SLM processing: Microstructure and mechanical properties », *22nd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2011.

-
- [96] K. Rekedal *et al.*, « Fatigue Life of Selective Laser Melted and Hot Isostatically Pressed Ti-6Al-4V Absent of Surface Machining », *56th Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*, 2015.
- [97] M. Thöne *et al.*, « Influence of heat-treatment on Selective Laser Melting products », *23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2012.
- [98] L. Facchini *et al.*, « Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders », *Rapid Prototyping J.*, 2010, vol. 16, p. 450-459.
- [99] B. Vrancken *et al.*, « Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 541, p. 177-185.
- [100] E. W. Lui *et al.*, « New Development in Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V: A Wider Processing Window for the Achievement of Fully Lamellar $\alpha + \beta$ Microstructures », *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 2017, vol. 69, p. 2679-2683.
- [101] A. Zafari *et al.*, « Controlling martensitic decomposition during selective laser melting to achieve best ductility in high strength Ti-6Al-4V », *Materials Science and Engineering A*, 2018, vol. 744, p. 445-455.
- [102] P. Barriobero-Vila *et al.*, « Inducing Stable $\alpha + \beta$ Microstructures during Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V Using Intensified Intrinsic Heat Treatments », *Materials*, 2017 vol. 10, p. 268.
- [103] W. Xu *et al.*, « Additive manufacturing of strong and ductile Ti-6Al-4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition », *Acta Materialia*, 2015, vol. 85, p. 74-84.
- [104] W. Xu *et al.*, « In situ tailoring microstructure in additively manufactured Ti-6Al-4V for superior mechanical performance », *Acta Materialia*, 2017, vol. 125, p. 390-400.
- [105] J. Yang *et al.*, « Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting », *Materials and Design*, 2016, vol. 108, p. 308-318.
- [106] C. Exley *et al.*, « The cellular toxicity of aluminium », *Journal of Theoretical Biology*, 1992, vol. 159, p. 83-98.
- [107] M. M. Hatamleh *et al.*, « Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments », *Dental Materials*, 2018, vol. 34, p. 676-683.
- [108] Q. Chen *et al.*, « Metallic implant biomaterials », *Materials Science and Engineering R Reports*, 2015, vol. 87, p. 1-57.
- [109] L. Zhang *et al.*, « A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect », *Advanced Engineering Materials*, 2019, vol. 21.
- [110] B. C. Costa *et al.*, « Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation », *Materials Science and Engineering C*, 2019, vol. 96, p. 730-739.

-
- [111] Y. J. Liu *et al.*, « Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting », *Acta Materialia*, 2016, vol. 113, p. 56-67.
- [112] X. Rao *et al.*, « Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti–Nb–Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2014, vol. 34, p. 27-36.
- [113] J. Hernandez *et al.*, « Microstructures and Hardness Properties for β -Phase Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn Alloy Fabricated by Electron Beam Melting », *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, vol. 29, p. 1011-1017.
- [114] Q. Wang *et al.*, « Material Characterisation and Computational Thermal Modelling of Electron Beam Powder Bed Fusion Additive Manufacturing of Ti2448 Titanium Alloy », *Materials*, 2021, vol. 14, p. 7359.
- [115] H. Schwab *et al.*, « Microstructure and mechanical properties of the near-beta titanium alloy Ti-5553 processed by selective laser melting », *Materials and Design*, 2016, vol. 105, p. 75-80.
- [116] M. Fischer. Thèse de doctorat « Élaboration in situ d’alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive : application aux dispositifs médicaux implantables ». *Science des matériaux. Université de Lorraine*, 2017.
- [117] S. Miyazaki *et al.*, « Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 438-440, p. 18-24.
- [118] D. Kalita *et al.*, « Superelastic Behavior of Ti-Nb Alloys Obtained by the Laser Engineered Net Shaping (LENS) Technique », *Materials*, 2020, vol. 13, p. 2827.
- [119] C. Zhang *et al.*, « Mechanical behavior of a titanium alloy scaffold mimicking trabecular structure », *Journal of Orthopaedic Surgery*, 2020, vol. 15, p. 40.
- [120] M. Fischer *et al.*, « In situ elaboration of a binary Ti–26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders », *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 62, p. 852-859.
- [121] B. Zhang *et al.*, « Microstructure and Transformation Behavior of in-situ Shape Memory Alloys by Selective Laser Melting Ti–Ni Mixed Powder », *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, vol. 29, p. 868-867.
- [122] J. C. Wang *et al.*, « Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior », *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 760, p. 214-224.
- [123] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Effect of laser process parameters on part quality », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, vol. 77, p. 120-127.

-
- [124] J. D. Cotton *et al.*, « State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications », *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 2015, vol. 67, p. 1281-1303.
- [125] H. Azizi *et al.*, « Additive manufacturing of a novel Ti-Al-V-Fe alloy using selective laser melting », *Additive Manufacturing*, 2018, vol. 21, p. 529-535.
- [126] D. Zhang *et al.*, « Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys », *Nature*, 2019, vol. 576, p. 91-95.
- [127] S. Mantri *et al.*, « Suppression and reactivation of transformation and twinning induced plasticity in laser powder bed fusion additively manufactured Ti-10V-2Fe-3Al », *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 48, p. 102406.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

I. Fusion laser sur lit de poudre	55
I.1. Principe de fonctionnement et chaîne de valeur.....	55
I.2. Post-traitements	63
I.2.1. <i>Traitements thermiques</i>	63
I.2.2. <i>Rectification des pièces par électroérosion pour caractérisation mécanique</i>	64
II. Caractérisation microstructurale	66
II.1. Diffraction des rayons X	66
II.2. Microscopie optique et électronique	67
II.2.1. <i>Protocole de préparation & microscopie optique</i>	67
II.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	68
II.2.3. <i>EBSD</i>	69
II.2.4. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	70
II.3. Micro-Tomographie X	71
III. Caractérisation mécanique par essai de traction	73
IV. Élaboration in-situ de nouvelles nuances de titane	75
IV.1. Mélange de poudres élémentaires.....	75
IV.2. Détermination des paramètres d'élaboration : méthode des plans d'expériences	78
IV.3. Quantification des porosités et inclusions, détermination de l'homogénéité chimique après fusion	81
IV.3.1. <i>Analyse d'images</i>	81
IV.3.2. <i>Quantification des taux d'inclusions et de porosités</i>	83
IV.3.3. <i>Caractérisation semi-quantitative de l'homogénéité chimique des échantillons</i>	87
V. Conclusion	89
Bibliographie	90

I. Fusion laser sur lit de poudre

I.1. Principe de fonctionnement et chaîne de valeur

Les principes physiques et mécanismes généraux de la technique de fabrication par fusion laser sur lit de poudre ont été présentés au cours du chapitre 1. Dans cette section, il sera plus question d'entrer dans la partie technique du dispositif, et plus particulièrement la chaîne de valeur à considérer dans le cadre de l'élaboration d'échantillons par méthode de fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre (ou procédé L-PBF, pour laser-powder bed fusion).

La fusion laser sur lit de poudre repose en grande partie sur des technologies numérique, permettant la modélisation de pièces en volume grâce à des logiciels de CAO. Même si le type de logiciel à utiliser pour concevoir les éléments importe peu, quelques conditions sont toutefois nécessaires pour passer à l'étape suivante :

- Les fichiers doivent être exportés en format .stl, format historiquement créé par 3D Systems pour les logiciels de stéréolithographie.
- La géométrie du fichier doit nécessairement être « fermée ». Lors de la construction du modèle 3D, les opérateurs utilisent des logiciels permettant de créer des géométries mathématiquement exactes, qui sont par la suite converties en maillage de triangles dont les faces et les sommets sont reliés entre eux. Au cours de cette opération, la discrétisation de la surface en maillage d'éléments infiniment plus petits peut créer des erreurs dans les fichiers .stl comme des trous, des chevauchements, des entrecroisements. Ce type d'erreur peut être corrigé par le biais de logiciels adaptés, de manière automatique ou manuelle.

Même une fois réparé, un fichier .stl doit toujours être manipulé aux cours d'autres étapes avant d'arriver en fabrication. La fabrication se faisant couche par couche, on peut intuitivement penser que la disposition de la pièce sur le support de fabrication n'a aucune importance. En réalité ce paramètre est, comme beaucoup d'autres, critique dans l'élaboration de pièces par procédé L-PBF.

- L'angle entre la surface de la pièce et le substrat de fabrication doit être le plus proche possible de la verticale, soit 90° . Il a été identifié un angle critique de 45° en dessous duquel la qualité de la surface se dégrade [1], comme le montre la figure II-1. Il est possible d'ajouter des supports métalliques sur ces pièces afin de limiter les effondrements locaux et l'excès de rugosité lié, mais l'ajout de ces supports entraîne nécessairement une étape de reprise en sortie de production afin de les enlever. Même

après retrait, il peut toujours subsister des traces et des irrégularités augmentant à nouveau la rugosité de manière incontrôlée. Le positionnement des pièces sur les substrats de fabrication doit donc s'effectuer en pensant en premier lieu aux surfaces fonctionnelles des éléments fabriqués, et en inclinant ceux-ci afin que la géométrie soit le moins impactée par les spécificités du procédé de fabrication L-PBF. Pour des pièces complexes, tout va être affaire de compromis entre le nombre de supports à ajouter, et l'orientation à adopter afin de conserver les propriétés des surfaces fonctionnelles.

- Le positionnement des pièces en lui-même est primordial dans le cadre de la fabrication. De manière générale, il faut éviter d'exposer toutes arêtes vives de manière parfaitement perpendiculaire à la direction de balayage du dispositif d'étalement de la poudre. On peut introduire une légère rotation sur les pièces autour de la direction de fabrication (5° de manière classique) de sorte à casser cette dynamique. De la même manière, des alignements de pièces dans le sens de l'étalement de la poudre peuvent avoir un effet indésirable en cas de problème, faisant échouer toutes les pièces alignées sur l'anomalie. Une disposition en ligne perpendiculaire à la direction de balayage de la poudre est donc à privilégier. Cependant, il faut également éviter que l'ensemble des pièces soit parfaitement aligné du fait du balayage de l'enceinte de fabrication par un flux de gaz d'argon. En effet, les éjectas de matière qui peuvent survenir au moment de la fabrication sont soufflés dans le sens de la projection de gaz et peuvent donc retomber sur les pièces situées juste derrière, augmentant le taux de pores au sein de la matrice métallique.

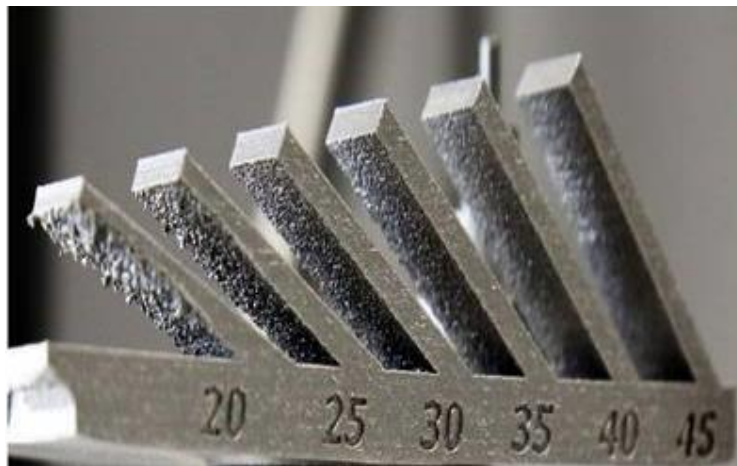


Fig. II-1 : Illustration de la dégradation des surfaces produites par procédé L-PBF pour des éléments dont l'angle entre la surface et le substrat est inférieur à 45° [2].

Tenir compte de tous ces critères et paramètres dans le cadre de la fabrication visant à disposer le plus de pièces possible sur le substrat est souvent compliqué, mais des logiciels proposent

aujourd'hui une automatisation de la disposition et de l'orientation des éléments basée sur des critères définis manuellement par l'utilisateur.

Comme mentionné un peu plus en amont dans cette section, il est possible de générer des supports de fabrication par le biais d'outils numériques de disposition sur substrat L-PBF. La figure II-2 expose différents types de supports utilisables, bien qu'il en existe en réalité une variété bien plus fournie. L'existence de différents types de support sous-entend qu'il convient d'adapter leur forme en fonction de la surface de la pièce étudiée [3].



Fig. II-2 : Présentation de différents types de supports [3].

La rigidité apparente des supports peut également être modifiée en les évidant, permettant un retrait simplifié dans les opérations de post-traitement. Plusieurs types de supports peuvent parfaitement s'adapter sur la même pièce, avec toujours pour objectif le maintien en place des pièces fabriquées. Le choix et la personnalisation des supports dépendent de plusieurs facteurs dont la plupart font écho aux situations citées un peu plus haut dans cette section.

Il est encore possible de pousser la personnalisation des paramètres de fabrication plus loin avec le choix des paramètres de balayage laser et les stratégies de balayage. Comme montré dans le chapitre 1, il existe une relation liant quelques-uns des principaux paramètres du procédé de fabrication afin de décrire la quantité d'énergie volumique transmise par le laser sur la couche de poudre. Cette relation est rappelée en équation II-1. Bien qu'il ait déjà été discuté des limites de cette formule, cette dernière permet toutefois de donner les grandes lignes de l'évolution de la densité d'énergie transmise au lit de poudre en fonction des paramètres comme l'épaisseur de la couche (e , en mm), la vitesse de balayage du laser (v , en mm/s), la puissance du laser (P , en watts) et la distance entre cordons successifs (h , en mm). De plus, l'utilisation d'un nombre assez restreint de paramètres de balayage laser (4 au total, quand le manuel d'utilisation du dispositif SLM en explicite plus d'une centaine) permet de simplifier grandement les plans d'expérience paramétriques d'optimisation.

$$E_d = \frac{P}{e * v * h} \quad (\text{II-1})$$

De plus, les influences des paramètres de l'équation II-1 jugés les plus impactant pour la fabrication sont assez documentées :

- Une diminution du paramètre d'épaisseur de couche diminuera ainsi l'effet d'escalier lié à la fabrication couche après couche, augmentant par là même la résolution géométrique des pièces fabriquées (voir figure II-3), en plus d'augmenter le temps de fabrication [4].

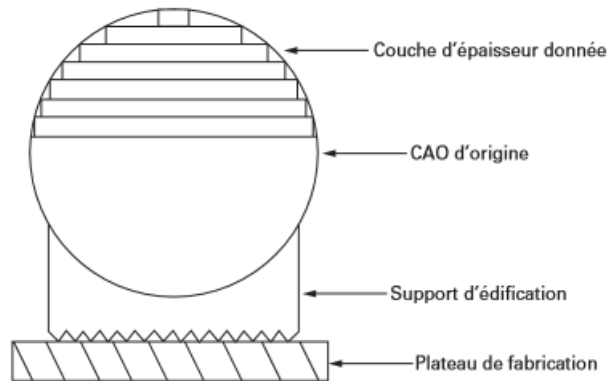


Fig. II-3 : Illustration du phénomène d'escalier généré par la fabrication couche par couche [4].

- Augmenter la puissance ou diminuer la vitesse verra l'énergie transmise au lit de poudre augmenter. Cette augmentation d'énergie s'accompagne cependant de phénomènes physiques décrits dans le chapitre 1 et peuvent conduire à la formation de défauts [5–6].
- Diminuer la distance entre deux cordons lasers successifs verra les deux bains de fusion se chevaucher, diminuant l'espacement inter-cordons, et donc la possibilité pour les pores de se former dans cet espace (cf. figure II-4) [7].

L'optimisation du procédé de fabrication concernant tous types de matériaux doit passer par une phase rigoureuse d'essais erreurs visant à fabriquer des pièces dans certaines conditions, avant d'en étudier les propriétés structurales et métallurgiques (répartition des défauts, morphologie granulaire). Le nombre de paramètres différents à étudier étant important, on utilise généralement des plans d'expériences afin de limiter le nombre de pièces à fabriquer. Il est à noter que des paramètres de fabrication valables sur une machine ne sont pas nécessairement transposables sur une autre machine du même modèle. Une phase d'étude et d'optimisation est toujours nécessaire dès lors que la machine de fabrication change afin de limiter le plus possible les déviations liées aux spécificités du procédé de fabrication (étalement de la poudre, écoulement de la lame de gaz, débit, quantité résiduelle d'oxygène dans l'habitacle de fabrication, ajustement du banc optique et forme du faisceau laser).

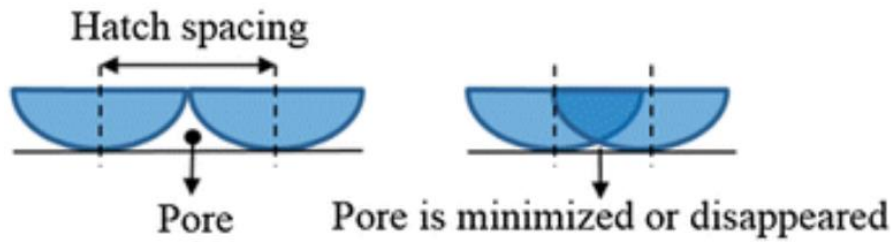


Fig. II-4 : Illustration du phénomène de chevauchement à l'origine de porosités lors du procédé d'élaboration [7].

En plus de l'ajustement de ces paramètres, il est également possible de personnaliser les trajectoires du laser au sein d'une couche, et d'établir des relations entre les trajectoires d'une couche et celles de la couche $n+1$. On appelle cette étape la « stratégie de balayage ». Les stratégies les plus couramment utilisées sont les balayages croisés à 67° ou 90° et les stratégies de balayage en damier (cf. figure II-5).

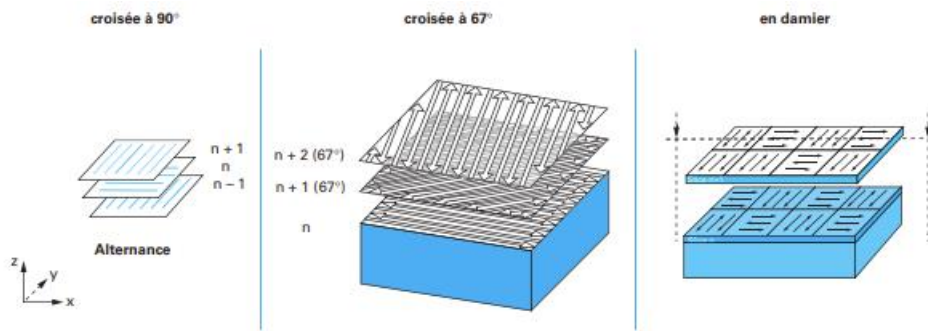


Fig. II-5 : Illustration des méthodes de balayages usuelles (de gauche à droite) : croisée à 90° , croisée à 67° et en damier [4].

- Une stratégie de balayage croisée verra les trajectoires des cordons de la couche n orientées de 67° ou 90° par rapport aux cordons de la couche $n-1$. Il faut toutefois préciser que les trajectoires lasers restent parallèles entre elles au sein d'une couche, de même sens, ou de sens opposés d'un cordon à l'autre. Cette stratégie vise à homogénéiser la microstructure et les propriétés dans le plan XZ [8].
- La stratégie de balayage en damier vise à découper la couche à fondre en un certain nombre de cases dont les dimensions sont paramétrables. Chacune des cases verra ses paramètres de balayage différer des cases voisines, de sorte à limiter la longueur des cordons au sein d'une même pièce. Cette approche est particulièrement adaptée aux pièces de grandes dimensions, dans lesquelles les longueurs de cordons peuvent générer d'importantes contraintes résiduelles, incurvant les pièces fabriquées (cf. figure II-6) [9].

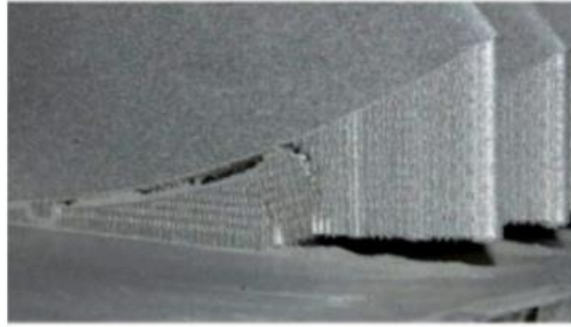


Fig. II-6 : Phénomène d'incurvation des pièces métalliques produites par fusion laser sur lit de poudre [4].

Au sein d'une couche, il faut également faire la distinction entre le cœur de la couche et son contour. Une zone intermédiaire d'enveloppe peut également faire la jonction entre le contour et le cœur de la couche. Ces zones sont souvent fabriquées avec des jeux de paramètres différents. Dans le cas du contour, cette distinction s'explique par la nécessité d'améliorer l'état de finition de la surface. C'est donc généralement une zone que l'on va élaborer avec des paramètres moins énergétiques que le cœur, dans le but d'éviter de fritter la poudre non fondue, et créer des particules agglomérées en surface qui vont en augmenter la rugosité. Un schéma de principe récapitulant les différentes zones fondues est présenté en figure II-7.

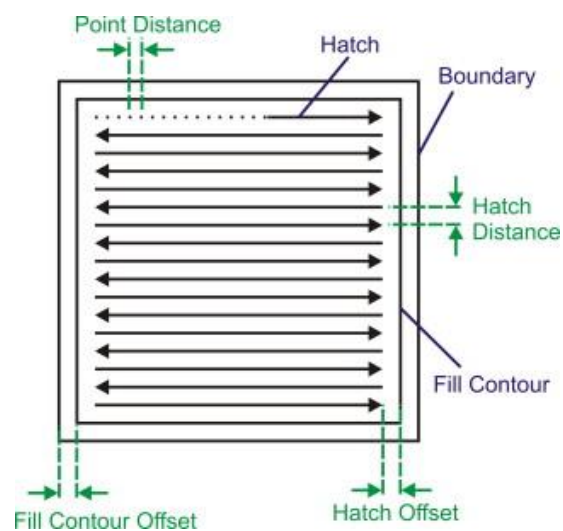


Fig. II-7 : Illustration des différentes zones balayées par le laser au cours de l'élaboration d'une couche [10].

La dernière étape dans la chaîne de valeur de préfabrication de la technologie d'élaboration L-PBF est le découpage, ou « slicing ». Il s'agit de décomposer la géométrie précédemment obtenue par outils numériques, en appliquant à chaque couche les paramètres de fabrication

établis (puissance et vitesse laser, trajectoire et stratégie de balayage...). L'empilement complet de l'ensemble des « slices » constitue la géométrie 3D finale.

Après toutes ces étapes de préparation, les pièces sont prêtes pour l'élaboration. Bien que les travaux présentés dans ce manuscrit aient été réalisés sur la même machine SLM 125 HL (cf. figure II-8), le principe général de fabrication pour ces dispositifs est transposable pour d'autres types de machines. Ce dispositif est équipé d'un substrat de fabrication de 12*12 cm², pour un volume de fabrication total de 12*12*10 cm³. Dans notre cas, des substrats en titane grade 2 seront utilisés. Concernant le dispositif laser, il s'agit d'un laser à fibre Ytterbium IPG de longueur d'onde $\lambda = 1070$ nm et de puissance maximale 400 W.



Fig. II-8 : Machine d'élaboration SLM 125 HL utilisée tout au long des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit.

Un schéma de principe des différents composants d'un dispositif de fabrication de fusion laser sur lit de poudre est exposé en figure II-9 et sera détaillé dans la suite de ce paragraphe. Une enceinte de fabrication est constituée d'un substrat ou plateau de fabrication, sur lequel la poudre viendra être déposée et fondue, d'un recoater et d'une raclette en caoutchouc afin de redéposer et d'étaler uniformément de la poudre sur les couches précédemment fondues, d'un banc optique, comprenant un jeu de miroirs et de lentilles afin de focaliser le laser, et d'une ou plusieurs conduites conçues pour évacuer le surplus de poudre lors de l'étape d'étalage de poudre grâce à la raclette. L'ensemble de l'enceinte de fabrication fonctionne sous atmosphère inerte (azote ou argon) afin de limiter les interactions physiques entre la matière fondue et les composants chimiques de l'atmosphère et de prévenir le risque de combustion lors du balayage laser. Au terme de la production de pièces, le substrat de fabrication peut retrouver sa position

d'origine grâce à une vis sans fin pour faciliter la procédure de nettoyage, consistant à éliminer le surplus de poudre dans les conduites afin de la recycler par tamisage pour des utilisations ultérieures. Une fois débarrassé de la poudre non fondue, le plateau peut ensuite être acheminé vers les fours pour les opérations de traitement thermique ou les opérations de reprise et finition.

De manière usuelle, les pièces fabriquées subissent un traitement thermique de détente dans le but d'homogénéiser l'état de contrainte interne lié au gradient thermique au moment de la fusion. Dans le cas du Ti-6Al-4V, ce traitement s'effectue en général autour de 800°C pour une durée de 2h, avec un refroidissement au four. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce traitement a aussi un effet bénéfique sur l'agencement microstructural et donc les propriétés des pièces en question.

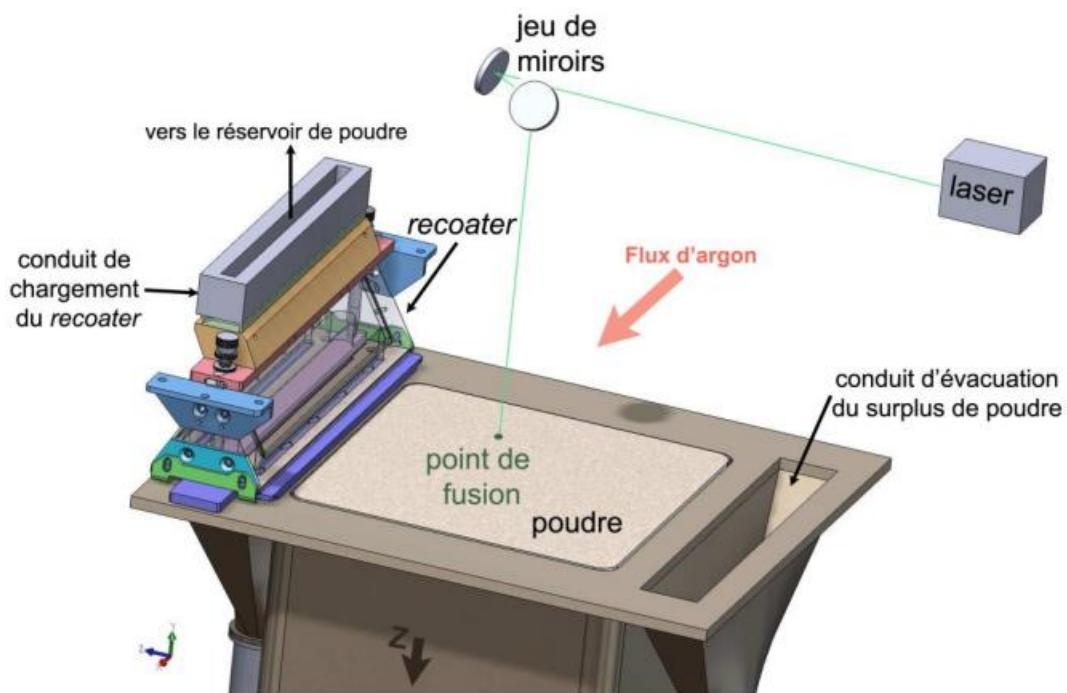


Fig. II-9 : Illustration des différents composants d'un dispositif de fabrication additive SLM 125 HL.

À la suite du traitement thermique, les supports sont retirés. Les résidus et autres traces de supports peuvent faire l'objet d'une reprise manuelle ou d'usinage si l'état de surface est soumis à des contraintes en termes de rugosité. Différents états de finition sont accessibles par reprise manuelle. Pour des pièces de caractérisation mécanique type traction ou fatigue, la reprise par usinage sera la plupart du temps privilégiée dans le but de réduire l'impact de l'état de surface sur les caractéristiques mécaniques des éléments fabriqués.

I.2. Post-traitements

1.2.1. Traitements thermiques

Afin de modifier les microstructures des alliages étudiés, des traitements thermiques suivi de trempe ont été effectués dans un four de trempe vertical, exposé en figure II-10. L'intérêt du traitement de trempe est de retenir la phase haute température du titane, la phase β , à température ambiante. Les alliages seront donc portés à haute température avant de subir un refroidissement très rapide par trempe dans l'eau. Pour empêcher toute contamination des échantillons par l'azote ou l'oxygène, les traitements de trempe sont réalisés sous vide secondaire ($\sim 10^8$ mbar), obtenu grâce à un groupe de pompage composé d'un circuit primaire et d'une pompe turbo moléculaire.

Les échantillons sont placés dans une nacelle en titane reliée à un fil d'alumel par le biais de fils en titane. Ce fil d'alumel est soudé à l'étain sur deux électrodes de cuivre afin d'assurer un contact électrique. Ces électrodes sont reliées à un capuchon qui vient jouer le rôle de joint étanche d'un tube en silice. L'autre extrémité du tube est reliée au groupe de pompage afin d'assurer le vide secondaire tout au long du traitement thermique. Sous la sortie du groupe de pompage, est située une vanne tiroir pour faire déboucher le tube sur un bac de trempe rempli d'eau. Un four tubulaire vient entourer le tube de silice afin de porter les échantillons à haute température.

Une fois la température de traitement atteinte, celle-ci est maintenue le temps du traitement thermique. Avant l'ouverture de la vanne tiroir, l'ensemble est coupé du groupe de pompage est remis à pression atmosphérique par le biais d'une arrivée de gaz inerte (de l'argon dans notre cas). Un actionneur permet de faire passer un courant d'une dizaine d'ampère dans les électrodes de cuivre, faisant rompre le fil d'alumel, et tomber les échantillons dans le bac d'eau par gravité.

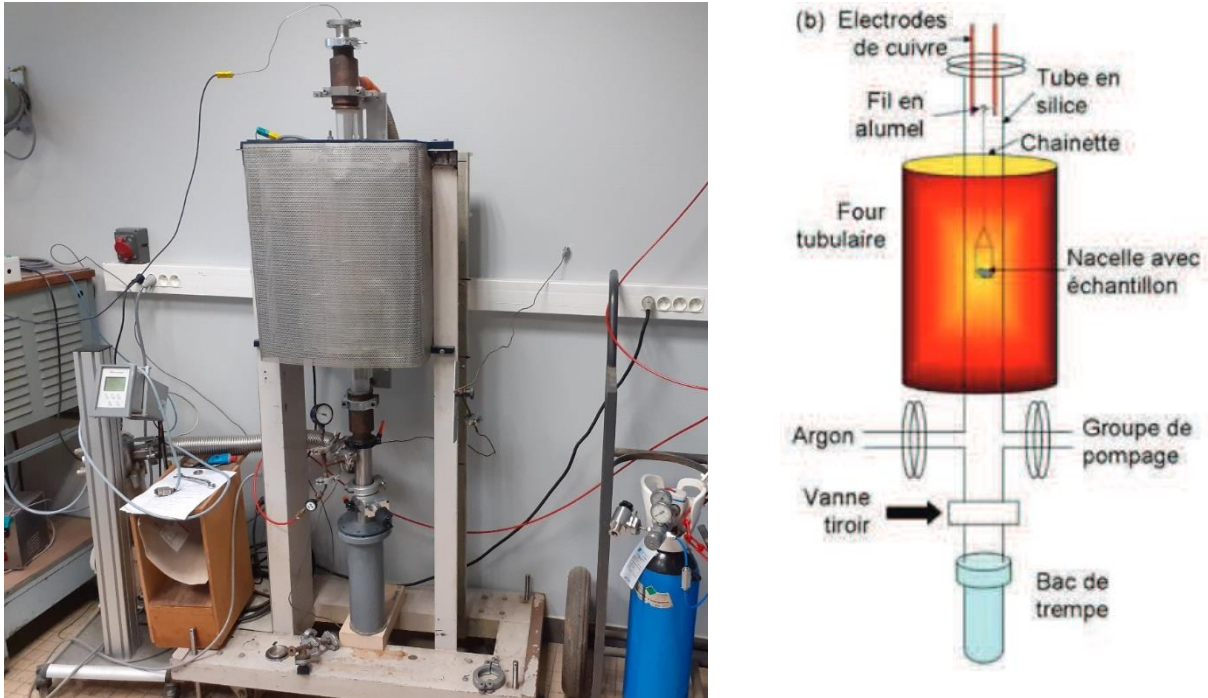


Fig. II-10 : (de gauche à droite) Photo du dispositif de trempe utilisé, schématisation du dispositif interne de traitement thermique

1.2.2. Rectification des pièces par électroérosion pour caractérisation mécanique

Deux types d'échantillons seront élaborés pour mener les différents aspects de la caractérisation des produits de fusion in-situ d'alliages du système Ti-Zr-Nb-Sn :

- Des cubes de dimension $10*10*10 \text{ mm}^3$, utilisés pour l'analyse d'images, la caractérisation structurale par DRX et les diverses études d'imageries touchant à la microstructure (EDS, EBSD, TEM).
- Des « murs » de 2mm d'épaisseur pour 50mm de longueur, avec une hauteur de pièce de 5mm pour réaliser des éprouvettes de traction. Ces éléments seront ensuite rectifiés par électroérosion. Un substrat de fabrication type, comprenant les deux catégories d'échantillons (cubes et « murs ») est présenté en figure II-11.

La rectification dimensionnelle de pièces produites par fusion laser sur lit de poudre est très courante et se justifie par la nécessité d'obtenir un état de finition de surface ne pouvant être à l'origine de fissures et autres mécanismes de rupture [11]. Dans notre cas, et du fait des densités énergétiques très importantes utilisées afin d'entraîner la fusion de l'élément niobium, les pourtours du bain de fusion sont également portés très haut en température, entraînant un frittage de la poudre adjacente. Une surépaisseur de poudre est donc présente sur les contours

des échantillons. La reprise de ces pièces pour minimiser l'impact de la fabrication sur les performances mécaniques de nos alliages est donc essentielle.

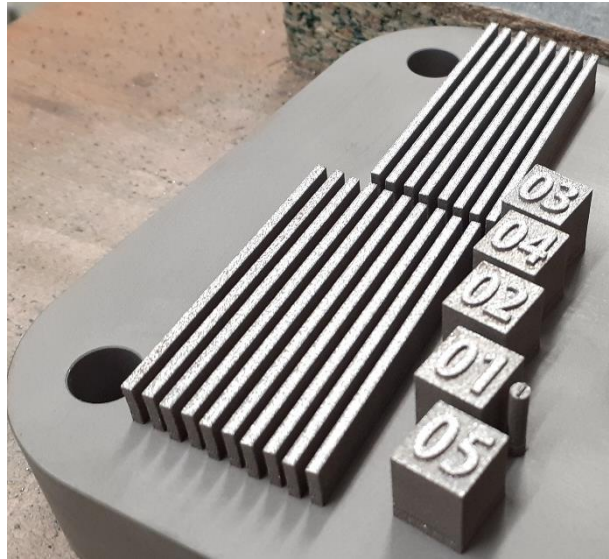


Fig. II-11 : Plateau de fabrication comportant des « murs » et des cubes pour les caractérisations mécanique et microstructurale.

Pour la reprise des pièces issues du procédé in-situ L-PBF, la technique d'électroérosion par enfonçage sera utilisée. Cette technique consiste à découper une pièce en utilisant des décharges électriques. Des électrodes en cuivre ou en graphite, de formes complémentaires à la forme à rectifier sont enfoncées dans la pièce massive initiale. Ensuite, l'intensité électrique traversant le montage permet de créer localement des courants de fortes intensités, créant des étincelles et une décharge de l'électrode vers la pièce à usiner, qui va alors se dégrader. Un schéma de principe pour illustrer le procédé est présenté en figure II-12.

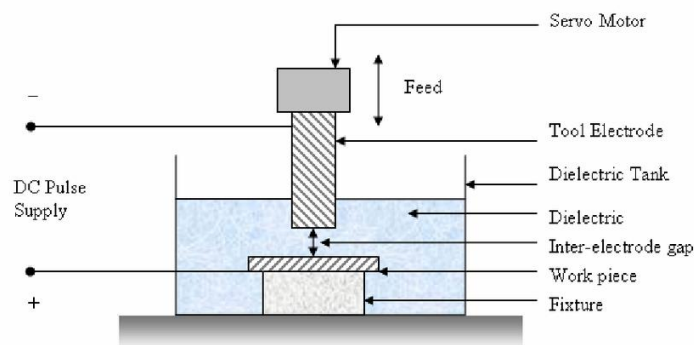


Fig. II-12 : Schéma de principe de l'électroérosion (ou EDM, pour electrical discharge machining) [12].

Du fait de la dégradation très localisée de la matière (quelques μm^2), les vitesses d'usinage sont par conséquent plutôt lentes comparées à des procédés de soustraction classique (quelques mm par min), mais la précision du procédé permet d'atteindre quelques μm de précision sur une cote désirée dans le meilleur des cas.

Ce type de reprise a pour avantage de ne pas prendre en compte la dureté du matériau à rectifier, là où ce paramètre a son importance dans des procédés soustractifs comme le tournage et le fraisage.

L'ensemble des éléments pour la caractérisation mécanique élaborés au cours de cette thèse seront par la suite rectifiés par électroérosion, réalisée par un prestataire externe, qui ne nous a pas communiqué les paramètres utilisés. Les spécifications géométriques des éprouvettes de traction suivent les dimensions renseignées sur la figure II-13.

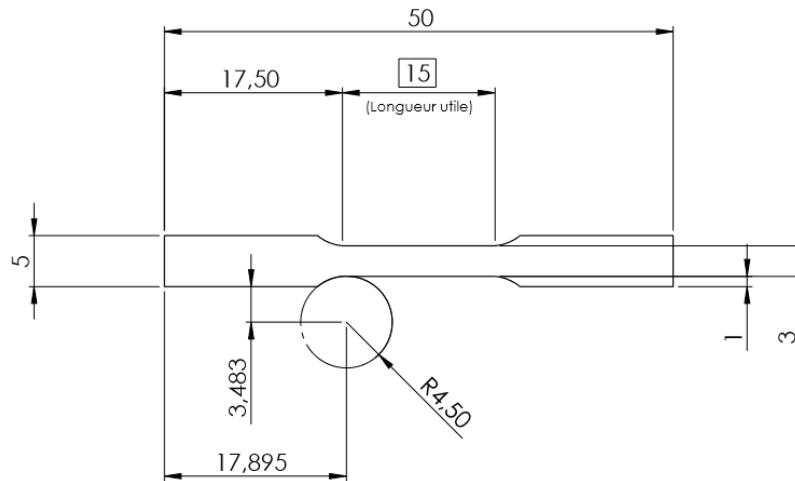


Fig. II-13 : Spécifications géométriques des éléments de caractérisation mécanique

II. Caractérisation microstructurale

II.1. Diffraction des rayons X

Au cours de ces travaux, un diffractomètre Bruker D2 Phaser en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ a été utilisé. Sur ce type de dispositif, l'échantillon est fixe, alors que le tube d'émission et les détecteurs bougent de manière progressive autour de l'échantillon, d'un angle θ . La source de rayons X est une anode de cuivre dont seules les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont transmises à

l'échantillon ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Pour émettre le rayonnement X, le tube a été alimenté sous 30 kV de tension, avec un courant de 10 mA.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation couramment utilisée pour identifier les phases en présence dans des matériaux cristallins, basée sur l'interaction entre un rayonnement X et les plans réticulaires composant les phases cristallines. Les distances entre les différents plans d'un cristal d_{hkl} étant du même ordre de grandeur que les rayons X, un phénomène de diffraction du rayonnement par le réseau cristallin va s'opérer, sous réserve que la loi de Bragg soit vérifiée. Les diffractogrammes de chaque acquisition sont obtenus en intensité (nombre de coups) reçue par le détecteur en fonction de l'angle 2θ . Ces acquisitions sont ensuite traitées via le logiciel X'Pert Highscore, permettant de réaliser le seuillage du bruit de fond du diffractogramme afin de préciser la position des pics de diffraction ainsi observés. Après traitement par Highscore, une analyse via le logiciel CelRef permet de calculer les paramètres de mailles des différentes phases cristallines.

II.2. Microscopie optique et électronique

II.2.1. Protocole de préparation & microscopie optique

L'observation d'échantillons en microscopie optique est une méthode de caractérisation simple à mettre en œuvre, et qui permet d'apprécier la microstructure des différents états métallurgiques présentés dans ces travaux. Le protocole de préparation des échantillons pour l'observation en microscopie optique est détaillé comme suit :

- Les échantillons pour ces observations seront préparés à partir des cubes de volume $10*10*10 \text{ mm}^3$. Les cubes seront tronçonnés en deux parties distinctes de même volume.
- Les échantillons sont ensuite enrobés à chaud pour simplifier la prise en main et permettre l'utilisation d'une polisseuse automatique. Pour réaliser l'enrobage, une résine thermodurcissable (bakélite rouge) a été utilisée.
- Concernant le polissage, les échantillons ont été préparés par polissage mécanique sous courant d'eau, en utilisant des papiers abrasifs en carbure de silicium de granulométrie décroissante (grade 320, soit environ $45 \mu\text{m}$, à grade 4000, soit environ $5 \mu\text{m}$). Une étape de polissage de finition est réalisée à l'aide d'une suspension de silice colloïdale (taille des particules d'environ 50 nm) sur un papier feutre.

- Pour les observations métallographiques par microscopie optique, les échantillons seront immergés dans une solution d'attaque, de composition 5% HF, 5% HNO₃ et 90% d'eau en volume. Le temps d'immersion des échantillons dans la solution acide peut varier en fonction des compositions et des états métallurgiques (trempé, déformé) étudiés.

Au cours de ces travaux, un microscope optique à platine inversé de marque Olympus sera utilisé pour réaliser les observations métallographiques. Ce microscope est relié à une caméra CCD et permet d'obtenir des clichés à des grossissements allant de x50 à x1000.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil permettant d'obtenir des observations plus fines des microstructures étudiées. En effet, du fait de la nature électronique du faisceau, cette technique permet l'obtention de clichés haute résolution.

Une analyse MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons, et de venir collecter le fruit de l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière à analyser. Différents détecteurs sont disponibles dépendamment du type d'interactions à analyser. On peut notamment utiliser les électrons secondaires pour cartographier la topographie de surface d'un échantillon, ou les électrons rétrodiffusés pour mener des observations en contraste chimique. Ce dernier type d'analyse trouve tout à fait une utilité dans l'étude et la quantification d'inclusions dans des alliages métalliques, le contraste entre ces espèces et la matrice permettant de les isoler.

Les observations au microscope électronique à balayage seront réalisées au Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA) de l'université de Rennes 1, sur un MEB JSM 7100F de la marque Jeol. Ce dispositif est également équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS) de marque OXFORD et d'un dispositif d'Electron BackScattering Diffraction (EBSD).

II.2.3. EBSD

L'EBSD, ou diffraction des électrons rétrodiffusés, est une technique qui consiste à faire diffracter un faisceau d'électrons rétrodiffusés avec la surface d'un matériau cristallin. De fait, cette technique permet d'analyser l'orientation cristallographique locale des échantillons, et donc d'apprécier les désorientations entre chaque composant des microstructures à étudier. Après analyse, on peut également déduire d'une étude EBSD la texture cristallographique des alliages étudiés. De plus, cette technique permet également de déterminer les relations d'orientations cristallographiques entre les différentes phases étudiées, ce qui se révèle précieux lors de l'étude post-mortem de matériaux à transformation de phase.

Pour réaliser l'analyse EBSD, on vient placer un échantillon poli sur une platine orientée à environ 70° par rapport au faisceau incident, position permettant d'obtenir un rendement de diffraction optimisé [13–14]. Le protocole de préparation doit être adapté afin de limiter l'érouissage de surface et la rugosité de l'échantillon, ces paramètres pouvant être à l'origine de phénomènes parasites au cours de l'analyse.

Lorsque le faisceau arrive au contact de la surface de l'échantillon, une partie des électrons est diffusée, et une autre rétrodiffusée hors de l'échantillon. Dans cette seconde catégorie, certains électrons peuvent se trouver en condition de Bragg avec les plans cristallographiques de l'échantillon, et aboutir à la formation de cônes de diffraction à très grand rayons de courbures. Projetés sur un écran phosphorescent, ces cônes prennent la forme de bandes appelées bandes de Kikuchi, qui pourront être assimilées à des droites. La largeur d'une bande est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire des plans cristallographiques leur ayant donné naissance par diffraction. L'indexation de ces bandes permet ainsi l'identification des phases composant le cristal, ainsi que leur orientation cristallographique. Une illustration explicative du montage et de l'apparition des bandes de Kikuchi est donnée en figure II-14.

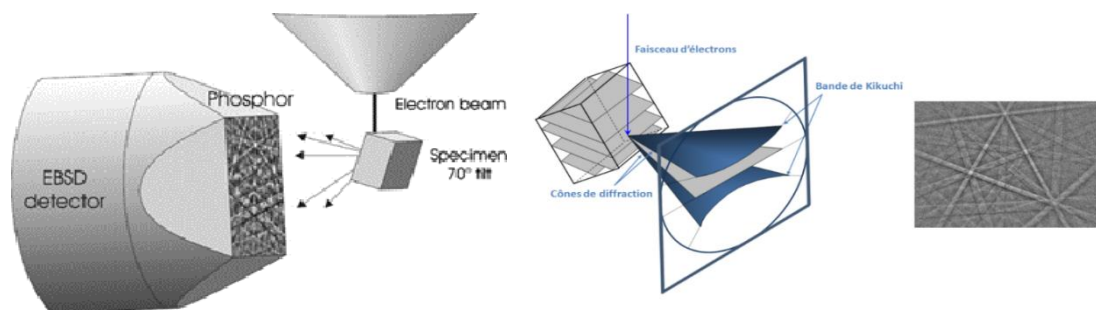


Fig. II-14 : Configuration d'échantillon permettant d'obtenir les bandes de Kikuchi [14].

L'analyse EBSD permet en pratique d'établir des cartographiques d'orientations de quelques centaines de μm^2 jusqu'à quelques mm^2 , tout en révélant certains détails de la microstructure, comme les joints de grain.

En termes de préparation, on appliquera le même protocole de préparation que pour la microscopie optique, exceptée la dernière étape de finition, qui s'effectuera à l'aide d'un mélange eau oxygénée/suspension de silice colloïdale, dans des proportions 3 pour 10 unités de volume.

II.2.4. Microscopie électronique en transmission

De la même manière que pour la microscopie électronique à balayage, la technique en transmission repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec le matériau à étudier. Cette technique permet des observations à l'échelle du nanomètre, et de visualiser des défauts comme les dislocations, des précipités nanométriques, du micro-maclage ou des phases sous forme d'aiguilles de quelques dizaines de nanomètres de large. L'ensemble de ces informations constitue de précieux renseignements pour comprendre les mécanismes liés à la déformation des alliages métalliques. L'analyse MET admet également un mode diffraction permettant d'identifier des relations d'orientations cristallographiques entre les phases étudiées.

Au cours de cette étude, un microscope électronique en transmission 2100 de la marque Jeol sous 200 kV de tension d'accélération a été utilisé.

Les échantillons d'observation pour le MET doivent être suffisamment fins pour être transparents aux électrons (épaisseur de l'ordre de 100 nm), afin de maximiser le nombre d'électrons transmis. On appelle plus communément ces échantillons des lames minces, qui, dans notre cas, ont été préparées comme suit :

- Poinçonnage de pastille de 3 mm de diamètre et d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm dans des échantillons massifs (éprouvette de traction pour étude post-mortem, élément de caractérisation microstructurale...).
- Amincissement par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur d'environ 100 μm .
- Amincissement électrolytique par double jet (modèle TenuPol-5) à l'aide d'une solution d'acide perchlorique et de méthanol, sous une tension de 24V à une température d'environ -20 °C. Le polissage est stoppé avant perforation de l'échantillon. L'épaisseur obtenue à la fin de cette étape au centre de l'échantillon est de l'ordre de la dizaine de μm .

- La dernière étape du protocole de préparation est une étape d'amincissement ionique. Celle-ci a été effectuée sur un PIPS 2 de la marque Gatan, à l'aide de deux faisceaux d'ions Argon. Cette phase s'effectue en plusieurs temps : une première étape d'amincissement est effectuée à 4 keV jusqu'à obtention d'un trou aux bords suffisamment minces pour transmettre les électrons. Un second passage, à 2 keV est alors effectué, suivi d'un dernier passage très court à 0,5 keV afin de parachever l'amincissement des lames minces.

II.3. Micro-Tomographie X

Comme la plupart des méthodes d'analyses non-destructives, la micro-tomographie est basée sur l'interaction entre un rayonnement X transmis au travers d'une matière d'étude (cf. la figure II-15). L'absorption du rayonnement X va différer selon la composition structurale de l'échantillon, nuance qui sera captée et par la suite reconstituée en image numérique en niveau de gris.

Cette technique permet d'apprécier le volume intérieur comme extérieur des éléments étudiés, et permet ainsi une étude de la géométrie des pièces, des dépôts de fissures, des porosités et d'infondus résiduels, avec une résolution allant de 1 à 20 μm pour des échantillons de petites dimensions.

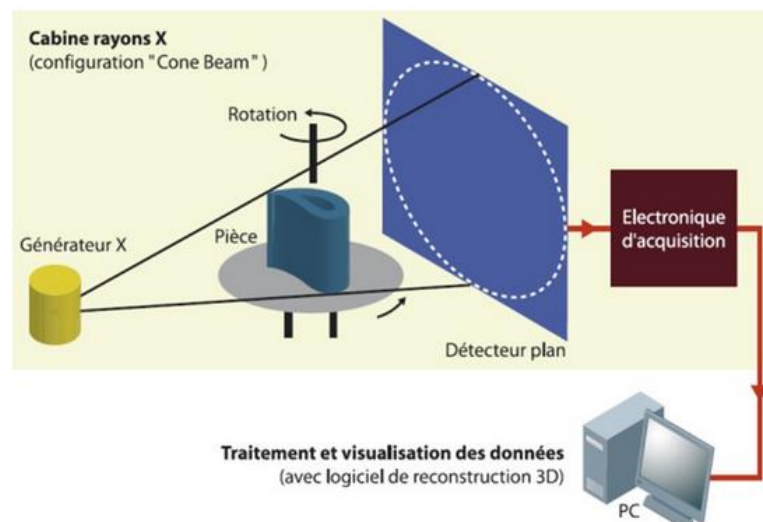


Fig. II-15 : Schéma de principe de l'acquisition de données en micro-tomographie X [15].

L'acquisition comprend une rotation de l'échantillon étudié afin de réaliser une analyse de la matière sur tout son volume plan après plan. Après acquisition de l'ensemble du volume à

étudier, une étape de post-traitement par outils numériques permet de reconstituer l'ensemble du volume de l'échantillon, comme illustré en figure II-16.

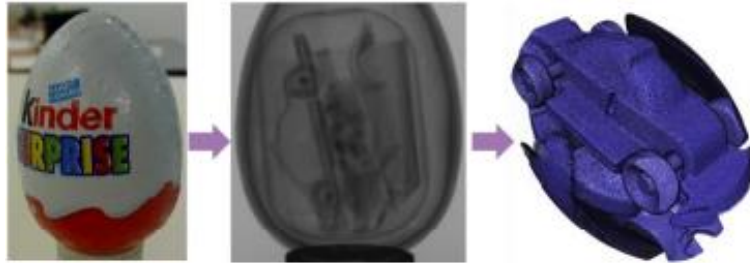


Fig. II-16 : Illustration du principe de la reconstruction tomographique : de l'objet à étudier, la méthode permet l'acquisition d'images en nuances de gris, que l'on utilise pour reconstituer le volume de l'échantillon [16].

Lors de l'analyse des clichés de tomographie, une étape primordiale est le seuillage des nuances de gris afin d'isoler et de quantifier la porosité ou la matière infondue résiduelle. Une première acquisition sans rotation peut permettre d'ajuster la segmentation des niveaux de gris pour identifier de manière plus nette les différentes composantes de l'image (dans notre cas, les inclusions et défauts à étudier), avant de lancer une acquisition de tout le volume à étudier. Un ajustement assez fin de la segmentation des niveaux de gris est nécessaire avant reconstruction du volume 3D, afin de permettre de gagner en précision lors de l'étape de quantification des différentes populations des éléments segmentés.

Le dispositif utilisé dans le cadre de ces travaux est un micro-tomographe X de type EasyTom de chez Rx Solutions, mis à disposition par le LEM3 à Metz au cours d'une collaboration entre nos deux laboratoires.

Ce dispositif est équipé d'un filament pour l'émission de rayons X (filament en LaB_6 ou en tungstène), d'une caméra CCD, d'un capteur plan et d'une cible en béryllium ou diamant pour réaliser l'acquisition. Le type de filament et de capteur est à déterminer en amont, dépendamment des épaisseurs d'échantillons considérées (des épaisseurs importantes nécessitent des tensions d'accélération plus élevées pour acquérir des images à haute résolution) et des compositions chimiques à étudier. Dans notre cas, ce sera un filament en tungstène, qui permet d'obtenir des tensions d'accélération jusqu'à 160 kV, avec une résolution maximale de $0,75 \mu\text{m}$ et un capteur plan, parfaitement adapté pour l'acquisition d'images à haute résolution pour de hauts niveaux d'énergie. Les échantillons seront placés au plus près de la source de rayonnement afin de maximiser l'absorption par les échantillons.

III. Caractérisation mécanique par essai de traction

Tous les essais de traction présentés dans le cadre de ces travaux ont été réalisés sur un dispositif de traction Instron 3345 avec une cellule de force de capacité maximum 5 kN. La déformation des échantillons est mesurée grâce à un extensomètre de longueur maximale de jauge de 10 mm. Ce dernier étant limité mécaniquement dans l'allongement maximal mesurable, il sera systématiquement retiré à 9,5% de déformation afin de ne pas l'endommager. Le pilotage de l'ensemble des essais se fera en déformation, avec un taux de déformation de 10^{-4} s^{-1} . Le logiciel d'acquisition, de pilotage et de traitement de données Bluehill 2 sera utilisé pour l'ensemble des sollicitations en traction.

Ce type d'essai est très complet lorsqu'il s'agit de déterminer des grandeurs mécaniques caractéristiques des matériaux. Une courbe de traction conventionnelle est présentée en figure II-17a. Celle-ci est composée de différents domaines. Un premier domaine linéaire, correspondant au régime élastique du matériau, permettant de déterminer par le biais de la pente à l'origine le module d'Young E du matériau étudié. La sortie de ce domaine linéaire marque l'entrée dans le domaine plastique, dans lequel toute déformation est irréversible. On peut alors déterminer la contrainte à partir de laquelle la transition entre les deux régimes de déformation s'amorce : c'est la limite d'élasticité $R_{p0,2}$ (ou σ_e), prise de manière conventionnelle comme égale à la contrainte pour laquelle le matériau s'est déformé de 0,2%. La contrainte peut alors augmenter en cas de consolidation, ou diminuer en cas d'adoucissement. On notera R_m (ou σ_m) la contrainte maximale subie par le matériau étudié.

Pour des alliages superélastiques, les courbes de traction peuvent présenter des allures radicalement différentes, comme il est possible de l'observer sur la figure II-17b. La source de cette différence de comportement s'explique par la transformation martensitique induite sous contrainte (SIM) caractéristique de ces matériaux, changeant conséquemment la réponse mécanique lors du test de traction.

Le comportement des alliages superélastiques ne peut pas être décrit en utilisant les mêmes grandeurs physiques que celles utilisées pour la caractérisation des réponses élasto-plastiques conventionnelles.

Afin de caractériser la transformation SIM de différentes nuances métalliques étudiées au cours de ces travaux, des essais de traction cycliques seront effectués. Ces essais consistent à réaliser des cycles de charge/décharge pilotés en déformation, en incrémentant de 0,5% après chaque cycle. Dans le cadre de ces essais, le taux de déformation est toujours de 10^{-4} s^{-1} . Malgré le pilotage en déformation, une limite minimum de 30 N lors de la décharge est fixée afin de ne

pas solliciter l'éprouvette en compression du fait de l'inertie machine. L'intérêt de ce type d'essai est d'étudier la réponse mécanique à la décharge des matériaux étudiés, illustrée en figure II-18. Dans ce cas-ci, le cycle d'hystérésis formé par le cycle de charge/décharge est caractéristique d'une transformation SIM réversible et donc d'un comportement superélastique.

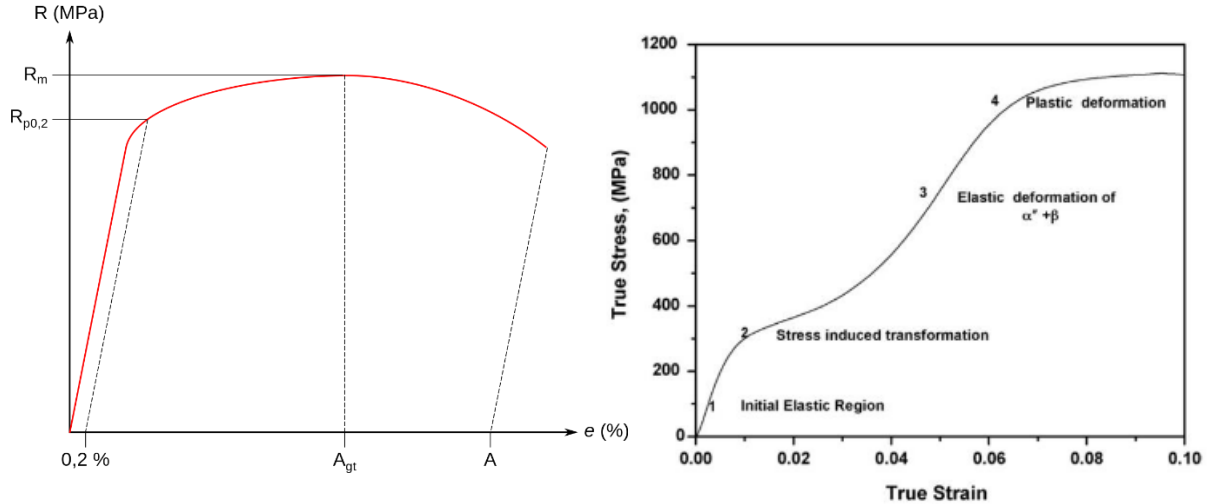


Fig. II-17 : Courbes de traction contrainte-déformation monotone conventionnelle (a) et typique des alliages à transformation SIM (b).

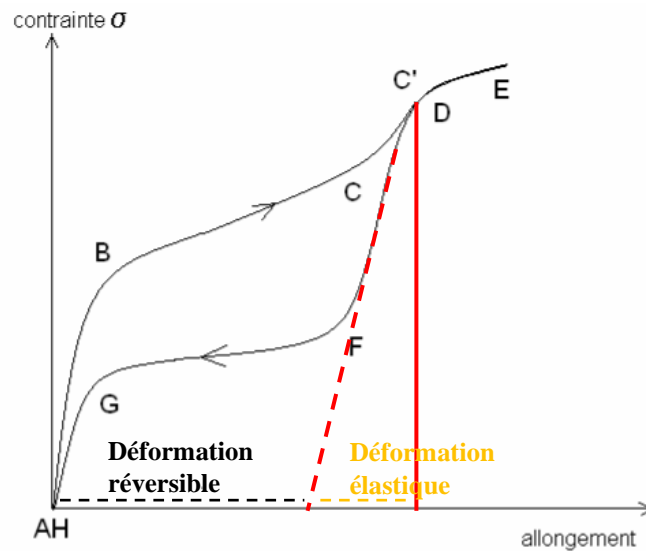


Fig. II-18 : Cycle de charge/décharge d'un alliage possédant une transformation SIM réversible.

Les pièces produites par technique additive présentant des textures préférentielles selon la direction de fabrication, il est utile de préciser que dans le cadre de la caractérisation mécanique des différents matériaux métalliques étudiés dans cette thèse, les échantillons seront systématiquement fabriqués sur la tranche, et donc sollicités selon le plan XY, perpendiculaire à la direction de fabrication Z, comme montré en figure II-19.

Dans le cas des matériaux présentant une consolidation, le taux d'écrouissage sera calculé. Pour ce faire, on tracera le graphe de la contrainte rationnelle en fonction de la déformation rationnelle (ou contrainte et déformation vraies). Le calcul de ces deux grandeurs est rappelé en équation II-2, où σ_0 et ε_0 sont respectivement la contrainte et la déformation nominales.

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_0(1 + \varepsilon_0) \\ \varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_0) \end{cases} \quad (\text{II-2})$$

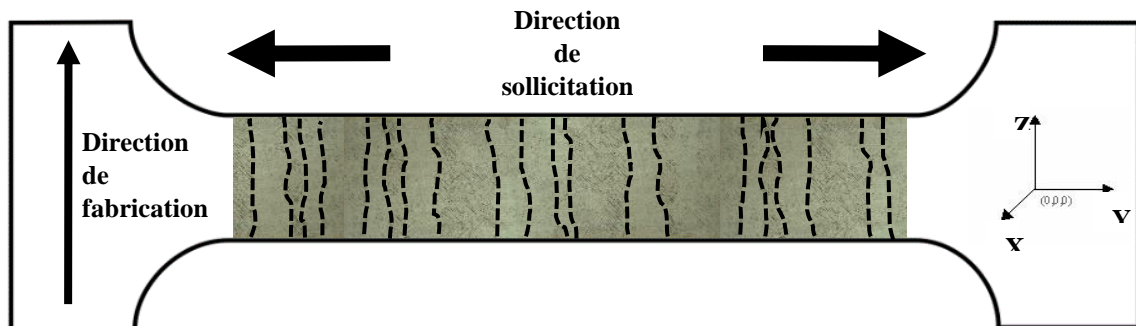


Fig. II-19 : Illustration de la direction de sollicitation au cours des tests de traction conventionnels et cyclés, direction perpendiculaire au sens de stratification des échantillons.

Le passage de la contrainte et de la déformation nominales aux grandeurs rationnelles permet de prendre en compte la modification des dimensions de l'éprouvette, et donc de déterminer de manière plus précise les phénomènes mécaniques de la courbe de traction pour des déformations importantes. Le taux d'écrouissage est défini en tout point comme la dérivée première de la courbe de traction rationnelle. Il caractérise donc la quantité $d\sigma$ à ajouter pour obtenir une élongation supplémentaire $d\varepsilon$, et est donc aussi appelé taux de consolidation.

IV. Élaboration in-situ de nouvelles nuances de titane

IV.1. Mélange de poudres élémentaires

L'ensemble des alliages de titane β de ce manuscrit sera élaboré à partir de la technique de fabrication in-situ. Cette technique consiste à utiliser des poudres élémentaires commercialement pures, mélangées avant introduction dans le dispositif de fabrication L-PBF. Cette technique se veut plus flexible qu'une élaboration pré-alliée usuelle, se soustrayant à

l'étape traditionnelle de l'atomisation de lingots pré-alliés, et permettant de manipuler de plus petites quantités de matières, ce qui s'avère plus pertinent dans une étude de prospection de propriétés métallurgiques sur plusieurs alliages à compositions chimiques différentes où les quantités d'éléments d'addition agissent comme variable d'ajustement.

Dans cette optique, des poudres commerciales de titane, niobium, zirconium et étain seront approvisionnées dans le but de réaliser des mélanges. L'ensemble des informations pertinentes concernant ces poudres est présenté dans le tableau II-1.

Il est à noter que les poudres de Ti, Zr et Nb ont toutes été obtenues par atomisation, alors que les poudres d'étain proviennent d'un broyage mécanique.

Tableau II-1

Propriétés des poudres élémentaires pour le mélange de poudre.

Élément	Distribution granulométrique (μm)	D50(μm)	Morphologie	Composition (%)
Ti	15-45	35,7	Sphérique	>99,7
Zr	10-45	32	Sphérique	>99,7
Nb	10-63	29,9	Sphérique	>99,9
Sn	< 45	-	Irrégulière	>99,9

Comme le montre le chapitre 1, l'élaboration in-situ d'éléments à haut point de fusion (par exemple tantale et niobium) se révèle plus compliquée que dans les procédés classiques et laisse souvent des particules infondues au sein des matrices métalliques [17–18]. Le niobium étant l'élément possédant le plus haut point de fusion dans le système quaternaire considéré, c'est donc l'élément avec le D50 (notation signifiant que 50% en masse du lot de poudre a un diamètre inférieur ou égal à la valeur annoncée) le plus faible des éléments considérés, afin d'en faciliter la fusion et de réduire le nombre d'infondues de fabrication. Cet ajustement de la granulométrie des éléments avait déjà été formulé dans le cadre des travaux de Marie Fischer [16].

Les compositions étudiées au cours de notre étude conditionnent les quantités de poudre à utiliser pour l'opération de mélange. Les trois alliages étudiés, ainsi que les quantités en masse correspondantes sont renseignés en tableau II-2. Les quantités à manipuler ont été calculées sur la base d'un kilogramme et multipliées par deux afin de remplir le récipient du mélangeur aux deux tiers.

Le mélange des poudres s'effectue grâce à un mélangeur Turbula T2F. Ce dispositif combine des translations, rotations et inversions au cours de l'opération de mélange, censées réduire le

temps pour obtenir un résultat homogène. Il est possible, grâce à un jeu de courroies, de modifier la vitesse du mélangeur de 22 à 96 tr/min. Certains utilisateurs de ce dispositif ont observé une homogénéité de leurs propres mélanges sur des temps relativement courts [19].

Tableau II-2

Compositions chimiques (en at%) des alliages quaternaires Ti-Zr-Nb-Sn visés (avec compositions en wt% associées).

Alliage	At%	Wt%
Ti-22112	65Ti-22Zr-11Nb-2Sn	48,8Ti-31,5Zr-16Nb-3,7Sn
Ti-2292	67Ti-22Zr-9Nb-2Sn	51Ti-31,9Zr-13,3Nb-3,8Sn
Ti-2272	69Ti-22Zr-7Nb-2Sn	53,3Ti-32,4Zr-10,5Nb-3,8Sn

Concernant nos mélanges de poudres quaternaires, la vitesse de rotation du dispositif a été paramétrée à 34 rpm pour une durée de 120 minutes.

La figure II-20 expose un cliché de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés, permettant de faire ressortir le contraste chimique entre les différents éléments du mélange. Il est également possible d'observer des particules sphériques, résultant de l'atomisation des éléments Ti, Zr et Nb, et des particules de forme irrégulière résultant du broyage mécanique du Sn. Le numéro atomique du zirconium et du niobium étant assez proches, les particules de ces deux éléments apparaissent sensiblement avec le même niveau de gris sur le cliché.

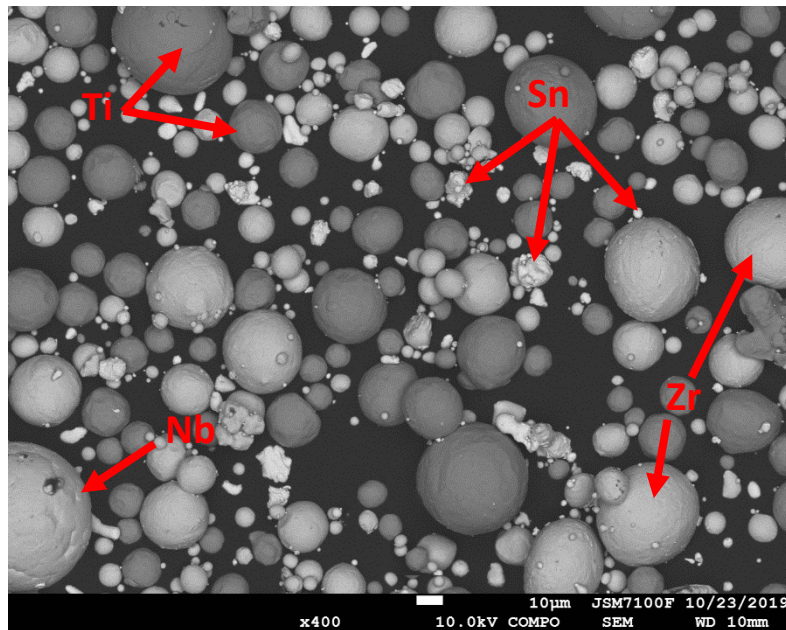


Fig. II-20 : cliché de microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés du mélange de poudres élémentaires.

IV.2. Détermination des paramètres d'élaboration : méthode des plans d'expériences

Après fusion du mélange de poudres par procédé SLM, quelques auteurs ayant mené les mêmes types de travaux ont souvent souligné la présence de particules sphériques dans la matrice métalliques [16–18], [20–22]. Après analyses, ces particules se sont révélées être des composants du mélange de poudre initial avec des points de fusion plus élevés que les autres éléments du mélange.

La figure II-21a présente un cliché de microscopie électronique à balayage d'un échantillon du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn fabriqué par méthode in-situ au cours de cette étude à partir du mélange de poudres préparé comme indiqué plus haut dans cette section. Ce cliché permet de mettre en évidence à notre tour la présence d'espèces incluses dans la matrice métallique, révélée grâce à l'utilisation d'électrons rétrodiffusés.

Après analyse EDS, dont une cartographie en composition est présentée en figure II-21b, il ne fait aucun doute sur la nature de cette inclusion : il s'agit d'une particule de niobium infondue de quelques dizaines de microns de diamètre. Ces inclusions peuvent nuire à l'homogénéité chimique du matériau produit. L'analyse de ces inclusions ainsi que l'optimisation paramétrique des procédés d'élaboration visant à minimiser leur impact constituent ainsi un enjeu important pour la fabrication in-situ. Ce point sera discuté un peu plus loin dans ce chapitre.

Le procédé d'élaboration par fusion laser sur lit de poudre comprenant un nombre très important de paramètres et autres facteurs, les méthodes d'optimisation nécessitent souvent des campagnes expérimentales comprenant un nombre important d'échantillons afin de déterminer l'influence de chaque paramètre les uns sur les autres et sur certaines caractéristiques globales des échantillons (rugosité de surface, porosité, taux de particules infondues...).

De manière industrielle, l'utilisation des plans d'expériences, et plus particulièrement la méthodologie de Taguchi, est usuellement mise en œuvre dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres d'un processus sur la performance de ce dernier. Selon l'AFNOR X06-080, un plan d'expériences est caractérisé comme étant « une série d'expériences structurée de manière à traduire les objectifs d'une stratégie expérimentale préalablement définie. Son efficacité, en termes d'information, est supérieure à celle de toute autre séquence expérimentale non structurée de même taille ».

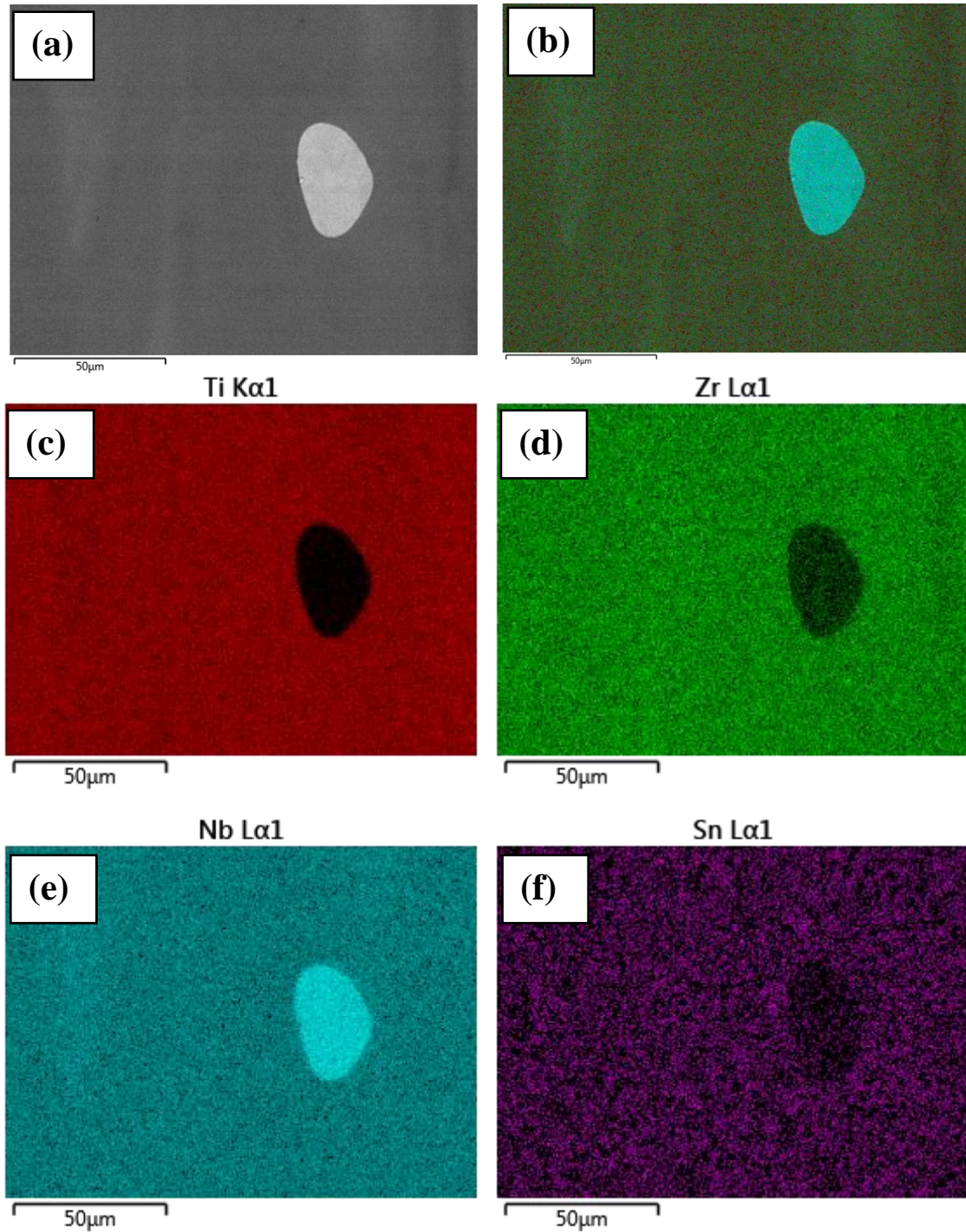


Fig. II-21 : Mise en évidence d'inclusion de niobium dans la matrice métallique : cliché de microscopie électronique en électrons rétrodiffusés (a) ; superposition des cartographies d'analyse EDS pour les éléments Ti, Zr, Nb et Sn (b) ; cartographies EDS d'analyse pour l'élément Ti (c) ; l'élément Zr (d) ; l'élément Nb (e) ; l'élément Sn (f).

Plus précisément, des plans de surface réponses de type Box-Behnken ont été utilisés dans le cadre de ces travaux, ces plans comportant un nombre restreint de points pour étudier efficacement les coefficients de premier et second ordre d'un plan d'expériences avec 3 niveaux

pour chaque facteur. De plus, ces plans excluent des essais comportant toutes les valeurs extrêmes, à la fois les plus faibles ou les plus hautes.

Dans un premier temps, il est nécessaire de définir les paramètres du procédé de fabrication à faire varier, et l'étendue de la variation de ces paramètres, ce qu'on appellera par la suite « niveaux ». Certaines variables de sortie utilisées pour quantifier l'impact de la variation des paramètres de l'étude doivent également être préalablement définies et sélectionnées. Une fois les essais de fabrication et de contrôle réalisés, cet ensemble de données devrait permettre d'établir des relations entre les valeurs d'entrées et de sortie, dans notre cas entre les paramètres d'élaboration du procédé de fabrication in-situ et certaines caractéristiques de sortie comme la porosité et le taux de particules infondues.

Concernant les données d'entrée à faire varier, les paramètres de vitesse de balayage, puissance laser et distance inter-cordons seront sélectionnés. En effet, les paramètres de vitesse et de puissance laser conditionnant la stabilité et les dimensions du bain de fusion, ils ont un impact direct sur l'apport énergétique du laser au lit de poudre [23]. Toutefois, la variation de ces paramètres va entraîner une modification de la morphologie du bain de fusion, comme illustré en figure II-22 [24–25]. De fait, et afin de pallier aux défauts pouvant apparaître entre deux cordons successifs du fait de la morphologie élancée du bain, la distance inter-cordons devra elle aussi être modifiée.

Concernant les données de sortie à monitorer afin de jauger l'influence des variations des paramètres d'entrée, les deux variables considérées seront la densité des éléments fabriqués, et le taux d'infondues résiduels (inclusions) après passage du laser. Les paramètres de surface n'ont pas été jugés pertinents, les microstructures étant étudiées à cœur, et les éprouvettes de caractérisation mécanique passant systématiquement par une reprise usinage par électroérosion.

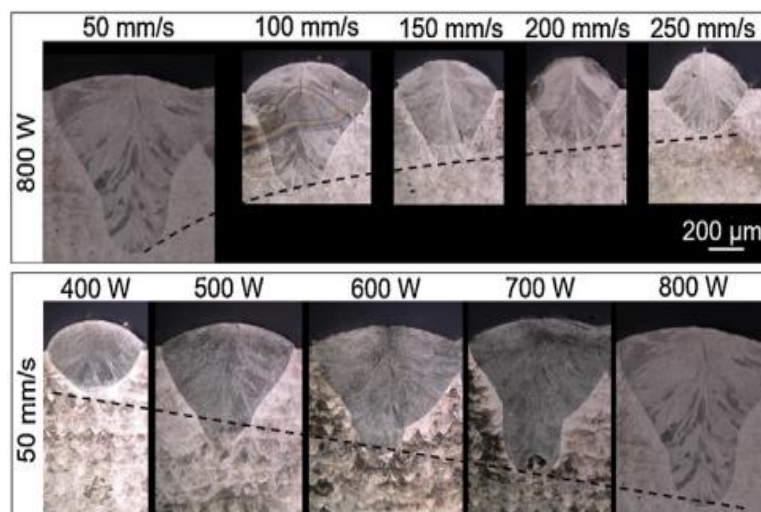


Fig. II-22 : Évolution de la morphologie du bain de fusion en fonction des paramètres de vitesse de balayage laser et de puissance du laser [24].

IV.3. Quantification des porosités et inclusions, détermination de l'homogénéité chimique après fusion

Contrairement aux échantillons de référence, la méthode d'Archimède ne sera pas utilisée pour estimer la densité relative des échantillons produits in-situ. Bien que cette méthode soit particulièrement simple à mettre en place et donne des résultats satisfaisants concernant la densité relative des éléments produits par voies additives, elle ne permet pas d'apprécier la répartition des inclusions de niobium dans la matrice métallique. La grandeur ainsi mesurée ne saurait donc tenir compte des opérations d'optimisations du plan d'expérience. Pour ces raisons, les taux d'inclusions de niobium et de porosités seront étudiés à l'aide de deux techniques présentées dans cette section, l'analyse d'images de microscopie électronique à balayage et la micro-tomographie à rayons X.

IV.3.1. Analyse d'images

L'analyse d'images est une méthode de caractérisation basée sur l'étude de clichés de microscopie optique ou électronique. A partir d'une coupe métallographique, elle permet d'obtenir des données qui seront ensuite traitées par le biais d'outils numériques de seuillages, à partir desquelles des quantifications pourront ensuite être extraites et comparées à d'autres méthodes d'analyse et de quantification.

Les échantillons préparés sont alors observés au microscope électronique à balayage afin de réaliser une série de clichés. L'intérêt de la microscopie électronique est de réaliser des clichés en électrons rétrodiffusés, faisant ressortir le contraste chimique entre les différents constituants de notre matrice métallique. Des inclusions de niobium étant dispersées au sein des échantillons, l'utilisation d'électrons rétrodiffusés permet de mettre celles-ci en évidence à même le cliché, rendant l'identification et la quantification de ces quantités plus précises.

A la surface de chaque échantillon considéré, une série d'images d'environ 5mm² chacune sera réalisée, sans sélection préalable de la zone d'étude, les images étant prises les unes à la suite des autres. Chaque image est ensuite traitée par le biais du logiciel ImageJ, permettant d'appliquer un filtre pour seuiller au choix, des porosités, ou des infondus résiduels, comme exposé en figure II-23.

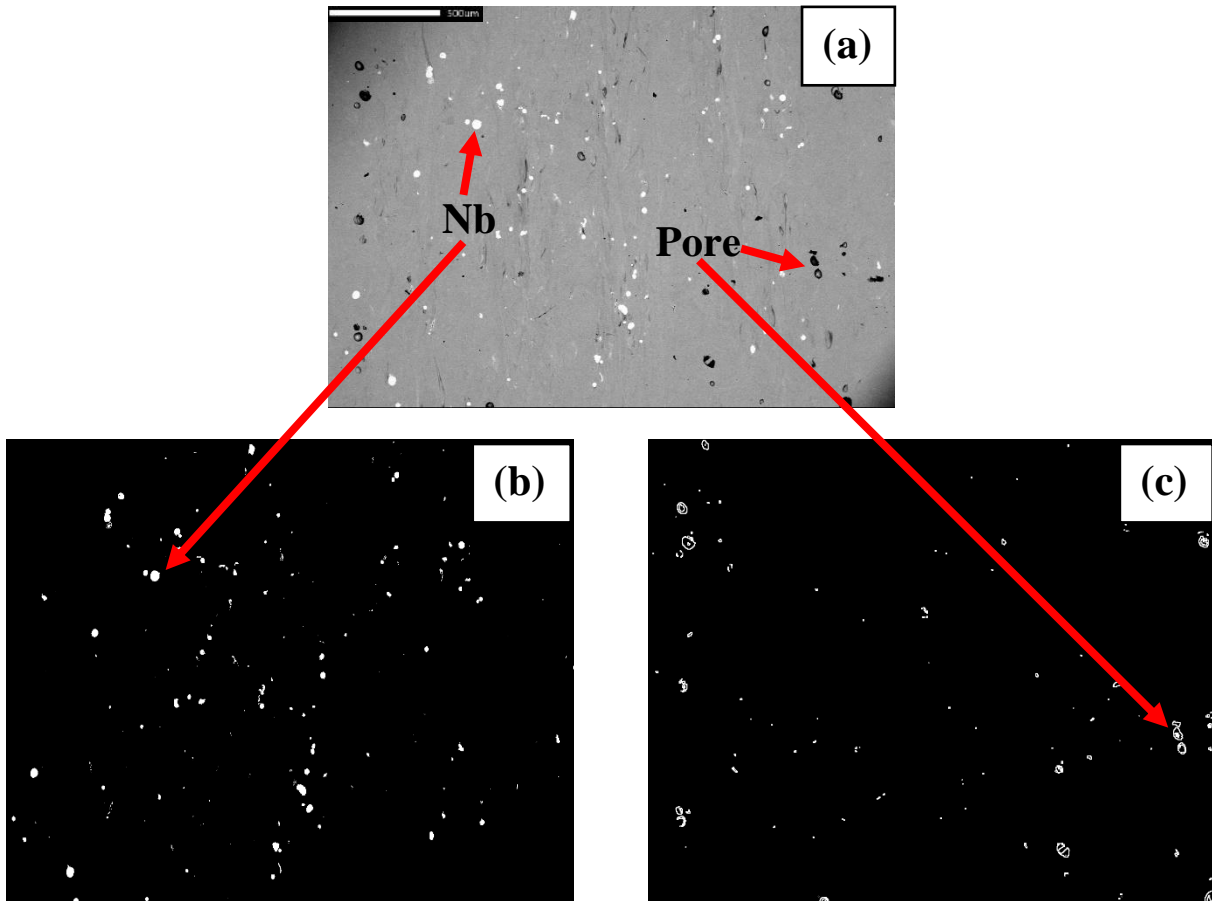


Fig. II-23 : Cliché de microscopie électronique obtenu sur un échantillon après préparation (a), seuillage des populations de contraste blanc (b) et seuillages des populations de contraste noir (c).

ImageJ permet le filtrage des groupements de pixels selon des opérations de morphologie mathématique, basées sur des critères de forme ou de taille. Ainsi, les groupements de pixels inférieurs à une certaine valeur, correspondant à des défauts de préparation de surface, d'éclairage ou d'acquisition peuvent être filtrés pour ne garder que les informations pertinentes et dépassant un certain seuil de groupement de pixels. Le logiciel donnant ensuite la taille de chaque « particule » seuillée en μm , il ne reste plus qu'à additionner les tailles de chaque particule et de faire le rapport entre la surface seuillée et la surface totale, donnant une fraction surfacique d'inclusions ou de porosités.

Il est à noter que cette méthode permet de mesurer une fraction surfacique, contrairement à la tomographie, qui mesure une répartition volumique. En l'état, l'analyse d'images ne constitue donc pas une méthode de caractérisation pouvant être comparée à la micro-tomographie. Toutefois, il sera possible d'observer si les grandeurs quantifiées suivent les mêmes tendances avec les deux techniques.

IV.3.2. Quantification des taux d'inclusions et de porosités

Plusieurs campagnes d'essais suivant la méthodologie explicitée dans la partie « plan d'expériences » ont été réalisées dans le but d'obtenir la fenêtre de paramètres permettant de fondre nos mélanges de poudres. Les travaux de Marie Fischer [16] couplés à une campagne d'essais préliminaires nous ont permis de réduire la gamme des densités énergétiques à utiliser. En dessous de 300 J/mm^3 , les quantités d'inclusions de Nb dépassent le seuil des quelques pourcents, rendant l'homogénéité de la matrice difficile à justifier sur tout le volume de l'échantillon. Pour des densités énergétiques trop importantes, la structure des échantillons se détériore de manière significative, faisant apparaître des sillons et des ajournements à même les échantillons (cf. figure II-24). Après un premier plan d'expérience, deux jeux de paramètres semblaient donner des résultats similaires et satisfaisants. Les paramètres présentés dans le tableau II-3 résultent de la dernière étape d'optimisation autour des deux jeux de paramètres cités précédemment, au cours de laquelle seule l'influence de la vitesse sur les quantités d'inclusions et de porosités sera étudiée. Dans un souci d'alléger ce chapitre, cette section détaillera uniquement cette dernière étape d'optimisation paramétrique.

Les paramètres de l'étude couvrent une plage de densité d'énergie relativement restreinte, de 300 à 550 J/mm^3 . Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une distance inter-cordons de $0,06 \text{ mm}$, qui sera gardée ici constante. L'épaisseur de couche ne faisant pas partie des données d'entrée, elle sera elle aussi gardée constante tout au long de l'étude d'optimisation. La stratégie de balayage utilisée est une stratégie croisée à 67° .

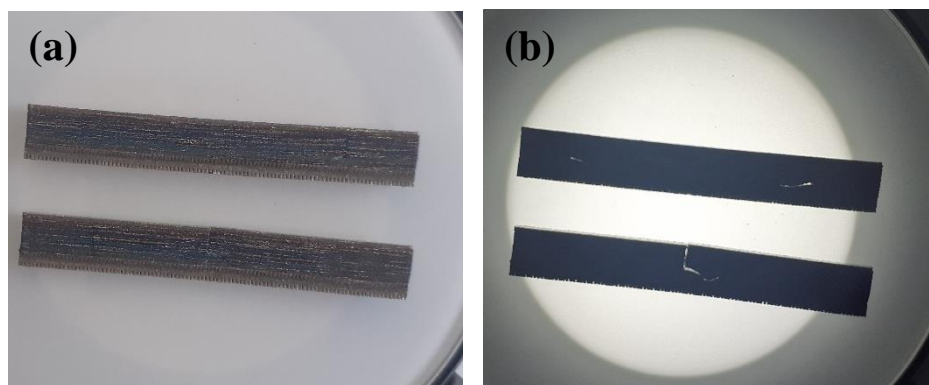


Fig. II-24 : Échantillons fabriqués à haute densité d'énergie : l'aspect de surface est coloré comme après oxydation à l'air (a) et la structure est ajourée (b).

Tableau II-3
Paramètres de fabrication SLM du plan d'optimisation

Échantillon	P (W)	v (mm.s ⁻¹)	h (mm)	e (µm)	E_d (J/mm ³)
1	200	555,56	0,06	20	300
2	200	505,05	0,06	20	330
3	200	450,45	0,06	20	370
4	200	354,61	0,06	20	470
5	200	303,03	0,06	20	550
6	250	694,44	0,06	20	300
7	250	631,31	0,06	20	330
8	250	563,06	0,06	20	370
9	250	481,14	0,06	20	433
10	250	416,67	0,06	20	500
11	250	393,08	0,06	20	530
12	250	378,79	0,06	20	550

Par manque de temps, l'ensemble des échantillons n'a pas pu être étudié par tomographie X. Sur les 12 jeux de paramètres différents, seuls les échantillons 1, 4, 5, 6, 9 et 12 ont fait l'objet d'acquisition par tomographie X. La figure II-25 présente les différents résultats pour les deux grandeurs de sortie, le taux de porosité et le taux d'inclusion, pour les 12 différents paramètres présentés un peu plus haut. La vitesse laser étant le seul paramètre à varier pour deux puissances lasers différentes, les résultats obtenus pour les échantillons 1 à 5 ont été présentés séparément des échantillons 6 à 12. Le tableau II-4 regroupe les valeurs utilisées pour tracer les différents graphiques, avec respectivement P_v et I_v les taux de porosités et d'inclusions obtenus par tomographie X, et P_s et I_s les taux de porosités et d'inclusions obtenus par analyse d'image. Sur chaque graphique, la quantification des porosités est représentée en noir, alors que la quantification des inclusions de niobium est représentée en rouge.

Comme il est possible de l'observer sur les différents graphiques, les tendances des résultats obtenus en analyse d'images sont assez difficiles à interpréter.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la statistique trop faible prise en compte au cours de l'analyse d'images. En effet, la série de données ne concerne qu'une dizaine de clichés de 5mm² par échantillon, soit environ la moitié de la surface totale d'un échantillon. L'absence d'études de coupes similaires réalisées selon la largeur et la hauteur de l'échantillon donne également une idée faussée de la tendance réelle de la répartition des porosités et des inclusions. Il faut toutefois noter que malgré ces considérations, les valeurs obtenues pour le taux d'inclusion et de porosités par analyse d'images demeurent assez faibles.

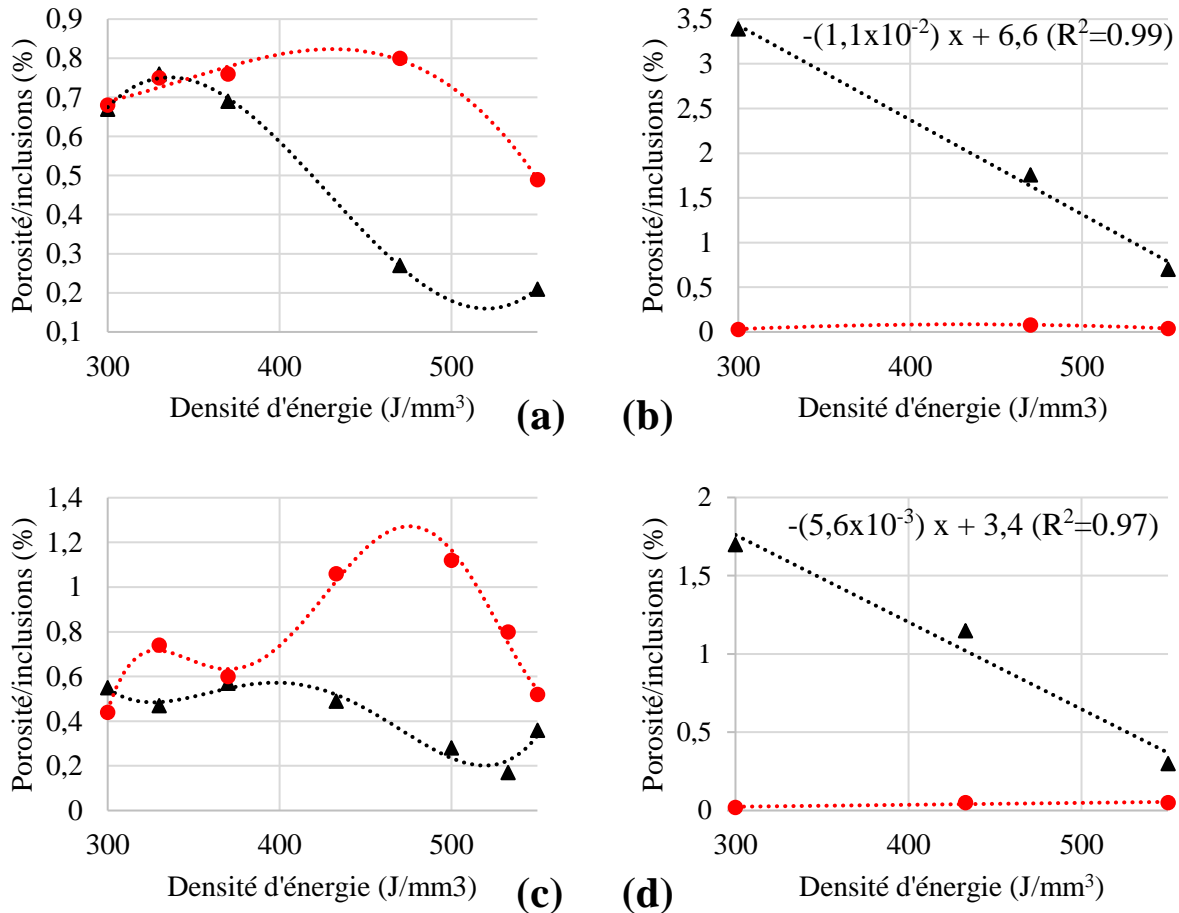


Fig. II-25 : Quantification par analyse d'image et micro-tomographie X des populations de porosités et d'inclusions : analyse du taux de porosités et d'inclusions pour les échantillons 1 à 5 par analyse d'image (a) et tomographie-X (b). Pour les échantillons 6 à 12, la quantification par analyse d'images (c) et par tomographie-X (d) est également présentée.

Concernant les tendances données par tomographie-X, celles-ci sont beaucoup plus lisibles. Si l'on prend le taux de porosités, les deux jeux d'échantillons exposent une tendance linéaire décroissante en fonction de la densité énergétique, signe que la densité des pièces fabriquées semble augmenter linéairement avec l'augmentation de la densité énergétique (en tout cas sur cette plage de densité énergétique). Les coefficients de détermination de chaque tendance linéaires sont donnés sur les figures à titre indicatif.

Pour ce qui est du taux d'inclusions, on peut voir que les valeurs mesurées par tomographie sont très faibles (toutes inférieures à 0,09% du volume d'échantillon considéré). Ceci traduit une bonne capacité du procédé in-situ à permettre la fusion d'éléments aux températures de fusion pourtant très élevées.

Tableau II-4
Quantifications des grandeurs de sortie

Échantillon	Pv (%)	Iv (%)	Ps (%)	Is (%)
1	3,39	0,03	0,67	0,68
2	-	-	0,76	0,75
3	-	-	0,69	0,76
4	1,76	0,08	0,27	0,8
5	0,7	0,04	0,21	0,49
6	1,7	0,02	0,55	0,44
7	-	-	0,47	0,74
8	-	-	0,57	0,6
9	1,15	0,05	0,49	1,06
10	-	-	0,28	1,12
11	-	-	0,17	0,8
12	0,3	0,05	0,36	0,52

Malgré le manque de cohérence entre les deux différentes méthodes, les jeux de paramètres des échantillons 5 et 12 semblent montrer un état d'optimisation très satisfaisant (plus de 99% de densité obtenue, pour des inclusions résiduelles en quantité très faible). De manière attendue, l'augmentation de la densité d'énergie permet la réduction du taux de porosités et la fusion de la quasi-totalité du niobium introduit.

Pour la suite de cette étude, les paramètres de fusion n°5 seront retenus pour l'élaboration de l'ensemble des échantillons. Cette discrimination par rapport aux paramètres n°12 s'explique par l'observation au microscope électronique à balayage d'une phase cristalline SnNb à même les inclusions (cf. figure II-26). Après analyse EDS, cette phase semble constituée de 70% d'étain et de 30% de niobium en masse, et mesure quelques microns de long. Pareilles entités cristallines dans pareilles conditions de fabrication ne trouvent pas d'antécédent dans la littérature. Dans le but de ne pas introduire un paramètre supplémentaire dans notre étude (le rôle et l'apparition de ces formations cristallines ne trouvant pas d'explication à ce jour), le jeu de paramètres n°12 a donc été écarté. L'ensemble des échantillons du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn présenté dans ce manuscrit sera donc élaboré à partir du jeu de paramètre n°5.

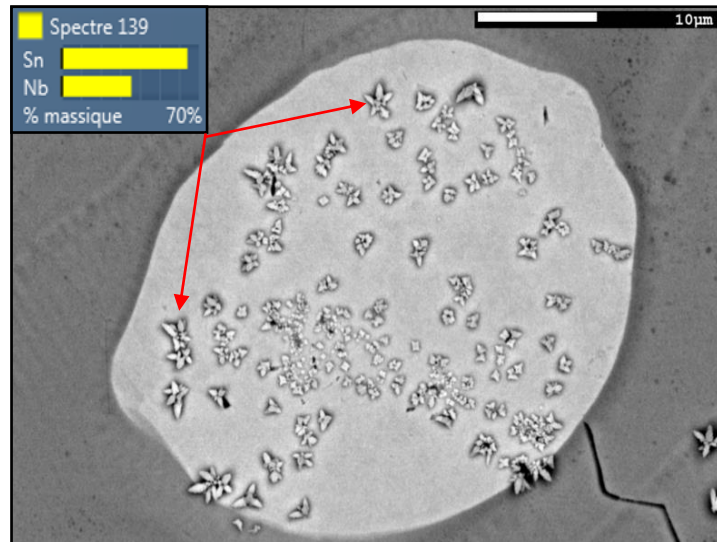


Fig. II-26 : Formation d'un composé de type SnNb sur les inclusions de Nb d'un échantillon de TiZrNbSn élaboré in-situ.

IV.3.3. Caractérisation semi-quantitative de l'homogénéité chimique des échantillons

Dans cette section sera traitée la caractérisation de l'homogénéité chimique des échantillons produits par la méthode in-situ. Cette donnée est critique dans l'élaboration de nuances de titane β -métastables, dans lesquelles la composition chimique a un impact direct sur la transformation martensitique sous contrainte [26–28], caractéristique de cette classe d'alliage.

Afin de caractériser cette homogénéité, une étude semi-quantitative de la composition chimique sera menée par le biais de la microscopie électronique à balayage, et plus particulièrement par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (plus communément appelée EDS ou EDX).

Les échantillons étudiés en EDS seront préalablement préparés selon le même protocole que pour l'analyse d'image. L'outillage du MEB (diaphragme, notamment) limite la taille des clichés de spectroscopie à environ $0,1 \text{ mm}^2$. Les analyses en compositions seront effectuées par le biais de cartographies sur une surface de $0,07$ à $0,09 \text{ mm}^2$. Une acquisition type a été illustrée en figure II-27. Au total, une dizaine de cartographies seront réalisées sur toute la surface de chaque échantillon pour chaque alliage, afin d'obtenir une moyenne de la composition chimique de ces alliages.

Le tableau II-5 regroupe les résultats obtenus pour ces mesures d'homogénéité sur les trois différentes compositions qui seront présentées dans ce manuscrit. Dans chaque cas, la teneur moyenne de chaque élément, avec son écart-type par rapport à la série de données est exposée.

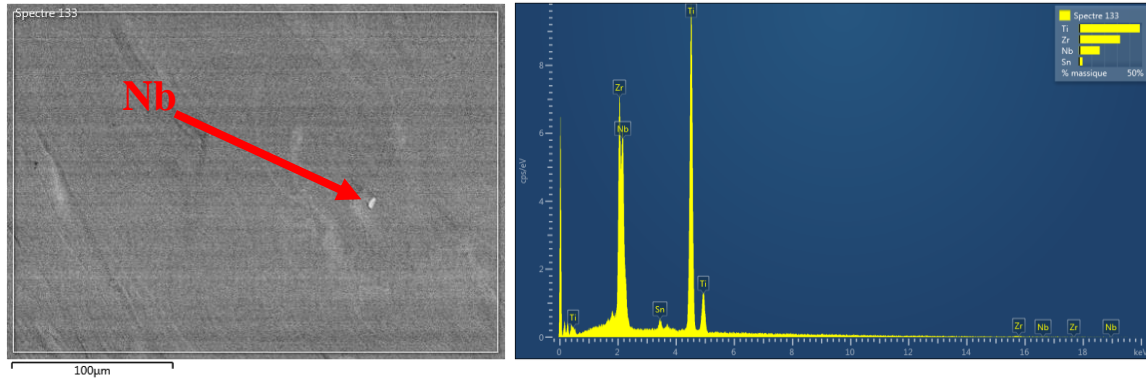


Fig. II-27 : Acquisition EDS type pour un échantillon de Ti-22Zr-11Nb-2Sn.

Tableau II-5

Analyse semi-quantitative des compositions chimiques étudiées dans ce manuscrit

Composition Chimique cible (at%)	Ti (at%)	Zr (at%)	Nb (at%)	Sn (at%)
65Ti-22Zr-11Nb-2Sn	63,9 ± 3,4	23,1 ± 1,4	11,3 ± 0,5	1,8 ± 0,1
67Ti-22Zr-9Nb-2Sn	66,7 ± 1,7	22,5 ± 1,2	9,5 ± 0,7	1,3 ± 0,1
69Ti-22Zr-7Nb-2Sn	72,9 ± 0,9	20,2 ± 0,6	5,8 ± 0,7	1,1 ± 0,1

Compte tenu du volume d'échantillon étudié, les résultats font état de teneurs assez proches des quantités introduites à la base dans le mélangeur. Les mesures correspondantes à l'analyse de l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn font état d'écarts pour les teneurs en zirconium et niobium, au profit du titane. Il est possible qu'une erreur de dosage au moment de la pesée ait modifiée les teneurs en éléments zirconium et niobium dans les pièces produites à partir du mélange de poudres élémentaires. Toutefois, et concernant les deux autres compositions, celles-ci semblent relativement proche de la composition cible.

Le procédé de fabrication semble donc être en mesure d'élaborer des alliages quaternaires sans dévier outre mesure des quantités initiales. Même lorsque les résultats s'écartent un peu de la composition cible (comme dans le cas du Ti-22Zr-7Nb-2Sn), il est toutefois rassurant de constater que la dispersion de ces résultats demeure faible pour l'ensemble des éléments.

Même si l'analyse EDS ne permet de mesurer la composition chimique de nos échantillons que de manière semi-quantitative, les résultats exposés dans le tableau II-5 permettent de conclure sur l'homogénéité de nos échantillons élaborés à partir de la méthode « in-situ ».

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les techniques de caractérisation mises en œuvre au cours de cette thèse, autant pour caractériser l'aspect microstructural des échantillons étudiés, que l'aspect mécanique.

De même, une description de la dernière phase de recherche de paramètres d'élaboration optimisés a été présentée, dans le but de justifier les paramètres finaux utilisés pour l'élaboration par SLM de l'ensemble des nuances de titane β -métastables de ces travaux de thèse. Les paramètres de sortie utilisés pour discriminer les différents jeux de paramètres entre eux étaient le taux de matière infondue après fabrication et le taux de porosités formé au cours de l'élaboration. Après optimisation, les échantillons présentent ces deux espèces en faibles quantités, constituant ainsi une hypothèse de travail pour l'ensemble des résultats à venir : les échantillons sont, à la base, homogènes aux compositions présentées et denses à plus de 99%.

Dans le but de mener une étude comparative, un autre alliage, le Ti-6Al-4V ELI sera également élaboré par fusion laser sur lit de poudre, mais avec des poudres pré-alliées. Le processus d'élaboration et de caractérisation des propriétés de cette nuance de titane sera détaillé dans le chapitre 3, et constituera une base de référence pour les résultats obtenus sur les alliages de titane β -métastables élaborés par méthode in-situ.

Bibliographie

- [1] D. Wang *et al.*, « Surface quality of the curved overhanging structure manufactured from 316-L stainless steel by SLM », *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, vol. 86, p. 781-792.
- [2] S. Jedic, « Le design des pièces en fabrication additive SLM », *Metalblog*, 2021
- [3] J.-P. Järvinen *et al.*, « Characterization of Effect of Support Structures in Laser Additive Manufacturing of Stainless Steel », *Physics Procedia*, 2014, vol. 56, p. 72-81.
- [4] S. Pillot, « Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques », *Techniques de l'ingénieur* 2016.
- [5] W. E. King *et al.*, « Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing », *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, vol. 214, p. 2915-2925.
- [6] S. Pang *et al.*, « A Quantitative Model of Keyhole Instability Induced Porosity in Laser Welding of Titanium Alloy », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, vol. 45, p. 2808-2818.
- [7] W. Pei *et al.*, « Numerical simulation and parametric analysis of selective laser melting process of AlSi10Mg powder », *Applied Physics A*, 2017, vol. 123.
- [8] Z. Zheng *et al.*, « Microstructure and anisotropic mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V alloy under different scanning strategies », *Materials Science and Engineering A*, 2022, vol. 831, p. 142236.
- [9] L. Mugwagwa *et al.*, « Evaluation of the impact of scanning strategies on residual stresses in selective laser melting », *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019, vol. 102, p. 2441-2450.
- [10] E. Louvis *et al.*, « Selective laser melting of aluminium components », *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, vol. 211, p. 275-284.
- [11] G. Kasperovich *et al.*, « Improvement of fatigue resistance and ductility of TiAl6V4 processed by selective laser melting », *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, vol. 220, p. 202-214.
- [12] S. Saha, « Experimental Investigation of the Dry Electric Discharge Machining (Dry EDM) Process », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2009, vol. 49, p. 297-308.
- [13] T. Baudin, « Analyse EBSD Principe et cartographies d'orientations », *Technique de l'ingénieur*, 2010.
- [14] N. Gey. Habilitation à diriger de la recherche, « La microscopie d'orientation et ses applications à l'étude des microstructures héritées par transformation de phase : État de l'art et Récents Développements. » *Université de Lorraine*, 2021.
- [15] P. Bouvet, « Le contrôle des pièces par tomographie aux rayons X », *Metalblog*, 2021.

-
- [16] M. Fischer. Thèse de doctorat, « Élaboration in situ d'alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive : application aux dispositifs médicaux implantables ». *Science des matériaux. Université de Lorraine*, 2017.
- [17] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Effect of laser process parameters on part quality », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, vol. 77, p. 120-127.
- [18] M. Fischer *et al.*, « In situ elaboration of a binary Ti–26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders », *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 62, p. 852-859.
- [19] C. Mayer-Laigle *et al.*, « Mixing dynamics for easy flowing powders in a lab scale Turbula® mixer », *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, vol. 95, p. 248-261.
- [20] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 660, p. 461-470.
- [21] B. Vrancken *et al.*, « Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting », *Acta Materialia*, 2014, vol. 68, p. 150-158.
- [22] J. Wang *et al.*, « Microstructural homogeneity and mechanical behavior of a selective laser melted Ti-35Nb alloy produced from an elemental powder mixture », *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 61, p. 221-233.
- [23] X. Luo *et al.*, « Achieving ultrahigh-strength in beta-type titanium alloy by controlling the melt pool mode in selective laser melting », *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 823, p. 141731.
- [24] J. Metelkova *et al.*, « On the influence of laser defocusing in Selective Laser Melting of 316L », *Additive Manufacturing*, 2018, vol. 23, p. 161-169.
- [25] M. Guo *et al.*, « Formation of scanning tracks during Selective Laser Melting (SLM) of pure tungsten powder: Morphology, geometric features and forming mechanisms », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, vol. 79, p. 37-46.
- [26] A. Paradkar *et al.*, « Effect of Al and Nb on the trigger stress for stress-induced martensitic transformation during tensile loading in Ti–Al–Nb alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 487, p. 14-19.
- [27] K. Endoh *et al.*, « Effect of Sn and Zr content on superelastic properties of Ti–Mo–Sn–Zr biomedical alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 704, p. 72-76.
- [28] Y. L. Hao *et al.*, « Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti–Nb-based alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 441, p. 112-118.

Chapitre III : Étude de l'alliage Ti-6Al-4V ELI élaboré par procédé L-PBF

I. Introduction	95
II. Élaboration des échantillons en Ti-6Al-4V ELI	96
III. Caractérisation mécanique par essai de traction	99
III.1. Microstructure et coupes métallographiques.....	99
III.2. Diffraction des rayons X	100
III.3. Analyse EBSD.....	101
III.4. Caractérisation mécanique	103
III.4.1. <i>Mesure de dureté</i>	103
III.4.2. <i>Essai de traction</i>	104
IV. Caractérisation du Ti-6Al-4V ELI L-PBF après traitement thermique	106
IV.1. Microstructure et coupes métallographiques – Traitement thermique sous vide	107
IV.2. Microstructure et coupes métallographiques – Traitement thermique sous air.....	108
IV.3. Analyse des phases	109
IV.3.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	109
IV.3.2. <i>Analyses EBSD</i>	111
IV.4. Caractérisation mécanique.....	116
IV.4.1. <i>Mesure de dureté</i>	116
IV.4.2. <i>Test de traction</i>	117
V. Conclusion	119
Bibliographie	121

I. Introduction

Le Ti-6Al-4V ELI est l'alliage de titane le plus couramment utilisé dans l'industrie biomédicale. L'arrivée des techniques de fabrication additives n'a pas bousculé ce paradigme, l'alliage se trouvant sous forme de poudre atomisée de manière abondante du fait de son utilisation dans d'autres industries. De fait, SLS France a fait le choix de s'orienter vers le Ti-6Al-4V ELI pour fabriquer une partie de ses dispositifs médicaux. Seulement, pour toutes les raisons citées dans le chapitre 1, cette société souhaite également développer de nouvelles solutions biocompatibles et durables à partir de la technologie de fusion laser sur lit de poudre et d'une nouvelle famille d'alliage de titane β -métastable. Avant de se lancer dans l'élaboration et la caractérisation de cette nouvelle famille d'alliage, il est nécessaire de définir et de caractériser la référence de l'entreprise en matière de titane, à savoir le Ti-6Al-4V ELI fabriqué par procédé L-PBF propre à la société SLS France. Les études de ce type étant très nombreuses dans la littérature, ce chapitre a surtout pour vocation de vérifier la cohérence des propriétés et performances du Ti-6Al-4V ELI avec les résultats de la littérature.

Dans un premier temps, ce chapitre s'attardera sur les propriétés que présente le matériau après fusion. Les conditions pour le moins singulières de fabrication favorisent l'apparition de phases hors équilibre et structures de trempe, qui seront caractérisées afin d'établir les relations entre les microstructures et les performances mécaniques.

Dans un second temps, une étude analogue sera menée sur les mêmes matériaux après traitement thermique sous différentes atmosphères. Ce traitement aura pour but de modifier les propriétés mécaniques et microstructurales, qui seront étudiées afin de mettre en évidence les différences avec le matériau brut d'élaboration.

Les deux atmosphères de traitements thermiques à l'étude seront l'air et le vide. Le but de cette manœuvre est de tester l'impact de la composition de l'atmosphère de traitement sur les performances mécaniques des matériaux traités, afin d'orienter la stratégie de développement des dispositifs titane d'SLS France.

Les propriétés mécaniques seront mesurées par le biais de tests statiques de traction jusqu'à la rupture, couplés à de l'analyse par diffraction des rayons X, par diffraction d'électrons rétrodiffusés, et en microscopie optique pour apporter des informations supplémentaires sur la morphologie et la composition des phases en présence, ainsi que la morphologie granulaire.

L'ensemble de ces résultats constituera une référence comparative pour le travail de développement et de caractérisation des nouveaux alliages de Ti β -métastables qui seront présentés dans les chapitres suivants. L'intérêt de cette démarche est de pouvoir conclure sur le potentiel de ces nouveaux alliages comme candidat pour des applications biomédicales comme le dentaire ou l'orthopédie, domaines où le Ti-6Al-4V ELI demeure une référence.

II. Élaboration des échantillons en Ti-6Al-4V ELI

Le matériau de référence de ce manuscrit a été déterminé comme étant le Ti-6Al-4V ELI produit par fusion laser sur lit de poudre selon le procédé de fabrication d'SLS France. Ce matériau sera mis en œuvre sous forme de poudre, obtenue par atomisation et fournie par AP&C. Un cliché commercial de microscopie électronique à balayage de cette poudre est présenté en figure III-1, ainsi que ses spécifications physico-chimiques en tableau III-1. Les D10, D50 et D90 correspondent aux diamètres de particules pour lesquels 10, 50 et 90% des poudres du lot considéré possèdent un diamètre inférieur ou égal aux valeurs de D10, D50 et D90. La composition chimique de la poudre est conforme à la norme ASTM F2924, correspondant aux spécifications standards pour la mise en œuvre du Ti-6Al-4V ELI par fabrication additive, et plus particulièrement par fusion laser sur lit de poudre.

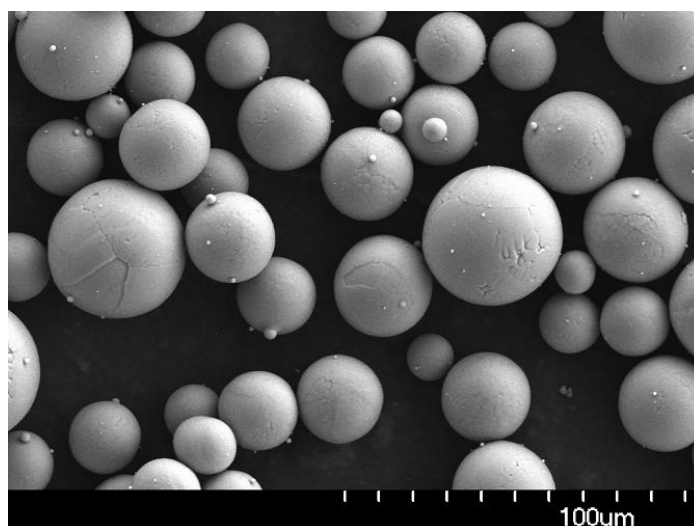


Fig. III-1 : Cliché de microscopie électronique à balayage de poudre de Ti-6Al-4V ELI d'AP&C.

Tableau III-1

Caractéristiques physico-chimiques de la poudre de Ti-6Al-4V ELI d'AP&C

Distribution granulométrique (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
15-45	20	34	44

Composition chimique	Ti	Al	V	O	N	C	H
Quantités (%wt)	Balance	5,5-6,75	3,5-4,5	<0,2	<0,05	0,08	<0,015

Afin de mettre en forme le Ti-6Al-4V ELI, le procédé de fusion laser sur lit de poudre sera utilisé, avec les paramètres de balayage laser donnés en tableau III-2. La densité des pièces produites a été mesurée par méthode d'Archimède, dont un schéma de principe est présenté en figure III-2. Cette méthode consiste à peser un matériau, dans l'air et dans un fluide. Dans le fluide, l'échantillon considéré subit la poussée d'Archimède, égale à la masse du volume du liquide déplacé.

Tableau III-2
Paramètres de fabrication SLM du Ti-6Al-4V ELI.

P (W)	v (mm.s ⁻¹)	h (mm)	e (µm)	E_d (J/mm ³)
175	1000	0,1	20	87,5

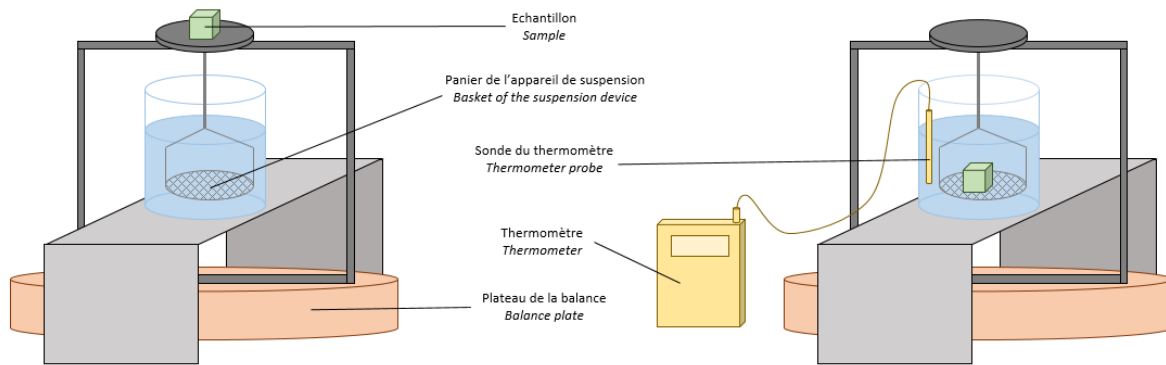


Fig. III-2 : Schéma de principe de la mesure de la densité par méthode d'Archimède.

L'équation III-1 permet de remonter à la masse volumique de l'échantillon considéré. Pour estimer la densité relative de nos échantillons, il faudra ensuite utiliser la relation III-2, soit le rapport de notre masse volumique expérimentale avec une masse volumique de référence. La masse volumique de l'alliage considéré sera prise égale à 4,42 g/cm³. Au total, 10 échantillons seront pesés selon le principe d'Archimède pour ensuite mesurer leur densité relative.

$$\rho_{\text{échantillon}} = \left(\frac{m_{\text{air}}}{(m_{\text{air}} - m_{\text{eau}})} * \rho_{\text{eau}} \right) \quad (\text{III-1})$$

$$D_{\text{relative}} = \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad (\text{III-2})$$

Le tableau III-3 concentre toutes les grandeurs liées à la mesure de la densité relative des échantillons en Ti-6Al-4V ELI par la méthode d'Archimède. Dans le cas des masses dans les différents fluides (air et eau), une moyenne des masses mesurées est présentée. La densité relative des échantillons représente par conséquent la densité moyenne de la série d'échantillons. La masse volumique de l'eau étant fonction de la température, la valeur théorique de celle-ci à 20°C est utilisée pour les calculs, et pour réaliser les différentes mesures.

Tableau III-3

Mesure de la densité relative par méthode d'Archimède

$M_{\text{air}} \text{ (g)}$	$M_{\text{eau}} \text{ (g)}$	$\rho_{\text{échantillon}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{théorique}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$D_{\text{relative}} \text{ (\%)}$
$0,906 \pm 0,131$	$0,7 \pm 0,1$	$4,406 \pm 0,012$	4,42	$99,7 \pm 0,2$

La méthode d'Archimède permet d'obtenir une appréciation de la densité relative des pièces après production, qui s'avère être satisfaisante (supérieure à 99,6%) et ne nécessite par conséquent pas de campagne d'optimisation paramétrique pour en optimiser les défauts.

La caractérisation de cet état de référence se fera par le biais de deux types de pièces : des cubes de $10*10*10 \text{ mm}^3$, et des éprouvettes de traction produites sur la tranche (sens de stratification XZ). La figure III-3 illustre un plateau de fabrication type de ce genre d'éléments. Les spécifications géométriques des éléments de caractérisation mécanique suivent le plan exposé en chapitre 2 dans la section I.2.2.

Les post-traitements du matériau de référence, ainsi que la caractérisation des propriétés mécaniques et microstructurales de cet alliage seront plus amplement décrits et discutés plus loin dans ce chapitre.



Fig. III-3 : Plateau d'éléments de caractérisation mécanique et microstructurale en Ti-6Al-4V ELI après traitement thermique.

III. Caractérisation du brut de fabrication du Ti-6Al-4V ELI par procédé L-PBF d'SLS France

L'analyse des microstructures SLM du Ti-6Al-4V ELI a fait l'objet de nombreuses études détaillées dans la littérature (voir chapitre I). Au cours de cette partie, nous caractériserons les pièces en Ti-6Al-4V ELI obtenues après fusion par le procédé L-PBF d'SLS France dans le but de vérifier la concordance de leurs propriétés (microstructurales et mécaniques) avec l'ensemble des résultats déjà fortement documentés.

III.1. Microstructures et coupes métallographiques

La figure III-4 expose des coupes métallographiques réalisées dans le plan XZ et le plan XY, ainsi qu'un cliché en microscopie électronique à balayage, obtenus après polissage mécanique et attaque chimique.

Comme le montre la figure III-4a, la microstructure semble être composée de grains colonnaires dont la largeur varie de 100 à 250 μm . Ce mode de croissance épitaxial est typique des procédés de fabrication L-PBF [1–2]. En plus de cet aspect colonnaire, les grains présentent également une sous-structure aciculaire à l'intérieur de chaque colonne, visible à fort grossissement en microscopie optique ou électronique (voir figure III-4d). Ces aiguilles sont particulièrement fines, allant de 0,6 à 1 μm d'épaisseur. Cet arrangement microstructural est lié aux conditions de refroidissements très rapide ($\sim 10^5$ K/s [3–6]) du procédé L-PBF, favorisant l'apparition de phase hors-équilibre. Lorsque les vitesses de solidification dépassent les 400 K/s [7], la phase β à haute température se transforme intégralement en phase martensitique α' par le biais d'un mécanisme displacif, ce qui implique donc que les compositions chimiques de la phase β et de la phase α' soient identiques. Il est également à noter que le système cristallographique de cette phase est le même que la phase α stable du titane, c'est-à-dire hexagonal.

La figure III-4b expose une coupe réalisée sur le plan XY, soit une « vue du dessus » des échantillons (Z correspondant à la direction de fabrication). Cette coupe présente des sillons très clairement délimités. Ces constructions correspondent aux différentes trajectoires suivies par le laser lors du balayage de la couche de poudre. La largeur de ces sillons varie de 80 à 95 μm environ, et semble cohérente avec le diamètre de spot laser utilisé pour la fabrication de ces échantillons ($d_{\text{laser}} = 80 \mu\text{m}$). Il est également possible d'observer plusieurs orientations de la structure aciculaire martensitique α' dans ce plan de coupe et à l'intérieur de chaque sillon, signe que les aiguilles semblent croître à l'intérieur des grains préliminaires β sans orientation préférentielle.

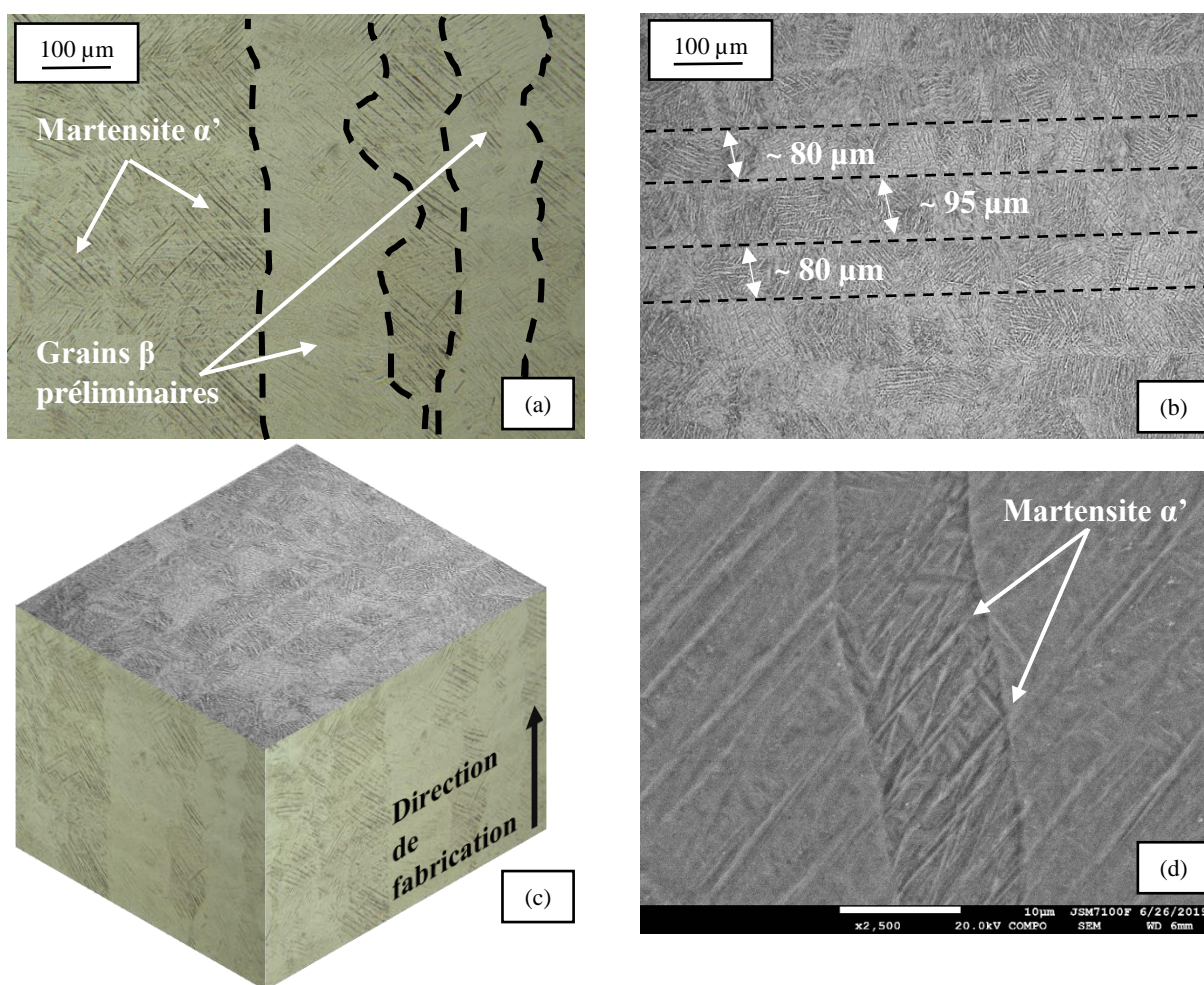


Fig. III-4 : Coupes métallographiques d'un échantillon de TA6V ELI dans le plan XZ (a) et XY (b), ainsi qu'une reconstitution 3D du volume analysé (c) et un cliché de microscopie électronique à balayage de la microstructure (d).

III.2. Diffraction des rayons X

La figure III-5 présente les résultats obtenus après analyse par diffraction des rayons X des échantillons de Ti-6Al-4V ELI obtenus par procédé L-PBF.

Le diffractogramme présente des pics caractéristiques de la phase hexagonale α' du titane, avec comme paramètre de maille : $a_{\alpha'} = 0,292 \text{ nm}$; $c_{\alpha'} = 0,467 \text{ nm}$. Ces paramètres de maille sont cohérents avec les paramètres du titane pur : $a_{\alpha} = 0,295 \text{ nm}$; $c_{\alpha} = 0,468 \text{ nm}$ [8]. Malgré l'apport d'éléments d'addition (V et Al), cette faible variation est attendue. En effet, l'aluminium et le vanadium formant tous deux une solution solide substitutionnelle avec le titane, l'apport de ces éléments en relativement faible quantité ne suppose pas une variation

significative des paramètres de maille de la structure hexagonale obtenue, qui sont donc proches de ceux du titane pur.

L'analyse en DRX nous renseigne ainsi que la microstructure du matériau est à 100% constituée de martensite α' .

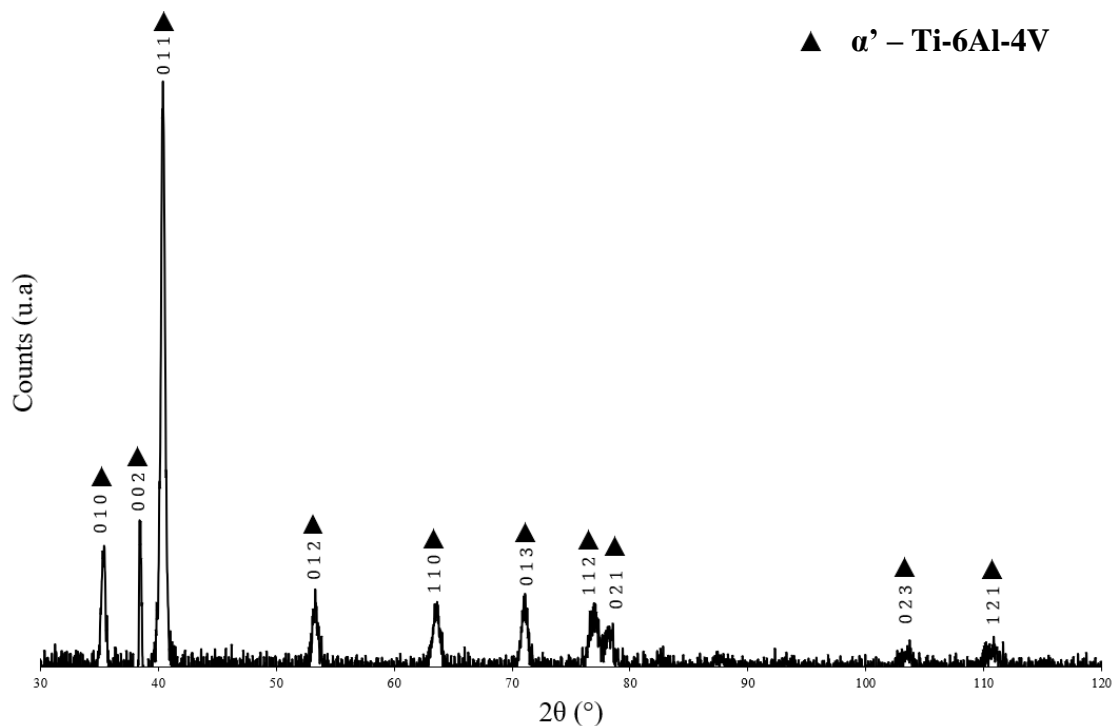


Fig. III-5 : Diffractogramme X obtenu sur l'état brut de fabrication du Ti-6Al-4V ELI par procédé L-PBF.

III.3. Analyse EBSD

La figure III-6 montre une cartographie IPF-EBSD réalisée sur un échantillon brut de fabrication dans le plan XY. La direction de fabrication est ici parallèle à l'axe vertical du cliché. Les trois directions précisées pour les figures de pôles inverses sont la direction de fabrication (BD), la direction transverse à la direction de fabrication selon la largeur du cliché (TD), et une direction orthogonale aux deux autres directions déjà définies, normale au cliché (ND). Il est possible d'observer les ex-grains préliminaires β , dont la martensite α' est issue. En effet, les structures aciculaires indexées possèdent des angles d'Euler similaires au sein de chaque colonne, délimitant ainsi les grains originaux de la phase mère. Les deux phases étant liées par la relation d'orientation de Burgers, rappelée en équation III-3, l'orientation de la phase α' est donc directement liée à l'orientation de la phase β mère. Retrouver de manière préférentielles des variantes au sein de chaque grain colonnaire n'a donc rien d'étonnant.

$$\begin{aligned} (0001)_{\alpha'} // (011)_{\beta} \\ [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha'} // [1\bar{1}1]_{\beta} \end{aligned} \quad \text{(III-3)}$$

Comme le montre également la figure III-6, l'ensemble de la microstructure trouve une correspondance d'indexation pour la structure α' du titane. Cette phase semble présenter des orientations préférentielles, comme en témoigne la figure III-6b.

D'ordinaire, les matériaux élaborés par fabrication additive et possédant des structures cubiques centrées présentent des textures $\langle 100 \rangle_{\beta}$ dans la direction de fabrication [9–10]. Pour des matériaux comme le Ti-6Al-4V, on peut procéder à une reconstruction de la microstructure cubique initiale à partir de la microstructure α ou α' pour en extraire une partie des composantes de la texture étudiée [11–13].

Dans notre cas, la figure de pôle inverse de la figure III-6b associée à la direction de fabrication BD fait état de densités de pôles $\{\bar{1}\bar{2}\bar{1}0\}_{\alpha'}$ élevées. Si l'on se réfère à la relation d'orientation de Burgers, les pôles $\{100\}_{\beta}$ de la phase β correspondent aux pôles $\{11\bar{2}0\}_{\alpha'}$ de la phase α' . Retrouver une densité importante de pôles correspondant à $\{\bar{1}\bar{2}\bar{1}0\}_{\alpha'}$ est donc cohérent avec la texture initiale théorique de la phase β liée au mode de croissance épitaxial le long de la direction de fabrication.

On peut également observer sur la figure de pôle inverse de la figure III-6b un autre maximum de densité de pôles qui s'explique par la correspondance des trois différents pôles $\{100\}_{\beta}$ de la phase β avec les pôles de la phase α' suivant la relation d'orientation de Burgers. En effet, pour chaque variante de phase α' considérée, les trois pôles $\{100\}_{\beta}$ vont correspondre à un pôle $\{11\bar{2}0\}_{\alpha'}$ et deux pôles proches de $\{01\bar{1}2\}_{\alpha'}$. Pour chaque variante de phase α' observée, il y aura donc deux composantes de texture à attendre, comme observé sur la figure III-6b le long de BD. La direction transverse TD fait état d'une densité de pôle $(0001)_{\alpha'}$ très importante. Toujours en se référant à la relation d'orientation présentée en équation III-3, ce pôle correspond à un des six différents pôles $\{110\}_{\beta}$. Si l'on se réfère à la littérature concernant la texture des systèmes cubiques centrés élaborés par méthode additive, il semblerait que la direction équivalente à TD présente une orientation préférentielle $\{110\}_{\beta}$ après élaboration [10]. De plus, cette orientation préférentielle se retrouve dans la deuxième direction orthogonale à la direction de fabrication, ND. Il est à noter que ces résultats sont obtenus pour des pièces de géométries cubiques, avec des stratégies de balayage croisées à 67° . Dans notre cas, les échantillons étudiés sont des éprouvettes de traction élaborés sur la tranche suivant une stratégie de balayage similaire. Seulement, la distance balayée dans le sens de la longueur (et donc de TD) est bien plus conséquente que la distance balayée dans l'épaisseur (et donc de ND). Ces disparités de balayages entraînent une croissance des pôles $(0001)_{\alpha'}$ bien plus importante dans la direction TD que dans la direction ND.

En définitive, le résultat de l'analyse EBSD vient appuyer les conclusions de l'analyse de diffraction des rayons X, à savoir que les matériaux brut de fabrication semblent posséder une microstructure constituée en totalité de la phase martensitique α' du titane.

Le Ti-6Al-4V ELI étant renseigné dans la catégorie des alliages $\alpha+\beta$, celui-ci est théoriquement capable de retenir à température ambiante une petite quantité de phase β (de l'ordre de quelques pourcents). Cette absence de phase β est cohérente avec la microstructure 100% martensitique du matériau étudié, les vitesses de refroidissements élevées ne permettant pas d'obtenir le mélange de phase $\alpha+\beta$ théorique en condition stable.

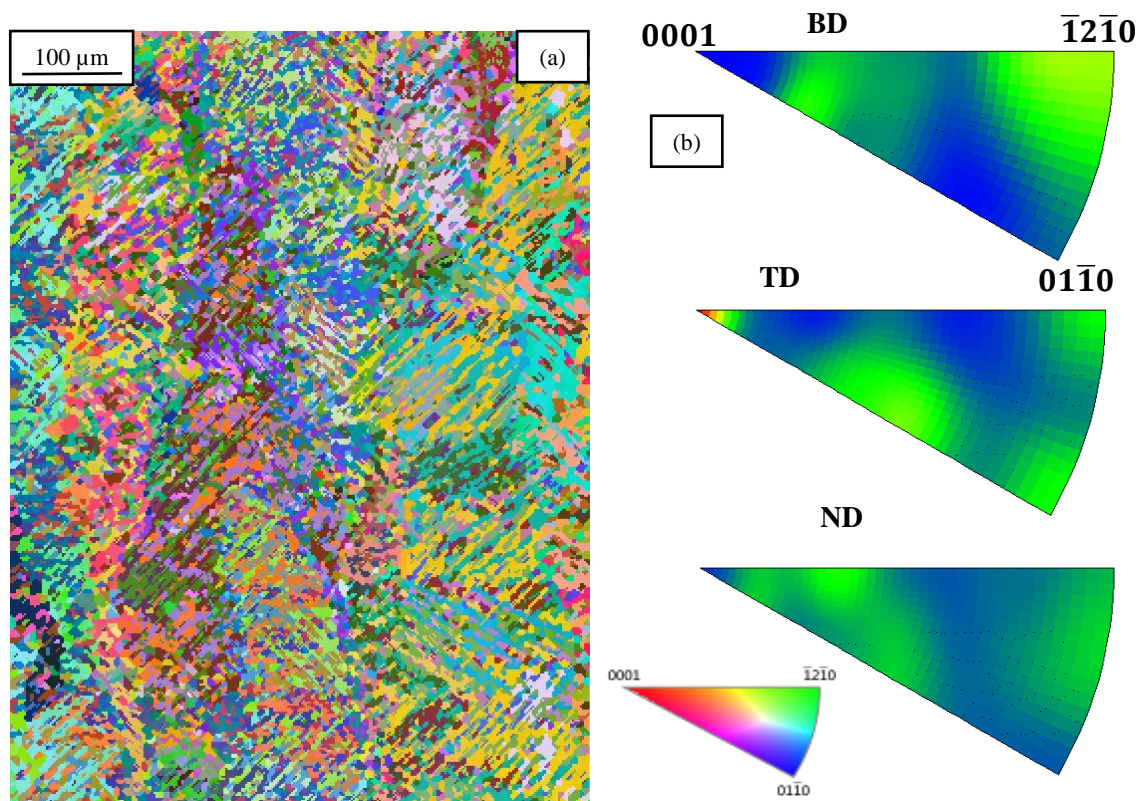


Fig. III-6 : Cartographie IPF-EBSD de la microstructure d'un échantillon de Ti-6Al-4V ELI brut de fabrication (a), et figures de pôles inverses associées (b).

III.4. Caractérisation mécanique

III.4.1. Mesure de dureté

Les résultats de la série de mesures sont présentés en tableau III-4 par le biais de la moyenne de la série de mesures, ainsi que son écart-type. La figure III-7b présente une partie de la série de mesures de dureté.

Pour les structures de type martensitique α' , il est intéressant de noter que la dureté est directement liée aux caractéristiques géométriques des aiguilles de phase α' qui composent la

microstructure, comme la largeur des aiguilles et l'espacement inter-aiguilles [14]. Une diminution de ces paramètres entraîne donc une augmentation de la dureté. Le refroidissement très rapide caractéristique du procédé L-PBF entraînant l'apparition d'aiguilles très fines, les structures α' produites par ce procédé sont donc attendues avec des duretés plus élevées que par des procédés d'élaboration classiques [15]. Ce résultat se retrouve dans les valeurs présentées en tableau III-4, qui seront comparées à des valeurs obtenues après traitement thermique dans la section IV de ce chapitre.

Tableau III-4

Résultats des mesures de dureté (n=18).

	Dureté (HV)
Ti-6Al-4V - Brut de fabrication	$277,9 \pm 17,8$

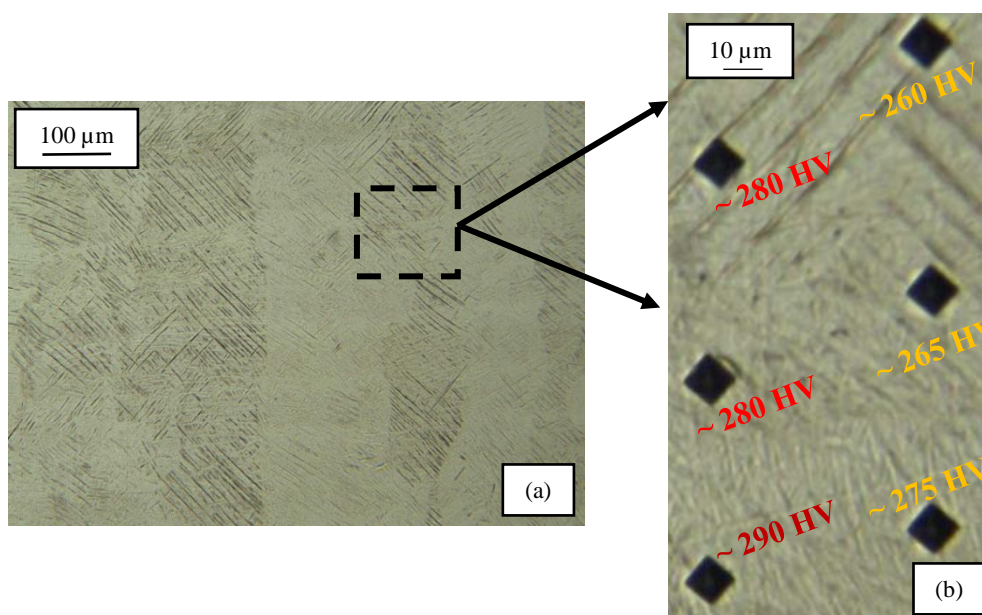


Fig. III-7 : Micrographie optique d'un élément de Ti-6Al-4V après fusion (a), zoom sur empreintes de dureté Vickers pour mesure de la dureté (b).

III.4.2. Essai de traction

Les résultats des essais de traction sur les échantillons fabriqués par le procédé L-PBF d'SLS France ont été regroupés dans le tableau III-5 (série de 9 échantillons dans le cas de notre étude). Ces échantillons ont été fabriqués sur la tranche, avec une direction de sollicitation perpendiculaire à l'axe de fabrication Z. L'étude de l'effet de l'orientation sur les propriétés mécaniques en traction n'a pas été menée, bien que celle-ci soit très largement documentée dans la littérature [13–16]. En effet, l'étude des propriétés mécaniques des nouvelles nuances de

titane n'ayant été réalisée que pour cette orientation spécifique (échantillon fabriqués sur la tranche), les échantillons de références seront élaborés et étudiés dans des conditions identiques dans un soucis de comparaison.

Chaque grandeur est présentée sous la forme de la valeur moyenne de la série avec son écart-type. Une courbe type est également présentée en figure III-8.

Le module d'Young obtenu est de l'ordre de 110 GPa, ce qui est attendu pour un alliage de ce type. Cependant, la limite d'élasticité et la résistance à la traction sont bien au-dessus des standards pour ce genre d'alliage [20]. Ces hautes performances en résistance ont un impact significatif sur la ductilité, qui peine à avoisiner 4% en moyenne. Ce comportement mécanique est le résultat de l'agencement microstructural du matériau fabriqué. La déformation plastique de ce genre de structure est dictée par la taille des lamelles de phase α' (groupements de lamelles partageants la même orientation cristallographique) [16]. Celles-ci étant très fines, le début de la plasticité est donc retardé, en témoigne les limites d'élasticité plus élevées que la normale.

En revanche, du fait de la seule présence de phase α' , cette déformation plastique est limitée aux système de glissement basaux et prismatiques du système hexagonal [21], respectivement $\{0002\}_{\alpha'}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\alpha'}$ et $\{10\bar{1}0\}_{\alpha'}\langle 11\bar{2}0\rangle_{\alpha'}$.

La combinaison des propriétés de résistance et de ductilité de l'état brut de fabrication constitue en définitive un compromis assez faible pour ce type d'alliage, et ne peut constituer une référence en l'état.

Tableau III-5

Grandeurs mécaniques obtenues après traction monotone pour le Ti-6Al-4V ELI.

	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-6Al-4V Brut de fabrication	111 ± 5	1168 ± 28	972 ± 22	3,8 ± 0,5

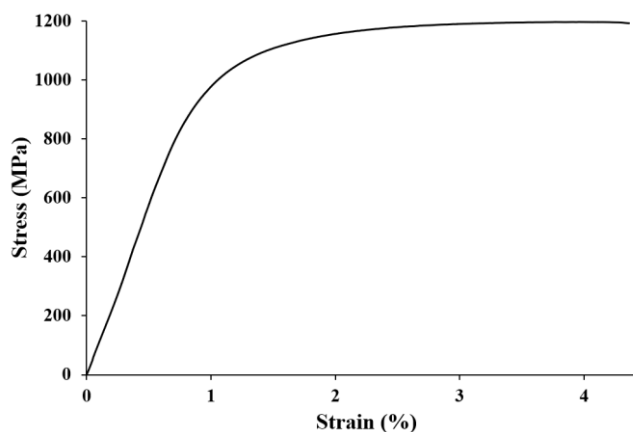


Fig. III-8 : Courbe de traction conventionnelle pour le Ti-6Al-4V ELI L-PBF brut de fabrication.

IV. Caractérisation du Ti-6Al-4V ELI L-PBF après traitement thermique

Les traitements thermomécaniques constituent la piste la plus intéressante pour modifier les microstructures des alliages métalliques, et donc leurs propriétés mécaniques macroscopiques. Comme montré dans le chapitre 1, les microstructures des alliages $\alpha+\beta$ sont très variées et dépendent grandement de l'historique thermomécanique des matériaux étudiés. Cette grande variété de microstructures permet d'obtenir des propriétés tout aussi variées et adaptées à de nombreuses utilisations.

Dans notre cas, la stratégie d'optimisation des propriétés du Ti-6Al-4V ELI repose sur la décomposition de la phase α' en phase $\alpha+\beta$. De fait, un traitement thermique dans le domaine $\alpha+\beta$, à 850°C pendant 2h, suivi d'un refroidissement au four sera appliqué (voir figure III-9c). Ce type de traitement thermique est réalisé à SLS France sur les dispositifs médicaux titane élaborés par procédé L-PBF, en sortie de fabrication.

SLS France utilisant un four sans atmosphère inerte (voir figure III-9b), deux traitements thermiques seront à l'étude : Dans un premier temps, un traitement de 850°C pendant 2 heures sous air dans le four SLS, et le même traitement thermique sous vide dans un four de l'INSA (voir figure III-9a). Le but de cette manœuvre est d'arriver à quantifier l'impact de l'environnement (air ou vide) sur les propriétés mécaniques macroscopiques, afin de fournir des données quantitatives pouvant potentiellement influencer les décisions stratégiques de développement des dispositifs en titane au sein de la société SLS France.

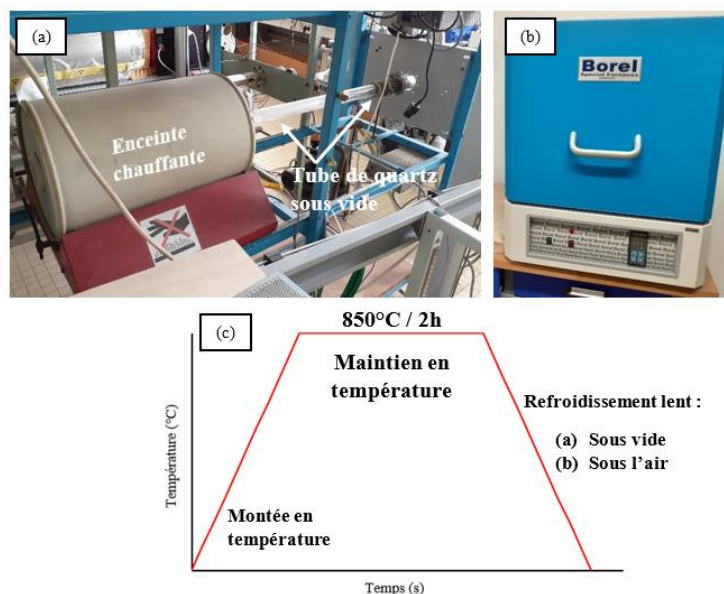


Fig. III-9 : Les différents dispositifs utilisés pour réaliser les traitements thermiques : four de traitement horizontal sous vide (a), four de traitement sous air d'SLS France (b), schéma du traitement thermique (c).

IV.1. Microstructure et coupes métallographiques – Traitement thermique sous vide

Comme le montre la figure III-10, les microstructures obtenues après traitement thermique suivi de refroidissement sous vide présentent quelques différences avec la microstructure des échantillons brut de fabrication.

Bien que les grains préliminaires β (ex-grains β) soient toujours visibles sur la figure III-10a (la température de transus T_β étant d'environ 1000°C), la sous-structure composant ces grains semble différente du réseau d'aiguilles α' précédemment observé. Si cette sous-structure apparaît toujours comme étant lamellaire sur la figure III-10a, on peut toutefois remarquer un changement morphologique lorsque l'on observe à plus fort grossissement. En effet, comme le montre la figure III-10c, cette structure qui compose désormais les ex-grains β semble plus épaisse que celle observée initialement, à raison de lamelles de 1,5 à 3 μm d'épaisseur. Ce nouvel agencement est le résultat de la décomposition de la phase α' vers un mélange de phase $\alpha+\beta$. De manière théorique, la phase β se présente sous forme d'îlots en bout de lamelles α , résultant du partitionnement du vanadium qui s'est opéré lors du traitement thermique. Du fait de ses dimensions, et du peu de fraction de phase β présente à température ambiante, la microscopie optique ne permet pas d'apprécier cette phase sur nos clichés.

Comme le montre la figure III-10b, il est à noter que le changement microstructural semble plus marqué dans le plan XY, où les sillons lasers sont plus difficilement décelables que dans le cas du brut de fabrication (cf. Figure III-4b). Toutefois, l'apparition de la structure lamellaire semble aussi s'être opérée dans ce plan de l'échantillon.

Ce changement de microstructure corrobore l'historique thermomécanique des matériaux étudiés, une microstructure lamellaire étant attendue dans le cas d'un traitement thermique dans le domaine $\alpha+\beta$, suivi d'un refroidissement lent. La microstructure obtenue après traitement thermique semble donc correspondre au type de microstructure observé après pareil traitement thermique sur des matériaux identiques élaborés par procédés conventionnels [22]. De plus, ce type de microstructure a également été rapportée pour pareils matériaux élaborés par méthodes additives après traitement thermique [20–21]. En effet, la température de traitement étant inférieure au transus T_β , un traitement thermique pour une température comprise entre 800 et 900°C mène à une microstructure composée de grains colonnaires à sous-structure $\alpha+\beta$, avec croissance des lamelles de phase α [25].

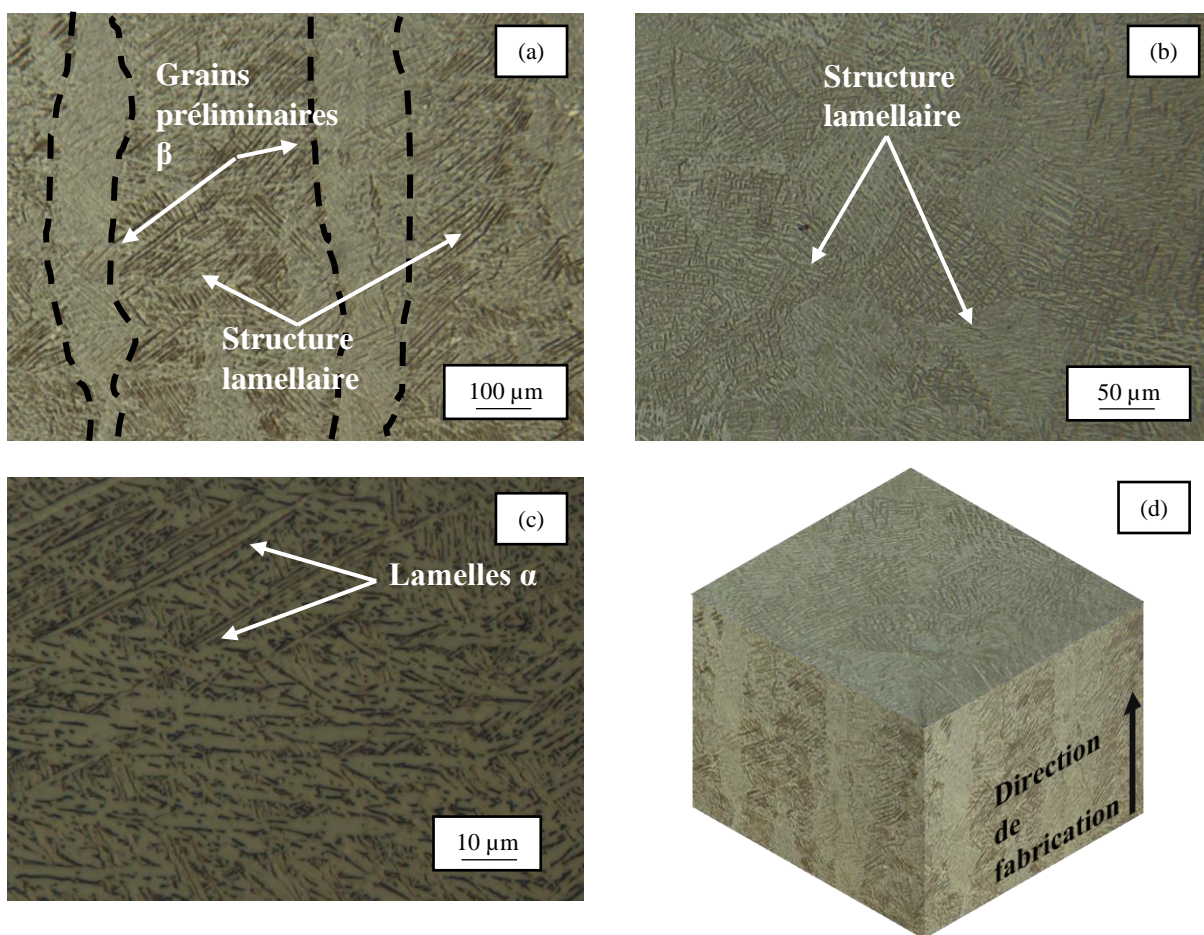


Fig. III-10 : Coupes métallographiques d'un échantillon de TA6V ELI traité thermiquement sous vide dans le plan XZ (a) et XY (b), une image de la microstructure à fort grossissement (c) ainsi qu'une reconstitution 3D du volume analysé (d).

IV.2. Microstructure et coupes métallographiques – Traitement thermique sous air

La figure III-11 présente les coupes micrographiques obtenues après traitement thermique suivi d'un refroidissement sous air des matériaux étudiés.

Il est possible d'observer des résultats analogues aux résultats déjà présentés dans la figure III-10, autant dans la structure que la morphologie des différents grains. On peut donc en déduire que l'atmosphère de traitement thermique n'a pas ou très peu d'impact sur la microstructure finale du Ti-6Al-4V ELI fabriqué par procédé L-PBF puis traité thermiquement.

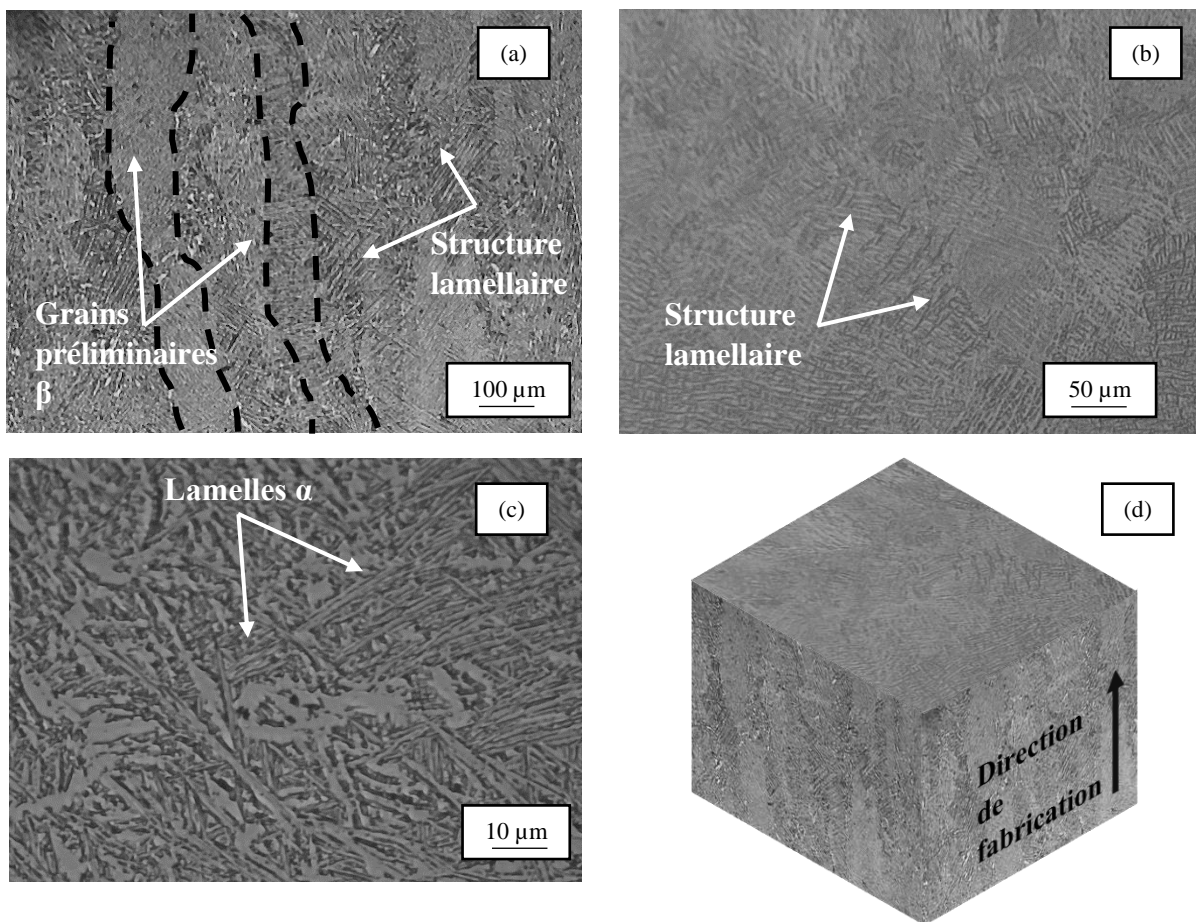


Fig. III-11 : Coupes métallographiques d'un échantillon de TA6V ELI traité thermiquement sous air dans le plan XZ (a) et XY (b), une image de la microstructure à fort grossissement (c) ainsi qu'une reconstitution 3D du volume analysé (d).

IV.3. Analyse des phases

IV.3.1. Diffraction des rayons X

La figure III-12 montre une superposition des analyses DRX effectuées sur les trois différents états métallurgiques, brut de fabrication (cf. Fig.III-12a), traité sous vide (cf. Fig.III-12b) et traité sous air (cf. Fig.III-12c). Cette superposition permet de mettre en évidence l'impact du traitement thermique, avec l'apparition de nouveaux pics correspondant à la présence de la phase β à température ambiante.

Dans le cas des échantillons étudiés après traitement thermique, la plupart des pics correspondent au système hexagonal de la phase α du titane, dont les paramètres de maille sont : $a_\alpha = 0,293 \text{ nm}$; $c_\alpha = 0,467 \text{ nm}$. La cristallographie des phases α et α' étant identique, ce résultat est cohérent avec les paramètres de mailles trouvés dans la partie III.2. Il faut toutefois

noter que les pics de l'état brut de fabrication semblent plus larges que leurs homologues de l'état revenu. Il est possible d'expliquer cette différence d'une part du fait du changement de microstructure, les lamelles de phase α étant plus larges que leurs homologues dans le brut de fabrication. D'autre part, le traitement thermique a également comme effet de relaxer les contraintes internes liées à la fabrication. Le mix de ces deux mécanismes a donc pour effet d'affiner les pics de diffraction observés sur les diffractogrammes en figure III-12b et c.

Après indexation des pics de la phase α , il reste toutefois un pic non identifié, présent sur les deux diffractogrammes des états revenus, et absent du diffractogramme de l'état brut de fabrication (cf. Fig.III-12a). Après identification, il semblerait que ce pic corresponde au système cubique centré de la phase β du titane, avec pour paramètre de maille : $a_\beta = 0,332 \text{ nm}$. Ce paramètre de maille est en accord avec le paramètre de maille du titane β pur [26].

Cette analyse permet de confirmer l'efficacité du traitement thermique sur les matériaux étudiés. En effet, les changements microstructuraux observés dans les parties IV-1 et IV-2 témoignent d'une modification de l'équilibre des phases à température ambiante des matériaux étudiés. Si les pics de la phase α sont toujours présents, les coupes métallographiques de la partie IV-1 et IV-2 attestent d'un changement morphologique concernant la microstructure, signe d'une décomposition de la phase α' vers les phases $\alpha+\beta$. Même si on ne peut pas comparer les intensités relatives des pics pour déterminer quantitativement les fractions de phase α et β en présence dans le matériau, la faible intensité du pic β observée est cohérente avec la fraction théoriquement retenue de phase β dans la matrice d' α du Ti-6Al-4V ELI (de l'ordre de 5%, au maximum).

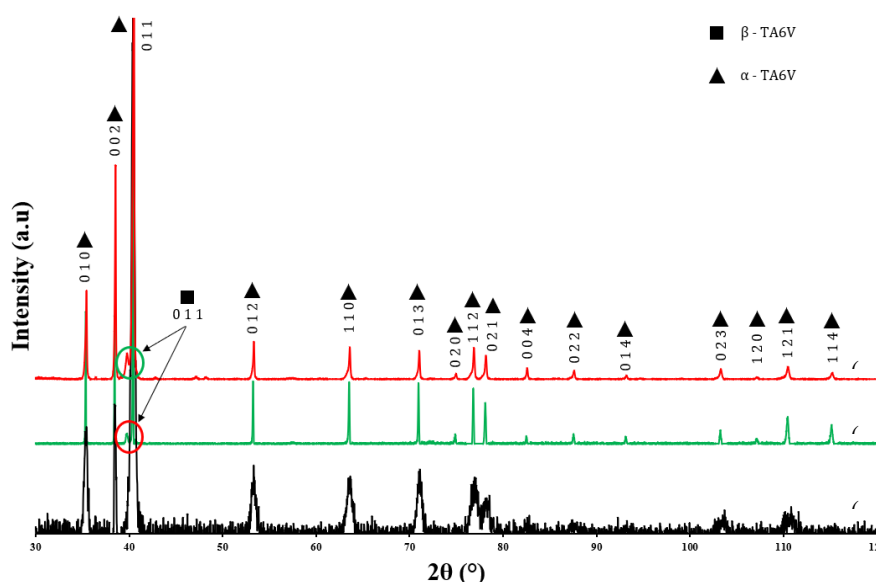


Fig. III-12 : Diffractogramme X obtenu sur l'état brut de fabrication (a), revenu sous vide (b), et revenu sous air (c) du Ti-6Al-4V ELI par procédé L-PBF.

IV.3.2. Analyse EBSD

La figure III-13 présente les différents résultats obtenus après analyses EBSD du matériau revenu sous vide. Dans un premier temps, il est à noter que la morphologie lamellaire de la phase α est confirmée à fort grossissement.

Du côté de la texture, les figures de pôles inverses du matériau après traitement thermique sont exposées en figure III-13b.

Les composantes de la direction de fabrication accusent quelques changements. Même si les composantes $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ et proches de $\{01\bar{1}2\}_\alpha$ semblent toujours concentrer une certaine densité de pôles, il est à noter que la composante proche de $\{01\bar{1}2\}_\alpha$ semble être la composante préférentielle, là où $\{11\bar{2}0\}_\alpha$ semble s'effacer. Il semblerait donc que le traitement thermique exerce un mécanisme de sélection de variantes de phase α lors de la décomposition de la phase α' .

La composante préférentielle selon TD n'est plus visible après traitement thermique, et de nouvelles orientations semblent s'être formées selon la direction normale ND.

La phase β retenue à température ambiante lors du refroidissement est mise en évidence en figure III-13c. Le pas utilisé pour réaliser cette cartographie est de 0,1 μm .

La relation d'orientation entre les phases α et β du titane admet plusieurs notations. La relation d'orientation de Burgers, qui sera utilisée dans le reste de cette section, est rappelée en équation III-4. Du fait de la différence de symétrie des deux systèmes considérés (hexagonal dans le cas de la phase α , et cubique centré dans le cas de la phase β), plusieurs variantes de phase α peuvent apparaître depuis la phase β mère. Ces différentes conformations sont appelées « variantes », dont les composantes cristallographiques sont résumées en tableau III-6. Le degré de symétrie de la phase β étant supérieur au degré de symétrie de la phase α , les 6 plans $\{110\}_\beta$ et les deux directions $\langle 111 \rangle_\beta$ donnent un total de 12 variantes différentes dont 6 sont indépendantes.

$$\begin{aligned} (0001)_\alpha // (011)_\beta \\ [2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta \end{aligned} \quad \text{(III-4)}$$

Tableau III-6

Variantes de phase α résultant de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ selon la relation de Burgers.

Numéro de variante	$(hkl)_\alpha // (hkl)_\beta$	$[hkl]_\alpha // [hkl]_\beta$
Variante 1	$(0001)_\alpha // (011)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta$
		$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta$

Variante 2	$(0001)_\alpha // (\bar{1}01)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [111]_\beta$
Variante 3	$(0001)_\alpha // (0\bar{1}1)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [111]_\beta$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [\bar{1}11]_\beta$
Variante 4	$(0001)_\alpha // (101)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [\bar{1}11]_\beta$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [\bar{1}\bar{1}1]_\beta$
Variante 5	$(0001)_\alpha // (\bar{1}10)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [111]_\beta$
Variante 6	$(0001)_\alpha // (110)_\beta$	$[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [1\bar{1}1]_\beta$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_\alpha // [\bar{1}11]_\beta$

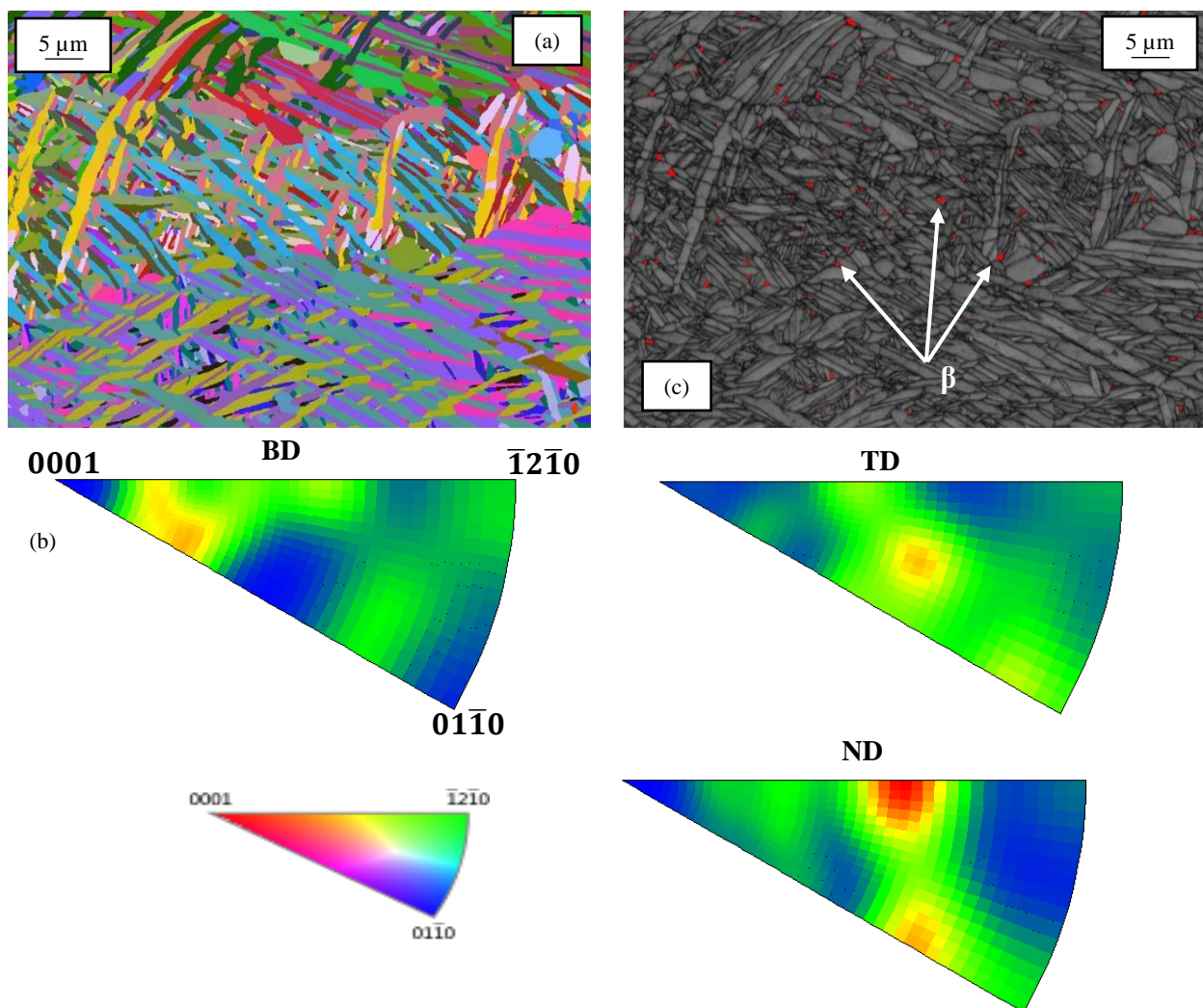


Fig. III-13 : Cartographie IPF-EBSD (a) du Ti-6Al-4V ELI revenu, avec les figures de pôles inverses associées à la phase α (b). La même cartographie en contraste de bandes avec mise en évidence de la phase β en rouge (c).

Nous allons maintenant tenter de vérifier la relation d'orientation de Burgers et d'identifier les variantes de phase α à partir des données de la cartographie EBSD. Pour ce faire, une zone

d'étude comprenant un cristal de phase β et quelques lamelles de phase α a été sélectionnée (cf. Fig. III-14a). Les figures des pôles $\{110\}_\beta$ et des directions $\langle 111 \rangle_\beta$ du cristal de phase β ainsi que les figures de pôles $\{0001\}_\alpha$ et des directions $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ des trois lamelles 1, 2 et 3 de phase α ont été représentées en figure III-14b, c, d et e.

A partir de la figure III-14, on peut déterminer si la relation d'orientation est vérifiée, et si oui, procéder à l'identification des différentes variantes. Dans le cas des différentes lamelles de phase α , on peut remarquer que les pôles $\{0001\}_\alpha$ correspondent tous à un pôle $\{110\}_\beta$ différent de la phase β . De plus, sur les figure de pôles des directions $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ une des directions semble correspondre avec une même direction de la figure de pôles $\langle 111 \rangle_\beta$. La relation d'orientation de Burgers est donc vérifiée pour ces trois lamelles issues d'un même cristal de phase β .

Pour identifier les variantes présentes dans la zone d'étude, nous allons tracer les projections stéréographiques des différents éléments identifiés grâce au logiciel CaRIne (lamelles 1,2,3 ainsi que le cristal de phase β). Pour ce faire, les angles d'Euler ϕ_1 , ϕ_2 , et ϕ des différentes composantes de l'études ont été extraits et sont présentés en tableau III-7. Les différentes projections stéréographiques tracées permettent d'identifier les différents pôles tracés en figure III-14. Cette identification permet de préciser le type de relation d'orientation propre à chaque variante de phase α , et donc le numéro de celles-ci.

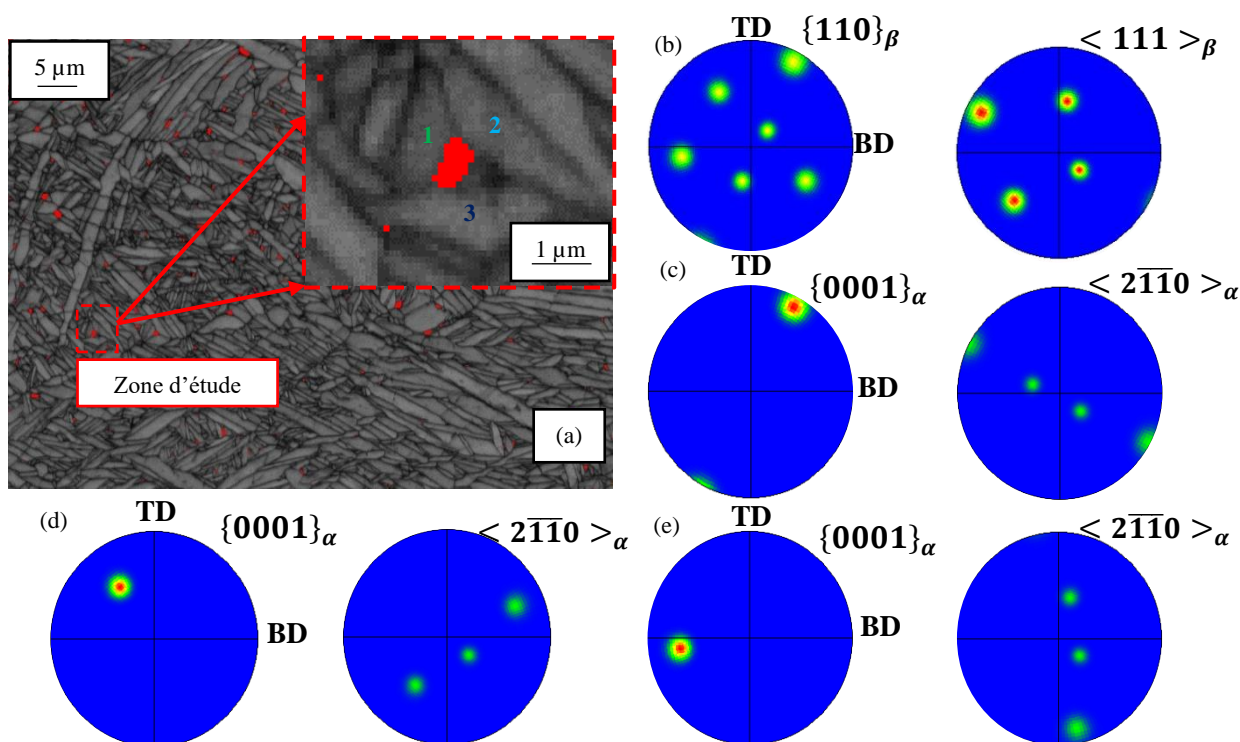


Fig. III-14 : a) Cartographie EBSD en contraste de bande de l'état revenu sous vide du Ti-6Al-4V ELI avec zoom de la zone d'étude pour identification des variantes. La phase β est mise en évidence en rouge sur le cliché ; b) figures de pôles $\{110\}_\beta$ et $\langle 111 \rangle_\beta$ de la phase β ; c) figures de pôles $\{0001\}_\alpha$ et $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ pour la lamelle n°1 de phase α ; d) figures de pôles $\{0001\}_\alpha$ et $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ pour la lamelle n°2 de phase α ; e) figures de pôles $\{0001\}_\alpha$ et $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_\alpha$ pour la lamelle n°3 de phase α .

Tableau III-7
Angles d'Euler des composantes de la figure III-9.

Phase	φ_1 (°)	Φ (°)	φ_2 (°)
β	255	27,1	30,2
α – Lamelle 1	152,2	83,4	29,3
α – Lamelle 2	34,8	119,4	51,1
α – Lamelle 3	99,2	111,4	20,5

La projection stéréographique du cristal de phase β est représentée en figure III-15. Les composantes des différentes lamelles de phase α concordantes ont été précisées sur cette projection afin de faciliter la lecture de la relation d'orientation. Ce schéma permet d'identifier la lamelle 1 comme la variante n°5, la lamelle 2 comme la variante n°2, et la lamelle 3 comme la variante n°3.

Une cartographie KAM est présentée en figure III-16e, afin de corréler les désorientations locales de cette cartographie avec les autres cartographies présentes en figure III-16c et d, tracées respectivement en contraste de bande et en IPF. Il est intéressant de noter que la lamelle de phase α présentée dans les clichés III-16c, d et e présente des bandes de désorientations locales assez fortes, mises en évidence sur les clichés EBSD. Ces bandes s'apparentent à des sous joints de grains apparus au moment de la décomposition de la phase α' vers le mélange de phase $\alpha+\beta$, afin d'accommoder la déformation liée à la croissance de cette lamelle. Outre ces sous joints de grains, cette lamelle de phase α se démarque des autres lamelles par l'absence de déformation interne locale, à l'image des microstructures recristallisées. Cette observation se transpose sur les autres lamelles des « zones d'étude » identifiées sur la figure III-16b. Au cours de la décomposition de la phase α' vers le mélange de phase $\alpha+\beta$, de nouvelles lamelles de phase α semblent donc germer et croître de manière préférentielle. De plus l'ensemble des lamelles suit un processus de croissance, comme en témoigne le changement de dimensions des lamelles de phase α avant et après traitement thermique.

Au cours du refroidissement, la microstructure se voit donc modifiée suivant un mix de mécanismes cités plus haut, impliquant la germination de nouvelles variantes de phase α dans un premier temps, avant la croissance de l'ensemble des lamelles α . Le partitionnement du vanadium intervient lors de la croissance des lamelles, conduisant à la formation d'une petite quantité de phase β au sein de la microstructure lamellaire.

L'analyse EBSD permet de confirmer les résultats théoriques concernant l'équilibre des phases de ce type de matériau après traitement thermique, ainsi que les résultats obtenus par diffraction des rayons X après revenu. De la même manière, cette méthode permet de vérifier la relation

d'orientation cristallographique liant la phase β et la phase α , et l'identification des différentes variantes résultant de la décomposition de la phase $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$.

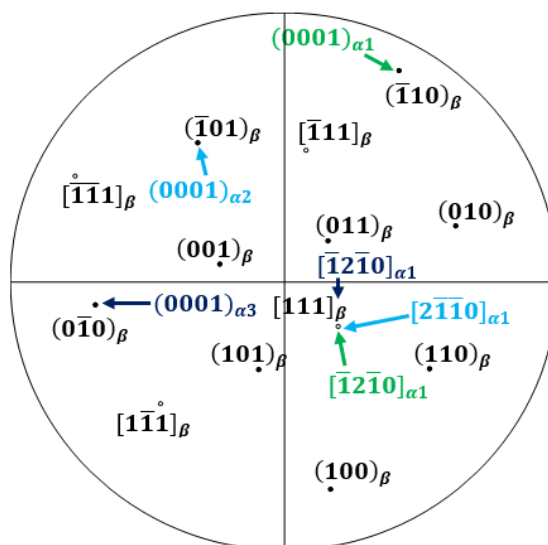


Fig. III-15 : Projection stéréographique du cristal de phase β avec les éléments cristallographiques des lamelles de phase α identifiés à partir des projections stéréographiques de la figure III-9c,d,e.

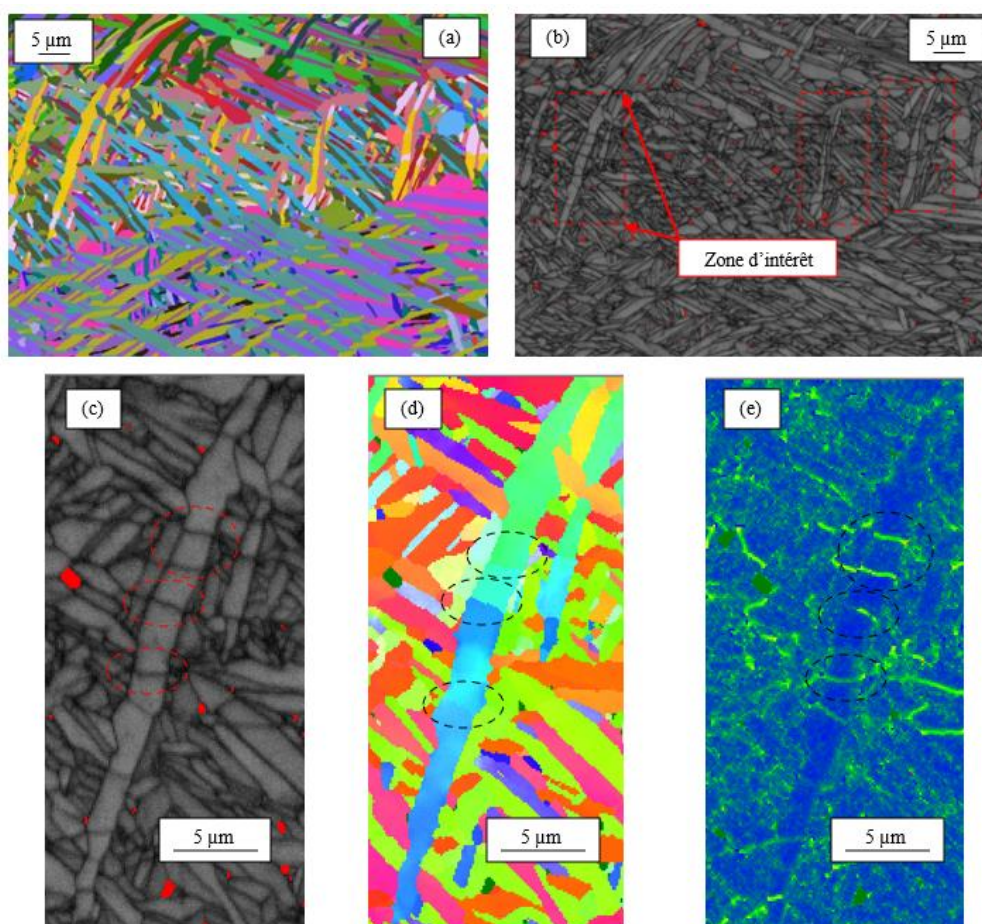


Fig. III-16 : Cartographie EBSD (a) et en contraste de bande (b) d'un échantillon de Ti-6Al-4V ELI fabriqué par fusion laser sur lit de poudre ; ainsi qu'un zoom de la cartographie en contraste de bande (c) avec son équivalent en IPF (d) et en cartographie KAM (e).

IV.4. Caractérisation mécanique

IV.4.1. Mesure de dureté

De manière analogue à la section III.4.1, des mesures de dureté ont été réalisées sur le matériau après revenu. Le résultat des mesures est présenté en tableau III-8. Ce dernier comprend les données obtenues à partir des mesures réalisées sur les échantillons traités sous vide et sous air. Les différentes séries de mesures ont été représentées en figure III-17. Ne sont représentées sur le graphique que les moyennes des trois séries de mesures (états brut de fabrication et traités sous air et sous vide), ainsi que leurs écarts-types.

Tableau III-8
Résultats des mesures de dureté (n=18)

	Dureté (HV)
Ti-6Al-4V – Brut de fabrication	277,9 ± 17,8
Ti-6Al-4V + 850°C/2h-Vide	249,7 ± 9,8
Ti-6Al-4V + 850°C/2h-Air	273,6 ± 14,5

Comme le montre assez bien la figure III-17, il existe des différences significatives entre les différents états métallurgiques. En effet, le brut de fabrication semble posséder la dureté la plus élevée, ainsi que la dispersion la plus importante. Cet aspect a déjà été discuté dans la section III.4.1.

Le traitement thermique semble responsable de différences significatives entre les différents comportements en dureté. Comme le montre le graphique présenté en figure III-17, le traitement thermique semble diminuer la dureté dans les deux cas, bien que cette tendance semble moins marquée dans le cas du refroidissement sous air. De même, la dispersion des valeurs semble elle aussi se resserrer, avec à nouveau une tendance plus forte pour le refroidissement sous vide.

En définitive le traitement thermique semble avoir eu un effet d'homogénéisation sur le matériau, relaxant les contraintes internes au moment de la chauffe par les mouvements de dislocations et par la décomposition de la phase α' vers un mélange de phase $\alpha+\beta$, modifiant par la même les caractéristiques géométriques des lamelles de phase α , faisant ainsi diminuer la dureté.

Concernant le traitement sous air, les différences avec l'état brut de fabrication semblent plus ténues, la valeur moyenne de la dureté et la dispersion des valeurs étant beaucoup plus proches de l'état initial que dans le cas du refroidissement sous vide. Ce comportement peut être lié à

une contamination en oxygène et en azote de l'alliage qui ont un effet durcissant sur les alliages de titane [27].

Les conditions de traitement thermique et de refroidissement semblent donc avoir un impact significatif sur le comportement mécanique des matériaux étudiés. Cette observation sera confirmée par une caractérisation des propriétés mécaniques macroscopiques en traction monotone.

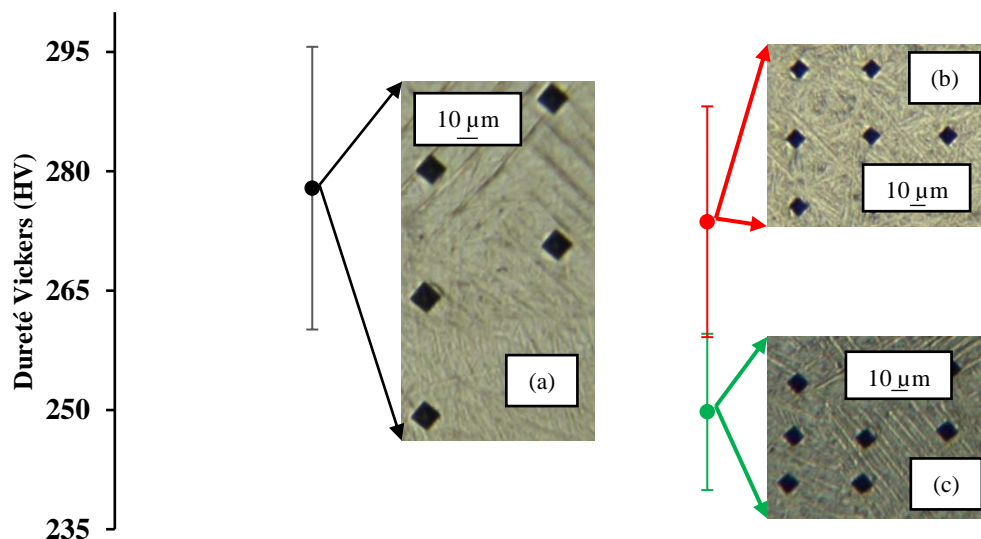


Fig. III-17 : Représentation graphique des mesures de dureté pour les trois différents états métallurgiques : brut de fabrication (a), traité thermiquement sous air (b), traité thermiquement sous vide (c).

IV.4.2. Test de traction

Les résultats des essais de traction sur les échantillons bruts de fabrication, traités thermiquement sous vide et sous air ont été regroupés dans le tableau III-9 (série de 9 échantillons par traitement thermique dans le cas de notre étude). Chaque grandeur est présentée sous la forme de la valeur moyenne de la série avec son écart-type. Une courbe type pour chaque condition de traitement thermique est également présentée en figure III-18.

Le module d'Young étant une propriété intrinsèque du matériau, les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats du matériau brut de fabrication, et ce quel que soit le mode de traitement thermique. Dans les deux cas, la limite d'élasticité et la résistance en traction se voient diminuées après traitement thermique. Cette diminution des performances mécaniques des échantillons est liée au nouvel arrangement microstructural, passée d'un état aciculaire martensitique α' à une microstructure lamellaire $\alpha+\beta$, censée apporter un meilleur compromis de propriétés mécaniques.

Il est à noter que les caractéristiques de résistance mécanique en traction des deux états traités thermiquement sont inférieures aux caractéristiques de résistance brut de fabrication. Toutefois, les performances de résistance mécanique en traction de l'état traité sous air sont supérieures à l'état traité sous vide. Ceci vient confirmer la tendance observée sur les résultats de dureté obtenus dans la section précédente.

Les allongements à la rupture présentent des différences significatives. En effet, les échantillons du traitement sous vide possèdent les meilleures propriétés d'allongement, avec des performances proches de ce qui est attendu pour ce type d'alliage après pareil traitement thermique. Cette augmentation de la ductilité s'explique par la microstructure biphasée $\alpha+\beta$, connue pour être plus ductile que la microstructure martensitique α' .

Tableau III-9

Caractéristiques mécaniques obtenues après traction monotone pour les différents états métallurgiques du Ti-6Al-4V ELI présentés dans ce chapitre (n=9).

	E (GPa)	R_m (MPa)	R_e (MPa)	A (%)
Ti-6Al-4V ELI – Brut de fabrication	111 ± 5	1168 ± 28	972 ± 22	3,8 ± 0,5
Ti-6Al-4V ELI – Sous vide	112 ± 4	972 ± 3	868 ± 3	8,3 ± 0,8
Ti-6Al-4V ELI – Sous air	113 ± 3	989 ± 7	943 ± 5	4,8 ± 0,9

Il est à noter que malgré le changement de microstructure, l'état traité sous air possède une ductilité assez faible, similaire à l'état brut de fabrication. Un dosage des éléments interstitiels O₂, N₂ et H₂ a été réalisé dans des échantillons traités sous vide et traités sous air. Pour mener la mesure, un LECO ONH836 a été utilisé, le dosage étant réalisé en se basant sur la technique de fusion sous gaz inerte. L'ensemble des mesures réalisées est rassemblé dans le tableau III-10.

Tableau III-10

Dosage des éléments O₂, N₂ et H₂ dans le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

Échantillon étudié	O₂ (ppm)	N₂ (ppm)	H₂ (ppm)
Ti-6Al-4V Traité sous vide	1690	440	26
Ti-6Al-4V Traité sous air	2700	900	100

Comme il est possible de l'observer dans le tableau III-10, les échantillons traités sous air possèdent quasiment le double d'éléments interstitiels que les échantillons traités sous vide. Cette différence significative est à l'origine de la perte de ductilité des échantillons de Ti-6Al-4V ELI traités sous air, comme le montre la figure III-18.

Au vu des données présentées dans les tableaux III-9 et III-10 et la figure III-18, il est clair que l'atmosphère du traitement thermique a un impact significatif sur les propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V ELI fabriqué par procédé L-PBF.

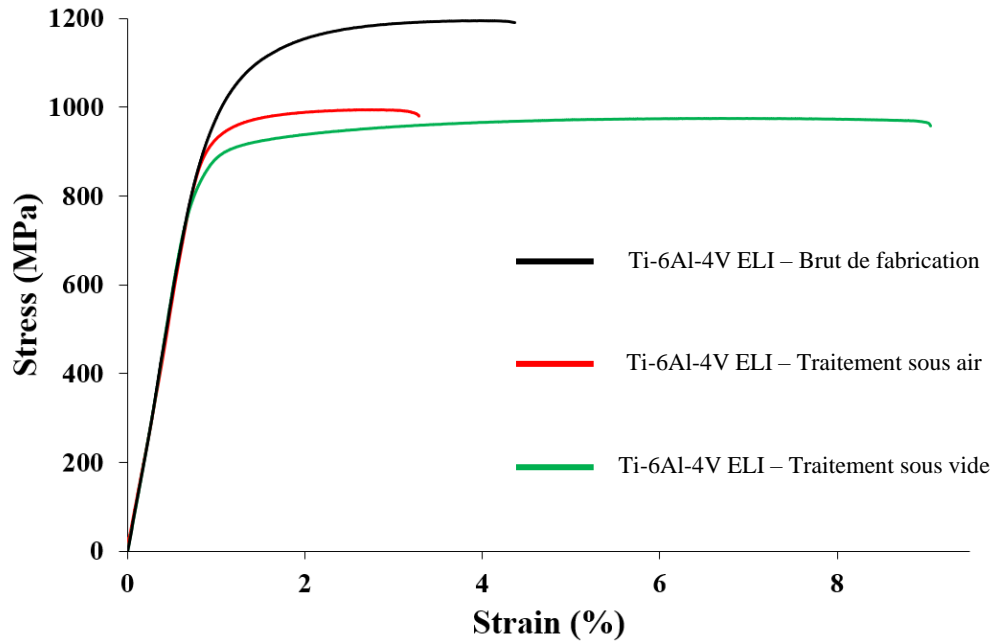


Fig. III-18 : Courbe de traction caractéristique du Ti-6Al-4V ELI revenu sous vide (vert), et sous air (rouge).

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, une caractérisation détaillée de l'alliage de titane Ti-6Al-4V ELI élaboré par le process de fabrication L-PBF d'SLS France a été réalisée. Cette caractérisation a pour but de constituer un point de repère pour les chapitres suivants. En effet, les propriétés des nouveaux alliages de titane élaborés dans les chapitres suivants seront mises en perspective avec celles obtenues avec l'alliage Ti-6Al-4V ELI afin de conclure sur leurs potentiel d'application dans le milieu des dispositifs médicaux.

De manière attendue, l'état brut de fabrication de l'alliage Ti-6Al-4V ELI possède une structure martensitique composée à 100% de phase α' , dont les propriétés mécaniques comme la limite d'élasticité, la résistance en traction et la dureté sont plutôt élevées. Cependant, du fait de la géométrie aciculaire très fine de ce type de microstructure, une ductilité relativement faible est observée.

Par la suite, et dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques macroscopiques de l'alliage de titane étudié, des traitements thermiques à 850°C pendant 2h ont été effectués, sous vide et sous air. Les propriétés après traitements thermiques s'avèrent différentes du fait de la

décomposition de la phase α' vers un mélange de phases α et β , la phase α étant largement majoritaire. Ces phases ont été caractérisées par EBSD et DRX.

Les propriétés mécaniques obtenues diffèrent selon l'atmosphère du traitement thermique. Dans le cas du traitement sous air, les propriétés en termes de résistance mécanique et de ductilité restent très semblables aux propriétés obtenues dans l'état brut de fabrication. Il semblerait donc que malgré le changement de type de microstructure, la contamination des échantillons par l'atmosphère de traitement vienne limiter les performances mécaniques de l'alliage étudié.

Dans le cas du traitement sous vide, les performances en résistance mécanique semblent diminuer du fait du nouvel agencement microstructural, ce qui a cependant un impact significatif sur la ductilité, qui augmente fortement. Ce nouveau compromis de propriétés sera considéré comme notre référence matériau par la suite.

Les différences significatives obtenues selon les différents modes de traitement thermique ont également influencé la stratégie de traitement thermique du titane d'SLS France, qui a, par la suite de cette étude, fait l'acquisition d'un four de traitement thermique sous atmosphère contrôlée, permettant de limiter la contamination par l'oxygène.

Bibliographie

- [1] L. Thijs *et al.*, « A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V », *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, p. 3303-3312.
- [2] B. Vrancken *et al.*, « Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 541, p. 177-185.
- [3] K. G. Prashanth *et al.*, « Formation of metastable cellular microstructures in selective laser melted alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 707, p. 27-34.
- [4] J. Suryawanshi *et al.*, « Simultaneous enhancements of strength and toughness in an Al-12Si alloy synthesized using selective laser melting », *Acta Materialia*, 2016, vol. 115, p. 285-294.
- [5] D. Herzog *et al.*, « Additive manufacturing of metals », *Acta Materialia*, 2016, vol. 117, p. 371-392.
- [6] S. Pauly *et al.*, « Processing metallic glasses by selective laser melting », *Materials Today*, 2013, vol. 16, p. 37-41.
- [7] T. Ahmed *et al.*, « Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys », *Material Science and Engineering A*, 1998, vol. 243, p. 206-211.
- [8] R. Wood, « The Lattice Constants of High Purity Alpha Titanium », *Proceedings of the Physical Society*, 2002, vol. 80, p. 783.
- [9] M. Fischer *et al.*, « In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders », *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 62, p. 852-859.
- [10] E. Vasquez *et al.*, « Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting », *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, vol. 267, p. 403-413.
- [11] C. M. Cepeda-Jiménez, *et al.*, « Effect of energy density on the microstructure and texture evolution of Ti-6Al-4V manufactured by laser powder bed fusion », *Materials Characterization*, 2020, vol. 163, p. 110238.
- [12] M. Simonelli *et al.*, « On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, vol. 45, p. 2863-2872.
- [13] C. Widomski *et al.*, « Heterogeneity of microstructure, texture and mechanical properties along the building direction of Ti-6Al-4V alloy developed by SLM », *IOP Conference Series Materials Science Engineering*, 2021, vol. 1121, p. 12031.
- [14] J. Han *et al.*, « Microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V dependence on laser energy density », *Rapid Prototyping Journal*, 2017, vol. 23, p. 217-226.

-
- [15] L. E. Murr *et al.*, « Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2009, vol. 2, p. 20-32.
- [16] M. Simonelli *et al.*, « Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti-6Al-4V », *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 616, p. 1-11.
- [17] D. Barba *et al.*, « On the size and orientation effect in additive manufactured Ti-6Al-4V », *Materials & Design*, 2020, vol. 186, p. 108235.
- [18] R. Wauthle *et al.*, « Effects of build orientation and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V lattice structures », *Additive Manufacturing*, 2015, vol. 5, p. 77-84.
- [19] Z. Xie *et al.*, « Effects of selective laser melting build orientations on the microstructure and tensile performance of Ti-6Al-4V alloy », *Materials Science and Engineering A*, 2020, vol. 776, p. 139001.
- [20] H. Attar *et al.*, « Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium », *Materials Science and Engineering A*, 2014, vol. 593, p. 170-177.
- [21] D. Banerjee *et al.*, « Perspectives on Titanium Science and Technology », *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, p. 844-879.
- [22] E. Aeby-Gautier, « Les alliages de titane ». *LSG2M CNRS UMR 7584 - Ecole des Mines de Nancy*.
- [23] G. Nicoletto *et al.*, « Influence of post fabrication heat treatments on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V produced by selective laser melting », *Procedia Structural Integrity*, 2017, vol. 7, p. 133-140.
- [24] E. Sallica-Leva *et al.*, « Ductility improvement due to martensite α' decomposition in porous Ti-6Al-4V parts produced by selective laser melting for orthopedic implants », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, vol. 54, p. 149-158.
- [25] M. Gushchina *et al.*, « Features of Heat Treatment the Ti-6Al-4V GTD Blades Manufactured by DLD Additive Technology », *Materials*, 2021, vol. 14, p. 4159.
- [26] O. Senkov *et al.*, « Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium », *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, p. 1431-1440.
- [27] G. Welsch *et al.*, « Deformation modes of the α -phase of ti-6al-4v as a function of oxygen concentration and aging temperature », *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, p. 889-899.

Chapitre IV : Élaboration d'un alliage de titane à bas module d'élasticité

I. Introduction	127
II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF	129
II.1. Microscopie optique	129
II.2. Analyse par diffraction des rayons X	131
II.3. Analyse EBSD.....	132
II.4. Caractérisation mécanique	133
II.5. Dosage des éléments interstitiels.....	135
II.6. Analyse thermique par résistivité électrique	136
III. Optimisation des propriétés par traitement thermique	138
III.1. Traitement thermique à 700°C (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ)	138
<i>III.1.1. Caractérisation microstructurale par DRX et EBSD</i>	138
<i>III.1.2. Caractérisation mécanique</i>	140
III.2. Traitement thermique à 400°C (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ)	142
<i>III.2.1. Caractérisation microstructurale par DRX et EBSD</i>	142
<i>III.2.2. Observation microstructurale en MET</i>	144
<i>III.2.3. Caractérisation mécanique</i>	147
IV. Synthèse de caractérisation	149
V. Conclusion	150
Bibliographie	153

I. Introduction

Le chapitre précédent a permis d'établir, à partir de la nuance Ti-6Al-4V ELI, des éléments de référence, autant sur le volet mécanique, par le biais des performances en traction du matériau étudié, que concernant les spécificités microstructurales liées au procédé de fabrication.

Au cours de chapitre, il sera question d'étudier une toute nouvelle nuance de titane, l'alliage β -métastable Ti-22Zr-11Nb-2Sn, élaboré par méthode « in-situ ». Cette méthode consiste à élaborer des pièces massives à partir d'un mélange de poudres élémentaires commercialement pures. L'intérêt de cette méthode réside dans sa capacité à assurer la préparation de compositions hautement personnalisables, en quantités souhaitées. Dans un contexte où l'approvisionnement de poudres pré-alliées de compositions inédites est difficile et coûteux, cette solution s'inscrit comme une méthode de fabrication additive pleine de promesses pour la prospection d'alliages de compositions inédites. Ainsi, plusieurs tentatives de fabrication de pièces massives par procédé « in-situ », rapportent à ce jour la possibilité d'obtenir des pièces denses et homogènes à partir de cette méthode [1–5].

La composition étudiée au cours de ce chapitre a été élaborée par fusion en lévitation magnétique et caractérisée au sein de notre laboratoire [6]. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn ainsi obtenu possédant une transformation SIM et des propriétés superélastiques, cette composition sera fabriquée par méthode « in-situ », et caractérisée au cours de chapitre.

Les propriétés brutes de fabrication pour cet alliage β -métastable feront l'objet de caractérisations similaires à celles mises en œuvre sur l'alliage Ti-6Al-4V ELI de référence du chapitre précédent, dans le but d'en comparer les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques. Cette démarche comparative permettra de mettre en exergue la propension de l'alliage de titane β -métastable ainsi élaboré à posséder des caractéristiques intéressantes pour les applications biomédicales, comme un bas module d'élasticité pour réduire le « stress-shielding » [7–9], des éléments d'additions adaptés [10–11], et des propriétés superélastique ou mémoire de forme visant à fonctionnaliser des dispositifs médicaux pour des applications spécifiques [12–13].

Après fabrication, une première observation métallographique au microscope optique permettra d'apprécier de manière grossière la microstructure brute de fabrication de cette nouvelle nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn. Des analyses par diffraction des rayons X et par EBSD permettront d'identifier les phases en présence et la texture de cet état métallurgique. Enfin, les performances mécaniques de cette composition seront étudiées en traction cyclée et monotone. Ces essais de traction permettront également de conclure sur la présence, ou non, d'une transformation martensitique sous contrainte au cours du cycle de déformation de cet alliage,

cette composition étant susceptible de présenter ce type de mécanisme lorsqu'elle est élaborée par procédé de fusion en lévitation magnétique [6].

Une analyse thermique par résistivité sera aussi réalisée sur l'état brut de fabrication pour obtenir des informations sur les changements de phases se produisant en température. Cette analyse thermique permettra également d'établir une stratégie de modification des propriétés mécaniques par traitements thermiques appropriés. Dans un premier temps, un traitement de mise en solution dans le domaine β à 700°C suivi d'une trempe sera réalisé. Cette méthode de traitement thermique devrait permettre de modifier par recristallisation la morphologie microstructurale des échantillons étudiés et donc d'obtenir un nouveau compromis de propriétés mécaniques.

Un traitement thermique de durcissement à plus basse température (400°C) favorisant une précipitation de la phase α sera également présenté. Du fait des dimensions nanométriques de la phase α , une caractérisation via la microscopie électronique en transmission sera réalisée. Cet état métallurgique biphasé $\alpha+\beta$ conduira à une réponse mécanique significativement différente.

Au cours de ce chapitre, les alliages et différents états métallurgiques présentés seront souvent nommés selon leur composition et le type de traitement thermique appliqué. Ces appellations sont renseignées dans le tableau IV-1, et seront utilisées tout au long du chapitre.

Tableau IV-1

Appellations des différents états métallurgiques.

Appellations	Historique thermo mécanique
<i>Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF</i>	Brut de fabrication
<i>Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ</i>	700°C /30 min – Trempé à l'eau
<i>Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ</i>	400°C/30 min – Trempé à l'eau

Enfin, les trois états métallurgiques présentés dans cette section feront l'objet d'une comparaison avec la référence Ti-6Al-4V ELI précédemment étudiée, basée sur les critères de biocompatibilité mécanique et chimique énoncés au cours du chapitre I et rappelés en introduction de ce chapitre. Tous ces éléments permettront de conclure sur le potentiel de cette composition en tant que matériau à destination des dispositifs médicaux implantables.

II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF

La stabilité de la phase β est directement liée à la composition chimique des alliages fabriqués. La composition Ti-22Zr-11Nb-2Sn ayant déjà été étudiée par le biais de méthodes de fabrication classiques au sein de notre laboratoire [6], celle-ci a été sélectionnée car elle présente des mécanismes de transformation SIM avec un comportement superélastique.

Néanmoins, des différences en termes de propriétés sont attendues entre le procédé de fusion en lévitation magnétique et le procédé L-PBF, les concentrations en éléments interstitiels étant plus élevées pour les techniques de fusion sur lit de poudre, changeant les conditions de stabilité de la phase β . De plus, les fortes textures de fabrication en grains colonnaires peuvent également exercer une influence significative sur certaines propriétés de l'alliage ainsi élaboré [14].

II.1. Microscopie optique

Dans un premier temps, des observations micrographiques ont été réalisées au microscope optique. La figure IV-1 montre les clichés obtenus à faible grossissement (x50) pour les plans XY et XZ.

Comme il est possible de l'observer sur la figure IV-1a, la structure est composée « d'écailles » alignées et quasi-elliptiques, représentant la coupe transverse d'un cordon de fusion. Les différentes morphologies de ces cordons s'expliquent par la stratégie de balayage, qui consiste à adopter des trajectoires lasers orientées à 67° par rapport aux trajectoires de la couche précédente. Cette morphologie diffère dans le cas d'une observation dans le plan XY (cf. fig. IV-1b), sur lequel des cordons parallèles et alignés sont clairement visibles. La largeur de ces cordons, entre 75 et 80 μm , semble cohérente avec le diamètre du faisceau laser utilisé (environ 80 μm). Il est à noter que les deux clichés présentent des formations sphériques ou difformes de niobium inclus dans la matrice métallique.

Contrairement au Ti-6Al-4V ELI, l'attaque chimique ne met pas en évidence de formation colonnaire habituellement observée sur des échantillons élaborés par procédé L-PBF. La composition chimique de cette nouvelle nuance doit probablement nécessiter des conditions d'attaque différentes pour révéler une telle formation colonnaire de la microstructure.

Un cliché micrographique à plus fort grossissement (x500) du plan XZ est présenté en figure IV-2. Il permet de mettre en évidence des disparités dans le profil de solidification de la matière à l'intérieur même d'un cordon de fusion. En effet, des formations de « plaquettes » allongées sont identifiables au sein des cordons. Elles se démarquent d'autres formations, que l'on

pourrait caractériser de « cellulaires », qui semblent se masser sur les pourtours des bains de fusion.

Les « plaquettes » allongées semblent orientées vers le centre du bain de fusion, et par extension, dans le sens du gradient thermique. La morphologie en cellules observée sur les pourtours des bains de fusion pourrait s'expliquer par le contact avec la matière déjà solidifiée, plus efficace pour disperser la chaleur que la couche de poudre non fondue, augmentant la vitesse de refroidissement. Ces différences locales au sein des cordons de fusion dans des matériaux élaborés dans des conditions similaires ont été rapportées par d'autres auteurs [1–3, 15], mais leur influence sur les propriétés mécaniques est encore inconnue et discutée.

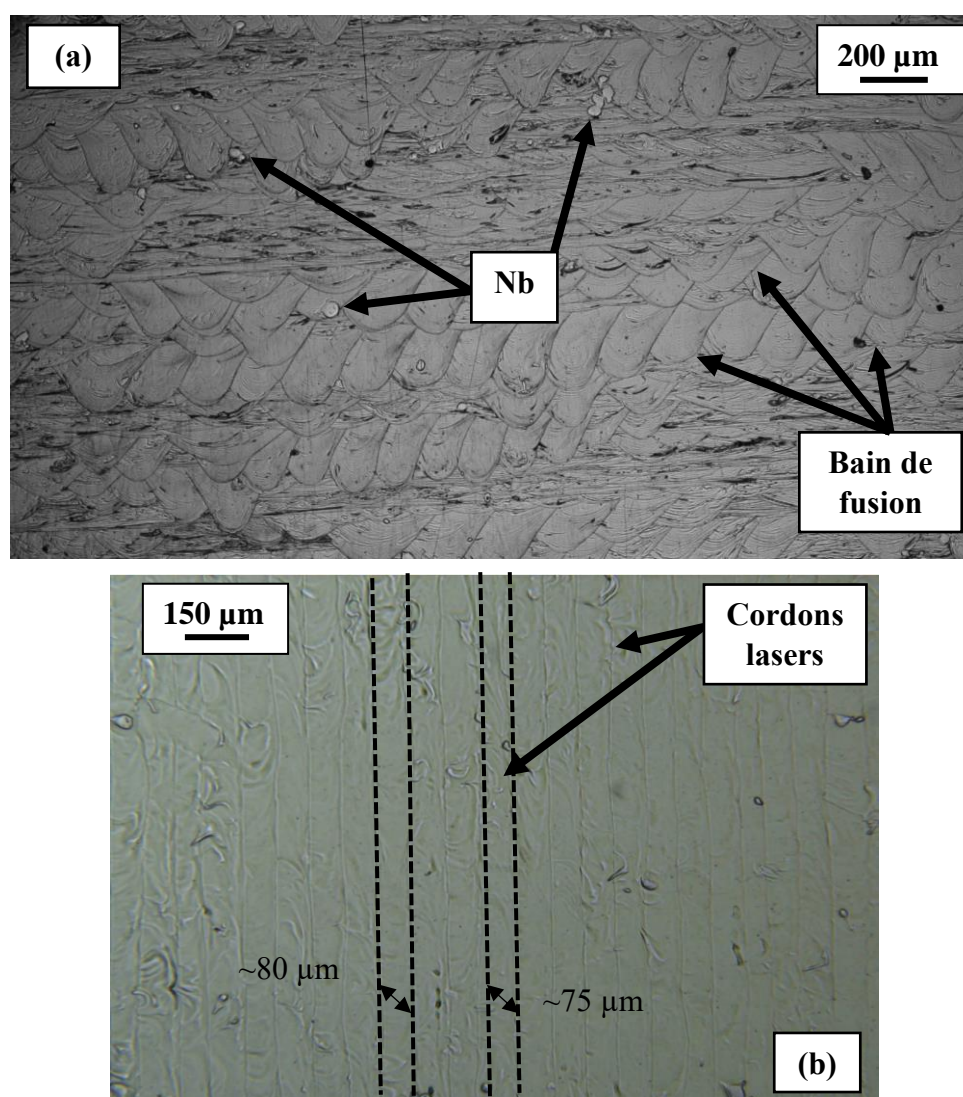


Fig. IV-1 : Micrographie optique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF, dans le plan XZ (a) et dans le plan XY (b).

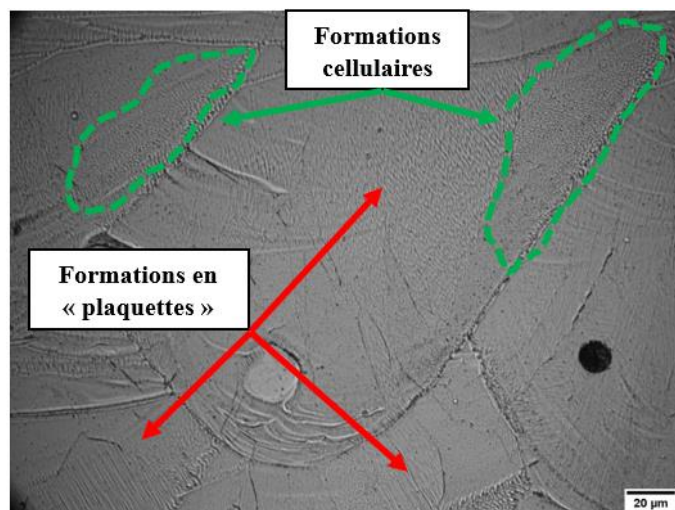


Fig. IV-2 : Micrographie optique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF dans le plan XZ, à fort grossissement (x500).

II.2. Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF est présenté en figure IV-3.

L'ensemble des pics de diffraction présents sur le diffractogramme trouve une parfaite correspondance avec l'indexation de la phase β du titane, synonyme d'une structure monophasée pour cet état brut de fabrication. L'ajout des éléments d'addition bétagènes, couplé à la grande vitesse de refroidissement du procédé L-PBF semblent parvenir à stabiliser la phase β à température ambiante sans nécessiter de traitement de trempe.

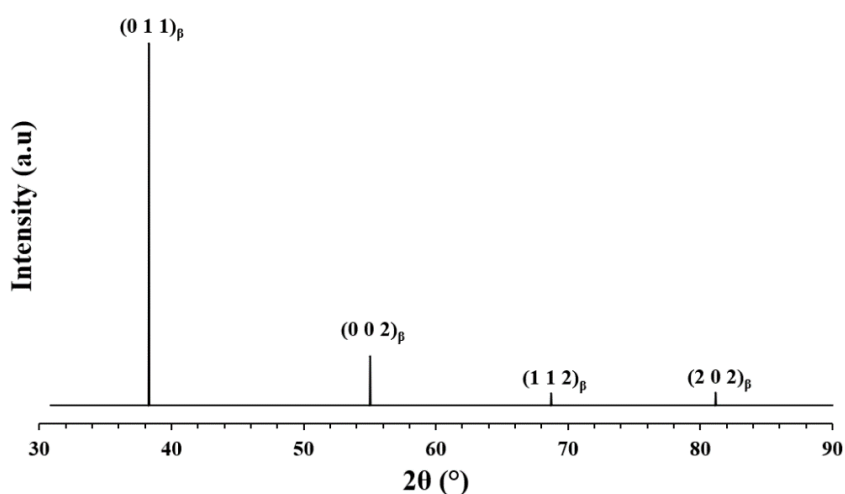


Fig. IV-3 : Diffractogramme RX du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. Les indexations réalisées sont présentées sur la figure à titre indicatif.

II.3. Analyse EBSD

La figure IV-4 présente une cartographie EBSD réalisée sur un échantillon de Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. Il est ainsi possible d'observer une formation en grains colonnaires, allongés le long de la direction de fabrication. Une largeur moyenne des colonnes de 45 μm a été mesurée, et une longueur moyenne d'environ 140 μm .

Les grains observés ici ont tous été indexés avec la phase β du titane. L'ensemble est fortement texturé selon $\langle 100 \rangle_{\beta}$, qui coïncide avec la direction de fabrication (BD). Il est intéressant de noter que les textures préférentielles observées dans les directions orthogonales à la direction de fabrication sont similaires (cf. fig IV-4b, TD et ND). Ce résultat fait écho aux observations de la littérature discutées au cours de l'analyse de la texture du matériau de référence Ti-6Al-4V ELI fabriqué par procédé L-PBF (voir section III.3 du chapitre 3). En effet, pour des matériaux présentant des microstructures cubiques centrées, une texture préférentielle $\langle 100 \rangle_{\beta}$ est observée dans la direction de fabrication, avec des composantes $\langle 110 \rangle_{\beta}$ dans les deux directions orthogonales [16]. Ces résultats sont aussi obtenus après reconstruction de la structure cubique centrée à partir de la structure α ou α' hexagonale du titane [17–18].

Dans notre cas, la microstructure cubique centrée présente bien une orientation préférentielle $\{100\}_{\beta}$ selon la direction de fabrication, ainsi que des densités de pôles équivalentes dans les directions TD et ND, orthogonales à BD. Concernant ces deux directions, les densités de pôles $\{405\}_{\beta}$ sont observées, distantes de quelques degrés de $\{110\}_{\beta}$.

Il est à noter que les échantillons utilisés pour réaliser l'étude de la texture du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF sont des cubes de 10 mm d'arrête, là où la texture étudiée au cours de la section III.3 du chapitre 3 avait été réalisée sur des éprouvettes de traction fabriquées sur la tranche. Même si la texture de la phase α hexagonale ainsi obtenue respectait la relation d'orientation de Burgers, la texture de la direction ND n'était pas équivalente à la texture observée sur TD, imputée au rapport largeur/épaisseur de l'éprouvette, très largement supérieur à 1. Les résultats exposés en figure IV-4 semblent aller dans le sens de cette hypothèse, les textures dans les directions TD et ND étant équivalentes, la géométrie de la pièce comprenant un rapport largeur/épaisseur égal à 1. Il semblerait donc que la stratégie de balayage laser seule ne suffise pas à homogénéiser la texture cristallographique dans les directions orthogonales à la direction de fabrication, la géométrie de la pièce à fabriquer ayant également un rôle à jouer dans la texture obtenue après fabrication.

Le cliché EBSD vient aussi corroborer l'analyse par diffraction des rayons X, à savoir que la microstructure du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF est purement monophasée β .

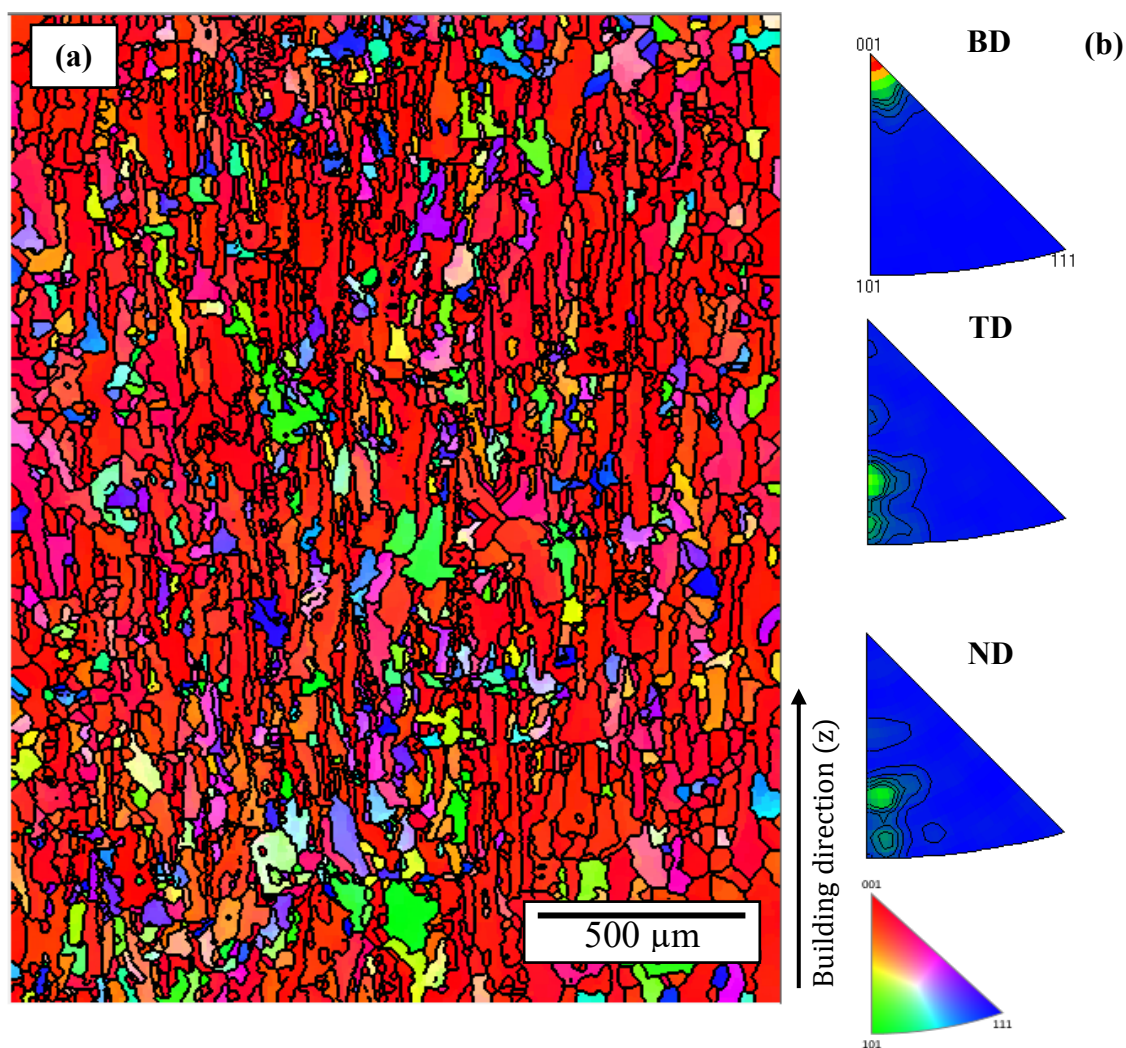


Fig. IV-4 : Cartographie EBSD du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (a), présentée avec ses figures de pôles inverses (b). BD pour « Building direction » et TD pour « Transverse direction » font ici référence à la direction de fabrication et à la direction orthogonale à celle-ci.

II.4. Caractérisation mécanique

Aux vues de la composition choisie et des caractéristiques microstructurales (structure monophasée β brut de fabrication), le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF possède de bonnes prédispositions pour présenter une transformation martensitique sous contrainte (transformation SIM), comme ce fut le cas avec cette même composition élaborée par fusion classique lors de travaux antérieurs réalisés au sein de notre laboratoire [6].

Par conséquent, l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF a été caractérisé mécaniquement via des essais de traction monotones et cyclés, dans le but d'étudier le comportement mécanique en cycles incrémentés de charges/décharge.

Les réponses mécaniques obtenues pour les deux différents essais sont montrés en figure IV-5. Les courbes présentées ont été tracées en contrainte et déformation nominales. Les valeurs des différentes grandeurs mécaniques caractéristiques mesurées ont été reportées dans le tableau IV-2. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesure ainsi que son écart-type sont présentés.

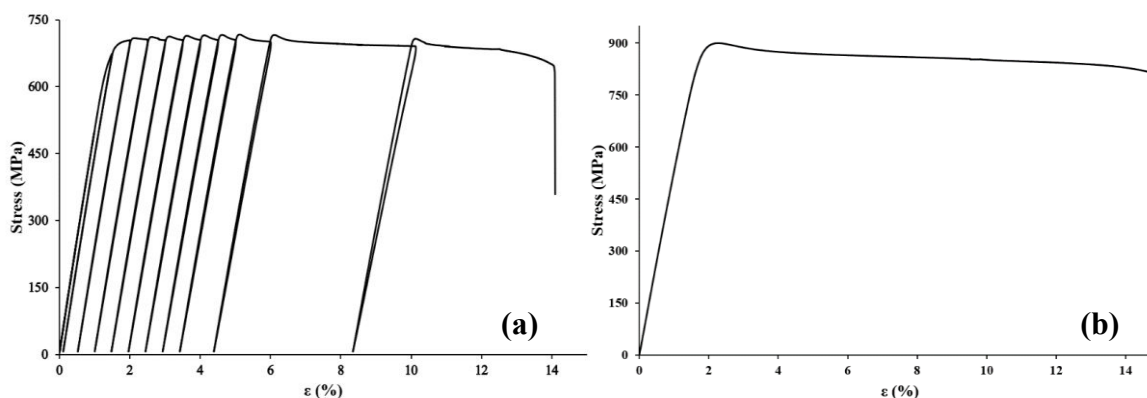


Fig. IV-5 : Réponse mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF selon un test de traction cyclé (a) ou monotone (b).

Table IV-2

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF	51±1	822±77	788±79	14,5±0,4

Les valeurs de R_e et R_m sont assez dispersées, et semblent dépendre du type de sollicitation. En effet, il a été observé des résistances mécaniques plus élevées dans le cas des tests de traction monotone par rapport aux tests cyclés.

La réponse mécanique en essai de traction monotone (cf. fig. IV-5b) fait état d'un comportement élasto-plastique classique, composé d'un domaine élastique et d'un domaine plastique sans consolidation jusqu'à la rupture. Même constat concernant la réponse en traction cyclée (cf. fig IV-5a). Cette dernière met également en exergue l'absence d'hystérésis à la décharge, démontrant ainsi que la transformation martensitique sous contrainte ne semble pas se produire avec cet alliage.

Une analyse post-mortem des phases par diffraction des rayons X corrobore cette observation : la présence de phase martensitique α'' après rupture n'est pas observée (cf. fig. IV-6), et ce quel que soit le mode de sollicitation.

Ces analyses permettent donc de conclure sur l'absence d'une transformation SIM pour l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF, contrairement à ce qui avait été observé avec cette même nuance élaborée par un procédé de fusion classique [6]. Ainsi, la phase β obtenue avec le procédé L-PBF est apparemment suffisamment stable à température ambiante pour empêcher la phase martensitique α'' de se former sous l'effet d'une sollicitation mécanique.

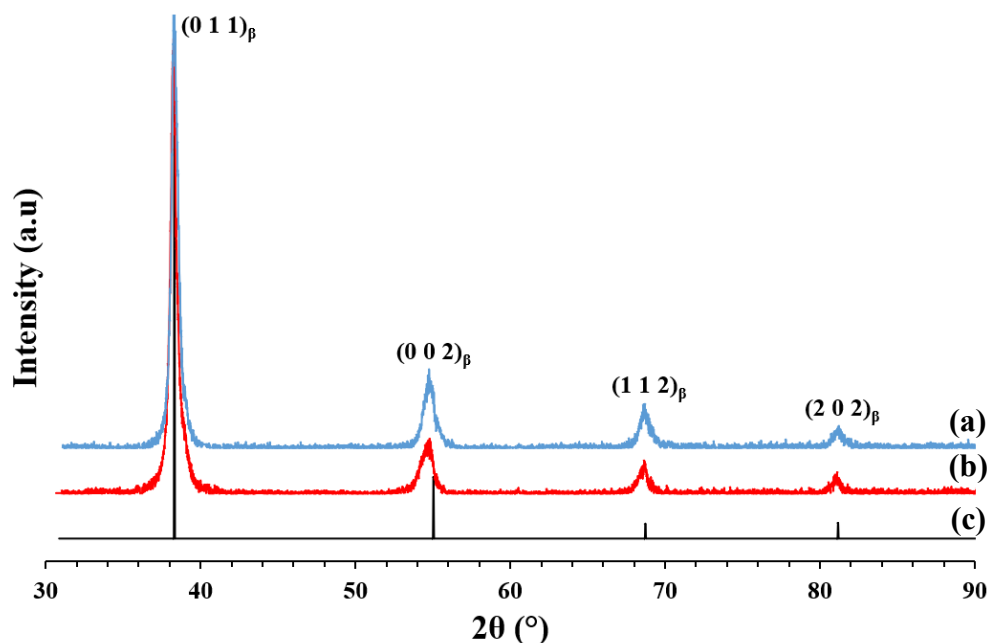


Fig. IV-6 : Superposition des diffractogrammes post-mortem en traction cyclée (a), traction monotone (b) et de l'état brut de fabrication (c).

Malgré cette absence de transformation martensitique sous contrainte, la nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF possède un bon compromis de propriétés mécaniques, alliant ductilité et résistance mécanique, en plus de posséder un module d'élasticité assez faible d'environ 50 GPa, soit moitié moins que celui obtenu avec l'alliage Ti-6Al-4V ELI.

II.5. Dosage des éléments interstitiels

Dans le but de comprendre les différences de comportements mécaniques entre l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn fabriqué par procédé L-PBF et celui fabriqué par fusion classique (nommé Ti-22Zr-11Nb-2Sn-Ref par la suite), un dosage des éléments interstitiels O_2 , N_2 et H_2 a été réalisé dans un échantillon de poudre du mélange avant fabrication, et dans un échantillon de matière après fabrication par méthode « in-situ » (en sortie de production). Un échantillon d'un alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn élaboré par fusion en lévitation magnétique (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-Ref), et présentant une transformation SIM a également été dosé dans le but d'obtenir des éléments de comparaison quantitatifs.

L'ensemble des mesures réalisées est rassemblé dans le tableau IV-3. Les quantités moyennes pour chaque élément sont présentées, ainsi que leurs écarts-types.

Table IV-3

Dosage des éléments O₂, N₂ et H₂ dans le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

Échantillon étudié	O ₂ (ppm)	N ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-Poudre	1730±24	224±2	19±4
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF	2367±31	314±30	13±1
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-Ref	1011±4	61±4	6±1

De manière assez attendue, les quantités interstitielles mesurées dans les échantillons issus du procédé L-PBF sont plus importantes que dans les échantillons issus du procédé d'élaboration classique. Si la différence est presque d'un facteur 2 dans le cas des éléments O₂ et H₂, elle est d'un facteur 5 dans le cas de l'élément N₂. Il est intéressant de noter que cette tendance semble se vérifier pour la poudre avant fabrication, et que ces quantités augmentent après fabrication (l'atmosphère de la chambre n'étant pas tout à fait pure en gaz inerte). L'oxygène et l'azote étant connus pour augmenter significativement la contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique [13], les différences de comportements mécaniques entre procédé L-PBF et procédé de fusion classique n'ont donc rien d'étonnant, les teneurs trop importantes en éléments interstitiels empêchant donc le déclenchement de la transformation SIM dans l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

En conclusion, la méthode « in-situ » qui a été employée pour fabriquer par le procédé L-PBF un alliage de composition Ti-22Zr-11Nb-2Sn s'est révélée très efficace. Avec un choix de paramètres machines optimisés (voir chapitre II), l'alliage présente une microstructure en grains colonnaires monophasée β avec des porosités et des inclusions quasiment inexistantes. Avec pour objectif d'optimiser d'avantage les propriétés mécaniques, la piste des traitements thermiques a également été étudiée concernant le Ti-22Zr-11Nb-2Sn. Le but des traitements thermiques est de modifier la microstructure de l'alliage (précipitation, recristallisation, texture...) afin d'obtenir de nouveaux comportements mécaniques.

II.6. Analyse thermique par résistivité électrique

La démarche d'optimisation des propriétés mécaniques d'un alliage métallique par traitements thermiques nécessite une connaissance, même grossière, des domaines de stabilité des différentes phases composant cet alliage. A partir d'analyses thermiques, des stratégies

d'optimisation peuvent ainsi être mises au point pour modifier l'équilibre des phases, les microstructures, et à fortiori les propriétés mécaniques des alliages considérés.

Dans cette optique, une analyse thermique par résistivité a été effectuée. La figure IV-7 présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température. Les variations de cette grandeur nous renseignent sur les changements de phases se produisant au cours de la chauffe et du refroidissement. En effet, en résistivité électrique, chaque changement de pente est le signe de changements microstructuraux au sein de l'alliage.

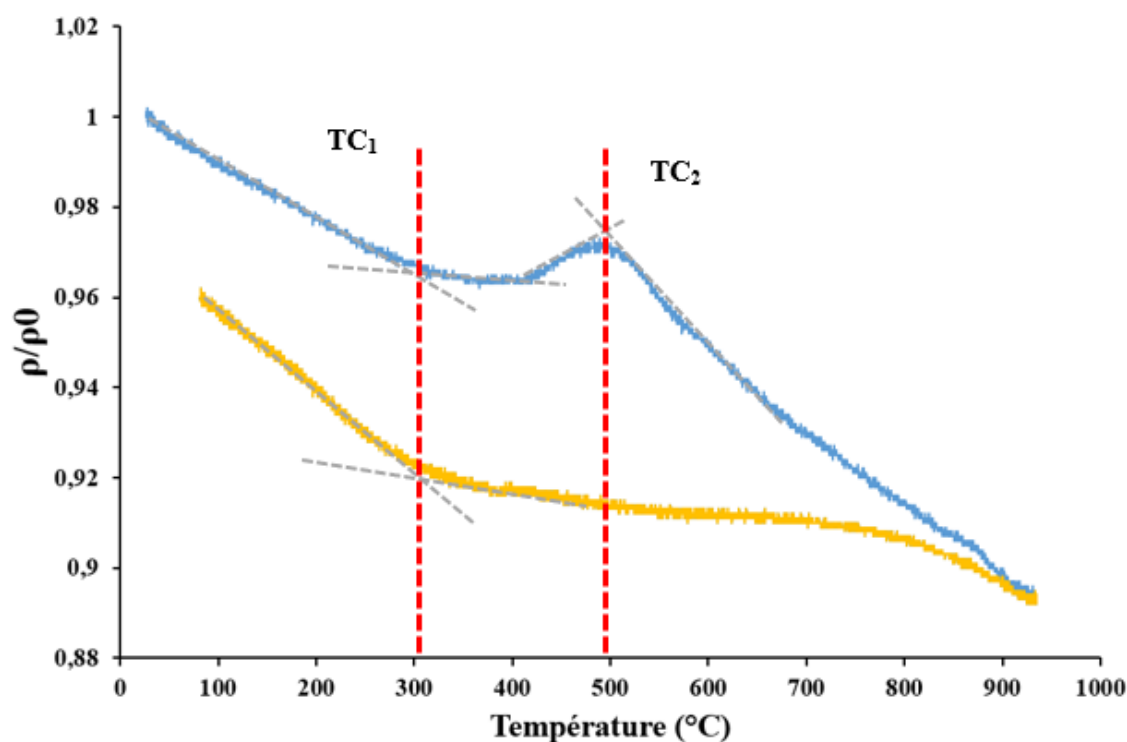


Fig. IV-7 : Analyse thermique par résistivité électrique pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. La courbe en bleue correspond au chauffage, alors que la courbe jaune correspond au refroidissement.

D'après le diagramme d'analyse thermique, une première rupture de pente s'amorce à environ 300°C. Cette même rupture se retrouvant sur la partie liée au refroidissement, il est probable qu'une transformation de phase s'opère aux alentours de cette température, notée TC₁ (pour température caractéristique 1). Au-delà de TC₁, la résistivité passe par un pallier avant d'augmenter pour atteindre un maximum à une température d'environ 500°C (TC₂). Lors de la chauffe, il semblerait donc que l'alliage possède un domaine, délimité par TC₁ et TC₂, dans lequel une partie ou la totalité de sa microstructure se transforme. Au vu des concentrations en éléments β-gènes, il pourrait s'agir d'un domaine favorisant la formation de phases ω_{iso} et α, d'après la littérature [19–21]. La température TC₂ marquant la dernière rupture de pente observée sur le diagramme d'analyse thermique, elle peut être considérée comme la température de transus T_β de l'alliage, soit environ 500°C. Cette température de transus T_β est assez

cohérente avec ce qui est observé dans la littérature pour des alliages de compositions similaires élaborés par procédés de fusion classiques [22–23].

Il est à noter que malgré la rupture de pente constatée à 300°C au cours du refroidissement, il n'y a pas de rupture de pente concomitante avec les changements observés à 500°C. La transformation de phase s'effectuerait donc uniquement à la chauffe, et non au refroidissement.

Au vu des résultats de l'analyse thermique, deux traitements thermique seront à l'étude dans le but de modifier les propriétés du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. Dans un premier temps, un traitement thermique sera réalisé entre TC_1 et TC_2 à 400°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Dans un second temps, un traitement de mise en solution au-dessus du transus T_β ($> TC_2$) sera réalisé à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Les appellations utilisées par la suite pour désigner les deux états métallurgiques issus de chaque traitement thermique sont renseignées dans le tableau IV-1.

III. Optimisation des propriétés par traitement thermique

III.1. Traitement thermique à 700°C (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ)

III.1.1. Caractérisation microstructurale par DRX et EBSD

La figure IV-8 montre la superposition des deux diffractogrammes RX obtenus pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (IV-8a) et le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (IV-8b).

La superposition des deux diffractogrammes permet de mettre en exergue les mêmes pics de diffraction pour les deux états métallurgiques. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ est donc monophasé β . Étant donné que la température de traitement est supérieure à la température identifiée comme température de transus T_β (TC_2 , voir fig. IV-7), il est attendu de retrouver une microstructure complètement β après trempe.

La figure IV-9a montre une cartographie EBSD typique obtenue pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ. Les figures de pôles inverses associées sont également montrées en figure IV-9b.

La cartographie EBSD (fig. IV-9a) fait état d'une microstructure significativement différente de ce qui avait été observé sur l'état brut de fabrication. La microstructure colonnaire très allongée observée sur le brut de fabrication a laissé place à une microstructure en grains équiaxes β , dont certains sont très fins (quelques microns), et ne dépassant jamais la centaine de microns. De plus, là où l'observation EBSD de l'état brut de fabrication laissait apparaître

une microstructure fortement texturée le long de la direction de fabrication, il n'existe ici aucune texture marquée (cf. fig. IV-9b). Ainsi, sous l'effet du traitement thermique réalisé à 700°C, la microstructure est complètement recristallisée.

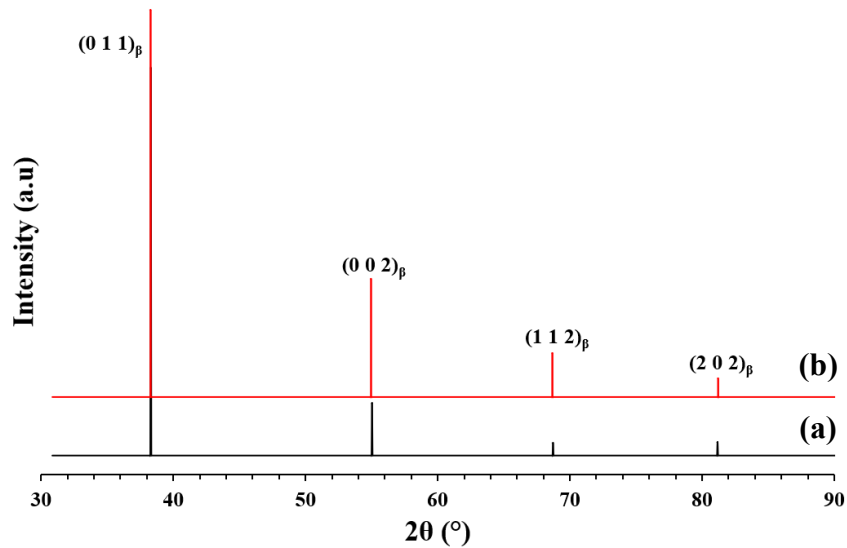


Fig. IV-8 : Superposition des diffractogrammes RX des états Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (a), et Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (b).

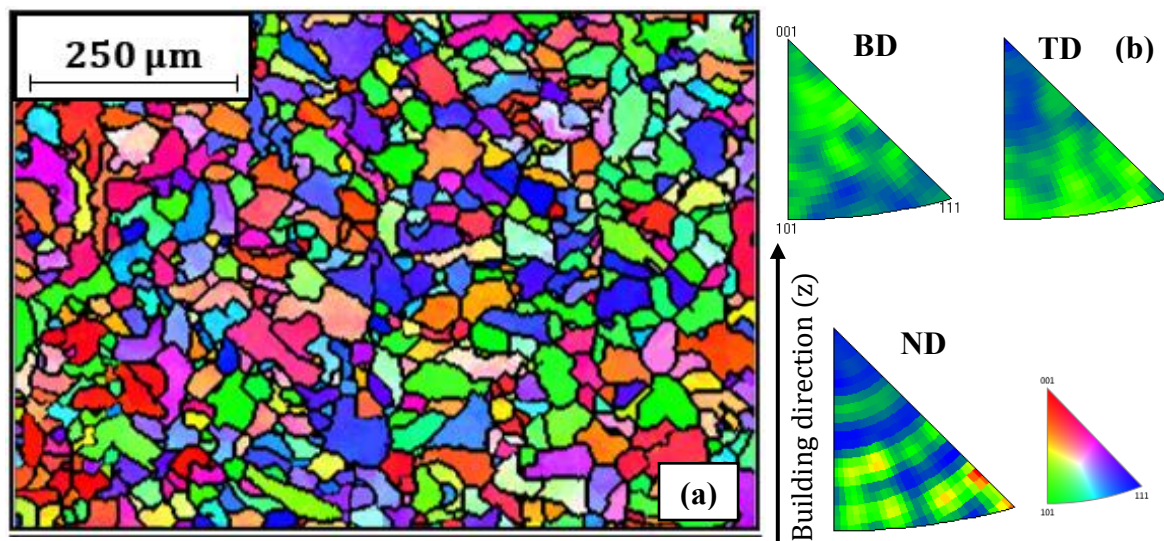


Fig. IV-9 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (a) présentée avec ses figures de pôles inverses (b).

En effet, les états bruts de fabrication de technologies L-PBF sont connus pour leurs contraintes internes et leurs densités de dislocations importantes liées au gradient thermique au moment de la fabrication. Lors d'un traitement thermique au-dessus du transus T_{β} , ces dislocations deviennent mobiles et provoquent une réorganisation de la structure cristalline lors de la

recristallisation, donnant lieu à de nouveaux germes cristallins, de morphologies et d'orientations différentes, remplaçant la structure précédente.

III.1.2. Caractérisation mécanique

L'influence des changements microstructuraux observés après traitement thermique à 700°C a été caractérisée mécaniquement comme pour l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF, à savoir par des essais de traction monotone et cyclé.

La figure IV-10 montre les réponses mécaniques des deux différents types de test. Les courbes ont été tracées en contrainte et déformation nominales. Le tableau IV-4 présente les caractéristiques mécaniques évaluées pour les deux tests. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesure ainsi que son écart-type sont présentés.

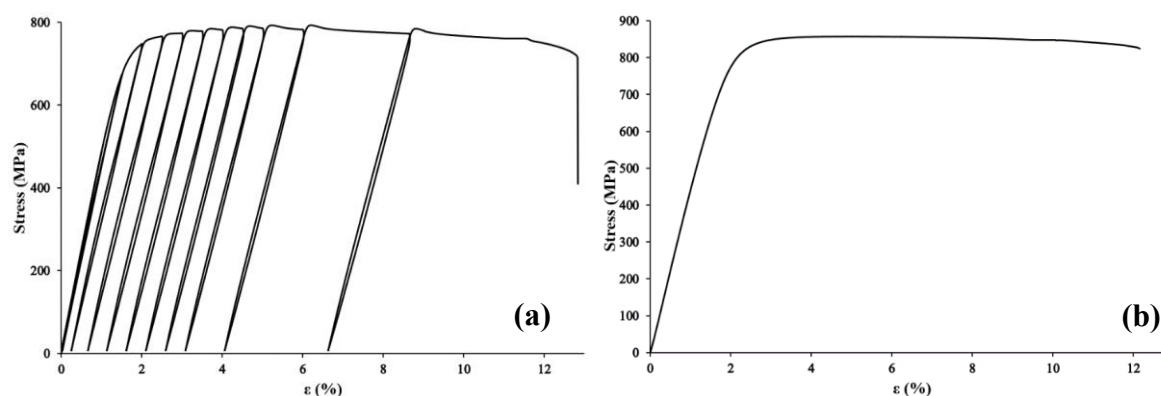


Fig. IV-10 : Réponse mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ selon un test de traction cyclé (a) ou monotone (b).

Table IV-4

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ	46±2	835±30	737±24	12,8±0,8

Malgré le fait que les valeurs de résistance mécanique observées dans le cas de la traction monotone soient plus élevées que dans le cas de la traction cyclée, la dispersion de ceux-ci semble plus restreinte que dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. Cette différence peut s'expliquer par le type de traitement effectué, la mise en solution dans le domaine β ayant sans doute eu un effet d'homogénéisation sur les échantillons.

Les réponses mécaniques sont caractéristiques des réponses élasto-plastiques classiques sans consolidation, comme dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF. La courbe de traction cyclée ne

met pas en évidence d'hystérésis entre la charge et la décharge, et la superposition des diffractogrammes post-mortem obtenus par diffraction des rayons X permet de mettre en exergue un matériau monphasé (cf. fig. IV-11). En définitive, la phase β de cet état métallurgique semble elle aussi suffisamment stable pour ne pas présenter de transformation SIM.

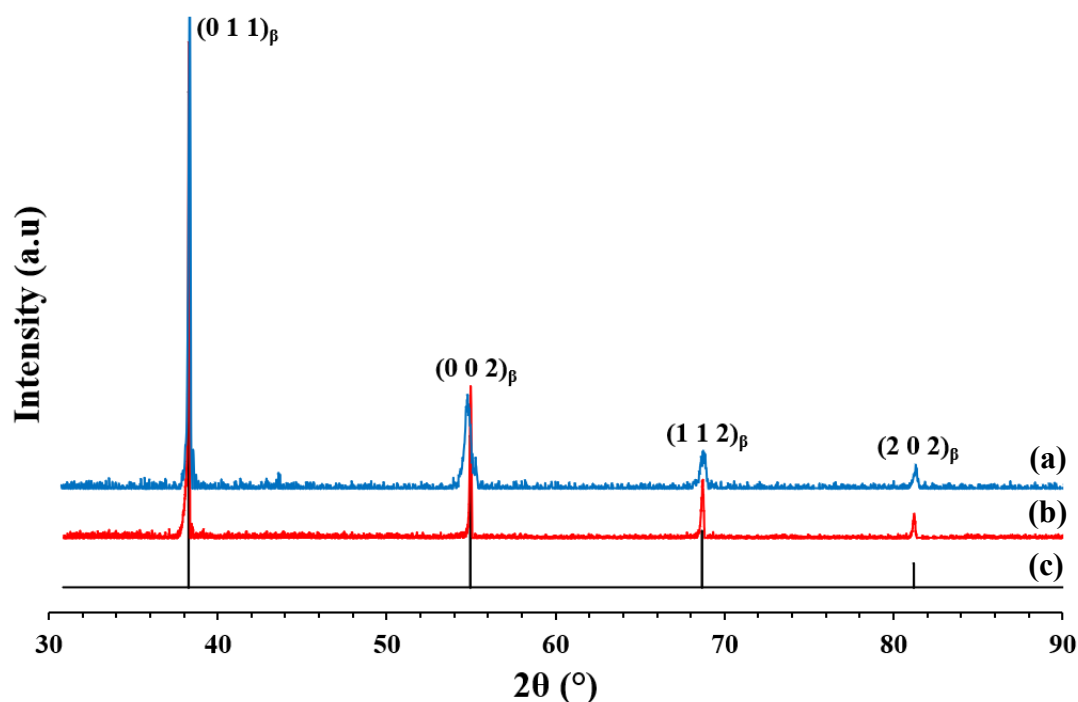


Fig. IV-11 : Superposition des diffractogrammes RX post-mortem en traction cyclée (a), traction monotone (b) et du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ(c).

Il est à noter qu'entre l'alliage brut de fabrication et l'alliage traité thermiquement à 700°C, les propriétés mécaniques sont quasiment inchangées, comme le montre la figure IV-12. Si on constate une légère diminution du module d'élasticité, la valeur moyenne de la résistance mécanique reste assez proche. Il est intéressant de noter que la limite d'élasticité du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF est toutefois supérieure, présentant une inflexion avant d'entrer dans le domaine plastique. Ce phénomène est probablement lié à l'état de la microstructure brute de fabrication chargée de contraintes internes et qui, comme on le voit, ont été relaxées par le traitement thermique de recristallisation. Excepté ce phénomène proche de la limite d'élasticité, les deux états présentent un domaine plastique sans consolidation ni adoucissement.

Exception faite d'une légère diminution du module d'élasticité, les propriétés mécaniques sont donc relativement similaires avant et après traitement thermique à 700°C. L'absence de changements microstructuraux importants (transformation SIM, germination de phase) du fait d'une structure monphasée dans les deux cas est responsable de cette similarité, bien que les

deux états possèdent des textures très différentes et avec un état de contraintes internes également très différent.

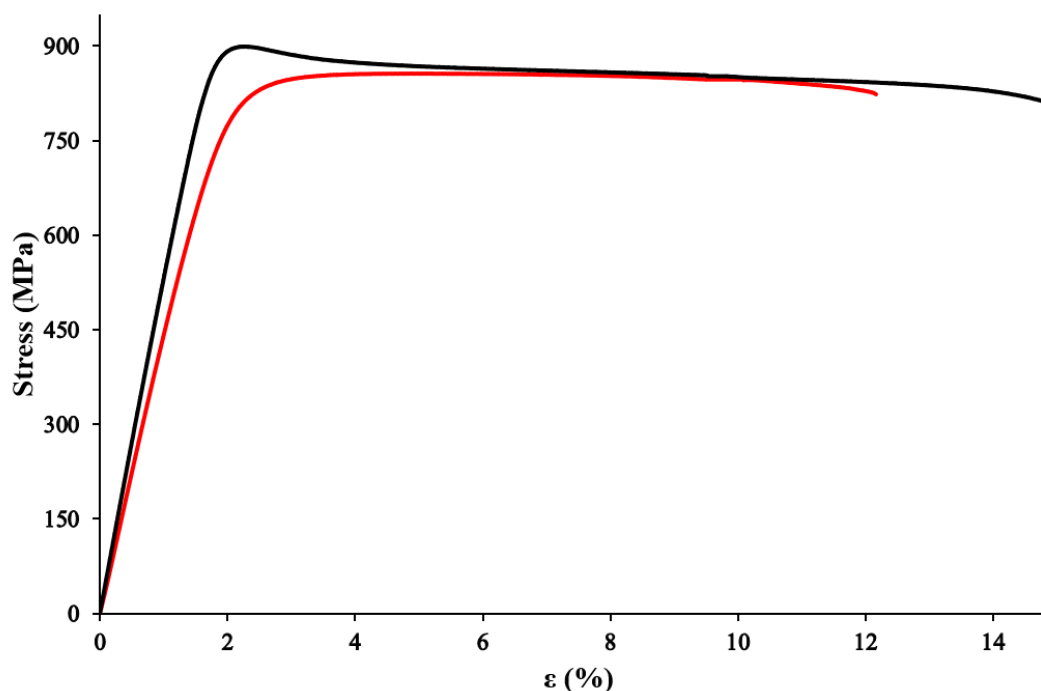


Fig. IV-12 : Superposition des réponses mécaniques monotones des états métallurgiques Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (en noir) et Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (en rouge).

III.2. Traitement thermique à 400°C (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ)

III.2.1. Caractérisation microstructurale par DRX et EBSD

La figure IV-13a présente une cartographie IPF-EBSD de l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn traité thermiquement à 400°C après fabrication (état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ). La cartographie fait état d'une microstructure colonnaire, comme dans le cas de l'état brut de fabrication. De plus, la texture de ce nouvel état métallurgique semble elle aussi inchangée par rapport à la texture observée pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

La température de ce traitement thermique étant inférieure au transus β , observer des grains colonnaires n'a rien de surprenant. En effet, la microstructure initiale n'ayant pas été mise en solution, elle n'a donc pas recristallisé. De fait, sans recristallisation, l'orientation des grains colonnaires est attendue similaire à celle observée pour le brut de fabrication. La figure IV-13b fait état d'une texture $\{100\}_\beta$ pour les grains β indexés sur la cartographie, de manière analogue

à la texture observée pour le brut de fabrication, orientée de manière préférentielle le long de la direction de fabrication du fait de la croissance épitaxiale.

Il a été mesuré des grains de longueur moyenne d'environ 120 μm , pour une largeur moyenne de 40 μm . Ces résultats sont du même ordre de grandeur que l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

Le cliché EBSD a été indexé en totalité avec la phase β du titane. Les autres phases recherchées (α , α'' et ω_{iso}) ont abouti à des taux d'indexations négligeables, voire nuls, et ce malgré le pas utilisé (0,1 μm).

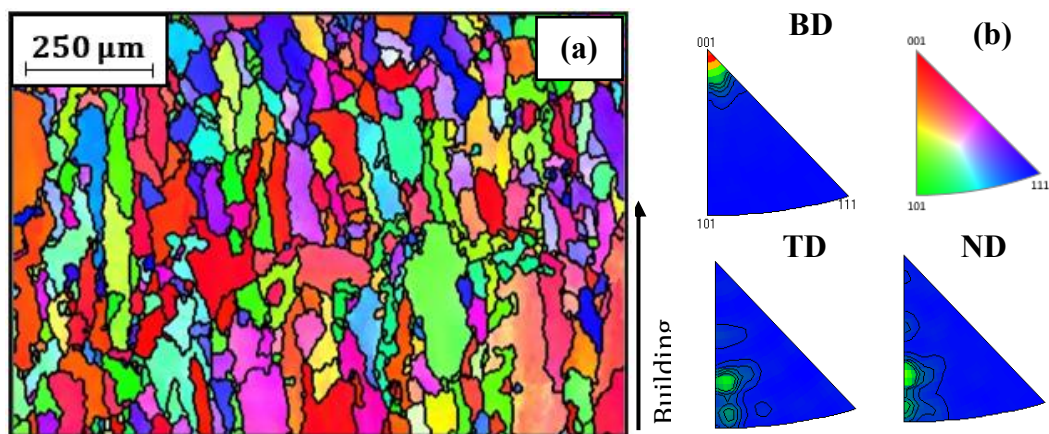


Fig. IV-13 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ (a), et figures de pôles associées (b).

Ce résultat n'est pas corroboré par l'analyse par diffraction des rayons X du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ, qui met en évidence de nouveaux pics de diffractions. La figure IV-14 présente la superposition des diffractogrammes obtenus pour les trois différents états métallurgiques, permettant de mettre en évidence l'influence du traitement thermique à 400°C.

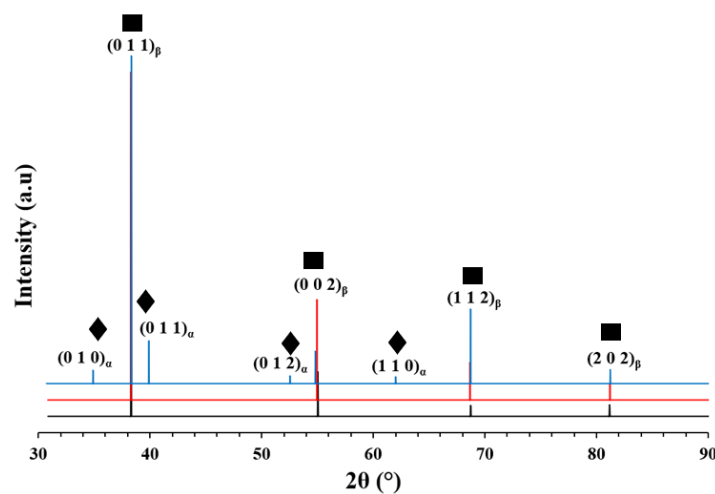


Fig. IV-14 : Superposition des trois différents diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X pour l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ (en bleu), Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ (en rouge) et l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF (en noir). Dans un souci de clarté, la phase β est indiquée par un rectangle, et la phase α par un losange.

Le diffractogramme bleu associé au Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ de la figure IV-14 présente les pics caractéristiques de la phase β , mais de nouveaux pics sont présents et ont été indexés comme appartenant à la phase hexagonale α du titane.

Ce résultat corrobore les observations de l'analyse thermique par résistivité, où une première transformation de phase a été détectée à environ 300°C (TC_1), correspondant ainsi à la température d'apparition de la phase α à partir de la phase β .

Le fait que cette phase α n'a pas pu être détectée lors de l'analyse EBSD peut s'expliquer par ses dimensions, probablement de taille nanométrique. Les durées d'acquisitions pour ce type de cartographie dépassant déjà la dizaine d'heures, l'observation au microscope électronique en transmission (MET) a été effectuée dans le but d'identifier la phase α ayant précipité au cours du traitement thermique.

III.2.2. Observation microstructurale en MET

L'utilisation conventionnelle du MET est parfaitement adaptée pour identifier et caractériser une phase de taille nanométrique. De plus, le mode diffraction permet également de mettre en évidence les relations cristallographiques liant les différentes phases en présence.

La figure IV-15 présente deux clichés en champ clair (Bright Field) réalisés pour différents grossissements sur un échantillon de Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ. Ces clichés font état de lamelles de phase α allongées et dispersées dans la matrice métallique β . Ces lamelles mesurent une dizaine de nanomètres de large, et entre 300 nm et 1 μ m de long.

Il est à noter que les lamelles semblent orientées dans un nombre assez restreint de directions. Il semblerait donc qu'elles croissent de manière préférentielle à l'intérieur de la matrice métallique β .

La figure IV-16 montre le cliché de diffraction associé à l'image IV-15b. Ce cliché a été réalisé avec comme axe de zone $[011]_{\beta}$. En plus des spots de diffraction de la structure cubique centrée de la phase β , d'autres spots de diffraction, n'appartenant pas à la structure cubique centrée, sont également présents sur le cliché. Les phases α et β étant liées par la relation d'orientation cristallographique de Burgers, les plans cristallographiques des deux phases peuvent se retrouver en condition de diffraction.

L'indexation de ce type de cliché permet de mettre en évidence ou de vérifier les relations d'orientations cristallographiques entre les différentes phases présentes. Dans notre cas, il s'agit de la relation de Burgers, liant la phase α avec la phase β , appelée en relation IV-1.

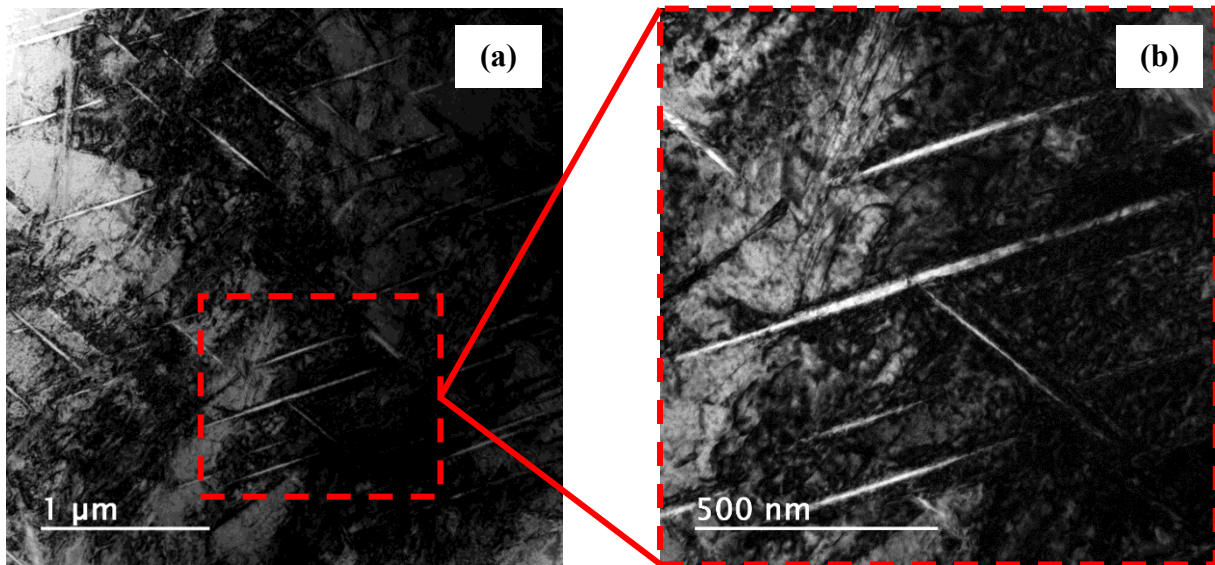


Fig. IV-15 : Cliché MET-BF de lamelles de phase α dans la matrice métallique β (a), zoom sur les lamelles pour réaliser un cliché de diffraction et extraire les dimensions caractéristiques de cette phase (b).

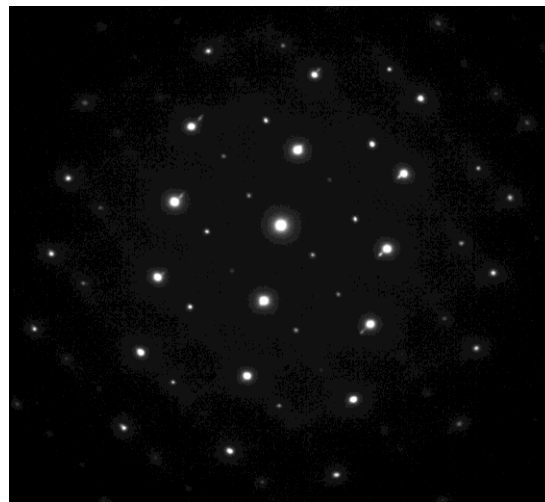


Fig. IV-16 : Cliché de diffraction d'un échantillon de Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ avec pour axe de zone $[011]_{\beta}$. Des spots supplémentaires se superposent à ceux de la phase β , celle-ci étant en relation d'orientation avec la phase α par le biais de la relation de Burgers.

$$\begin{aligned} & (0001)_{\alpha} // \{110\}_{\beta} \\ & \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta} \end{aligned} \quad (\text{IV-1})$$

La figure IV-17 présente l'indexation réalisée à partir du cliché présenté en figure IV-16. Le tableau IV-5 récapitule les éléments cristallographiques identifiés à partir de l'indexation. Au total, 2 variantes de phase α trouvent une correspondance à partir du cliché de diffraction, et en se basant sur la relation d'orientation cristallographique de Burgers. La variante 5 ne comporte qu'un seul spot de diffraction, les autres constituants de la variante étant confondus avec la

phase β , ou absent du cliché, l'axe de zone en question étant de très faible symétrie (cf. tableau IV-5).

Table IV-5
Indexation du cliché de diffraction.

Axes de zone	Variante
$(\bar{1} 0 1 0)_\alpha$	Variante n°6
$(\bar{3} 0 3 \bar{2})_\alpha$	Variante n°5

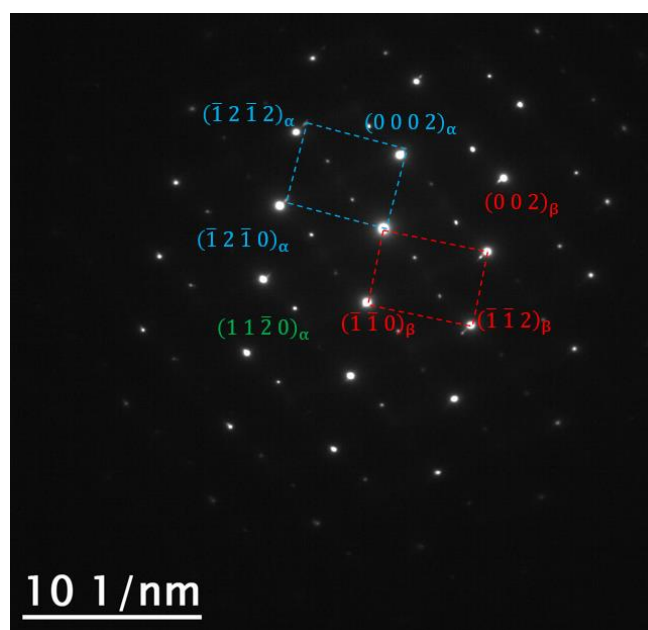


Fig. IV-17 : Indexation des différents éléments cristallographiques appartenant aux deux phases en conditions de diffraction de la figure IV-16.

La relation d'orientation étant vérifiée, l'indexation du cliché de diffraction MET corrobore donc les résultats obtenus en analyse par diffraction des rayons X et en analyse thermique par résistivité.

Le MET permet également de réaliser des analyses EDS pour permettre de doser de manière semi-quantitative les éléments lourds présents dans les différentes phases.

Dans cette optique, une analyse EDS a été réalisée dans la matrice β , et dans les lamelles de phase α . Le tableau IV-6 présente les résultats du dosage semi-quantitatif réalisé.

Table IV-6
Analyse EDS des différentes phases de la figure IV-15b.

Phase étudiée	Ti (%wt)	Zr (%wt)	Nb (%wt)	Sn (%wt)
Matrice β	46,2	36,7	14	3,1

Lamelles α	54	39	4,3	2,7
-------------------	----	----	-----	-----

L'analyse EDS fait état d'une différence significative de concentration en Nb dans les différentes phases (quasiment 10%wt de différence entre les deux phases). Les lamelles étant de phase α , elles sont naturellement appauvries en Nb, car celui-ci est un élément β -gène.

III.2.3. Caractérisation mécanique

Comme précédemment, des essais de traction monotone et cyclé ont été utilisés pour caractériser l'alliage traité thermiquement à 400°C de microstructure biphasée $\alpha+\beta$. La figure IV-18 présente les deux différentes courbes obtenues selon le type de test (test cyclé, test monotone). Les courbes ont été tracées en contrainte et déformation nominales. Le tableau IV-7 présente les caractéristiques mécaniques mesurées pour les deux tests. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesures ainsi que son écart-type sont présentés.

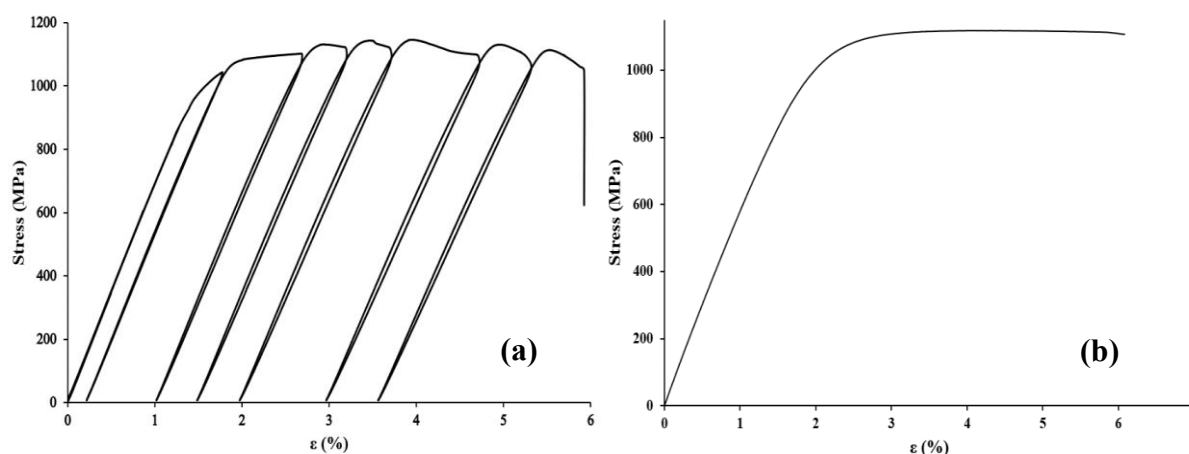


Fig. IV-18 : Réponse mécanique du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ selon un test de traction cyclé (a) ou monotone (b).

Table IV-7

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ	61±7	1111±30	986±18	5,5±0,7

La réponse mécanique est significativement différente de ce qui a été observé jusqu'ici. Le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ possède un module d'élasticité plus élevée que les nuances précédentes, pouvant atteindre 70 GPa. De même, la limite d'élasticité et la résistance maximale en traction ont drastiquement augmentées, la résistance maximale étant supérieure à 1 GPa.

Cette augmentation significative de la résistance mécanique est due à la précipitation des lamelles de phase α nanométriques qui agissent comme éléments durcissants.

Cette augmentation significative de la résistance mécanique se fait au détriment de la ductilité, qui chute de plus de la moitié des valeurs précédemment observées sur les autres états. Il est à noter que la courbe de traction cyclée ne met toujours pas en exergue d'hystérésis entre la charge et la décharge. Là encore, un comportement élasto-plastique conventionnel est observé et aucune transformation sous l'effet de la contrainte ne semble se produire. L'analyse par diffraction des rayons X post-mortem permet de mettre en évidence le même équilibre des phases α et β que celui observé avant traction (cf. fig. IV-19). Cet alliage biphasé $\alpha+\beta$ ne permet toujours pas d'obtenir un comportement SIM, la phase β étant visiblement toujours suffisamment stable mécaniquement pour ne pas se transformer sous contrainte.

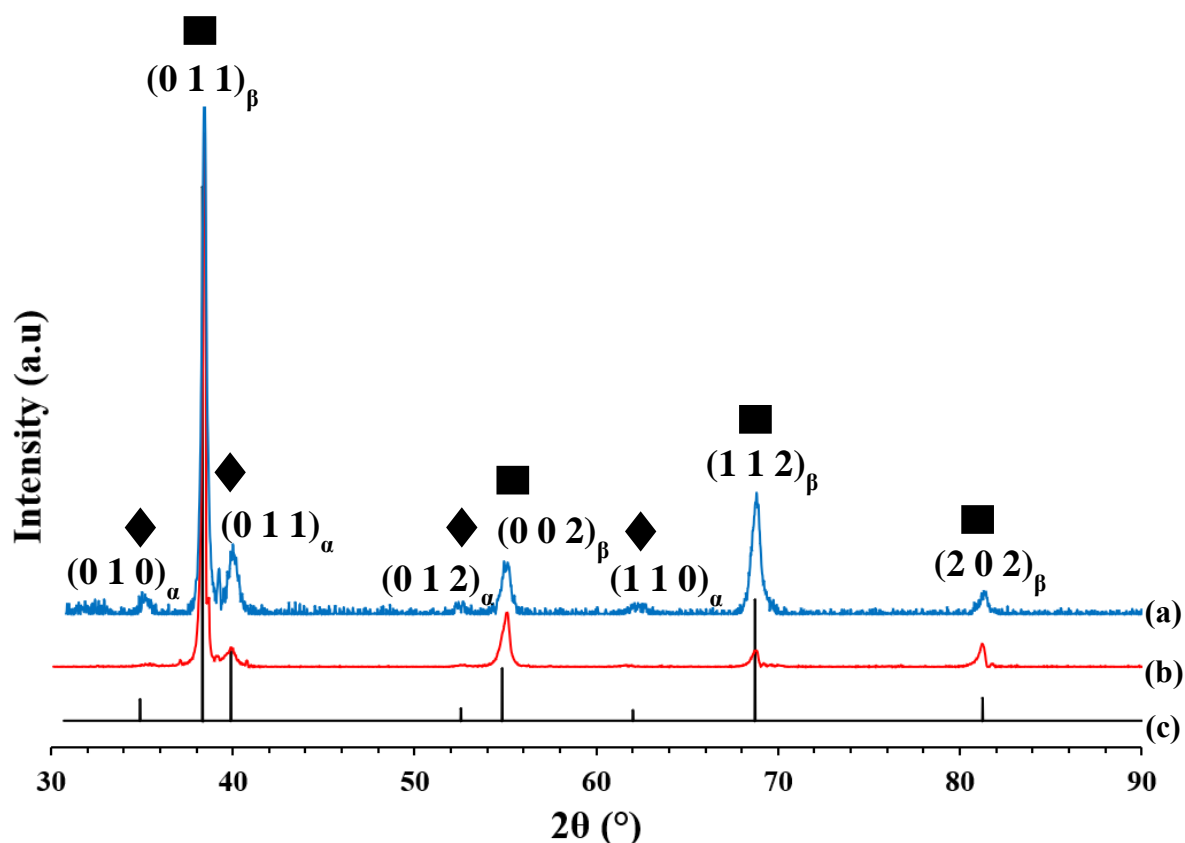


Fig. IV-19 : Superposition des diffractogrammes post-mortem en traction cyclée (a), traction monotone (b) et du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ(c). Les phases β (rectangle) et α (losange) sont indiquées sur le graphe.

Cette nouvelle réponse mécanique est le résultat de la précipitation de la phase α dans la matrice β , augmentant la valeur du module d'élasticité et la résistance mécanique, au détriment de la ductilité.

IV. Synthèse de caractérisation

La figure IV-20 montre la superposition des caractéristiques mécaniques des trois différents états métallurgiques, en plus des caractéristiques du Ti-6Al-4V-ELI après traitement thermique. Le tableau IV-8 rassemble les données des différentes grandeurs mécaniques mesurées au cours des tests de traction pour tous ces états métallurgiques.

Comme il est possible de l'observer, les traitements thermiques exercent une influence significative sur le module d'élasticité, dont la plus faible valeur est obtenue pour la nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ recristallisée β après traitement thermique à 700°C dans le domaine β . La valeur du module la plus élevée est quant à elle obtenue après le traitement de durcissement par précipitation de la phase α à 400°C (nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ biphasée $\alpha+\beta$).

Comme l'illustre la figure IV-21, les performances mécaniques des alliages fabriqués à partir du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn sont très compétitives par rapport à celles de l'alliage Ti-6Al-4V ELI de référence.

Le module d'élasticité est grandement diminué par la stabilisation de la phase β à température ambiante, et ce même dans le cas d'un alliage biphasé comme le Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ, dans lequel la phase α précipite au cours du traitement thermique. Il est à noter que pour cet état métallurgique (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ), les valeurs de résistance mécanique sont supérieures aux valeurs de résistance mécanique de l'alliage de référence Ti-6Al-4V ELI.

Concernant les nuances monophasées β (Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ), il est à noter un module d'élasticité très faible, pouvant descendre autour de 45 GPa, soit plus de 2 fois moins que celui du Ti-6Al-4V ELI, pour des valeurs de résistances mécaniques comparables mais avec des allongements à la rupture significativement supérieurs. De fait, l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn monophasé β (brut de fabrication ou traité à 700°C) fabriqué par procédé L-PBF possède de très bonnes propriétés pour des applications biomédicales, le faible module d'élasticité étant assez proche de celui de l'os (compris en 15 et 30 GPa), participant ainsi à réduire considérablement l'effet de « stress-shielding ». De plus, la composition chimique de cet alliage de titane ne présente pas de contre-indication toxicologique, faisant du Ti-22Zr-11Nb-2Sn un matériau de choix pour des dispositifs médicaux.

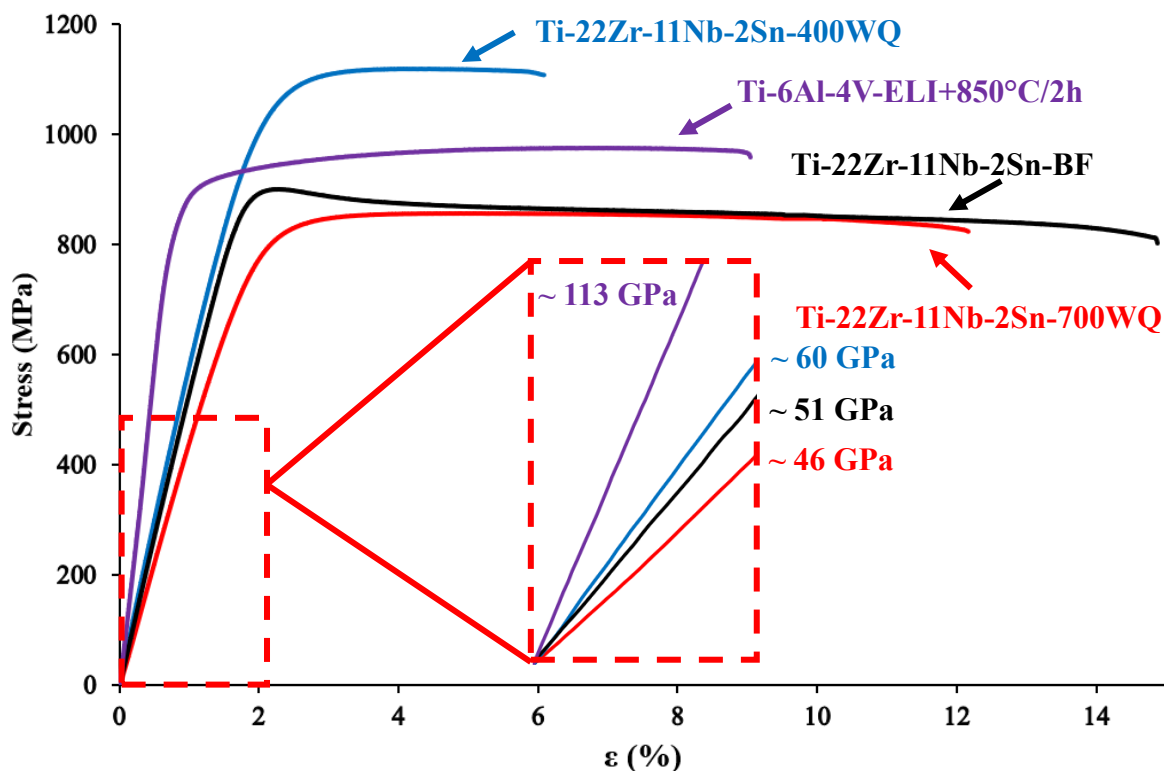


Fig. IV-20 : Superposition des réponses mécaniques pour les différents états métallurgiques étudiés, avec zoom sur une portion du domaine élastique pour mettre en exergue les différences de module d'élasticité.

Table IV-8

Caractéristiques mécaniques de traction pour l'ensemble des états métallurgiques.

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF	51±1	822±77	788±79	14,5±0,4
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ	46±2	835±30	737±24	12,8±0,8
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ	61±7	1111±30	986±18	5,5±0,7
Ti-6Al-4V-ELI+850°C/2h	113±3	972±3	868±4	8,3±0,7

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, un nouvel alliage de titane de composition Ti-22Zr-11Nb-2Sn a été fabriqué en utilisant la technique de fusion laser sur lit de poudre « in-situ ». L'alliage ainsi obtenu présente des quantités infimes de porosités et d'inclusions de Nb dans la matrice métallique, et est relativement homogène à la composition chimique cible. Cette technique montre ainsi un potentiel certain dans l'élaboration d'alliages de titane quaternaires de compositions inédites sans utiliser de poudres pré-alliées. Il est à noter que pareilles tentatives

de fabrication pour des alliages de titane à destination du médical par le biais de cette méthode de fabrication restent encore assez peu documentées dans la littérature.

La microstructure de cet alliage brut de fabrication, ainsi que ses propriétés mécaniques ont été caractérisées, aboutissant sur une réponse mécanique élasto-plastique sans transformation martensitique induite sous contrainte (SIM). Le dosage des éléments O₂, N₂ et H₂ au sein des pièces fabriquées a révélé des quantités assez élevées, expliquant probablement en partie l'absence de transformation de phase sous l'effet de la contrainte.

L'évolution des phases de cette nuance en fonction de la température a été caractérisée par le biais de l'analyse thermique par résistivité électrique afin de dresser une stratégie d'optimisation des propriétés mécaniques de cette nuance par traitements thermiques. Cette analyse a permis d'identifier deux types de traitements à étudier : un traitement de mise en solution à 700°C, et un traitement de durcissement par précipitation à 400°C.

Le traitement de mise en solution à 700 °C a permis d'obtenir une microstructure monophasée β complètement recristallisée qui a effacé la texture très marquée de la microstructure β en grains colonnaires du brut de fabrication. Néanmoins, les caractéristiques de traction de l'alliage traité thermiquement à 700°C sont restées très semblables à celles obtenues pour la nuance brute de fabrication, malgré des changements microstructuraux significatifs, comme la suppression de la morphologie granulaire et de la texture préférentielle.

Le traitement de durcissement par précipitation à 400°C a mis en exergue l'existence d'un domaine biphasé $\alpha+\beta$, qui a notamment été caractérisé par microscopie électronique en transmission. La précipitation de la phase α induite par le traitement thermique a eu pour résultat une augmentation drastique des propriétés de résistance mécanique, mais une chute importante de la ductilité. La possibilité de durcir cette nuance de titane par le biais de cette phase α n'est pas anodin, les alliages de titane β à transformation de phase possédant souvent des limites d'élasticité assez basses restreignant leurs utilisations. Après élaboration d'une nuance moins chargée en éléments β -gènes, et présentant un caractère mécanique instable, l'ajout de cette phase nanométrique pourrait permettre d'élaborer des alliages $\alpha+\beta$ présentant des transformations SIM et aux limites d'élasticité élevées.

En définitive, ce nouvel alliage de titane possède un certain potentiel comme candidat de substitution au Ti-6Al-4V-ELI pour des applications dans le domaine médical. Son bas module d'élasticité (autour de 50 GPa, deux fois moins que celui du Ti-6Al-4V) allié à ses propriétés de résistances mécaniques plutôt bonnes pour un alliage β (et comparables à celles du Ti-6Al-4V) en font un candidat potentiellement très intéressant, présentant une biocompatibilité chimique et mécanique optimale.

Malgré des propriétés prometteuses pour des applications médicales, les alliages élaborés et étudiés au cours de chapitre ne présentent pas de transformation martensitique sous contrainte.

Les quantités d'éléments β -gènes, alliées aux quantités d'espèces interstitielles (oxygène et azote) stabilisent mécaniquement la phase β à température ambiante. Une perspective d'étude pour obtenir des alliages permettant une transformation martensitique induite sous contrainte serait de réduire les proportions de Nb (élément β -gène) dans la composition initiale, afin de compenser la stabilité de phase β apportée par les éléments interstitiels. Cette piste sera étudiée dans le cinquième et dernier chapitre de ces travaux de thèse, par le biais de la fabrication de deux nouveaux alliages de titane : le Ti-22Zr-9Nb-2Sn, et le Ti-22Zr-7Nb-2Sn.

Bibliographie

- [1] M. Fischer *et al.*, « In situ elaboration of a binary Ti–26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders », *Materials Science and Engineering C*, 2016, vol. 62, p. 858-859.
- [2] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Effect of laser process parameters on part quality », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, vol. 77, p. 120-127.
- [3] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 660, p. 461-470.
- [4] J. Wang *et al.*, « Microstructural homogeneity and mechanical behavior of a selective laser melted Ti-35Nb alloy produced from an elemental powder mixture », *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, vol. 61, p. 221-233.
- [5] J. C. Wang *et al.*, « Selective laser melting of Ti–35Nb composite from elemental powder mixture: Microstructure, mechanical behavior and corrosion behavior », *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 760, p. 214-224.
- [6] G. Cabon. Thèse de doctorat, « Implants et dispositifs médicaux élaborés à partir de nouveaux alliages de titane biocompatibles », *Science des matériaux. INSA de Rennes*, 2021.
- [7] T. Nishino *et al.*, « Follow-Up Results of 10–12 Years After Total Hip Arthroplasty Using Cementless Tapered Stem — Frequency of Severe Stress Shielding With Synergy Stem in Japanese Patients », *Journal of Arthroplasty*, 2013, vol. 28, p. 1736-1740.
- [8] P. Laheurte *et al.*, « Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010, vol. 3, p. 565-573.
- [9] M. Niinomi *et al.*, « Material Characteristics and Biocompatibility of Low Rigidity Titanium Alloys for Biomedical Applications », *Biomaterials in Orthopaedics*, 2003.
- [10] S. G. Steinemann, « Metal implants and surface reactions », *Injury*, 1996, vol. 27, p. 16-22.
- [11] M. M. Hatamleh *et al.*, « Surface characteristics and biocompatibility of cranioplasty titanium implants following different surface treatments », *Dental Materials*, 2018, vol. 34, p. 676-683.
- [12] D. M. Gordin *et al.*, « How a new strain transformable titanium-based biomedical alloy can be designed for balloon expendable stents », *Materialia*, 2020, vol. 10, p. 100638.
- [13] S. Miyazaki *et al.*, « Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 438-440, p. 18-24.

-
- [14] P. Castany *et al.*, « Design of strain-transformable titanium alloys », *Comptes Rendus Physique*, 2018, vol. 19, p. 710-720.
- [15] M. Fischer. Thèse de doctorat, « Élaboration in situ d'alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive : application aux dispositifs médicaux implantables ». *Science des matériaux. Université de Lorraine*, 2017.
- [16] E. Vasquez *et al.*, « Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting », *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, vol. 267, p. 403-413.
- [17] M. Simonelli *et al.*, « On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V », *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, vol. 45, p. 2863-2872.
- [18] C. Widomski *et al.*, « Heterogeneity of microstructure, texture and mechanical properties along the building direction of Ti-6Al-4V alloy developed by SLM », *IOP Conference Series Materials Science Engineering*, 2021, vol. 1121, p. 12031.
- [19] R. Dong *et al.*, « Precipitation of α phase and its morphological evolution during continuous heating in a near β titanium alloy Ti-7333 », *Materials Characterization*, 2017, vol. 132, p. 199-204.
- [20] T. Gloriant *et al.*, « Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction », *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, p. 271-274.
- [21] T. Furuhashi *et al.*, « Microstructure control by thermomechanical processing in β -Ti-15-3 alloy », *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, vol. 117, p. 318-323.
- [22] J. J. Gao *et al.*, « Synthesis and characterization of a new TiZrHfNbTaSn high-entropy alloy exhibiting superelastic behavior », *Scripta Materialia*, 2021, vol. 198, p. 113824.
- [23] J. J. Gao *et al.*, « Effect of grain size on the recovery strain in a new Ti-20Zr-12Nb-2Sn superelastic alloy », *Materials Science and Engineering A*, 2020, vol. 793, p. 139878.

Chapitre V : Élaboration d'alliages de titane à transformation martensitique sous contrainte

I. Introduction	159
II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn	160
II.1. État brut de fabrication	160
II.1.1. <i>Caractérisation microstructurale</i>	160
II.1.2. <i>Caractérisation mécanique</i>	162
II.1.3. <i>Caractérisation post-mortem</i>	164
II.2. État traité thermiquement à 700°C	169
II.2.1. <i>Caractérisation microstructurale</i>	169
II.2.2. <i>Caractérisation mécanique</i>	171
II.2.3. <i>Caractérisation post-mortem</i>	172
III. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn	183
III.1. État brut de fabrication	183
III.1.1. <i>Caractérisation microstructurale</i>	183
III.1.2. <i>Caractérisation mécanique</i>	186
III.1.3. <i>Caractérisation post-mortem</i>	187
III.2. État traité thermiquement à 700°C	189
III.2.1. <i>Caractérisation microstructurale</i>	189
III.2.2. <i>Caractérisation mécanique</i>	191
IV. Quantification du taux d'écroissage lié à l'effet TRIP	193
V. Conclusion	197
Bibliographie	200

I. Introduction

Les essais mécaniques en traction effectués sur l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn ont permis de conclure sur l'absence d'une quelconque transformation martensitique sous contrainte. Cependant, un alliage de composition identique élaboré par fusion en lévitation magnétique au laboratoire dans des travaux précédents avait, quant à lui, montré qu'une telle transformation martensitique se produisait au cours d'essais mécaniques en traction [1]. Nous avons montré dans le chapitre IV que cette différence de comportement mécanique était liée à de plus importantes quantités d'éléments interstitiels qui sont présentes dans l'alliage élaboré par procédé « in-situ ». En effet, on sait que la composition chimique influence grandement la formation de la martensite dans ce type d'alliages β -métastables [2–6], qui est directement liée au degré de stabilité de la phase β .

Pour essayer de former cette martensite, il faut donc déstabiliser d'avantage la phase β , soit par l'élimination des éléments interstitiels (comme l'oxygène et l'azote), soit en diminuant la quantité d'éléments substitutionnels β -gènes. Les teneurs en éléments interstitiels dans l'atmosphère de l'enceinte de fabrication étant difficiles à diminuer en dessous d'un certain seuil, il est dans notre cas plus adapté de procéder à un ajustement des éléments β -gènes, comme le niobium.

Dans cette optique, deux nouvelles compositions ont donc été élaborées avec le même protocole de fabrication que pour l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn présenté au cours du chapitre IV. Toutefois, la quantité de niobium sera réduite à 9 at% dans un cas (alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn), et à 7 at% dans l'autre (alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn).

Après élaboration, les deux nouvelles nuances de titane seront caractérisées de la même manière que pour les nuances précédentes. Un traitement thermique à 700°C a également été appliqué dans le but de modifier les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques.

Dans un souci de clarté et de simplification, les appellations des différents états métallurgiques utilisés au cours de ce chapitre ont été regroupées dans le tableau V-1.

Tableau V-1
Appellations des différents états métallurgiques.

Appellations	Historique thermo mécanique
<i>Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF</i>	Brut de fabrication
<i>Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF</i>	Brut de fabrication
<i>Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ</i>	700°C/30 min – Trempé à l'eau
<i>Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ</i>	700°C/30 min – Trempé à l'eau

II. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn

II.1. État brut de fabrication

II.1.1. Caractérisation microstructurale

La figure V-1 montre un cliché de microscopie optique au grossissement x100 obtenue pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF.

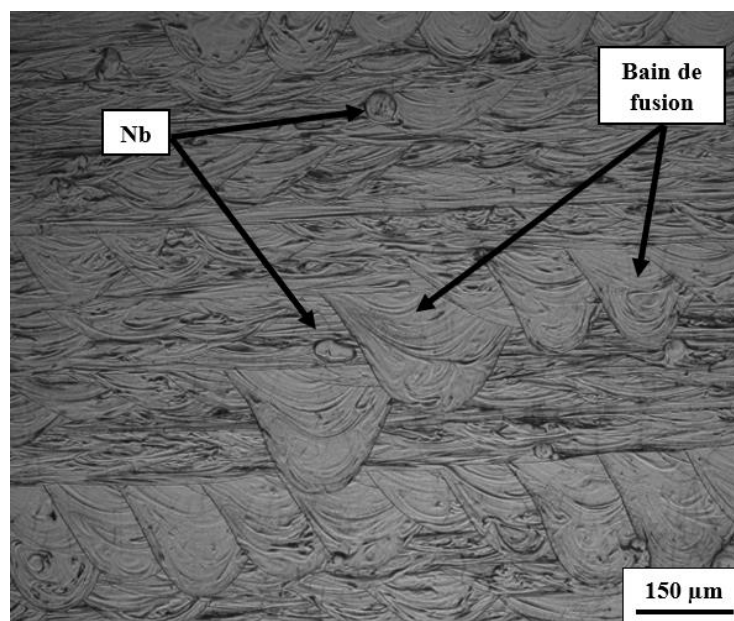


Fig. V-1 : Cliché de microscopie optique (grossissement x100) de la nuance Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF.

La microstructure révélée est identique à celle observée dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF, composée « d'écailles » pseudo-elliptiques caractéristiques du passage du faisceau laser, et de quelques particules sphériques ou pseudo-sphériques de niobium infondues réparties dans la matrice métallique. Comme le montre la figure V-2, un cliché effectué à plus fort grossissement (x500) permet de remettre en évidence les différents profils de solidifications à l'intérieur même des bords de fusion composant l'alliage (profils en baguettes et profils cellulaires sur le pourtour du bain).

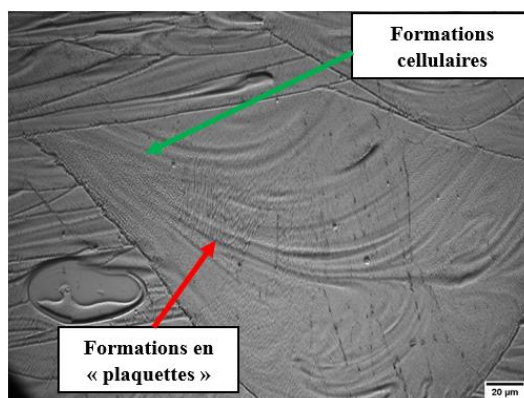


Fig. V-2 : Cliché de microscopie optique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF (grossissement $\times 500$).

Le changement de composition chimique semble avoir peu d'impact sur la structure brute de fabrication des échantillons étudiés, les deux états métallurgiques Ti-22Zr-11Nb-2Sn et Ti-22Zr-9Nb-2Sn présentant des caractéristiques similaires après fabrication.

Le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF est exposé en figure V-3.

Ce dernier fait état d'une structure monophasée beta, stabilisée à température ambiante par le biais des quantités en éléments β -stabilisants et par les importantes vitesses de refroidissement liées au procédé d'élaboration. Ce résultat est corroboré par l'analyse EBSD, dont la cartographie est montrée en figure V-4. La figure V-4a fait état d'une structure colonnaire allongée le long de la direction de fabrication, indexée avec succès comme étant la phase β du titane. De manière attendue, cette structure présente une texture préférentiellement orientée selon $\langle 001 \rangle_{\beta}$. Les grains de la microstructure brute de fabrication ont une largeur moyenne d'environ $45 \mu\text{m}$, pour une longueur transverse moyenne d'environ $120 \mu\text{m}$.

En définitive, l'ajustement de la composition chimique ne semble pas avoir un impact significatif sur les caractéristiques microstructurales du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF, les résultats obtenus pour cet état métallurgique étant sensiblement identiques à ceux du Ti-22Zr-11Nb-2Sn.

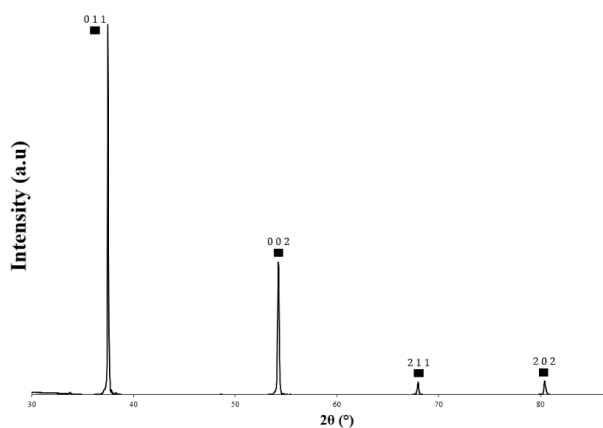


Fig. V-3 : Diffractogramme du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF. L'indexation des pics de la phase β est représentée.

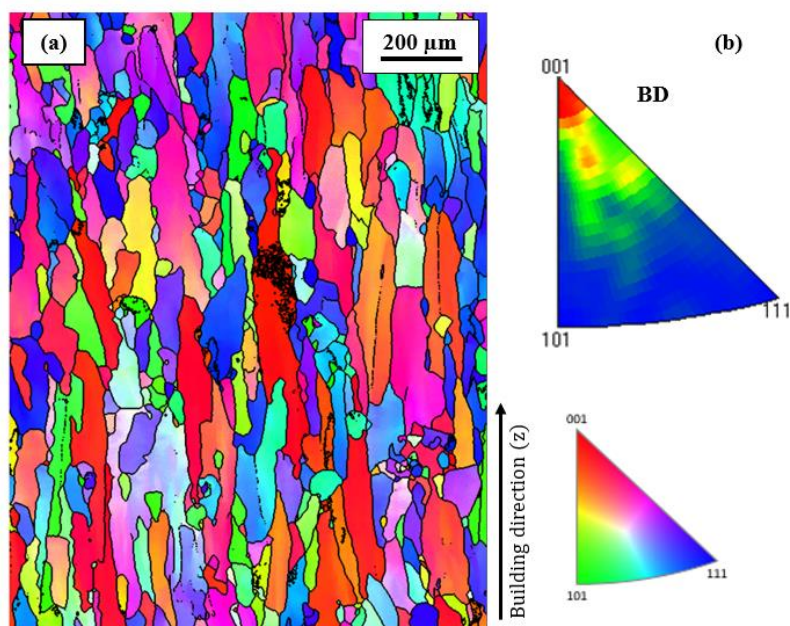


Fig. V-4 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF (a) avec la figure de pôles inverse associée à BD (b).

II.1.2. Caractérisation mécanique

Le comportement mécanique de l'état métallurgique Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF a été caractérisé par traction cyclée, de manière analogue à l'état Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF.

La réponse mécanique obtenue au cours du test de traction cyclée est exposée en figure V-5. La courbe a été tracée en contrainte et déformation nominales. Les valeurs des différentes grandeurs mécaniques caractéristiques mesurées ont été reportées dans le tableau V-2. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesure ainsi que son écart-type sont présentées.

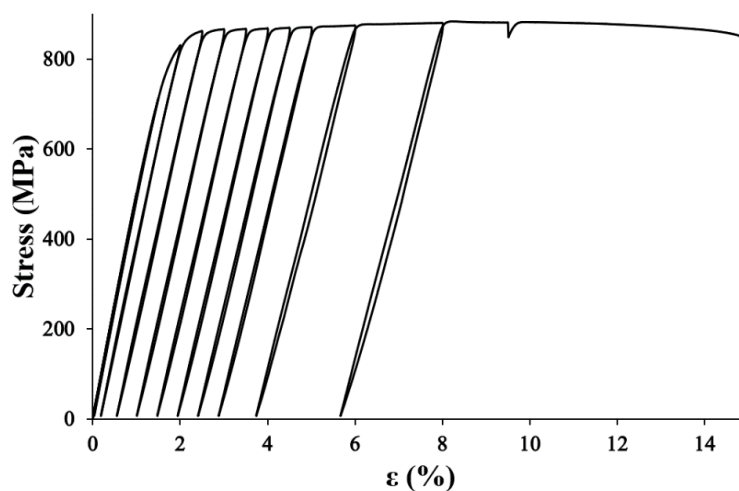


Fig. V-5 : Courbe de traction cyclée du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF.

Tableau V-2

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF	49,8±1,4	851±26	719±44	13±1,4

La réponse mécanique du test de traction cyclée fait état d'un comportement élasto-plastique classique, constitué d'un domaine élastique, et d'un domaine plastique sans consolidation jusqu'à la rupture. Cependant, à partir d'une certaine déformation, il semble exister des hystérésis de très faible amplitude entre charge et décharge, qui pourraient être le signe qu'une transformation martensitique sous contrainte s'est produite.

Cette hypothèse est corroborée par le diffractogramme obtenu sur un échantillon déformé jusqu'à rupture, montré en figure V-6. L'apparition de pics de diffraction supplémentaires parfaitement indexés et caractéristiques de la phase martensitique α'' (orthorhombique) semble donc aller dans le sens qu'une transformation martensitique sous contrainte s'est bien produite. Toutefois, la faible intensité de ces pics met en évidence une fraction de phase transformée assez faible, et qui a visiblement un impact assez limité sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

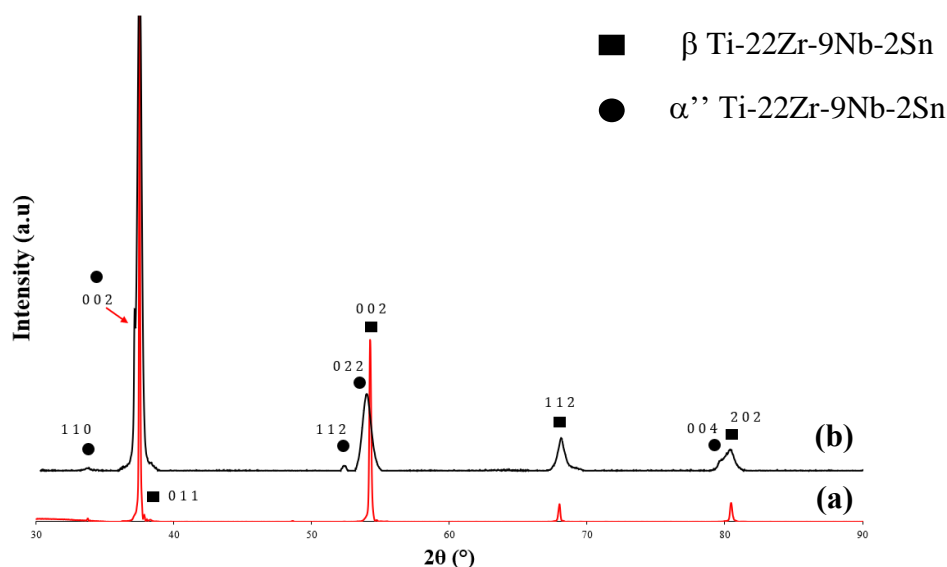


Fig. V-6 : Superposition du diffractogramme du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF (a) et du diffractogramme du même état métallurgique obtenu après déformation (b).

II.1.3. Caractérisation post-mortem

Afin de caractériser plus précisément la microstructure, une analyse EBSD a été réalisée sur un échantillon après traction jusqu'à la rupture, le but étant de parvenir à identifier la phase martensitique α'' apparue au cours de la déformation.

La cartographie IPF-EBSD réalisée post-mortem sur le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF est illustrée en figure V-7. Cette cartographie montre les grains de la phase mère β à l'intérieur desquels on observe des bandes entrecroisées. Malgré le pas sélectionné ($0,1 \mu\text{m}$), ces bandes ne trouvent qu'un très faible taux d'indexation avec la phase α'' . Des cartographies similaires réalisées à différents endroits de l'échantillon renvoient toujours au même résultat : les bandes noires en « damiers » ne trouvent que peu ou pas de correspondance avec la phase α'' et restent majoritairement non-indexées.

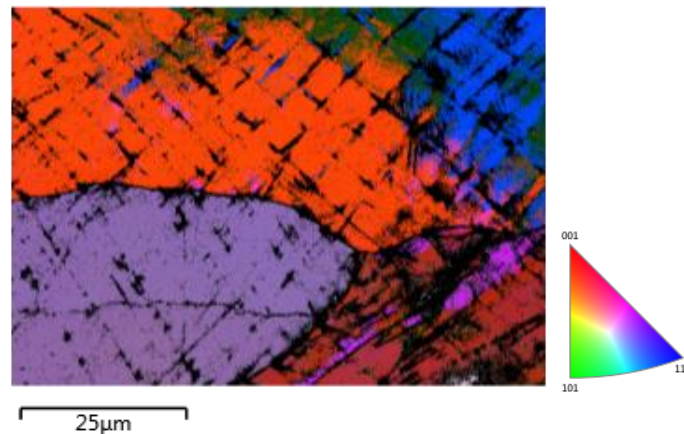


Fig. V-7 : Cartographie IPF-EBSD post-mortem d'un échantillon de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF.

La morphologie de ces bandes et le faible taux d'indexation laissent penser qu'il pourrait également s'agir de bandes de glissement provoquées par la déformation plastique de l'alliage.

Le glissement de dislocations est le mode de déformation plastique le plus courant dans les alliages métalliques. Le mouvement des dislocations se fait selon les plans et direction denses du réseau cristallin, permettant de définir des paires plan/direction, appelées systèmes de glissement.

Pour les structures cubiques centrées, comme la phase β , il existe trois systèmes de glissements [7], composés de la direction $\langle 111 \rangle_{\beta}$ et des plans $\{110\}_{\beta}$, $\{112\}_{\beta}$ et $\{123\}_{\beta}$.

Dans le cas d'un monocristal soumis à un effort de traction, la composante projetée de l'effort peut activer un ou plusieurs systèmes de glissements, selon la sollicitation et l'orientation du cristal considéré. On définit par τ la composante de l'effort tangentielle au plan de glissement dans la direction de glissement, par l'expression donnée en relation V-1.

$$\tau = \frac{F}{S_0} * \cos\theta \cos\chi \quad (V-1)$$

Le terme $\cos\theta \cos\chi$ de la relation V-1 est appelé « facteur de Schmid » et permet de calculer la contrainte résolue τ nécessaire à l'activation des systèmes de glissement en fonction de la direction d'application. Ce facteur prend des valeurs comprises entre 0 et 0,5. La loi de Schmid est illustrée en figure V-8.

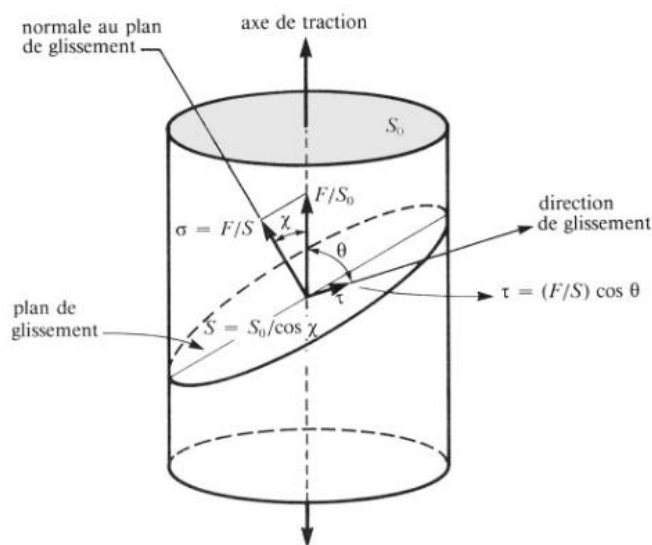


Fig. V-8 : Schématisation de la loi de Schmid.

La détermination des différents systèmes de glissement activables par l'application de la sollicitation passe par le calcul du facteur de Schmid associé à ces différents systèmes. Seront ensuite considérés les systèmes de glissements pour lesquels les facteurs de Schmid calculés seront les plus élevés.

Pour mener cette étude, nous nous limiterons au grain rouge du cliché IPF-EBSD présenté en figure V-9, appelé β_1 par la suite. De même, on appelle TD la direction de traction locale associée à β_1 . TD sera déterminée grâce à la projection stéréographique du grain β_1 , tracée grâce aux angles d'Euler extrait de la cartographie IPF-EBSD présentée en figure V-7. Cette direction de sollicitation a été déterminée par le biais du logiciel CaRine comme étant $[1\ 0\ \bar{2}]_{\beta}$.

Les bandes non indexées seront séparées en deux classes, BB (bleues) et BV (vertes), représentées en couleur sur la figure V-9.

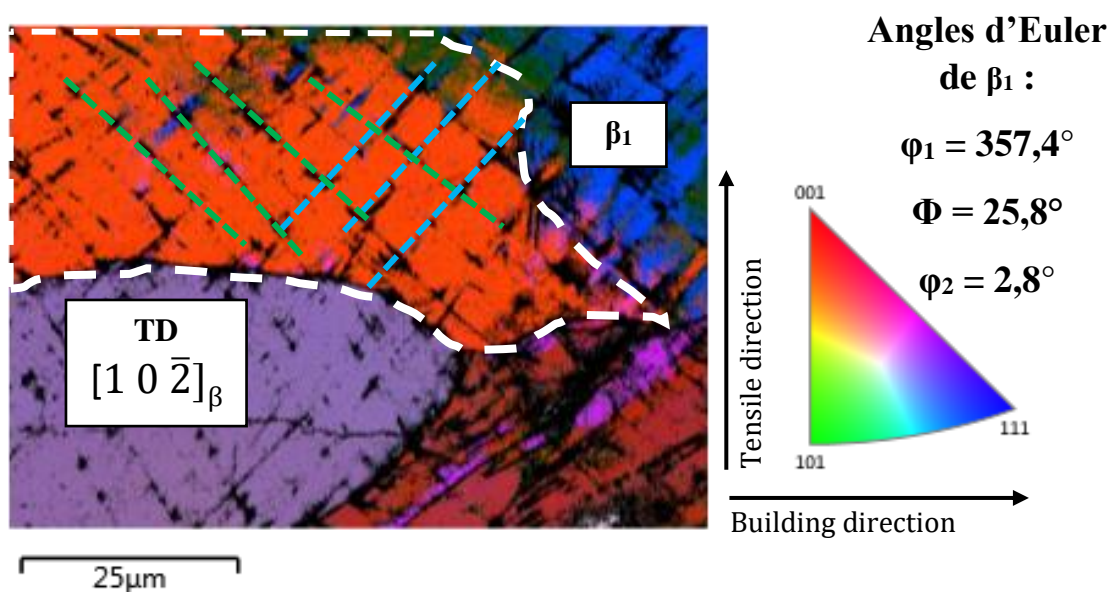


Fig. V-9 : Illustration des composantes cristallographiques utilisées pour l'identification des systèmes de glissement potentiels. Le grain β_1 est entouré en ligne pointillée blanche, les bandes BB et BV sont illustrées respectivement par des lignes pointillées bleues et vertes.

Les facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement ont été calculés dans le cas du cristal β_1 avec TD comme direction de sollicitation. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V-3. Les systèmes de glissement à haut facteur de Schmid sont mis en évidence en couleur.

Tableau V-3

Facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement du cristal β_1 .

Système de glissement	Facteur de Schmid
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(0\ 1\ 1)_{\beta}$	0,49
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ \bar{1}\ 0)_{\beta}$	0,245
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 0\ 1)_{\beta}$	0,245
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 1\ 2)_{\beta}$	0,424
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(2\ \bar{1}\ 1)_{\beta}$	0
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ \bar{2}\ \bar{1})_{\beta}$	0,424
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 2\ 3)_{\beta}$	0,463
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(2\ 1\ 3)_{\beta}$	0,370
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(3\ \bar{1}\ 2)_{\beta}$	0,093

$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(3\ \bar{2}\ 1)_{\beta}$	0,093
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(2\ \bar{3}\ \bar{1})_{\beta}$	0,370
$[1\ 1\ \bar{1}]_{\beta}(1\ \bar{3}\ \bar{2})_{\beta}$	0,463
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(0\ 1\ \bar{1})_{\beta}$	0,49
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 0\ 1)_{\beta}$	0,245
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 1\ 0)_{\beta}$	0,245
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ \bar{1}\ 2)_{\beta}$	0,424
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(2\ 1\ 1)_{\beta}$	0
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 2\ \bar{1})_{\beta}$	0,424
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ \bar{2}\ 3)_{\beta}$	0,463
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(2\ \bar{1}\ 3)_{\beta}$	0,370
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(3\ 1\ 2)_{\beta}$	0,093
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(3\ 2\ 1)_{\beta}$	0,093
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(2\ 3\ 1)_{\beta}$	0,370
$[1\ \bar{1}\ \bar{1}]_{\beta}(1\ 3\ \bar{2})_{\beta}$	0,463

En traçant la projection stéréographique du cristal β_1 , ainsi que les pôles associés aux différents plans des systèmes de glissement, il est possible de remonter aux traces de glissement observables sur la figure en comparant les angles formés par les traces de ces plans avec la direction de sollicitation TD.

La figure V-10 illustre la projection stéréographique du cristal β_1 ainsi que les pôles des différents systèmes de glissements et leurs traces associées. Le tableau V-4 précise les angles formés par les traces des plans des différents systèmes de glissement avec la direction de sollicitation TD obtenus à partir de la projection stéréographique.

L'angle formé par les bandes non indexées avec la direction de traction TD a été mesuré sur l'ensemble des bandes de la figure V-9. Pour BB, une moyenne de $+42,9^\circ$ a été mesurée, alors que pour BV, une moyenne de $-45,6^\circ$ a été mesurée.

En admettant des écarts raisonnables, les systèmes de glissements $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}(011)_{\beta}$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta}(0\bar{1}\bar{1})_{\beta}$ possèdent les meilleures correspondances avec les angles formés par les bandes non indexées avec la direction de sollicitation TD. Ces systèmes possédant également les facteurs de Schmid les plus élevés, ils ont donc la plus grande propension à être activés lors de la déformation plastique de l'alliage considéré.

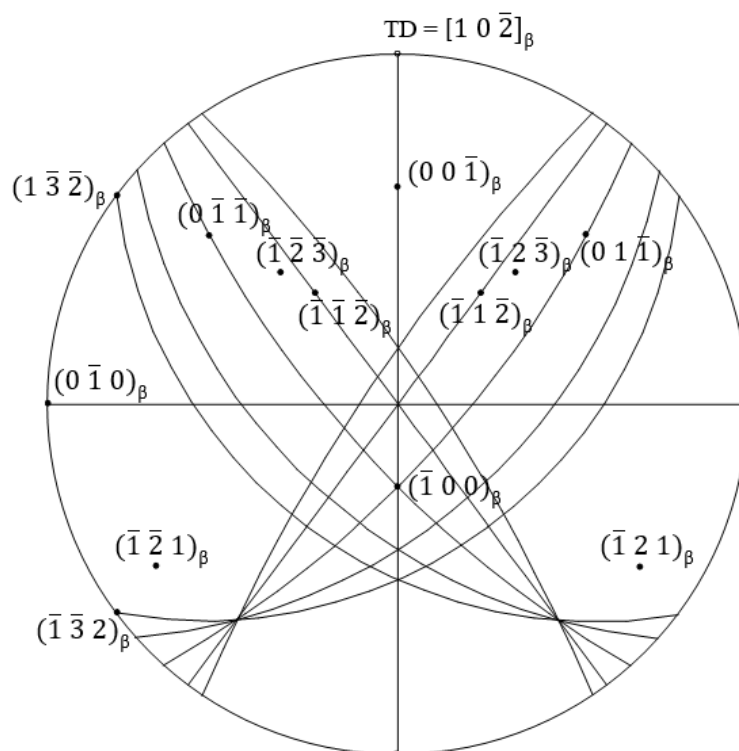


Fig. V-10 : Projection stéréographique du cristal de phase mère β_1 . Les pôles et traces des plans des différents systèmes de glissement sont également représentés.

Tableau V-4

Angles formés par les traces plans de glissements avec TD.

Système de glissement	Angle (°)
Trace de $(\bar{1} 2 1)_\beta$	33,9
Trace de $(1 \bar{3} \bar{2})_\beta$	36,7
Trace de $(0 \bar{1} \bar{1})_\beta$	41,9
Trace de $(\bar{1} \bar{2} \bar{3})_\beta$	48,4
Trace de $(\bar{1} \bar{1} \bar{2})_\beta$	53,7
Trace de $(\bar{1} \bar{3} \bar{2})_\beta$	-36,7
Trace de $(\bar{1} \bar{2} \bar{1})_\beta$	-33,9
Trace de $(0 1 \bar{1})_\beta$	-41,8
Trace de $(\bar{1} \bar{2} \bar{3})_\beta$	-48
Trace de $(\bar{1} \bar{1} \bar{2})_\beta$	-52,7

Au cours de la déformation de l'alliage, et au vu des résultats de l'analyse DRX et de l'étude des facteurs de Schmid, deux mécanismes (transformation SIM et glissement de dislocations) sont activés. Cependant, l'intensité des pics de la phase α'' observée par analyse DRX montre que la fraction volumique transformée est très faible au cours de la déformation. Ceci explique l'impact négligeable de cette transformation sur les propriétés mécaniques observées au cours du test de traction cyclée si on le compare avec l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF du chapitre précédent. Les bandes apparues au cours de la déformation, et observées par analyse EBSD sont donc identifiées comme étant des bandes de glissement des systèmes $[11\bar{1}]_{\beta} (011)_{\beta}$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_{\beta} (01\bar{1})_{\beta}$. Des analyses similaires sur d'autres grains d'échantillons de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF déformés jusqu'à la rupture et présentant également des bandes non indexées ont aboutis à l'identification des mêmes systèmes de glissement.

II.2. État traité thermiquement à 700°C

Un traitement thermique à 700°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau a été appliqué au Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF dans le but d'en modifier ses propriétés mécaniques. Le but de ce traitement est d'homogénéiser l'alliage pour éliminer les contraintes internes ou autres défauts pouvant inhiber la transformation martensitique sous contrainte.

II.2.1. *Caractérisation microstructurale*

Une micrographie optique de la microstructure dans le plan XY est illustrée en figure V-11.

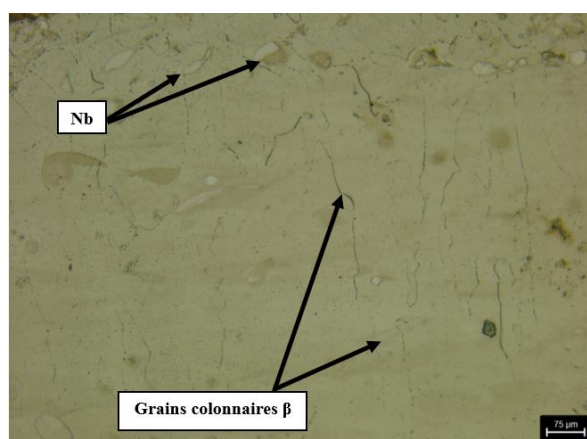


Fig. V-11 : Micrographie optique pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ. L'aspect en écailles de la macrostructure n'est plus visible. Les grains colonnaires sont très discrets mais visibles.

La macrostructure après trempe ne semble plus présenter les « écailles » quasi elliptiques caractéristiques du passage du laser, signe d'une certaine homogénéisation de la macrostructure. Les grains, visiblement allongés et quasi colonnaires sont assez discrets, mais restent discernables sur la figure V-11. L'absence de contraste dans la macrostructure (exception faite des inclusions de niobium) laisse supposer un caractère monophasé de l'alliage après trempe. Le traitement thermique ayant été réalisé pour une température théoriquement proche ou supérieure au transus T_{β} , un tel résultat est attendu.

L'observation micrographique est corroborée par analyse DRX, le diffractogramme obtenu pour cet état métallurgique étant présenté en figure V-12.

Sur le diffractogramme RX, les pics caractéristiques de la phase β du titane γ sont les seuls visibles, signe d'une microstructure β . Ces résultats sont corroborés par l'analyse EBSD, dont la cartographie est exposée en figure V-13.

Comme le confirme la figure V-13a, les grains ont toujours un aspect allongé et colonnaire, même après traitement thermique à 700°C. Il est intéressant de noter que pour une température identique, la microstructure de l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn était complètement recristallisée, présentant des grains de morphologie équiaxe plus fins que les grains colonnaires initialement observés. Le changement de composition chimique ayant affecté la température de transus T_{β} , celle-ci est plus élevée pour l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn, ce qui peut expliquer ce résultat.

Il a été mesuré une largeur moyenne des grains d'environ 60 μm , pour une longueur de 170 μm . Même si les dimensions restent du même ordre de grandeur, les grains de cet état métallurgique semblent légèrement plus gros que ceux de l'état brut de fabrication. Un maintien en température dans le domaine β , même pendant une demi-heure, va dans le sens de la croissance des grains.

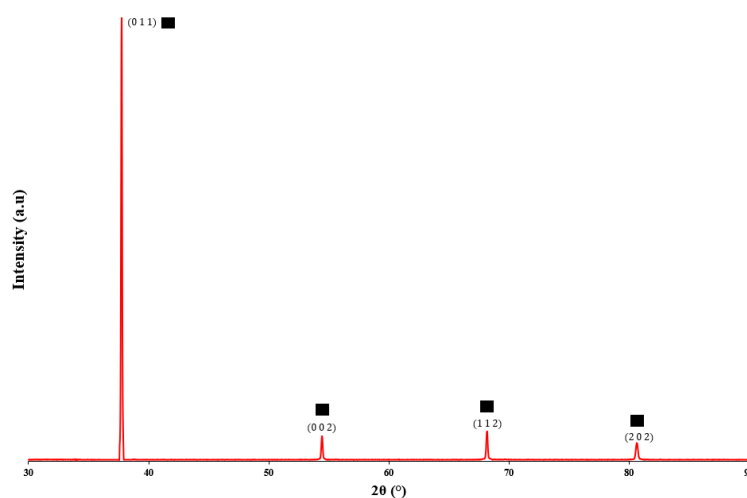


Fig. V-12 : Diffractogramme RX de l'état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ. L'indexation des pics de la phase β est représentée.

L'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ n'étant pas recristallisé, les orientations préférentielles de l'état brut de fabrication sont conservées même après traitement thermique, en témoigne la figure de pôles inverse tracée en figure V-13b, où l'on voit que la texture préférentielle $\langle 001 \rangle_\beta$ est toujours présente.

En définitive, le traitement thermique à 700°C aura eu pour effet significatif d'homogénéiser la macrostructure de l'alliage dans un état restauré, faisant disparaître les « écailles » liées au passage du faisceau laser et supprimant les contraintes internes.

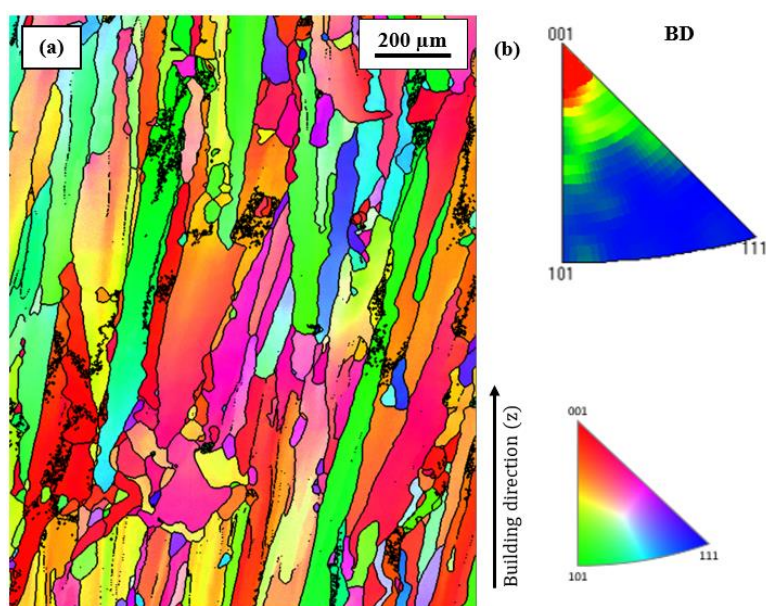


Fig. V-13 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ (a) et figure de pôles inverse associée (b).

II.2.2. Caractérisation mécanique

Le comportement mécanique de l'état métallurgique Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ a été caractérisé par des essais de traction cyclée.

Un exemple de réponse mécanique type obtenue au cours du test de traction cyclée est exposé en figure V-14. La courbe a été tracée en contrainte et déformation nominales. Les valeurs des différentes grandeurs mécaniques caractéristiques mesurées ont été reportées dans le tableau V-5. Pour chaque grandeur, les valeurs moyennes de la série de mesures ainsi que les écarts-types seront présentés.

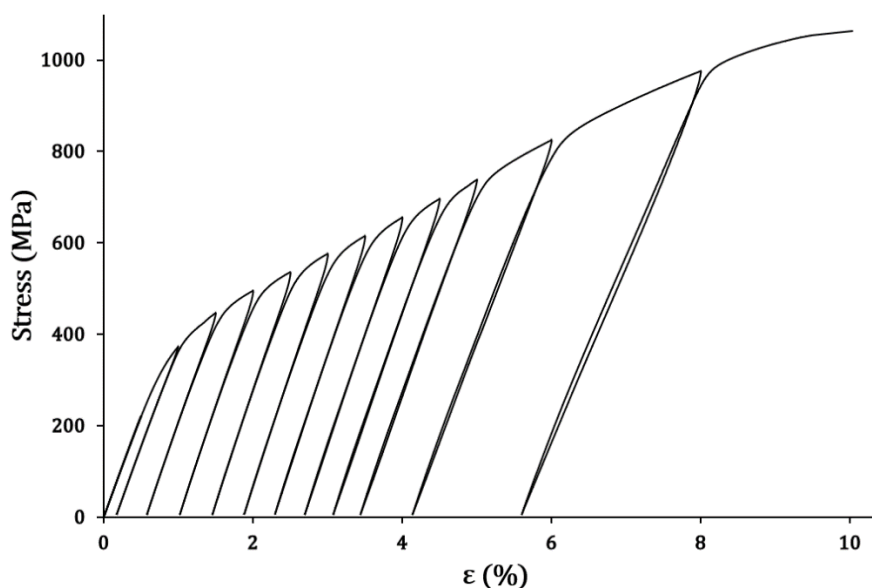


Fig. V-14 : Réponse mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ au test de traction cyclée.

Tableau V-5

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ	44,6 ± 0,4	1049 ± 15	421 ± 44	10,4 ± 0,3

On constate que la courbe de traction de cet état métallurgique est significativement différente des courbes observées jusqu'ici. Au lieu de présenter un comportement élasto-plastique classique, le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ arbore un domaine plastique avec une très importante consolidation, et ce jusqu'à la rupture.

II.2.3. Caractérisation post-mortem

Afin d'identifier les phénomènes responsables de l'importante consolidation du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, une caractérisation utilisant les techniques d'analyse et d'observation déjà présentées a été effectuée sur des échantillons déformés jusqu'à rupture, afin de mettre en évidence des différences microstructurales significatives, et établir un lien entre les mécanismes de déformation et les propriétés mécaniques observées.

Une micrographie optique obtenue sur un échantillon post-mortem est exposée en figure V-15.

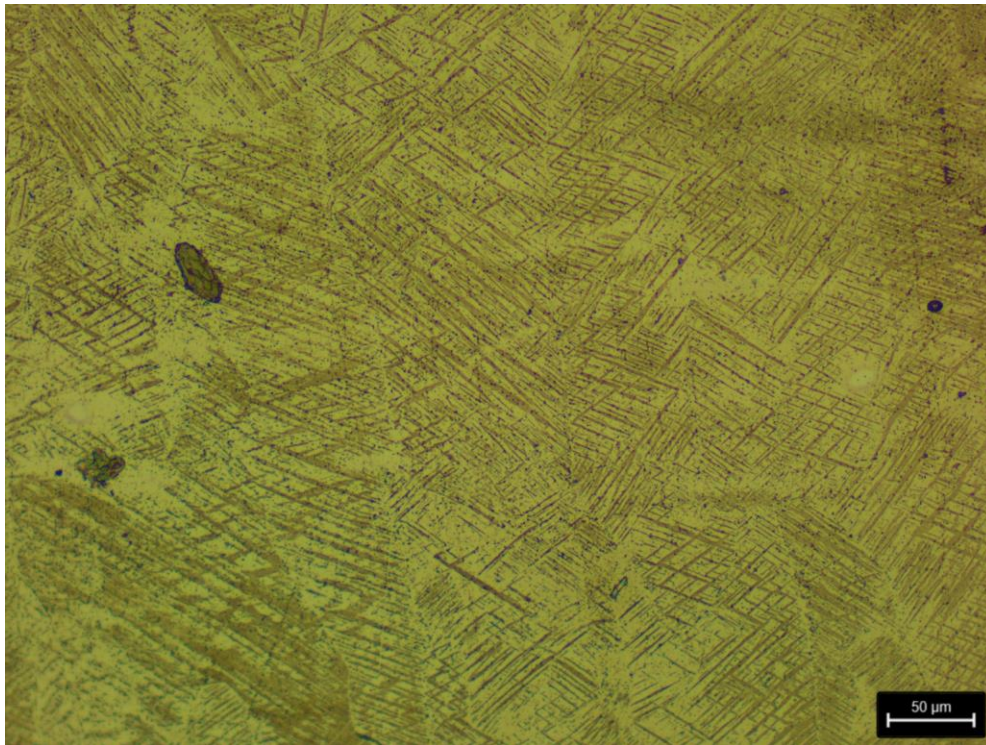


Fig. V-15 : Micrographie optique d'un échantillon de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ après déformation.

Comme le montre la micrographie de la figure V-15, les grains colonnaires β contiennent de nombreuses bandes traversant les grains d'extrémités en extrémités. Le fort contraste entre ces bandes et la matrice des grains colonnaires laisse supposer qu'il pourrait s'agir d'une nouvelle phase.

La figure V-16 présente la superposition des diffractogrammes du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ avant déformation (cf. fig. V-16a), et après déformation à rupture (cf. fig. V-16b).

La superposition des diffractogrammes permet de mettre en évidence qu'une nouvelle phase s'est bien formée au cours de la déformation. En effet, les pics originaux de la phase mère β ont laissés place à de nouveaux pics, trouvant une correspondance d'indexation avec la phase martensitique α'' . Ce résultat démontre ainsi que la transformation martensitique induite sous contrainte (SIM) s'est bien produite dans ce cas. On peut également observer que la transformation martensitique n'est pas totale, puisque des pics de phase β de très faibles intensités sont toujours visibles.

La transformation martensitique induite sous contrainte observée dans les alliages de titane β -métastables est une transformation réversible par sa nature thermoélastique [8]. Une telle transformation réversible conduit à un comportement superélastique qui permet d'obtenir des recouvrements en déformation très importants trouvant de nombreuses applications, notamment dans le domaine des dispositifs médicaux. Ce comportement superélastique est généralement mis en évidence lors d'essais de traction cyclée ou l'on observe de larges boucles d'hystérésis

entre charge et décharge. Les résultats obtenus sur le présent alliage ne montrent pas un tel phénomène. En effet, bien que la transformation SIM $\beta \rightarrow \alpha''$ se produise presque totalement, celle-ci n'est pas réversible comme l'atteste les diffractogrammes RX de la figure V-16. De plus, la courbe de traction cyclée ne met pas en évidence d'hystérésis entre charge et décharge (cf. fig. V-14). Ces éléments permettent de conclure que la transformation SIM observée n'est pas réversible.

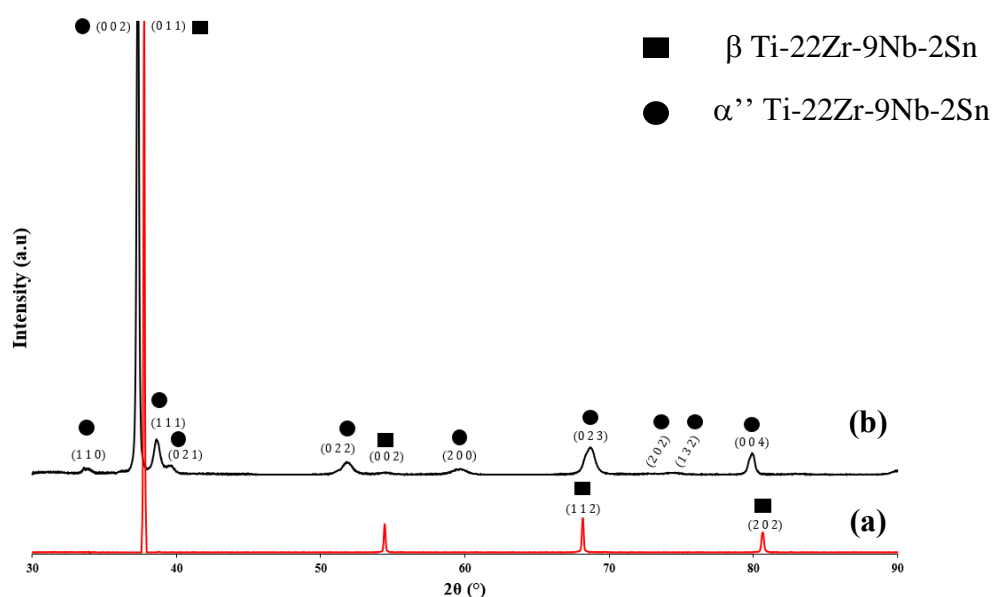


Fig. V-16 : Superposition des diffractogrammes RX de l'état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ avant déformation (a) et après déformation jusqu'à rupture (b).

Une transformation martensitique sous contrainte non réversible est toutefois observée dans certains alliages β -métastables [9–12]. En effet, certaines compositions ont révélé une transformation SIM non réversible dans le domaine plastique. Le comportement mécanique de ce type d'alliages est très intéressant du fait des consolidations très importantes obtenues dans le domaine plastique. Ce phénomène est similaire à celui rencontré dans les aciers TRIP (TRansformation Induced Plasticity). Au vu des résultats observés (courbe de traction, analyse DRX), l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ présente également un tel effet TRIP.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de cette transformation SIM, des analyses et observations à l'EBS et au MET ont été effectuées afin d'identifier plus précisément la microstructure des échantillons après déformation à rupture.

Une cartographie IPF-EBS d'un échantillon de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ déformé jusqu'à rupture est montrée en figure V-17.

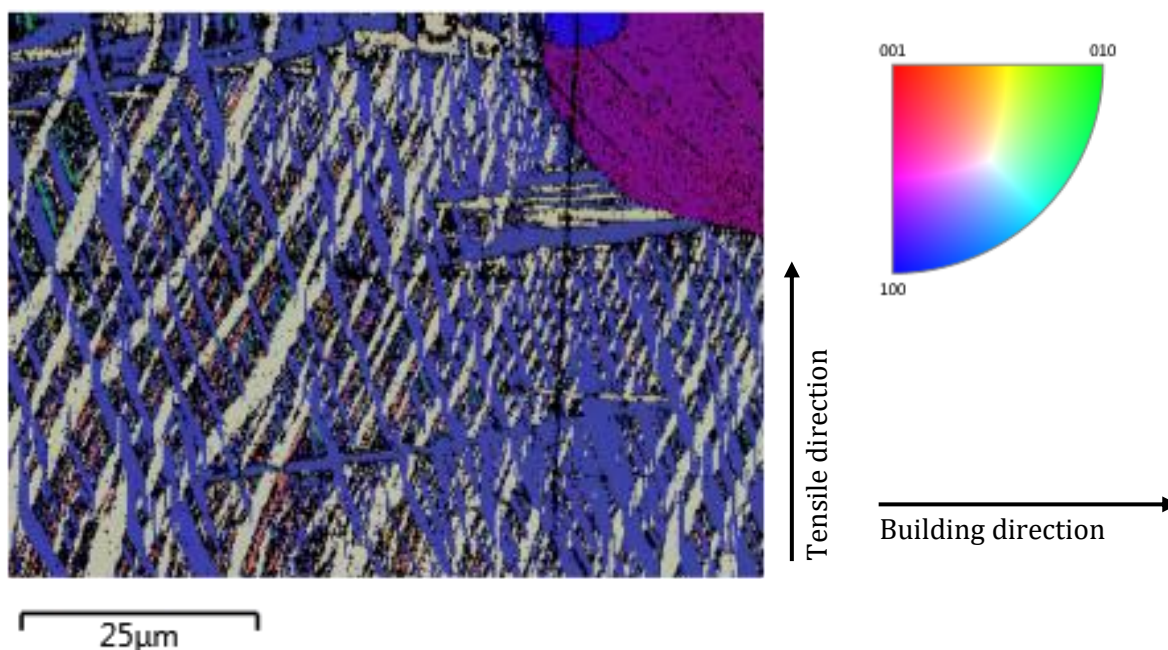


Fig. V-17 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ après rupture.

La figure V-17 montre des aiguilles de phase α'' de différentes orientations dans un grain de phase mère β . Du fait de la relation d'orientation liant les phases β et α'' , un grain de la phase mère β peut donner six différentes variantes d'orientations (CV) pour la phase fille α'' . Celles-ci se formant sous contrainte, seules les variantes d'orientations maximisant l'accommodation de la déformation verront leur formation et leur croissance privilégiée, expliquant le nombre restreint de variantes observées sur la figure V-17. L'importante fraction volumique de phase mère β transformée en martensite α'' explique l'importante consolidation de la courbe de sollicitation mécanique présentée en figure V-14, la formation de ces variantes étant autant d'obstacles aux mouvements des dislocations.

Lors d'un essai de traction, seules les variantes accommodant le plus efficacement la déformation sont susceptibles de se former. L'identification de ces variantes passe par le calcul des déformations engendrées par la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha''$.

Ce calcul repose sur une matrice, $T^{(Vi)}$ [13], associée à la transformation entre la phase mère β et les différentes variantes de martensite (6 au total), dont les composantes se déterminent à partir des différents paramètres de maille des phases β et α'' .

La déformation engendrée pour chaque variante s'exprime dès lors comme le produit de la matrice $T^{(Vi)}$ avec un vecteur \mathbf{X} (exprimé dans la base de la phase mère β), conduisant à un vecteur \mathbf{X}' dans la base de la phase α'' , comme selon la relation V-2 :

$$\mathbf{X}' = T^{(Vi)} * \mathbf{X} \quad (V-2)$$

Les différentes variantes de phase martensitique α'' sont liées à la phase mère β par le biais de la relation d'orientation appelée en relation V-3. Ces variantes sont listées dans le tableau V-6.

$$\begin{aligned} (110)_\beta // (001)_{\alpha''} \\ [11\bar{1}]_\beta // [110]_{\alpha''} \end{aligned} \quad (V-3)$$

Tableau V-6Variantes de martensite α'' résultant de la transformation $\beta \rightarrow \alpha''$ [14].

Variantes	$[100]_{\alpha''}$	$[010]_{\alpha''}$	$[001]_{\alpha''}$
CV1	$[100]_\beta$	$[011]_\beta$	$[0\bar{1}1]_\beta$
CV2	$[100]_\beta$	$[0\bar{1}1]_\beta$	$[0\bar{1}\bar{1}]_\beta$
CV3	$[010]_\beta$	$[101]_\beta$	$[10\bar{1}]_\beta$
CV4	$[010]_\beta$	$[10\bar{1}]_\beta$	$[\bar{1}0\bar{1}]_\beta$
CV5	$[001]_\beta$	$[110]_\beta$	$[\bar{1}10]_\beta$
CV6	$[001]_\beta$	$[\bar{1}10]_\beta$	$[\bar{1}\bar{1}0]_\beta$

L'interface entre chaque variante de phase α'' et la phase mère β est appelée « plan d'habitat ». Ces plans invariants minimisent les déplacements atomiques engendrés lors de la déformation de la structure de la phase mère β vers la phase fille α'' . Le tableau V-7 regroupe les douze plans d'habitats (2 par CV) théoriques des six CV de phase α'' . Il est à noter que pour une même CV, deux orientations distinctes d'aiguilles sont observables sur la cartographie EBSD de la figure V-17. Si l'on se réfère au tableau V-7, une même variante admet en effet deux plans d'habitats. Observer une même CV croître dans deux directions différentes n'a donc rien de surprenant.

Tableau V-7Plans d'habitats théoriques pour les six différentes variantes de phase α'' [14].

Variantes	Plan d'habitat	
	(+)	(-)
CV1	$(755)_\beta$	$(7\bar{5}\bar{5})_\beta$

CV2	$(7\bar{5}5)_\beta$	$(75\bar{5})_\beta$
CV3	$(575)_\beta$	$(\bar{5}7\bar{5})_\beta$
CV4	$(57\bar{5})_\beta$	$(\bar{5}75)_\beta$
CV5	$(557)_\beta$	$(\bar{5}\bar{5}7)_\beta$
CV6	$(\bar{5}57)_\beta$	$(5\bar{5}7)_\beta$

On définit donc par β_2 le grain de phase mère de la cartographie présentée en figure V-17, et TD_2 la direction de sollicitation locale lors du test de traction. TD_2 a été déterminée après extraction des angles d'Euler du grain de phase mère β de la figure V-17, et orientation du cristal de phase β_2 grâce au logiciel CaRine.

Les paramètres de mailles des différentes phases nécessaires au calcul ont été mesurées à l'aide des diffractogrammes présentés en figure V-16, et sont présentés en tableau V-8. Le calcul des déformations théoriques engendrées par l'activation des différentes orientations de phase α'' est présenté en tableau V-9 pour une traction selon la direction TD_2 . Il est à noter qu'une valeur positive engendre une elongation du cristal, alors qu'une valeur négative engendre une contraction du cristal selon TD. Seules les CV présentant des valeurs positives sont donc attendues pour un essai de traction.

Tableau V-8

Paramètres de maille des phases β et α'' pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ.

Phase	a_β (nm)	$a_{\alpha''}$ (nm)	$b_{\alpha''}$ (nm)	$c_{\alpha''}$ (nm)
β	0,338			
α''		0,309	0,518	0,479

Tableau V-9

Déformation théorique engendrée par activation de chaque CV de phase α'' .

Grain	TD	CV1	CV2	CV3	CV4	CV5	CV6
β_2	$[2\bar{1}6\bar{3}]_\beta$	5,55%	2,64%	-8,14%	-7,78%	2,89%	4,83%

D'après les valeurs du tableau V-9, les variantes CV1 et CV6 accommodent le plus efficacement la déformation vu la direction de sollicitation locale du grain β_2 . En observant la cartographie EBSD présentée en figure V-17, il semblerait que deux orientations d'aiguilles α''

(aiguilles blanches et bleues) occupent la majorité du grain transformé, corroborant les résultats du tableau V-9.

Afin d'identifier précisément les différentes CV présentes sur la cartographie de la figure V-17, la projection stéréographique de la phase mère β a été tracée sur la figure V-18 à partir de ses angles d'Euler.

Les projections stéréographiques des deux variantes majoritaires (aiguilles blanches et bleues) ont également été représentées de la même façon en figure V-19.

Comme il est possible de l'observer en comparant les figures V-18 et V-19, le cristal β_2 possède des pôles communs avec ces deux variantes de martensite α'' . En effet, le pôle $(100)_{\beta_2}$ correspond au pôle $(100)_{\alpha''}$ des aiguilles blanches, et les pôles $(0\bar{1}\bar{1})_{\beta_2}$ et $(01\bar{1})_{\beta_2}$ correspondent respectivement aux pôles $(010)_{\alpha''}$ et $(001)_{\alpha''}$ de ces mêmes aiguilles. Concernant les aiguilles bleues, les pôles $(00\bar{1})_{\beta_2}$, $(1\bar{1}0)_{\beta_2}$ et $(110)_{\beta_2}$ du cristal de phase mère correspondent respectivement aux pôles $(100)_{\alpha''}$, $(010)_{\alpha''}$ et $(001)_{\alpha''}$ des aiguilles de martensite α'' bleues.

Si l'on se réfère au tableau V-6, on peut en déduire que les aiguilles blanches de martensite α'' correspondent à la CV1, et que les aiguilles bleues correspondent à la CV6. Si l'on se reporte au tableau V-8, il s'agit des deux CV maximisant l'accommodation de la déformation, et par conséquent les CV attendues à se former de manière préférentielle. Ce résultat corrobore donc les observations de la cartographie IPF-EBSD V-17, ces deux variantes étant visuellement majoritaires.

A l'aide de la projection stéréographique du cristal de phase mère β_2 , il est également possible de déterminer les plans d'habitats des CV de phase α'' observées sur la figure V-17. Pour cela, l'angle entre la trace des plans répertoriées dans le tableau V-7 et TD_2 doit être déterminé et sur la projection stéréographique, et sur la cartographie EBSD de la fig.V-17. Si ces angles concordent, alors les CV formées au cours de la déformation le sont bien à partir des plans d'habitats théoriques. La figure V-20 montre une projection stéréographique du cristal de phase mère β_2 , ainsi que les traces des plans d'habitats théoriques des CV1 et CV6.

Le tableau V-10 regroupe les valeurs des angles entre TD_2 et les CV1&6 mesurées sur la cartographie IPF-EBSD, ainsi que les angles formés entre TD_2 et les traces des différents plans d'habitats de la projection stéréographique de la figure V-20.

Comme il est possible de l'observer, les valeurs des deux mesures (projection stéréographique et cartographie IPF-EBSD) sont proches. On peut donc en déduire que les CV 1&6 se sont formées à partir des plans d'habitats théoriques, soit $(755)_{\beta_2}$ et $(7\bar{5}\bar{5})_{\beta_2}$ dans le cas de la CV1, et $(\bar{5}57)_{\beta_2}$ et $(5\bar{5}7)_{\beta_2}$ dans le cas de la CV6.

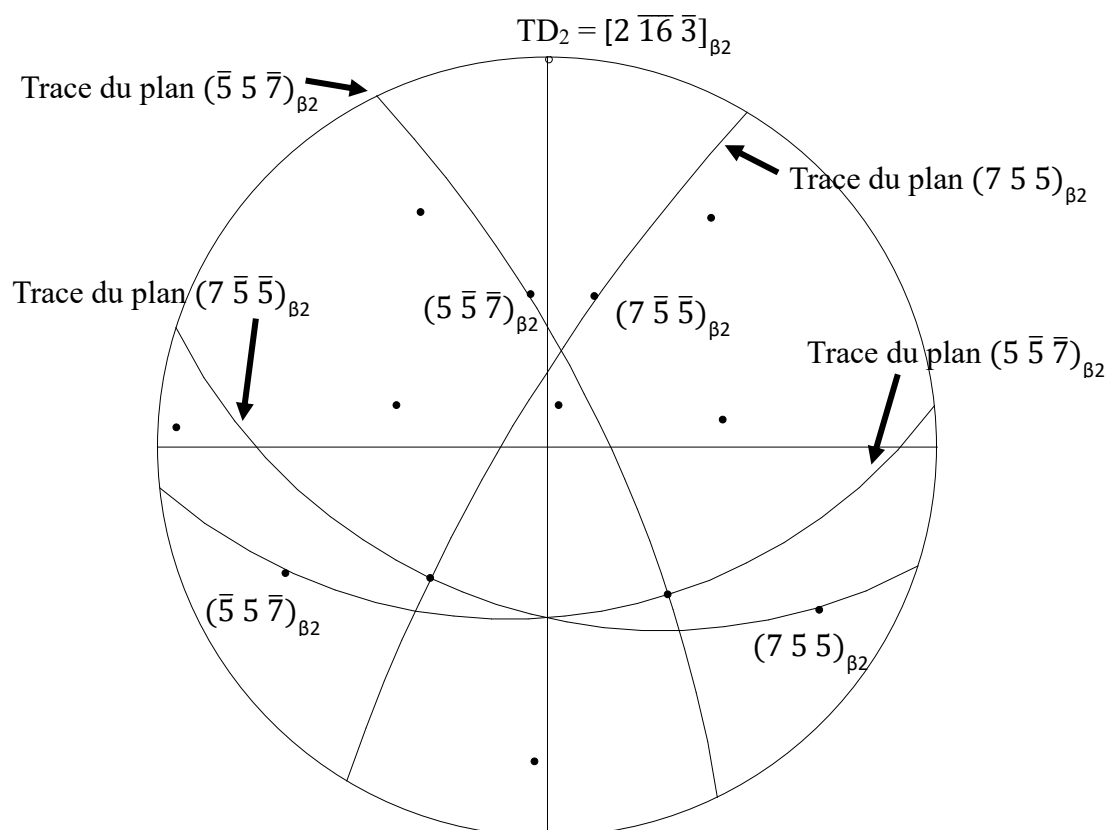


Fig. V-20 : Projection stéréographique du cristal de phase mère β_2 . Les traces des différents plans d'habitats sont également représentées.

Tableau V-10

Angles formés par les traces des plans d'habitats du cristal β_2 .

Plan d'habitats	Angle (°)	
	Projection	Cartographie
Trace de $(\bar{5} \ 5 \ 7)_{\beta}$	84,3	83,4
Trace de $(5 \ \bar{5} \ 7)_{\beta}$	-24,4	-25,7
Trace de $(7 \ 5 \ 5)_{\beta}$	29,3	31
Trace de $(7 \ \bar{5} \ \bar{5})_{\beta}$	-72,2	-72

Les différentes CV de phase α'' doivent également être en relation de macles les unes avec les autres. A ce jour, il a été rapporté trois différents types de relations de macles liant les différentes CV de phase α'' [15] :

- Le maillage de type I, suivant un plan $\{111\}_{\alpha''}$.
- Le maillage de type II, suivant une direction $\langle 211 \rangle_{\alpha''}$.

- Le maillage de type « compound » suivant un plan $\{011\}_{\alpha''}$. Les CV 1&2, 3&4 ou 5&6 sont théoriquement selon cette relation de macle.

L'identification des systèmes de maillage reliant les différentes CV entre elles repose sur les projections stéréographiques exposées en figure V-19. Deux cristaux sont en relation de macle si une rotation de 180° d'un des deux cristaux par rapport à la normale au plan de macle ou à la direction de macle, partagée par les deux cristaux, permet d'aboutir à l'orientation de l'autre cristal. Dans notre cas, les deux cristaux correspondant à la CV1 et la CV6 sont en relation de macle suivant un pôle de type $\{111\}_{\alpha''}$, il s'agit par conséquent d'un maillage de type I. Cette observation montre que les relations d'orientation entre les CV sont bien celles attendues par la théorie, et donc qu'aucun maillage supplémentaire n'a eu lieu lors de la déformation plastique.

Les résultats obtenus à partir de l'analyse EBSD sont également corroborés par les observations en microscopie électronique en transmission des échantillons déformés jusqu'à la rupture. La figure V-21 montre deux images réalisées en champ clair (cf. fig. V-21a) et champ sombre (cf. fig. V-21b) d'un échantillon de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ après déformation jusqu'à rupture.

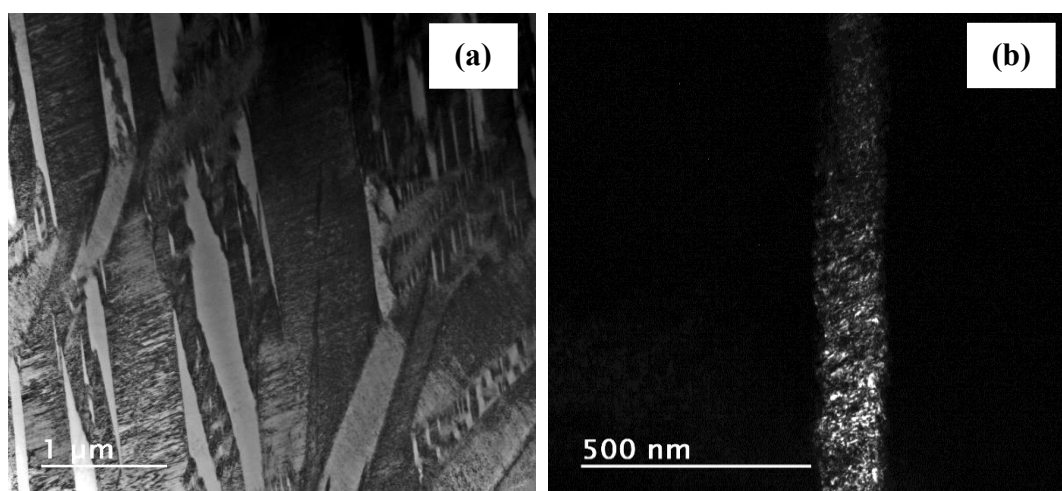


Fig. V-21 : Images de microscopie électronique en transmission en champ clair (a) et en champ sombre (b) d'un échantillon de Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ déformé jusqu'à la rupture.

Un cliché de diffraction obtenu à partir de l'image de la figure V-21a est exposé en figure V-22. Le cliché fait état de spots de diffraction de la phase α'' , les plus intenses, et de spots à l'intensité plus faible, identifiés comme appartenant à la phase mère β , selon un axe de zone $[113]_{\beta}$. Une indexation du cliché de diffraction est également proposée en figure V-22. La relation d'orientation étant vérifiée, cette indexation du cliché de diffraction va dans le sens d'une transformation martensitique sous contrainte.

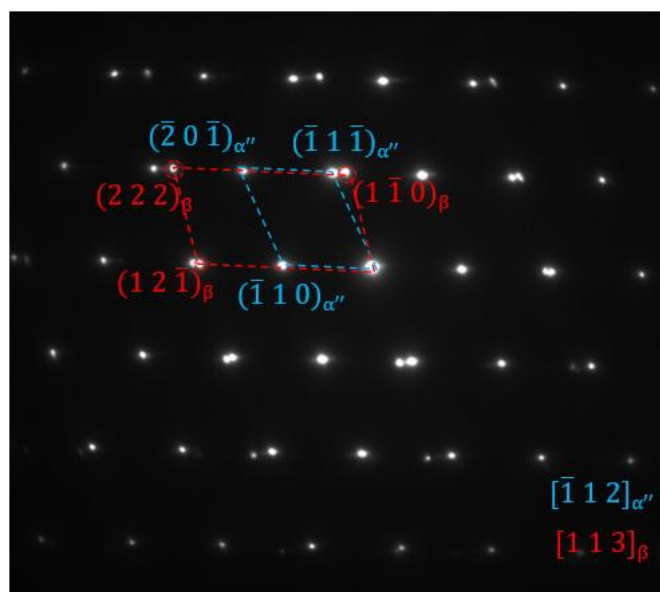


Fig. V-22 : Cliché de diffraction obtenu à partir de l'image présentée en figure V-21a, selon l'axe de zone $[\bar{1}12]_{\alpha''}/[113]_{\beta}$. L'indexation des phases en présence est également représentée.

L'étude post-mortem du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ a permis de mettre en évidence une transformation martensitique sous contrainte exerçant une influence significative sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage considéré. L'importante consolidation apparente s'explique par la création d'un nombre important d'interfaces par le biais des différentes CV de martensite α'' qui se forment pour accommoder la déformation. Il est à noter que les variantes observées croissent de manière préférentielle en respectant la déformation maximale engendrée au cours de la transformation. De plus, les aiguilles de phase α'' ainsi formées étant relativement fines (quelques microns d'épaisseur), le phénomène de germination d'aiguilles d'une même ou de plusieurs variantes pour une orientation de phase β donnée semble dominer le phénomène de croissance de celles déjà formées.

Le degré de stabilité de la phase β est un paramètre déterminant dans l'élaboration des alliages de titane β -métastables présentant une transformation martensitique sous contrainte. En effet, la diminution de la teneur en Nb, élément β -gène principal du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn étudié, entraîne une modification des propriétés mécaniques lorsque l'on compare les résultats obtenus concernant les nuances Ti-22Zr-11Nb-2Sn et Ti-22Zr-9Nb-2Sn élaborées par méthode « in-situ » avant et après traitement thermique. Dans le cas du Ti-22Zr-11Nb-2Sn, la phase β s'est révélée suffisamment mécaniquement stable, même après traitement thermique pour ne pas présenter de transformation martensitique.

Dans le cas du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF, les observations montrent qu'une faible fraction volumique de phase mère β se transforme en phase α'' sous l'effet de la contrainte. Néanmoins, la phase β est assez stable et cette transformation, discrète, n'impacte pas les propriétés mécaniques de manière significative. Cependant, après traitement thermique à 700°C suivi

d'une trempe, le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ présente quant à lui une transformation martensitique importante sous l'effet de la contrainte, presque totale, ayant un impact significatif, par effet TRIP, sur la réponse mécanique en traction de l'alliage étudié.

La caractérisation du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ permet de mettre en exergue l'influence du traitement thermique et de la trempe sur la stabilité de la phase β . La vitesse de refroidissement importante liée à la trempe à l'eau semble accentuer davantage l'instabilité mécanique de la phase β , si on compare avec l'état brut de fabrication Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF, ce dernier ne présentant qu'une faible fraction volumique de phase mère β transformée. Les traitements thermiques constituent donc une piste intéressante pour accentuer le caractère métastable de la phase β dans ces alliages.

III. Caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn

La caractérisation de l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn a permis de mettre en évidence une transformation martensitique sous contrainte après traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau. Dans cette section, l'objectif est d'étudier une nouvelle nuance de titane issue du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn en diminuant encore la teneur en Nb (élément β -gène principal du système) de 2% at. Ainsi, la composition Ti-22Zr-7Nb-2Sn a été élaborée par méthode « in-situ » et caractérisée de la même manière que l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn. L'intérêt de ce nouvel ajustement en composition chimique est d'obtenir une phase β suffisamment instable mécaniquement pour présenter une transformation SIM juste après la fabrication.

III.1. État brut de fabrication

III.1.1. Caractérisation microstructurale

La figure V-23 montre un cliché de microscopie optique (grossissement x50) obtenu pour le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. La microstructure ne fait pas état de différence significative avec celles observées dans le cas des Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF, composée d'une structure en « écailles » liée au passage du faisceau laser, avec quelques inclusions résiduelles de Nb. Le changement de composition chimique, à raison d'une diminution de 2% at de Nb, ne semble donc pas avoir d'impact sur la macrostructure de l'alliage.

Le diffractogramme du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF obtenu par analyse DRX est exposé en figure V-24. Même si les pics caractéristiques de la phase β sont toujours visibles, d'autres pics de diffraction sont également visibles, parfaitement indexés comme appartenant à la phase martensitique α'' . Cette phase martensitique pouvant également apparaître lors d'un refroidissement rapide, il n'est pas étonnant de la retrouver en sortie de fabrication, après diminution de la teneur en Nb.

Contrairement à celle se formant sous contrainte, la phase martensitique α'' formée lors d'un refroidissement rapide n'admet pas d'orientation préférentielle. Cette microstructure martensitique, dite « auto-accommodante », présente alors les six CV de phase α'' se formant de manière équiprobable. Au vu des dimensions de cette phase, sa caractérisation dans l'état brut de fabrication a été réalisée par microscopie électronique en transmission.

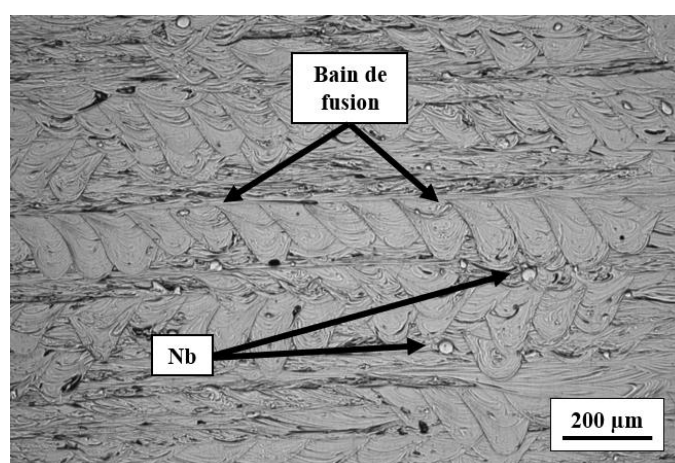


Fig. V-23 : Micrographie optique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF, grossissement x50. La macrostructure en forme d'écaillés typique des alliages fabriqués par procédé L-PBF est visible, ainsi que les inclusions de niobium réparties dans la matrice métallique.

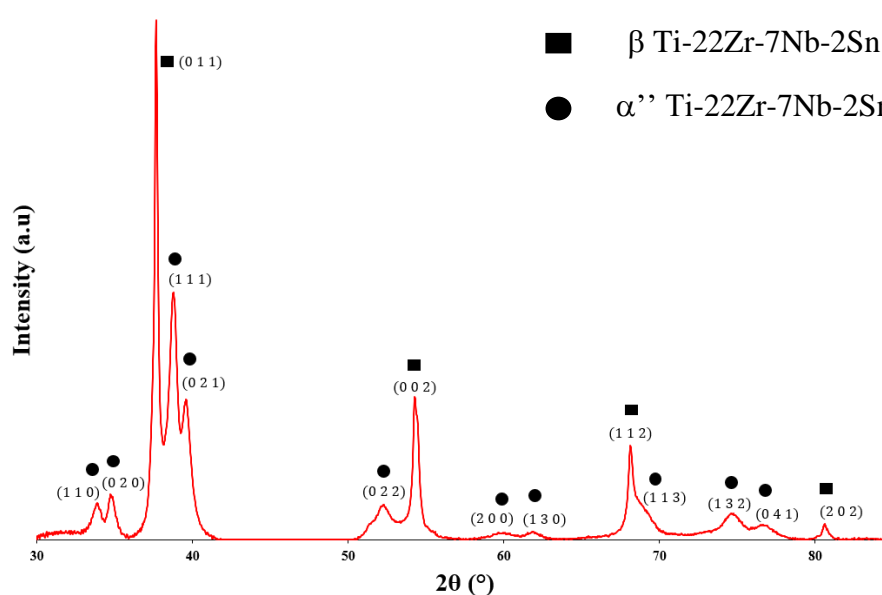


Fig. V-24 : Diffractogramme du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. L'indexation des phases β et α'' a été représentée.

La figure V-25 expose deux clichés MET en champ clair de l'échantillon Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF.

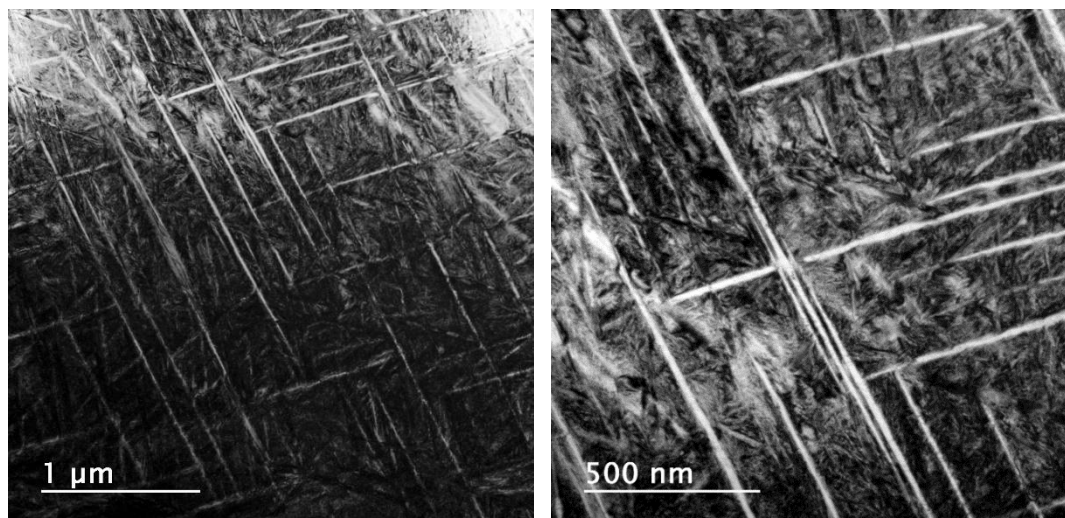


Fig. V-25 : Images MET en champ clair à différents grossissements d'un échantillon de Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF.

Comme illustré en figure V-25, des aiguilles de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sont clairement visibles au sein des grains de la phase mère β . Si l'on compare à ce qui a été observé dans le cadre de l'étude post-mortem du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, la taille de ces aiguilles varie très peu d'un grain de phase β à un autre. Dans la microstructure dite « d'auto-accommodation », toutes les variantes se forment de manière équiprobable, c'est-à-dire sans mécanisme de sélection de variantes ni croissance préférentielle de celles-ci. Le fait que ces aiguilles de phase α'' admettent toutes les mêmes dimensions va donc dans le sens de la formation de martensite d'auto-accommodation.

La figure V-26 expose un cliché de diffraction réalisé à partir des images MET de la figure V-25. Le cliché de diffraction présenté en figure V-26, et réalisé selon l'axe de zone $[111]_{\beta}$ met en évidence les tâches de diffraction du système cubique corps centré de la phase β , en plus de tâches plus petites situées aux positions $\frac{1}{2} \{110\}_{\beta}$. Ces tâches de plus faibles intensités correspondent à la présence des aiguilles de phase α'' formées au cours de la fabrication. Le nombre et la répartition des tâches de diffraction de la phase α'' s'explique par la présence des six différentes CV de phase martensitique α'' .

L'indexation d'une des variantes de martensite, ainsi que de la phase β est également proposée en figure V-26. L'indexation a été réalisée en respectant la relation d'orientation cristallographique liant la phase β et la phase α'' . Les autres CV de phase α'' s'obtiennent par rotation du motif représenté en rouge autour de la tache associée au faisceau transmis. L'axe de zone de cette variante indexée est $[110]_{\alpha''}$.

L'utilisation de la microscopie électronique a permis de mettre en évidence la martensite auto-accommodante formée au cours de l'élaboration du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. De manière attendue, ces variantes se sont formées en respectant les relations d'orientations cristallographiques entre les phases α'' et β .

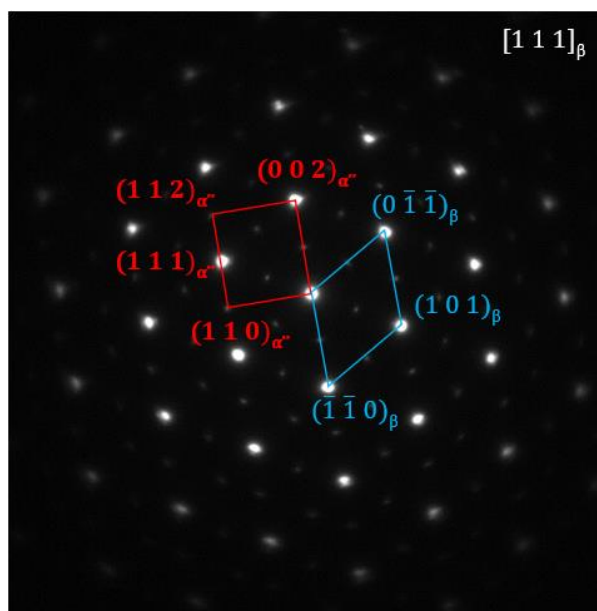


Fig. V-26 : Cliché de diffraction obtenu à partir des images de la figure V-25, selon un axe de zone $[111]_{\beta}$. L'indexation des différentes phases en présence est également représentée.

III.1.2. Caractérisation mécanique

Le comportement mécanique de l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF a été caractérisé par traction cyclée.

La réponse mécanique obtenue au cours du test de traction cyclée est exposée en figure V-27. La courbe a été tracée en contrainte et déformation nominales. Les valeurs des différentes grandeurs mécaniques caractéristiques mesurées ont été reportées dans le tableau V-11. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesure ainsi que son écart-type sont présentées.

Le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF possède une réponse mécanique similaire à celle du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, constituée d'un domaine élastique, et d'un domaine plastique présentant une importante consolidation jusqu'à la rupture. Ce comportement mécanique laisse suggérer le même genre d'effet TRIP que celui observé dans le cas du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ.

Il est à noter qu'à partir de la contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique, la martensite α'' auto-accommodante formée au moment du refroidissement va se réorienter. En effet, la sollicitation va entraîner la croissance des CV accommodant le plus efficacement la déformation au détriment des CV de compression et celles accommodant peu la traction.

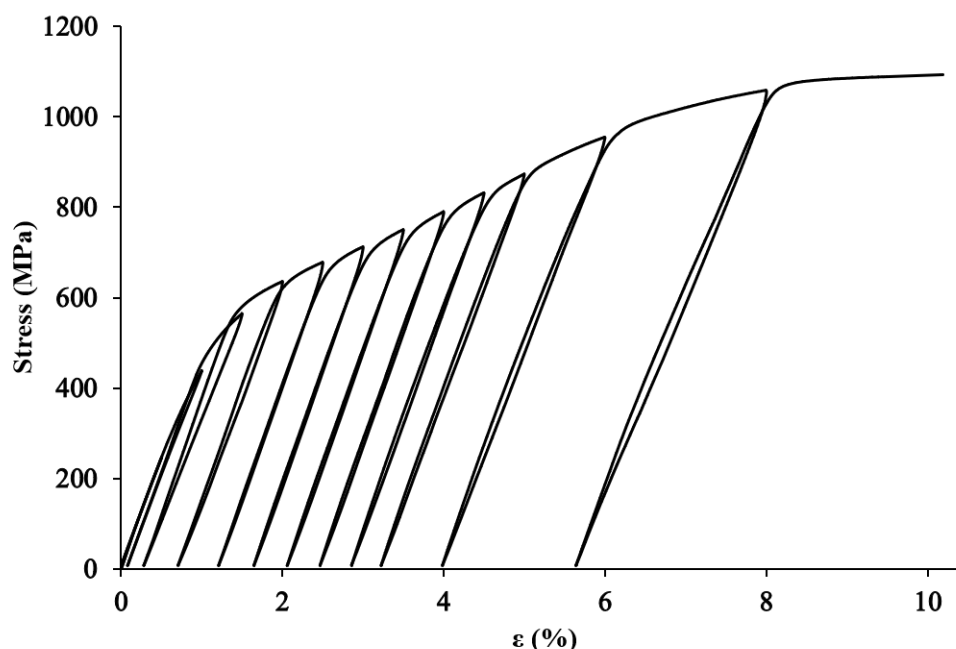


Fig. V-27 : Courbe de traction cyclée du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF.

Tableau V-11

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF	49,2 ± 0,1	1093 ± 18	530 ± 34	10,2 ± 0,4

III.1.3. Caractérisation post-mortem

Afin de conclure sur le mécanisme responsable du comportement mécanique obtenu, une étude post-mortem analogue à celle menée pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ a été menée.

La figure V-28 montre la superposition des diffractogrammes RX du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF avant (cf. fig. V-28a) et après déformation jusqu'à la rupture (cf. fig. V-28b). La figure V-28 permet de mettre en exergue l'évolution de la microstructure après déformation, les pics caractéristiques de la phase α'' étant plus intenses que ceux de la phase mère β , signe qu'une fraction majoritaire de la phase β initiale s'est transformée au cours de la déformation par le

mécanisme de transformation martensitique sous contrainte. Cette transformation n'étant pas totale, des pics de la phase mère β sont toujours visibles après rupture.

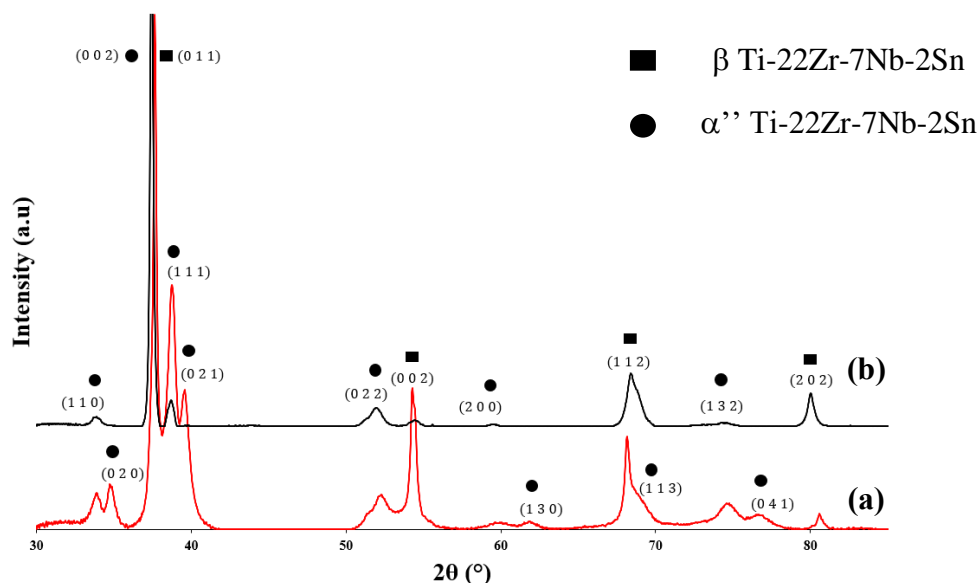


Fig. V-28 : Superposition des diffractogrammes RX pour les états Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF (a) et après déformation à la rupture (b).

Une cartographie IPF-EBSD de l'échantillon déformé à rupture est montrée en figure V-29a, ainsi que la cartographie en contraste de phases correspondante en figure V-29b.

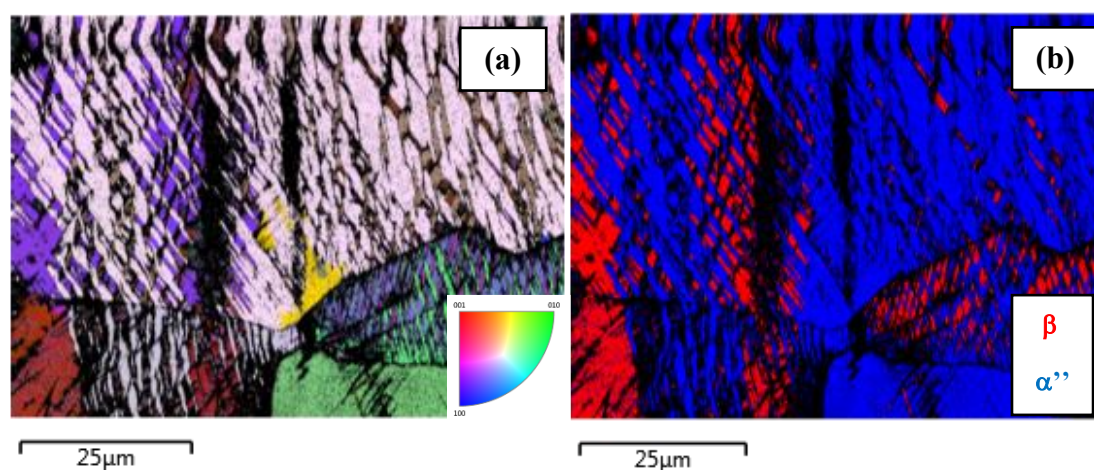


Fig. V-29 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF déformé à rupture (a), cartographie correspondante en contraste de phases (b).

La figure V-29a montre des grains de phase mère β composés d'aiguilles de phase α'' . L'identification des différentes phases est confirmée par la figure V-29b. On constate que la transformation n'est pas totale, les grains étant encore constitués en partie de la phase mère β . L'analyse EBSD, couplée à l'analyse RX, permet de mettre en évidence une microstructure analogue à celle observée au cours de la caractérisation post-mortem du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-

700WQ, composée de phase mère β et d'une importante fraction volumique transformée de phase α'' . L'importante consolidation observée au cours de la caractérisation mécanique est donc imputable à cette transformation martensitique sous contrainte, résultant en un effet TRIP.

Les aiguilles de phase martensitique α'' observées sur la figure V-29a sont celles qui accommodent la déformation de la manière la plus efficace possible, conformément au calcul de la déformation maximale résultante de la transformation, réalisé à partir des paramètres de mailles des différentes phases obtenus à partir des diffractogrammes de la figure V-28. Les CV observées sont donc le résultat de la croissance préférentielle des variantes d'auto-accommodation de phase α'' formées au cours du refroidissement, croissance qui se fait en respectant les plans d'habitats et en faveur des CV maximisant l'accommodation de la déformation.

La caractérisation microstructurale et mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF a permis de mettre en évidence une microstructure biphasée en sortie de fabrication, composée de phase mère β , et de phase martensitique α'' en auto-accommodation. La phase martensitique α'' a été caractérisée en utilisant la microscopie électronique en transmission, confirmant la présence de l'ensemble des orientations de la phase α'' . Le comportement mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF présente un effet TRIP du fait de la transformation SIM $\beta \rightarrow \alpha''$, entraînant une importante consolidation du domaine plastique.

L'ajustement de la composition chimique, à raison d'une diminution de 2% at de Nb, a entraîné un changement des propriétés microstructurales et mécaniques du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF, comparé au Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF. La diminution de la teneur en élément β -gène a vu se former la phase α'' en sortie d'élaboration, signe que la phase β est plus instable mécaniquement dans le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF que dans le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF. Cette diminution de la stabilité de la phase β est suffisante pour permettre une transformation martensitique sous contrainte, modifiant également les propriétés mécaniques du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF.

III.2. État traité thermiquement à 700°C

III.2.1. Caractérisation microstructurale

Comme dans le cas de l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF, l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF a également subi un traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'eau (état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ).

Un diffractogramme RX réalisé sur cet état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ est montré en figure V-30.

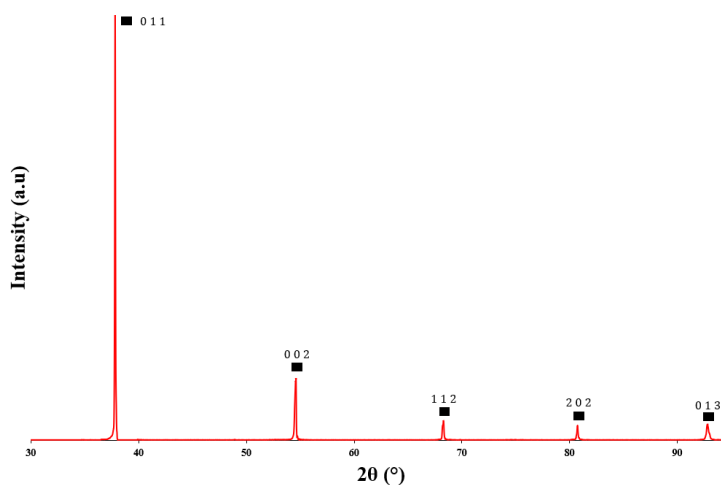


Fig. V-30 : Diffractogramme RX du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ. L'indexation de la phase β a été représentée.

Ce diffractogramme expose uniquement les pics caractéristiques de la phase β du titane, contrairement à ce qui a été observé pour l'état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. Ainsi, la martensite auto-accommodante formée en sortie d'élaboration est repassée en phase β lors du traitement thermique et ne s'est pas reformée lors de la trempe.

Ce résultat est corroboré par une analyse EBSD réalisée sur des échantillons de Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ, dont une cartographie IPF-EBSD est exposée en figure V-31a.

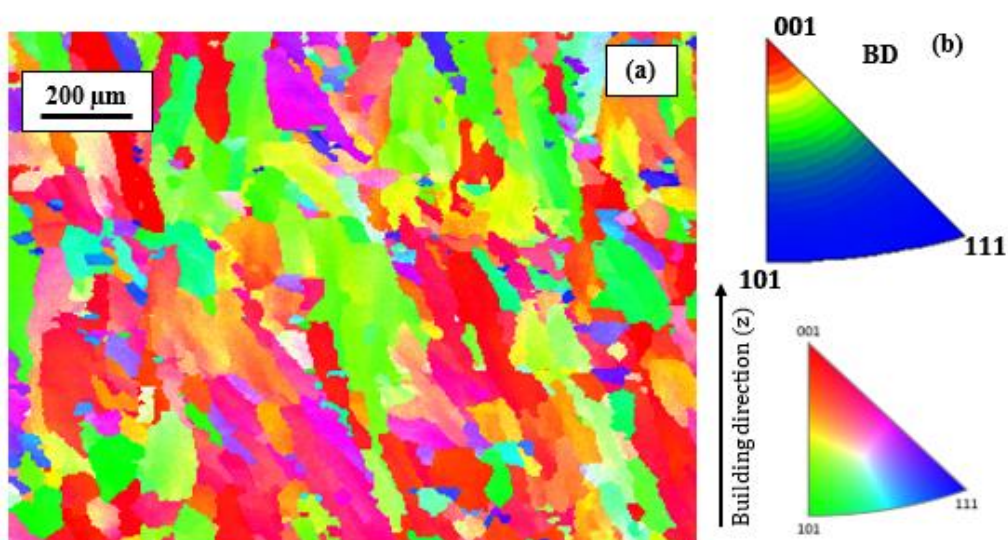


Fig. V-31 : Cartographie IPF-EBSD du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ (a), et figure de pôles inverse associée (b).

La microstructure observée fait état de grains allongés le long de la direction de fabrication. Il en découle une texture $\langle 001 \rangle_{\beta}$ inchangée par le traitement thermique, la microstructure n'ayant pas recristallisé.

Le traitement thermique a donc eu pour effet d'éliminer la martensite auto-accommodante obtenue après fabrication, pour aboutir sur une structure monophasée β texturée.

III.2.2. Caractérisation mécanique

L'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ a été caractérisé mécaniquement par test de traction cyclée. La courbe obtenue, tracée en déformation et contrainte nominales, est montrée en figure V-32. Les valeurs des différentes grandeurs mécaniques caractéristiques mesurées ont été reportées dans le tableau V-12. Pour chaque grandeur, la valeur moyenne de la série de mesure ainsi que son écart-type sont présentées.

On constate que l'état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ montre un comportement mécanique similaire à celui des états Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, caractérisé par une importante consolidation du domaine plastique jusqu'à rupture. Cette consolidation est également imputable à un effet TRIP similaire à celui observé dans le cas du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ. Cette hypothèse se vérifie lorsque l'on observe la microstructure post-mortem, dont une micrographie optique est montrée en figure V-33, mais également lorsque l'on compare les diffractogrammes RX réalisés sur l'état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ avant et après déformation jusqu'à la rupture (cf. fig. V-34). La superposition des diffractogrammes RX permet de mettre en évidence le changement d'intensité des pics caractéristiques de la phase mère β , qui disparaissent quasi intégralement après déformation, pour laisser place aux pics caractéristiques de la phase α'' (orthorhombique). Cette modification des intensités des pics diffractés montre que la transformation SIM $\beta \rightarrow \alpha''$ est quasiment totale.

La micrographie de la figure V-33 montre des grains allongés contenant des aiguilles plus sombres. Le contraste entre les grains et les aiguilles confirme qu'il s'agit là de deux phases distinctes, dans notre cas des grains de phase mère β contenant des aiguilles de martensite α'' .

Il est à noter que la contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique visible sur la courbe de traction, pour cet état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ est plus faible que pour les deux autres états Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. On peut donc en déduire que l'état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ présente la plus grande instabilité mécanique vis-à-vis de la transformation martensitique. Ce résultat s'explique par les ajustements de

composition chimique effectués, la teneur en éléments β -gène étant la plus faible des alliages considérés.

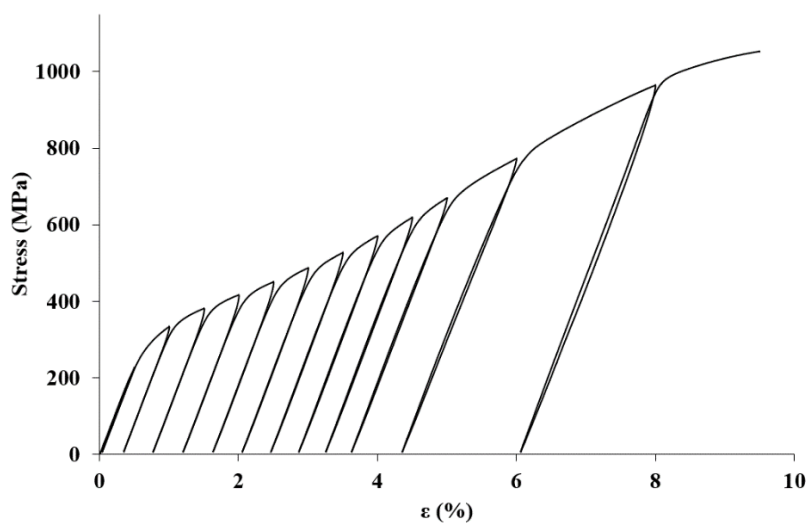


Fig. V-32 : Courbe de traction cyclée du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ.

Tableau V-12

Caractéristiques mécaniques de traction pour le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ (n=9).

État métallurgique	E (GPa)	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A (%)
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ	46 ± 0,2	1071 ± 17	322 ± 26	10,7 ± 0,3

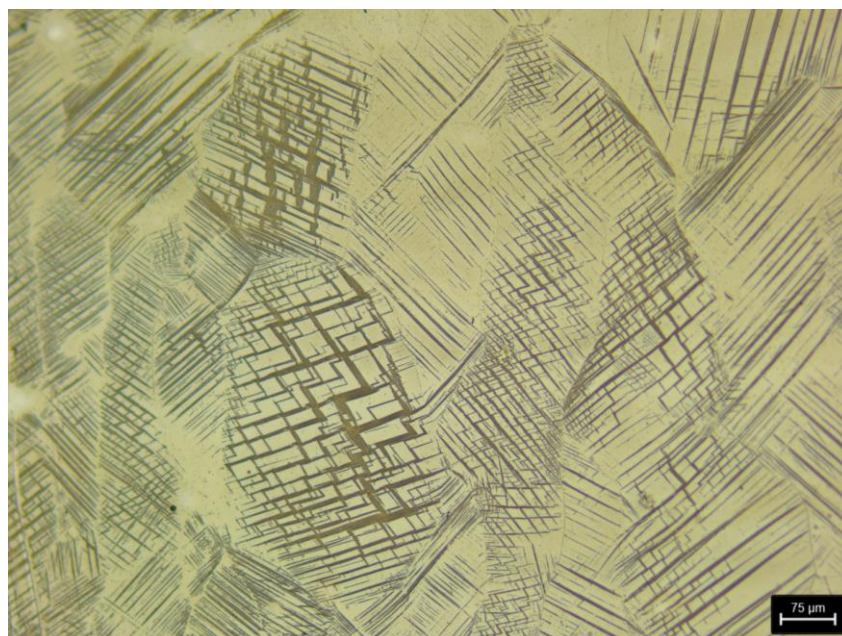


Fig. V-33 : Micrographie optique réalisée à partir d'un échantillon de Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ déformé jusqu'à la rupture.

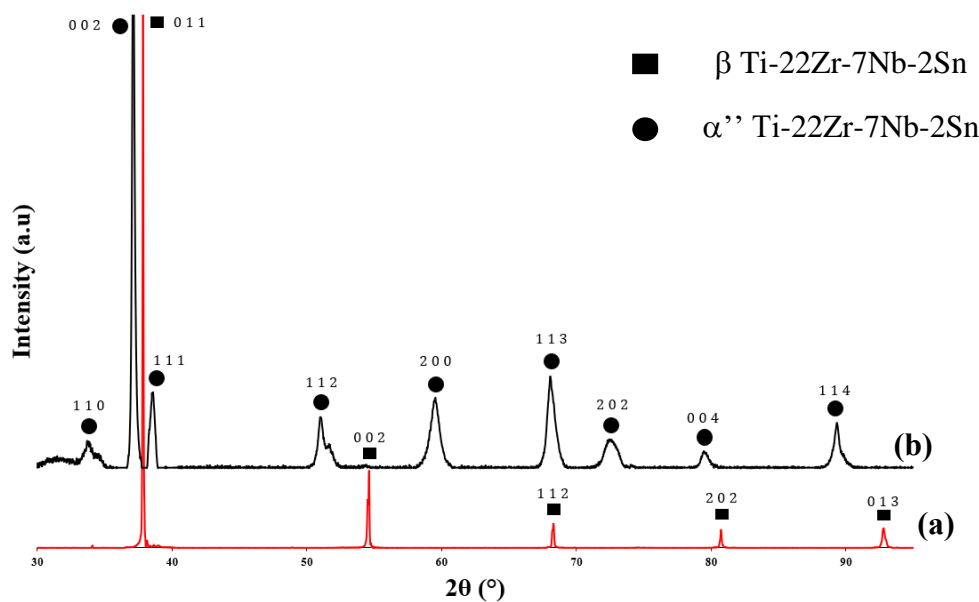


Fig. V-34: Superposition des diffractogrammes RX pour des échantillons Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ (a) et après déformation jusqu'à la rupture (b).

IV. Quantification du taux d'écrouissage lié à l'effet TRIP

Le taux de consolidation, ou d'écrouissage, n , est caractérisé de manière mathématique par la dérivée de la contrainte vraie par rapport à la déformation vraie, soit $n = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$.

Physiquement, cette grandeur représente l'aptitude d'un matériau à devenir de plus en plus résistant lorsque la déformation augmente. Une courbe type de l'évolution du taux d'écrouissage pour un alliage Ti-12Mo (% massique) élaboré de manière conventionnelle et présentant un effet TRIP [16] est présentée en figure V-35b.

Comme il est possible de l'observer sur la figure V-35b, les courbes d'écrouissage sont généralement composées de 3 domaines, ou stades. Le premier stade (première partie de la courbe) concerne la transition entre le domaine élastique et plastique et le taux d'écrouissage est en général linéairement décroissant. Le deuxième stade voit une augmentation du taux d'écrouissage jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une certaine déformation. Le stade trois s'amorce dès la diminution progressive du taux d'écrouissage, jusqu'à la valeur de résistance de rupture.

Dans le but de caractériser l'aptitude de nos alliages à la consolidation, une étude similaire a été menée pour les trois différents états métallurgiques présentant un effet TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ). Les résultats sont comparés avec l'état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF et l'alliage Ti-6Al-4V ELI qui ne présentent pas cet effet TRIP. Dans un premier temps, le tracé des courbes de traction rationnelles des différents

alliages étudiés au cours de cette thèse est représenté en figure V-36a. A partir des courbes de traction rationnelles, il est possible de déterminer les variations du taux d'écroissage en tout point de la courbe. Ainsi, pour chaque alliage, la courbe représentant l'évolution de son taux d'écroissage en fonction de la déformation vraie a été déterminée. Ces différentes courbes sont présentées sur la figure V-36b.

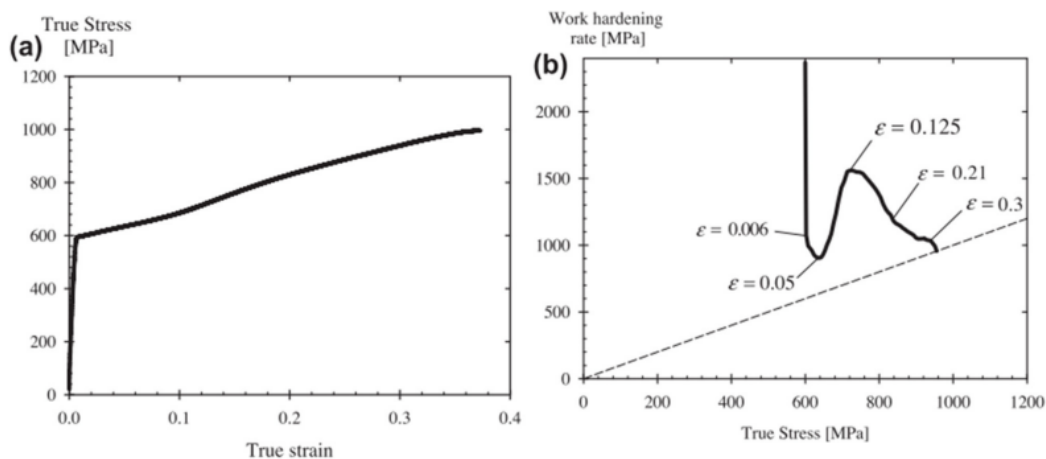


Fig. V-35 : Courbe de traction rationnelle du Ti-12Mo (a), ainsi que l'évolution de l'écroissage associé (b) [16].

L'impact de la transformation martensitique sous contrainte est clairement visible sur la figure V-36a, les courbes de traction rationnelles des alliages présentant des effets TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ) ayant des allures significativement différentes des alliages n'en présentant pas (Ti-6Al-4V, Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF). Il est à noter que les résistances maximales en traction obtenues le sont dans le cadre des alliages présentant l'effet TRIP. De même, on peut constater un écart important entre les limites d'élasticité, et les résistances maximales en traction, caractéristique de la performance de l'effet TRIP. Le tableau V-13 regroupe la différence nominale entre R_e et R_m pour les alliages TRIP étudiés au cours de cette thèse, ainsi que le taux d'écroissage nominal WHR (Work Hardening Rate).

La forte consolidation par effet TRIP est particulièrement bien mise en évidence sur les courbes d'évolution de l'écroissage en fonction de la déformation vraie présentées en figure V-36b. En effet, les courbes des états présentant un effet TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ) montrent les trois domaines cités précédemment, avec un taux d'écroissage nominal d'environ 15 GPa.

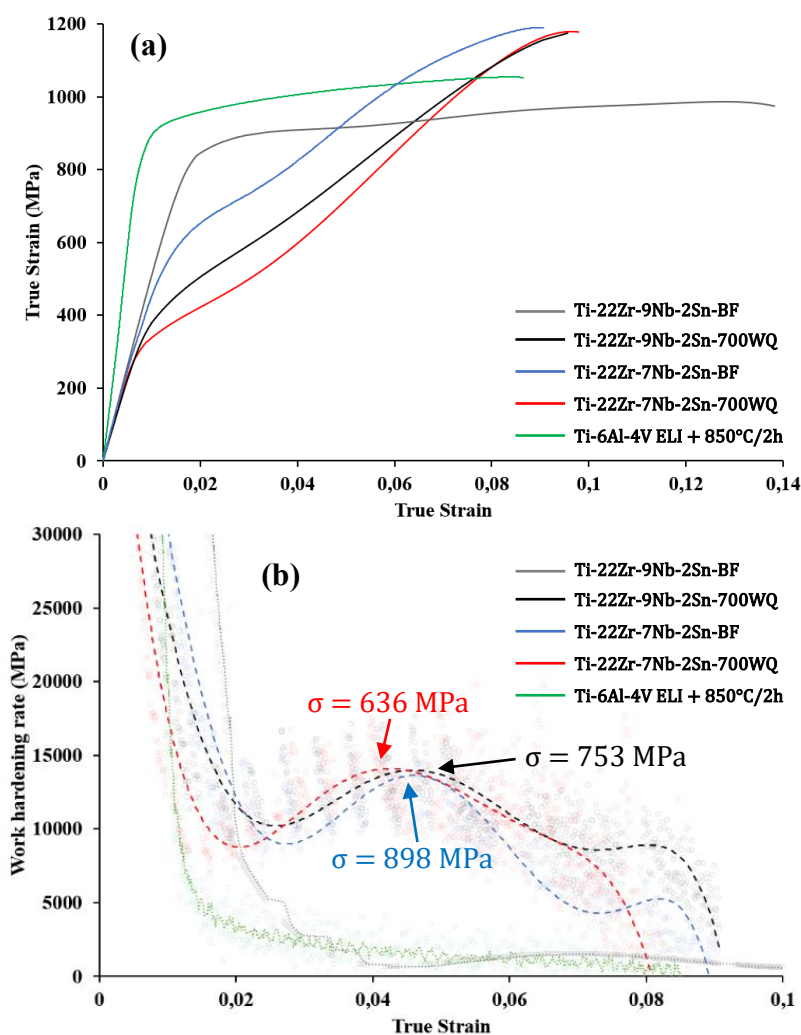


Fig. V-36 : Superposition des courbes de traction rationnelles réalisées pour les différents états métallurgiques (a), superposition de l'évolution du taux d'érouissage en fonction de la déformation vraie pour ces mêmes états métallurgiques (b).

Tableau V-13

Grandeurs mécaniques caractéristiques des alliages TRIP étudiés.

État métallurgique	R_m-R_e (MPa)	WHR (GPa)
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ	628	14,6
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF	563	14
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ	749	14,8

Un diagramme de type Ashby donnant la différence R_m-R_e (MPa) en fonction de l'élongation totale est donné en figure V-37. Ce diagramme comporte également, à titre de comparaison, des données extraites de la littérature touchant à l'élaboration d'alliages de titane par procédé L-

PBF, et dont les caractéristiques mécaniques ont été testées en traction. Les données mécaniques des différents alliages utilisés pour tracer le diagramme sont également présentées en tableau V-14.

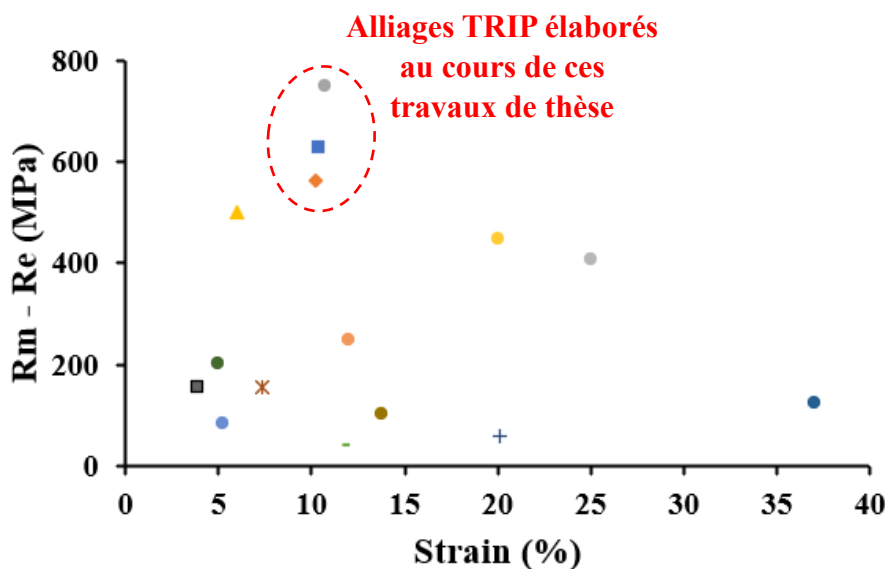


Fig. V-37 : Diagramme de type Ashby donnant la différence entre la résistance maximale et la limite d'élasticité en fonction de l'élongation totale des alliages étudiés.

Tableau V-14

Détail des alliages considérés pour le diagramme de type Ashby V-39.

Alliage considéré	Rm -Re (MPa)	Élongation (%)	Représentation graphique
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ	675	10,4	■
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF	531	10,2	◆
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ	749	10,7	●
Ti-10V-2Fe-3Al-900WQ [17]	500	6	▲
Ti-50Ta [18]	42	11,7	-
Ti-35Nb [19]	155	3,9	■
Ti-24Nb-4Zr-8Sn [20]	102	13,8	●
Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn [21]	124	37	●
Ti-13Nb-13Zr [22]	202	5	●
Ti-15Nb [23]	250	12	●
Ti-25Nb [23]	407	25	●
Ti-45Nb [23]	447	20	●

Cp-Ti [18]	83,5	5,2	●
Ti-6Al-4V + 10Mo [24]	61	20,1	+
Ti-6Al-4V [25]	157	7,3	✘

Comme il est possible de l'observer sur la figure V-37, les alliages présentant un effet TRIP étudiés au cours de cette thèse se démarquent des tentatives d'élaboration d'autres alliages métalliques par procédé L-PBF par une consolidation très importante, et par un très grand différentiel entre la limite d'élasticité et la résistance maximale en traction.

L'effet TRIP comportant les meilleures performances est obtenu pour l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ, avec une différence $R_m - R_e$ d'environ 750 MPa, et un taux d'écroutissage maximal d'environ 15 GPa. Cet état présentant la phase β avec la plus grande instabilité mécanique, il possède donc la contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique la plus faible, et la plus grande propension à transformer la phase mère β en phase α'' , expliquant les propriétés mécaniques exceptionnelles obtenues.

V. Conclusion

L'alliage de titane de composition Ti-22Zr-11Nb-2Sn élaboré au cours du chapitre 4 ne permettait pas de transformation martensitique sous contrainte, la phase β étant stabilisée mécaniquement par les éléments β -gènes substitutionnelles et les éléments interstitiels.

Au cours de ce chapitre, deux nouveaux alliages de titane ont été fabriqués en utilisant la technique de fusion laser sur lit de poudre « in-situ », en diminuant la teneur en Nb par rapport au Ti-22Zr-11Nb-2Sn. Ainsi, les alliages Ti-22Zr-9Nb-2Sn et Ti-22Zr-7Nb-2Sn ont été fabriqués et caractérisés de la même manière que l'alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn.

Concernant le Ti-22Zr-9Nb-2Sn en sortie de fabrication (état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF), la caractérisation mécanique et microstructurale a permis de mettre en évidence une transformation martensitique induite sous contrainte n'ayant pas un impact significatif sur les propriétés mécaniques, la fraction volumique de phase mère β transformée étant très faible. Des bandes de glissement des systèmes $\langle 111 \rangle_\beta \{ 110 \}_\beta$ ont été identifiées dans la microstructure après déformation à la rupture. Malgré cela, le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF possède un module d'élasticité d'environ 50 GPa, une résistance maximale à la traction de 850 MPa pour un allongement d'environ 14%, en faisant un alliage très compétitif par rapport au Ti-6Al-4V ELI pour des applications biomédicales.

Le traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe a permis d'obtenir une microstructure monophasée β (état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ) présentant des caractéristiques mécaniques significativement différentes de celles obtenues pour l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF. En effet, cet état présente une importante consolidation du domaine plastique, et ce jusqu'à rupture. L'étude de la microstructure après déformation jusqu'à rupture a mis en évidence la présence d'aiguilles de phase α'' formées sous contrainte afin d'accommoder la déformation. Le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ possède un module d'élasticité de 44 GPa, une contrainte de déclenchement critique de la transformation martensitique de 430 MPa, et une résistance maximale en traction d'environ 1050 MPa. L'importante consolidation observée est imputée à la transformation martensitique sous contrainte par effet TRIP. Le traitement thermique à 700°C suivi d'une trempe a eu pour effet de déstabiliser mécaniquement la phase β , la fraction de phase mère β transformée en phase martensitique α'' étant importante, influençant les propriétés mécaniques de manière significative.

En ce qui concerne la caractérisation de l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn, ce dernier possède une microstructure biphasée $\beta + \alpha''$ en sortie de fabrication (état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF). La présence de martensite α'' auto-accommodante dans les grains de la phase mère β a été confirmée par analyse DRX et analyse MET. Le comportement mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF ressemble au comportement observé pour le Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, avec une importante consolidation du domaine plastique jusqu'à la rupture. Le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF présente également une transformation SIM $\beta \rightarrow \alpha''$, et donc un effet TRIP. Pour cet état, il a été observé un module d'élasticité de 49 GPa, une contrainte critique de déclenchement de la transformation martensitique de 562 MPa, et une résistance maximale à la traction de 1093 MPa.

Le Ti-22Zr-7Nb-2Sn a également été caractérisé après traitement thermique, à savoir un maintien à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe (état Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ). La microstructure obtenue est alors monophasée β , la martensite auto-accommodante étant repassée en phase β au cours du traitement thermique. Les caractéristiques mécaniques de cet état sont similaires à celles des alliages Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF. En effet, le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ présente lui aussi une importante consolidation jusqu'à la rupture dans le domaine plastique, liée à une transformation SIM $\beta \rightarrow \alpha''$, et donc un effet TRIP. Le module d'élasticité a été mesuré à 46 GPa pour cet état, sa contrainte de déclenchement critique à 310 MPa, et sa résistance maximale en traction à environ 1070 MPa. La contrainte de déclenchement critique observée pour le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ est la plus faible observée parmi les alliages étudiés au cours de cette thèse présentant des effets TRIP. La phase β obtenue après traitement thermique est donc plus instable mécaniquement que dans le cas des alliages Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF.

Pour conclure, les taux d'écrouissages des trois alliages présentant un effet TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ) ont été calculés à partir des courbes de traction rationnelles. Les trois alliages possèdent un taux d'écrouissage nominal d'environ 15 GPa, une performance exceptionnelle pour un alliage de titane β -métastable élaboré par fusion laser sur lit de poudre lorsqu'on le compare à d'autres tentatives d'élaboration d'alliages de titane β et β -métastables par procédé L-PBF.

Bibliographie

- [1] G. Cabon. Thèse de doctorat, « Implants et dispositifs médicaux élaborés à partir de nouveaux alliages de titane biocompatibles », *Science des matériaux. INSA de Rennes*, 2021.
- [2] H. Y. Kim *et al.*, « Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys », *Acta Materialia*, 2006, vol. 54, p. 2419-2429.
- [3] M. F. Ijaz *et al.*, « Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. », *Materials Science and Engineering C*, 2015, vol. 48, p. 11-20.
- [4] A. S. Konopatsky *et al.*, « Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties », *Materials Science and Engineering A*, 2017, vol. 702, p. 301-311.
- [5] J. Málek *et al.*, « The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy », *Materials Science and Engineering A*, 2016, vol. 675, p. 1-10.
- [6] D. Kalita *et al.*, « Superelastic Behavior of Ti-Nb Alloys Obtained by the Laser Engineered Net Shaping (LENS) Technique », *Materials*, 2020, vol. 13, p. 2827.
- [7] G. Lütjering *et al.*, « Titanium », 2nd edition, Berlin, Allemagne: Springer, 2007.
- [8] L. Jordan *et al.*, « Les alliages à mémoire de forme », *Actualités Chimiques*, 2013, vol. 371-372, p. 119-120.
- [9] Y. Danard *et al.*, « Accommodation mechanisms in strain-transformable titanium alloys », *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 819, p. 141437.
- [10] C. Brozek *et al.*, « A β -titanium alloy with extra high strain-hardening rate: Design and mechanical properties », *Scripta Materialia*, 2016, vol. 114, p. 60-64.
- [11] B. Qian *et al.*, « On the transformation pathways in TRIP/TWIP Ti–12Mo alloy », *Materials Science and Engineering A*, 2021, vol. 822, p. 141672.
- [12] F. Sun *et al.*, « Investigation of early stage deformation mechanisms in a metastable β titanium alloy showing combined twinning-induced plasticity and transformation-induced plasticity effects », *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, n° 17, p. 6406-6417.
- [13] M. Tahara *et al.*, « Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys », *Acta Materialia*, 2011, vol. 59, p. 6208-6218.
- [14] Y. W. Chai *et al.*, « Self-accommodation in Ti–Nb shape memory alloys », *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, p. 4054-4064.
- [15] T. Inamura *et al.*, « Composition dependent crystallography of α'' -martensite in Ti–Nb-based β -titanium alloy », *Philosophical Magazine*, 2007, vol. 83, p.3325-3350.
- [16] C. Brozek. Thèse de doctorat, « Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage. », *Science des matériaux. Université Pierre et Marie Curie*, 2017.

-
- [17] S. Mantri *et al.*, « Suppression and reactivation of transformation and twinning induced plasticity in laser powder bed fusion additively manufactured Ti-10V-2Fe-3Al », *Additive Manufacturing*, 2021, vol. 48, p. 102406.
- [18] S. L. Sing *et al.*, « Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 660, p. 461-470.
- [19] J. Wang *et al.*, « Microstructural homogeneity and mechanical behavior of a selective laser melted Ti-35Nb alloy produced from an elemental powder mixture », *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 61, p. 221-233.
- [20] L. C. Zhang *et al.*, « Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy », *Scripta Materialia*, 2011, vol. 65, p. 21-24.
- [21] Y. J. Liu *et al.*, « Transformation-induced plasticity and high strength in beta titanium alloy manufactured by selective laser melting », *Materialia*, 2019, vol. 6, p. 100299.
- [22] L. Zhou *et al.*, « Anisotropic mechanical behavior of biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy manufactured by selective laser melting », *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 762, p. 289-300.
- [23] Q. Wang *et al.*, « Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting », *Materials and Design*, 2017, vol. 126, p. 268-277.
- [24] B. Vrancken *et al.*, « Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting », *Acta Materialia*, 2014, vol. 68, p. 150-158.
- [25] B. Vrancken *et al.*, « Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties », *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 541, p. 177-185.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de caractériser de nouveaux alliages de titane pour applications biomédicales et élaborés par fusion laser sur lit de poudre « in-situ » à partir d'éléments d'alliages réputés parfaitement biocompatibles (Ti, Zr, Nb, Sn). En marge de ce travail, l'étude d'un alliage de titane de référence, le Ti-6Al-4V ELI, élaboré par procédé L-PBF, a également été menée dans le but de pouvoir dresser des éléments de comparaison entre les propriétés des nouveaux alliages de titane β -métastables et une référence commercialement utilisée dans le domaine de l'implantologie médicale, notamment par l'entreprise SLS France. Une attention particulière a été portée au module d'élasticité des nouveaux alliages de titane β -métastables élaborés, ce paramètre conditionnant en partie une implantation osseuse durable lorsque celui-ci se rapproche du module d'élasticité de l'os (entre 15 et 30 GPa). A titre d'exemple, ceci est particulièrement indiqué dans le cas des prothèses de hanche ou des implants dentaires.

Le travail couvert par ce manuscrit comprend un important volet expérimental, de l'optimisation d'une méthode de fabrication innovante, en passant par la fabrication d'alliages de titane en utilisant le procédé de fusion laser sur lit de poudre, jusqu'à la caractérisation des alliages de titane ainsi obtenus. Une part importante de ces travaux de thèse a porté sur les relations liant les microstructures des alliages élaborés et leurs propriétés mécaniques. Une synthèse des résultats quantitatifs obtenus dans le cadre de ce travail pour toutes les nuances étudiées est présentée dans le tableau qui suit cette conclusion générale.

Les nouveaux alliages de titane β -métastables ont été élaborés en utilisant la méthode « in-situ », utilisant un mélange de poudres commercialement pures au cours du procédé L-PBF. Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir de la fabrication de poudres pré-alliées (par procédé d'atomisation) qui demeure coûteuse et techniquement délicate. Bien que plus flexible et adaptée aux travaux de laboratoire, cette méthode d'élaboration présente néanmoins comme inconvénient la présence d'inclusions après fabrication. L'optimisation paramétrique du procédé de fabrication a permis de contrôler ces inclusions dans les matériaux massifs fabriqués. Ainsi, des alliages de titane β -métastables issus du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn homogènes et exempts de défauts (type porosités et inclusions) ont pu être obtenus par l'utilisation de plans d'expériences visant à optimiser à la fois les compositions chimiques et le paramétrage machine (chapitre II). L'ensemble des élaborations réalisées au cours de ces travaux ont été effectuées au sein de la société SLS France, entreprise spécialisée dans le design de dispositifs médicaux sur-mesure réalisés par fusion laser sur lit de poudre.

Ainsi, trois nouvelles compositions d'alliages de titane β -métastables, Ti-22Zr-11Nb-2Sn (%at), Ti-22Zr-9Nb-2Sn (%at) et Ti-22Zr-7Nb-2Sn (%at), ont été élaborées par le biais de la

méthode « in-situ ». Ces alliages ont été sélectionnés car des compositions proches ont fait l'objet d'études au laboratoire, et ont montré des comportements superélastique ou mémoire de forme lorsqu'ils sont élaborés par fusion conventionnelle en lévitation magnétique. Ces propriétés sont particulièrement indiquées pour la réalisation de certains dispositifs médicaux comme les agrafes orthopédiques, les stents cardiovasculaires, les arcs dentaires ou les limes endodontiques.

L'alliage biomédical de référence, le Ti-6Al-4V ELI, a été élaboré par procédé L-PBF en utilisant des poudres pré-alliées. Les caractérisations mécaniques et microstructurales de cet alliage ont fait l'objet d'un chapitre de ce manuscrit (chapitre III), au cours duquel il a été étudié l'état brut de fabrication du Ti-6Al-4V ELI, et un état traité thermiquement à 850°C, sous deux atmosphères de traitement différentes (vide et air). Les propriétés mécaniques de l'état brut de fabrication font état d'une importante résistance maximale à la traction, mais d'une ductilité très faible, du fait de la microstructure martensitique α' (hexagonale) liée aux conditions d'élaboration. Après traitement thermique, la microstructure obtenue devient lamellaire par décomposition de la phase α' , en phase α (hexagonale) avec une faible fraction de phase β (cubique centrée). Concernant l'état traité sous air, les propriétés mécaniques obtenues constituent un moins bon compromis résistance/ductilité que celui obtenu pour l'état brut de fabrication. Une contamination à l'oxygène du fait du traitement thermique sous air est responsable de ce phénomène, l'oxygène ayant un effet durcissant mais fragilisant lorsqu'il est présent dans les alliages de titane. L'alliage Ti-6Al-4V ELI traité sous vide possède, quant à lui, de bonnes propriétés mécaniques, alliant ductilité et résistance du fait de la contamination réduite en oxygène, et constitue notre référence pour la suite de ces travaux.

La nuance Ti-22Zr-11Nb-2Sn (%at) a été caractérisée au cours du chapitre IV. Du fait des teneurs en éléments β -gènes, sa microstructure en sortie de fabrication est monophasée β . Il a été observé des grains colonnaires allongés suivant la direction de fabrication, et une texture très importante selon la direction $\langle 001 \rangle_{\beta}$, caractéristiques de la croissance épitaxiale du procédé de fabrication. La caractérisation mécanique par des tests de traction cyclée a mis en évidence un comportement élasto-plastique conventionnel, exempt de transformation martensitique sous contrainte en phase α'' (orthorhombique), alors que le même alliage élaboré en fusion par lévitation magnétique présentait une telle transformation martensitique sous contrainte (transformation SIM), avec un comportement superélastique associé. Un dosage en éléments interstitiels (O_2 , N_2 et H_2) révèle des quantités plus importantes dans l'alliage issu du procédé L-PBF que dans le cas de l'alliage élaboré par fusion en lévitation magnétique. Les éléments interstitiels sont connus pour inhiber la transformation martensitique dans ce type d'alliage. L'absence de transformation martensitique est par conséquent liée à la présence de ces éléments contaminants.

Une analyse thermique par résistivité a permis d'établir deux températures de traitement thermique pouvant modifier les propriétés microstructurales et par conséquent mécaniques de l'alliage. Un premier traitement de mise en solution à 700°C de 30 minutes suivi d'une trempe, a permis de recristalliser intégralement la microstructure monophasée β du Ti-22Zr-11Nb-2Sn, modifiant par la même sa texture. Toutefois, malgré le changement de morphologie des grains, et l'absence de texture préférentielle du fait de la recristallisation, les propriétés mécaniques se sont révélées similaires à l'état brut de fabrication.

Un deuxième traitement de durcissement à 400°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe a permis de faire précipiter la phase α sous la forme d'aiguilles nanométriques caractérisées par observations au MET. Cette précipitation se fait en respectant la relation d'orientation de Burgers liant la phase mère β et la phase α . L'apparition de cette nouvelle phase a eu pour conséquence d'augmenter le module d'élasticité et les propriétés de résistance en traction, mais de diminuer la ductilité. Bien que ne présentant pas de transformation martensitique sous contrainte, ce premier alliage Ti-22Zr-11Nb-2Sn élaboré par méthode « in-situ » présente des propriétés mécaniques compétitives vis-à-vis de notre référence Ti-6Al-4V ELI, surtout en ce qui concerne le module d'élasticité, proche de 50 GPa, près de deux fois moindre que celui de la référence, lui donnant de bonnes prédispositions pour des applications biomédicales type implant dentaire ou prothèse de hanche.

Afin de compenser la stabilisation mécanique de la phase β par les éléments interstitiels type O_2 et N_2 dosés au cours du chapitre IV, de nouvelles compositions ont ainsi été élaborées en diminuant la teneur en niobium, élément au plus grand pouvoir β stabilisant du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn. Ainsi, deux nouveaux alliages de titane issus du même système quaternaire, à savoir le Ti-22Zr-9Nb-2Sn (%at) et le Ti-22Zr-7Nb-2Sn (%at) ont été élaborés par procédé L-PBF en diminuant respectivement de 2 %at et de 4 %at la teneur en Nb par rapport au Ti-22Zr-11Nb-2Sn.

L'alliage de titane Ti-22Zr-9Nb-2Sn caractérisé au cours du chapitre V présente les mêmes caractéristiques microstructurales en sortie de fabrication que le Ti-22Zr-11Nb-2Sn, à savoir une structure monophasée β et des grains colonnaires allongés le long de la direction de fabrication. Son comportement mécanique est lui aussi similaire à celui du Ti-22Zr-11Nb-2Sn, à savoir élasto-plastique conventionnel. Cependant, des analyses post-mortem ont permis de montrer l'existence d'une transformation martensitique sous contrainte dans le cas du Ti-22Zr-9Nb-2Sn. Cependant, la faible fraction volumique transformée n'a pas permis d'influencer les propriétés mécaniques de manière significative.

Dans le but de modifier les conditions de stabilité mécanique de la phase β , un traitement thermique de 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe a été réalisé sur le Ti-22Zr-9Nb-2Sn (état Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ). Si ce traitement thermique n'a pas mis en évidence de différences microstructurales par rapport au Ti-22Zr-9Nb-2Sn obtenu après fabrication (état Ti-

22Zr-9Nb-2Sn-BF), le comportement mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ était radicalement différent, présentant une importante consolidation dans le domaine plastique, et ce jusqu'à la rupture. Des analyse EBSD ont permis de mettre en évidence des aiguilles de martensite α'' dans la microstructure déformée, signe qu'une transformation martensitique sous contrainte (transformation SIM) s'est bien produite. Des analyses DRX ont également permis de mettre en évidence cette microstructure biphasée $\alpha'' + \beta$, avec une fraction de phase α'' très majoritaire cette fois. Ces aiguilles de phase martensitique α'' se sont formées en respectant la relation d'orientation cristallographique liant les phases α'' et β , avec la mise en évidence d'une croissance préférentielle des variantes de phase α'' maximisant l'accommodation de la déformation. L'importante consolidation observée au cours du domaine plastique est donc liée à la transformation SIM, par effet TRIP (Transformation Induced Plasticity). Ainsi, la diminution de la teneur en niobium, alliée à un traitement thermique a permis de modifier les conditions de stabilité mécanique de la phase β pour autoriser une transformation martensitique sous contrainte et, de ce fait, influencer de manière significative le comportement mécanique du Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ qui présente une consolidation très importante par effet TRIP au cours de sa déformation.

Dans ce chapitre V, la caractérisation de l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn a mis en évidence des différences intéressantes pour l'état brut de fabrication (Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF) par rapport aux alliages précédents. En sortie de production, l'alliage possède une microstructure biphasée, caractérisée par analyses MET et DRX. Les observations MET ont mis en évidence la présence d'aiguilles nanométriques de phase α'' au sein des grains de phase mère β . La diminution de 4 %at de Nb par rapport au Ti-22Zr-11Nb-2Sn a ainsi modifié les conditions de stabilité de la phase β après fabrication, ce qui a permis la formation de la phase martensitique α'' auto-accommodée au cours de l'élaboration par procédé L-PBF.

La caractérisation mécanique du Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF a mis en évidence un comportement mécanique similaire au Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, composé d'un domaine élastique et d'un domaine plastique présentant une importante consolidation jusqu'à la rupture. Les analyses EBSD ont permis de mettre en évidence des structures d'aiguilles de phase α'' dans les grains de la phase mère β , formées sous la contrainte afin d'accommoder la déformation. Comme dans le cas de l'alliage Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, le même effet TRIP a été observé.

Un traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes suivi d'une trempe sur le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF a permis de retrouver des caractéristiques microstructurales similaires au Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, à savoir une microstructure monophasée β restaurée sans modification de la texture de fabrication. La réponse mécanique de cet état est quant à elle similaire aux deux alliages étudiés au cours de cette thèse présentant des effets TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF), constituée d'un domaine élastique et d'un domaine plastique présentant une importante consolidation jusqu'à la rupture. Il est à noter que les performances

de l'effet TRIP sur le Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ sont les meilleures obtenues au cours de ce travail de thèse. Ceci s'explique en grande partie par la plus grande instabilité mécanique de la phase β pour l'alliage Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ si on le compare aux autres états. Une quantification ultérieure du taux d'écrouissage des trois alliages présentant un effet TRIP (Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ) révèle des performances exceptionnelles. En effet, les taux d'écrouissage maximums mesurés pour ces trois alliages sont d'environ 15 GPa, une performance rapportée de manière très marginalisée dans la littérature, notamment pour des alliages de titane β -métastables présentant un effet TRIP élaborés par fusion laser sur lit de poudre, ou par méthode « in-situ », et pour applications biomédicales.

Ce travail, avant tout exploratoire, aura eu pour but de mettre en évidence le potentiel de la méthode de fabrication « in-situ » pour la fabrication d'alliages métalliques, même issus d'un système quaternaire. Outre les aspects d'homogénéité chimique et d'optimisation des densités de défauts, cette méthode permet un ajustement des quantités d'éléments chimiques de manière plus flexible, ce qui ouvre de nouvelles perspectives en termes d'élaboration par procédé L-PBF de compositions originales par une méthodologie adaptée au travail de prospection en laboratoire.

L'aboutissement de ce travail de thèse réside dans l'élaboration et la caractérisation d'alliage de titane β -métastables présentant une transformation martensitique sous contrainte (SIM) permettant de modifier de manière drastique les propriétés mécaniques de ces alliages. Même si les alliages élaborés au cours de cette thèse ne présentent pas d'effet superélastique, comme c'est le cas lorsqu'ils sont fabriqués par des procédés de fusion plus conventionnels, il faut toutefois noter des performances mécaniques élevées du fait de l'effet TRIP qui a été mis en évidence. Ces propriétés mécaniques, en plus de modules d'élasticité très faibles (entre 40 et 50 GPa) font de ces alliages de titane β -métastables des candidats intéressants pour des applications biomédicales, très compétitifs par rapports à des nuances commerciales comme le Ti-6Al-4V ELI lorsqu'il est élaboré par procédé L-PBF. Certaines de nos conclusions permettent également de mettre en exergue certaines pistes à étudier pour un développement ultérieur de ces alliages de titane β -métastables à destination des dispositifs médicaux.

L'irréversibilité de la transformation SIM observée dans le cas de la caractérisation mécanique des Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ, Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF et Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ repose sur des facteurs dont l'influence n'a pas été caractérisée au cours de ce travail de thèse, comme l'influence des quantités d'éléments interstitiels (O_2 et N_2 , notamment) sur la stabilité mécanique de la phase α '.

De la même manière, l'étude séquentielle de la microstructure de déformation de ces alliages par pallier de déformation (étude post-mortem à 1%, 2%, 4%...) est nécessaire pour apporter une meilleure compréhension des courbes de traction observées dans le cas des alliages

présentant un effet TRIP. Un suivi de la fraction volumique de phase α'' transformée en fonction de la déformation appliquée pourrait également permettre de modéliser le comportement mécanique de ces alliages en fonction de la teneur en éléments β -gènes et des conditions de stabilité de la phase β (état traité thermiquement ou brut de fabrication).

Pour envisager le prototypage de dispositifs médicaux via les alliages de titane élaborés au cours de ces travaux de thèse, une étude des propriétés en fatigue de ceux-ci sera nécessaire, et pourrait apporter des éléments de comparaison supplémentaires concernant les durées de vie de ces matériaux vis-à-vis des alliages actuellement commercialisés.

Ces travaux de thèse permettent ainsi d'appuyer le potentiel des alliages de titane β -métastables pour des applications biomédicales, surtout s'ils sont élaborés par la méthode L-PBF, permettant de réaliser des dispositifs sur-mesure, à bas-module d'élasticité, et fonctionnalisés par le biais de la transformation martensitique sous contrainte. Même s'il reste encore des études supplémentaires à mener pour proposer des dispositifs médicaux élaborés à partir des alliages étudiés au cours de ce travail de thèse, les résultats issus de la caractérisation des alliages de titane β -métastables du système quaternaire Ti-Zr-Nb-Sn sont très prometteurs.

Tableau

Synthèse des propriétés obtenus pour les différents alliages étudiés au cours de ce travail de thèse

États	Traitements thermiques	Microstructure initiale → déformée	Propriétés mécaniques					
			E (GPa)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	R _m - R _e (MPa)	A (%)	n (GPa)
Ti-6Al-4V-ELI-BF	---	$\alpha' \rightarrow \alpha'$	111	972	1168	196	3,8	---
Ti-6Al-4V ELI-850A	850°C-2h sous air	$\alpha_{\text{maj}} + \beta_{\text{min}} \rightarrow \alpha_{\text{maj}} + \beta_{\text{min}}$	113	943	989	46	4,8	---
Ti-6Al-4V ELI-850V	850°C-2h sous vide	$\alpha_{\text{maj}} + \beta_{\text{min}} \rightarrow \alpha_{\text{maj}} + \beta_{\text{min}}$	112	868	972	104	8,3	---
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-BF	---	$\beta \rightarrow \beta$	51	788	822	34	14,5	---
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-400WQ	400°C-30' + WQ	$\beta_{\text{maj}} + \alpha_{\text{min}} \rightarrow \beta_{\text{maj}} + \alpha_{\text{min}}$	62	986	1111	125	5,5	---
Ti-22Zr-11Nb-2Sn-700WQ	700°C-30'+WQ	$\beta \rightarrow \beta$	46	737	835	98	12,8	---
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-BF	---	$\beta \rightarrow \beta (+ \alpha''_{\text{min}})$	50	719	851	132	13	---
Ti-22Zr-9Nb-2Sn-700WQ	700°C-30'+WQ	$\beta \rightarrow \alpha'' (+ \beta_{\text{res}})$	45	421	1049	628	10,4	14,6
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-BF	---	$\beta_{\text{maj}} + \alpha''_{\text{min}} \rightarrow \alpha''$ (+ β_{res})	49	530	1093	563	10,2	14,5
Ti-22Zr-7Nb-2Sn-700WQ	700°C-30'+WQ	$\beta \rightarrow \alpha'' (+ \beta_{\text{res}})$	46	322	1071	749	10,7	14,8

Titre : Caractérisations microstructurales et propriétés mécaniques de nouveaux alliages de titane β -métastables fabriqués par fusion laser sur lit de poudre « in-situ » pour des applications biomédicales.

Mots clés : Alliages de titane, fusion laser sur lit de poudre, propriétés mécaniques, microstructure, transformation martensitique, dispositifs médicaux.

Résumé : Les technologies additives, comme la fusion laser sur lit de poudre, sont prometteuses pour le domaine médical car elles permettent la fabrication de formes très complexes, et donc la possibilité d'élaborer des dispositifs médicaux « sur-mesure » à partir des données morphologiques des patients. Pour les dispositifs médicaux, la nuance Ti-6Al-4V ELI est actuellement l'alliage de titane de référence utilisé. Cependant, cet alliage présente quelques inconvénients (module d'élasticité élevé, biocompatibilité discutable) et de nouveaux alliages à base de titane sont actuellement développés pour palier à ces problèmes.

Les alliages de titane β , et plus particulièrement les β -métastables, sont des alliages à bas modules qui peuvent être élaborés à partir d'éléments parfaitement biocompatibles (Zr, Nb, Ta...). Ces alliages peuvent également présenter une transformation martensitique sous contrainte, permettant d'obtenir un comportement superélastique qui est requis pour certains dispositifs.

Cependant, le manque de disponibilité de poudres pré-alliées de compositions « exotiques » rend les tentatives d'élaboration de nouvelles compositions d'alliages par fusion laser sur lit de poudre coûteuses et complexes. Dans ce travail de thèse, la méthode de fabrication « in-situ » qui consiste à utiliser un mélange de poudres élémentaires et à réaliser l'alliage sous le faisceau laser lors de la fabrication, a été employée.

Cette méthode, plus adaptée à un travail de prospection, permet une grande liberté dans les volumes à préparer, et les compositions à étudier.

Ainsi, lors de ce travail, trois alliages de titane β -métastables de compositions Ti-22Zr-11Nb-2Sn (%at), Ti-22Zr-9Nb-2Sn (%at) et Ti-22Zr-7Nb-2Sn (%at) ont été élaborés par fusion laser sur lit de poudre et caractérisés d'un point de vue microstructural et mécanique. Les caractéristiques de ces alliages ont été comparées à l'alliage Ti-6Al-4V ELI fabriqué dans les mêmes conditions et un module d'élasticité deux fois moindre a été obtenu avec ces nouveaux alliages. Les relations entre les microstructures des différents alliages et leurs propriétés mécaniques en traction ont fait l'objet d'analyses et de discussions. Notamment, l'étude des microstructures après déformation jusqu'à la rupture par le biais d'analyses par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB-EBSD) et par microscopie électronique en transmission (MET) a permis de mettre en évidence une transformation martensitique sous contrainte. De même, l'effet des traitements thermiques réalisés a permis d'optimiser significativement les propriétés mécaniques, et un important écrouissage par effet TRIP (Transformation Induced Plasticity) a été mis en évidence.

Title : Microstructural characterizations and mechanical properties of new metastable β titanium alloys manufactured by "in-situ" laser powder bed fusion technique.

Keywords : Titanium alloys, powder bed fusion, microstructure, mechanical properties, martensitic transformation, medical devices.

Abstract : Additive manufacturing technologies, like powder bed fusion for example, are promising for medical applications because they allow the manufacture of complex devices, and therefore the possibility of developing "tailor-made" medical devices from the morphological data of patients. For medical devices, the Ti-6Al-4V ELI grade is the reference alloy currently used. However, this alloy presents some drawbacks (high elastic modulus, questionable biocompatibility) and new titanium-based alloys are being developed to overcome these problems.

β titanium alloys, especially the metastable β ones, are low modulus alloys that can be elaborated from perfectly biocompatible elements (Zr, Nb, Ta...). These alloys can also present a stress-induced martensitic transformation leading to a super-elastic behaviour which is required for some devices. Nevertheless, the lack of availability of pre alloyed powders with "exotic" compositions makes the attempts to produce new alloys by powder bed fusion complex and expensive. In this thesis work, the "in-situ" method consisting in using a blend of elemental powders and to perform the alloy under the laser beam during the fabrication was used.

This method is more suitable to a prospective work, granting flexibility in the quantity and the compositions of the studied alloys.

Thus, in this work, three metastable β titanium alloy compositions Ti-22Zr-11Nb-2Sn (%at), Ti-22Zr-9Nb-2Sn (%at) and Ti-22Zr-7Nb-2Sn (%at), were elaborated by powder bed fusion and characterized from a microstructural and mechanical point of view. The characteristics of these alloys were compared to the Ti-6Al-4V ELI elaborated with the same conditions and an elastic modulus twice lower was obtained with these new alloys. The relationships between the microstructures of the different alloys and their mechanical tensile properties were analysed and discussed. In particular, the study of the microstructures after deformation until rupture through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EBSD) and transmission electron microscopy (TEM) analyses allowed to highlight a stress-induced martensitic transformation. On the other hand, effect of thermal treatments allowed an optimization of the mechanical properties and a significant strain-hardening by TRIP effect (Transformation Induced Plasticity) was evidenced.