



HAL
open science

Etude de la relation entre la microstructure et les propriétés magnétiques d'aimants NdFeB réalisés par fabrication additive

Aymeric Wolz

► To cite this version:

Aymeric Wolz. Etude de la relation entre la microstructure et les propriétés magnétiques d'aimants NdFeB réalisés par fabrication additive. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2025. Français. ⟨NNT : 2025GRALI059⟩. ⟨tel-05578106⟩

HAL Id: tel-05578106

<https://theses.hal.science/tel-05578106v1>

Submitted on 2 Apr 2026

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.



HAL Authorization

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP² - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA/LITEN - Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les Nanomatériaux

Etude de la relation entre la microstructure et les propriétés magnétiques d'aimants NdFeB réalisés par fabrication additive

Study of the relationship between the microstructure and the magnetic properties of additively manufactured NdFeB magnets

Présentée par :

Aymeric WOLZ

Direction de thèse :

Jean-Paul GARANDET

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA - Centre de Grenoble

Directeur de thèse

Olivier TOSONI

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble

Co-encadrant de thèse

Camille FLAMENT

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Julien ZOLLINGER

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Patrice PEYRE

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Paris-Centre

Thèse soutenue publiquement le **13 novembre 2025**, devant le jury composé de :

Muriel VERON,

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA

Présidente

Jean-Paul GARANDET,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble

Directeur de thèse

Julien ZOLLINGER,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Lorraine

Rapporteur

Patrice PEYRE,

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Paris-Centre

Rapporteur

Nirina RANDRIANANTOANDRO,

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Le Mans Université

Examineur

Invités :

Olivier Tosoni

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA-LITEN

Camille Flament

INGENIEURE DE RECHERCHE, CEA-LITEN



Remerciements

Premiers mots du manuscrit et pourtant les derniers écrits, ces quelques lignes censées résumer plus de trois ans de travail, d'aventure, de camaraderie et d'amitiés (non, on n'est pas dans un shonen et je ne suis pas en quête du One Piece) sont parmi les plus difficiles à écrire. Après avoir rédigé près de 300 pages d'un manuscrit bien dense, trouver les mots justes pour remercier toutes celles et ceux qui m'ont accompagné dans cette thèse reste un vrai défi. Je vais donc tenter de faire de mon mieux, avec simplicité et sincérité.

Je souhaite d'abord remercier chaleureusement les personnes qui ont contribué à cette thèse depuis ses débuts et au premier plan. À l'image d'Hannibal Smith de l'Agence Tous Risques et de son fameux « J'adore quand un plan se déroule sans accroc », j'ai eu la chance d'être entouré d'une véritable équipe de choc qui a su m'accompagner au mieux pour relever tous ces défis. Merci **Olivier**, pour ta bonne humeur et ton esprit toujours vif. Tu as été tout au long de cette thèse une force de proposition, un moteur d'initiatives, toujours à l'écoute et enthousiaste quand il fallait faire de nouvelles expérimentations. Tu as largement contribué à la diversité des résultats que nous avons obtenus. J'admire ta capacité d'assimilation et de compréhension, qui t'a permis d'apporter des contributions pertinentes même dans des domaines éloignés de ton expertise. Merci aussi d'avoir pris le temps de construire un sujet de thèse aussi mature, notamment en insistant sur la nécessité d'un(e) spécialiste de microscopie dans l'équipe d'encadrement. Merci **Camille** d'avoir accepté ce rôle et d'avoir rejoint l'aventure. Merci pour ta patience, tes conseils, et la pédagogie dont tu as toujours su faire preuve. Mais surtout, merci de m'avoir transmis ta passion pour la microscopie. Certes, la 2-14-1 est un matériau complexe à observer, surtout lorsqu'on y associe un procédé de fabrication tout aussi atypique, et trois ans, c'est court. Nous nous sommes posés beaucoup de questions, nous avons parfois galéré à obtenir des résultats, et nous n'avons pas pu observer tout ce que nous aurions souhaité. Mais comme tu me l'as souvent dit, travailler sur un matériau complexe qui représente un défi de microscopie, c'est tout aussi passionnant. Je ne me suis jamais ennuyé : l'infiniment petit est un monde fascinant. Merci **Jean-Paul** d'avoir guidé notre navire. Tu as toujours su te rendre disponible grâce à ton expérience, ton expertise et ta bienveillance. Tu as été un directeur de thèse remarquable.

Je remercie également les membres du jury (**Muriel Veron, Patrice Peyre, Julien Zollinger et Nirina Randrianantoandro**) d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de m'avoir décerné le titre de docteur de l'Université de Grenoble.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes ayant contribué scientifiquement aux résultats obtenus. Merci Bastien pour la fabrication des échantillons. Je t'avais promis qu'un jour on ferait autre chose que des cubes... raté. Les cubes, c'est la vie ! Merci **Stéphane** et merci **Jean** pour toutes ces coulées, ces cycles de four et tous les soucis techniques que vous résolvez quotidiennement. Merci **Stéphane** pour toutes ces blagues (plus ou moins réussies)

et merci **Jean** de l'encourager à continuer ! Je vous apporterai des choux à la crème à l'occasion. Merci **Myriam** pour tous tes sourires quotidiens, les ICP et la DSC. Merci **Nathalie** pour toutes ces lames minces de qualité qui m'ont permis d'obtenir des résultats encourageants. Merci **Yves** pour m'avoir transmis les arcanes de la préparation d'échantillons. Malgré les grands moyens employés, l'EBSD m'a résisté... mais ce n'est qu'une question de temps. Merci **Cyril** pour nos discussions sur la solidification. Ça aurait quand même été plus simple si on avait travaillé à l'équilibre thermo ! Merci **Romain** pour ton stage : tu t'es intégré parfaitement à l'équipe et ton travail fut de très bonne qualité. J'en garderai une excellente première expérience d'encadrement. Merci **Delphine** pour toute la gestion administrative : on aura eu des surprises jusqu'à la soutenance, mais même dans la galère tu as été une secrétaire exemplaire.

La thèse, c'est aussi un environnement où l'on croise des personnes qui, sans travailler directement avec nous, contribuent à créer un cadre propice à notre réussite. Alors merci aux copains du bâtiment E. Ce bâtiment ne brille pas par la qualité phonique de ses bureaux, mais il rayonne grâce aux personnes qui l'animent. Merci **Ulrich** pour nos discussions détendues. Le cadeau de Noël que tu m'as offert m'a permis de cocher quelques randonnées depuis ! Je t'accueillerai au Japon avec plaisir si l'envie te prend. Merci **Sorana** pour ta bienveillance quotidienne ; je garderai un très bon souvenir de cette conférence au Japon où tu as dû t'occuper d'un gamin supplémentaire (merci aussi à **Richard**, on s'est bien marrés et on a beaucoup ri !). Merci **Mélissa** pour ta gentillesse et ta bonne humeur ; tu m'as soutenu dans la promotion de notre beau terroir local ! Grâce à toi, j'ai appris à chanter à tue-tête et à conduire dans la neige. Et je suis ravi que tu te sois mise à la course à pied, le plus beau sport du monde ! Merci le D (alias **Hugo Dayde**) pour ces footings en-D-iablés, toujours en D-bardeur, souvent les pecs à l'air. La retenue, ce n'est pas pour toi : c'est tellement plus drôle de courir au rupteur. Quelle aventure, cette colocation passée... je ne sais toujours pas quoi en penser, mais ce qui est sûr, c'est qu'on n'a pas fini de faire rigoler les autres quand on la raconte ! Tu restes fidèle à toi-même : la vie à la cool, en D-tente. Merci le J (alias **Xavier Jacolin**) de m'avoir recueilli après mon expulsion de mon propre domicile ! Je n'ai pas été assez montagnard pour te suivre dans toutes tes aventures, mais on aura quand même fait les sangliers en course à pied quelques fois. Tu as le cœur sur la main et tu es toujours disponible pour les autres. Merci pour tout. Merci **Gatien** pour cette collaboration au sein de notre cher Bureau. Ton aisance à l'oral m'a toujours impressionné, et j'admire ta ponctualité. On n'était pas sur le même fuseau horaire, quand j'arrivais tu travaillais déjà depuis trois heures 😊. Tu as géré ta thèse d'une main de maître. Merci **Raph'** pour toutes nos sorties. Au bureau comme dans la vie grenobloise, tu étais le plus motivé : des blind-tests, du ski (pas assez), du vélo, des bières (beaucoup de bières) et plein d'autres activités (dommage qu'il manquait la course à pied, mais on ne peut pas être parfait 😊). Merci **Guillaume** de m'avoir soutenu dans les derniers mois de rédaction. Tu étais le petit dernier du Bureau. Même si on te l'a imposé, ta présence m'a énormément aidé : ne pas être isolé dans cette période charnière, ça change tout. Merci **Olivier G.** d'avoir apporté le Sud et son soleil au bâtiment E, et sur les sentiers de Grenoble. Merci Papy Jambe de bois (alias **Mathieu Boidot**) pour ces « blablaruns ». Ce n'est

pas tant dans ces petits footings que tu t'es dévoilé, mais dans tes propositions de sorties sportives improvisées (ou plutôt devrait-on dire ces expéditions) : une journée de 80 km de VTT pour aller manger trois framboises dans le Vercors, une sortie dans les Matheysins qui ressemblait davantage à du VTT de descente, ou encore un triathlon improvisé sous la flotte ! Heureusement, **Marion** était là pour me rappeler les bases et m'emmener faire un peu de fractionné 😊. Je penserai à toi la prochaine fois que je mange du sanglier. Merci **Lucas R.** de nous avoir emmenés à la GDV, qui aura animé bon nombre de nos mercredis midi. Avec tout ce qu'on a labouré, on a une reconversion toute trouvée. Merci **Anne** pour nos échanges sur le TEM ! J'étais flatté que tu viennes me demander conseil. Tu en fais beaucoup, ne te laisse pas bouffer par le travail. Merci au bureau des thésards (**Lénaïc, Thomas, Antoine, Anthony, Aziz et Marie-Reine**) d'avoir rythmé ma première année. Vous formez un collectif formidable et vous m'avez montré qu'une thèse, c'est une belle aventure quand elle se vit ensemble. Plus généralement, merci à toutes les personnes du bâtiment E que j'ai croisées, au LMCM et anciennement au LFM, même si nous avons été séparés dans la dernière année. Je ne garde que de bons souvenirs de ce lieu plein de vie.

Merci aux copains des jeux vidéo, **Simon et Enora** pour ces moments passés en jeu, mais aussi et surtout hors des jeux. Qui l'eût cru qu'on puisse se faire des supers amis sur internet au point de partir en vacances ensemble !

Merci **Émilie** d'avoir supporté ces trois premières années de vie commune. Je n'aurais jamais parié rencontrer ma compagne sur mon lieu de travail, mais paraît-il que ce soit fréquent ! Merci de faire rayonner ma vie au quotidien. Je sais que je ne suis pas toujours facile à vivre, entre le sport nocturne et les jeux vidéo, alors merci d'avoir supporté toutes mes humeurs pourries.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, pour son soutien non pas depuis ces trois ans de thèse, mais depuis près de 28 ans. La Franche-Comté, c'est mon arche de Noé, ma vie, mes repères. Merci **papa** et **maman** de m'avoir mis au sport dès mon plus jeune âge, de m'avoir transmis votre curiosité et votre ouverture d'esprit. Merci pour tous ces déplacements aux quatre coins de la France pour les compétitions de course d'orientation. On en aura visité des trous paumés avec notre camping-car, pour se lever à l'aube et aller patauger dans la boue. Merci de m'avoir accompagné dans ces longues (très longues) études, coûteuses, et de m'avoir toujours soutenu logistiquement, autant pour la vie que pour le sport. Merci **Boudi** d'avoir rythmé ma vie par cette complicité unique. Tu as trois ans d'avance, c'est moi le « petit ». On a tout fait ensemble : le sport, les jeux vidéo (que d'heures sur Dofus, tmtc). Ces dernières années à Lyon comme à Cellieu, tu n'étais jamais loin. Tu m'as permis de m'évader le temps d'une soirée ou d'un week-end à la campagne, pour venir voir notre **Boubou** (sacré dodu). Merci **Mamy** d'être toujours auprès de nous. 83 ans et tu pètes toujours la forme ! Que d'années passées au Cap d'Agde sur la plage. Mais c'était devenu trop touristique, il fallait changer. Je suis heureux que tu aies pu trouver ce petit coin de paradis en Ardèche pour t'évader !

J'espère n'avoir oublié personne, sinon le service des réclamations c'est la troisième porte à droite.

Pour conclure ces remerciements, je veux dédier ces derniers mots à celles et ceux qui ne sont plus là, qui m'ont tant aimé, et qui me regardent probablement de là-haut.

« Tes arrière-petits-enfants ingénieurs », comme tu aimais si bien le dire, **mémère**, étaient ta fierté. Alors qu'est-ce que tu dirais maintenant qu'un docteur a rejoint la famille ?

J'aurai toujours un pincement au cœur en passant devant le rayon des chocolats à Noël. Mais jamais un Noël ne passe sans un œuf Kinder englouti (ou plusieurs). Merci qui, **mamie** ?

Tu ne commençais jamais tes parties de pétanque très fort, mais comme tu le disais : « petit à petit, l'oiseau fait son nid ». Et le pire, c'est que tu finissais souvent par gagner. C'est probablement la plus belle leçon de vie que tu m'aies transmise. Merci **papy**. J'aurais aimé te tenir la main un peu plus longtemps.

J'espère que vous êtes fiers de moi. Vous vivrez dans mon cœur, toujours.

Table des matières

Introduction	1
1. Contexte et état de l'art	6
1.1 Les aimants permanents NdFeB	6
1.1.1 Propriétés intrinsèques	6
1.1.2 Propriétés extrinsèques	8
1.1.3 Les phases $TR_2Fe_{14}B$	11
1.1.4 Aimants Nd-Fe-B	13
1.1.5 Fabrication d'un aimant NdFeB fritté : Voie standard	16
1.1.6 Relation entre la microstructure et les propriétés magnétiques	20
1.2 La fabrication additive : Focus sur la fusion laser sur lit de poudre	24
1.2.1 Le procédé	25
1.2.2 Les paramètres du procédé	26
1.2.3 Les régimes de fabrication	29
1.2.4 La fissuration et les conditions de refroidissement	31
1.2.5 L'interaction laser-matière	32
1.3 Relation entre les conditions de refroidissement et la microstructure lors de la solidification	33
1.3.1 Notions de base	34
1.3.2 Les microstructures possibles en solidification	38
1.3.3 Effet des variables de solidification	40
1.3.4 Utilisation de modèles numériques pour la solidification	42
1.4 La fusion laser sur lit de poudre appliquée aux aimants NdFeB	44
1.4.1 Preuve de concept FLLP	44
1.4.2 Aimants FLLP NdFeB et poudre MQP-S	44
1.4.3 Pistes d'évolution avec la poudre MQP-S	49
1.4.4 FLLP à partir de poudres expérimentales	49
1.5 L'oxydation des terres rares : un cas complexe	51
1.5.1 Localisation des oxydes de Nd	53
1.5.2 Relation entre la quantité d'oxygène et la structure cristalline	55
1.5.3 Comportement des oxydes en température	56
1.6 Bilan récapitulatif	56
2. Matériel et méthodes expérimentales	58
2.1 Méthodes de fabrication d'échantillons	58
2.1.1 Fabrication de poudre pour le procédé FLLP	58
2.1.2 Fabrication d'aimants par Fusion Laser sur Lit de Poudre	65

2.1.3	Fabrication d'alliages massifs et réalisation de monocordons sur plaques	69
2.1.4	Fabrication de billes par fusion à l'arc	71
2.2	Techniques de caractérisation	73
2.2.1	Analyse de composition chimique globale	73
2.2.2	Mesure de masse volumique par la méthode d'Archimède	74
2.2.3	Mesures magnétiques et cycle d'hystérésis	74
2.2.4	Diffraction de rayons X (DRX)	76
2.2.5	Microscopie électronique	77
2.3	Méthodes numériques	91
2.3.1	Simulation par éléments finis	91
2.3.2	Mesures d'espacements interstructuraux par la méthode des intercepts	96
2.3.3	Mesures statistiques à partir d'images MEB	98
2.3.4	Indexation de clichés de diffraction	99
2.4	Bilan	100
3.	Etude et caractérisation d'aimants fabriqués par FLLP	101
3.1	Etude paramétrique	101
3.1.1	Fabrication des échantillons	101
3.1.2	Propriétés des échantillons	102
3.1.3	Recuit	103
3.2	Caractérisation d'un aimant brut de fabrication	104
3.2.1	Observation générale de la microstructure en MEB	104
3.2.2	Confirmation par DRX des phases en présence	112
3.2.3	Observation fine au MET	114
3.2.4	Bilan de microstructure	123
3.3	Caractérisation d'un aimant traité thermiquement	125
3.3.1	Analyse DRX	126
3.3.2	Observation générale de la microstructure en MEB	126
3.3.3	Observation fine et mise en évidence des changements de microstructure	129
3.3.4	Bilan de microstructure	131
3.4	Discussion	131
3.4.1	L'optimum paramétrique	131
3.4.2	L'oxygène	132
3.4.3	La phase α -Fe	133
3.4.4	Les grains équiaxes	134
3.4.5	Les phases aux joints de grains	134
3.5	Synthèse du Chapitre	135

4.	Utilisation de méthodes numériques pour la compréhension des phénomènes thermiques mis en jeu dans la solidification de l'alliage NdFeB _____	136
4.1	Caractérisation de tirs sur plaque expérimentaux _____	136
4.2	Mise en place du modèle numérique _____	138
4.2.1	Conception _____	138
4.2.2	Détermination de la valeur de l'absorptivité _____	140
4.3	Etablissement d'une abaque sur la vitesse de refroidissement et l'espacement dendritique _____	142
4.3.1	Introduction des procédés de fabrication supplémentaires pour les modèles numériques _____	143
4.3.2	Extraction des données pour validation du modèle par éléments finis ____	153
4.3.3	Validation et comparaison avec des modèles théoriques de solidification _	154
4.4	Synthèse du chapitre _____	157
5.	Relation entre la microstructure et les conditions de refroidissement dans un aimant NdFeB fabriqué par FLLP _____	159
5.1	Présentation du problème et approches de résolution _____	159
5.2	Approche expérimentale : étude cristallographique de précipités intragranulaires et de leur relation avec la matrice _____	161
5.2.1	Précipités intragranulaires _____	162
5.2.2	Structures cristallines _____	163
5.2.3	Recherche de relation d'orientation _____	165
5.2.4	Bilan de la recherche expérimentale _____	170
5.3	Approche physico-chimique : Germination et croissance d'une phase cristalline 171	
5.3.1	Conditions requises pour la formation d'une structure équiaxe de grains Nd ₂ Fe ₁₄ B 171	
5.3.2	Données thermiques à disposition dans le modèle EF de la FLLP NdFeB ____	172
5.3.3	Germination de la phase Nd ₂ Fe ₁₄ B sur les oxydes de Nd _____	173
5.3.4	Détermination de la zone surfondue en amont du front de solidification. _	177
5.3.5	Croissance des grains équiaxes de phase Nd ₂ Fe ₁₄ B _____	182
5.3.6	Transition Colonnaire -> Equiaxe _____	185
5.3.7	Conclusion de l'étude de croissance _____	187
5.3.8	Discussion : Impact du nombre de particules germinantes sur la CET ____	187
5.4	Synthèse du chapitre _____	188
	Conclusion _____	190
	Perspectives _____	193
	Abréviations et grandeurs physiques _____	195
	I-Abréviations _____	195

II-Grandeurs physiques _____	196
Références _____	198
Annexes _____	217
Annexe 1 – Plateaux de fabrication 3D _____	217
Annexe 2 - Discussion sur l'EBV _____	221
Annexe 3 - Polissage ionique _____	223
A3.1 Polissage d'un échantillon de référence fritté _____	223
A3.2 Polissage d'un échantillon fabriqué par FLLP _____	224
A3.3 Etude paramétrique du polissage _____	226
A3.4 Conclusion du polissage ionique _____	229
Annexe 4 - Etude de la contamination en oxygène des poudres _____	231
A4.1 Etude de la contamination lors des étapes de fabrication _____	231
A4.2 Etude de l'oxydation d'une lame mince _____	233
Annexe 5 - Comparaison EF avec le modèle analytique de Rosenthal _____	236
A5.1 Description du modèle de Rosenthal _____	236
A5.2 Comparaison des modèles pour le NdFeB _____	237
Annexe 6 - Discussion sur les modèles thermiques par EF _____	240
A6.1 Modélisation du faisceau laser _____	240
A6.2 Choix de l'épaisseur de plaque à modéliser _____	241
A6.3 : Discussion sur la convection _____	241
Annexe 7 - Etude d'une lame mince par TKD (ou EFSD) _____	244
A7.1 Principe de fonctionnement _____	244
A7.2 Résultats _____	245
Annexe 8 - Données complémentaires sur l'observation des inclusions Nd-rich _____	248
Annexe 9 - Observation MET d'une phase inconnue dans les échantillons FLLP recuits _____	251
Annexe 10 - Apparition de zones nanostructurées après traitement thermique _____	253
Annexe 11 - Etude d'un alliage NdFeBCu _____	256
A11.1 Le Cu dans les aimants NdFeB _____	256
A11.2 Fabrication des échantillons _____	257
A11.3 Propriétés des échantillons imprimés _____	257
A11.4 Recuit _____	258
A11.5 Caractérisation d'un échantillon brut de fabrication _____	259
A11.6 Caractérisation d'un échantillon recuit _____	265
Abstract _____	267
Résumé _____	268

Introduction

Une amélioration continue des performances des aimants a pu être observée tout au long du XX^{ème} siècle (Figure 1). Toutefois, la découverte du Néodyme-Fer-Bore (NdFeB) et en particulier de la phase Nd₂Fe₁₄B par les équipes de Croat et al. [1] et de Sagawa et al. [2] en 1984 a constitué une rupture dans le domaine. En effet, les aimants NdFeB présentent des propriétés magnétiques remarquables et ont permis d'élever la densité énergétique jusqu'à des records, atteignant 474 kJ.m⁻³ [3]. La densité énergétique, mesurée par la valeur maximale du produit de l'induction et du champ magnétique sur un cycle d'hystérésis (BH)_{max}, est un critère clé pour comparer différents aimants, puisqu'il renseigne sur la densité d'énergie stockée par l'aimant dans le système global. À titre d'illustration, les alliages à base de Sm-Co, utilisés depuis les années 1970 plafonnent à seulement 250 kJ.m⁻³. Les aimants NdFeB permettent donc, à puissance équivalente, de miniaturiser et d'alléger les systèmes dans lesquels ils se trouvent par rapport aux autres alliages (Figure 1, encadré gris).

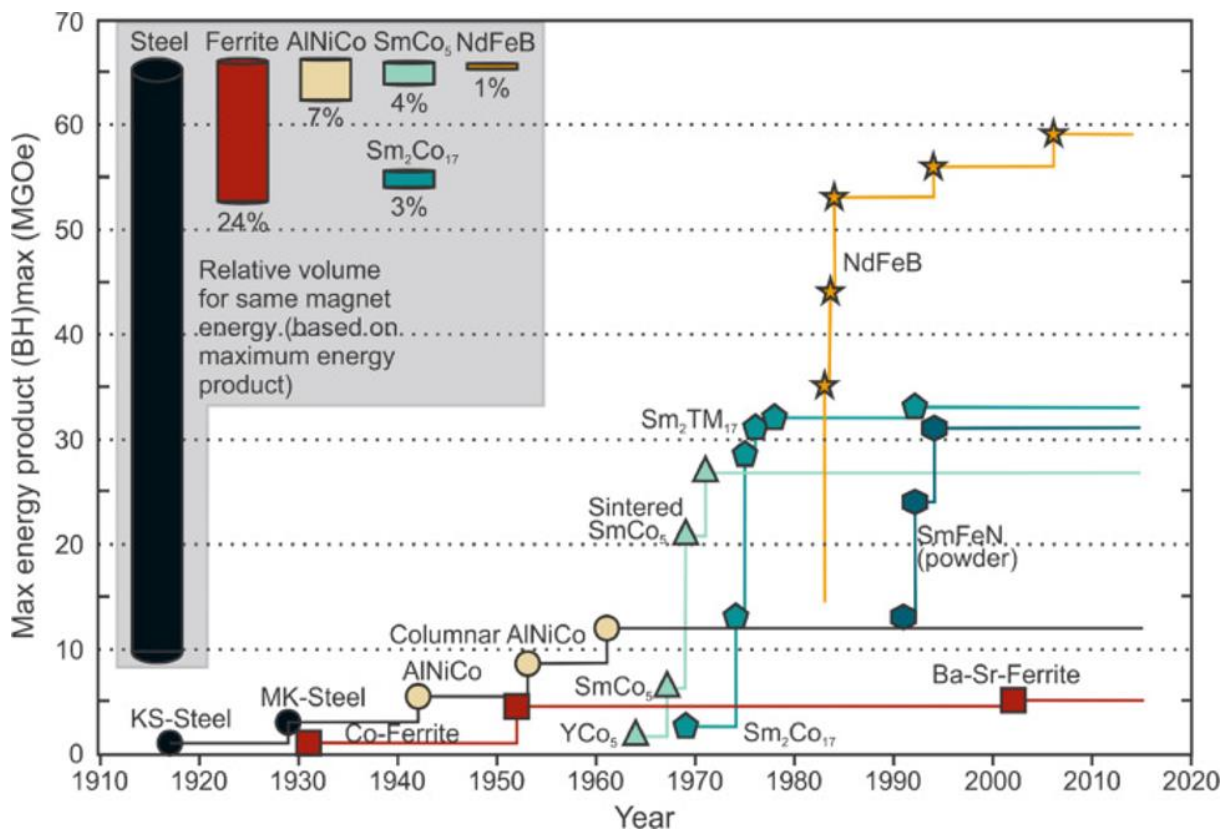


Figure 1 : Evolution du développement des aimants permanents depuis le début du XX^{ème} siècle. Les courbes représentent les différents alliages développés ainsi que le produit énergétique maximal (BH)_{max} obtenu avec ces aimants. L'encadré gris représente le volume d'aimant nécessaire pour chaque alliage pour obtenir une densité d'énergie équivalente. Cette figure est extraite de [4].

Les aimants NdFeB sont aujourd'hui massivement utilisés dans le cadre de la transition énergétique en raison de leur intégration dans les moteurs de véhicules électriques et d'éoliennes off-shore. Ces deux domaines représentent à eux seuls près de 35 % de l'utilisation des aimants NdFeB. Un moteur électrique de véhicule contient en moyenne près

d'un kilogramme d'aimant NdFeB, tandis que les générateurs éoliens modernes en nécessitent parfois plus d'une tonne [5]. Les aimants NdFeB contiennent en moyenne 30 à 35 % massique de Terres Rares (TR), principalement des TR légères comme le Nd et Pr mais aussi d'un faible pourcentage de terres rares lourdes (TRL) comme le Dy et le Tb. La proportion de TRL dépend de l'utilisation de l'aimant. Elle peut atteindre 5 à 10 % massique pour une application dans un moteur électrique de voiture [6].

Dans un monde où la demande en aimants ne cesse d'augmenter, les TR sont aujourd'hui considérées comme des ressources critiques par l'Union Européenne d'après deux études publiées en 2020 et 2023 [7], [8]. La dépendance à la Chine est majeure, car ce pays détient près de 85 % de la chaîne d'approvisionnement des TR légères ainsi qu'un monopole complet sur les TR lourdes [8]. Le nombre de véhicules électriques et/ou hybrides a été multiplié par 4 entre 2019 et 2022, l'Europe détenant le second parc automobile électrique après la Chine [4]. Une très forte croissance du nombre de véhicules est attendue dans les années à venir avec la mise en place de législations européennes sur les véhicules Diesel [9], et par conséquent une forte augmentation de la quantité de TR nécessaire pour le secteur du transport d'ici 2030. Les prévisions pour l'éolien sont encore plus fortes (Figure 2) : par exemple, une augmentation de 50 % du besoin en TR légères est estimée pour 2030 dans le secteur du transport, alors qu'elle devrait être de l'ordre de 200 à 300 % dans le secteur éolien.

Face au défi que représente l'utilisation des TR, différentes stratégies ont émergé afin de réduire la dépendance européenne vis-à-vis de la Chine.

On pense tout d'abord au recyclage, que l'on divise conventionnellement en deux catégories. Le recyclage en « voie longue » permet de séparer et récupérer les constituants chimiques de l'aimant mais nécessite des traitements lourds et une consommation de produits souvent toxiques rendant le procédé coûteux, économiquement, énergétiquement et écologiquement [5]. Le recyclage en « voie courte » ou « *magnet-to-magnet* » représente un ensemble de procédés plus récents. Une option consiste à broyer les aimants usagés, puis à les incorporer dans une proportion variable sous forme de poudre dans le cycle standard pour la fabrication d'un nouvel aimant [5]. Une autre option consiste à incorporer les aimants usagés au bain de fusion initial pour fabriquer un alliage partiellement recyclé. Ce type de recyclage en voie courte présente aujourd'hui le meilleur compromis entre coût, temps et propriétés magnétiques des aimants recyclés, mais est tributaire de la qualité et de l'état des matériaux recyclés, avec un potentiel impact sur la microstructure et les propriétés magnétiques du nouvel aimant fabriqué [10].



Figure 2 : Prédiction de l'évolution de la demande en Nd, Pr et Dy dans les secteurs (a) éolien et (b) automobile au niveau européen. Les données sont présentées sur la base de la consommation en terres rares en 2020, l'axe des ordonnées quantifie l'augmentation par un facteur multiplicateur par rapport à cette base (par exemple une valeur de 1 correspond à une augmentation de +100 %, une valeur de 2 à une augmentation de +200 %). Ces graphiques sont extraits du rapport de l'Union Européenne de 2020 sur les matériaux critiques [7].

D'autres catégories de matériaux sont aussi à l'étude, afin de réduire la consommation de TR. C'est en particulier le cas d'alliages également à base de fer, mais mettant en œuvre des phases 1-12 (TR_1Fe_{12}) déjà à l'étude depuis de nombreuses années [11]. Un certain nombre d'autres phases magnétiques exemptes de terres rares ($MnAl$, $FeNi$,...) [12] connues depuis plusieurs décennies continuent de faire l'objet de recherches mais aucune solution pratique n'a été découverte pour produire une microstructure permettant d'exprimer pleinement les propriétés magnétiques pourtant prometteuses de ces phases. Plus récemment des alliages de type $Fe_{16}N_2$ ont été proposés [13]. Toutefois, pour ces derniers tout reste encore à prouver, l'étude n'en étant qu'à ses prémices. De plus, la faible valeur du champ d'anisotropie pourrait s'avérer problématique pour atteindre des propriétés magnétiques suffisantes pour les applications.

Enfin, l'optimisation des machines électriques représente un axe complémentaire pour la réduction de l'utilisation des terres rares. Des simulations montrent qu'il serait avantageux

d'utiliser des formes d'aimants incurvées au niveau des pôles magnétiques des rotors [14]. La fabrication d'aimants de forme complexe serait ainsi une manière d'optimiser l'utilisation des terres rares, mais le procédé le plus répandu de fabrication d'aimants par pressage et frittage ne permet de fabriquer que des formes très simples. Il nécessite donc des étapes d'usinage supplémentaires coûteuses qui génèrent des déchets difficilement recyclables (boues très contaminées). Dans ce contexte, la fabrication additive et les procédés « *near net shape* » présentent un intérêt pour le développement d'aimants NdFeB de forme complexe. Un autre avantage des technologies de fabrication additive serait la possibilité d'inclure dans les aimants des canaux de refroidissement permettant de les maintenir à une température plus basse, et donc d'améliorer leurs propriétés dans les conditions de fonctionnement.

Dans cette optique, la recherche sur le procédé de fusion laser sur lit de poudre (FLLP) pour la fabrication d'aimants permanents NdFeB a commencé en 2016. Les premiers travaux réalisés par Jaćimović et al.[15] utilisent une poudre sphérique coercitive (MQP-S commercialisée par Magnequench) dont la composition et la microstructure ont été développées spécifiquement pour la fabrication d'aimants liés et non pas pour le procédé FLLP. Bien qu'elle soit en partie inadaptée au procédé FLLP, il s'agit de la seule poudre de NdFeB disponible commercialement, et son utilisation a permis d'obtenir des résultats prometteurs et de stimuler la poursuite des recherches sur la thématique. Le CEA-Grenoble possède une ligne pilote permettant de produire des poudres de NdFeB en contrôlant à la fois leur taille et leur composition chimique. Ainsi, une poudre de composition chimique similaire à celle utilisée dans les aimants frittés a été élaborée pour la fabrication des aimants par FLLP.

L'organisation du manuscrit est présentée dans la Figure 3. Le chapitre 1 introduit un état de l'art sur les thématiques liés aux aimants NdFeB ainsi qu'au procédé FLLP. Le chapitre 2 est consacré à la présentation des méthodes expérimentales. Le chapitre 3 est dédié à l'étude du lien entre la microstructure d'aimants synthétisés par FLLP et leurs propriétés magnétiques. Nous commencerons par la présentation d'une étude paramétrique, afin de déterminer l'optimum de fabrication, puis nous dresserons un portrait complet de la microstructure à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation et d'observation poussées, notamment par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Les chapitres 4 et 5 sont consacrés au lien entre les observations expérimentales et les modèles classiques de solidification, pour ce qui concerne notamment les structures colonnaires et équiaxes. Tout d'abord, le chapitre 4 présente un modèle numérique de simulation par Eléments Finis (EF) du procédé FLLP afin d'extraire les paramètres caractéristiques de la solidification, à savoir le gradient thermique G_{th} , la vitesse de refroidissement V_r et la vitesse de solidification V_s de l'interface. En parallèle, un abaque sera mis en place pour décrire la relation entre l'espacement dendritique et les conditions de refroidissement en régime colonnaire à l'aide de modèles EF et d'observations expérimentales sur plusieurs procédés de fabrication (fusion à l'arc, trempe sur roue). La validité de cet abaque sera consolidée à l'aide des modèles théoriques de la littérature sur la solidification colonnaire (tels que celui de Hunt, de Kurz et Fischer ou de Trivedi). Enfin, le chapitre 5 est dédié au lien entre la microstructure des aimants imprimés détaillée dans le

chapitre 3 et les conditions de refroidissement obtenues dans le chapitre 4 à partir du modèle numérique FLLP. Nous discuterons du rôle de la germination hétérogène dans l'obtention de la microstructure observée dans les aimants FLLP.

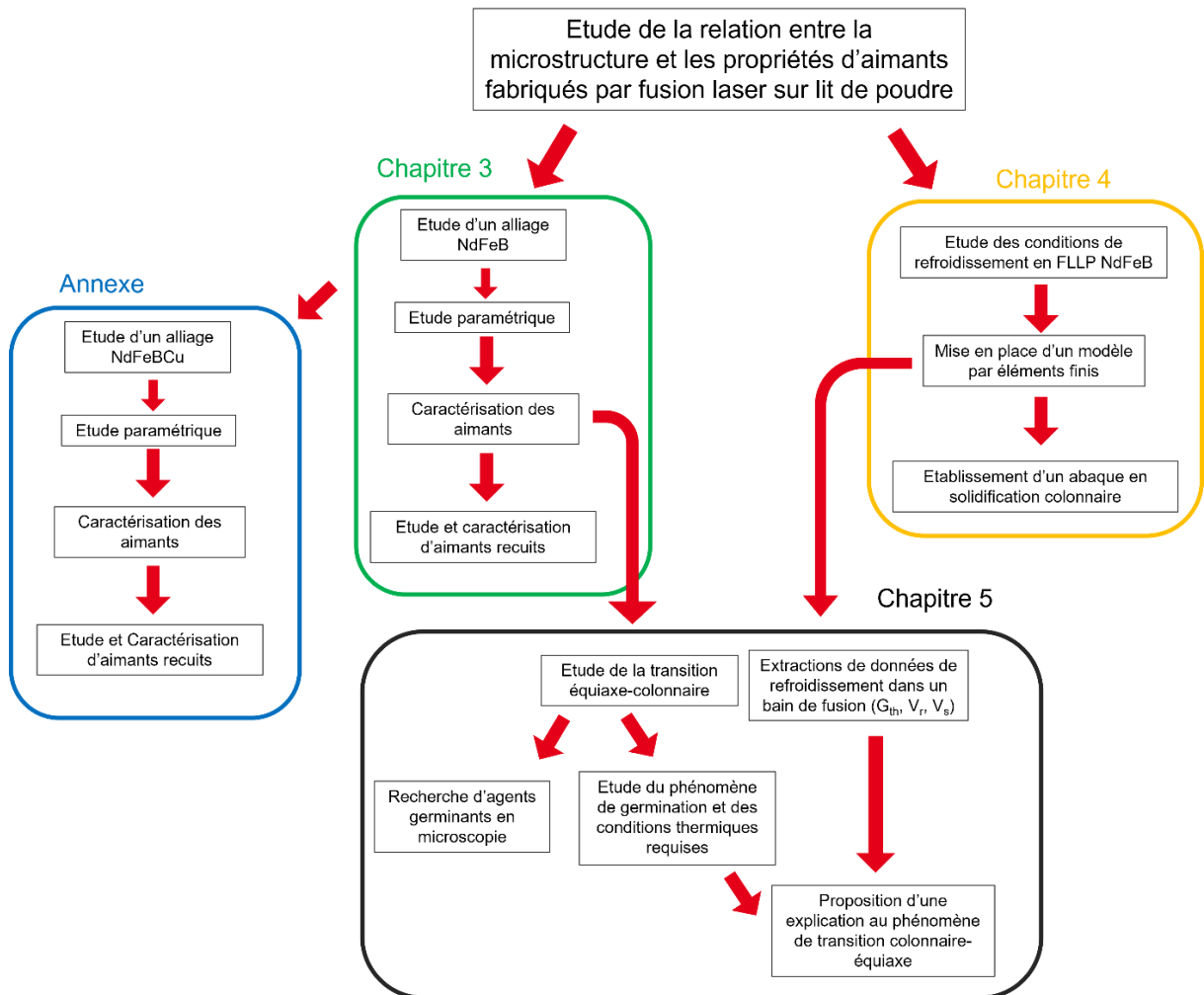


Figure 3 : Organisation du manuscrit et présentation des chapitres.

1. Contexte et état de l'art

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont à la croisée de trois thématiques, qui seront introduites successivement dans ce chapitre : les aimants permanents et plus particulièrement les aimants NdFeB, le procédé de fusion laser sur lit de poudre (FLLP) et enfin la solidification des alliages métalliques. Nous synthétiserons ensuite les résultats obtenus en fabrication FLLP sur les aimants NdFeB, en lien avec les problématiques de solidification rencontrées. Au vu de son importance pour les développements de ce travail de thèse, nous concluons ce chapitre introductif par un exposé sur la problématique des oxydes dans les matériaux NdFeB.

1.1 Les aimants permanents NdFeB

Les aimants permanents sont constitués majoritairement de matériaux ferromagnétiques durs qui leur confèrent des propriétés remarquables.

Au sein des matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferromagnétiques durs, appelés aimants permanents (*hard magnets* ou *permanent magnets*), se distinguent par la présence d'une anisotropie magnétocristalline. Dans ces matériaux, toutes les directions du cristal ne sont pas énergétiquement équivalentes. Les moments magnétiques s'alignent spontanément selon une direction du cristal dénommée « axe de facile aimantation » pour minimiser l'énergie du système. Un procédé de fabrication approprié (détaillé dans la suite de ce chapitre) permet de produire un matériau capable de conserver une aimantation très forte, très utile dans les systèmes électrotechniques.

Les propriétés magnétiques et les performances finales d'un aimant permanent dépendent à la fois de propriétés dites « intrinsèques », c'est-à-dire liées à la chimie et à l'organisation de la structure cristalline de la phase magnétique, et de propriétés « extrinsèques » liées à la microstructure de l'échantillon et aux conditions de fabrication des aimants.

1.1.1 Propriétés intrinsèques

L'aimantation à saturation M_s correspond à la densité maximale des moments magnétiques d'une phase ou d'un matériau. D'un point de vue pratique, l'aimantation à saturation est atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont alignés dans une direction commune et dans un même sens (aimantation uniforme et maximale). Cet état est atteint par l'application d'un champ magnétique d'intensité suffisante, relié au champ d'anisotropie H_a ($A.m^{-1}$). Ce dernier correspond au champ magnétique extérieur nécessaire à appliquer dans la direction inverse afin de faire pivoter les moments magnétiques depuis l'axe de facile aimantation vers une direction perpendiculaire à cet axe.

1.1.1.1 Température de Curie

La température de Curie T_c correspond à la température limite jusqu'à laquelle un matériau ferromagnétique peut posséder une aimantation spontanée. En effet, l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques des électrons, jusqu'à la température de Curie, limite au-dessus de laquelle l'ordre établi entre les moments magnétiques disparaît. Le matériau perd alors son aimantation.

1.1.1.2 Longueur d'échange

La longueur d'échange L_{ex} correspond à la longueur limite pour laquelle les interactions d'échange, qui favorisent l'ordre magnétique, prévalent sur les interactions dipolaires, qui ont plutôt tendance à réduire l'aimantation au niveau macroscopique. Elle renseigne sur la portée des liaisons fortes responsables de l'aimantation.

1.1.1.3 Domaines magnétiques

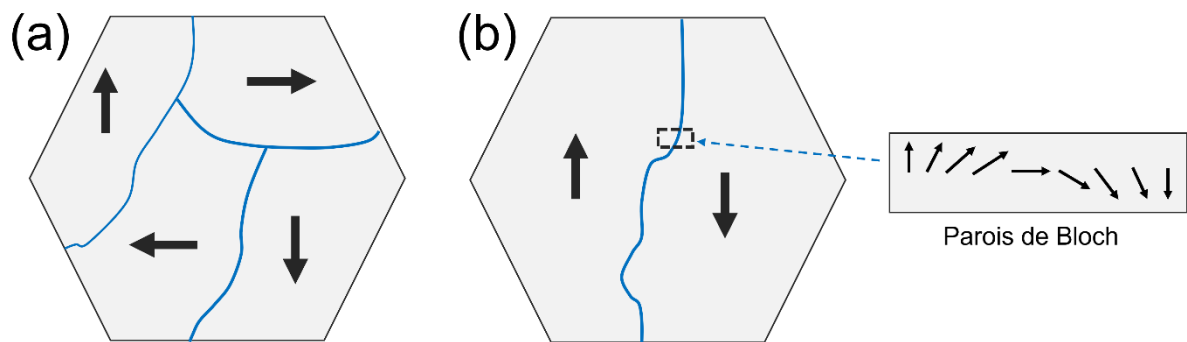


Figure 1.1 : Présentation des domaines de Weiss ; (a) exemple d'organisation des domaines pour un matériau faiblement anisotrope ; (b) exemple d'organisation des domaines de Weiss dans un matériau ne présentant qu'une seule direction de facile aimantation (fortement anisotrope).

A partir d'une taille critique, il devient favorable pour un grain monocristallin de former plusieurs domaines magnétiques afin de minimiser son énergie interne. Nous distinguons le cas des matériaux faiblement anisotropes pour lesquels il existe plusieurs directions de facile aimantation (Figure 1.1a) des matériaux anisotropes pour lesquels il n'existe qu'une unique direction de facile aimantation (Figure 1.1b). Les domaines magnétiques, possédant chacun une aimantation spontanée, sont séparés par une paroi de domaine. Dans les matériaux massifs, les parois de Bloch sont les plus courantes. Au sein de ces parois, les moments magnétiques effectuent une rotation dans le plan du mur de domaine. L'épaisseur δ_w d'une paroi de Bloch dépend des propriétés intrinsèques du matériau et est de l'ordre du nanomètre. Toutefois, la formation d'une paroi de domaine est associée à une énergie d'interface γ_w , c'est pourquoi la formation de domaines n'intervient que lorsque la taille du cristal dépasse une taille critique, déterminée par un équilibre entre la minimisation de l'énergie des domaines et des parois. Pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, cette taille critique est d'environ 200 nm. Lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique extérieur, les parois de Bloch se déplacent, provoquant l'extension de certains domaines au détriment d'autres.

1.1.2 Propriétés extrinsèques

1.1.2.1 Grandeurs macroscopiques liées au magnétisme

L'aimantation magnétique \vec{M} (exprimée en $A.m^{-1}$) correspond à la densité volumique des moments magnétiques internes au matériau. Elle est reliée à la polarisation \vec{J} du matériau $\vec{J} = \mu_0 \vec{M}$, exprimée en tesla (T), où μ_0 est une constante physique dénommée « perméabilité du vide ». Afin d'étudier le comportement d'un matériau magnétique, on mesure la variation de la polarisation \vec{J} en fonction du champ \vec{H} .

1.1.2.2 Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis correspond à la variation de \vec{J} en fonction du champ \vec{H} . Les valeurs mesurées et présentées dans la courbe d'hystérésis correspondent généralement à la projection de \vec{J} selon l'axe du champ \vec{H} . Le cycle d'hystérésis permet d'accéder à plusieurs propriétés extrinsèques des aimants permanents. Un exemple type de cycle d'hystérésis est présenté sur la Figure 1.2.

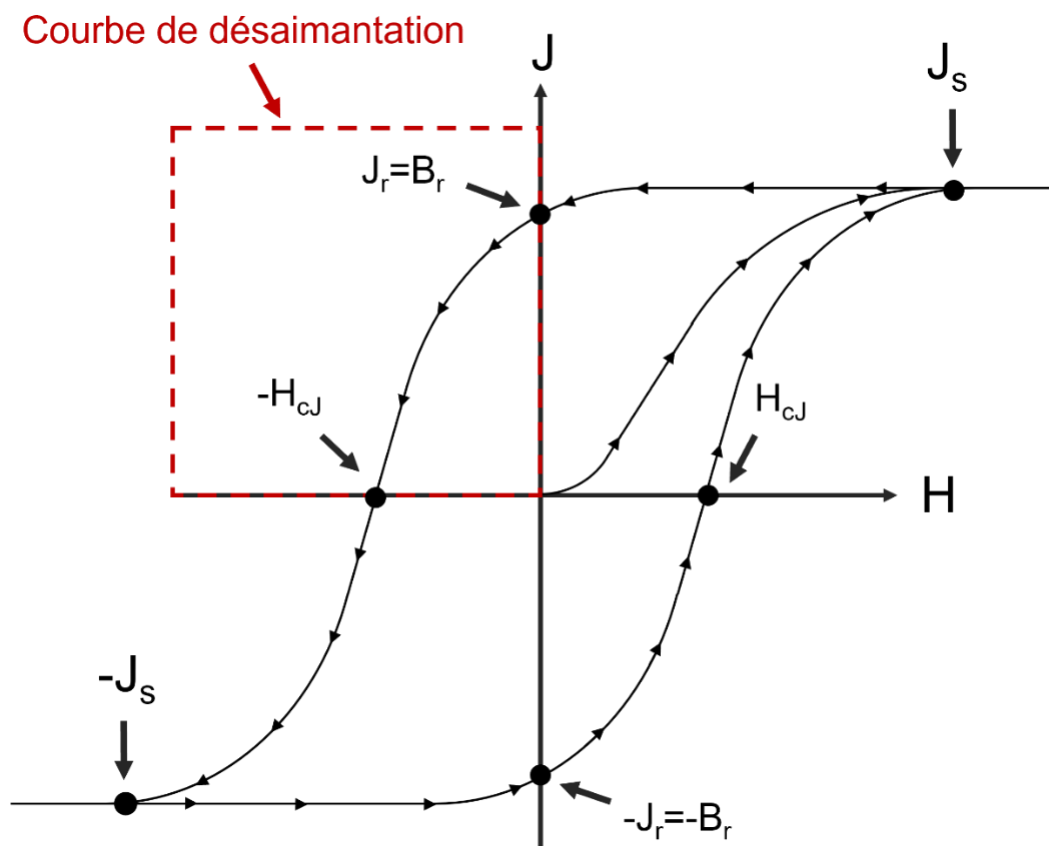


Figure 1.2 : Cycle d'hystérésis typique d'un matériau ferromagnétique.

Un matériau magnétique dans un état initial démagnétisé et soumis à un champ \vec{H} croissant va tout d'abord s'aimanter progressivement jusqu'à atteindre son aimantation à saturation M_s (ou sa polarisation à saturation J_s). Lorsqu'on fait décroître le champ \vec{H} , le matériau

conserve une aimantation rémanente M_r , et le point où le champ \vec{H} s'annule permet de définir la rémanence $B_r = J_r$. En pratique, l'aimantation rémanente correspond à la force de l'aimant. Lorsque le champ \vec{H} appliqué devient négatif, le matériau perd progressivement son aimantation interne jusqu'à ce qu'elle s'annule. La valeur de \vec{H} pour une aimantation nulle correspond à la coercitivité H_{cJ} qui peut être interprétée comme la résistance à la désaimantation de l'aimant. Si le champ \vec{H} continue d'augmenter, le matériau atteindra à nouveau son aimantation à saturation, mais dans le sens opposé. Le second quadrant de la courbe d'hystérésis, aussi appelée « courbe de désaimantation », est généralement le plus utilisé et permet d'accéder à la fois à la rémanence et à la coercitivité.

1.1.2.3 Mécanismes de retournement de l'aimantation

La variation de la polarisation \vec{J} et le cycle d'hystérésis traduisent en réalité le comportement des moments magnétiques des grains en présence d'un champ \vec{H} qui ne restent pas fixes le long de la direction de facile aimantation. Nous aborderons tout d'abord le cas théorique, puis nous discuterons des cas pratiques dans les aimants expérimentaux, en particulier lorsque le champ \vec{H} est de sens opposé aux moments magnétiques, qui implique un retournement de l'aimantation.

A. Retournement théorique de l'aimantation

Le retournement de l'aimantation dans un grain magnétique théorique est défini par le modèle de Stoner-Wohlfarth [16], [17]. Dans ce modèle, les grains sont considérés suffisamment fins pour ne pas former de domaines magnétiques, et un mécanisme de rotation dite cohérente de l'aimantation est supposé. Lorsqu'un champ inverse est appliqué, les moments magnétiques dévient progressivement de l'axe de facile aimantation pour atteindre un cas critique où ils se retournent brutalement dans la direction opposée. Le champ inverse nécessaire au retournement brutal dépend du champ d'anisotropie et de l'orientation de l'axe de facile aimantation du grain avec l'axe du champ inverse appliqué. On peut étendre l'application de ce modèle pour des aimants composés d'une multitude de grains isolés les uns des autres. La Figure 1.3 présente le cas d'un aimant isotrope (directions de facile aimantation aléatoires, en bleu) et anisotrope (directions de facile aimantation alignées, en rouge). Pour un aimant anisotrope, la rémanence correspond à l'aimantation à saturation J_s , et la coercitivité au champ d'anisotropie H_a . Pour un aimant isotrope, on peut montrer que la moyenne prise sur toutes les orientations conduit à une rémanence de $0,5 J_s$. Pour ce qui est de la coercitivité, on trouve dans la théorie que sa valeur dans un aimant isotrope est proche de $0,48 H_a$.

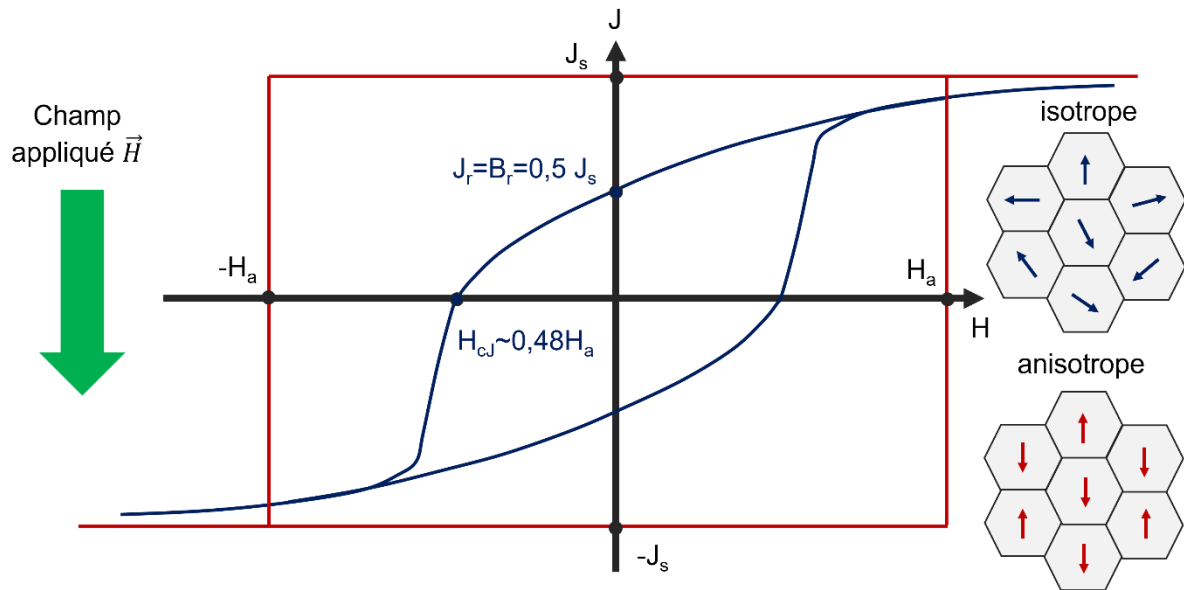


Figure 1.3 : Courbe d'hystérésis d'un aimant isotrope (en bleu) et d'un aimant anisotrope (en rouge) dans le cas du mécanisme de retournement cohérent du modèle de Stoner-Wohlfarth [16], [17].

B. Retournement de l'aimantation dans un aimant réel

Dans un aimant anisotrope réel, le retournement de l'aimantation s'effectue pour des valeurs de champ beaucoup plus faibles que H_a (20-30 % pour les aimants les plus performants) et ne peut donc pas être expliqué par le seul mécanisme de rotation cohérente.

Pour ce faire, il faut reprendre la notion des domaines de Weiss. Les aimants réels ont des grains mesurant plusieurs microns. Ils sont donc favorables à la germination de domaines de Weiss inverses depuis les défauts, lorsqu'ils sont exposés à un champ extérieur. Ce processus de retournement de l'aimantation est présenté sur la Figure 1.4.

En périphérie des grains, certaines zones possèdent en effet un champ d'anisotropie plus faible qu'à cœur du grain à cause de la présence de défauts structuraux (dislocations, lacunes, porosités) ou de contacts avec d'autres phases (en particulier avec des phases ferromagnétiques douces). Dans ces zones, un retournement prématuré des moments magnétiques peut survenir à faible champ inverse, suivi par la formation d'un domaine magnétique inverse (Figure 1.4b) pouvant se propager dans le grain, jusqu'à son retournement complet (Figure 1.4d). Enfin, si ce grain est en contact direct avec un autre grain, les moments magnétiques situés à l'extrême périphérie du grain peuvent interagir avec ceux du grain voisin et propager le domaine inverse de proche en proche. Toutefois, la propagation des domaines inverses peut être retardée lorsque des précipités sont présents dans les grains. Ces précipités agissent comme des points d'ancrage des parois de Bloch (Figure 1.4c). On parle d'un mécanisme de « piégeage/dépiégeage ». Dans un aimant composé de nombreux grains, l'interface entre les grains peut aussi jouer le rôle de point d'ancrage pour les parois de Bloch. Selon la microstructure de l'aimant, la germination ou la propagation peut être le facteur limitant et impacter la forme du cycle d'hystérésis. Le cycle

d'hystérésis d'un aimant expérimental peut alors être expliqué à l'aide de la combinaison du modèle de germination/propagation et du modèle de Stoner-Wohlfarth.

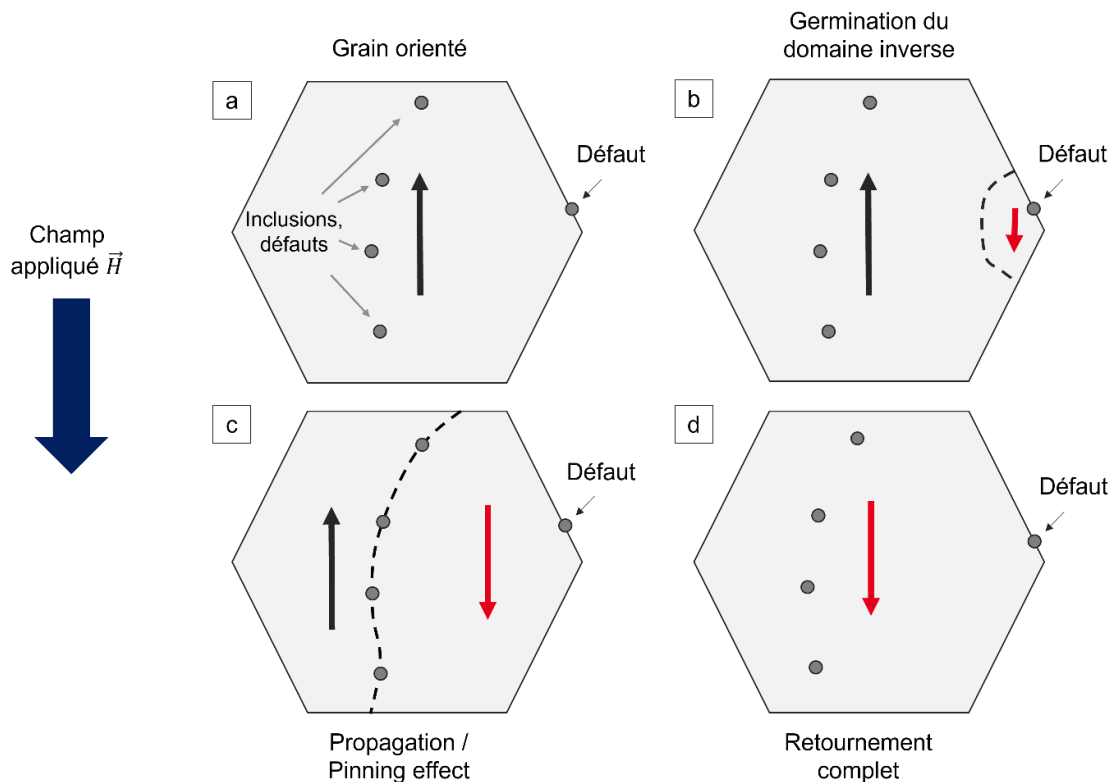


Figure 1.4 : Mécanisme de retournement de l'aimantation dans un grain expérimental : (a) grain initialement orienté ; (b) sous champ magnétique inverse \vec{H} , apparition d'un domaine inverse au niveau d'un défaut ; (c) propagation du domaine inverse, retardé par le piégeage de la paroi au niveau des inclusions ; (d) retournement complet du grain.

1.1.3 Les phases $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

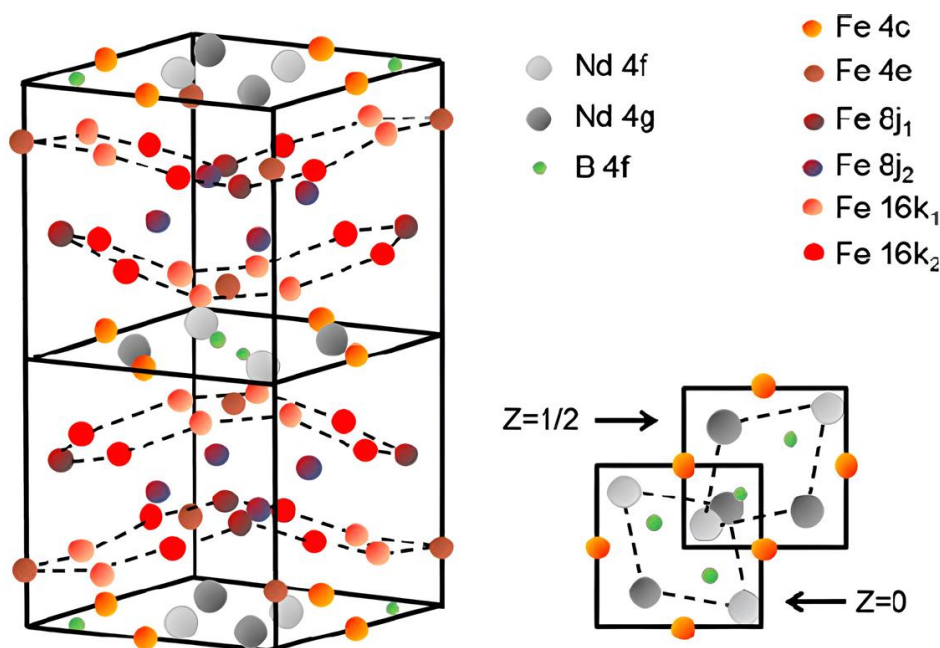
Les phases de type $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cristallisent selon une structure tétragonale de groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{mnm}$ (Figure 1.5). Pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, les paramètres de maille sont $a = 8,8 \text{ \AA}$ et $c = 12,2 \text{ \AA}$ (sur la Figure 1.5 le ratio a/c est exagéré afin de bien distinguer les atomes). Ces phases sont composées de trois éléments chimiques, ayant chacun un rôle important. Les atomes de Fe participent à la forte aimantation à saturation grâce à leurs électrons de valence de la couche 3d. Les atomes de la famille de TR participent au développement de l'anisotropie grâce à leurs électrons de valence de la couche 4f et à la formation d'orbitales de géométrie complexe. Enfin, les atomes de B ne possèdent pas de propriétés magnétiques mais stabilisent la structure cristalline. Les phases $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ possèdent un axe de facile aimantation, l'axe c .

Tableau 1.1 : Propriétés intrinsèques des phases $TR_2Fe_{14}B$ [18], [19]. Les valeurs de champ d'anisotropie et de polarisation à saturation sont données à température ambiante (300 K).

Phase	$\mu_0 M_s$ (T)	$\mu_0 H_a$ (T)	T_c (K)
$Pr_2Fe_{14}B$	1,56	8,7	569
$Nd_2Fe_{14}B$	1,6	6,7	586
$Tb_2Fe_{14}B$	0,664	22	620
$Dy_2Fe_{14}B$	0,712	15	598

 Tableau 1.2 : propriétés intrinsèques complémentaires pour la phase $Nd_2Fe_{14}B$ [20].

L_{ex} (nm)	δ_w (nm)	γ_w (mJ.m ⁻²)
1,9	3,9	25


 Figure 1.5 : Organisation d'une unité structurale de la phase cristalline $Nd_2Fe_{14}B$ [21].

Les différents éléments des TR ne possèdent pas exactement la même structure électronique, et par conséquent les mêmes propriétés intrinsèques. Le Tableau 1.1 recense les propriétés intrinsèques des phases $TR_2Fe_{14}B$ selon l'élément choisi et le Tableau 1.2 présente des propriétés additionnelles pour le $Nd_2Fe_{14}B$ qui nous intéresseront par la suite. Les phases à base de terres rares légères (Nd, Pr) possèdent une aimantation à saturation plus élevée que les phases à base de TR lourdes (Dy, Tb). À l'inverse, les phases à base de TR lourdes possèdent une anisotropie plus élevée que les phases à base de terres rares légères.

1.1.4 Aimants Nd-Fe-B

1.1.4.1 Microstructure recherchée

A partir des éléments apportés dans la partie précédente, il est possible de décrire la microstructure cible recherchée dans les aimants NdFeB (Figure 1.6).

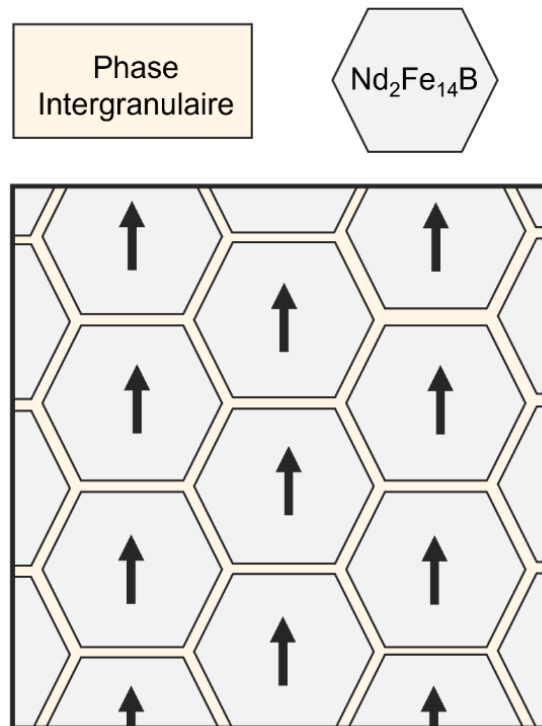


Figure 1.6 : Microstructure idéalisée d'un aimant NdFeB.

Les aimants sont constitués d'une multitude de grains magnétiques de phase Nd₂Fe₁₄B. Afin d'optimiser la rémanence, les grains doivent être orientés de sorte que les axes de facile aimantation (axes \vec{c}) des différents grains soient tous parallèles. Afin d'optimiser la coercitivité, la densité des défauts cristallins doit être minimisée pour éviter la chute locale du champ d'anisotropie, causant la germination de domaines magnétiques inverses. De plus, la taille des grains doit idéalement être inférieure à la taille critique favorisant l'apparition de domaines magnétiques (environ 200 nm). Enfin, les grains doivent être séparés les uns des autres par une phase non magnétique continue et homogène d'une épaisseur supérieure à la longueur d'échange (environ 2 nm pour Nd₂Fe₁₄B d'après le Tableau 1.2) afin de couper les interactions d'échanges entre les grains, responsables d'un retournement de proche en proche. Toutefois l'épaisseur de cette phase intergranulaire ne doit pas être trop élevée car la rémanence est directement liée à la proportion de phase magnétique dans l'échantillon. La rémanence d'un tel aimant idéal serait en effet égale à l'aimantation à saturation de la phase Nd₂Fe₁₄B pondérée par la proportion de phase non magnétique, et sa coercitivité serait proche du champ d'anisotropie H_a .

Cependant, plusieurs raisons rendent la réalisation pratique de cette microstructure difficile à partir de la solidification d'un alliage liquide, où la formation des phases et leur proportion

est gouvernée par la composition chimique du matériau et par les conditions de refroidissement. Dans les aimants NdFeB, la phase magnétique recherchée est la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La composition de l'alliage se rapproche donc généralement de la stœchiométrie de cette phase, mais est à moduler afin de favoriser la formation d'une phase intergranulaire non magnétique. La Figure 1.7 présente deux coupes extraites du diagramme ternaire Nd-Fe-B et nous permet de comprendre les enjeux de la solidification de cet alliage.

La phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ se forme en grande partie selon une réaction péritectique à 1450 K : $\text{Liquide} + \gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [22]. Elle est représentée par le trait vert sur l'isoplèthe à 6 % de B visible sur la Figure 1.7a. En supposant l'équilibre thermodynamique établi localement à l'interface de croissance, lors du refroidissement de l'alliage, le liquide passe d'abord par un domaine permettant la formation de $\gamma\text{-Fe}$. Cette phase se décompose ensuite en $\alpha\text{-Fe}$, une phase ferromagnétique douce néfaste pour les propriétés magnétiques finales. Ainsi, le refroidissement doit être le plus rapide possible afin de surfondre le liquide et traverser le domaine de stabilité de $\gamma\text{-Fe}$ pour en former le moins possible. Toujours selon la Figure 1.7a et afin d'éviter la formation de phases riches en Fe et riches en B, généralement aussi ferromagnétiques douces, le taux de Nd dans l'alliage est augmenté par rapport à la stœchiométrie du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pour se placer dans la partie droite de l'isoplèthe et favoriser la formation des phases riches en Nd (dans la suite du manuscrit le terme « Nd-rich » sera utilisé). Les phases Nd-rich sont en théorie non magnétiques et peuvent servir de phase intergranulaire pour découpler les grains. Enfin, d'autres phases sont à éviter : la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ et la phase $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$, deux phases ferromagnétiques douces. D'après la Figure 1.7b, ces phases se forment pour une composition avec un excès relatif de Fe par rapport au B. Ainsi, pour les éviter, la concentration en B est aussi légèrement augmentée. La composition cible se trouve dans l'encadré vert de la Figure 1.7b. Dans cette zone, la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sera privilégiée, accompagnée de la formation de la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ et du Nd métallique. La phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ est paramagnétique à température ambiante. Elle n'est pas néfaste pour la coercitivité, mais n'est pas non plus bénéfique à l'aimant. Elle représente simplement un manque à gagner à la fois en rémanence car elle occupe une proportion volumique qui aurait pu être remplacée par des grains magnétiques, et en coercitivité car elle consomme du Nd initialement prévu pour la phase intergranulaire.

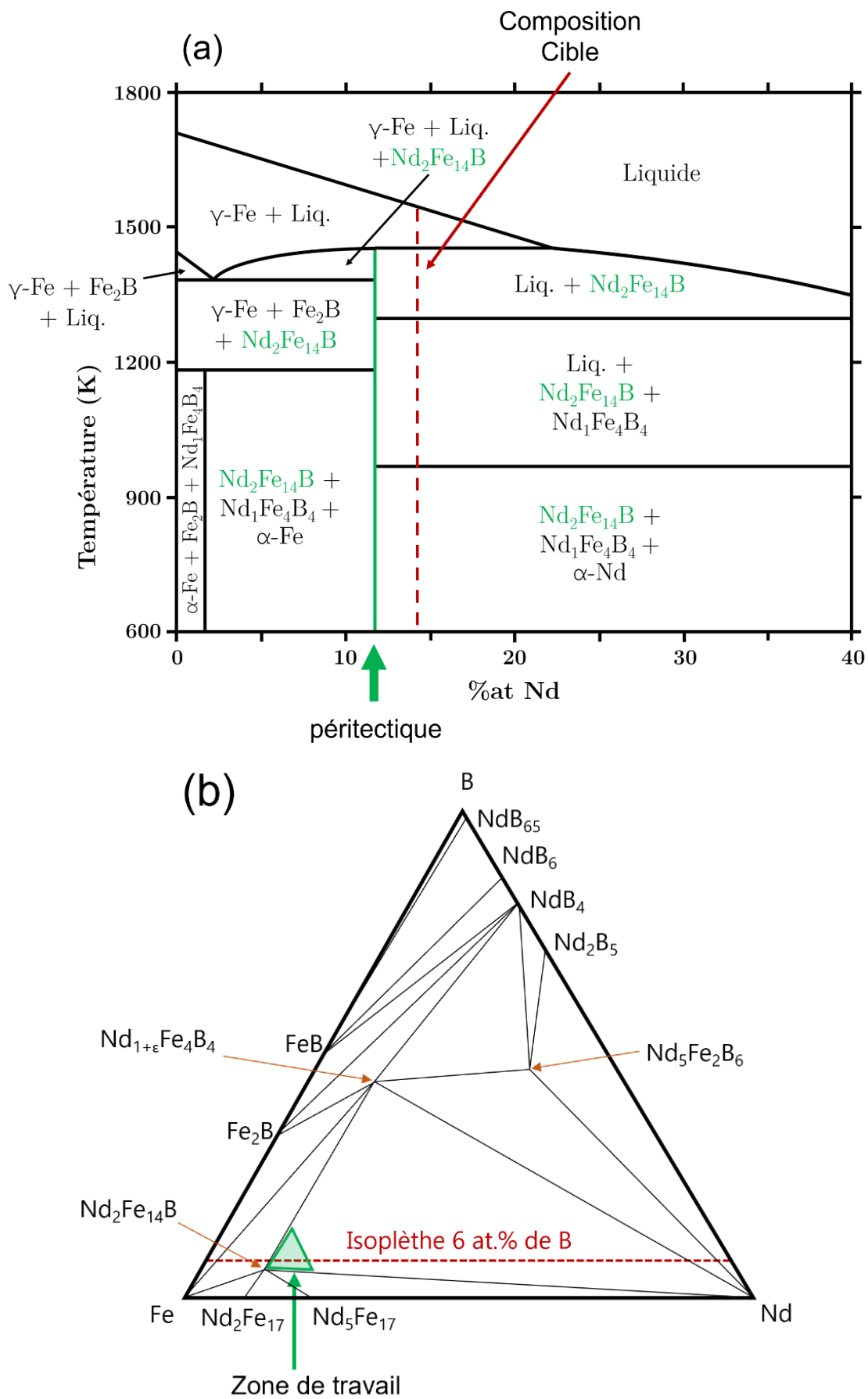


Figure 1.7 : Diagramme ternaire Nd-Fe-B avec (a) section isoplèthe à 6 %at. de B et (b) coupe isotherme à 298 K. Les diagrammes sont extraits et adaptés des travaux de G. Bacchetta [10].

1.1.5 Fabrication d'un aimant NdFeB fritté : Voie standard

La Figure 1.8 présente les étapes de fabrication d'aimants NdFeB par voie standard de métallurgie des poudres et frittages, et les paragraphes suivants les présentent sommairement.

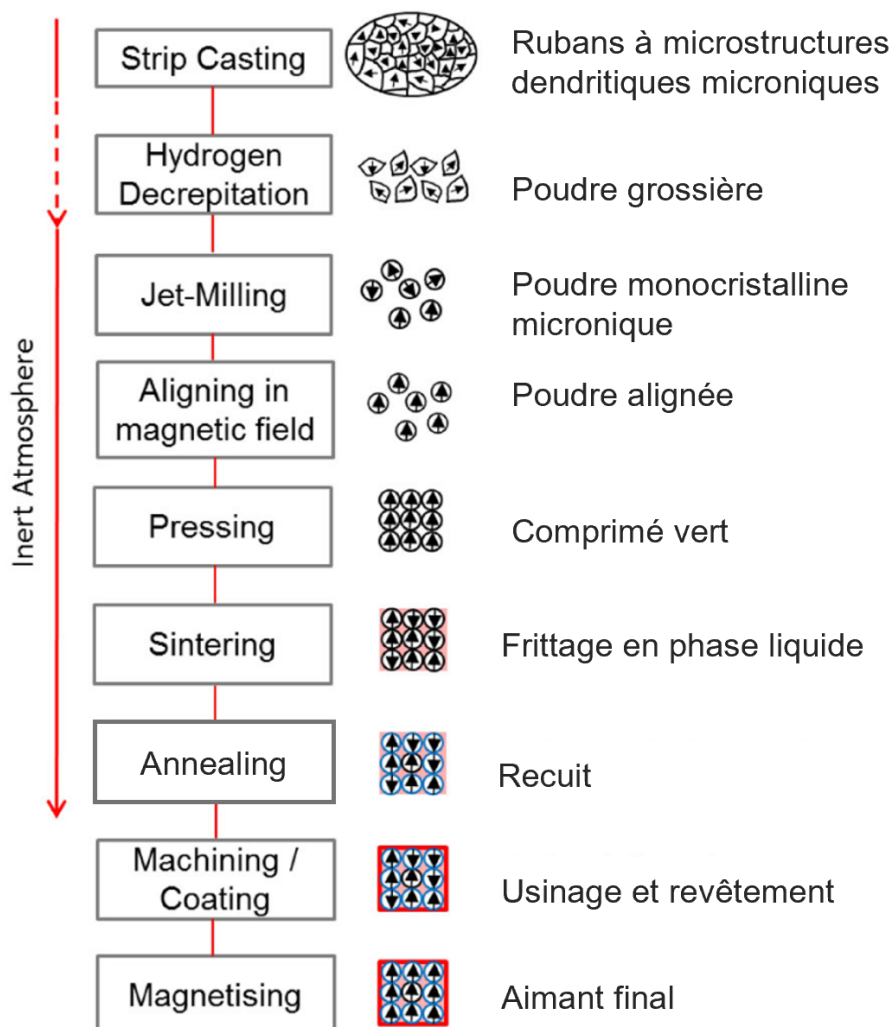


Figure 1.8 : Déroulement de la fabrication d'un aimant NdFeB par métallurgie des poudres et frittage. Schéma repris de G. BACCHETTA [10].

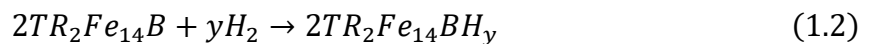
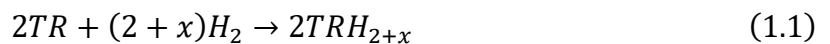
1.1.5.1 Trempe sur roue

Pour synthétiser l'alliage à la composition désirée, les constituants sont d'abord fondus dans un creuset par induction puis refroidis rapidement par coulée sur une roue en cuivre en rotation. Cette technique permet d'atteindre de conditions de refroidissement rapides (entre 10^4 et 10^7 K.s⁻¹) permettant d'éviter la nucléation de la phase γ -Fe. Des rubans d'une épaisseur d'environ 300 μm sont obtenus, dont la microstructure est composée de grains colonnaires magnétiques de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ orientés selon le flux de chaleur (la direction normale à la roue) et entourés de phases Nd-rich. L'espacement entre les dendrites primaires des grains colonnaires de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est un paramètre clé pour les étapes suivantes et peut être

piloté en ajustant la vitesse de refroidissement à l'aide des paramètres de trempe [23], [24], [25].

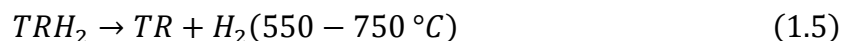
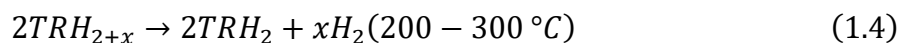
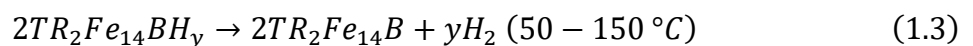
1.1.5.2 Décrépitation par hydrogène

Les rubans subissent ensuite une étape de décrépitation par hydrogène. Les phases solides $Nd_2Fe_{14}B$ et Nd-rich réagissent avec l'hydrogène selon deux réactions solide-gaz présentées dans les équations (1.1) et (1.2). Ce phénomène est piloté par l'absorption de l'hydrogène dans les phases solides, engendrant une augmentation de leur volume, de l'ordre de 2-3 % pour la phase $Nd_2Fe_{14}B$ [26], [27] et de 15-20 % pour les phases Nd-rich. Ces réactions s'appliquent plus généralement avec tous les éléments des TR.



L'augmentation volumique provoque une fracture du matériau, préférentiellement au niveau des interfaces entre les phases, ce qui permet d'obtenir une poudre grossière (de l'ordre du mm) [28]. La dilatation volumique des phases est impactée par la température et la pression d'hydrogène, ces paramètres sont à adapter selon l'état de surface des poudres et la granulométrie visée [27], [29], [30].

L'hydrogène est ensuite désorbé sous vide en température, par paliers successifs, entre 50 °C et 600 °C. Les réactions en jeu sont les suivantes (leur domaine de stabilité est indiqué entre parenthèses) [10] :



1.1.5.3 Broyage et pressage

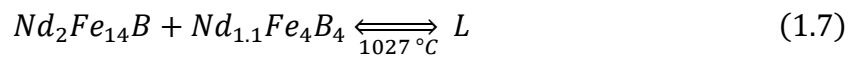
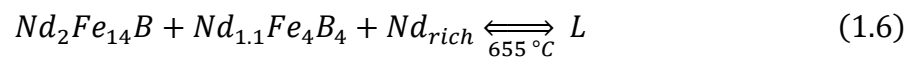
Les poudres obtenues après décrépitation ne sont pas suffisamment fines et ne sont pas monocristallines. Elles ne peuvent pas encore être utilisées telles quelles. Un broyage est réalisé (généralement par jet de gaz, aussi appelé « *jet milling* ») afin d'obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 3 et 5 μm . Pour que les poudres soient monocristallines, l'espacement interdendritique des rubans initiaux fabriqués lors du strip casting doit être au moins inférieur à la granulométrie visée lors du broyage (soit ici entre 3 et 5 μm).

C'est aussi la granulométrie des poudres monocristallines qui dicte la taille des grains dans la microstructure finale des aimants. Pour des raisons technologiques, il n'est actuellement pas possible de fabriquer des aimants performants avec des poudres plus fines pour se rapprocher de la taille des mono-domaines (200 nm). En effet à partir de cette étape, la surface spécifique

importante des poudres couplée à la forte réactivité du Nd avec l'oxygène impose de travailler sous atmosphère inerte et contrôlée en continu. Ces poudres sont ensuite orientées sous champ magnétique et pressées dans un moule. C'est cette étape qui permet de générer la texture de l'aimant et de développer son anisotropie magnétique.

1.1.5.4 Frittage

Les comprimés de poudre obtenus sont enfin frittés dans un four sous vide. Des paliers successifs durant plusieurs heures permettent aux phases Nd-rich présentes à la surface des poudres ainsi qu'au pourtour des grains magnétiques de passer en phase liquide pour densifier l'échantillon. Les paliers utilisés pour fritter les aimants s'appuient principalement sur trois réactions eutectiques [31] :



Ces réactions sont dépendantes de plusieurs facteurs, en particulier du taux de B dans l'alliage. Kaneko et al. [32], [33] ont montré que pour un taux inférieur à 4 %at., c'est la réaction (1.8) qui est privilégiée, alors que pour un taux supérieur à 6 %at., ce sont les réactions (1.6) et (1.7) qui sont privilégiées. La phase Nd_2Fe_{17} étant indésirable (ferromagnétique douce), il est donc important que le taux de bore soit suffisant. Ces réactions sont en accord avec les observations réalisées sur les températures de frittage du procédé standard. La densification commence autour de 700 °C, ce qui correspond à la réaction (1.6) et l'apparition des premières parcelles de liquide. La densification optimale se situe entre 1000 °C et 1100 °C et correspond à la réaction (1.7) grâce à laquelle la proportion de liquide devient suffisante pour finaliser la densification [31]. Le frittage est aujourd'hui suffisamment optimisé pour obtenir des échantillons complètement denses (> 99 % de la densité théorique) dans les lignes de production industrielles.

1.1.5.5 Microstructure d'un aimant fritté

La microstructure d'un aimant fritté est présentée sur la Figure 1.9. On retrouve les grains magnétiques (dont les axes \vec{c} sont quasiment tous alignés) d'une taille typique comprise entre 3 et 7 μm , séparés par les phases Nd-rich (en rouge, bleu et violet), et ponctuellement le $Nd_{1+\varepsilon}Fe_4B_4$. De nombreux oxydes sont aussi présents. La discussion les concernant sera approfondie en fin de chapitre car ils constituent un point majeur des développements de nos travaux.

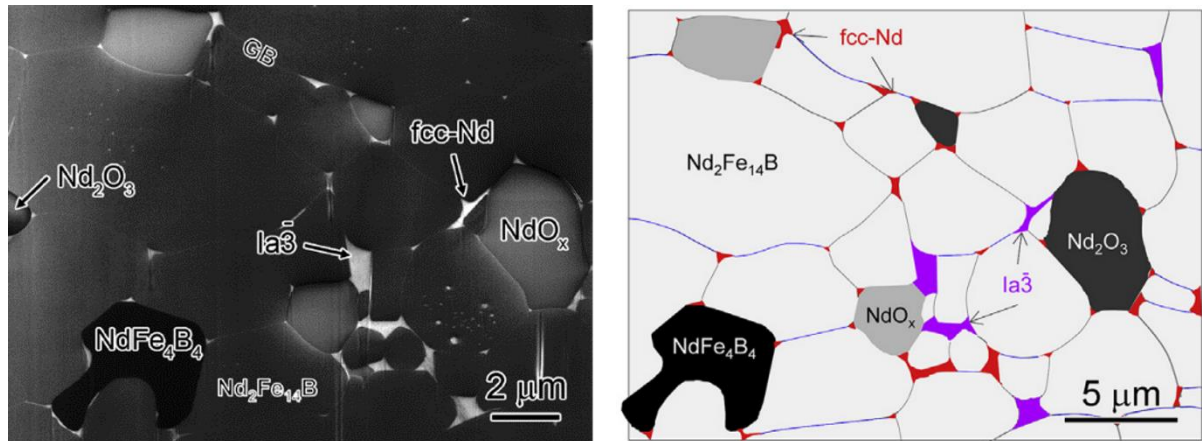


Figure 1.9 : Microstructure d'un aimant NdFeB fritté avec identification des phases en présence [34].

1.1.5.6 Traitements thermiques

Des traitements thermiques de recuit (chauffe et refroidissement du matériau à l'aide de rampes de températures contrôlées) sont utilisés dans les aimants pour éliminer de potentielles phases métastables qui se seraient formées lors de la fabrication, et pour homogénéiser les phases intergranulaires par diffusion solide et liquide. En général, les traitements thermiques dans les aimants s'effectuent en deux paliers [35]. Le premier, autour de 800 °C, permet de fondre les phases Nd-rich et d'activer la dissolution des deux phases parasites α -Fe et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, lorsqu'elles sont présentes, pour reprécipiter la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ce traitement améliore ainsi la rémanence mais n'a généralement que peu d'impact sur la coercitivité. A l'inverse, le second palier, autour de 500 °C, augmente fortement la coercitivité. Toutefois, le résultat est très sensible à de faibles écarts de températures [36]. Une différence de coercitivité d'environ 20 % a été observée entre un aimant ayant subi un traitement optimal à 520 °C ($\sim 1100 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$) et un aimant ayant subi un traitement non optimal à 560 °C ($\sim 900 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$).

Kim et al. [37] ont mis en évidence que les traitements thermiques sont aussi à adapter à chaque changement de composition chimique, même pour de faibles différences. Ils ont montré que l'ajout de 0,2 %at. de Cu avait modifié la nature cristalline des phases oxydées présentes aux joints de grains après des recuits par rapport à un échantillon de référence sans Cu. La nouvelle structure cristalline obtenue générerait plus de défauts d'interface en s'accommodant avec la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [38] et pourrait être responsable d'une perte de coercitivité, qui a toutefois pu être recouvrée en adaptant le palier de recuit.

Les traitements thermiques réalisés à des températures optimales permettraient tout de même, hors cas particulier des oxydes qui sera discuté plus tard, d'obtenir des phases intergranulaires plus homogènes et plus continues avec la formation d'un fin liseré de phase Nd-rich au niveau des joints de grain par diffusion solide et/ou liquide tout en réduisant la quantité de défauts structuraux au niveau des interfaces [35], [39]. Le processus de formation de ce liseré reste toutefois encore sujet à controverse, en particulier sur le phénomène de diffusion mis en jeu.

1.1.5.7 Usinage, revêtement, magnétisation et propriétés

Les échantillons obtenus par frittage possèdent des formes simples, généralement des cubes ou des cylindres. Ils sont usinés pour obtenir la forme finale souhaitée, revêtus d'une couche passivante pour les protéger de l'oxydation, puis aimantés. Ils sont ainsi prêts à l'utilisation. Les aimants industriels NdFeB présentent généralement, selon le grade, une coercitivité comprise entre 1000 et 3000 kA.m⁻¹ et une rémanence à température ambiante comprise entre 1,1 et 1,5 T tandis que la densité d'énergie maximale peut atteindre plus de 450 kJ.m⁻³ [3].

1.1.6 Relation entre la microstructure et les propriétés magnétiques

Le retournement de l'aimantation et la coercitivité sont gouvernés par un enchaînement de plusieurs phénomènes : tout d'abord, la germination de domaines inverses dans les zones de faible anisotropie qui se propagent ensuite au sein du grain jusqu'à son retournement. Si les grains sont couplés magnétiquement, un retournement en chaîne des grains de proche en proche s'ajoute. Afin d'augmenter la coercitivité, il existe donc deux possibilités : empêcher la germination des domaines inverses et/ou ralentir leur propagation. La germination est pilotée par la présence de défauts cristallins et par la taille des grains. La propagation peut être ralentie par la présence d'inclusions et le retournement de proche en proche peut être bloqué par la présence d'une phase intergranulaire non magnétique (la phase Nd-rich) continue entourant les grains. Nous proposons dans ce point de décrire plus en détail le rôle de chaque élément de la microstructure.

1.1.6.1 Taille des grains

La taille des grains est directement liée à la coercitivité comme l'ont montré les travaux de Li et al. [40] ainsi que ceux de Sasaki et al. [41]. Toutefois, les phénomènes à l'origine de cette relation ne sont pas encore complètement connus [34]. Une première approche a été proposée par Ramesh et al. [42] en supposant que le retournement des grains est uniquement piloté par la germination des domaines inverses (en négligeant le phénomène de piégeage-dépiégeage) qui a permis d'établir une loi logarithmique entre la coercitivité et la taille des grains D (ou a et b sont des constantes) :

$$H_{cJ} = a - b \ln D \quad (1.9)$$

Dans les travaux de Ramesh et al. [42], il est supposé que la réduction de la taille des grains entraîne une réduction de la quantité de défauts à la surface de grains. D'autres approches ont montré à l'aide de modèles de simulations micromagnétiques une réduction des interactions magnétostatiques ainsi qu'une réduction du champ démagnétisant [43] et des interactions dipôles-dipôles [44] en diminuant la taille des grains [45]. D'un point de vue théorique, il n'est pas très utile de réduire la taille des grains en dessous de la taille minimale de formation des domaines de Weiss (~200 nm) car en dessous de cette limite, la germination

de domaines inverses ne peut presque plus avoir lieu et la coercitivité devient majoritairement pilotée par le phénomène de piégeage/dépiégeage et de propagation des parois de domaines [46].

Toutefois, dans les aimants réels, une chute systématique de coercitivité est observée lorsque la taille des grains devient inférieure à 2 μm [41]. Les observations ont révélé une oxydation conséquente de ces aimants, attribuée aux procédés de fabrication. Les lignes de production actuelles ne sont pas suffisamment inertes pour pouvoir travailler avec des poudres submicroniques, en dehors de quelques lignes expérimentales très coûteuses et non adaptées à la production industrielle [47].

1.1.6.2 Les phases intergranulaires

Dès les années 1990, Fidler et al. [48] ont mis en évidence l'importance de la phase intergranulaire dans les aimants NdFeB. Cette phase, souvent abrégée en « phase Nd-rich » pour englober un tout, représente en fait une réalité extrêmement complexe. Le rôle des phases Nd-rich est de découpler les grains et de minimiser les défauts d'interface, sources de germination de domaines inverses. La nature des phases intergranulaires, leur comportement magnétique, leur chimie, leur structure cristalline, la présence de défauts ou encore leur répartition continue ou discontinue autour de grains sont autant de paramètres impactant les interactions magnétiques et la coercitivité [49].

A. Découplage des grains magnétiques

En analysant les joints de grains et les jonctions triples, Fidler et al. [48] ont remarqué que la phase Nd-rich était majoritairement présente sous forme d'oxydes pouvant adopter des structures cristallines cubiques et/ou hexagonales. Ces phases étant peu connues à l'époque, elles ont été dénommées NdO_x car leurs structures ne correspondaient pas à des phases intermétalliques de Nd ni à des phases stœchiométriques. Nous reviendrons plus en détail sur les oxydes en fin de chapitre. Vial et al. [36] ont mis en évidence la présence d'un film de phase Nd-rich d'une épaisseur de quelques nm entre les grains. Plus récemment les analyses successives des équipes du NIMS au Japon ont permis de progresser dans la compréhension des phases Nd-rich. À partir d'analyses par Sonde Atomique Tomographique (SAT), S-TEM EDX et par diffraction électronique, Sepehri-Amin et al. [46], [50] ont montré que la phase intergranulaire Nd-rich était amorphe et ne contenait qu'environ 35 %at. de TR. Ils ont ensuite préparé des films minces de même composition afin d'étudier leur comportement magnétique. Ces films minces ont été déterminés comme ferromagnétiques avec une magnétisation de 0,6 T. Ces résultats ont été appuyés par les travaux de Sakuma et al. [51] sur l'étude de films minces de composition $\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-x}$. Pour une composition inférieure à 70 %at. de Nd, la phase intergranulaire serait ferromagnétique douce. Ces travaux suggèrent donc que les grains de phase magnétique dans les aimants frittés sont couplés par des interactions d'échange au travers de la phase intergranulaire ferromagnétique douce. Enfin, Sasaki et al.

[52] ont montré qu'il existerait deux types de phases aux joints de grains : l'une cristalline contenant plus de 60 % de TR et l'autre amorphe contenant seulement environ 30 % de TR.

Toutefois, tous ces résultats sont à prendre avec du recul car les mesures de composition chimique sur des phases intergranulaires nanométriques sont complexes [49]. Même si les techniques SAT et S-TEM semblent les plus adaptées à l'échelle atomique, chaque technique présente ses limites. En analyse S-TEM, les images sont des projections 2D d'un échantillon 3D. Il faut donc prendre en compte l'information superposée des phases successives dans l'épaisseur de l'échantillon ; tandis qu'en analyse SAT le résultat est une reconstruction 3D de l'échantillon qui a été évaporé atome par atome, collectés par des détecteurs d'ions. Cette technique est soumise à des aberrations de trajectoires des ions et une plus faible résolution spatiale latérale que dans l'épaisseur, en particulier dans les zones proches des interfaces. Enfin, pour ces deux techniques, le nombre de zones d'analyse est relativement faible et il peut s'avérer compliqué de reproduire, confirmer, et *in fine* valider les observations.

B. Défauts structurels et germination de domaines inverses

D'autres études se sont portées sur la germination des domaines inverses initiés à partir des défauts et sur les leviers permettant de réduire le nombre de ces sites de germination. Plus généralement, les interfaces constituent des zones privilégiées pour les défauts structurels. Les défauts peuvent être localisés entre la phase aux joints de grains et les grains magnétiques, mais aussi entre les phases aux joints multiples et les grains magnétiques. Pour les phases aux joints de grains, des éléments d'addition à bas point de fusion sont ajoutés afin d'améliorer le mouillage avec les grains magnétiques. Pour les joints multiples, constitués majoritairement de phases Nd-rich oxydées, des études ont été menées par Hrkac et al. [38], [53] sur les interfaces entre un grain magnétique et les différentes structures à l'aide d'observations expérimentales par EBSD, de simulations micromagnétiques et de modèles atomistiques. Ils ont établi que les interfaces produisaient des distorsions locales de la structure cristalline des grains magnétiques, réduisant le champ d'anisotropie et permettant la germination des domaines inverses. Ils ont toutefois montré que, parmi 5 structures recensées et étudiées, les 3 structures de nature cubique engendraient des distorsions de maille similaires, et les deux structures hexagonales engendraient des distorsions plus élevées que les structures cubiques. Les phases intergranulaires Nd-rich cubiques seraient ainsi moins néfastes que les phases hexagonales pour la coercitivité.

1.1.6.3 L'utilisation d'éléments d'addition

Les aimants NdFeB nécessitent l'ajout d'éléments d'addition afin d'améliorer les propriétés magnétiques, en particulier pour la recherche d'une coercitivité élevée. Dans le cas du processus standard de fabrication par métallurgie des poudres et frittage, ils peuvent être classés selon 4 catégories en fonction de leur rôle (Figure 1.10) [54] :

- Les TR lourdes (Dy, Tb). Comme évoqué dans la partie 1.1.3, les phases $TR_2Fe_{14}B$ ne possèdent pas toutes les mêmes propriétés magnétiques. Afin d'optimiser à la fois la coercitivité et la rémanence d'un aimant, il faut utiliser à la fois des TR légères et des TR lourdes tout en réussissant à localiser les TR lourdes en périphérie des grains magnétiques. Cette microstructure particulière est appelée « cœur-coquille ». Les microstructures cœur-coquille sont actuellement obtenues par diffusion des TR lourdes depuis la surface d'un aimant fritté lors d'une étape supplémentaire de traitement thermique post-fabrication (procédé GBD pour « *Grain Boundary Diffusion* »). Toutefois, pour des aimants d'épaisseur supérieure à quelques millimètres, cette méthode ne permet pas de contrôler efficacement la répartition des TR lourdes et aboutit à une inhomogénéité de la répartition des TR lourdes avec des gradients de concentration entre la surface et le centre de l'aimant. Plusieurs publications récapitulent les avancées dans la diffusion des TR lourdes [55], [56].
- Les éléments métalliques de transition (Co, Ni, Cr). Ces éléments substituent les atomes de Fe dans la phase $Nd_2Fe_{14}B$ et influent sur des propriétés diverses comme la température de Curie, l'anisotropie magnétocristalline ou encore la résistance à la corrosion.
- Les éléments de type 3d (Al, Cu, Zn, Ga, Ge, Sn) souvent référencés « *M1* » dans la littérature [54]. Ces éléments forment des phases binaires intermétalliques M1-Nd à bas point de fusion grâce à la présence d'eutectiques à basse température dans leur diagramme de phase. Le rôle de ces phases est encore sujet à discussion, mais la littérature s'accorde sur leur efficacité sur la répartition et l'homogénéité de la phase intergranulaire ainsi que le mouillage avec les grains magnétiques. L'incorporation d'éléments d'addition permet d'augmenter la coercitivité mais réduit la rémanence en augmentant la proportion de phases faiblement magnétiques. Ces éléments forment aussi des phases de type M1-Nd-Fe, notamment la phase $Nd_6Fe_{13}M1$ [M1 = Al, Cu, Ga, Sn].
- Les éléments réfractaires (Ti, Zr, V, Mo, Nb, W, Hf) souvent référencés « *M2* » dans la littérature. À l'inverse des précédents, ces éléments possèdent une affinité avec le B et forment des phases de type M2-B, M2-Fe-B et M2-Fe. Ces phases possèdent des températures de fusion élevées, bien supérieures à 2000 °C (~3000 °C pour ZrB_2 par exemple). Elles se forment en premier pendant les étapes de fabrication de poudre et ne repassent pas en phase liquide ni pendant le frittage, ni pendant les traitements thermiques. Elles bloquent la croissance des grains lors des étapes en température [57], elles empêchent la formation du α -Fe- α [58] et elles permettent aussi de limiter le mouvement des parois de Bloch [59]. Enfin, ces phases augmentent la résistance à la démagnétisation en température [60].

Tableau périodique des éléments chimiques avec des annotations :

- Substituts du fer dans la matrice** (boîte orange) : Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge.
- Éléments formant des composés intermétalliques avec le néodyme** (boîte orange) : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.
- Éléments réfractaires** (boîte bleue) : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge.

Figure 1.10 : Liste des éléments d'addition utilisés dans les aimants permanents NdFeB.

Dans le cadre de ce travail, nous ne nous sommes pas intéressés aux effets des TR lourdes et des métaux de transition. Quelques essais ont été réalisés avec des éléments de type M1 et M2, mais au vu de leur caractère marginal par rapport aux développements de ce manuscrit, ils ne seront pas présentés.

1.2 La fabrication additive : Focus sur la fusion laser sur lit de poudre

La Fabrication Additive (FA) englobe un éventail de techniques permettant de fabriquer des échantillons par ajout de matière via des couches successives. Les échantillons fabriqués ne nécessitent généralement que peu d'étapes supplémentaires pour parvenir à leur forme finale. Ils sont qualifiés de « *near net shape* ». La fabrication additive trouve sa place en particulier pour les matériaux architecturés de forme complexe, pour lesquels l'usinage ne peut répondre à la problématique de fabrication, ou tout du moins sans pertes de matière importantes.

Au sein des techniques de fabrication additive, la fusion laser sur lit de poudre (FLLP, ou *Laser Powder Bed Fusion* (LPBF) en terminologie anglo-saxonne) qui nous intéressera dans la suite de ce travail se démarque par sa capacité à réaliser des pièces métalliques denses. Il est par ailleurs intéressant de signaler que la FLLP fait partie des procédés n'impliquant pas l'utilisation d'un liant organique susceptible d'apporter des problèmes de contamination au carbone, comme c'est le cas dans le dépôt de fil fondu ou dans le *binder jetting*.

La FLLP présente un intérêt accru dans des secteurs de pointe comme le domaine médical, aéronautique et spatial [61]. Aujourd'hui bien validé pour de nombreux métaux et alliages

(base Al, Cu, Fe, Ni, Ti), ce procédé fait l'objet d'études visant à l'étendre à d'autres alliages plus complexes, envisageant même parfois des réactions *in-situ* pour la fabrication de matériaux composites [62].

1.2.1 Le procédé

A l'origine du procédé FLLP dans les années 80, on trouve les brevets respectifs de Housholder [63] et de Deckard [64] de consolidation sélective d'un lit de poudre. La différence entre ces deux brevets porte sur la quantité d'énergie apportée par le laser, suffisante pour fondre localement la matière chez Housholder, tandis que chez Deckard c'est un frittage local (« *Selective Laser Sintering* », SLS en terminologie anglo-saxonne) qui est mis en œuvre. Avec ces techniques, il est possible d'obtenir des formes complexes grâce au contrôle de la position du laser, permettant de réaliser une fusion localisée avec une résolution proche de la taille du faisceau. Le procédé SLS permet de conserver la microstructure des poudres initiales mais se heurte aux problématiques de densification des pièces car il n'est pas possible de comprimer la poudre comme dans des procédés de frittage plus conventionnels tandis que le procédé FLLP permet une forte densification par le passage en phase liquide, au prix de la génération d'une nouvelle microstructure. L'équipement utilisé pour ces deux techniques est en tout point identique (Figure 1.11), la différence ne se situe qu'au niveau des paramètres de fabrication.

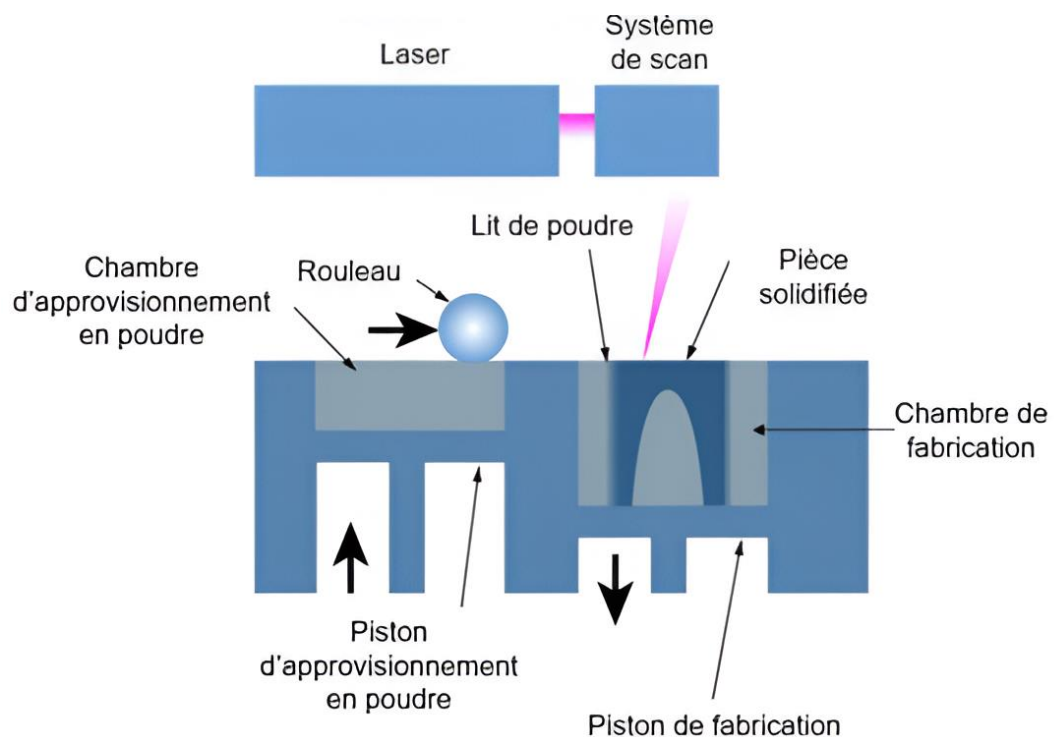


Figure 1.11 : Schéma du procédé FLLP et/ou SLS (extrait de [65])

L'équipement est composé de deux chambres remplies de poudre : l'une pour gérer l'apport de matière et l'autre où se déroule la fabrication des pièces. Une racle ou un rouleau transfère à chaque étape et à l'aide des pistons une quantité de poudre définie afin d'obtenir une

couche de poudre homogène d'épaisseur souhaitée sur la zone de fabrication. La poudre alors placée sur le plateau de fabrication est exposée au laser qui suit une trajectoire contrôlée par ordinateur. En amont de la fabrication, l'utilisateur conçoit une pièce 3D à l'aide d'un logiciel de CAO. Cette pièce est ensuite intégrée dans un logiciel spécifique, puis découpée virtuellement en couches successives afin d'obtenir un fichier 2D contenant les instructions de contrôle du laser choisies par l'utilisateur à chaque étape. Ce fichier est enfin importé dans la machine d'impression.

1.2.2 Les paramètres du procédé

De nombreux paramètres ont une influence sur le résultat d'une fabrication FLLP, tant des paramètres machine (puissance et vitesse laser, épaisseur des couches) que des paramètres intrinsèques au laser (régime transitoire lors de l'allumage et de l'extinction du faisceau), de l'enceinte (atmosphère de travail, flux de balayage...), les caractéristiques des poudres (taille, morphologie, rugosité...), la chimie du matériau (température de fusion, homogénéité) ou encore la forme des pièces (pour l'évacuation de la chaleur accumulée) ainsi que leur nombre et leur organisation sur le plateau. Dans cette optique, I. Yadroitsev [66] estime que plus d'une centaine de paramètres peuvent influencer sur le résultat final. Dans cette partie, seuls les paramètres principaux liés à l'équipement et exerçant une influence au premier ordre sur le résultat de fabrication sont détaillés.

1.2.2.1 Le faisceau laser

La quantité d'énergie transmise au matériau dépend de l'interaction laser-matière et notamment de la longueur d'onde du laser utilisé. La source étant généralement de type Yb-laser, la longueur d'onde est d'approximativement 1070 nm. Le diamètre du faisceau d_{spot} au niveau du plan focal est variable, mais généralement compris entre 50 et 150 μm , et la répartition de la densité de puissance est généralement gaussienne ou *top-hat*. La taille du faisceau peut être influencée par défocalisation en déplaçant verticalement la zone de fabrication.

1.2.2.2 Paramètres laser : puissance et vitesse

La puissance du laser P (en W) et la vitesse de balayage V_{scan} (en $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) sont les deux premiers paramètres clés d'une impression. Ils permettent de définir directement la quantité linéique d'énergie apportée par un faisceau se déplaçant sur l'échantillon. En pratique, les équipements d'impression 3D possèdent des lasers dont la puissance est comprise entre 50 et 1000 W pour des vitesses allant de 100 à 10 000 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [67]. Le rapport d'énergie linéique P/V_{scan} (en $\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$) permet de définir la quantité d'énergie par unité de longueur apportée par le laser lors de son passage. Il peut être relié à la formule de la densité d'énergie volumique (*Volumetric Energy Density*, VED en terminologie anglo-saxonne), en $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, par la relation :

$$VED = \frac{P}{S_{spot} * V_{scan}} = \frac{4 * P}{\pi * d_{spot}^2 * V_{scan}} \quad (1.10)$$

Cette formule est généralement utilisée dans le cas de tirs de soudure car elle peut être reliée aux dimensions de la zone fondue par le laser pendant son passage [68], [69]. La zone fondue par le laser présente généralement une forme de « cuvette » aussi appelée monocordon dans le cas d'un tir unique sur une surface ou sur une poudre. Dans un échantillon 3D, on se réfère à une piscine ou bain de fusion (Figure 1.12).

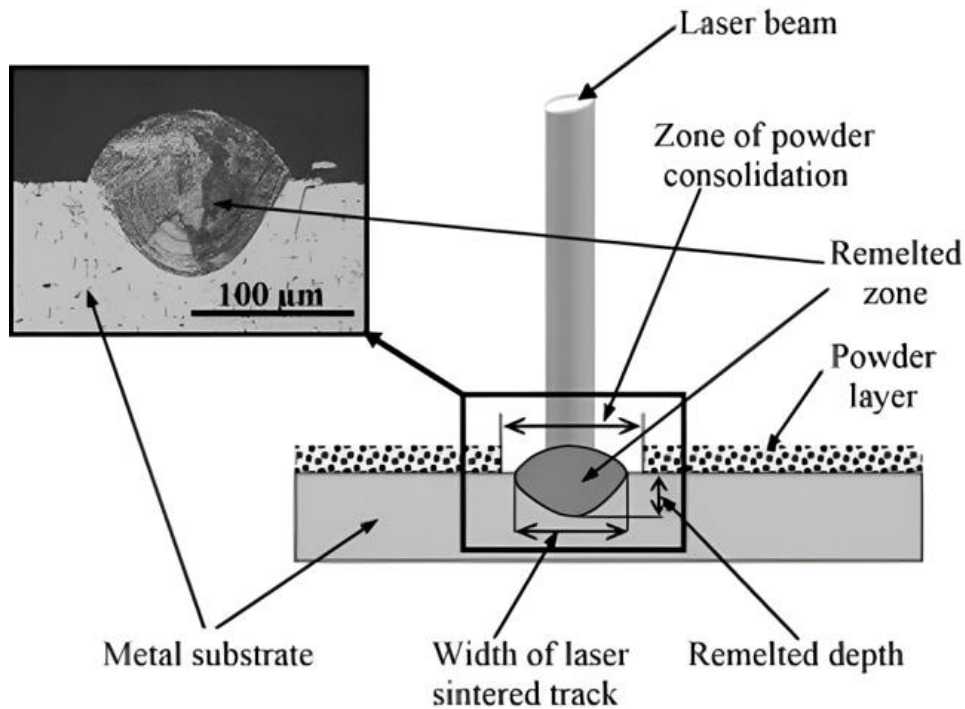


Figure 1.12 : Observation de la zone fondue par le laser (coupe perpendiculaire au déplacement du laser) [70].

1.2.2.3 Paramètres de construction : épaisseur de couche et espace vecteur

L'épaisseur de couche e (en μm) et l'espace vecteur entre cordons adjacents h (en μm) sont des paramètres essentiels pour la construction (Figure 1.13). L'épaisseur de couche correspond à la hauteur de poudre apportée entre la couche N et la couche $N + 1$. Ce paramètre est généralement fixe pendant toute la durée de fabrication. La profondeur de la zone fondue par le laser doit être supérieure à l'épaisseur de la couche afin de permettre l'adhésion à la zone précédemment solidifiée sur la couche inférieure. Pour sa part, l'espace vecteur définit le taux de recouvrement entre deux cordons à l'intérieur d'une couche, lui aussi essentiel pour le maintien de la pièce lors de la construction.

Une seconde formule, généralement nommée EBV pour « *Energy per Built Volume* », peut être définie à l'aide de ces nouveaux paramètres [68] :

$$EBV = \frac{P}{V_{scan} * e * h} \quad (1.11)$$

Cette formule représente la quantité d'énergie apportée par unité de volume sur l'ensemble de la construction de la pièce. Il est communément admis que cette formule n'a pas pour vocation de représenter la complexité de la physique dans le bain de fusion, l'une des principales raisons étant qu'elle ne fait pas intervenir la taille du spot laser comme la formule précédente de la VED, mais plutôt de comparer les conditions d'impression des échantillons du point de vue du procédé, ce que ne peut faire la VED. Signalons également qu'il est possible de tenir compte au premier ordre de l'interaction laser-matière dans les formules de la VED et de l'EBV au moyen d'un coefficient d'absorption effectif.

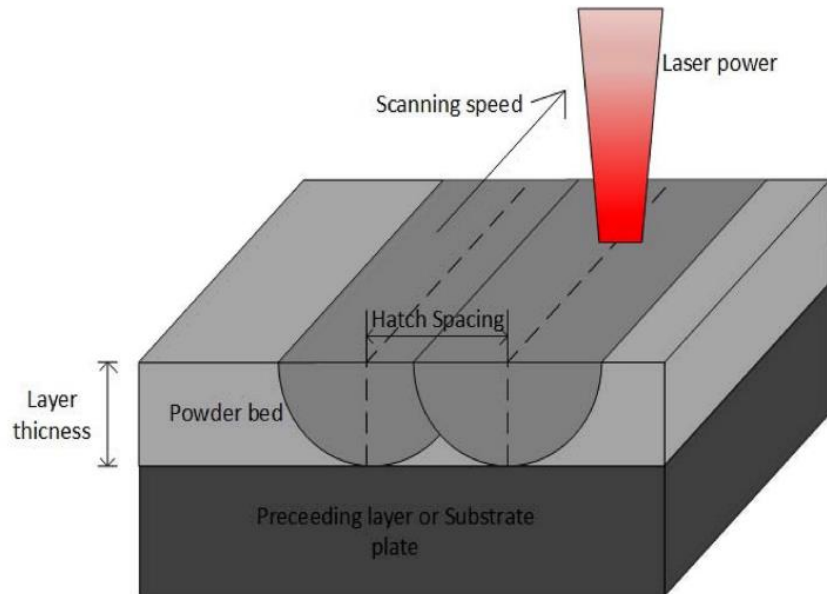


Figure 1.13 : Représentation schématique de l'épaisseur de couche (*layer thickness*) et de l'espace vecteur (*hatch spacing*) lors d'une impression. [67]

Toutefois, il convient de garder en tête que les deux formules ne permettent pas de comparer des fabrications dont les conditions laser varient sur de larges gammes [71]. En effet, King et al. [72] ont montré que la puissance et la vitesse du laser n'avaient pas le même impact sur les conditions de fusion locales. Ainsi, à puissance et vitesse doublées, le comportement du bain fondu ne sera probablement pas identique [73], [74]. Malgré ces limitations, la formule de l'EBV sera très largement reprise dans la suite du manuscrit pour établir des points de comparaison entre les échantillons.

Enfin, ni l'EBV ni la VED ne prennent en compte des phénomènes physiques comme le transport de la chaleur dans les pièces fabriquées, l'hydrodynamique des bains fondus ou encore l'interaction avec l'atmosphère de la chambre de fabrication.

1.2.2.4 Stratégie du déplacement laser

Dans le procédé FLLP, le refroidissement d'un bain de fusion dépend de son environnement. En effet, l'évacuation de la chaleur par le matériau est différente en cordon et en pièce imprimée. Les passages successifs du laser peuvent engendrer une accumulation de chaleur et modifier les conditions de refroidissement de la zone fondue localement. Les trajectoires

empruntées par le laser peuvent constituer un point d'optimisation de la fabrication de pièces 3D. Quelques exemples de trajectoires sont présentés dans la Figure 1.14. Ces trajectoires permettent d'allonger ou de réduire le temps entre le passage du laser en deux points rapprochés. Les trajectoires linéaires restent les plus couramment utilisées, et la sous division de la surface en damiers peut s'avérer utile lors de la fabrication de pièces de grandes dimensions.

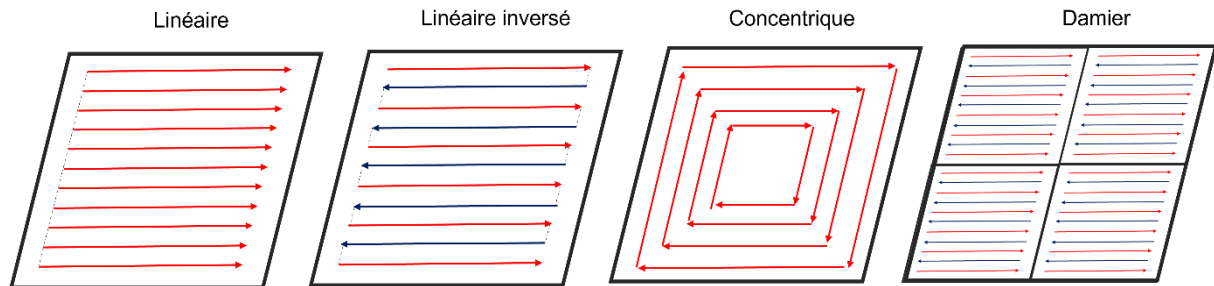


Figure 1.14 : Stratégies lasers couramment utilisées en FLLP (liste non-exhaustive).

De la même manière, plusieurs stratégies peuvent être mises en place pour l'impression des couches successives [75]. Dans le cas le plus standard, pour obtenir des matériaux isotropes, une rotation des lignes de 90° est effectuée entre chaque couche, mais il est aussi possible de réaliser une rotation non congruente de 180° afin de limiter le nombre de couches pour lesquelles la direction du laser est identique.

1.2.3 Les régimes de fabrication

Différents régimes de fabrication, associés au comportement des bains de fusion, peuvent être identifiés en fonction la puissance linéique du laser (Figure 1.15 et Figure 1.16) [76] :

- A faible puissance linéique, un manque de fusion de la poudre est observé et entraîne la formation de porosités. Ces porosités (généralement appelées des « *lack of fusion* ») peuvent atteindre plusieurs dizaines de μm , ont des formes irrégulières et sont souvent remplies de poudre infondue [77]. Les manques de fusion peuvent aussi être générés par un espace vecteur ou une épaisseur de couche trop élevées engendrant un mauvais recouvrement des piscines de fusion successives. Sauf cas particuliers, par exemple pour la fabrication de matériaux architecturés poreux, le régime de manque de fusion est à éviter.
- A puissance linéique modérée, c'est le régime de conduction. Dans ce régime, les transferts de chaleur sont majoritairement gouvernés par les phénomènes de conduction tandis que les phénomènes de convection dans le bain liquide peuvent être raisonnablement négligés. Ce régime de conduction est généralement considéré comme bien adapté pour la fabrication de pièces denses en FLLP.

- A forte puissance linéique, c'est le régime dit « *keyhole* ». Avec l'augmentation de la température, la pression de vapeur saturante devient importante et conduit à une déformation de l'interface liquide/vapeur sous le laser et à une augmentation significative de la profondeur des piscines. Cette interface liquide/vapeur subit l'instabilité des mouvements de convection dans le bain fondu, ce qui peut conduire au piégeage de poches gazeuses résultant en l'apparition de nombreuses porosités de plusieurs dizaines de microns, voire plus [78], [79].

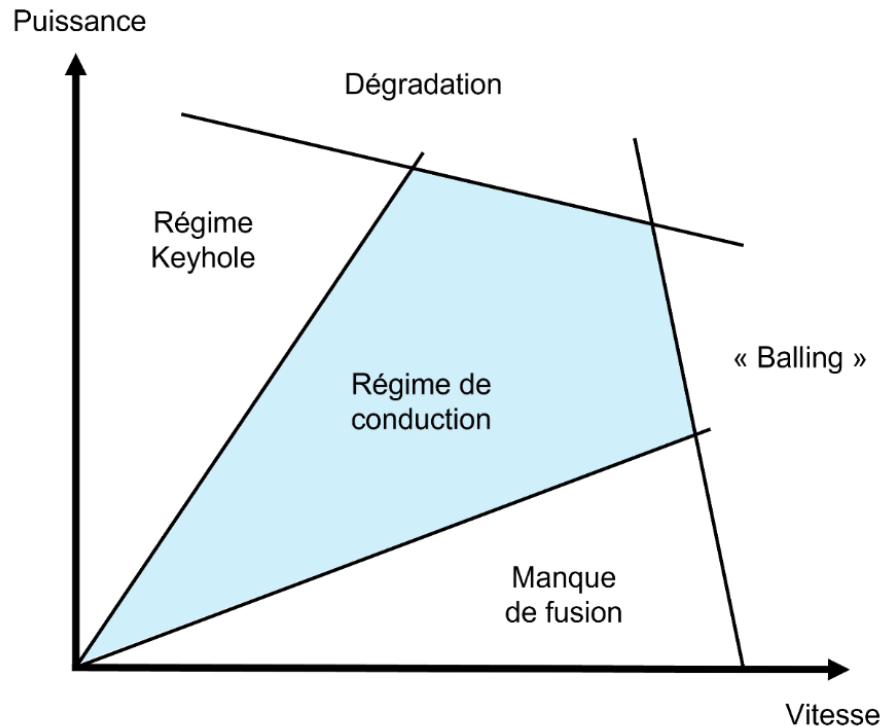


Figure 1.15 : Régimes de fabrications observés en FLLP ou en soudure (extrait et adapté de [80]). Dans le cadre de la FLLP NdFeB pour la fabrication de pièces denses, nous chercherons à travailler dans le régime de conduction.

Un régime *keyhole* développé n'est pas adapté pour l'élaboration de pièces denses par la technique FLLP. Pour optimiser l'interaction laser matière et la pénétration des cordons en profondeur, il peut être cependant intéressant de se placer dans des conditions proches de la transition entre les régimes de conduction et de *keyhole* [79]. Au-delà des régimes précédents qui peuvent relever au premier ordre du rapport P/V_{scan} , on peut également observer des comportements dépendant principalement d'un des paramètres :

- A puissance très élevée l'état de surface de la couche lasée est complètement dégradé, tout comme la tenue mécanique des pièces fabriquées. Ce phénomène est accentué par l'éjection de nombreuses particules issues du bain liquide (*spatters*) ou du lit de poudre adjacent (éjectas) hors de la zone exposée au laser. Le phénomène d'éjectas est présent dans tous les régimes de fabrication mais leur nombre augmente dans les régimes de forte énergie. Ils ont par exemple été mis en évidence expérimentalement par Matthews et al. [81] et associés à un phénomène de dénudation du lit de poudre

aux alentours de la zone fondue sous l'effet du flux d'évaporation. Les *spatters* liquides sont pour leur part associés à des mécanismes d'instabilité du bain fondu, favorisés aux puissances laser élevées [82].

- Enfin, à forte vitesse laser, un phénomène d'instabilité de type « *balling* » apparaît. Le cordon devient inhomogène et des îlots successifs se forment selon un mécanisme pouvant relever de l'instabilité de Plateau-Rayleigh. Ce phénomène est également impacté par la mouillabilité du bain liquide sur le substrat solide et favorisé par des piscines de fusion de grande longueur [83], en cohérence avec son observation à forte vitesse laser.

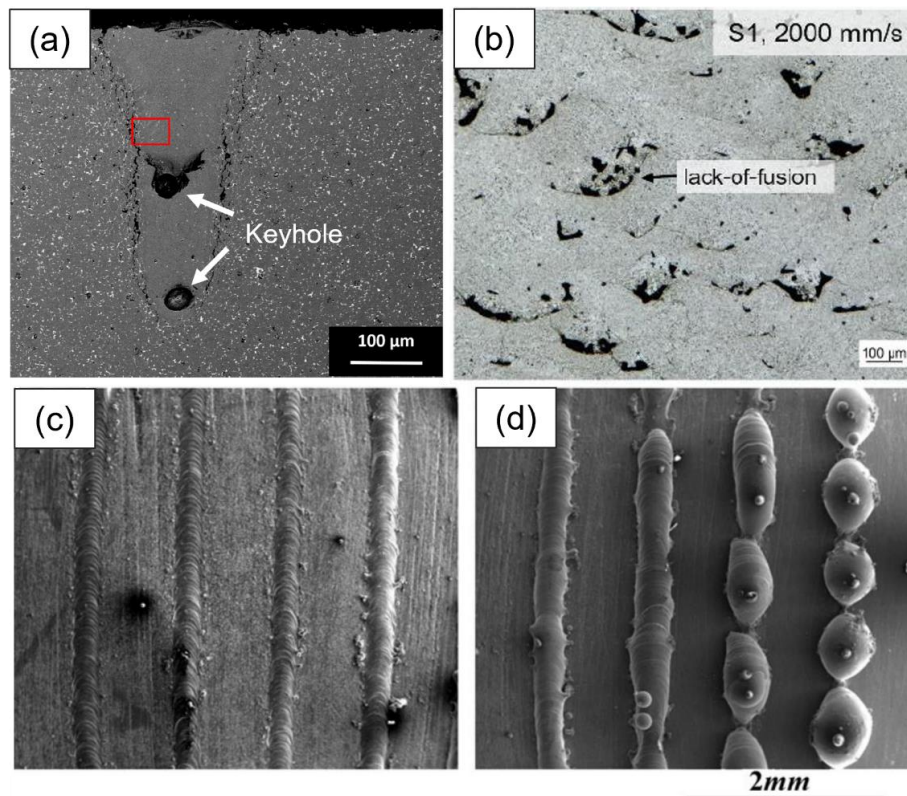


Figure 1.16 : Illustration des phénomènes observés selon les régimes de fabrication : (a) *Keyhole* (extrait et adapté de [84]) ; (b) *Lack of Fusion* (extrait de [85]) ; (c) aspect d'un tir en régime de conduction et comparaison avec (d) un phénomène de *Balling* (extrait de [86]).

1.2.4 La fissuration et les conditions de refroidissement

La fissuration est un problème majeur pour les pièces élaborées en FLLP. Les conditions de refroidissement brutales provoquent l'apparition de contraintes résiduelles pendant la solidification, pouvant se transformer en fissures. La microstructure joue un rôle impactant dans la formation et la propagation des fissures [87]. Les fissures apparaissent principalement aux interfaces entre les phases et dans les zones intergranulaires où sont concentrés les défauts structuraux et les contraintes résiduelles. De plus, les phases liquides résiduelles enrichies en impuretés, qui se solidifient en dernier dans la microstructure, peuvent rencontrer des problèmes pour s'accommoder à l'espace restant. Un des cas les plus connus

est la fissuration des alliages d'aluminium et silicium ([87], [88]). Dans la suite de ce manuscrit, la caractérisation des fissures, et plus généralement l'étude des propriétés mécaniques des aimants fabriqués, ne sera pas étudiée. Cette problématique constitue un stade ultérieur de l'optimisation du procédé de fabrication pour les aimants NdFeB élaborés par FLLP.

1.2.5 L'interaction laser-matière

L'utilisation d'un laser comme source d'énergie en FLLP impose de considérer la problématique complexe de l'interaction laser-matière en fonction du substrat. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons à deux types d'expériences, des tirs lasers sur des substrats solides (type cordon de soudure) et des tirs lasers sur des couches de poudres (FLLP), c'est pourquoi, nous discuterons ici de l'interaction laser-matière dans ces deux cas de figure.

1.2.5.1 Interaction laser – matériau solide dense

Si on considère une interface plane entre le milieu de propagation du laser et le matériau, l'intensité du rayonnement transmis dans ce dernier peut être défini par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-4\pi k}{\lambda} z\right) \quad (1.12)$$

où I_0 est l'intensité initiale du laser, k est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ et z est la profondeur de pénétration du rayonnement dans le matériau. Nous pouvons définir conventionnellement l'épaisseur critique de pénétration du laser pour laquelle l'intensité a diminué à $1/e^2$ (soit $I = 0,13 I_0$). En prenant l'exemple du Fer et d'un laser de longueur d'onde $\lambda = 1060$ nm, nous trouvons une épaisseur critique de 38 nm. Nous pouvons donc raisonnablement considérer que le rayonnement laser est absorbé uniquement en surface du matériau et que l'efficacité de l'apport de chaleur du laser est déterminée par l'absorptivité (ou la réflectivité) de la surface ; le transfert de chaleur étant par la suite gouverné par la conduction thermique et éventuellement la convection pour le bain fondu.

1.2.5.2 Interaction laser – couche de poudre

Dans le cas d'une couche de poudre, la problématique est plus complexe puisqu'un lit de poudre est un milieu composé à la fois de matière dense (la poudre) et de vide (entre les grains de poudre). La densité d'un lit de poudre est généralement comprise entre 30 et 60 % en fonction de la taille de particules et de l'épaisseur du lit de poudre [89]. La première interaction entre un grain de poudre et un faisceau incident est identique au cas de la surface dense. Une partie du rayonnement est transmise dans le grain jusqu'à absorption complète et une partie est réfléchi en dehors de la poudre. Toutefois, le rayon réfléchi peut à nouveau interagir avec un grain adjacent. Ainsi, les réflexions multiples permettent d'augmenter l'énergie transmise au matériau par absorption (Figure 1.17).

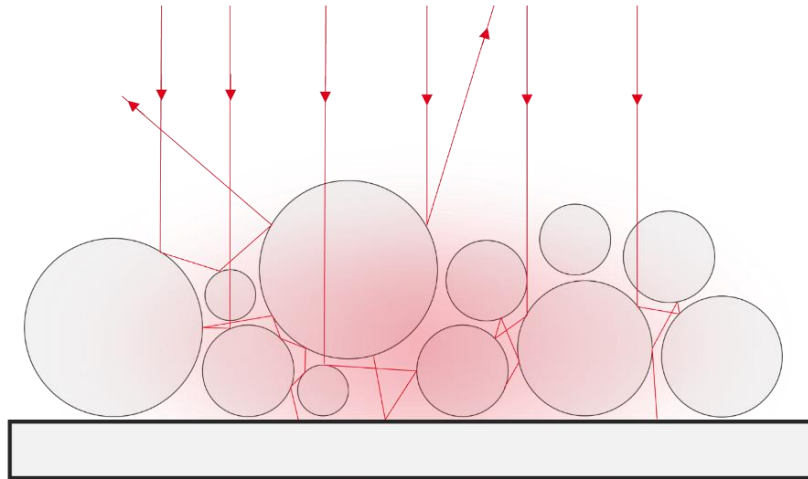


Figure 1.17 : Schéma représentatif de l'interaction entre le faisceau laser et le lit de poudre (repris de [90]).

Dans les premiers instants de l'interaction avec le laser, le matériau est sous forme de poudre. L'absorptivité est relativement élevée. Lorsque la température de la poudre dépasse la température de fusion, le lit de poudre passe sous forme liquide. Le laser interagit alors principalement avec une surface miroir dense à forte réflectivité. L'absorptivité chute. Enfin, si la densité d'énergie permet l'apparition du régime *keyhole*, la création d'une interface liquide-vapeur très creusée permet de nouveau des réflexions multiples et une augmentation de l'absorptivité. Toutefois, nous ne discuterons pas de ce dernier cas dans la suite, car nous nous focaliserons sur le régime de conduction, où la surface liquide peut être considérée comme plane.

Dans la pratique, notamment en lien avec les problématiques de simulation numérique, un coefficient d'absorption effectif est généralement introduit, fraction de l'énergie laser incidente effectivement absorbée par le matériau. Cependant, il convient de garder à l'esprit que ce concept d'absorptivité effective des modèles de simulation numérique recouvre un ensemble de phénomènes physiques complexes.

1.3 Relation entre les conditions de refroidissement et la microstructure lors de la solidification

La solidification est une étape clé des procédés de métallurgie impliquant une phase liquide. Elle gouverne la formation de la microstructure dont découlent les propriétés spécifiques des échantillons, notamment dans le cas des aimants les propriétés magnétiques de coercitivité et de rémanence. On distingue conventionnellement dans la solidification une étape de germination et une étape de croissance. Dans cette partie, nous ferons un bref panorama des travaux permettant d'aborder ce phénomène, en rappelant d'abord les notions de base, puis en esquissant un cadre théorique sur la problématique de la transition colonnaire/équiaxe, et

enfin en discutant de l'apport des modèles numériques pour l'estimation des variables de solidification.

1.3.1 Notions de base

Lorsqu'un liquide est refroidi en dessous de la température du liquidus, il devient thermodynamiquement favorable pour le système d'adopter une structure organisée, l'état solide. Des germes solides apparaissent aléatoirement au sein du liquide (étape de germination) puis grandissent (étape de croissance) jusqu'à la solidification complète du matériau.

1.3.1.1 La surfusion

On parle de surfusion $\Delta T = (T - T_l)$ lorsque la température du liquide T est inférieure à la température du liquidus associé T_l . Le phénomène de surfusion traduit le fait que le système est hors équilibre thermodynamique, et représente donc une condition nécessaire pour la solidification. C'est le moteur des étapes de germination et de croissance. La quantité de surfusion disponible dans un liquide pendant la solidification est régie par les conditions de refroidissement, la chimie de l'alliage ou encore la morphologie des interfaces créées. Pour les phénomènes de germination, on considère généralement la surfusion à l'échelle globale du fluide, alors que pour les phénomènes de croissance, elle doit être évaluée à l'interface solide-liquide. Nous n'évoquerons que brièvement les mécanismes de germination, mais reviendrons plus en détail sur les différentes sources de surfusion à prendre en compte au cours de la solidification.

1.3.1.2 La germination

Dans un liquide, des regroupements d'atomes (aussi appelées embryons) peuvent se former aléatoirement par diffusion. La survie de ces embryons dépend de deux facteurs : leur taille et leur environnement. L'énergie potentiellement gagnée par la création d'un volume solide (liée à l'enthalpie de solidification et à la surfusion) doit pouvoir compenser l'énergie nécessaire à la formation de l'interface solide/liquide (liée à la tension de surface). Il est possible de définir un rayon critique r^* associée à une barrière énergétique ΔG^* à partir desquels l'ajout d'une unité structurale (concrètement une augmentation du rayon de l'embryon) diminue l'enthalpie libre (Figure 1.18a). Il devient alors favorable pour l'embryon de former un germe stable susceptible de croître. En dessous de r^* , le germe est voué à se redissoudre rapidement à cause de l'agitation thermique.

La barrière énergétique ΔG^* à franchir est définie par la relation [91] :

$$\Delta G^* = \frac{16 \times \pi}{3} \times \frac{\sigma^3 T_l^2}{(T - T_l)^2 \Delta H_f^2} \quad (1.13)$$

faisant intervenir la surfusion ($T - T_l$), l'enthalpie de fusion ΔH_f et la tension de surface σ . En régime stationnaire, le nombre de germes J_s par unité de temps et de volume atteignant le rayon critique r^* peut être donné par la relation :

$$J_s = A \times \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \times T}\right) \quad (1.14)$$

avec k la constante de Boltzmann et A un pré-facteur faisant intervenir entre autres le nombre de sites atomiques disponibles à la surface de l'embryon critique mais aussi de nombreux autres paramètres [92]. La germination dite homogène associée à l'apparition spontanée de germes de taille critique r^* nécessite une forte surfusion afin d'abaisser ΔG^* pour augmenter le nombre d'évènements de germination J_s . Toutefois, la germination homogène est un cas théorique qui ne se retrouve quasiment jamais dans les observations expérimentales. En pratique, la germination peut avoir lieu sur des substrats solides déjà formés permettant d'abaisser ΔG^* . On parle alors de germination hétérogène. Ces substrats peuvent être des impuretés solides présentes dans le liquide (des oxydes ou des phases réfractaires par exemple), ou les bords de la zone fondue (les bords d'un creuset ou d'une lingotière par exemple). Selon la théorie classique de la germination, la barrière énergétique est abaissée d'un facteur $f(\theta)$, compris entre 0 et 1, et qui dépend de l'angle de mouillage θ entre le germe et le substrat sur lequel il se forme : $\Delta G_{\text{hétérogène}}^* = \Delta G_{\text{homogène}}^* \times f(\theta)$. La qualité du mouillage dépend des structures cristallines du germe et de son substrat. Plus les organisations cristallographiques des deux phases sont proches plus le mouillage est efficace et plus $f(\theta)$ et ΔG^* seront faibles. Le rayon critique r^* n'est pas changé, mais le nombre d'unités structurales nécessaires pour l'atteindre est fortement réduit (Figure 1.18b).

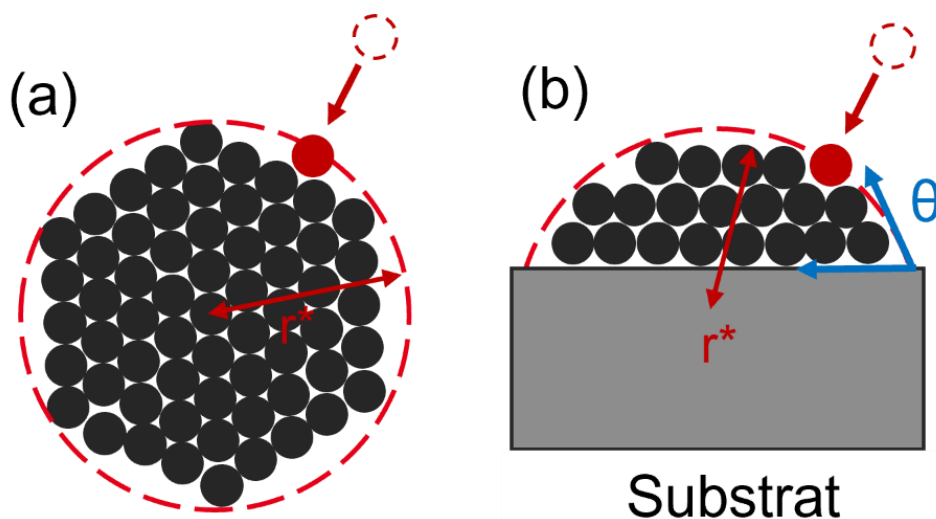


Figure 1.18 : Représentation schématique : (a) phénomène de germination homogène ; (b) phénomène de germination hétérogène.

De plus, l'état stationnaire suppose une distribution d'embryons de tailles diverses en équilibre thermodynamique dans le liquide [91]. En solidification rapide, l'état d'équilibre

n'est pas toujours atteint dans le court temps disponible et un régime transitoire où le nombre de germes disponibles peut être fortement réduit est à considérer [92]:

$$J = J_s \times \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right). \quad (1.15)$$

Dans l'expression précédente, τ représente le temps d'incubation nécessaire à l'établissement de l'équilibre pour la distribution des embryons. Si $t \gg \tau$ alors le temps disponible permet d'atteindre le régime stationnaire. Si $t \ll \tau$, la germination est fortement réduite.

1.3.1.3 La croissance

De façon conventionnelle, les grandeurs thermiques associées à la croissance sont les suivantes :

- Le gradient thermique G_{th} , traduisant la variation de la température par unité de longueur dans le matériau (en $K.m^{-1}$). Dans le cas de la solidification, nous nous intéressons principalement au gradient au niveau de l'interface entre le solide et le liquide.
- La vitesse de refroidissement V_r (en $K.s^{-1}$) définie comme : $V_r = \frac{\partial T}{\partial t}$.
- La vitesse de solidification V_s (en $m.s^{-1}$), ou vitesse de l'interface solide/liquide, définie par la distance normale parcourue par l'interface par unité de temps. Un argument cinétique montre que V_s peut également s'exprimer par la relation : $V_s = \frac{V_r}{G_{th}}$, où les variables sont à évaluer au niveau de l'interface solide/liquide.

Tout comme pour la germination, l'étape de croissance nécessite un certain degré de surfusion. Nous discuterons ici de trois types de surfusion présents pendant la croissance : la surfusion de courbure ΔT_r (ou surfusion capillaire) liée à la courbure de l'interface de solidification ; la surfusion chimique ΔT_c liée au rejet de soluté à l'interface dans les alliages en solidification ; et la surfusion cinétique ΔT_k liée à la cinétique d'attachement des unités structurales au front de croissance.

A. La surfusion de courbure ΔT_r

La surfusion de courbure (ou surfusion capillaire) est liée à la courbure du front de croissance à l'échelle atomique. Dans le cas d'une sphère solide de rayon R (Figure 1.18), plus la courbure est grande (donc plus R est petit), moins les positions d'attache des unités structurales seront assurées. Une formule reliant la surfusion de courbure au coefficient de Gibbs-Thompson Γ et à la courbure c^* est donnée par Kurz et Fisher [91] :

$$\Delta T_r = \Gamma \times c^* \quad (1.16)$$

B. La surfusion chimique ΔT_c

Considérons un alliage binaire, pour lequel les compositions du liquide et du solide à l'interface sont liées par le coefficient de partage k inférieur à l'unité (Figure 1.19a). Pour un liquide de concentration initiale C_0 et en supposant le transport des espèces dans le liquide purement diffusif, un régime de croissance stationnaire peut s'établir à cause du rejet de soluté lors de la formation du solide avec à l'avant du front une couche limite dont la concentration varie au maximum entre $C_l = \frac{C_0}{k}$ et $C_\infty = C_0$.

L'étendue spatiale de la couche limite est donnée par : $\delta_c = \frac{D_l}{V_s}$ avec D_l le coefficient de diffusion en phase liquide (Figure 1.19b). Dans cette couche limite, la composition du liquide évolue, donc la température représentative du liquidus aussi (Figure 1.19c). Si le gradient thermique dans le liquide est plus faible que la variation de la température du liquidus dans la profondeur engendrée par la surfusion chimique (exemple G_{th2}) alors il existe une zone surfondue chimiquement en amont de l'interface ; tandis que si le gradient est suffisamment élevé (G_{th1}) la surfusion chimique est évitée. La surfusion chimique gouverne la solidification dans des procédés à refroidissement lent, comme en fonderie [91].

Signalons qu'en présence de convection dans le bain fondu, la concentration d'interface et l'épaisseur de la couche limite décroissent, avec pour conséquence une réduction de la surfusion chimique.

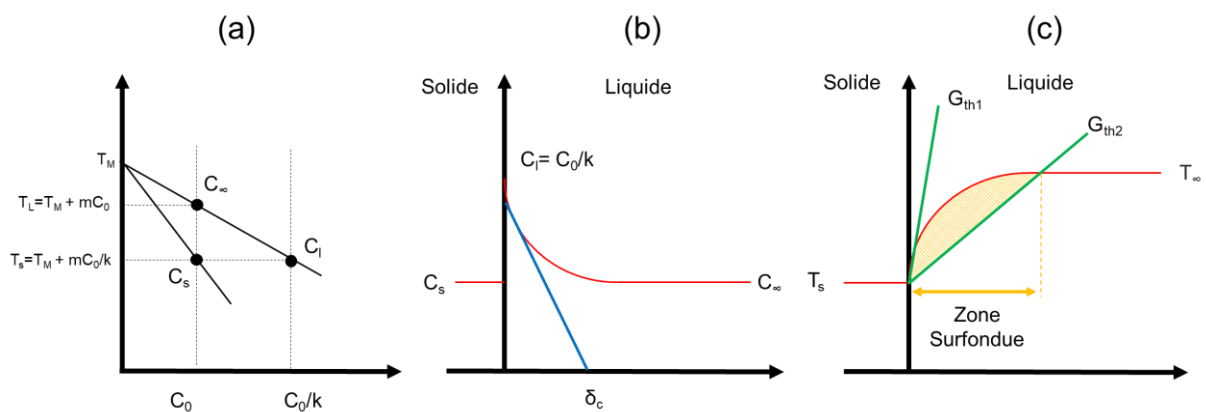


Figure 1.19 : Graphiques représentatifs du phénomène de surfusion : (a) Représentation du liquidus et du solidus d'un alliage binaire avec $C_s = C_0$ la concentration du solide formé en régime stationnaire, $C_l = C_0/k$ la concentration du liquide formé à l'interface avec rejet de soluté, et $C_\infty = C_0$ la concentration du liquide à l'infini. (b) Une couche limite se forme dans le liquide : la concentration varie de C_l vers C_∞ dont l'épaisseur maximale est définie par δ_c . (c) Représentation de la température du liquidus équivalent qui évolue avec la concentration dans l'épaisseur de la couche limite ainsi que des cas G_{th1} (aucune surfusion) et G_{th2} (apparition d'une zone surfondue).

C. La surfusion cinétique ΔT_k

La surfusion cinétique est liée à la structure de l'interface et à la vitesse du front de croissance. Une interface se déplaçant à une vitesse V_s est associée à une surfusion ΔT_k traduisant la force motrice nécessaire à l'attachement des atomes sur l'interface. Un atome qui s'accroche sur

une interface plane sera entouré de liquide et plus susceptible de se redissocier de l'interface (Figure 1.20a) qu'un atome accroché à une interface rugueuse (Figure 1.20b). De plus, l'organisation de l'interface de croissance par rapport à l'orientation cristallographique de la phase joue aussi un rôle sur l'accroche des atomes au niveau de l'interface.

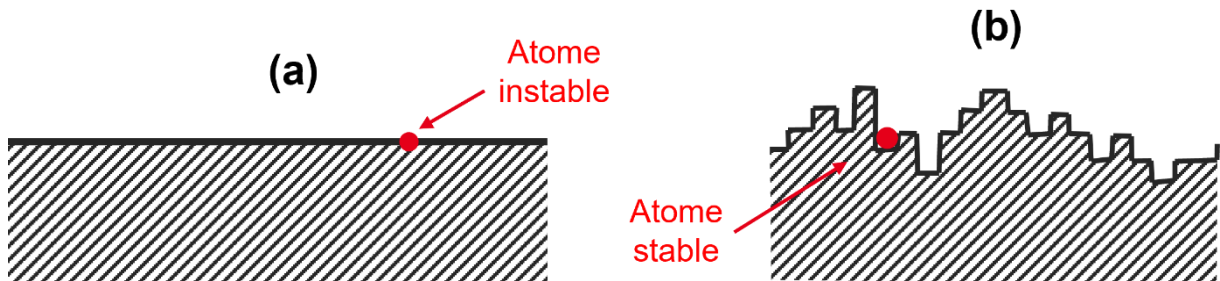


Figure 1.20 : (a) Attache d'un atome sur une surface plane ; (b) attache d'un atome sur une surface rugueuse (extrait et adapté de [93]).

Pour une interface rugueuse et à faible degré de surfusion, une relation linéaire entre la surfusion cinétique ΔT_k et la vitesse de l'interface est attendue [94], [95] :

$$V_s = \Delta T_k \times K_{ru} \quad (1.17)$$

avec K_{ru} une constante cinétique qui dépend entre autres du coefficient de diffusion D_l et de la chaleur latente de solidification ΔH_f et qui vaut quelques $\text{cm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la plupart des métaux [96]. La surfusion cinétique est généralement négligée par rapport à la surfusion chimique dans les procédés de solidification standard où la vitesse de solidification est suffisamment lente et favorise l'accroche des atomes, peu importe la structure de l'interface. Cependant, pour des corps purs en solidification rapide, la surfusion cinétique peut atteindre des valeurs de plusieurs Kelvins.

1.3.2 Les microstructures possibles en solidification

Selon les conditions de refroidissement et la composition chimique de l'alliage, plusieurs types de microstructures peuvent se former. Nous ne traiterons pas des structures amorphes ni des monocristaux, et n'évoquerons dans la suite que les structures colonnaires et équiaxes.

En prenant l'exemple d'un procédé de solidification dirigée, il est généralement beaucoup plus favorable d'initier la germination sur les parois solides en bordure de la zone liquide et de croître le long de la direction du gradient thermique maximal. Par exemple en fonderie, les dendrites colonnaires sont initiées depuis les bords des creusets, tandis qu'en FLLP, les bords des piscines de fusion peuvent jouer ce rôle. Les grains obtenus sont de forme allongée le long de la direction du gradient, d'où l'appellation « solidification colonnaire ». Les cristaux sont généralement orientés de sorte à ce que les directions atomiques les plus denses (les directions de type (100) et (010) dans le cas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) suivent la direction du gradient maximal. La Figure 1.21a présente le cas d'un ruban de trempe sur roue, autre exemple de

solidification dirigée, où peuvent être observées des dendrites ayant germé depuis le point de contact entre le ruban et le substrat en Cu.

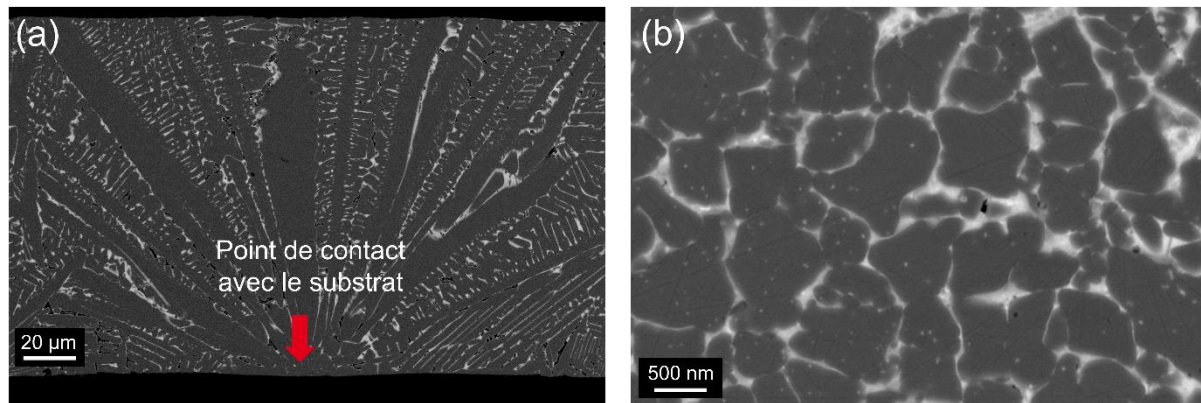


Figure 1.21 : (a) Microstructure dendritique à grains colonnaires dans un procédé de trempe sur roue ; (b) microstructure dendritique à grains équiaxes dans le cœur de piscines de fusion en FLLP

Pour obtenir une microstructure dite équiaxe et des grains de facteur de forme proche de l'unité (Figure 1.21b), il est nécessaire de former dans le liquide surfondu en amont d'un front de solidification colonnaire des grains en quantité et en taille suffisantes pour recouvrir et bloquer l'avancée de ce front (Figure 1.22). Les germes nécessaires à une telle transition colonnaire-équiaxe peuvent provenir :

- De fragments de dendrites du front colonnaire qui se brisent à cause des contraintes et des mouvements de convection dans le liquide, et qui se retrouvent en amont du front colonnaire pour servir de points de germination [97], [98].
- De particules solides volontairement introduites dans le liquide. Dans ce cas on parle d'agents germinants et d'ensemencement [87], [88].
- De particules présentes naturellement dans le liquide. Ces particules sont généralement des impuretés souvent inévitables en pratique. C'est le cas par exemple des oxydes métalliques.

La présence de particules dans le bain liquide est une condition nécessaire mais insuffisante pour former des grains équiaxes. Tout d'abord, ces particules doivent permettre d'initier une germination hétérogène, c'est-à-dire que le mouillage entre la particule germinante et le grain doit être le plus efficace possible. Lorsque c'est un fragment de dendrite, le mouillage est parfait puisque la particule et le grain possèdent la même structure cristalline, mais dans le cas d'agents germinants extérieurs, il faut trouver ceux dont la structure est suffisamment proche de celle de la phase à faire croître. Enfin, les grains doivent avoir suffisamment de temps pour croître et recouvrir complètement le liquide avant l'arrivée du front de solidification. Cela se traduit par une surfusion élevée.

En résumé, afin de pouvoir former une microstructure équiaxe, il est nécessaire d'avoir de nombreux agents germinants et une surfusion élevée pour faire croître des grains en quantité suffisante pour bloquer le front colonnaire (Figure 1.22).

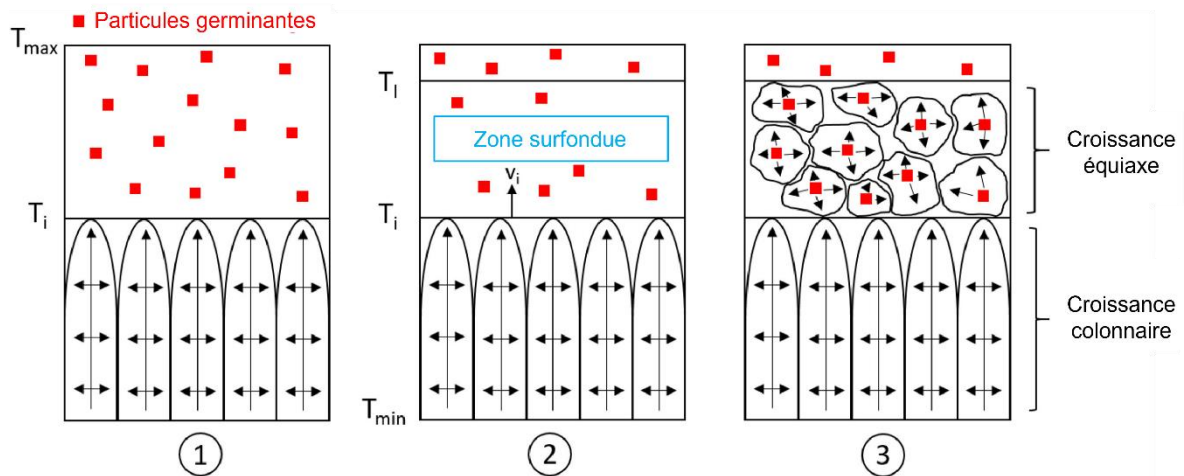


Figure 1.22 : Conditions requises pour initier la germination et la formation de grains équiaxes (schéma inspiré de [99] et repris de [87]).

Dans certains procédés de solidification, comme en FLLP, les grandeurs thermiques ne sont pas constantes en fonction du temps, c'est-à-dire que la quantité de surfusion disponible évolue pendant la solidification. Ces changements peuvent entraîner une modification de la microstructure avec une transition d'une structure colonnaire vers une structure équiaxe (CET pour « *Columnar to Equiaxed Transition* ») comme nous venons de le voir, et inversement une transition ECT pour « *Equiaxed to Columnar Transition* » si les conditions pour la croissance équiaxe ne sont plus remplies. À ce stade, insistons sur le fait qu'en FLLP sur les aimants NdFeB, toutes les études actuelles s'accordent sur la présence d'une zone colonnaire en fond de piscine, suivie d'une zone équiaxe, donc d'une transition CET que nous chercherons à expliquer dans les chapitres de résultats.

1.3.3 Effet des variables de solidification

Nous essaierons dans ce paragraphe d'aller plus loin que la description qualitative présentée précédemment. Plus précisément, nous mettrons en exergue l'effet des variables de solidification sur l'espacement primaire en solidification colonnaire et sur l'établissement d'un régime équiaxe.

1.3.3.1 Modèles de solidification dendritique colonnaire

En solidification dendritique colonnaire, de nombreux modèles ont essayé de relier les conditions de solidification avec l'espacement dendritique primaire λ_1 (présenté dans la Figure 1.23). Une revue récente récapitule les avancées du domaine [100]. Le premier modèle est issu des travaux de Hunt [101] mais nous nous intéressons ici aux apports complémentaires de Kurz et Fisher [102] qui ont permis d'établir la relation suivante :

$$\lambda_1 = K_1 \times V_s^{-0.25} G_{th}^{-0.5} \quad (1.18)$$

où la constante K_1 regroupe en particulier les effets de la surfusion disponible, des coefficients de diffusion et de partage, ainsi que de l'énergie interfaciale liquide/solide. Dans cette relation, on peut voir que λ_1 est directement relié aux conditions de solidification, au travers de V_s et G_{th} , selon une loi d'échelle avec des exposants bien déterminés

Toutefois, ce modèle ne suit pas parfaitement les observations expérimentales, avec une différence d'un facteur 3 environ entre la théorie et l'expérience pour des vitesses allant de 1 et 100 $\mu\text{m.s}^{-1}$. Le modèle a été complété dans les travaux de Trivedi [103] à partir des données expérimentales de Somboonsuk et al. [104] qui ont permis de compléter la relation de Kurz et Fisher, d'abord en introduisant un terme lié au nombre de Peclet puis en établissant qu'il n'était pas possible de parler d'un espacement primaire λ_1 unique, mais plutôt d'une bande d'espacements primaires possibles [126].

Une discussion détaillée de ces modèles dépasse largement le cadre de ce travail. Par ailleurs, même si les mécanismes sous-jacents pourraient être *a priori* similaires entre les conditions de solidification dirigée traitée par les modèles et des conditions de fabrication FLLP, les valeurs des gradients thermiques et des vitesses de solidification sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures en FLLP. Dans ce contexte, pour l'interprétation de nos résultats dans la suite de ce travail, nous en resterons à l'utilisation de l'équation ci-dessous pour relier λ_1 , V_s et G_{th} :

$$\lambda_1 = K_2 \times V_s^{-a} G_{th}^{-b} \quad (1.19)$$

avec K_2 , a et b des constantes empiriques qu'il est possible d'obtenir en ajustant les données expérimentales, ce qui est souvent fait en pratique [126].

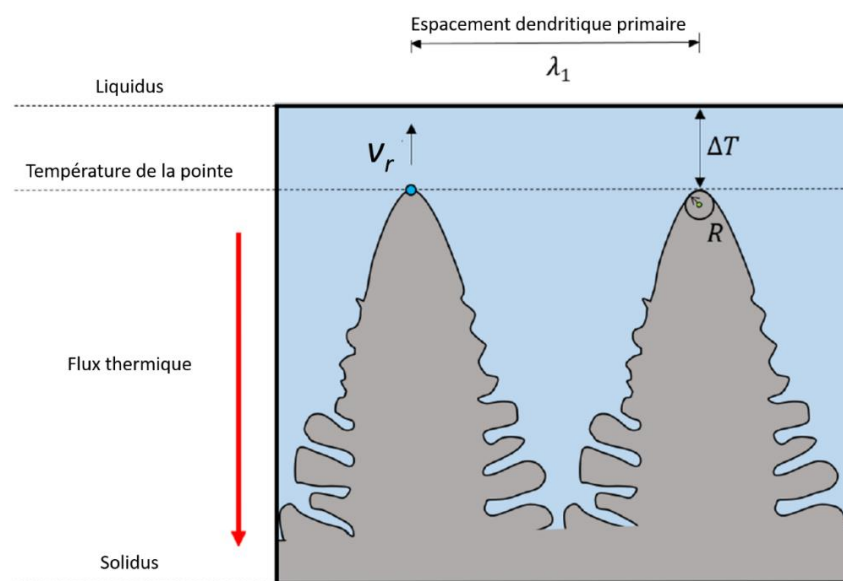


Figure 1.23 : Représentation de deux dendrites primaires en croissance dans un liquide surfondu [84], [100]. L'espacement dendritique primaire λ_1 est défini comme la distance entre les deux pointes des dendrites primaires. Les différentes données de solidification sont aussi représentées sur ce schéma.

1.3.3.2 Modèle de Hunt sur la CET

Les travaux pionniers de Hunt [99] présentent un mécanisme dans lequel les grains équiaxes bloquent la propagation du front colonnaire avançant à une vitesse (V_s) constante dans un liquide dont le gradient thermique (G_{th}) est aussi constant. Le modèle de Hunt ne prend en compte que la germination hétérogène en supposant une quantité constante de germes N_0 dans le liquide. Il définit la surfusion critique ΔT_G nécessaire pour franchir la barrière d'activation pour la germination ΔG^* . Dans ce modèle, seule la surfusion chimique ΔT_c est prise en compte. Si $\Delta T_c > \Delta T_G$ alors la germination est enclenchée. Le modèle de Hunt utilise ensuite un autre modèle, le modèle KGT (pour Kurz, Giovanola et Trivedi) pour déterminer la vitesse de croissance des grains équiaxes en fonction de V_s et G_{th} . À partir d'un critère arbitraire (si la proportion volumique de grains équiaxes recouvre les deux tiers du liquide alors le front colonnaire est bloqué), il détermine si la microstructure sera complètement équiaxe, complètement colonnaire, ou dans une zone transitoire.

Nous utiliserons par la suite ce modèle relativement simple pour interpréter nos données sur la CET. Il faut noter cependant qu'au-delà de ce critère de blocage mécanique, les travaux de Martorano et al. [105] montrent que le rejet de soluté par les grains équiaxes en croissance peut significativement modifier les mécanismes de la CET en réduisant la surfusion chimique à l'avant du front colonnaire, conduisant à un blocage chimique de sa croissance.

1.3.4 Utilisation de modèles numériques pour la solidification

L'utilisation de modèles numériques, et en particulier la simulation par éléments finis de la thermique du procédé, permet d'estimer les conditions de refroidissement et leur évolution au cours des procédés de fabrication et d'utiliser ensuite les données obtenues dans des modèles de solidification. Encore une fois, notre objectif n'est pas de dresser un panorama exhaustif de la question, mais de discuter quelques études en lien avec les développements de ce travail de thèse, notamment pour le procédé FLLP.

1.3.4.1 Modélisation par EF de la thermique en FLLP

La simulation de la thermique du procédé FLLP est rendue complexe d'une part à cause du nombre de phénomènes à prendre en compte dans les modèles numériques et d'autre part du fait de la durée de vie limitée d'une piscine de fusion (de l'ordre des quelques millisecondes) avec des conditions de refroidissement très brutales, nécessitant des simulations à des échelles spatiales et temporelles très fines. À ces problématiques s'ajoutent de nombreuses hypothèses pour réduire des temps de calcul qui peuvent rapidement devenir très élevés. Une part significative des études de la littérature s'accorde à ne simuler qu'un seul passage laser pour plus de simplicité. Une revue réalisée par Soundararajan et al. [106] permet de résumer les enjeux majeurs pour la modélisation, citons par exemple :

- La prise en compte des mouvements fluide. Le couplage entre un modèle thermique et un modèle hydrodynamique complexifie les calculs. De ce fait, de nombreux modèles négligent la dynamique des fluides [107], [108]. Pourtant, dans des piscines de fusion de taille millimétrique, les convections dues aux gradients de pression et de tension superficielle peuvent conduire à des vitesses de l'ordre de 1-2 m.s⁻¹ et avoir un impact fort sur les conditions de refroidissement [109].
- La prise en compte de l'état de poudre du matériau. De nombreux modèles utilisent un état de poudre avec des propriétés différentes de celle de l'état solide [107], [108], [110], [111]. Il est qualitativement facile de comprendre que l'état de poudre implique une variation significative de l'absorptivité et de la conductivité du matériau, mais attribuer *a priori* des valeurs effectives au matériau est loin d'être évident.
- La définition d'une source de chaleur 3D. Zhan et al. [112] ont montré que l'utilisation de sources 3D ne modifie que très légèrement les dimensions des piscines de fusion obtenues par simulation tandis que Mishra et al. [113] présentent des variations plus conséquentes, en particulier sur les gradients et sur les vitesses de refroidissement obtenus avec presque un ordre de grandeur de différence entre une source 2D et 3D.

1.3.4.2 Utilisation des données thermiques pour prédire la microstructure

Certaines équipes ont essayé de coupler des modèles thermiques avec des modèles de changement de phase en FLLP. Nous citerons en particulier les travaux de Narayana Samy et al. [114] sur des aciers austénitiques. Ces auteurs ont couplé un modèle thermique EF simplifié mis en place par Köhnen et al. [115] avec un modèle de changement de phase à l'aide d'un logiciel industriel (MICRESS®). Dans ce modèle, la condition de formation d'une structure équiaxe est dérivée du modèle de Greer [116] et du critère de Turnbull [117], qui peuvent prédire les conditions de germination et de formation de grains équiaxes. Les résultats obtenus sont particulièrement intéressants puisqu'ils permettent de rendre compte du fait qu'au niveau du bord des piscines de fusion, les conditions de faible vitesse de solidification et de fort gradient thermique sont favorables à la formation de grains colonnaires par croissance épitaxiale sur les grains déjà existants. À mesure que la solidification progresse, l'augmentation de la vitesse de solidification et la diminution du gradient thermique permettent la mise en place d'une CET et la formation de grains équiaxes à cœur des piscines de fusion. Des conclusions similaires ont été obtenues par Jiang et al. sur la simulation FLLP d'alliages d'aluminium [118]. Citons enfin les travaux de Kundin et al. [119] qui ont modélisé directement la relation entre l'espacement dendritique primaire et les conditions de refroidissement en régime colonnaire pendant le procédé FLLP.

1.4 La fusion laser sur lit de poudre appliquée aux aimants NdFeB

Plusieurs procédés de fabrication « *near net shape* » ont été étudiés dans la dernière décennie pour la fabrication d'aimants permanents NdFeB, comme l'injection avec le procédé « *Powder Injection Molding* » (PIM) ou la fabrication additive avec le dépôt de fil fondu (FDM) et le *Binder Jetting* (BJ). Des revues récentes permettent d'identifier les principaux résultats obtenus avec ces différentes techniques ([120], [121] pour la fabrication additive et [122] pour le PIM). Toutefois, l'utilisation d'un liant polymère pour la fabrication d'aimants est un frein dans l'obtention de propriétés magnétiques élevées. En effet, dans les procédés où le liant polymère est conservé dans les pièces finales, les pertes en rémanence sont directement liées à la proportion volumique de liant souvent élevée (~20-30 % volumique) [123], [124], [125], [126], [127]. À l'inverse, dans les procédés où le polymère est dégradé, retiré, puis la pièce frittée, une contamination importante en carbone est observée, abaissant les propriétés magnétiques, voire dans les cas les plus extrêmes empêchant la densification des pièces [122]. Comme évoqué précédemment, la fusion laser sur lit de poudre apparaît comme une alternative encourageante maximisant la proportion de phase magnétique, tout en évitant la contamination au carbone.

1.4.1 Preuve de concept FLLP

La première étude qualitative sur la fabrication d'aimants NdFeB par FLLP a été menée par Jacimovic et al. [15] en 2016. Ces auteurs ont utilisé une poudre commerciale NdFeB nanocristalline fabriquée par atomisation et fournie par la société Magnequench (poudre MQP-S) de composition chimique $\text{Nd}_{7.5}\text{Pr}_{0.7}\text{Zr}_{2.6}\text{Ti}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{75}\text{B}_{8.8}$. Ils ont obtenu des propriétés magnétiques $B_r = 0,59 \text{ T}$, $H_{cJ} = 695 \text{ kA.m}^{-1}$ et $(BH)_{max} = 45 \text{ kJ.m}^{-3}$ ainsi qu'une masse volumique d'environ 7 g.cm^{-3} soit une densité de 92 %. La même année, les travaux de Kolb et al. [128] sur cette même poudre ont permis de définir d'autres jeux de paramètres permettant la fabrication de pièces denses, en appuyant notamment sur l'importance de travailler avec des épaisseurs de couches de poudres fines ($< 30 \mu\text{m}$), des petits diamètres de faisceau laser ($< 100 \mu\text{m}$) et en utilisant un écart vecteur optimisé de sorte à recouvrir partiellement les bords de fusion des tirs successifs. À l'époque, les premières observations ont révélé des microstructures composées de grains de taille micronique, voire submicronique. Toutefois, de nombreuses fissures ainsi que de porosités étaient systématiquement observées dans les échantillons, attestant d'un manque d'optimisation du procédé.

1.4.2 Aimants FLLP NdFeB et poudre MQP-S

Depuis ces travaux précurseurs, plusieurs études ont été publiées en FLLP NdFeB à partir de la poudre commerciale MQP-S. Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau 1.3.

1.4.2.1 Etudes paramétriques

Les études se sont tout d'abord concentrées sur la relation entre les paramètres de fabrication et les propriétés magnétiques obtenues ainsi que sur la stratégie de parcours laser à adopter. Urban et al. [129] ont montré qu'une rotation de 90° du laser entre les couches successives permettait une meilleure adhésion des couches entre elles, favorisant la densification des pièces. Emminghaus et al. [130] ont montré l'importance du recouvrement partiel des bains de fusions entre eux pour former des pièces denses et éviter la formation de fissures. Ils ont obtenu les propriétés magnétiques les plus élevées pour une EBV de 75 J.mm⁻³. Bittner et al. [131], [132] ont présenté des cartographies des propriétés en fonction des paramètres d'impression et ont obtenu les propriétés magnétiques les plus élevées pour une EBV d'environ 80 J.mm⁻³.

En lien avec les considérations évoquées précédemment, leurs résultats semblent aussi appuyer l'utilisation de l'EBV comme point de comparaison dans une gamme paramétrique limitée puisque plusieurs de leurs échantillons à EBV identique mais aux paramètres de fabrication différents exhibent les mêmes propriétés magnétiques. Skalon et al. [133] ont d'abord étudié des monocordons et ont estimé que le rapport P/V_{scan} devait être supérieur à 0,3 J.mm⁻¹ afin d'obtenir un cordon stable et homogène. Toutefois, cette valeur semble élevée en comparaison des paramètres déterminés par les autres équipes sur des échantillons massifs. Ils ont ensuite confirmé l'importance de travailler à faible épaisseur de couche de poudre (< 30 µm) en fabriquant des aimants imprimés.

1.4.2.2 Caractérisation avancée

Plus récemment, de nouvelles études [134], [135] rapportent une optimisation significative du procédé avec une augmentation de la rémanence jusqu'à 0,79 T [134] et une densité d'énergie volumique $(BH)_{max}$ jusqu'à 84 J.mm⁻³ [135]. Ces travaux, étoffés par d'autres études récentes [136], [137], se sont concentrés sur l'étude microstructurale approfondie jusqu'à l'échelle nanométrique des aimants imprimés, permettant de compléter les observations limitées réalisées dans les premières études paramétriques. Ils ont permis de mettre en évidence une répartition bimodale des grains magnétiques avec la présence combinée de grains dendritiques colonnaires et de structures équiaxes au sein même des bains de fusion (Figure 1.24a, b, c et d).

Les grains colonnaires sont généralement situés en bordure des bains de fusion tandis que les grains équiaxes sont localisés plus à cœur attestant d'un phénomène de transition d'une structure colonnaire vers une structure équiaxe. Le diamètre des grains équiaxes varie en fonction de la profondeur dans le bain de fusion. Les grains équiaxes les plus fins semblent à peine mesurer quelques centaines de nm [134], tandis que les plus grossiers mesurent plus d'un micron [136]. En moyenne, sur une piscine de fusion, le diamètre des grains équiaxes est estimé à environ 500 nm [136]. Les grains colonnaires mesurent généralement entre 2 et 5 µm de longueur pour environ 1 µm de largeur selon les paramètres de fabrication.

La présence de grains équiaxes ne semble pas interpellier les auteurs de toutes ces publications, alors que les conditions thermiques du procédé FLLP sont généralement plus favorables à la formation de grains colonnaires. Seuls Bittner et al. [132] invoquent la possible présence de borures nanométriques de type $(\text{Ti,Zr})\text{B}_2$, phase à haut point de fusion, comme potentiel point de germination de la phase magnétique sans apporter d'informations supplémentaires. Les différents auteurs se sont aussi intéressés aux phases intergranulaires [134], [135], [136], [137].

Tableau 1.3 : Etat de l'art sur le procédé FLLP appliqué à la poudre MQP-S pour la fabrication d'aimants permanents NdFeB

Auteurs	Procédé	Remanence [T]	Coercitivité [kA.m^{-1}]	$(\text{BH})_{\text{max}}$ [kJ.m^{-3}]	Densité relative	Commentaire	Ref.
Jacimovic et al.	FLLP	0.59	695	45	92 %	/	[15]
Bittner et al.	FLLP	0.63	921	63	89 %	/	[131], [132], [138]
Skalon et al.	FLLP	0.563	516	35.9	90.9 %	/	[133]
Wu et al.	FLLP	0.65	646	62	91 %	/	[136]
Genc et al.	FLLP	0.76	750	84	96 %	Plateau chauffant, 400°C	[135]
Yao et al.	FLLP	0.79	656	71.5	N/A	/	[134]
Huber et al.	SLS	0.436	520	N/A	65 %	Infiltration aux joints de grains d'un alliage eutectique ($\text{Nd}_{50}\text{Tb}_{20}\text{Cu}_{30}$)	[139]
		0.390	1207	N/A	100 %		
Volegov et al.	FLLP	N/A	1250	N/A	N/A	80%wt MQP-S + 20%wt $(\text{NdPr})_3(\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75})$	[140]
Urban et al.	FLLP	0.58	860	N/A	96 %	/	[129], [141]

Les joints de grains sont composés d'une phase riche en Fe, fortement concentrée en éléments réfractaires (Ti, Zr) et exempte en Nd. Ces joints de grains ont été majoritairement identifiés comme amorphes et parfois cristallins, mais dans les deux cas leur composition chimique riche en Fe et pauvre en Nd conduit à un comportement ferromagnétique doux, ne permettant pas aux joints de grains d'assurer le bon découplage des grains magnétiques principaux, abaissant la coercitivité des aimants obtenus [51]. Des particules de phase Nd-riche ont pu être ponctuellement observées au sein de grains magnétiques ainsi qu'au niveau des joints de grains, sans jamais former de film continu comme c'est le cas pour les aimants frittés

standards. Ce résultat n'est pas surprenant car la poudre MQP-S contient un taux de TR bien inférieur à la stœchiométrie de la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La phase Nd-rich ne joue donc pas le rôle de phase intergranulaire mais est uniquement présente sous la forme d'inclusions.

Des oxydes de taille micronique ont aussi été recensés et identifiés selon la structure hexagonale Nd_2O_3 [134]. Enfin, l'étude de Genç et al. [135] confirme la présence d'une fenêtre paramétrique optimale de fabrication. En effet, au-delà d'une valeur critique, les effets de turbulence fluide et les keyholes peuvent perturber la bonne densification des pièces. Dans leur cas, cette valeur limite a été estimée pour une EBV de $125 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$. Toutefois, ils ont aussi montré que les propriétés magnétiques chutent déjà pour des valeurs plus faibles, et que la fenêtre paramétrique optimale pour les propriétés magnétiques est plus réduite. Ils l'ont estimée pour une EBV comprise entre 75 et $100 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ soit des valeurs proches de celles des premières études de la littérature.

A partir de ces observations et discussions, un schéma de la microstructure d'un aimant imprimé à partir de la poudre MQP-S a été proposé par Wu et al. (Figure 1.24e) mettant en évidence le développement de la microstructure au fur et à mesure de la fabrication des couches successives lors de l'impression dans une gamme paramétrique optimale.

Pour tirer le bilan sur les études réalisées à partir de la poudre MQP-S, les valeurs relativement faibles de rémanence rapportées dans tous ces travaux mettent en évidence que le contrôle de l'orientation des grains est difficilement possible dans le procédé FLLP, ce qui conduit souvent à la formation de grains équiaxes d'orientation aléatoire, confirmés à l'aide de cartographies EBSD [136]. Pour cette raison, la rémanence est limitée à environ la moitié de celle observée dans le procédé standard de métallurgie des poudres comportant une étape d'alignement optimisée [142].

A l'inverse, la coercitivité semble limitée par l'absence de la phase intergranulaire non magnétique Nd-rich comme dans les aimants frittés, remplacée par une phase riche en Fe très probablement ferromagnétique douce. Comme l'évoquent Kim et al. dans leurs perspectives [137], une poudre avec une composition en Nd plus riche que la stœchiométrie de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ comme pour les aimants frittés doit être développée afin de pouvoir obtenir une phase intergranulaire Nd-rich et améliorer la coercitivité.

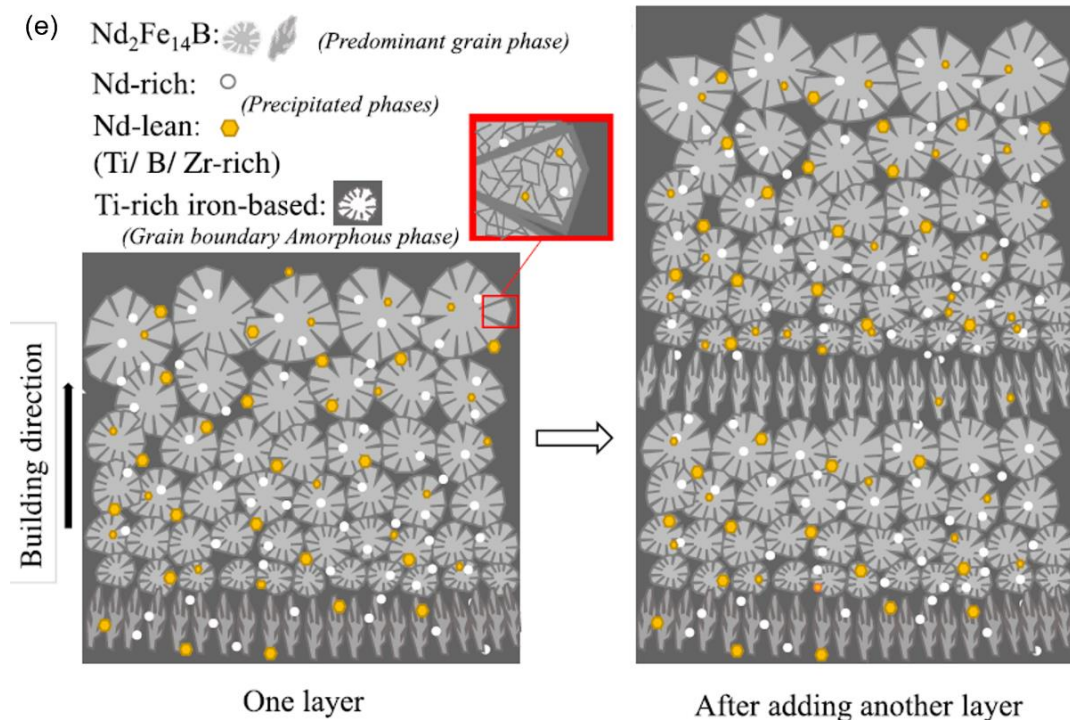
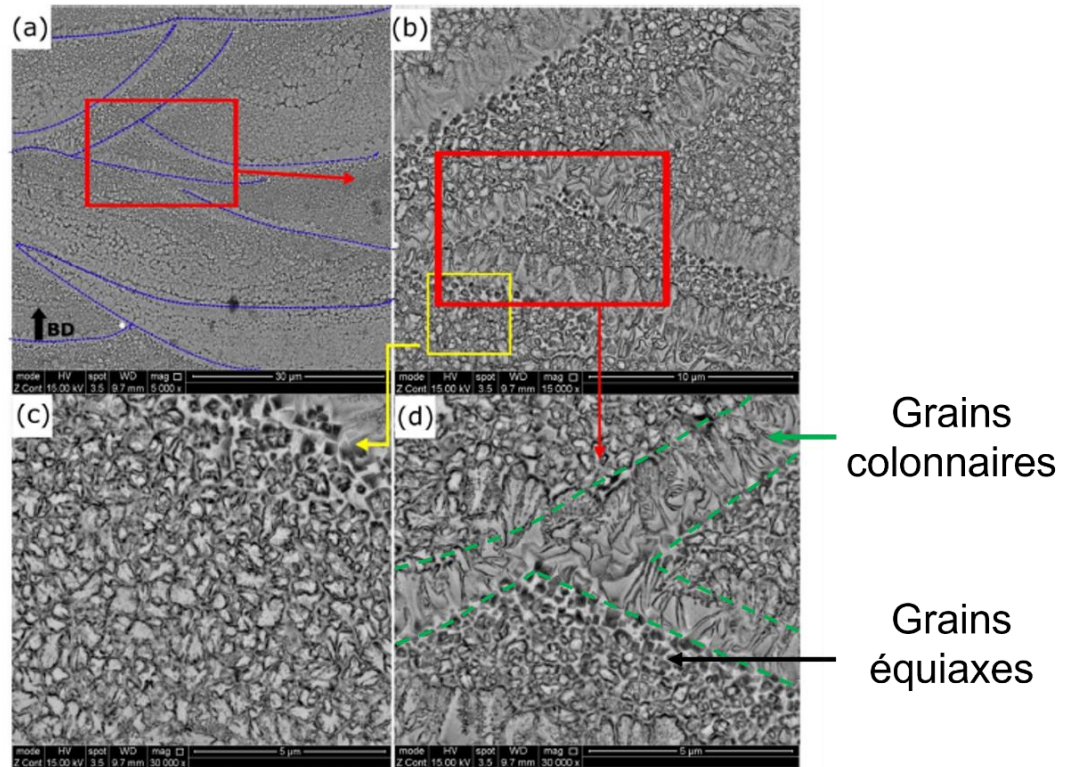


Figure 1.24 : (a,b,c,d) Micrographie de la microstructure d'un aimant FLLP fabriqué à partir de la poudre MQP-S avec observation de différentes morphologies et tailles de grains (Figure extraite et adaptée de [135]) ; (e) Représentation schématique de la microstructure obtenue dans un aimant FLLP fabriqué à partir de la poudre MQP-S (Schéma extrait de [136]).

1.4.3 Pistes d'évolution avec la poudre MQP-S

Plusieurs pistes ont été étudiées afin d'augmenter le taux de terres rares dans les aimants imprimés. Huber et al. [139] se sont concentrés sur le frittage laser sélectif (SLS) en utilisant la même poudre commerciale tout en adaptant la puissance du laser, suivi d'une infiltration par diffusion aux joints de grains d'un alliage à bas point de fusion riche en Tb et en Cu. Ils ont obtenu des aimants 100 % denses après diffusion avec une coercitivité élevée (jusqu'à 1207 kA.m⁻¹) mais au prix d'une rémanence relativement faible (0,390 T) par rapport à ce qui est attendu pour un échantillon isotrope (~0,6-0,7 T). Cela est dû à la faible densité relative du matériau avant diffusion (65 %) qui correspond approximativement à la proportion de phase magnétique et à l'orientation aléatoire des grains magnétiques dans leurs aimants finaux entièrement denses. De plus, l'utilisation de Tb dans le processus final de diffusion aux joints de grains a entraîné une diminution de la rémanence de 0,436 T à 0,390 T en raison de la substitution du Nd par le Tb dans la phase magnétique principale.

Volegov et al. [9] se sont concentrés sur la fusion sélective par laser en utilisant un mélange de poudre MQP-S à base de NdFeB et d'une poudre eutectique Nd-rich à bas point de fusion. Ils ont adapté les paramètres de balayage pour fondre sélectivement la poudre Nd-rich mais pas la poudre MQP-S afin de préserver sa structure nanocristalline initiale et de réaliser *in situ* pendant l'impression 3D l'infiltration aux joints de grains de l'alliage Nd-rich. Ils ont obtenu des aimants à haute coercitivité (jusqu'à 1250 kA.m⁻¹) mais au prix d'une faible rémanence, comme dans le cas de la fabrication SLS.

1.4.4 FLLP à partir de poudres expérimentales

Dans ce contexte, une autre approche consiste à développer des lignes expérimentales de production de poudre afin de pouvoir cibler des compositions sur mesure et se rapprocher de la composition chimique des poudres utilisées dans les aimants frittés standards [84], [85], [143], [144], [145]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.4. Parmi ces équipes, Goll et al. [85] se sont notamment intéressés à l'obtention d'une anisotropie de texture sur un alliage PrFeBCu en ciblant l'amélioration de la rémanence. En utilisant une stratégie de balayage laser non rotatif et des traitements thermiques à 1000 °C pendant 5 heures après impression FLLP, ces auteurs ont réussi à développer une texture dans des aimants avec un gain d'environ 26 % en rémanence par rapport à une référence isotrope, mais au détriment de la coercitivité probablement du fait de la croissance des grains induite par le recuit. Dans une seconde étude [145], Goll et al. ont élaboré une poudre de composition Nd_{16.5}Pr_{1.5}Zr_{2.6}Ti_{2.6}Co_{2.2}Fe_{65.9}B_{8.8} qui contient les mêmes éléments d'addition que la poudre MQP-S, mais en augmentant le taux de TR de plus de 9 %at. Ils ont obtenu des aimants avec une coercitivité élevée $H_{cJ} = 919 \text{ kA.m}^{-1}$. Leurs observations ont mis en évidence la présence de grains équiaxes et colonnaires (Figure 1.25a : zone I, équiaxe fin ; zone II, équiaxe grossier ; zone III, colonnaire) avec une répartition des grains similaires à celle observée dans le cas de la poudre MQP-S.

Mais dans le cas de Goll et al., les zones intergranulaires sont composées de phase Nd-rich, probablement responsables du gain en coercitivité.

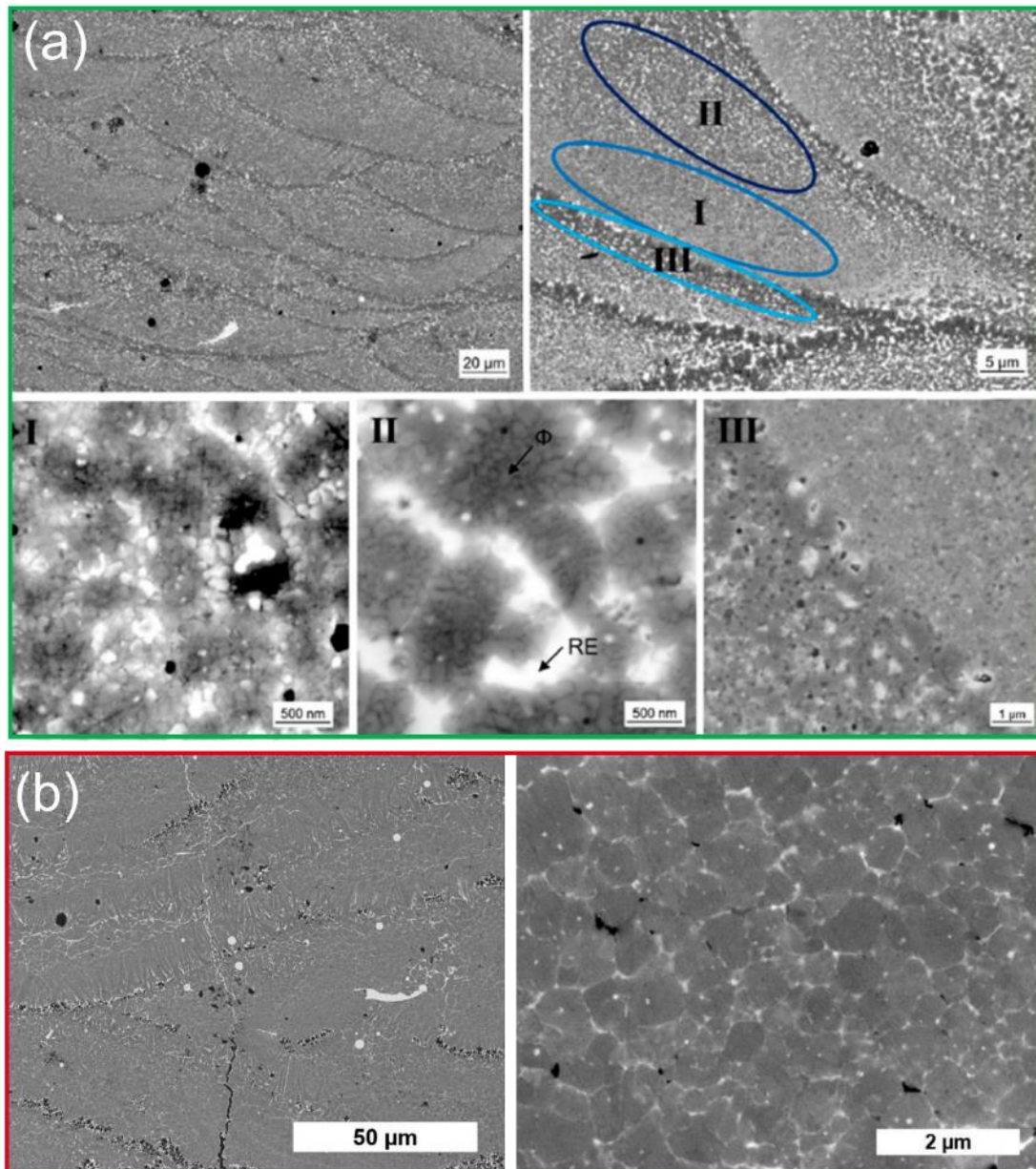


Figure 1.25 : Microstructure d'un aimant imprimé à partir d'une poudre Nd-rich : (a) étude de Tosoni et al. [144] sur une poudre Nd-rich avec addition de Cu ; (b) étude de Goll et al. [145] sur une poudre Nd-rich avec addition de Ti et de Zr.

Tosoni et al. [144], à l'inverse, ont plutôt ciblé l'obtention d'une microstructure composée de petits grains de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ avec une phase secondaire intergranulaire Nd-rich pour optimiser la coercitivité. Ils ont mené une étude complète et minutieuse englobant la fabrication de rubans métalliques de composition ciblée, l'étude de tir lasers sur des rubans de compositions chimiques variées, puis la fabrication de poudre, et enfin l'étude d'aimants imprimés. Ils ont défini une plage paramétrique optimale pour la fabrication d'aimants imprimés à partir d'une poudre Nd-rich, avec une EBV comprise entre 37 et 46 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$. C'est une densité d'énergie deux fois plus faible que celle définie par la littérature sur les essais MQP-S.

Tableau 1.4 : Etat de l'art sur le procédé FLLP appliqué à des poudres expérimentales riches en Nd pour la fabrication d'aimants permanents NdFeB.

Auteurs	Procédé	Remanence [T]	Coercitivité [kA.m ⁻¹]	(BH) _{max} [kJ.m ⁻³]	Densité relative	Commentaire	Ref.
Goll et al.	FLLP	0,57	412	48	N/A	Brut FLLP	[145]
		0,58	919	62,3		Recuit 600 °C 10 min + 500 °C 1 h	
		0,69	380	64,3	N/A	Brut FLLP	
		0,70	436	68,1		Recuit 600 °C 10 min + 500 °C 1 h	
		0,67	530	69,8	97 %	Aimant faiblement texturé	[85]
Tosoni et al.	FLLP	0,58	1210	48,2	89 %	Brut FLLP (4 %at. Dy)	[144]
		0,62	1790	65		Recuit 600 °C 15 min + 470 °C 1 h	
Caniou et al.	FLLP	0,55	551	38	99 %	Recuit 1000 °C 1 h	[143]

Un traitement thermique à basse température en deux étapes successives (à 600 et 470 °C) leur a permis d'obtenir par la suite la coercitivité la plus élevée rapportée pour des aimants imprimés en 3D avec $H_{cJ} = 1790 \text{ kA.m}^{-1}$, $B_r = 0,62 \text{ T}$ et $(BH)_{max} = 65 \text{ kJ.m}^{-3}$ en utilisant un alliage avec 4 %at. Dy. Leurs premières observations microstructurales ont montré, comme dans les cas précédents, la présence des structures équiaxes et colonnaires (Figure 1.25b), mais avec une répartition optimisée de la phase Nd-rich, en comparaison avec les travaux de Goll et al. Les aimants fabriqués dans la suite de ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité des travaux de Tosoni et al. [144] qui avaient été effectués dans le cadre d'un projet Européen sur la fabrication d'aimants à haute coercitivité ainsi que sur la mise en place d'un procédé de fabrication de poudre adaptée à partir d'une ligne pilote. Les travaux de ce manuscrit sont aussi inscrits dans la continuité du projet de thèse de R. Caniou sur la solidification de l'alliage NdFeB pour application en FLLP [84], [143].

1.5 L'oxydation des terres rares : un cas complexe

Pour terminer cet état de l'art, nous avons souhaité prendre un peu de temps pour nous intéresser à la problématique de l'oxydation des TR car l'étude des oxydes de Nd s'est avérée centrale dans les travaux que nous avons menés et que nous présenterons dans les prochains chapitres.

Un premier point à rappeler est qu'il est connu dans l'état de l'art que les poudres NdFeB s'oxydent rapidement à l'air à cause de l'affinité des TR avec l'oxygène et ont un comportement pyrophorique. Cela impose de les manipuler sous atmosphère inerte ou sous vide poussé lors de toutes les étapes du procédé faisant intervenir de la poudre. Cependant, une ligne de fabrication complètement dépourvue d'oxygène est en pratique impossible à mettre en place ; la formation d'oxydes de TR dans les aimants est inévitable. De ce fait, les aimants frittés possèdent généralement une teneur en oxygène comprise entre 0,1 et 0,5 % massique [40], [122].

Les TR cristallisent selon des sesquioxydes (TR_2O_3) de trois formes, respectivement hexagonale ($P6_3/mmc$), monoclinique ($C2/m$) et cubique ($Ia\bar{3}$) en fonction de la température et de la chimie de l'élément considéré [146]. Dans le cas du Nd et du Pr, la phase monoclinique n'est pas observée, la phase hexagonale est la phase stable de la température ambiante jusqu'à la température de frittage (d'abord sous la forme $P\bar{3}m1$ puis $P6_3/mmc$ à partir de 800 °C) [147], et la phase cubique est une phase métastable. Les oxydes sont stables sur une grande plage de température et possèdent des températures de fusion élevées (environ 2270 °C pour le composé Nd_2O_3 [148]). Lors du refroidissement brutal de certaines étapes du procédé de fabrication d'aimants, l'état d'équilibre thermodynamique des phases n'est pas respecté, permettant la formation de structures oxydées métastables.

Il n'existe à notre connaissance aucune étude publiée sur les oxydes de TR dans le cas d'aimants fabriqués par impression 3D. La discussion suivante porte sur des observations de la littérature effectuées sur des aimants frittés standards. Les oxydes de Nd peuvent se former à toutes les étapes de la fabrication d'aimants impliquant des poudres [149] et/ou une température élevée. Le Tableau 1.5 récapitule toutes les structures d'oxydes observées dans la littérature, ainsi que certaines phases théoriques. Les observations ont été réalisées soit en MET avec diffraction, soit en DRX en température. Le lecteur pourra se reporter à ce tableau tout au long du manuscrit. Nous discuterons ici de trois structures :

- La structure hexagonale stable Nd_2O_3 qui peut prendre deux formes possibles ($P\bar{3}m1$ ou $P6_3/mmc$) selon la température [150]. Ces deux formes ont des structures atomiques similaires, nous les considérerons dans la suite comme une seule et même phase.
- Les structures cubiques NdO_x (encadrées en rouge dans le Tableau 1.5). La présence de NdO_x dans les aimants pose question, car bien que censée être métastables, elle est fréquemment observée. Une autre source d'étonnement provient du fait que les mesures expérimentales de son paramètre de maille varient sur une large gamme, de 5,1 à 5,5 Å, en lien avec une concentration en oxygène également très variable. Selon les publications, il est parfois possible de trouver les notations NdO ou NdO_2 même si aucune analyse n'a permis de quantifier en détail le taux d'O de ces phases. La notation NdO_x semble la plus appropriée. Enfin, NdO_x semble parfois pouvoir adopter une structure ordonnée de type $Ia\bar{3}$ dans des conditions particulières (que nous

appellerons abusivement dans la suite Nd_2O_3 $la\bar{3}$). Un modèle basé sur la présence de lacunes en oxygène a été proposé par Mo et al. [151] pour tenter d'expliquer la présence de cette structure et sera discuté ci-après.

- La structure hexagonale Nd. Lorsque le Nd est très peu oxydé, il garde sa forme stable hexagonale compacte métallique avec insertion d'oxygène en solution solide dans les sites interstitiels.

Tableau 1.5 : Structures recensées dans la littérature sur les phases riches en Nd dans les aimants NdFeB. La structure cubique Nd n'a été recensée qu'une seule fois dans la littérature, sans réel approfondissement. Nous pensons raisonnablement qu'elle est aussi liée à la structure NdO_x .

ICSD	Groupe d'espace	Symbole de Pearson	Formule théorique	Paramètres de maille (Å)	Auteurs
100,211	$P\bar{3}m1$ ou $P6_3/mmc$	hP5	Nd_2O_3	$a = 3,83$; $c = 6,003$	[37], [48], [52], [134], [147], [151], [152], [153], [154]
191,535	$la\bar{3}$	cI80	Nd_2O_3	$a = 11,08$	[35], [37], [52], [147], [151], [152], [155], [156], [157]
	$Fm\bar{3}m$		NdO_2	$a = 5,54$	[39], [156]
	$Fm\bar{3}m$	cF8	NdO	$a = 4,994$	[52], [152], [153], [156]
	$Fm\bar{3}m$		NdO_x	$a = 5,2-5,5$	[35], [39], [48], [147], [151], [152], [154], [155], [158], [159]
76,591	$Fm\bar{3}m$	cF4	Nd	$a = 4,9$	[153]
76,592	$P6_3/mmc$	hP4	Nd	$a = 3,6582$; $c = 11,7966$	[39], [40], [147], [151], [152], [154], [155], [158], [159]

Rappelons que les résultats présentés dans le tableau précédent ont été obtenus soit par microscopie électronique (au MEB par EBSD [153] ou au MET par diffraction [157]) soit par DRX avec des mesures réalisées *in-situ* en température [147]. Cependant, les résultats obtenus en MET et en DRX ne concordent pas toujours [147], [151], [160], c'est pourquoi la nature des oxydes est encore un sujet de discussion. En particulier, l'impact des méthodes de préparation des lames minces sur l'observation MET a parfois été mis en cause pour justifier ces différences [147].

1.5.1 Localisation des oxydes de Nd

Les oxydes sont localisés dans trois zones, respectivement en position intragranulaire au sein de la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [35], au niveau de jonctions multiples [41] et sous la forme de grains microniques dispersés à travers les aimants [52]. Les jonctions multiples

correspondent aux zones enrichies en Nd en contact avec plus de 3 grains magnétiques. La structure NdO_x a été identifiée par Shinba et al. [35] dans les précipités intragranulaires, tandis que plusieurs structures ont été identifiées aux jonctions multiples ($\text{Ia}\bar{3}$, NdO_x ou même amorphe) [35], [41]. Les grains microniques ont été parfois identifiés comme Nd_2O_3 hexagonal parfois comme NdO_x avec un paramètre de maille proche de 5,1-5,2 Å. L'observation de grains microniques pourrait être cohérente avec une oxydation des poudres pendant la fabrication des aimants, laissant le temps à l'oxyde de structure hexagonale stable Nd_2O_3 de se former à température ambiante, tandis que les phases métastables aux jonctions multiples pourraient se former au refroidissement dans des conditions thermiques plus complexes en s'éloignant de la stabilité du diagramme des phases. Une microstructure détaillée d'un aimant NdFeB incluant les phases intergranulaires est présentée sur la Figure 1.26.

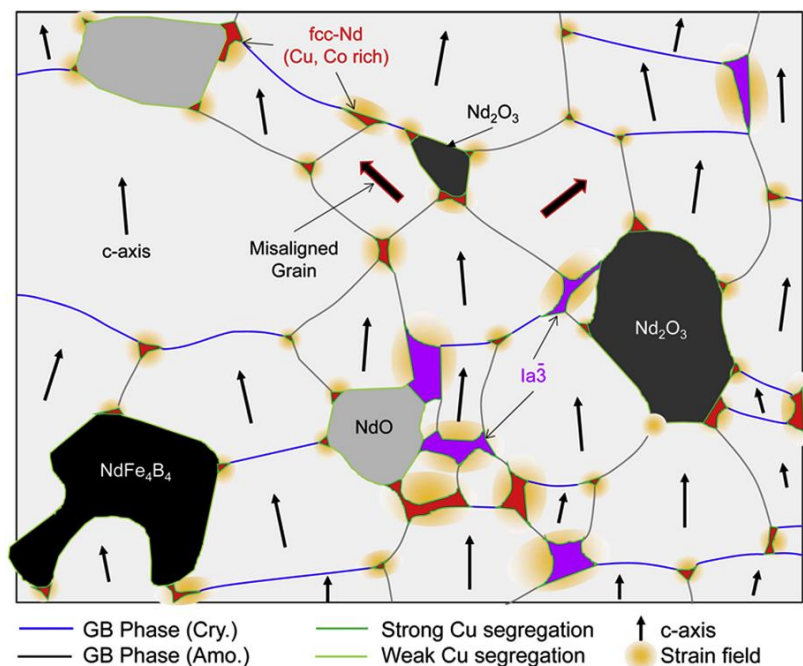


Figure 1.26 : Schéma de la microstructure d'un aimant NdFeB fritté et des phases intergranulaires multiples observées [52]. Nous retrouvons des oxydes sous forme de grains, généralement Nd_2O_3 hexagonal, parfois NdO , et des oxydes aux joints de grains sous forme de NdO_x ou de Nd_2O_3 $\text{Ia}\bar{3}$.

Concernant les oxydes intragranulaires qui nous intéresseront dans la suite de ce travail, il convient de signaler que des relations de texture et d'orientation entre les différents oxydes et la phase magnétique ont été étudiées [35], [153]. Des analyses EBSD ont montré qu'il n'existe pas *a priori* de relation privilégiée entre les grains magnétiques et les phases intergranulaires $\text{NdO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ [153] tandis que des observations par diffraction électronique ont montré qu'il n'existait pas non plus de relation entre les phases NdO_x des précipités intragranulaires avec la matrice $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [35].

1.5.2 Relation entre la quantité d'oxygène et la structure cristalline

Dans une publication fort intéressante en lien avec notre problématique, Mo et al. [151] ont mis en évidence une relation entre la structure cristalline de l'oxyde de Nd et la concentration en oxygène :

- Lorsque le taux d'oxygène est inférieur à 9 %at., l'oxyde possède une structure proche de celle de α -Nd métallique qui est, selon la littérature, hexagonale compact (hcp) ou double hexagonale compact (dhcp) [35], [39], [40], [48], [147], [155]. Comme évoqué précédemment, cette phase est documentée comme une solution solide d'O dans la maille de Nd. En faible quantité, l'oxygène distord peu la maille, et les valeurs mesurées par diffraction sont proches de celles reportées dans le Tableau 1.5.
- Pour un taux d'oxygène supérieur à 11 %at., qui correspond à la limite du taux d'oxygène en solution solide dans le Nd, apparaît la phase NdO_x. C'est une phase cubique de paramètre de maille $a = 0,52-0,55$ nm dont la structure est basée sur celle de CaF₂. C'est la phase qui couvre la plus large gamme de concentration en oxygène (11-43 %at.). Toutefois, ce taux d'oxygène est inférieur à la stœchiométrie de la structure NdO₂ cfc, ce qui suggère que la structure possède des sites atomiques vacants. Il est suggéré que la phase dhcp précédente se transforme en phase cfc par introduction d'oxygène pendant les traitements thermiques.
- Lorsque le taux d'oxygène est encore plus élevé (55-70 %at.), c'est la phase Nd₂O₃ hexagonale qui est présente, une phase stable en dessous de 2185 K. Cette phase est localisée majoritairement aux jonctions triples et se formerait probablement pendant les étapes de fabrication de poudre par oxydation des phases Nd-rich, puis resterait localisée dans les jonctions triples.
- Enfin, aux environs de 25 %at. d'oxygène, la phase Nd₂O₃ $la\bar{3}$ est présente. De même que pour les phases NdO_x, cette phase emprunte la structure cristalline $la\bar{3}$ mais ne possède pas le ratio suffisant d'oxygène, entraînant de nombreux sites atomiques vacants. La phase $la\bar{3}$ est une phase ordonnée métastable mais qui a pourtant été détectée plusieurs fois dans les aimants, principalement après traitement thermique à basse température.

Les travaux de Chen et al. [161] ont aussi permis de mieux comprendre la présence de la phase NdO_x dans les microstructures d'aimants frittés. À partir de calculs de stabilité de structure cristalline et d'énergie de formation, ils ont montré que les phases cubiques, et en particulier la structure de type NdO, étaient plus favorables à l'accommodation de lacunes en oxygène que la structure hexagonale type Nd₂O₃. Ainsi, la structure de type Nd₂O₃ ne serait stable et ne se formerait que pour un taux d'oxygène très proche de sa stœchiométrie et un faible taux de lacunes, tandis que la structure cubique se formerait dans des gammes de concentration en oxygène beaucoup plus larges (en particulier à concentration plus faible). Enfin, ils ont aussi

montré par le calcul que le paramètre de maille de la structure NdO_x variait de 5,2 Å pour $x = 0$ à 5,55 Å pour $x = 1$. Ces calculs pourraient expliquer pourquoi le paramètre de maille de NdO_x n'est pas fixe dans les observations expérimentales. Il pourrait être directement relié au taux d'oxydation de la structure.

1.5.3 Comportement des oxydes en température

Kim et al. [37] ainsi que Mazilkin et al. [155] ont montré que la température des traitements thermiques exerce aussi une influence sur les types d'oxyde présents dans la microstructure finale. Pour des traitements thermiques autour de 500 °C le Nd_2O_3 passe d'une structure hexagonale à une structure cubique $\text{Ia}\bar{3}$. Ainsi, sous certaines conditions, cette phase semble pouvoir être stabilisée. Kim et al. [37] ont aussi montré que le diagramme Nd-O était très sensible à de faibles changements de composition chimique, et que pour des traitements thermiques à 850 °C, il était possible de former soit Nd_2O_3 soit NdO_x . Des observations similaires ont été réalisées par Tsuji et al. [147] à partir d'analyses DRX en température entre 30 et 1027 °C, montrant plusieurs changements de composition des oxydes de Nd, avec la disparition des phases hexagonales au profit de phases cubiques entre 400 et 600 °C.

1.6 Bilan récapitulatif

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les trois domaines qui seront abordés dans la suite de ce manuscrit : les aimants NdFeB, le procédé FLLP et la solidification. Avant de passer à la description du matériel et des méthodes mis en œuvre au cours de ce travail de thèse, tentons de résumer quelques enseignements de ce chapitre bibliographique qui nous permettent une mise en perspective de notre approche.

Les aimants NdFeB sont constitués de grains d'une phase majoritaire magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de taille micronique, alignés dans une même direction et entourés par un fin liseré de phase dite riche en Nd, qui assure le découplage magnétique des grains. Idéalement, pour maximiser la coercitivité des aimants, ces grains magnétiques devraient être assez petits pour ne comporter qu'un seul domaine magnétique (<200 nm), mais les procédés classiques de métallurgie des poudres utilisés dans l'industrie ne permettent pas de produire ni de mettre en œuvre des poudres assez fines réaliser cette microstructure cible.

Le procédé FLLP apparaît comme une alternative prometteuse au procédé standard de frittage grâce à la formation de grains submicroniques. Toutefois, ce procédé a un inconvénient significatif : l'absence de contrôle de l'orientation des grains magnétiques. Une analyse fine de la microstructure ainsi qu'une compréhension de la relation entre les conditions de solidification et la microstructure apparaissent primordiales avant d'envisager de potentielles optimisations. Afin de compléter les travaux de la littérature, nous avons choisi de creuser l'origine de la microstructure d'un aimant imprimé, en particulier en étudiant les mécanismes

de solidification pouvant mener à la formation d'une microstructure bimodale, composée de grains équiaxes et colonnaires.

2. Matériel et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, le matériel ainsi que les méthodes expérimentales utilisés pour la production des résultats présentés dans les parties suivantes seront abordés. Ces méthodes expérimentales regroupent la fabrication des alliages sous forme de poudre, de rubans, de billes ou de plaques. Seront aussi détaillées les différentes étapes du procédé de fabrication d'un aimant imprimé, la préparation des échantillons pour les analyses ainsi que les méthodes de caractérisations. Ce chapitre est divisé selon 3 axes : les méthodes de fabrication d'échantillons, les méthodes de caractérisation et les méthodes numériques.

2.1 Méthodes de fabrication d'échantillons

2.1.1 Fabrication de poudre pour le procédé FLLP

Comme dans le cas du procédé standard de fabrication d'aimants par métallurgie des poudres et frittage, la FLLP nécessite l'utilisation d'une poudre fine, mais dont la granulométrie est centrée sur $40\ \mu\text{m}$ et non plus $3-5\ \mu\text{m}$ comme pour le frittage. Toutefois, il n'existe aucune poudre commerciale NdFeB adaptée au procédé FLLP. La seule poudre industrielle disponible sur le marché à la granulométrie souhaitée, du fabricant Magnequench, ne contient pas suffisamment de terres rares pour pouvoir former la microstructure recherchée et présentée dans le chapitre 1.1.4.1. Une méthode expérimentale de fabrication de poudre a donc été développée et brevetée au CEA en amont de ce projet de thèse. Bien que reprenant les mêmes procédés techniques et la même ligne pilote que pour la poudre standard (trempe sur roue, décrépitaiton par hydrogène et broyage sous jet de gaz), certains paramètres et certaines étapes ont été modifiés dans le but d'obtenir une poudre homogène non plus de $3-5\ \mu\text{m}$ mais de $40\ \mu\text{m}$. Les 4 étapes de la fabrication de poudre sont présentées dans la Figure 2.1

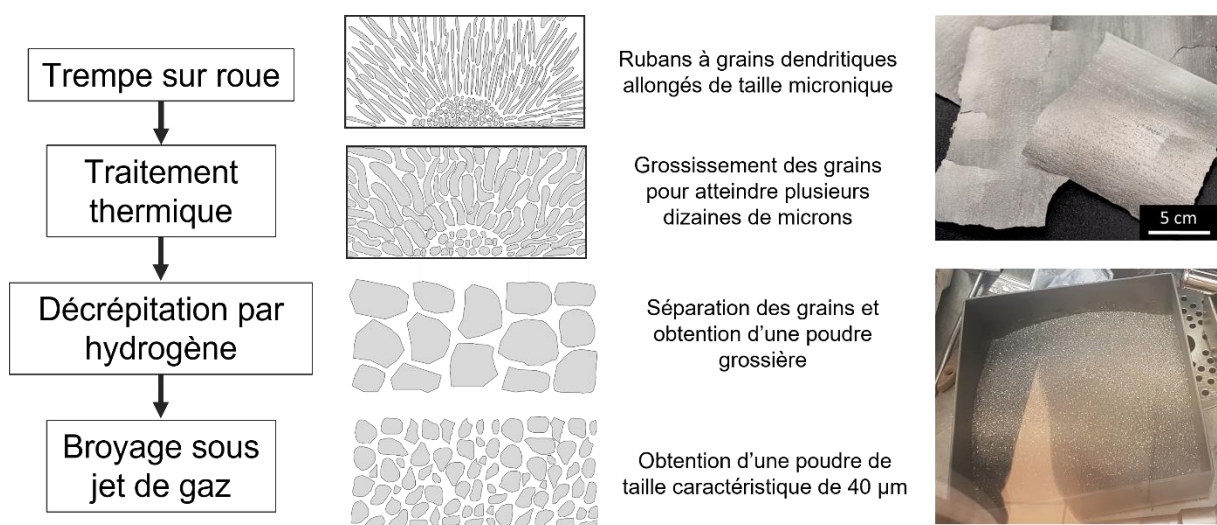


Figure 2.1 : Déroulé de la fabrication de poudre dédiée à la FLLP en 4 étapes.

2.1.1.1 Trempe sur roue (ou Strip Casting)

Cette étape reste identique pour la poudre destinée au frittage (présenté dans le chapitre 1.1.5.1) et pour la poudre destinée à la FLLP. Le CEA possède un équipement de taille préindustrielle (ULVAC) permettant de réaliser des coulées de 15-20 kg. Ce système est composé de trois éléments principaux regroupés dans une chambre étanche (Figure 2.2a) :

- Un creuset à induction en ciment réfractaire entouré de spires d'induction en cuivre d'une puissance maximale de 100 kW, refroidies par une circulation d'eau.
- Des bacs répartiteurs tapissés de plaques en alumine poreuse. Ils permettent de diriger et de canaliser l'alliage liquide du creuset jusqu'à la roue en cuivre en limitant les pertes de chaleur.
- Une roue de trempe en cuivre d'un diamètre de 600 mm. L'intérieur de la roue est aussi parcouru par des conduites d'eau à température ambiante afin de la refroidir. La vitesse de rotation de la roue est comprise entre 20 et 120 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse linéique en surface de 0,6 à 4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

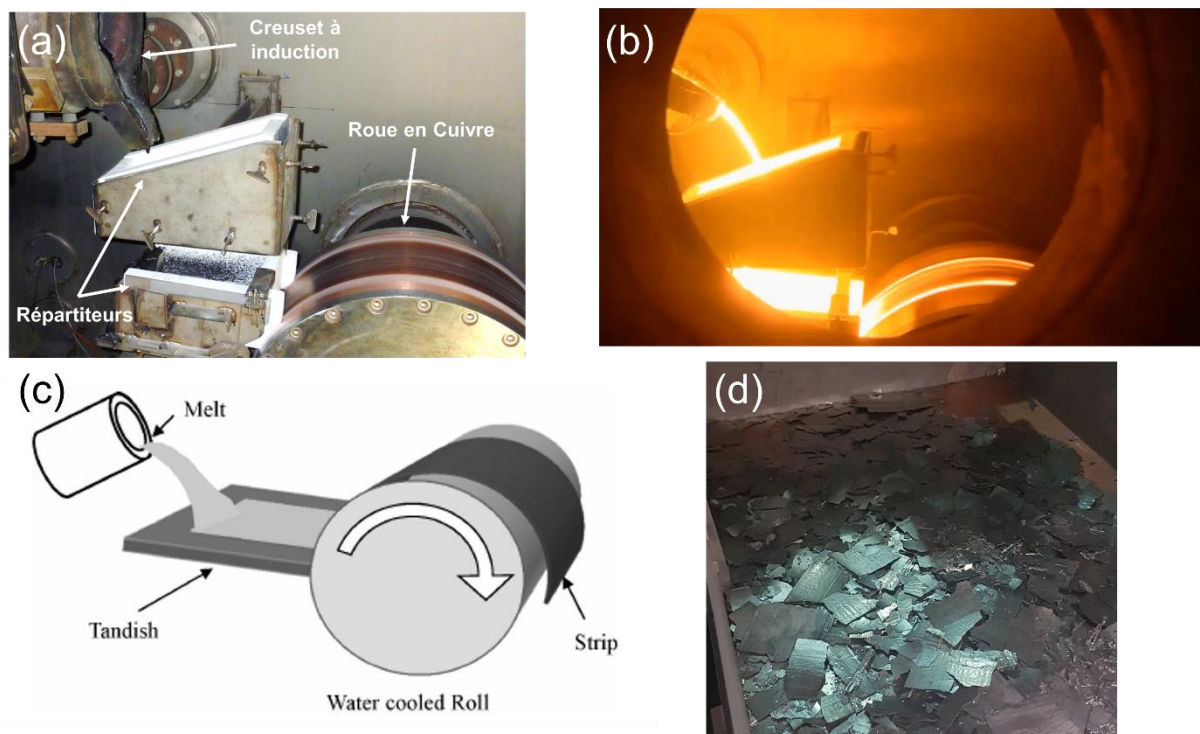


Figure 2.2 : (a) Présentation de l'équipement de trempe sur roue [84] ; (b) équipement en cours d'utilisation ; (c) schéma de principe de la trempe sur roue ; (d) image des rubans fabriqués dans le bac de récupération.

Le creuset est chargé avec les matières premières pour viser la composition chimique souhaitée. La chambre est d'abord purgée sous vide, puis maintenue à une pression de 28 kPa d'argon pour l'étape de fusion. L'alliage dans le creuset est porté à 1450 °C (température évaluée avec un pyromètre puis contrôlée par un thermocouple plongeant), puis déversé dans

les répartiteurs à un débit contrôlé, avant d'arriver sur la roue sous forme d'un flux stabilisé (Figure 2.2b et Figure 2.2c). Le liquide est trempé tout en étant entraîné par la roue en mouvement. Le résultat final se présente sous la forme de rubans métalliques fins, de $300 \pm 100 \mu\text{m}$ d'épaisseur et qui se fragmentent en copeaux pouvant atteindre plusieurs cm de côté, collectés dans un bac mobile en aval, également refroidi à l'eau (Figure 2.2d).

2.1.1.2 Traitement thermique de grossissement de grains

En trempé sur roue, les vitesses de refroidissement élevées, de l'ordre de 10^4 K.s^{-1} dans notre configuration expérimentale [23], empêchent la formation de la phase parasite $\alpha\text{-Fe}$. De plus, la microstructure obtenue est déterminante afin de pouvoir hydrurer et broyer les poudres à la granulométrie désirée par la suite. Plus précisément, l'espacement entre les grains colonnaires formés (aussi appelé espacement interstructural dans la suite du manuscrit) doit correspondre, plus ou moins, à la granulométrie finale visée. Ici l'espacement interstructural sur la Figure 2.3a est d'environ $3 \mu\text{m}$. Pour le procédé FLLP, une poudre de $40 \mu\text{m}$ sans $\alpha\text{-Fe}$ est nécessaire et une telle taille de structure n'est pas atteignable avec la trempé sur roue. Il a donc été décidé d'effectuer un traitement thermique de recuit à $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures sur les rubans pour faire grossir les grains. La Figure 2.3b présente le résultat avec des grains d'une granulométrie proche de la cible. Ce traitement thermique constitue le premier point de divergence avec le procédé standard.

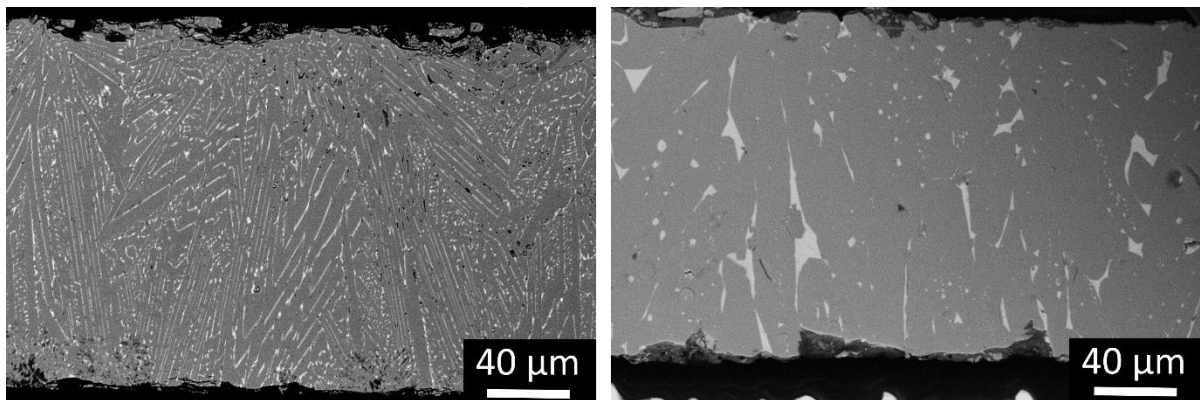


Figure 2.3 : Microstructure d'un ruban de trempé sur roue : (a) avant traitement thermique de recuit et (b) après traitement thermique de recuit.

2.1.1.3 Hydruration

Les rubans sont placés dans des bacs en acier inoxydable réfractaire et introduits dans un four pour un traitement sous hydrogène. Le recuit présenté dans le point précédent et l'hydruration se déroulent à la suite dans un four industriel ELNIK MIM3000 (Figure 2.4a). L'enceinte est purgée jusqu'au vide primaire ($\sim 10^{-4}$ bar) afin de limiter l'oxydation, puis chauffée jusqu'à $1040 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h (pallier de recuit pour le grossissement des grains). Les rubans sont ensuite refroidis jusqu'à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 0,8 bar d'argon, pour être chauffés à nouveau à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure. De l'hydrogène (0,8 bar) est introduit à $250 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Les rubans subissent une hydruration selon les réactions présentées dans le

chapitre 1.1.5.2. La phase riche en néodyme gonfle en absorbant plus d'hydrogène que la phase magnétique, fracturant les rubans grossièrement le long des joints de grains, d'où l'importance d'un espacement interstructural proche de la granulométrie visée. L'enceinte est à nouveau tirée au vide, toujours à 250 °C pendant une heure, puis à 550 °C pendant 3 h afin de retirer l'hydrogène (désorption). La désorption n'est volontairement pas complète dans l'hypothèse où la présence d'hydrogène lié au néodyme pourrait ralentir l'oxydation pendant les étapes de transport de poudre. L'enceinte est enfin refroidie jusqu'à température ambiante sous 0,8 bar d'argon.

Les rubans obtenus après hydruration sont très friables. Après un tamisage grossier, ils se décomposent en une poudre dont la granulométrie (quelques mm) est encore très éloignée de l'objectif de 40 µm (Figure 2.4b). Le cycle complet réalisé dans le four MIM300 est présenté sur la Figure 2.4c.

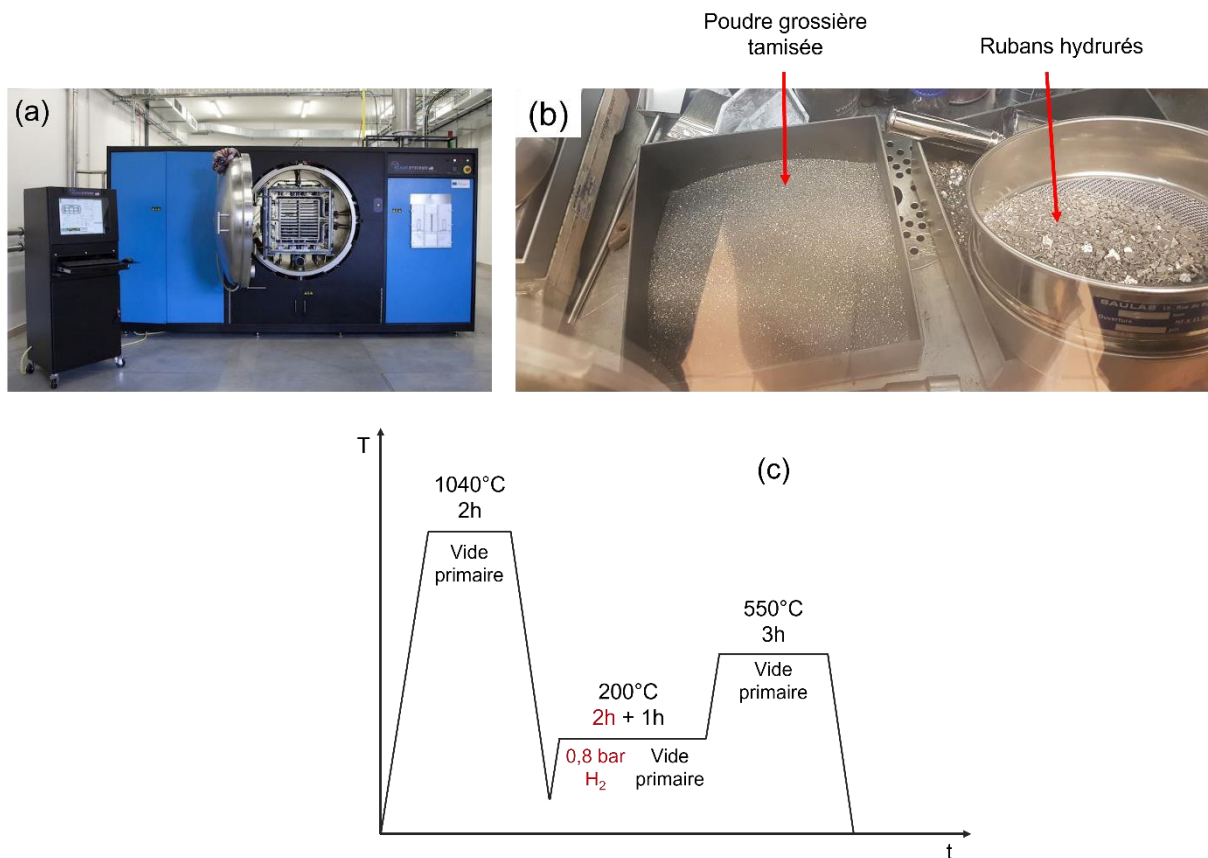


Figure 2.4 : (a) Four d'hydruration MIM3000 ; (b) Poudre hydrurée avant et après tamisage grossier ; (c) Cycle réalisé dans le four MIM3000. Les rampes de chauffe et de refroidissement sont réalisées à une vitesse cible de 5°C.min⁻¹, toutefois cette rampe n'est pas respectée au refroidissement à basse température.

2.1.1.4 Broyage

La poudre grossière est transportée dans une hotte protectrice remplie d'Ar depuis le four MIM3000 jusqu'à la BAG. À partir de cette étape, il convient de ne plus exposer les poudres à l'air en raison de leur réactivité. Toute la suite du procédé de fabrication, jusqu'à l'impression des aimants se déroule soit sous vide, soit sous atmosphère inerte (azote, argon). La poudre

grossière est tamisée manuellement à 2 mm en BAG puis broyée par jet de gaz dans un appareil AFG100 de marque Hosokawa. La poudre grossière est préalablement mélangée pendant une heure avec 250 ppm de lubrifiant organique dans un bouteillon étanche rempli d'azote à l'aide d'un turbula T10B puis transportée jusqu'au broyeur. Le broyeur sous gaz, ou *jet mill*, présenté sur la Figure 2.5, est composé en entrée d'une trémie vibrante, permettant de contrôler le débit d'entrée des poudres dans le broyeur. La poudre arrive ensuite dans une chambre où un vortex d'azote est créé à l'aide de 3 buses afin que les particules s'entrechoquent et se brisent. Lorsque leur masse devient suffisamment faible, les particules sortent de la chambre au travers d'un sélecteur inertiel : il s'agit d'une pièce rotative munie d'aubes qui repousse dans la chambre les grosses particules et laisse passer les plus fines, poussées par le flux de gaz. Le réglage de la vitesse de rotation du sélecteur permet de modifier la taille de coupure au-dessous de laquelle les particules parviennent à traverser le sélecteur. Elles passent par un granulomètre laser avant d'être séparées du flux de gaz par un cyclone pour rejoindre le bouteillon de stockage final.

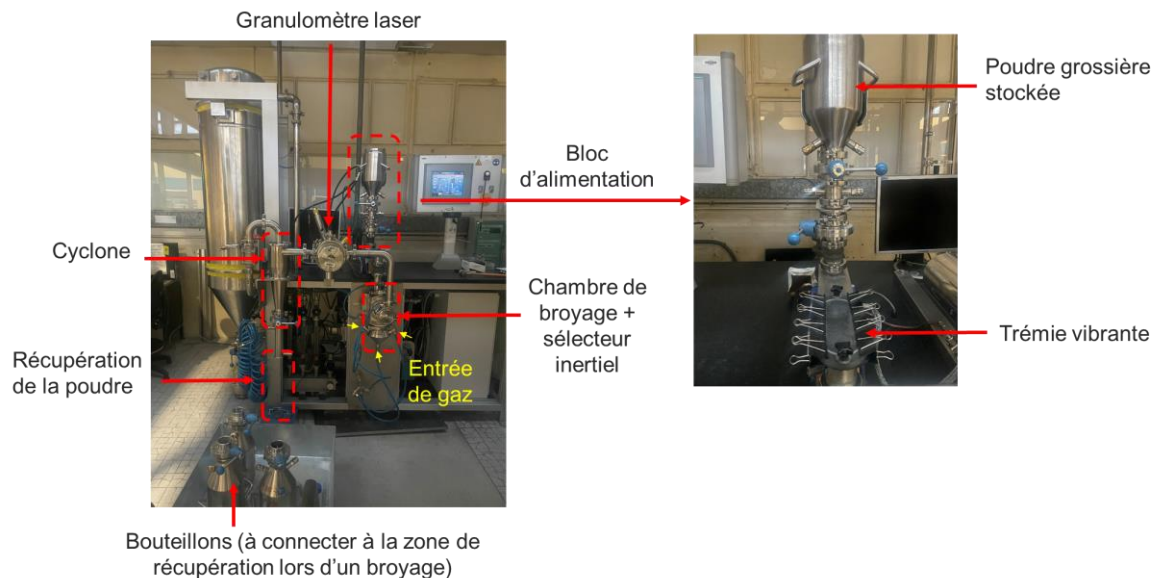


Figure 2.5 : Présentation des composants du broyeur sous gaz.

2.1.1.5 Caractéristiques des poudres obtenues après broyage

La poudre obtenue après broyage présente la granulométrie visée (Figure 2.6), centrée sur 40 μm et suffisamment étroite ($d_{90} / d_{10} = 4,5$). Des particules fines sont toutefois présentes, comme le montrent la queue de distribution vers les petites dimensions et le d_{10} relativement faible.

Les poudres ont été observées au MEB et sont présentées sur la Figure 2.7a. Une brève analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) complémentaire a été réalisée (Figure 2.7b). L'observation confirme la présence d'une hétérogénéité dans les dimensions des grains avec la présence de nombreuses particules fines. Ces particules, si elles sont présentes en trop grand nombre, peuvent limiter la coulabilité de la poudre et avoir un effet néfaste sur la formation des couches de poudres lors de l'impression en FLLP. Les grains

présentent des formes aléatoires et abruptes, ce qui ne favorise pas non plus la coulabilité. Une poudre sphérique est généralement conseillée, mais ce n'est pas le cas ici. Une étape de sphéroïdisation à l'aide d'une torche plasma a été explorée dans un projet européen (3DREMAG) avant le démarrage de la thèse, mais le bénéfice de la sphéroïdisation ne s'est pas avéré suffisant par rapport à l'excès de contamination causé par cette étape intermédiaire. Même si la poudre ainsi produite est très éloignée des standards de la FLLP, son comportement s'est avéré correct pour l'impression de pièces dans la machine de fabrication utilisée, où la poudre est dispensée par un plateau mobile et un rouleau si bien qu'aucune optimisation supplémentaire n'a été nécessaire.

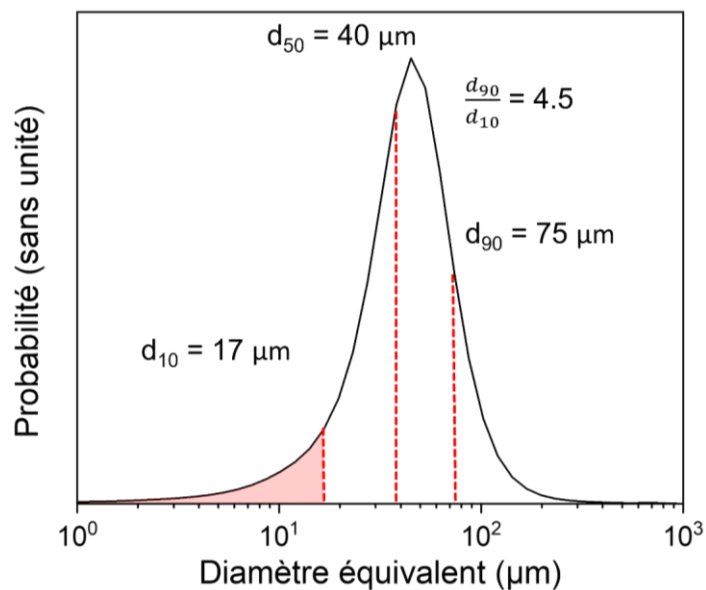


Figure 2.6 : Exemple de la répartition granulométrique de la poudre issue du lot « SC50 ». La zone en rouge témoigne de la présence de particules fines. Les particules les plus grosses peuvent correspondre à des amas de particules passés devant le détecteur.

L'EDX et l'imagerie MEB BSE ont permis de révéler que les grains de poudre sont bien majoritairement constitués de la phase Nd₂Fe₁₄B. En surface de ces grains ont été observées de nombreuses particules beaucoup plus petites (entre 10 et 100 nm) pouvant être identifiées comme de la phase riche en néodyme, oxydée pendant l'étape de préparation de la poudre pour l'observation MEB.

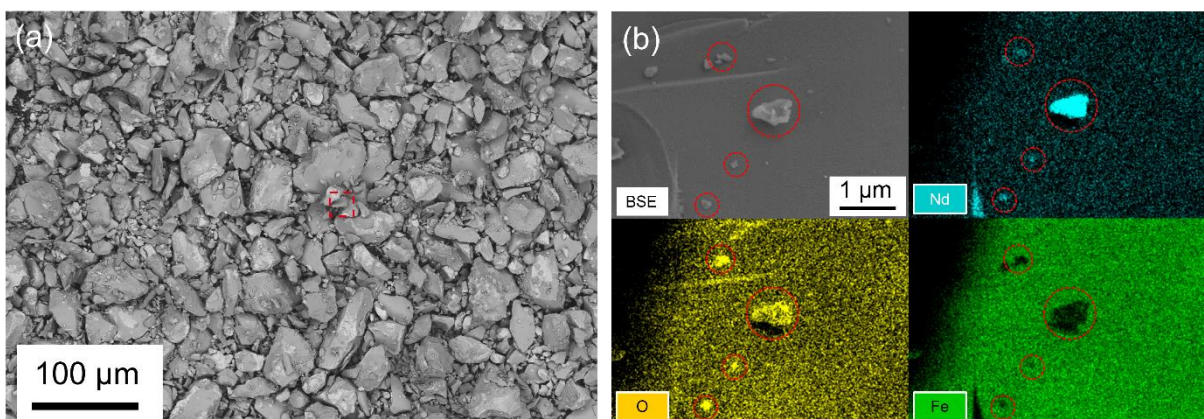


Figure 2.7 : Observation des poudres au MEB en mode BSE et analyse par EDX de la surface d'un grain.

Dans le cadre du projet européen Multimag, un alliage issu d'une coulée en lingotière (*book molding* ou BM) réalisée par le partenaire Less Common Metals (LCM) a aussi été hydruré et broyé selon le même cycle que pour les rubans. La poudre obtenue après broyage présente les mêmes caractéristiques que les poudres issues de la trempe sur roue et montre qu'il est possible de travailler avec un équipement plus conventionnel de fonderie en lingotière pour la préparation des alliages. Toutefois, ce cas se limite à l'obtention de poudre de 40 μm pour la FLLP, la trempe sur roue reste essentielle dans le cas de la poudre de 3-5 μm du procédé standard de frittage.

Tableau 2.1 : Composition chimique des poudres utilisées, présentées en pourcentage massique. Pour les alliages SC, la composition théorique est présentée. Pour l'alliage BM, les résultats d'analyse ICP-OES fournis par le partenaire sont présentés. TR désigne l'ensemble des terres rares. En pratique, l'alliage utilisé comme matière première est le didymium, composé de 75 %mass. de Nd et 25 % mass. de Pr.

%mass.	TR	Fe	Co	B	Al	Cu	Ga
SC 50	32,0	Bal.	1	1	0,15	0,1	0,2
SC 58	32,5	Bal.	1	1	0,15	0,1	0,2
SC 59	32,5	Bal.	1	1	0,15	1	0,2
BM 1	32,52	Bal.	1,01	0,99	0,11	0,09	0,2

Quatre lots de poudre ont été réalisés. Trois d'entre eux sont issus de rubans de trempe sur roue et le dernier est issu d'une lingotière ; les compositions chimiques des lots sont présentées dans le Tableau 2.1. Les lots issus de la trempe sur roue sont précédés de l'acronyme « SC ». Pour ces échantillons, nous présentons uniquement la composition théorique. Une analyse présentée dans le Tableau 2.2 montre que les phénomènes liés au SC sont bien maîtrisés au CEA, et que la composition théorique et celle réellement mesurée sur les rubans par ICP-OES sont quasiment identiques. Le lot issu de l'alliage préparé en lingotière est précédé de l'acronyme « BM ». Pour cet alliage, la composition chimique du lingot a été analysée par le partenaire par ICP-OES et nous a été directement fournie. Pour tous les lots, SC et BM, les contaminations par éléments légers ont été analysés en IGA au laboratoire. L'ICP-OES et l'IGA sont deux techniques d'analyse chimique qui seront détaillées par la suite. Enfin, il est important de noter que les analyses O présentées dans ce tableau ont été réalisées juste après la fabrication des poudres. Les zones de stockage de poudre (BAG) n'étant jamais parfaitement dépourvues d'oxygène, ce taux est amené à augmenter avec le temps. Toutefois, ce taux ne dépasse pas quelques centaines de ppm sur des temps de plusieurs mois.

Tableau 2.2 : Analyse de la variation de la composition chimique pendant le procédé de fabrication.

%at.	TR	Fe	Co	B	Al	Cu	Ga
Cible	32,0	Bal.	1,00	1,00	0,15	0,10	0,20
Ruban	32,8	Bal.	0,99	1,00	0,15	0,11	0,25
Aimant	32,6	Bal.	1,00	1,04	0,15	0,11	0,24

Tableau 2.3 : Teneur en O, N et H des poudres utilisées. Ces mesures ont été réalisées par IGA et sont présentées en ppm massique. Les détecteurs d'Hydrogène ayant été saturés pendant les mesures, la valeur affichée est considérée comme une borne inférieure.

ppm mass.	O	N	H
SC 50	666 ± 32	315 ± 55	> 1731
SC 58	590 ± 150	321 ± 60	> 1925
SC 59	544 ± 161	367 ± 90	> 1723
BM 1	406 ± 101	437 ± 113	> 1641

2.1.2 Fabrication d'aimants par Fusion Laser sur Lit de Poudre

Le principe du procédé FLLP a été présenté dans le chapitre 1.2. Dans cette partie, nous présenterons les spécificités liées à l'équipement utilisé pour la fabrication des pièces de notre étude.

2.1.2.1 Mise en œuvre et déroulement d'une impression

La fabrication des échantillons a été réalisée à l'aide d'un équipement d'impression ProX200 de 3D Systems (Figure 2.8a). Les caractéristiques techniques sont présentées dans le Tableau 2.4. Dans cet équipement, la totalité de la poudre nécessaire à la fabrication est placée dans un bac d'alimentation. Une petite partie de la poudre est transférée du bac d'alimentation vers le plateau de fabrication à l'aide d'un jeu de pistons et d'un rouleau contre rotatif pour former une couche homogène (Figure 2.8b). Afin de réaliser une couche de 30 µm d'épaisseur (qui restera l'épaisseur standard utilisée dans toutes les fabrications), il est nécessaire d'apporter un volume trois fois plus grand de poudre, donc une élévation du piston d'alimentation de 90 µm. L'excédent de poudre généré est collecté dans des bacs de récupération. L'utilisation d'un bac d'alimentation et d'un système d'étalement par rouleau permet d'utiliser une poudre à faible coulabilité comme celle produite par la ligne pilote.

Tableau 2.4 : Caractéristiques techniques de l'équipement d'impression FLLP ProX200.

Caractéristique technique	Valeur
Longueur d'onde laser	1064 nm
Puissance laser	0 à 300 W
Vitesse laser	0 à 2500 mm.s ⁻¹
Diamètre du spot	70 μm

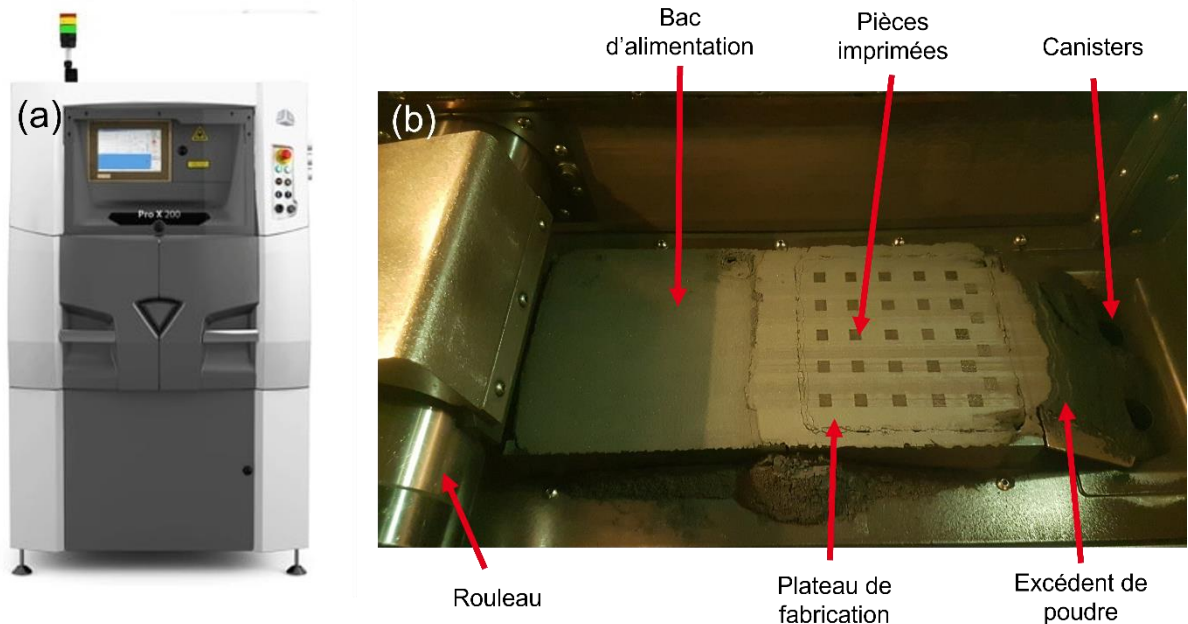


Figure 2.8 : (a) Equipement d'impression ProX200 ; (b) organisation de la chambre d'impression.

Des échantillons de $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ sont imprimés sur un plateau de $125 \times 125 \text{ mm}^2$. Un exemple de fabrication est présenté sur la Figure 2.9. Les échantillons peuvent être classés en trois catégories en sortie d'impression : les échantillons dont la fabrication n'a pas fonctionné dès les premières couches (exemples entourés en rouge), les échantillons partiellement construits (exemple entouré en jaune) et les échantillons construits sans défauts apparents (exemples entourés en vert). Quelques problèmes de fabrications isolés ont parfois été rencontrés, comme dans l'exemple entouré en bleu avec un échantillon cisailé en deux parties.

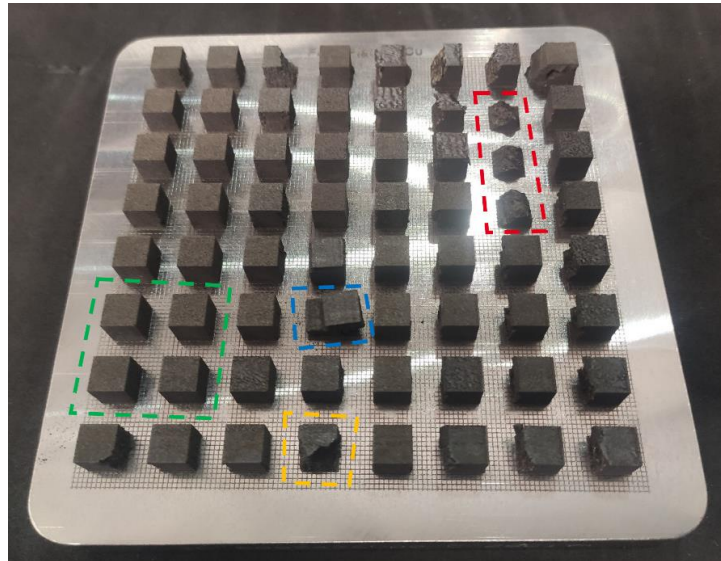


Figure 2.9 : Exemple de plateau d'échantillons imprimés à partir de la ProX200 regroupant les principaux résultats d'impression : échantillons valides, échantillons partiellement détruits, échantillons complètement détruits et comportements particuliers.

Dans la suite de ce manuscrit, tous les échantillons présentés ont été fabriqués avec la même stratégie laser de rotation de 90° entre les couches successives, présentée dans la Figure 2.10. D'autres tests ont toutefois été réalisés avec des stratégies laser alternatives et sont présentés dans l'Annexe 1 qui recense tous les plateaux fabriqués pendant la thèse.

Afin de comparer les échantillons, la formule de l'EBV sera très largement utilisée dans ce manuscrit. Une étude complémentaire présentée dans l'Annexe 2 montre que dans la gamme de paramètres typique de notre équipement, pour une EBV identique, les échantillons présentent des propriétés similaires indépendamment des valeurs de P et V_{scan} choisies. Nous n'avons toutefois pas étendu cette étude aux autres paramètres (h et e).

L'épaisseur de couche e et l'espace vecteur h seront fixes pendant toute la suite de l'étude, respectivement $e = 30 \mu\text{m}$ et $h = 70 \mu\text{m}$. En tout, 16 plateaux ont été réalisés au cours de la thèse contenant chacun 30 à 81 échantillons alliant stratégies, paramètres et compositions chimiques parfois originales, dans l'objectif d'évaluer l'effet de la stratégie de fabrication sur les propriétés magnétiques.

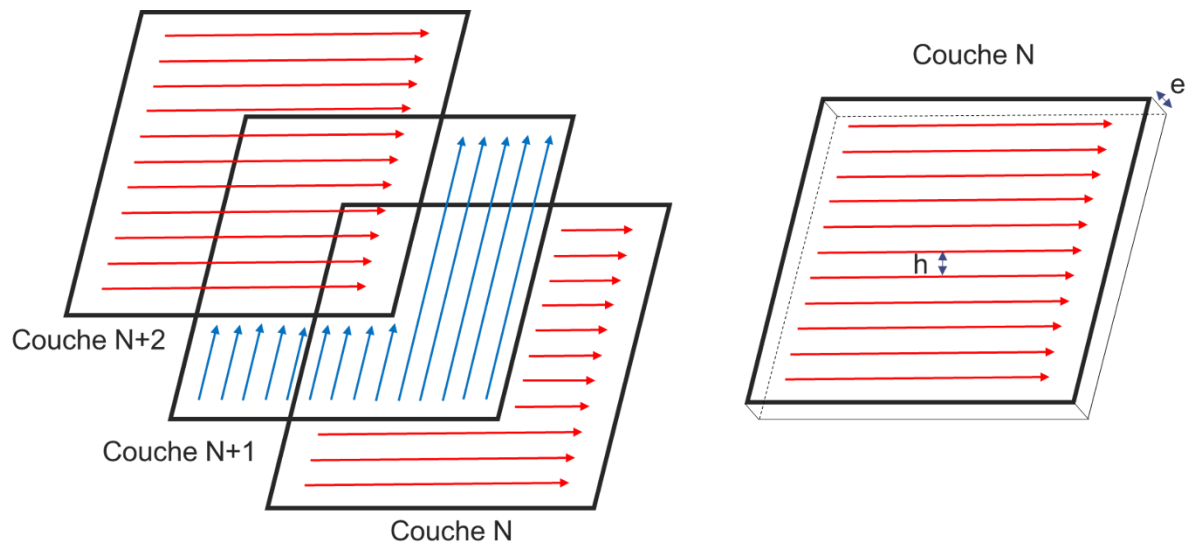


Figure 2.10 : Configuration et stratégie laser utilisées pour la fabrication des échantillons présentés dans ce manuscrit.

2.1.2.2 Utilisation de traitements thermiques pour optimiser les propriétés

Comme évoqué dans le chapitre 1.1.5.6, les traitements thermiques sont documentés dans la littérature comme permettant d'augmenter la coercitivité des aimants NdFeB, en influant principalement sur la réorganisation des phases intergranulaires. Dans les aimants frittés, ces traitements thermiques post-fabrication sont généralement réalisés en deux étapes avec un premier palier à une température de 800-900 °C et un second à plus basse température (autour de 500 °C). Il n'est pas envisageable dans le cas présent de chauffer les échantillons imprimés à plus de 800 °C pendant plusieurs heures sans s'exposer à un grossissement des grains submicroniques [162], alors que ces grains constituent l'atout des aimants obtenus par FLLP. Des résultats antérieurs, à partir de la thèse de R. Caniou [84] et du Projet européen 3DREMAG [144], ont montré qu'un traitement thermique en deux étapes, respectivement 600 °C pendant 10 minutes et 470 °C pendant 1 heure, suivis de refroidissements rapides, permettait d'augmenter considérablement la coercitivité tout en faisant disparaître la phase α -Fe mais sans faire grossir les grains. Ce même traitement thermique est mis en œuvre dans cette étude (Figure 2.11). Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four Lilliput du fabricant ECM Technologies. Toutes les étapes hors trempes sont réalisées sous vide secondaire. Les trempes sont réalisées sous pression d'Ar (1,5 bar).

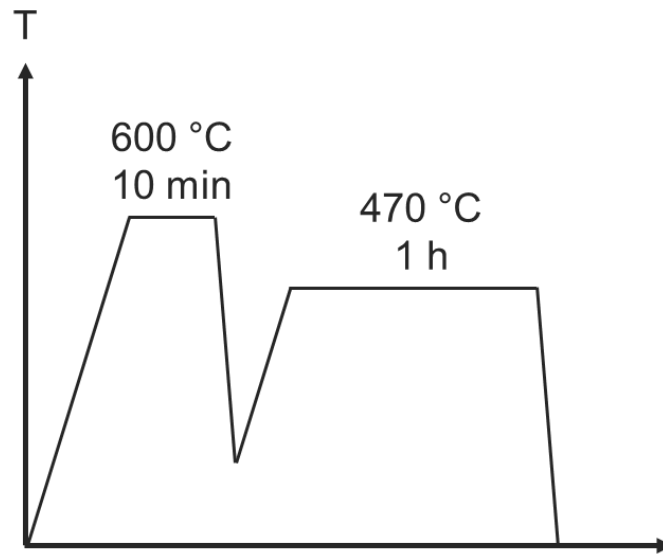


Figure 2.11 : Cycle thermique utilisé pour les traitements thermiques de recuit. Les rampes de chauffe sont fixées à $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, tandis que les rampes de refroidissement sont programmées à $50\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le refroidissement est assuré par une turbine d'Ar associée à un échangeur thermique.

2.1.3 Fabrication d'alliages massifs et réalisation de monocordons sur plaques

2.1.3.1 Fabrication de plaques à l'aide d'un four de fusion à induction

Les plaques constituent le support sur lequel seront réalisés les études de monocordons. Pour des raisons pratiques ces plaques doivent mesurer à minima $4 \times 4\text{ cm}^2$ afin de pouvoir réaliser plusieurs dizaines de monocordons sur chaque plaque. De plus, la microstructure des plaques doit être suffisamment fine pour être chimiquement homogène à l'échelle d'une piscine de fusion ; c'est-à-dire qu'une zone fondue d'environ $100\text{ }\mu\text{m}$ de rayon en surface doit avoir une composition chimique proche de la composition moyenne de la plaque. Pour ces raisons, il a été décidé d'utiliser le four à induction de trempe sur roue en n'utilisant pas la roue en cuivre, mais en remplaçant le bac répartiteur supérieur par une lingotière en cuivre. Les plaques obtenues sont ensuite usinées à l'aide d'une tronçonneuse métallique et rectifiées afin d'obtenir une surface géométriquement plane.

A. Fabrication à l'aide du four de trempe sur roue

Par rapport à la configuration pour la fabrication des rubans, le volume de matière première est réduit à 2 kg. Les répartiteurs sont remplacés par une lingotière composée d'un fond en cuivre et de bords en alumine (Figure 2.12a). La partie inférieure des plaques (Figure 2.12c) subit le refroidissement le plus rapide, au contact direct des plaques de cuivre, et possède la surface la plus lisse. C'est cette partie qui sera utilisée pour les tirs. La partie supérieure (Figure 2.12b) possède un fort relief du fait de l'alimentation par le creuset.

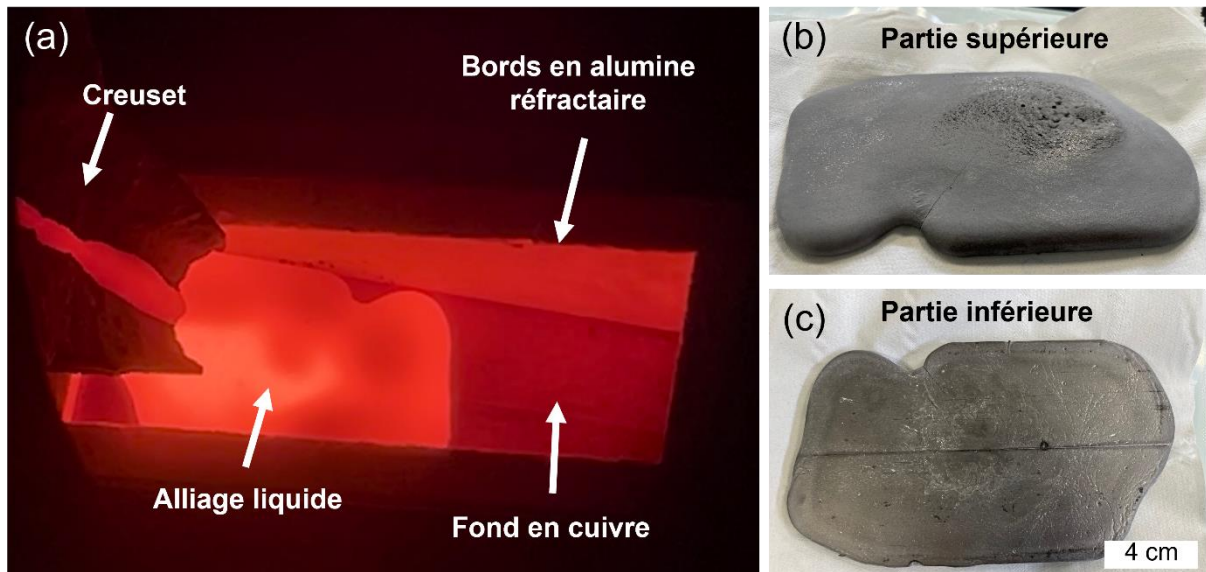


Figure 2.12 : (a) Fabrication d'une plaque dans le four à induction ; (b) parties supérieure et (c) inférieure de la plaque solidifiée.

Pour l'étude numérique et expérimentale qui sera présentée au chapitre 4, des aimants industriels ont été choisis pour réaliser les tirs. Leur composition chimique est $\text{TR}_{14,2}\text{Fe}_{\text{bal}}(\text{CoCuAlGa})_{1,7}\text{B}_{6,0}$ [%at.].

B. Usinage des plaques

Les plaques obtenues sont trop grandes pour être utilisées telles quelles dans la ProX200 et leur surface trop ondulée pour réaliser les tirs lasers. Les plaques ont été découpées à l'aide d'un équipement de tronçonnage manuel (*Struers Labotom 3*) et les deux surfaces rectifiées à l'aide d'une rectifieuse plane manuelle. Un exemple de résultat final est présenté sur la Figure 2.13.

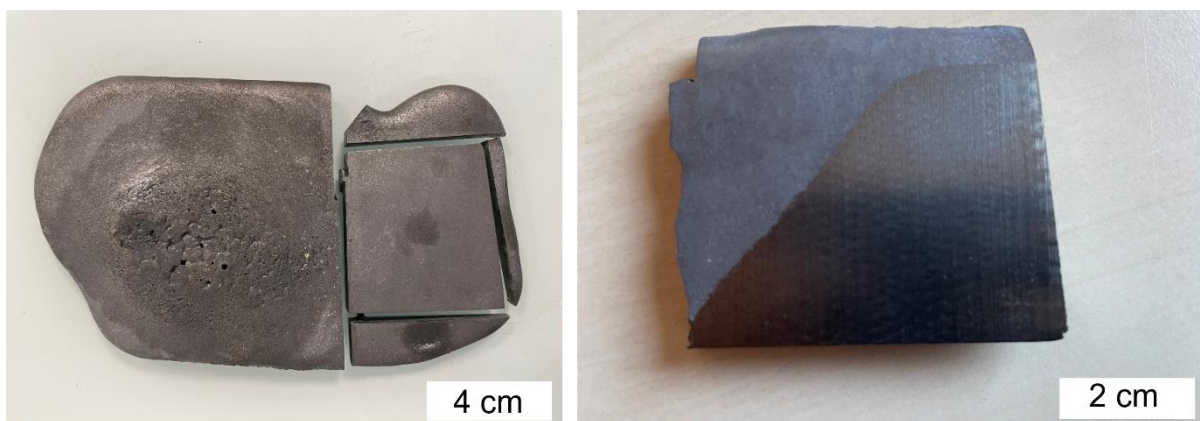


Figure 2.13 : Exemple de plaque tronçonnée et rectifiée.

2.1.3.2 Tirs sur plaque

La surface des plaques est d'abord rayée avec du papier SiC 80 afin de réduire la réflexion du laser pour ne pas risquer d'abîmer l'équipement. Les plaques sont ensuite introduites dans la

ProX200 et la focalisation est adaptée pour compenser l'épaisseur de la plaque. Des séries de 16 tirs parallèles, de même sens et de 2 cm de long ont été réalisées sur chaque plaque (Figure 2.14b). Chaque tir est espacé de 1 mm de son voisin et en laissant un intervalle de 5 secondes par rapport au tir précédent afin de laisser le temps à la plaque d'évacuer la chaleur déposée. Une vitesse laser fixe de $250 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a été choisie pour toutes les études de tirs sur plaques. La puissance laser varie entre 50 et 200 W. Les paramètres utilisés seront détaillés au cas par cas dans les chapitres de résultats associés.

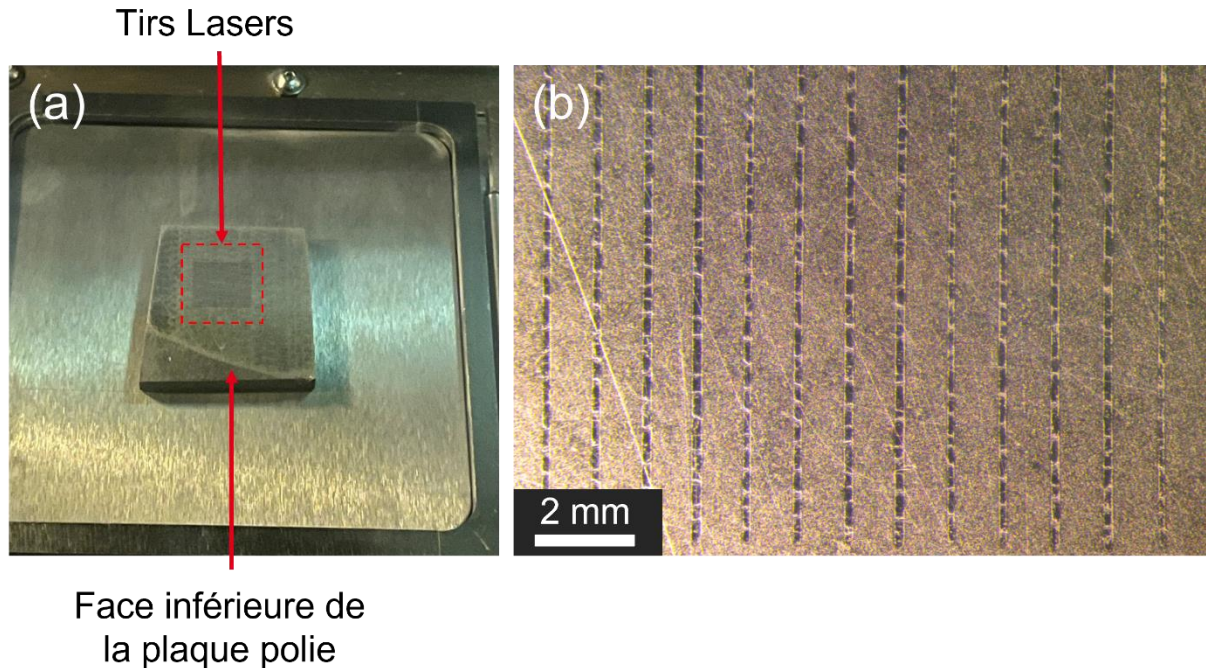


Figure 2.14 : (a) Système expérimental mis en place pour les tirs sur plaques ; (b) observation des tirs au microscope optique.

2.1.4 Fabrication de billes par fusion à l'arc

Le dispositif de fusion à l'arc est représenté sur la Figure 2.15a. Il est composé d'un support en cuivre et d'une électrode en tungstène, le tout placé dans une chambre étanche sous atmosphère d'argon purifié. Aucune bille n'a directement été fabriquée dans le cadre de ce travail. Les échantillons ont été récupérés des travaux de thèse de R. Caniou [84]. Le protocole de fabrication est tout de même rapidement détaillé pour une meilleure compréhension de la suite du manuscrit.

Des rubans de composition chimique homogène, issus de la trempe sur roue, sont placés dans un creuset en cuivre refroidi. À l'aide d'une électrode en tungstène et d'un potentiomètre, un arc électrique de puissance contrôlée est généré et entraîne la fusion de la quasi-totalité des rubans et l'alliage prend la forme d'une bille légèrement aplatie. La bille étant en contact permanent avec le creuset refroidi, un gradient thermique s'établit entre la partie supérieure et inférieure. Lorsqu'un état stationnaire est considéré comme atteint, typiquement après 10 s, l'arc est coupé et la bille se solidifie du bas vers le haut, en suivant le gradient thermique

(Figure 2.15b). Cette manipulation est répétée une seconde fois en retournant l'échantillon de bas en haut. La puissance électrique appliquée par l'arc n'est pas connue car le potentiomètre n'indique qu'une intensité (entre 0 et 100 A environ) et une tension de fonctionnement (5 V). Elle est toutefois estimée entre 100 et 400 W selon la masse de l'échantillon et l'intensité appliquée. Ce point, important pour les modèles numériques, sera détaillé dans le chapitre 4.3.1.1.

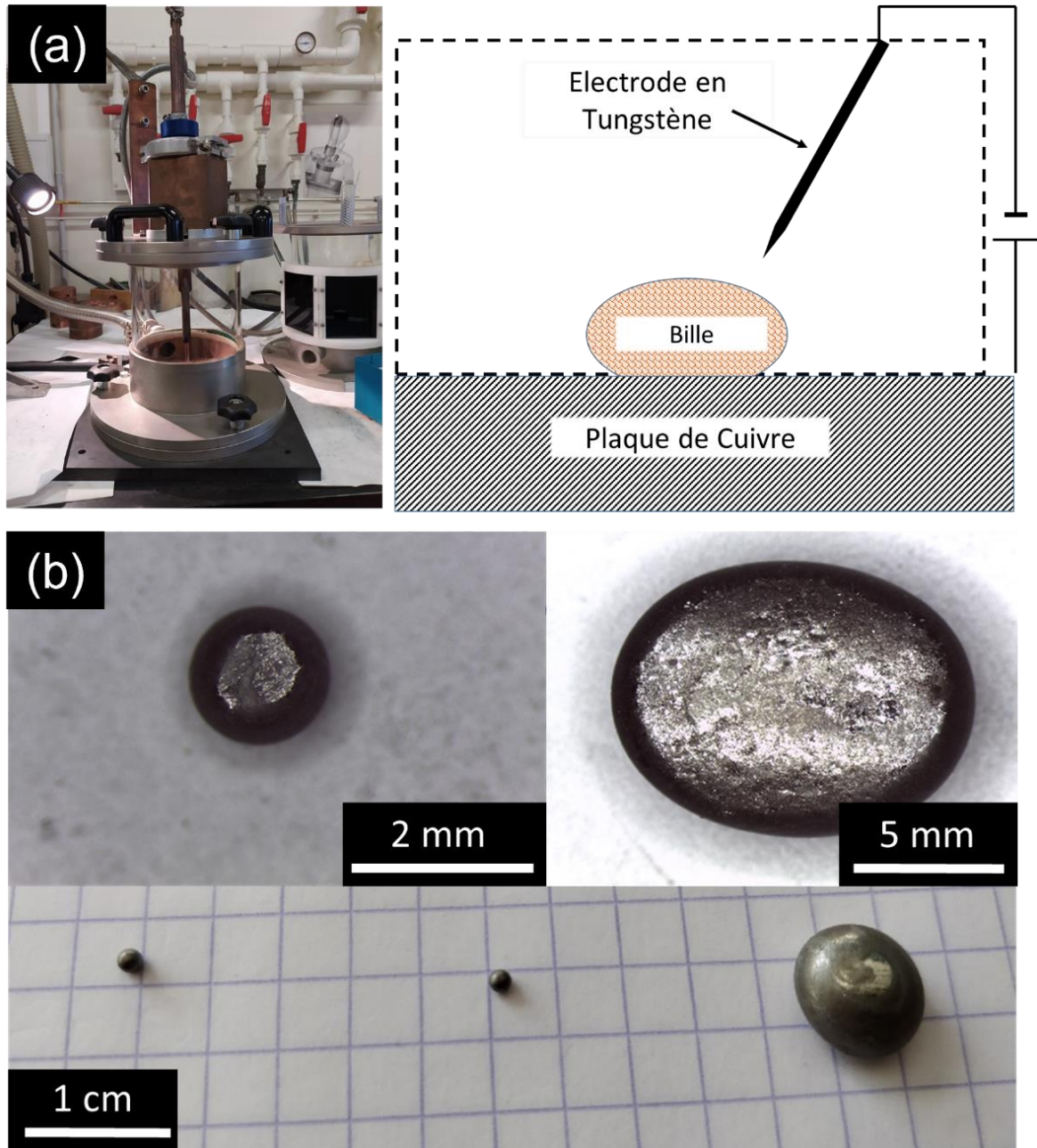


Figure 2.15 : Dispositif expérimental de fusion à l'arc pour la fabrication de billes.

4 billes ont été fabriquées avec des volumes/masses différent(e)s, répertoriées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Dimensions et masses expérimentales des billes fabriquées [84].

Masse [g]	Diamètre équatorial [mm]	Hauteur [mm]
0,034	2,1 ± 0,01	1,77 ± 0,01
0,5	5,3 ± 0,01	3,9 ± 0,01
1	7,04 ± 0,01	4,8 ± 0,01
5	12,6 ± 0,01	7,9 ± 0,01

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Analyse de composition chimique globale

Des mesures par ICP-OES ont été réalisées afin de confirmer la composition chimique globale des alliages aux différents stades de fabrication (rubans, poudre, aimants imprimés) et de les comparer aux compositions attendues. Des mesures par IGA ont été réalisées afin de quantifier les impuretés présentes à chaque stade de fabrication.

2.2.1.1 Inductively coupled plasma (ICP) measurement

Les mesures de composition chimique (hors oxygène et azote) sont réalisées par ICP-OES à l'aide d'un appareil 725 AGILENT. Un fragment d'échantillon (environ 300 mg) est dissous puis dilué dans une solution de chlorure d'hydrogène et d'acide nitrique. La solution est ensuite projetée sous forme d'aérosol dans un plasma d'argon à très haute température (environ 6000 °C). Les atomes sont ionisés puis les électrons se désexcitent naturellement, entraînant l'émission de photons caractéristiques, analysés par spectroscopie optique (méthode OES) et comparés à des standards de concentration connue.

2.2.1.2 Instrumental gaz analysis (IGA)

Les mesures de concentration de O, H et N sont réalisées à l'aide d'un appareil HORIBA EMGA 830. Un fragment d'échantillon (entre 200 et 400 mg) est placé dans un creuset en graphite et inséré dans une chambre à induction portée à très haute température (environ 2500 °C) sous atmosphère d'hélium. L'oxygène et l'hydrogène du bain liquide réagissent avec le creuset en graphite pour former des gaz (CO, CO₂ et H₂O) qui sont ensuite analysés au travers de trois détecteurs infrarouges séparés. Cet appareil permet aussi de quantifier l'azote, information qui ne sera pas utilisée dans la suite de la thèse car le taux est toujours resté très faible (inférieur à 100 ppm). Chaque mesure est répétée 3 fois afin de d'estimer la dispersion des valeurs. Pour les mesures de poudre, afin d'éviter l'oxydation pendant l'insertion des échantillons dans le creuset, qui se fait sous atmosphère ambiante, les échantillons sont placés

dans des capsules en étain soigneusement fermées en BAG. Les capsules sont ensuite placées dans le creuset et fondues avec l'échantillon.

2.2.2 Mesure de masse volumique par la méthode d'Archimède

La méthode d'Archimède a été privilégiée pour toutes les mesures de masse volumique présentées dans la suite du manuscrit, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre. La masse volumique est obtenue à partir de 3 mesures :

- Une mesure de masse sèche m_s .
- une mesure de masse immergée m_i . Pour cette mesure, les échantillons sont placés dans un réservoir tiré sous vide primaire pendant 30 minutes pour vider complètement les cavités d'air, puis de l'éthanol anhydre est introduit dans le réservoir afin de remplir les porosités ouvertes. L'échantillon est ensuite pesé dans l'éthanol au moyen d'un panier fixé sous la balance.
- Enfin, pour la masse humide m_h , l'échantillon est essuyé succinctement puis pesé dans la foulée.

La masse volumique ρ_e est déterminée à l'aide de l'équation (2.1) avec ρ_a la masse volumique de l'éthanol. Dans le cas où la porosité ouverte est très faible ou nulle, la masse humide peut être ignorée en prenant $m_h = m_s$ car c'est une mesure peu précise et très dépendante de l'utilisateur.

$$\rho_e = \frac{\rho_a m_s}{m_h - m_i}. \quad (2.1)$$

A partir d'études précédentes au laboratoire, nous considérerons que la mesure présente une incertitude absolue de 1 %. La masse volumique obtenue est ensuite comparée à la masse volumique « théorique » de l'alliage associé. Plus généralement, une masse volumique de $7,58 \text{ g.cm}^{-3}$ sera adoptée dans la suite comme masse volumique de référence d'un aimant fritté du laboratoire sans TRL, qui sera considéré 100 % dense.

2.2.3 Mesures magnétiques et cycle d'hystérésis

Les mesures des cycles d'hystérésis ont été réalisées à l'aide de deux hystérésigraphes, un AMH-300-P de Laboratorio Elettrofisico pour la majorité des échantillons sortis de fabrication, et un PERMAGRAPH® C-400 de Magnet-Physik (Figure 2.16a) pour la majorité des échantillons recuits. Des mesures comparatives ont été réalisées sur des échantillons de référence afin de vérifier que ce changement de matériel au cours de la thèse n'a pas impacté les résultats. Ces deux équipements reposent sur le même principe (Figure 2.16b). Un échantillon, préalablement aimanté dans un aimanteur par une impulsion magnétique d'environ 6 T, est

placé dans le système, serré entre deux pôles en Fe-Co afin de réaliser un circuit fermé. À l'aide des bobines d'induction, un champ magnétique H quasiment homogène est généré entre les pôles et traverse l'échantillon (représenté par les lignes pointillées bleues sur la Figure 2.16b). Pour réaliser une mesure d'hystérésis, il suffit de faire varier le champ H grâce les bobines, tout en mesurant en permanence la polarisation J dans l'aimant. Pour mesurer J , une sonde est introduite autour de l'échantillon.

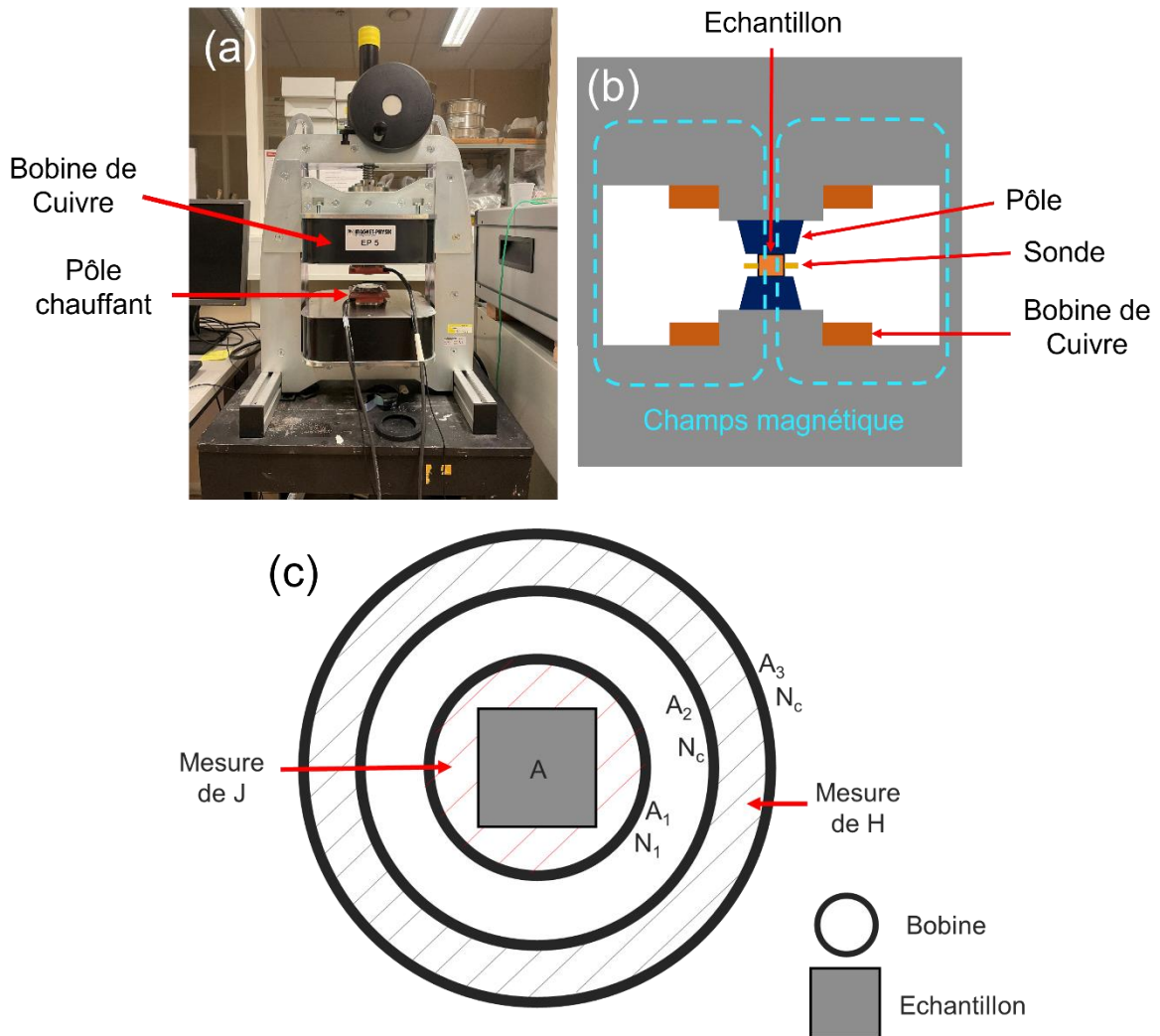


Figure 2.16 : (a) PERMAGRAPH C-400 équipé de pôles Fe-Co chauffants ; (b) Schéma de principe de mesure d'hystérésis (inspiré de la thèse de G. Bacchetta [10]) ; (c) représentation d'une sonde de mesure (inspiré de la thèse de J. Fliegans [163]).

En pratique, la sonde est composée de trois bobinages (Figure 2.16c). La bobine interne possède N_1 spires avec une aire A_1 tandis que les deux bobines externes possèdent N_c spires avec des aires respectives A_2 et A_3 . L'échantillon possède une aire A . Le flux magnétique ϕ parcourant les différentes bobines est défini par $\phi = N \times A \times B$:

$$\phi_1 = N_1 \times A \times (\mu_0 H + J) + N_1 \times (A_1 - A) \times \mu_0 H = N_1 \times A \times J + N_1 \times A_1 \times \mu_0 H ; \quad (2.2)$$

$$\phi_2 = N_c \times A \times J + N_c \times A_2 \times \mu_0 H ; \quad (2.3)$$

$$\Phi_3 = N_c \times A \times J + N_c \times A_3 \times \mu_0 H. \quad (2.4)$$

En effet, chaque bobine mesure la contribution de l'échantillon ($B = \mu_0 H + J$), et de la zone d'air autour ($B = \mu_0 H$). La différence de flux entre les bobines 2 et 3 permet de remonter à la valeur du champ H :

$$\Phi_3 - \Phi_2 = N_c \times (A_3 - A_2) \times \mu_0 H. \quad (2.5)$$

Pour la mesure de la polarisation J , toutes les sondes de mesures sont construites avec une configuration des bobines vérifiant la relation $N_2 \times A_1 = N_c \times (A_3 - A_2)$. Dans ce cas précis, on peut écrire :

$$\Phi_1 - (\Phi_3 - \Phi_2) = N_1 \times A \times J \quad (2.6)$$

et déterminer la polarisation J à tout moment et pour tout champ H .

2.2.4 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique qui permet d'analyser l'extrême surface d'un échantillon et de déterminer les structures cristallines en présence. Ces structures peuvent être ensuite associées à des phases en couplant analyse chimique, analyse cristallographique et bases de données. Cette technique repose sur la loi de Bragg présentée sur la Figure 2.17. Lorsqu'un faisceau incident entre en interaction avec un atome proche de la surface de l'échantillon (Faisceau 1 et Faisceau 2), il est diffusé dans toutes les directions de l'espace (diffusion Rayleigh). Cependant, pour un angle θ donné, il est possible de déterminer si les deux faisceaux ressortent en phase de l'échantillon (interférence constructive) en déterminant le parcours supplémentaire effectué par le second faisceau ($2 \times d_{hkl} \sin(\theta)$) qui doit être proportionnel à la longueur d'onde λ du laser.

La loi de Bragg $2 \times d_{hkl} \sin(\theta) = n \times \lambda$ est obtenue. Pour une longueur d'onde déterminée, il y a donc un nombre multiple d'angles fixes pour lesquels une intensité diffractée est détectée pour une famille de plans (hkl) de distance interplanaire d_{hkl} . Cela donnera lieu à des diffractogrammes dont les pics peuvent être identifiés grâce aux bases de données.

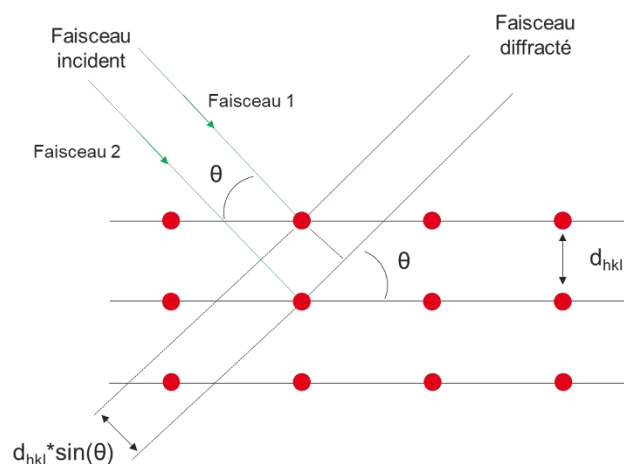


Figure 2.17 : Schéma représentatif de la loi de Bragg dans un cristal et exemple d'un équipement Bruker en configuration Bragg-Brentano.

En pratique, les analyses par diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8-A25 en configuration géométrique Bragg-Brentano θ - 2θ avec un détecteur mobile et des fentes. La source de rayon X est un tube de Cu couplé à un monochromateur, permettant d'isoler la raie $K_{\alpha 1}$ émettant à $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. En pratique, la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ est systématiquement soustraite dans les analyses de post-traitement des spectres, car le monochromateur ne permet pas d'isoler $K_{\alpha 1}$ de $K_{\alpha 2}$. Deux types d'échantillons ont été analysés : les poudres et la surface des aimants imprimés.

2.2.5 Microscopie électronique

La microscopie électronique constitue le socle principal des études de caractérisation présentées dans ce manuscrit. Deux techniques ont été mises en œuvre : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour les premières études microstructurales et les analyses chimiques, ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET) pour les caractérisations fines les plus poussées.

2.2.5.1 Microscopie électronique à balayage

A. Principe et fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui repose sur l'analyse de rayonnements émis à la suite de l'interaction entre un faisceau d'électrons focalisés et les atomes proche de la surface d'un échantillon. Elle permet d'obtenir des informations chimiques, cristallographiques et topologiques. Un MEB est composé d'un canon à électrons, à partir duquel ils sont produits et accélérés, de lentilles condenseurs pour concentrer le faisceau et obtenir une sonde de petite taille, de lentilles de balayage, pour déplacer le faisceau à la surface de l'échantillon, et d'une lentille objectif, pour la mise au point (ou focalisation). L'interaction entre le faisceau d'électrons et les atomes de l'échantillon

engendre l'émission de rayonnements présentés dans la Figure 2.18. Lorsque le signal ressort de l'échantillon sans être absorbé, il peut être collecté par différents détecteurs.

Dans la suite de ce manuscrit, 3 types de rayonnements seront principalement étudiés :

- Les électrons secondaires, provenant d'une interaction inélastique par arrachage d'un électron d'un atome (ionisation) lors d'un choc avec les électrons incidents. Ces électrons sont principalement émis proches de la surface, possèdent une faible énergie et permettent d'obtenir une information topographique de l'échantillon.
- Les électrons rétrodiffusés, issus de l'interaction quasi-élastique d'un électron du faisceau incident avec un noyau des atomes. L'électron rétrodiffusé est renvoyé avec une direction proche de sa direction incidente et avec peu de perte d'énergie. Le coefficient de rétrodiffusion dépend du numéro atomique de l'élément avec lequel il interagit, et l'image obtenue est une image de contraste chimique. Plus l'atome est lourd, plus son noyau interagit avec des électrons incidents pour les rétrodiffuser et plus la zone est claire.
- Les rayons X, issus d'une interaction en deux étapes entre le faisceau incident et les couches électroniques (KLM) des atomes. Un électron d'une couche proche du noyau de l'atome interagit avec le faisceau incident pour être éjecté. L'atome est ionisé. Cet état excité n'étant pas stable, un électron d'une couche supérieure vient combler le trou laissé par l'électron éjecté et émet un rayon X dont l'énergie dépend du gap entre l'état de l'électron sur la couche de départ et son état sur la couche d'arrivée. Les rayons X renseignent sur la chimie de l'échantillon puisqu'à un rayon X d'énergie donnée correspond généralement une transition caractéristique d'un élément chimique. Cependant dans des échantillons multiconstitués, les raies des divers éléments peuvent avoir des énergies proches.

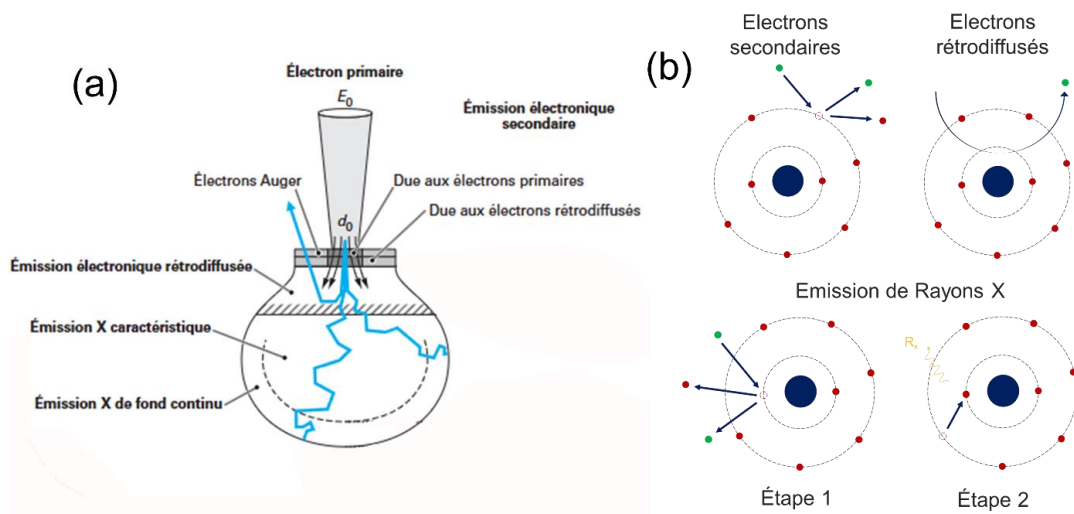


Figure 2.18 : (a) Schéma représentatif des rayonnements produits par l'interaction entre le faisceau électronique incident et l'échantillon (extrait et adapté de [164]) ; (b) schéma phénoménologique de la production des 3 rayonnements.

La résolution spatiale d'un MEB (en surface comme en profondeur) dépend du type de rayonnement collecté et de l'énergie du faisceau initial. A l'aide de simulations de Monte-Carlo, il est possible de déterminer la trajectoire des électrons dans un échantillon sous certaines hypothèses. Un exemple est présenté dans la Figure 2.19, avec, à chaque fois, en rouge les électrons incidents qui sont ressortis vers la surface, qui ont été rétrodiffusés, et en bleu, les électrons absorbés dans le matériau, et qui ont probablement généré l'émission de rayons X. La résolution latérale entre les électrons rétrodiffusés et les rayons X est presque identique. Par contre, les rayons X peuvent être générés plus en profondeur par rapport aux électrons rétrodiffusés. La résolution latérale, déterminante pour l'imagerie, est quasiment multipliée par 10 entre 5 kV et 15 kV, passant d'environ 100 nm à 1 μm pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ considérée. En réalité, la résolution en émission de rayons X dépend aussi de la transition énergétique en fonction de la raie étudiée. Les simulations de Monte-Carlo permettent d'estimer la probabilité d'émission pour chaque transition énergétique afin de fournir un renseignement plus précis sur la résolution spatiale EDX que ce que donne la Figure 2.19, qui ne représente que le trajet des électrons incidents dans le matériau.

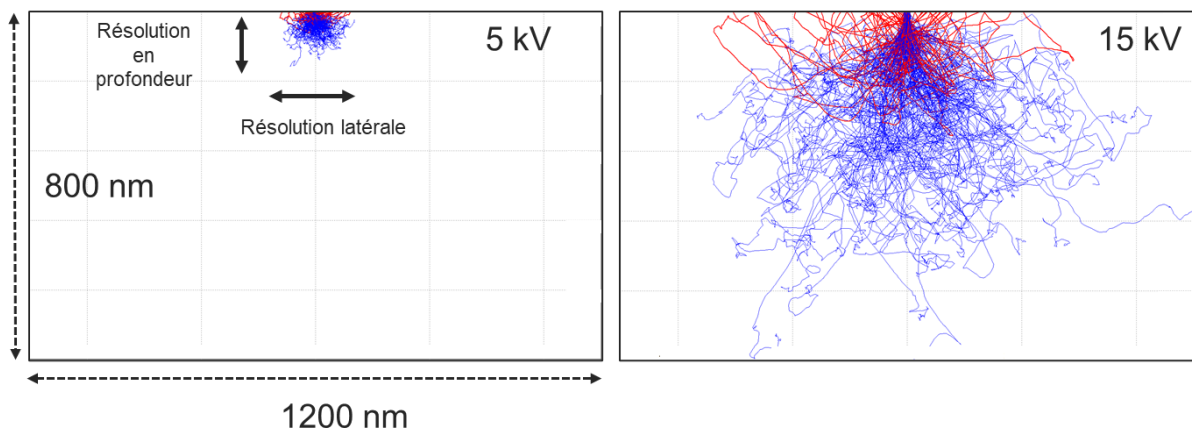


Figure 2.19 : Simulations de Monte-Carlo pour des tensions d'accélération du faisceau incident de 5 kV et 15 kV, simulés dans la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

B. Préparation d'échantillons

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de surface. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que pour une tension d'accélération de 5 kV, la profondeur d'analyse est inférieure à 100 nm. Les échantillons nécessitent donc une préparation rigoureuse. Ils sont d'abord enrobés dans une résine polymère conductrice. Ainsi préparés, ils sont ensuite polis à l'aide d'une polisseuse automatique Presi Mecatech 300 SPC, d'abord avec des disques de polissage SiC, puis avec des suspensions diamantées de tailles décroissantes. Le protocole de référence pour les aimants imprimés NdFeB est présenté dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Programme de polissage des échantillons pour les observations MEB. La polisseuse automatique Mecatech permet de régler la vitesse de rotation du plateau et du support de maintien d'échantillon, respectivement fixés à 150 et 135 rpm, dans le même sens de rotation.

Type de polissage	Durée (s)	Force appliquée (N)
SiC P320	120	20
SiC P800	120	20
SiC P1200	180	20
Solution diamantée 9 μm	240	10
Solution diamantée 3 μm	300	10
Solution diamantée 1 μm	360	10
Solution diamantée 0,25 μm	420	10
Silice colloïdale (Facultatif)	60	10
Rinçage Paic citron	30	10

A plusieurs reprises, l'étape de polissage à la silice colloïdale a engendré une attaque chimique sélective des phases en surface de l'échantillon. Elle a été remplacée par la suite par l'utilisation d'un polisseur ionique pour l'optimisation de l'état de surface dans le cadre d'essais EBSD. Une étude sur le polissage ionique est abordée dans l'Annexe 3.

C. Imagerie

L'origine des électrons secondaires et rétrodiffusés a brièvement été décrite dans la partie A. Le microscope utilisé est un MEB Merlin Gemini-2 (Zeiss) à émission de champ (FEG, Field Emission Gun). Ce microscope est équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires (le détecteur *in-lens* inséré dans la colonne et Everhart-Thornley inséré en position latérale dans la chambre) ainsi que de deux détecteurs d'électrons rétrodiffusés (un dans la colonne (ESB) et un détecteur supplémentaire à insérer sous la lentille objective en manipulation).

En mode imagerie rétrodiffusée (*backscattered electron detector* BSE), il est possible de bien différencier les phases en présence au sein de la microstructure comme présenté dans la Figure 2.20b, avec en clair les phases riches en Nd, élément le plus lourd de l'alliage, en gris intermédiaire la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et enfin en noir les phases riches en Fe, les plus légères.

En mode imagerie secondaire (SE), il est à l'inverse possible de distinguer le relief de surface de l'échantillon. Dans l'exemple de la Figure 2.20a, l'imagerie SE a d'ailleurs permis de mettre en évidence que le polissage par faisceau d'ions crée du relief de surface avec un polissage plus important des phases riches en Nd par rapport aux phases riches en Fe.

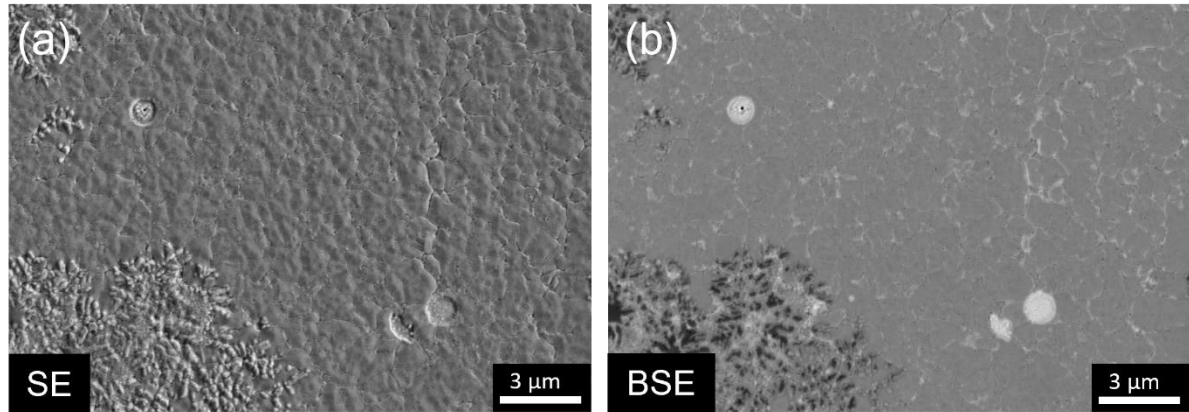


Figure 2.20 : (a) Imagerie SE (à partir d'électrons secondaires) et (b) BSE (à partir d'électrons rétrodiffusés) d'un échantillon ayant subi un polissage ionique. L'analyse est réalisée à une tension d'accélération de 5 kV, pour une résolution latérale d'environ 100 nm.

D. Analyse chimique par Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS/EDX)

L'origine de l'émission de rayons X a brièvement été décrite dans la partie A. Le MEB MERLIN est équipé de deux détecteurs EDS Bruker QUANTAX XFlash6. Les données EDX ont été collectées et traitées à l'aide du logiciel Bruker Esprit 2.3. Un exemple de spectrogramme obtenu est présenté sur la Figure 2.21. Ce spectre est issu de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et a été réalisé à une tension d'accélération de 5 kV. Il est possible de distinguer des pics d'énergie associés au Fe avec une transition $L_{\alpha 1}$, au Nd avec la transition $M_{\alpha 1}$ et au carbone avec la transition $K_{\alpha 1}$. Le carbone est un contaminant de surface issu de l'interaction entre le faisceau d'électrons et de potentielles poussières présentes dans l'enceinte du MEB ou à la surface de l'échantillon poli.

En EDX, le signal émis est étroitement lié au numéro atomique de l'atome, et il est particulièrement complexe d'observer les atomes les plus légers. Ici, le bore est difficilement voire impossible à observer, c'est pourquoi l'analyse EDX doit être couplée à d'autres analyses afin de confirmer la présence de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. En outre, plusieurs raies caractéristiques d'éléments différents peuvent être proches, voire se recouvrir, compliquant le traitement de données. De plus, la résolution énergétique de la technique est de l'ordre de la centaine d'eV, l'émission de rayons forme un pic resserré de forme gaussienne autour de la valeur de la transition. Le recouvrement des pics en EDX est d'autant plus fréquent à basse tension (< 1 kV). Par exemple, le Cu possède une raie d'émission à 0,928 keV et le Pr à 0,927 keV. Ces deux éléments sont donc indissociables sur la base de l'identification d'un pic dans cette gamme d'énergie. Toutefois, à plus haute tension, il est possible de les dissocier, car le Cu possède une raie d'émission à 8,048 keV, qui ne se recouvre avec aucun autre élément chimique présent dans les échantillons. Mais lors d'une analyse EDX, il est recommandé de travailler avec une tension d'accélération deux fois supérieure à l'énergie la plus haute de la raie à observer. Typiquement, pour pouvoir identifier le Cu dans un échantillon, il faut réaliser une analyse à 15 kV. Nous avons vu précédemment que la résolution spatiale en EDX est

grandement diminuée à 15 kV, et il n'est donc pas possible d'étudier des phases submicroniques contenant du Cu en EDX.

Enfin, l'EDX permet, à l'aide du logiciel Esprit, de réaliser une analyse des éléments chimiques en présence. Dans la suite du manuscrit, seuls des résultats semi-quantitatifs par EDX seront présentés. Aucun témoin n'a été utilisé pour les analyses EDX MEB comme pour les EDX S-TEM qui seront présentées ci-après. Ainsi, toutes les valeurs chiffrées seront à considérer d'un point de vue purement indicatif, accompagnées de leurs approximations respectives. Les analyses EDX seront principalement utilisées afin de réaliser des comparaisons entre plusieurs pointés et plusieurs phases en s'appuyant sur les variations observées directement sur les spectres EDX.

Les tensions d'accélération seront systématiquement précisées lors des imageries et des analyses EDX. Plus généralement, des analyses seront réalisées à 5 kV pour favoriser la résolution pour les zones les plus fines, et des analyses à 15 kV seront réalisées pour favoriser la quantification chimique pour les zones plus grossières.

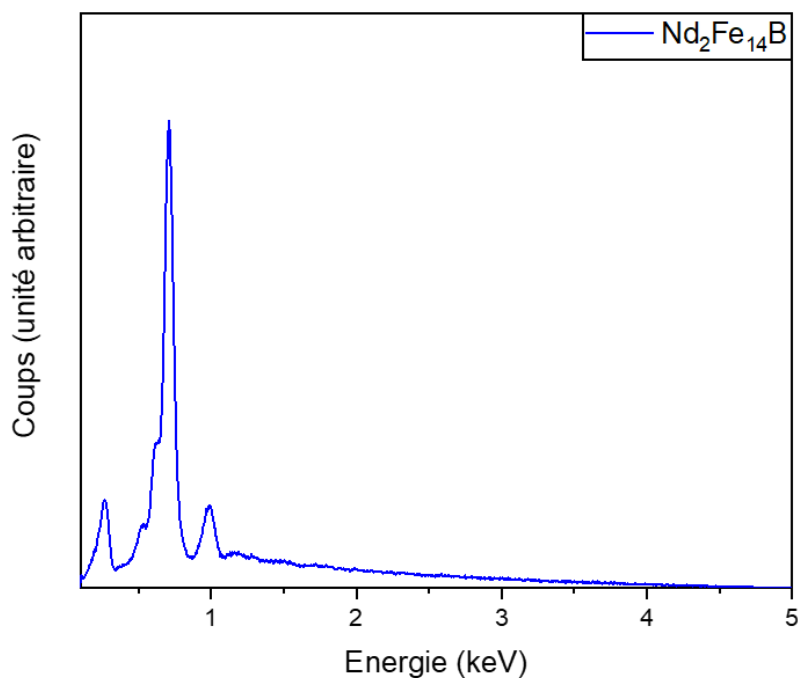


Figure 2.21 : Spectre EDX de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ réalisé à une tension d'accélération de 5 kV.

2.2.5.2 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission repose sur le même principe que le MEB, à savoir l'interaction entre un faisceau d'électrons, et un échantillon. À l'inverse du MEB, l'étude en transmission est réalisée sur un échantillon très fin de l'ordre de 100 à 200 nm d'épaisseur, et l'énergie d'accélération des électrons est plus élevée, ce qui d'une part augmente la résolution spatiale et d'autre part leur permet de traverser l'échantillon. La faible épaisseur d'échantillon permet aussi de s'affranchir de la poire d'interaction et ainsi augmenter la résolution spatiale des analyses chimiques par EDX. Cette technique permet d'obtenir des informations très

localisées, parfois sur quelques couches atomiques seulement, avec une résolution inférieure à l'ångström pour les microscopes les plus puissants et dont les aberrations sont corrigées.

A. Préparation des lames minces

La préparation des lames minces est une étape clé pour la caractérisation MET. Les lames doivent être les plus fines possibles, afin de limiter l'absorption du faisceau dans l'épaisseur de la lame.

Les lames minces ont été réalisées à l'aide d'un FIB (*focused ion beam*) Zeiss-cross beam-550 équipé d'une sonde ionique focalisée utilisant des ions gallium. La pointe FIB peut être utilisée de deux manières : premièrement, pour réaliser une découpe avec une tension d'accélération élevée des ions gallium permettant d'arracher la matière localement ; deuxièmement pour réaliser du dépôt de matière. Dans ce cas, un gaz précurseur est introduit à l'aide d'une seconde pointe. Le faisceau d'ions Ga interagit avec l'échantillon, crée des électrons secondaires qui interagissent à leur tour avec les molécules de gaz injecté et permet de déposer, par exemple, du platine sur la zone ciblée.

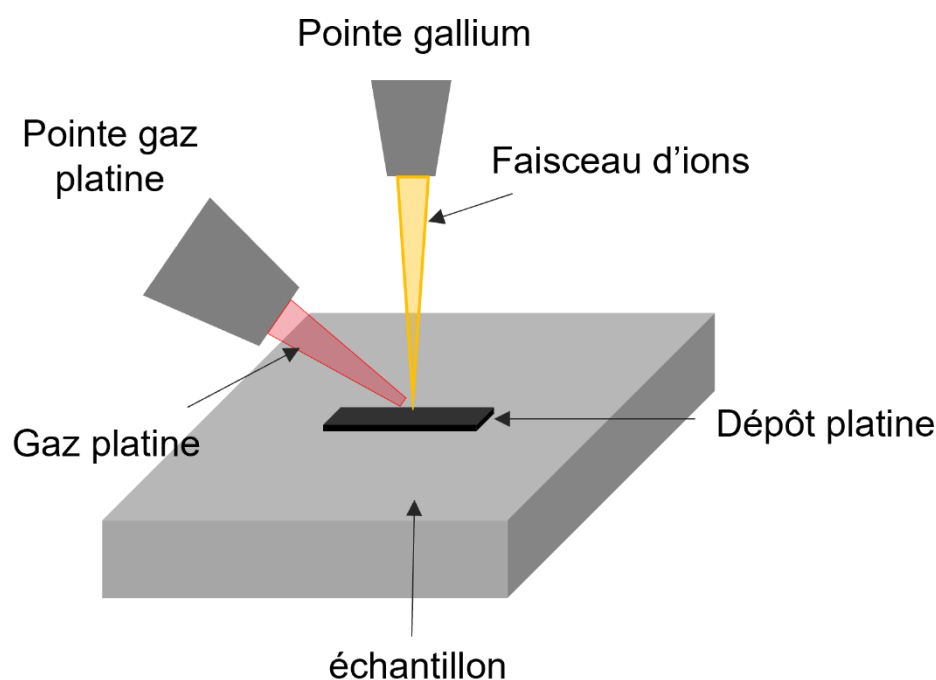


Figure 2.22 : Schéma de principe du dépôt d'un élément métallique à l'aide d'un faisceau d'ions.

Le point de départ de la préparation d'une lame est un échantillon identique à ceux préparés pour analyse MEB. Un dépôt platine est réalisé *in-situ* afin de protéger la zone à prélever. Une première découpe profonde est réalisée tout autour (Figure 2.23a). Par un enchaînement de coupes gallium et de dépôts, la lame est entièrement prélevée à l'aide d'une pointe métallique, puis collée sur une grille en molybdène (Figure 2.23b). À ce stade, la lame est épaisse d'environ 2 μm . Elle est ensuite affinée à l'aide du faisceau gallium en baissant son courant et sa tension (en passant de 30 kV à 5 kV pour l'étape de finition) jusqu'à son

épaisseur finale de 100-200 nm (Figure 2.23c,d). Une lame mince réalisée par FIB se présente donc généralement comme un rectangle de 3 à 5 μm de hauteur, de 10 μm de largeur et de 100 à 200 nm d'épaisseur. Il faut donc choisir méticuleusement la zone d'analyse. Dans le cadre de ce travail, 5 lames minces ont été fabriquées, 3 sur des échantillons bruts de fabrication issus de l'alliage SC50, une sur un échantillon issu de l'alliage SC58 et enfin une sur un échantillon recuit issu de l'alliage SC50.

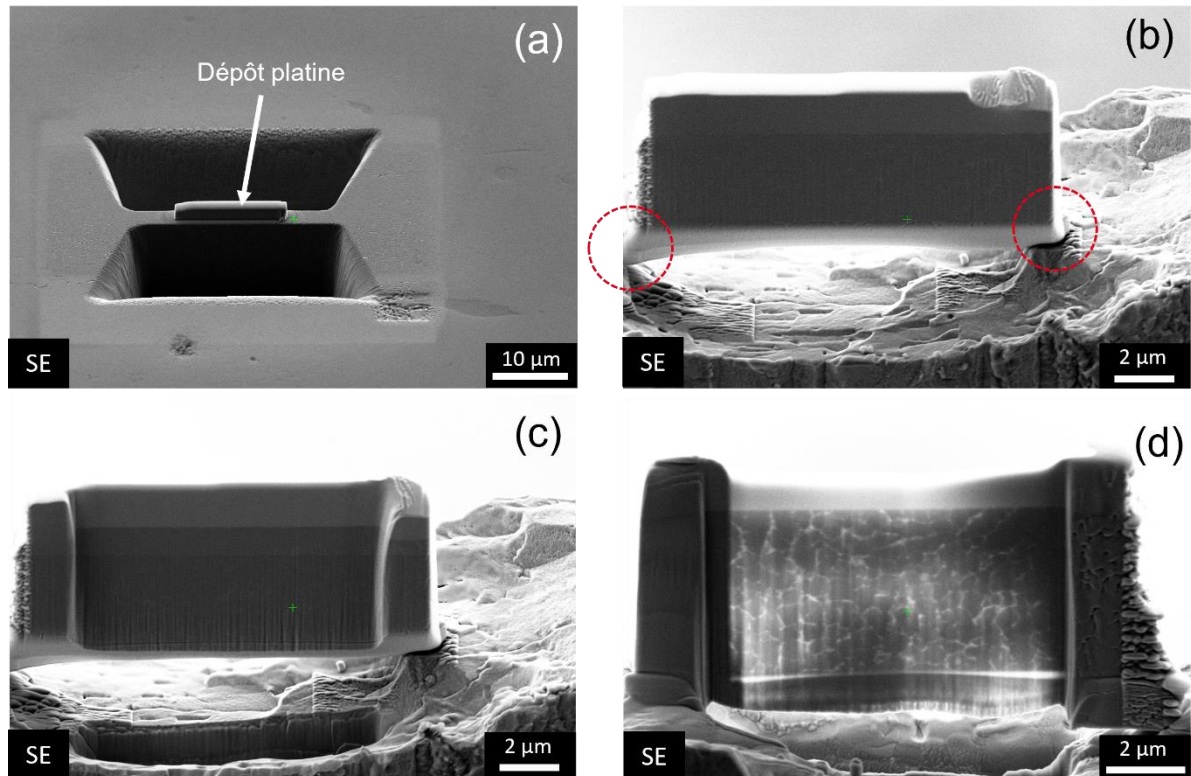


Figure 2.23 : Processus de fabrication d'une lame mince avec (a) découpe de la zone d'intérêt ; (b) prélèvement et collage de la lame sur une grille en Mo ; (c) affinement grossier de la lame ; (d) affinement mince de la lame.

B. Transport des lames minces

Les lames minces sont soumises à la même problématique que les poudres NdFeB, à savoir l'oxydation. Le phénomène est encore plus rapide à cause de leur faible épaisseur (100-200 nm). À la différence des poudres, il n'y a pas de risque pyrophorique avec une lame mince car c'est une quantité infime de matière, mais l'oxydation fausse tout simplement les résultats, en particulier pour l'EDX.

Les lames minces sont stockées après fabrication dans des boîtes à gants spécifiques. Pour le transport des lames du FIB vers la boîte à gant, des boîtes de transfert spécifiques sont dédiées (pour plus de détails, ces dernières sont présentées dans l'Annexe 4). Pour le transport de la boîte à gant vers le microscope, nous avons étudié deux possibilités :

- L'utilisation d'un porte échantillon standard. Dans ce premier cas, la lame doit être sortie de la BAG, placée sur le porte échantillon, puis insérée dans le microscope. Elle est donc exposée à l'air pendant 5 à 10 minutes.

- L'utilisation d'un porte échantillon spécifique de transfert sous vide ou sous atmosphère inerte. Ce porte échantillon est rentré directement en BAG, la lame est placée à l'intérieur, et le support de la lame se rétracte dans le porte échantillon. Ce porte échantillon peut ensuite être transporté sans risques jusqu'au MET. Nous avons utilisé un porte échantillon Gatan modèle 648.

Le lecteur intéressé trouvera en Annexe 4 une étude comparative sur l'oxydation des lames en fonction du mode de transport entre la BAG et le MET.

C. Fonctionnement général d'un microscope électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission (MET) est composé de plusieurs blocs. Tout d'abord, la source d'électrons, généralement un canon FEG permettant d'atteindre des tensions d'accélération de l'ordre de 60-1000 kV. Un bloc condenseur, composé de deux lentilles et d'un diaphragme, permet de contrôler la taille et la forme du faisceau en amont de l'échantillon. Il est par exemple possible de choisir de travailler en faisceau convergent ou parallèle. Dans les microscopes modernes, une troisième lentille est présente avant l'échantillon (cette lentille est nommée soit lentille condenseur 3 soit lentille objectif haute). Le chemin des électrons dans le bloc condenseur en faisceau convergent ou parallèle est présenté dans la Figure 2.24.

Plusieurs bobines de balayage, aussi appelées lentilles défectrices, sont placées après le bloc condenseur. Ces bobines permettent de déplacer et d'incliner le faisceau pour qu'il soit centré sur l'axe optique au niveau de l'échantillon (*beam shift* et *beam tilt*). Le faisceau interagit ensuite avec l'échantillon avant d'entrer dans le bloc d'imagerie, composé d'une lentille objectif, d'une lentille intermédiaire, d'une lentille projectrice et de deux diaphragmes (diaphragme objectif et diaphragme de sélection d'aire). La lentille objectif permet d'agrandir l'image. La lentille intermédiaire permet de choisir l'information projetée sur un écran en adaptant le courant qui la parcourt. Si le plan focal de la lentille objectif concorde avec le plan objet de la lentille intermédiaire, un cliché de diffraction est projeté sur l'écran. Si le plan image de la lentille objectif concorde avec le plan objet de la lentille intermédiaire, une image est projetée sur l'écran. Les deux chemins des électrons sont présentés dans la Figure 2.25. L'information est généralement récupérée sur un écran de phosphore ou sur une caméra.

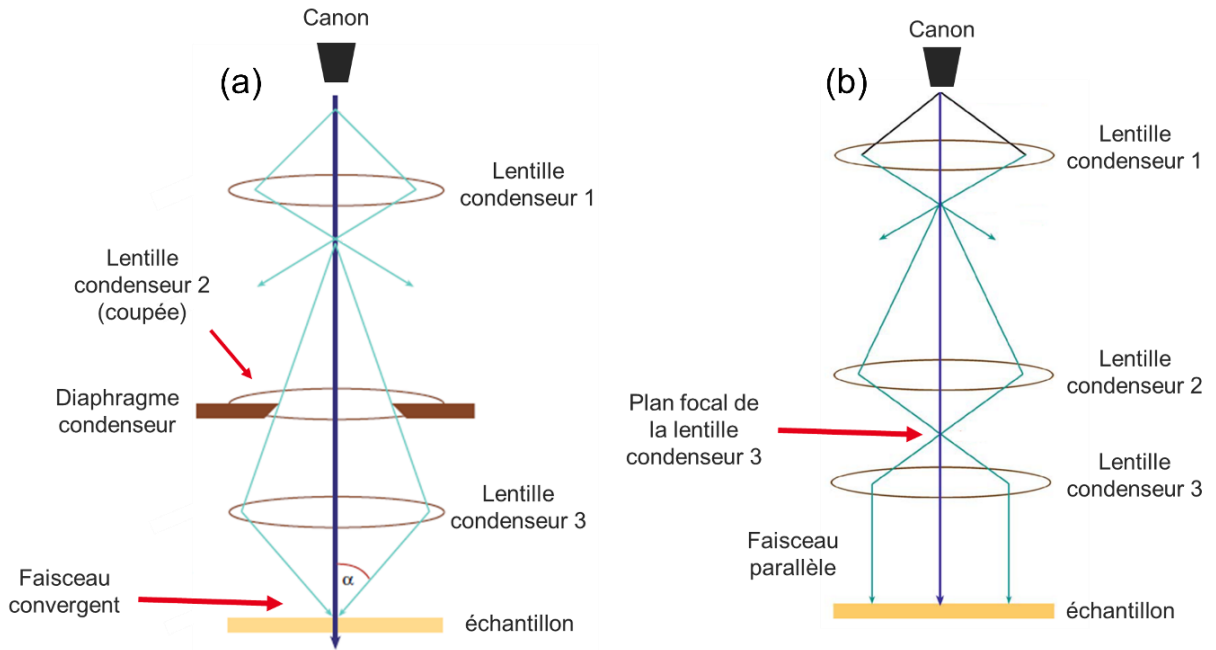


Figure 2.24 : Principe de fonctionnement du bloc condenseur avec obtention soit (a) d'un faisceau convergent utilisé en mode METB, soit (b) d'un faisceau parallèle utilisé en mode MET. Schéma adapté de [165].

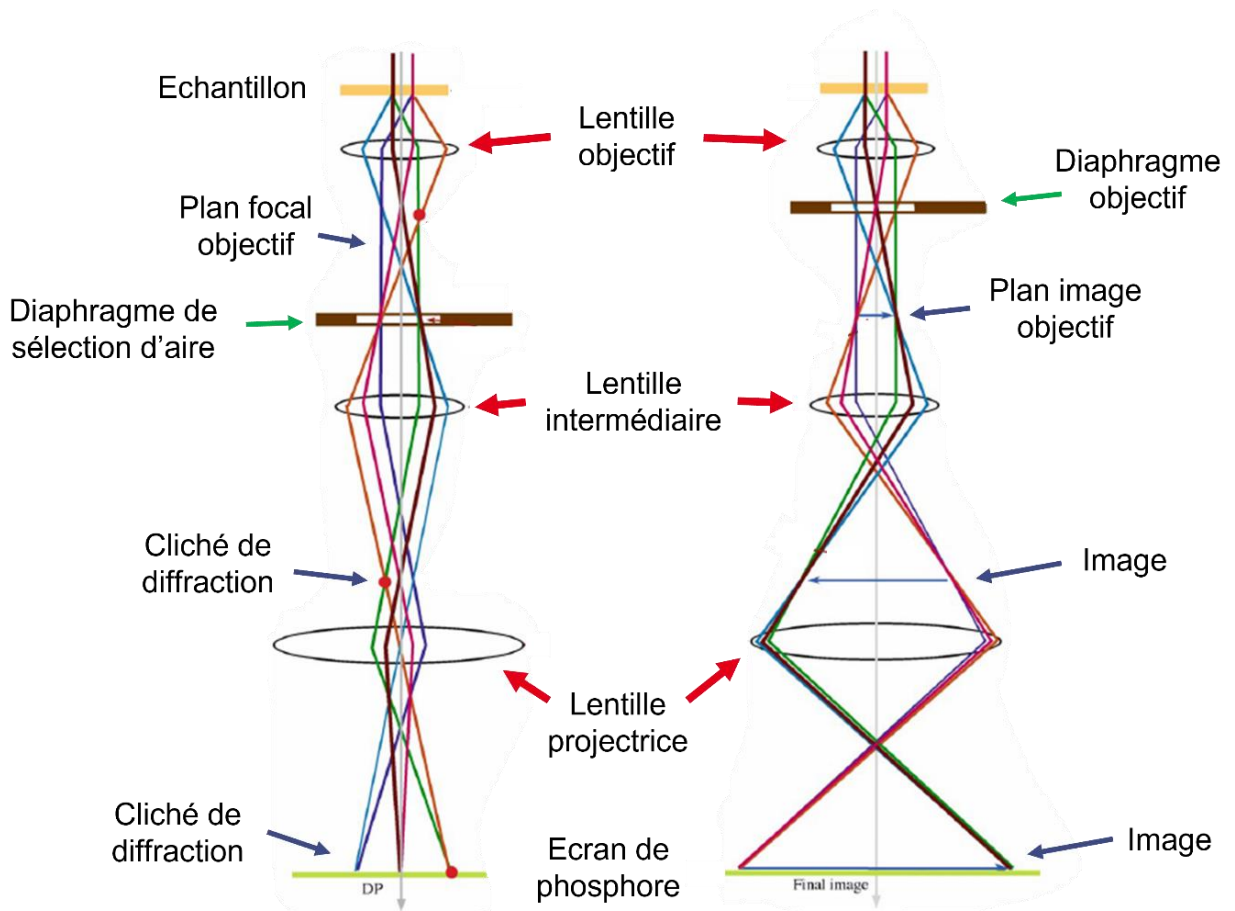


Figure 2.25 : Schémas de fonctionnement simplifié du bloc objectif pour l'obtention soit d'un cliché de diffraction, soit d'une image. Le diaphragme de sélection d'aire, placé dans le plan image objectif permet d'isoler une zone de l'échantillon. Le diaphragme objectif, placé au niveau de la première projection du cliché de diffraction, permet d'isoler une partie de l'information transmise et/ou diffractée. Schéma adapté de [165].

D. Fonctionnement en mode MET

En mode MET, l'échantillon est illuminé par un faisceau parallèle et large. L'imagerie MET permet d'obtenir une première information sur la morphologie et la structure de l'échantillon. Lorsqu'aucun diaphragme n'est inséré, le contraste observé sur les images est principalement dû à l'épaisseur avec, en clair, les zones les plus fines (Figure 2.26a). Afin d'obtenir une image plus contrastée, il est intéressant d'insérer un diaphragme objectif. Il permet de couper toute l'information issue des électrons ayant diffracté dans les conditions de Bragg et de ne récupérer que l'information issue du rayon transmis (la localisation du diaphragme objectif est présentée sur la Figure 2.25). L'image obtenue est alors en contraste de diffraction et dite de « champ clair » (Figure 2.26b).

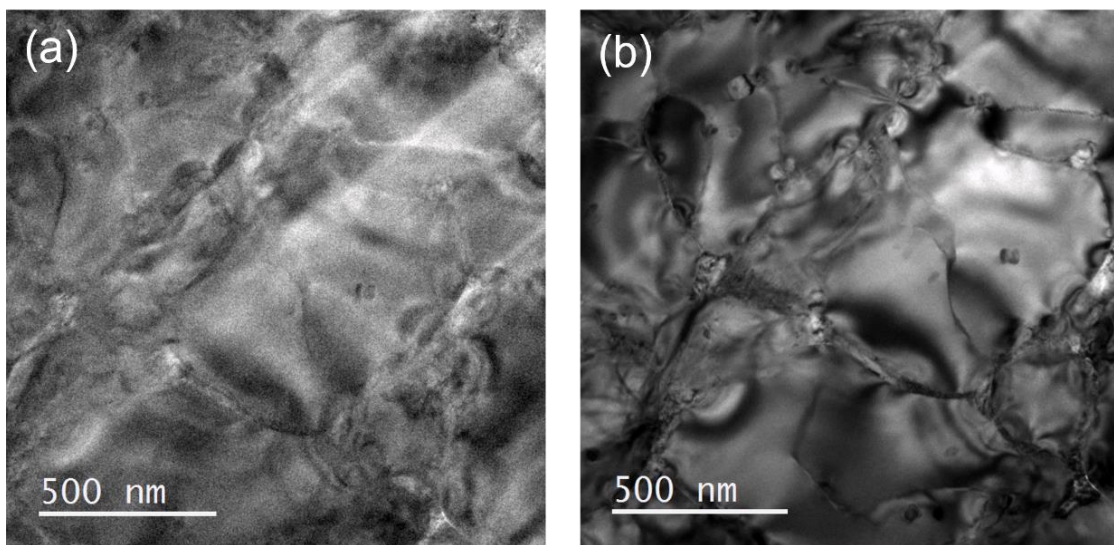


Figure 2.26 : Comparaison entre (a) une image en mode MET sans utilisation de diaphragme, à contraste d'épaisseur et (b) une image en mode MET avec utilisation d'un diaphragme objectif de 30 μm à contraste de diffraction.

E. Diffraction MET

Le mode diffraction permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des phases présentes dans l'échantillon. En effet, lorsqu'une famille de plans respecte les conditions de Bragg, les faisceaux diffractés convergent vers un même point dans le plan focal de la lentille. Chaque spot peut donc être associé à une famille de plans (h, k, l) et la distance du spot au faisceau transmis est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire d_{hkl} de cette famille de plans. Lorsque plusieurs familles possèdent une direction commune comprise dans leur plan, on parle d'axe de zone. En diffraction, il est très intéressant de réussir à aligner certains axes de zone en particulier, souvent les axes de faible indice (h, k, l) avec le faisceau incident, afin d'obtenir des clichés de diffraction de bonne qualité. Toutefois, en mode MET, le faisceau illumine une large partie de la lame, l'information récoltée provient de l'ensemble de la surface éclairée par le faisceau et est souvent inexploitable telle quelle. C'est pourquoi il convient d'utiliser un diaphragme de sélection d'aire pour ne récolter que l'information d'une zone précise. Dans notre cas, ce diaphragme permet d'étudier des zones réduites jusqu'à un

diamètre de 50 nm (dans le MET, ce diaphragme se place directement dans le premier plan image formé par la lentille objectif. Il est représenté sur la Figure 2.25). Enfin, il est important de noter que peu importe l'étude et les diaphragmes insérés, l'information récoltée sur les écran et les détecteurs correspond toujours à la totalité de l'épaisseur de la lame soit 100 à 200 nm. Ainsi, il est fréquent d'obtenir une information multiple, par exemple lors de l'étude de précipités nanométriques, ou d'être confronté à des phénomènes de diffraction multiple (le faisceau interagit plusieurs fois pendant son parcours dans l'épaisseur de la lame).

Afin d'aborder la diffraction électronique au MET, il est commun d'introduire la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. Le réseau réciproque, représenté sur la Figure 2.27a est construit en associant à chaque vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais un vecteur \mathbf{K} dans l'espace réciproque respectant la relation $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$. D'un point de vue pratique, chaque point du réseau réciproque est associé à une famille de plan (h, k, l) , et la distance entre le point et le centre du réseau réciproque vaut $1/d_{hkl}$. La sphère d'Ewald, aussi représentée sur le réseau réciproque, est associée au vecteur d'onde incident \mathbf{k}_i dont la longueur et la direction sont fixées par le microscope. Le vecteur d'onde diffusée \mathbf{k}_D est aussi représenté. Sa longueur est identique à celle du vecteur incident (diffusion élastique) ; toutefois, sa direction est libre. La sphère d'Ewald représente alors l'ensemble des vecteurs \mathbf{k}_D associés au vecteur incident \mathbf{k}_i . Si la sphère d'Ewald coupe un point du réseau réciproque, alors la condition de Bragg est respectée. La sphère d'Ewald permet donc d'illustrer les conditions de diffraction à partir du réseau réciproque. Dans le cas de la diffraction électronique, l'énergie du faisceau incident (200 keV) se traduit par une longueur d'onde incidente de 2,5 pm. En comparaison des distances interplanaires typiques d'un cristal (de l'ordre de quelques Å), la sphère d'Ewald associée peut être considérée comme quasi plane.

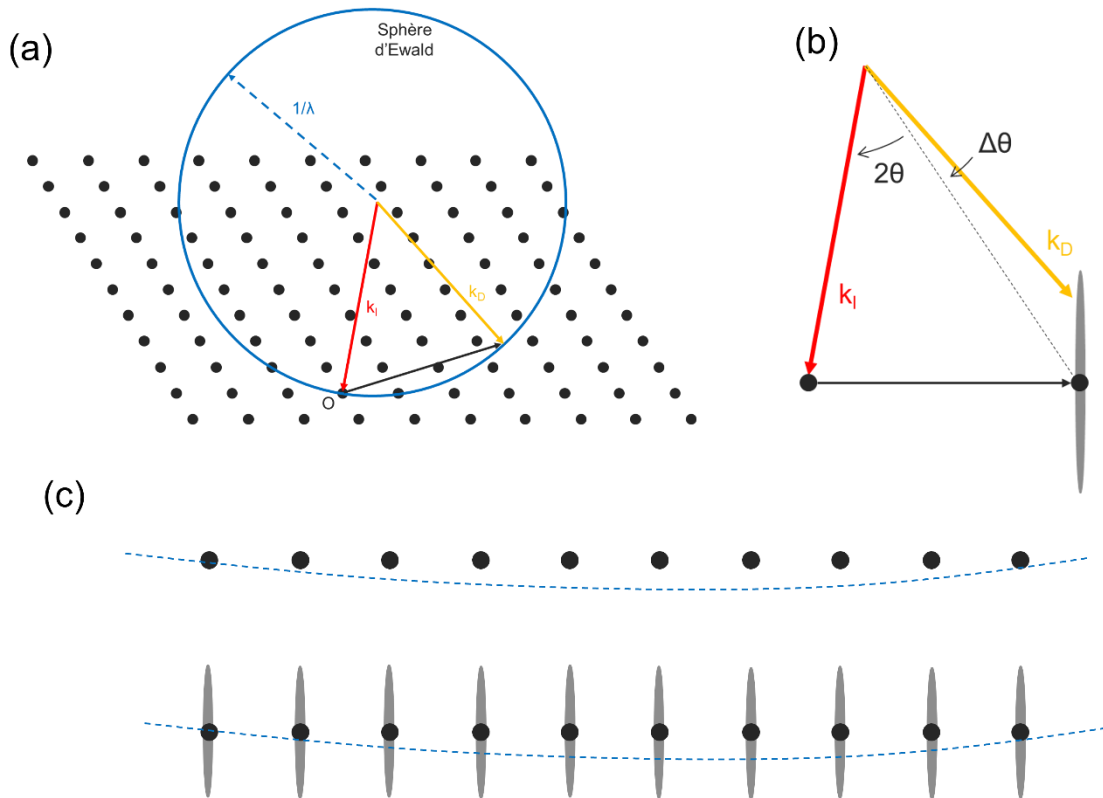


Figure 2.27 : (a) Représentation du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald ; (b) Représentation d'un bâtonnet de diffraction dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur et de l'écart à la loi de Bragg $\Delta\theta$ permettant tout de même d'observer un point sur le cliché de diffraction ; (c) représentation d'une famille de plans du réseau réciproque et de l'interception de la sphère d'Ewald avec tous les bâtonnets, permettant d'observer la cliché de diffraction malgré des écarts à la loi de Bragg.

Lorsque la sphère coupe un ou plusieurs points du plan, on parle de condition deux ondes ou d'axe de zone. Toutefois, dans la majorité des cas de figure, pour une orientation aléatoire du cristal, aucun point de diffraction n'est intercepté par la sphère et le cliché de diffraction apparaît théoriquement noir. Or en pratique, ce n'est jamais le cas. Peu importe l'orientation du cristal, nous apercevons toujours des points de diffraction sur l'écran dans le MET. Ce phénomène est lié à la géométrie de l'échantillon. Pour une lame mince d'épaisseur finie, les points du réseau réciproque adoptent en réalité une forme de bâtonnet allongé verticalement. Ce phénomène est représenté sur la Figure 2.27b,c. Ainsi, même lorsque les conditions de Bragg ne sont pas exactement respectées et qu'un écart à la loi $\Delta\theta$ (ou erreur d'excitation s) est présent et suffisamment faible, la sphère d'Ewald intercepte le bâtonnet. Toutefois, l'intensité de ce point est réduite par rapport à son maximum. En pratique et dans la suite de ce manuscrit, les clichés de diffraction présentés ne seront pas toujours parfaitement en axe de zone, mais proche d'un axe de zone, que nous pourrons toujours interpréter. À noter que la précession n'a pas été utilisée dans cette étude.

F. Mode METB

En mode MET-Balayage (ou S-TEM en terminologie anglo-saxonne pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*), l'échantillon est balayé par un faisceau convergent (Figure 2.24a) beaucoup plus fin qu'en mode MET, avec une taille quasi nanométrique. Le

faisceau balaye la lame grâce aux lentilles défléctrices pour former une image, non plus sur l'écran en phosphore, mais à l'aide de détecteurs placés sous l'échantillon. L'information récoltée dépend de la localisation du détecteur par rapport à l'échantillon, de la longueur de caméra et des interactions en jeu (Figure 2.28). Pour la suite, nous nous intéresserons principalement à deux détecteurs :

- Le détecteur BF (*bright field*) permet de récolter les faisceaux très peu déviés (aux petits angles). De manière générale, ce détecteur permet de couper l'information des faisceaux diffractés et apporte un contraste de diffraction. La longueur de caméra L correspondant à la distance entre l'échantillon et le détecteur. C'est une donnée importante puisque plus le détecteur est « éloigné » (en pratique le détecteur ne bouge pas mais les courants dans les lentilles sont adaptés) plus le faisceau transmis est isolé des faisceaux diffractés et plus l'image est contrastée.
- Le détecteur HAADF (*high angle annular dark field*) permet de récolter l'information des faisceaux déviés à des angles beaucoup plus élevés. De manière générale, plus un élément chimique est lourd, plus il va y avoir d'interaction à forte déviation. Le détecteur HAADF apporte un contraste chimique.

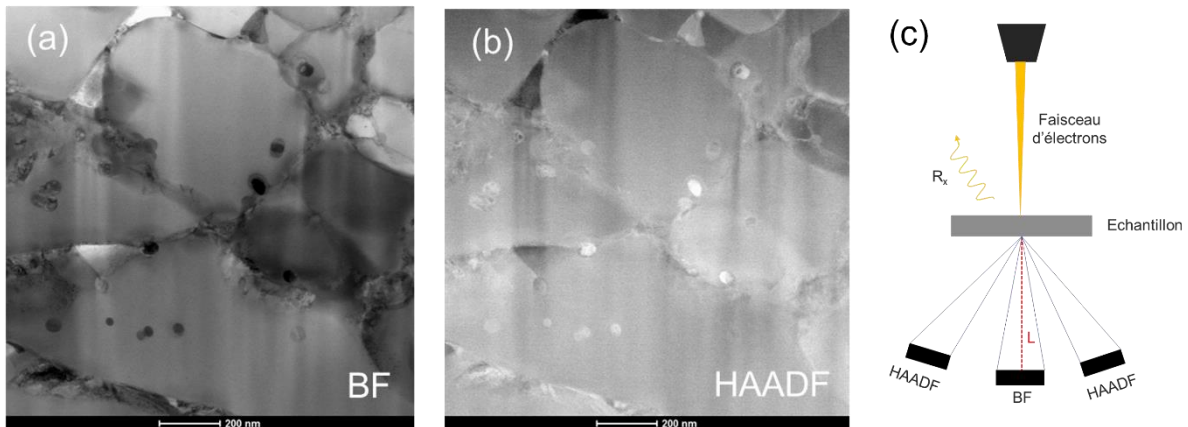


Figure 2.28 : (a) Image à partir du détecteur BF ; (b) image à partir du détecteur HAADF ; (c) schéma de localisation des détecteurs

Enfin, les interactions inélastiques entre le faisceau et l'échantillon génèrent des rayons X. Comme pour le MEB, il est possible de réaliser une analyse chimique par EDX de l'échantillon, mais de façon très précise avec une résolution de l'ordre de la taille du faisceau grâce à l'absence de la poire d'interaction.

G. Nanodiffraction

La nanodiffraction permet d'obtenir des clichés de diffraction sur des zones de dimensions bien inférieures au mode de diffraction classique. Le faisceau est réglé de façon à être quasi parallèle tout en conservant une taille nanométrique et en étant balayé sur la surface de l'échantillon. Ainsi, il est possible de récolter une information de diffraction sur l'écran de phosphore sur des phases nanométriques. La nanodiffraction sera la technique principale

utilisée dans la suite du manuscrit pour l'acquisition de clichés de diffraction, en particulier pour les phases intergranulaires et les précipités intragranulaires, dont les dimensions sont parfois inférieures aux 50 nm du diaphragme de sélection d'aire du mode MET.

2.3 Méthodes numériques

2.3.1 Simulation par éléments finis

Nous avons présenté dans le chapitre 1.3 les liens entre le type de microstructure obtenue dans un alliage métallique et les conditions de solidification pendant le refroidissement. Dans le cas de la FLLP, il apparaît très complexe d'identifier avec précision les paramètres de solidification et de croissance locaux, à savoir les gradients de température à l'interface solide/liquide, la vitesse de solidification et la vitesse de refroidissement, à partir de mesures expérimentales *in-situ* compte-tenu des dimensions et de la durée de vie limitées d'un bain de fusion, respectivement de l'ordre du μm et de la μs . Il existe toutefois des méthodes pour obtenir un ordre de grandeur des conditions de refroidissement, en utilisant par exemple un thermocouple ou une caméra infrarouge *in-situ* mais ces méthodes restent approximatives. D'un point de vue analytique, il est possible d'utiliser le bien connu modèle de Rosenthal qui permet d'illustrer la répartition de la température dans le cas d'une source laser mobile sur une plaque métallique solide. Ce modèle permet d'obtenir une estimation des conditions de refroidissement en chaque point de la plaque. Toutefois, nous montrerons dans l'Annexe 5, que les résultats obtenus à l'aide de ce modèle analytique ont été jugés trop approximatifs dans le cas de l'alliage NdFeB.

Dans ce contexte, les approches numériques, basées sur la modélisation et la simulation des phénomènes de transfert thermique, présentent un intérêt évident. Toutefois, il apparaît tout aussi complexe, voire impossible, d'envisager une approche numérique complète et à grande échelle de la FLLP du fait de ces mêmes complexités. Dans le cadre de ce travail, une analyse des phénomènes de transport de chaleur les plus importants à modéliser a été réalisée avec la mise en œuvre d'un modèle thermique par éléments finis (EF) simplifié, simulant un seul passage laser sur un échantillon massif, néanmoins capable de capturer la physique principale des phénomènes de transfert. La mise en place de ce modèle ainsi que les hypothèses réalisées sont détaillées dans cette partie avec la présentation du choix des propriétés thermiques de l'alliage NdFeB et des physiques à introduire (ou à négliger). Le chapitre 4 se concentrera sur le fonctionnement du modèle, sur sa validation et sur les résultats obtenus. Pour les besoins de validation du modèle, deux autres procédés de solidification ont été utilisés, à savoir la trempe sur roue avec la formation des rubans, et la solidification à l'arc avec la formation de billes. Pour chaque procédé, un modèle par éléments finis supplémentaire a été réalisé, ainsi que des observations expérimentales.

Les simulations ont été réalisées sur le logiciel commercial d'éléments finis COMSOL Multiphysics 6.0 et sur une station de travail équipée d'un processeur Intel(R) Core(TM) i5-8400 avec une fréquence de 2,8 GHz et 8 Go de RAM (PC standard, station de calcul non nécessaire). Le solveur PARDISO est utilisé pour la résolution des cas stationnaires et transitoires.

2.3.1.1 Choix des physiques

Afin de reproduire le plus fidèlement possible les physiques des procédés, deux modules physiques, propres au logiciel Comsol ont été utilisés : un module de transfert de chaleur et un module d'écoulement fluide. Le module de chaleur est basé sur la résolution de l'équation de la conservation de l'énergie :

$$\rho(T) \cdot c_p^*(T) \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot (\lambda(T) \vec{\nabla} T) \quad (2.7)$$

où $\rho(T)$ est la masse volumique [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], $c_p^*(T)$ la capacité thermique équivalente [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], $\lambda(T)$ la conductivité thermique [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], T la température [K], \vec{u} la vitesse du fluide [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], solution des équations de Navier-Stokes avec des conditions aux limites appropriées.

Pour les configurations de fusion à l'arc et de tir sur plaque, un terme de source de chaleur volumique Q [$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$], représentant respectivement la dissipation du courant électrique et l'absorption laser, aurait pu être introduit dans l'équation, mais nous avons plutôt fait le choix de traiter ces termes sources comme des conditions de flux aux limites. De même, les pertes de chaleur par rayonnement, transfert convectif et évaporation ont été pris en compte par des conditions de flux sur les surfaces d'échange concernées.

Le module de dynamique des fluides est basé sur la résolution des équations de Navier-Stokes. La vitesse du fluide est exprimée à l'aide de l'équation de bilan de la quantité de mouvement (2.8) et de continuité (2.9) pour un fluide newtonien faiblement compressible (approximation de Boussinesq) :

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[-pI + \mu(T) \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^T \right) \right] + \overrightarrow{F_{Boussinesq}} \quad (2.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.9)$$

où p est la pression [Pa] et $\mu(T)$ la viscosité dynamique [Pa s]. $\overrightarrow{F_{Boussinesq}} = \rho_{liquid}(T) \vec{g}$ représente la force de flottabilité générée par le gradient de densité au sein du liquide.

La gestion du problème de la dynamique des fluides pouvant être une tâche complexe, diverses hypothèses ont été prises en compte pour chaque configuration, avec comme ligne directrice la valeur du nombre de Peclet, $Pe = HV/\nu$ construit à partir de la viscosité cinématique du fluide ν ainsi que d'une dimension H et d'une vitesse convective V

caractéristiques du problème. Au premier ordre, ce nombre de Peclet peut être vu comme mesurant le rapport des flux de chaleur convectifs et diffusifs :

- Dans le cas des billes, seule la convection naturelle de volume (par flottabilité) est prise en compte, une modélisation complète aurait nécessité de prendre en compte en plus la convection de surface (Marangoni). Des calculs réalisés avec et sans convection, présentés en Annexe 6, ont permis de montrer que, malgré un nombre de Péclet *a priori* assez élevé (dans la gamme 20-50), la dynamique des fluides n'affecte pas fortement les taux de refroidissement au niveau de l'interface.
- Dans le cas de la trempe sur roue, nous avons décidé de négliger complètement les effets convectifs. Cette hypothèse est justifiée par une faible valeur du nombre de Péclet, principalement dû à la faible longueur caractéristique pour le problème d'écoulement du fluide, dans le cas présent l'épaisseur des rubans (300 μm). De plus, la nature essentiellement 1D du modèle a pour effet que les gradients de température horizontaux restent faibles, limitant ainsi la force motrice de la convection naturelle.
- Pour la fusion laser, la situation est *a priori* beaucoup plus complexe puisque les valeurs de la littérature pour les vitesses du fluide peuvent être assez grandes. Par exemple, des valeurs allant jusqu'à 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été rapportées dans le cas d'un bain de fusion de 2 mm incluant la convection Marangoni [109]. L'utilisation de ces valeurs pour les bains de fusion de 200 μm de cet article donnerait un valeur du nombre de Péclet comprise entre 10 et 15. Cependant, on peut soutenir, à partir d'arguments de mécanique des fluides, que dans un bain de fusion plus petit, la vitesse maximale devrait être inférieure à 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec un double effet de réduction sur le Peclet. En reprenant l'argument d'une dépendance limitée des taux de refroidissement de l'interface à la convection évoqué pour les billes, et considérant la formidable complexité de la modélisation des équations de Navier Stokes en FLLP, nous avons décidé de considérer uniquement le transfert de chaleur par conduction.

2.3.1.2 Choix des propriétés de l'alliage NdFeB

Il existe globalement peu de littérature sur la simulation par éléments finis de l'alliage NdFeB. Par conséquent, des choix *a priori* arbitraires ont dû être faits car certaines propriétés manquaient, notamment pour l'état liquide. Ces hypothèses sont discutées dans cette partie. Les propriétés thermophysiques utilisées sont présentées dans le Tableau 2.7.

Rappelons tout d'abord que pour les expériences de trempe sur roue et de fusion à l'arc les alliages ont été fabriqués expérimentalement au laboratoire, avec une composition chimique choisie $\text{TR}_{14.2}\text{Fe}_{\text{Bal}}(\text{CoCuAlGa})_{1.7}\text{B}_{6.0}$ [%at.]. Pour les tirs sur plaque, des aimants permanents NdFeB industriels frittés, composés de 14 %at. de terres rares ont été utilisés. Les deux compositions ont été considérées comme équivalentes pour la modélisation numérique. De plus, comme la composition de l'alliage est finalement très proche de la stœchiométrie de la

phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et que la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ représente environ 90 % massique de la microstructure finale solidifiée, les valeurs de la littérature pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ont été utilisées pour le point de fusion, la conductivité à l'état solide, les capacités thermiques (solide et liquide) et la chaleur latente de fusion. Selon la température, l'alliage peut être à l'état liquide ou à l'état solide. La température péritectique de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1450 K) a été prise comme limite entre ces deux états. La densité de l'alliage solide a été mesurée expérimentalement en utilisant le principe d'Archimède. Comme les mesures de densité des métaux liquides peuvent être complexes, en particulier à haute température, la densité de l'alliage liquide a été approximée par la moyenne pondérée des densités des trois éléments majoritaires de l'alliage en fonction de la température (Nd, Fe et B). La conductivité thermique liquide de l'alliage a été approximée par la conductivité thermique du fer. Cette affirmation est étayée par le fait qu'environ 80 % massique de l'alliage est composé de fer. Comme le fer pur est toujours à l'état solide pour $1450 \text{ K} < T < 1810 \text{ K}$, il n'aurait pas été cohérent d'utiliser les valeurs du fer solide alors que le NdFeB est à l'état liquide dans cet intervalle de température. Nous avons donc décidé d'extrapoler les valeurs pour le fer liquide ($T > 1810 \text{ K}$) dans l'intervalle 1450-1810 K en utilisant la relation empirique proposée dans la référence [166]. Nous obtenons des valeurs comprises entre $32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des températures respectives de 1500 K et 1800 K. Une telle hypothèse peut bien sûr être considérée comme discutable. Par exemple, une valeur de $\lambda_{\text{liquid}}(T) = 7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a été utilisée dans la seule référence disponible de simulation de l'alliage NdFeB mais cette valeur n'a pas été justifiée par l'auteur et apparaît faible au regard de la conductivité des éléments à l'état liquide [167]. Afin d'évaluer la sensibilité des résultats à la valeur de la conductivité thermique, notre modèle a été implémenté à la fois avec la conductivité thermique du fer (qui est d'environ $34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dans cette gamme de température) et une valeur plus petite choisie arbitrairement ($\lambda_{\text{liquid}}(T) = 15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La différence en termes de taux de refroidissement sur les résultats finaux était limitée, à savoir 17,4 % dans le cas du modèle de trempe sur roue et 3,1 % dans le cas des tirs sur plaque. D'un point de vue physique, une sensibilité aussi faible à la conductivité thermique de la phase liquide pourrait montrer que l'évacuation de la chaleur est principalement régie par la libération de la chaleur latente du côté solide de l'interface. De plus, l'utilisation d'une conductivité thermique liquide légèrement supérieure peut rendre compte de l'effet du transport convectif. En effet, la dynamique de l'écoulement de fluide tend à homogénéiser la température à l'intérieur du bain de fusion, ce qui peut être au premier ordre représenté par une conductivité thermique effective plus importante.

Pour la capacité thermique, d'après les données thermodynamiques présentées par Chen et al.[22], elle dépend de la température et est presque linéaire pour le solide comme pour le liquide (avec des pentes différentes). Une valeur moyenne pour chaque cas a été prise sur leurs intervalles respectifs. La chaleur latente de fusion est également extraite des données de Chen et al. [22]. Enfin, pour la simulation de la fusion à l'arc, seul cas où la dynamique des fluides est prise en compte, la viscosité du liquide a été extraite de la référence [170], où des données ont été obtenues sur un alliage de composition relativement proche, à savoir $\text{Nd}_{30}\text{B}_1\text{Co}_1\text{Dy}_1\text{Fe}_{\text{Bal}}$ [% massique]. La viscosité dynamique a été déterminée en utilisant la

viscosité cinématique de la référence [170] et la densité du liquide. Comme il s'est avéré peu pratique de simuler à la fois un liquide et un solide séparés par une interface mobile, l'état solide a été approximé par un liquide avec une valeur de viscosité très élevée (1×10^4 Pa.s).

Tableau 2.7 : Valeurs des paramètres physiques utilisés pour simuler l'alliage NdFeB par éléments finis

Paramètres	Expression / Valeur	Unité	Référence
$T_{p\acute{e}ritectic}$, Nd ₂ Fe ₁₄ B	1450	K	[22]
Masse volumique ρ	$\rho_{solid} = 7570$	kg.m ⁻³	Mesurée expérimentalement
	$\rho_{liquid} = \frac{1}{\frac{0,325}{\rho_{Nd(T)}} + \frac{0,665}{\rho_{Fe(T)}} + \frac{0,01}{\rho_B(T)}}$	kg.m ⁻³	[168]
Conductivité thermique (λ)	$\lambda_{solid} \sim \lambda_{Nd_2Fe_{14}B} = 7$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[169]
	$\lambda_{liquid} = 10^{-15,627+10,0149 \times \log(T) - 1,4503 \times \log(T)^2}$	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	[166]
Capacité thermique (c_p)	$c_{p,solid} = 518$	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	[22]
	$c_{p,liquid} = 648$	J.K ⁻¹ .kg ⁻¹	[22]
Chaleur latente de fusion (L_f)	$L_{f,Nd_2Fe_{14}B} = 303100$	J.kg ⁻¹	[22]
Viscosité dynamique (μ)	$\mu_{liquid} = 0,0032$	Pa.s	[170]

Pour le cuivre, les seuls paramètres thermophysiques requis sont sa conductivité à l'état solide, sa densité et sa capacité thermique à des températures proches de l'ambiante, que nous avons prises à, respectivement 380 W.m⁻¹.K⁻¹, 8960 kg.m⁻³ et 425 J.kg⁻¹.K⁻¹. Ces données appartiennent au Cu de référence C10100, présent dans la base de données COMSOL.

2.3.1.3 Modélisation du changement de phase

D'un point de vue rigoureux, le changement de phase et la réaction péritectique se déroulent le long d'une interface unique solide/liquide où est libérée la chaleur latente. En pratique, il est très complexe de modéliser l'interface par éléments finis. Comme plusieurs auteurs dans la littérature ([107], [111]), nous avons fait le choix de prendre en compte la chaleur latente au travers d'une capacité thermique équivalente $C_p^*(T)$ variant avec la température le long d'un intervalle de transition ΔT autour du point de fusion. Dans l'intervalle de solidification, les propriétés thermophysiques sont calculées à partir d'un mélange de la phase solide (matériau 1) et de la phase liquide (matériau 2) selon les équations :

$$\rho = \theta_1 \rho_1 + \theta_2 \rho_2 \quad (2.10)$$

$$C_p^* = \frac{1}{\rho} (\theta_1 \rho_1 C_{p,1} + \theta_2 \rho_2 C_{p,2}) + L_{1 \rightarrow 2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad (2.11)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \quad (2.12)$$

$$k = \theta_1 k_1 + \theta_2 k_2 \quad (2.13)$$

$$\theta_1 + \theta_2 = 1 \quad (2.14)$$

avec $L_{1 \rightarrow 2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial T}$ la chaleur latente de fusion [J kg^{-1}], θ_i la fraction de chaque phase, $\rho_i(T)$ la densité [kg.m^{-3}], $c_p^*(T)$ la capacité thermique équivalente [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$] et α_m l'indicateur de phase. La fraction de chaque phase dans l'intervalle de solidification est représentée sur la Figure 2.29.

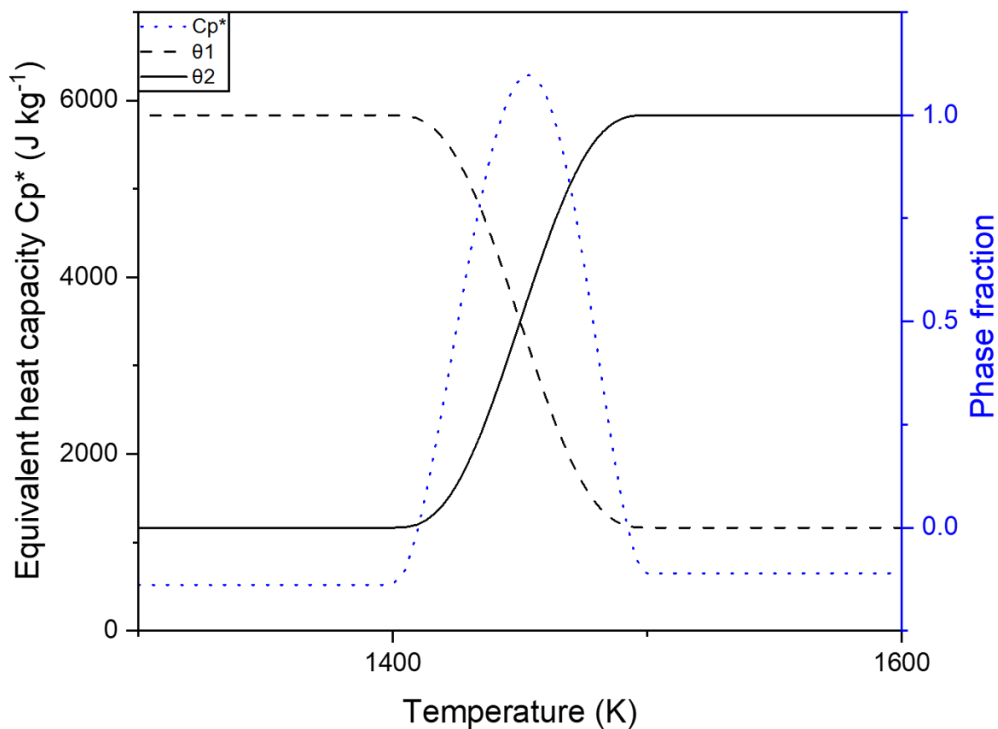


Figure 2.29 : Evolution de la capacité thermique équivalente en fonction de la température et de la fraction de chaque phase

Selon la modélisation choisie pour le changement de phase, la solidification commence à partir de la borne haute de l'intervalle de changement de phase, soit $T_{fusion} + \Delta T/2$ et se termine à $T_{fusion} - \Delta T/2$. Le ΔT choisi est de 100 K, les paramètres de solidification ont donc été extraits à une température de 1500 K sur le trajet de refroidissement.

2.3.2 Mesures d'espacements interstructuraux par la méthode des intercepts

L'espacement dendritique primaire, utilisé dans les modèles de solidification, est complexe à mesurer expérimentalement. Une méthode simplifiée de mesure a été mise en place en s'appuyant sur le contraste en imagerie BSE entre les grains magnétiques (en gris foncé sur les images de la Figure 2.30) et les phases intergranulaires (en gris clair/blanc). Chaque

alternance de contraste est prise en compte, sans se préoccuper de savoir si elle appartient à une dendrite primaire ou secondaire, d'où la notion d'espacement interstructural plus que d'espacement dendritique au sens des modèles de solidification. Cette méthode est adaptée à chaque type d'échantillon (billes, rubans, ou tirs sur plaque) :

- Pour les rubans, trois images BSE ont été acquises sur des sections polies de trois feuilletés SC différents ; trois lignes ont été tracées sur chaque image, respectivement à 20, 50 et 80 % de l'épaisseur à partir du côté roue du ruban, perpendiculairement à la direction du flux de chaleur (Figure 2.30a). Pour chaque image, le nombre N de transitions structurales sur une ligne de longueur L , est compté et le rapport L/N est calculé. Le rapport L/N moyen a été considéré comme l'espacement interstructural moyen, et une incertitude de mesure a été estimée à partir de l'écart type sur les neuf mesures (3 lignes \times 3 rubans).
- Pour les échantillons de fusion à l'arc, des images SEM BSE ont été acquises sur une section polie d'un plan méridien des billes (Figure 2.30c). L'espacement interstructural moyen et l'incertitude de mesure sont obtenus en utilisant une procédure similaire à celle des rubans, avec trois lignes tracées autour du centre des échantillons pour éviter les effets secondaires, à la différence qu'il n'y avait qu'une seule bille par catégorie de poids, et donc seulement 3 mesures indépendantes de L/N .
- Pour les échantillons de tir sur plaque, la finesse de la microstructure et la faible extension de la zone colonnaire, de l'ordre de 5 à 10 μm en fond de piscine (Figure 2.30b), ont nécessité une adaptation de la méthode des intercepts. Plusieurs zones bien définies ont été sélectionnées au bord des bords de fusion où se trouvaient les grains colonnaires. Des étapes de polissage successifs ont été réalisées pour dévoiler différentes zones des traces du laser, car la quantité de données est plutôt limitée en raison des petites dimensions des bords de fusion solidifiés, de l'ordre de la centaine de μm . Les valeurs d'espacement se sont avérées similaires le long du bord du bain de fusion.

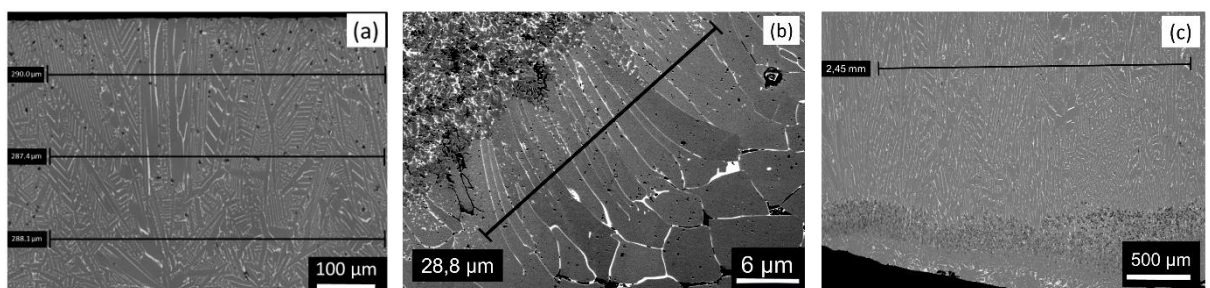


Figure 2.30 : (a) Exemple de mesure d'espacement interstructural avec la technique des intercepts sur des rubans ; (b) méthode adaptée pour les tirs sur plaque ; (c) sur des billes.

2.3.3 Mesures statistiques à partir d'images MEB

2.3.3.1 Taille de grains

Il est possible de mesurer la taille des grains dans les zones équiaxes avec la méthode des intercepts. Cette technique est toutefois limitée puisqu'unidimensionnelle. Une méthode plus avancée, par analyse surfacique à l'aide du logiciel ImageJ a été mise en place au laboratoire [10]. À partir d'une image à fort grossissement au MEB (Figure 2.31a), les grains sont détourés (Figure 2.31b) et numérotés. À l'aide d'un programme automatisé, les grains sont assimilés à des disques de diamètre équivalent (Figure 2.31c). Afin de respecter la norme ASTM E112 sur les mesures statistiques de diamètre équivalent, un facteur 1,571 doit être appliqué [171].

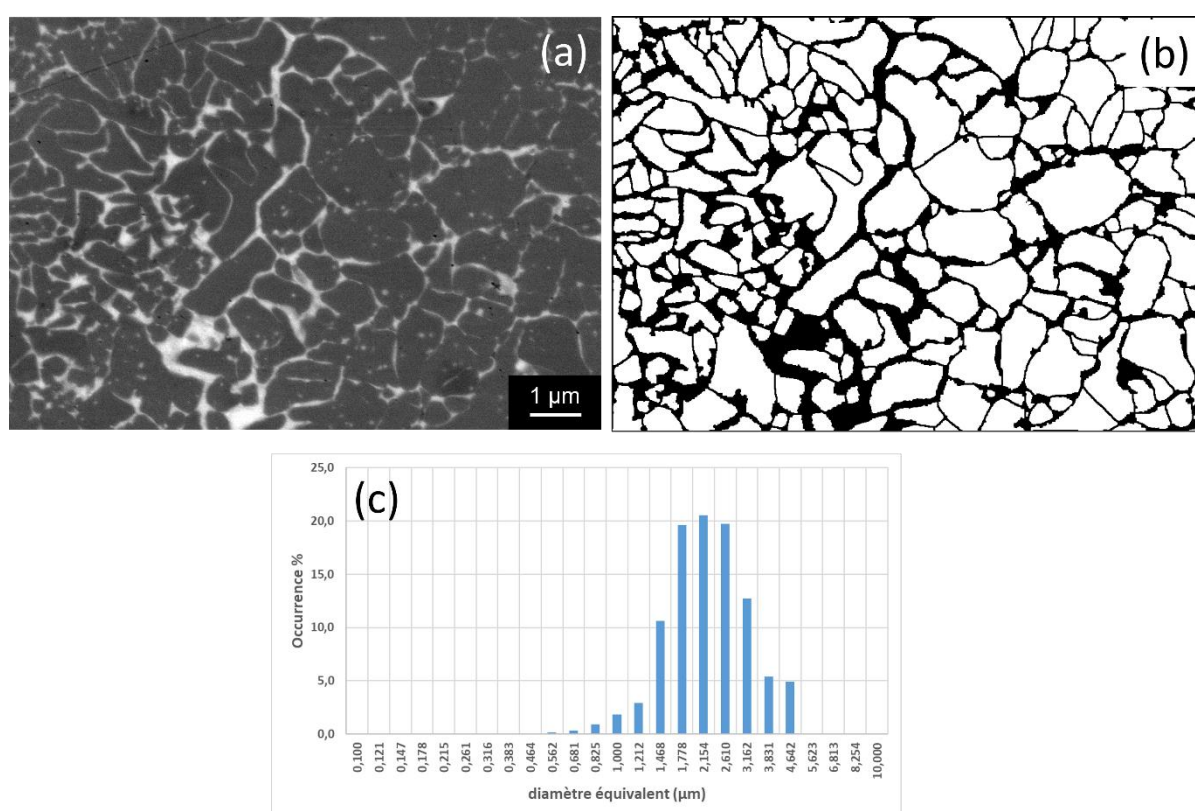


Figure 2.31 : Mesure de taille de grains à l'aide du logiciel ImageJ ; (a) Image initiale ; (b) détournage ; (c) extraction du diamètre équivalent de chaque grain.

2.3.3.2 Quantification des porosités et des fissures

A partir du Logiciel ImageJ, il est aussi possible de quantifier la proportion surfacique de porosités/fissures. Un seuillage est réalisé à partir de micrographies MEB à faible grossissement ($\times 100$ ou $\times 200$ maximum). Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 2.32. Pour ce cas, la densité mesurée par Archimède est de 95,1 %, tandis que la densité mesurée sur la micrographie MEB est de 93,4 %. Les mesures réalisées par analyses surfaciques ont tendance à surestimer la quantité de porosité car le polissage mécanique peut arracher des résidus de matière. De plus, sous contraste BSE, des poussières en surface de

l'échantillon apparaissent en sombre, et ne peuvent être différenciées des porosités. D'un point de vue théorique, il faudrait réaliser des mesures sur un grand nombre d'images afin d'obtenir une valeur statistique cohérente. Toutefois, dans notre cas, nous n'utiliserons la quantification surfacique que pour une confirmation rapide des résultats d'Archimède, la méthode d'Archimède étant considéré comme la mesure de référence pour la présentation des résultats.

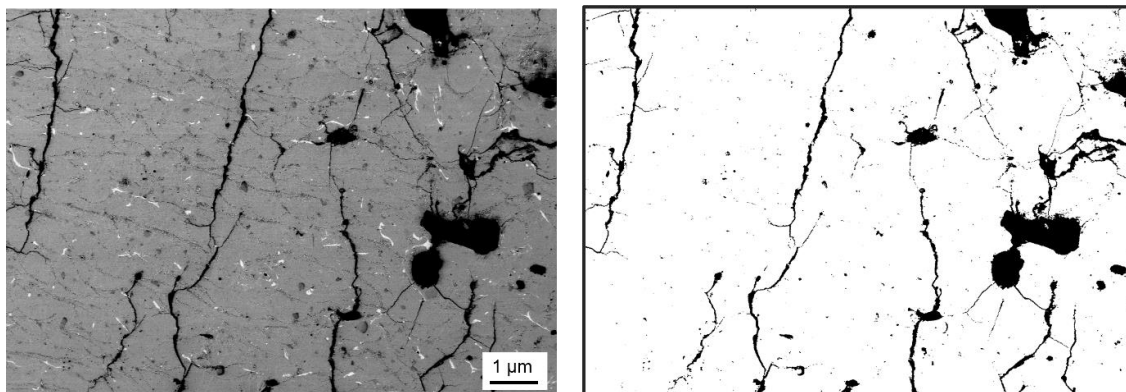


Figure 2.32 : Exemple de quantification des fissures sur une image MEB BSE ($\times 100$).

2.3.4 Indexation de clichés de diffraction

Deux logiciels ont été utilisés pour l'étude des phases cristallines et pour l'indexation des clichés de diffraction : le logiciel CaRine Crystallography [172] pour la visualisation des structures et pour l'indexation manuelle et le logiciel Crystbox (Crystallographic Tool Box) [173] pour une indexation semi-automatisée des clichés de diffraction.

2.3.4.1 Indexation manuelle

Le logiciel CaRine Crystallography [172] permet de simuler, à partir d'une structure cristalline donnée, le cliché de diffraction selon l'axe de zone choisi. Une base de données a été créée à partir de ce logiciel, regroupant pour chaque structure tous les clichés de diffraction selon les axes de zone $[h, k, l]$ pour $0 < h, k, l < 4$ ainsi que toutes les distances interplanaires (h, k, l) pour $0 < h, k, l < 4$. Cette base de données nous a permis de comparer les mesures réalisées sur des clichés de diffraction expérimentaux à des distances théoriques.

2.3.4.2 Indexation automatique

Le logiciel Crystbox [173] développé au laboratoire de microscopie électronique de l'institut de physique de l'académie des sciences tchèque a été mis en place pour l'indexation automatique des clichés de diffraction. Ce logiciel permet de comparer un cliché de diffraction avec une structure cristalline donnée (Figure 2.33). Le résultat est donné sous la forme d'un ou plusieurs axes de zones, accompagné de coefficients de certitude prenant en compte à la fois les distances interplanaires et les angles entre les familles de plans. Le logiciel ne permet pas la comparaison du cliché de diffraction avec plusieurs structures cristallines simultanées.

Ainsi, pour chaque cliché de diffraction, il est nécessaire de répéter l'opération en changeant la phase théorique de référence et de comparer ensuite les résultats.

Même si ce n'est pas précisé dans la suite, chaque cliché de diffraction présenté dans les chapitres de résultats a systématiquement été indexé avec Crystbox, puis confirmé par une vérification manuelle.

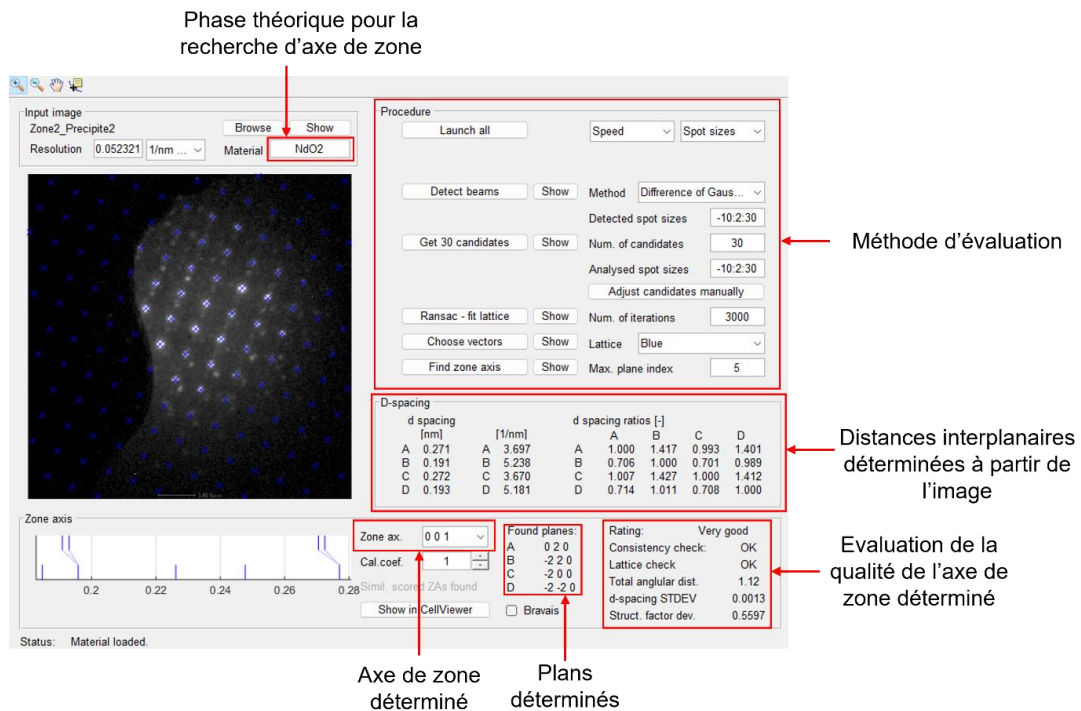


Figure 2.33 : Présentation de l'interface du logiciel Crystbox [173] avec un exemple d'évaluation par le logiciel d'un cliché de diffraction en utilisant la phase NdO_2 comme phase de référence. L'axe de zone $[0,0,1]$ a été déterminé.

2.4 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons balayé toutes les techniques mises en œuvre afin de mener à bien le projet de thèse. La fabrication laser sur lit de poudre constitue le centre de l'étude, mais n'a pas été la seule technique de fabrication d'échantillons utilisée. D'autres procédés de solidification ont été employés, la trempe sur roue et la fusion à l'arc, afin de pouvoir réaliser des comparaisons sur le plan thermique et microstructural. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par un panel varié de techniques. Toutefois, la microscopie électronique, à balayage ou en transmission, ressort comme la technique la plus efficace pour la caractérisation des échantillons à grains submicroniques et sera majoritairement utilisée dans la suite pour l'analyse des résultats. Enfin, des modèles de simulation par éléments finis ont été mis en œuvre pour permettre d'accéder aux conditions de solidifications de l'alliage NdFeB , car ces données sont presque impossibles à obtenir expérimentalement et constituent pourtant un point majeur dans la compréhension de la formation de la microstructure.

3. Etude et caractérisation d'aimants fabriqués par FLLP

Dans ce chapitre, une étude complète d'aimants NdFeB fabriqués par FLLP est présentée. Dans un premier temps, nous aborderons l'étude paramétrique qui nous a permis de sélectionner les échantillons à considérer pour l'analyse de la microstructure, à partir des résultats de densité et de propriétés magnétiques. Nous présenterons ensuite les caractérisations détaillées de l'échantillon FLLP présentant les meilleures propriétés. Une approche à plusieurs échelles sera proposée, avec tout d'abord une observation globale de la microstructure à l'échelle des piscines de fusion, puis une observation locale à l'échelle des grains magnétiques, et enfin une observation fine à l'échelle des zones inter et intra granulaires. Ces observations s'appuient majoritairement sur les techniques de microscopie électronique.

La majorité des résultats de ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans le *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [174].

3.1 Etude paramétrique

Dans des travaux précédents effectués au laboratoire [144], une fenêtre paramétrique optimale a été déterminée en se basant sur le critère de l'EBV (définie dans le chapitre 1.2.2.3) comme point de comparaison entre les échantillons. Les meilleurs échantillons ont été obtenus pour une EBV comprise entre 38 et 46 J.mm⁻³. Toutefois, la composition chimique était différente du cas présenté dans ce manuscrit puisqu'elle contenait 4 %at. de Dy et 1 à 2 %at. de Cu. Même si ces changements de composition peuvent sembler modestes, il est nécessaire d'effectuer une nouvelle étude paramétrique, que nous avons choisi de limiter toutefois à la seule puissance du laser, pour préciser la fenêtre de travail de cet alliage.

3.1.1 Fabrication des échantillons

Pour cette étude, l'alliage SC50 a été choisi. C'est un alliage sans terres rares lourdes et contenant une quantité limitée d'éléments d'addition (voir chapitre 2.1.1.5). La puissance laser est le seul paramètre variable, de 75 à 150 W, les autres paramètres de fabrication intervenant dans l'EBV ayant été fixés à $V_{scan} = 1250 \text{ mm.s}^{-1}$ pour la vitesse de scan, $h = 70 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'écart vecteur et $e = 30 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'épaisseur de couche. L'EBV est ainsi comprise entre 28 et 57 J.mm⁻³. Nous savons à partir d'études précédentes au laboratoire qu'au dessus de 60 J.mm⁻³ la coercitivité chute à cause d'un refroidissement trop lent et de la formation excessive de $\alpha\text{-Fe}$ en bordure des piscines de fusion [143], [144]. Nous n'avons donc pas exploré d'échantillons avec une EBV > 60 J.mm⁻³. Les plateaux de fabrication sont présentés dans la Figure 3.1. Les échantillons avec une EBV < 36 J.mm⁻³ ont été éliminés dès l'étape de fabrication (car partiellement ou non construits). Ces deux séries d'échantillons présentent un

taux d'oxygène de 1200 ppm et 2330 ppm, des taux suffisamment faibles pour ne pas impacter la bonne fabrication et la densification des échantillons.

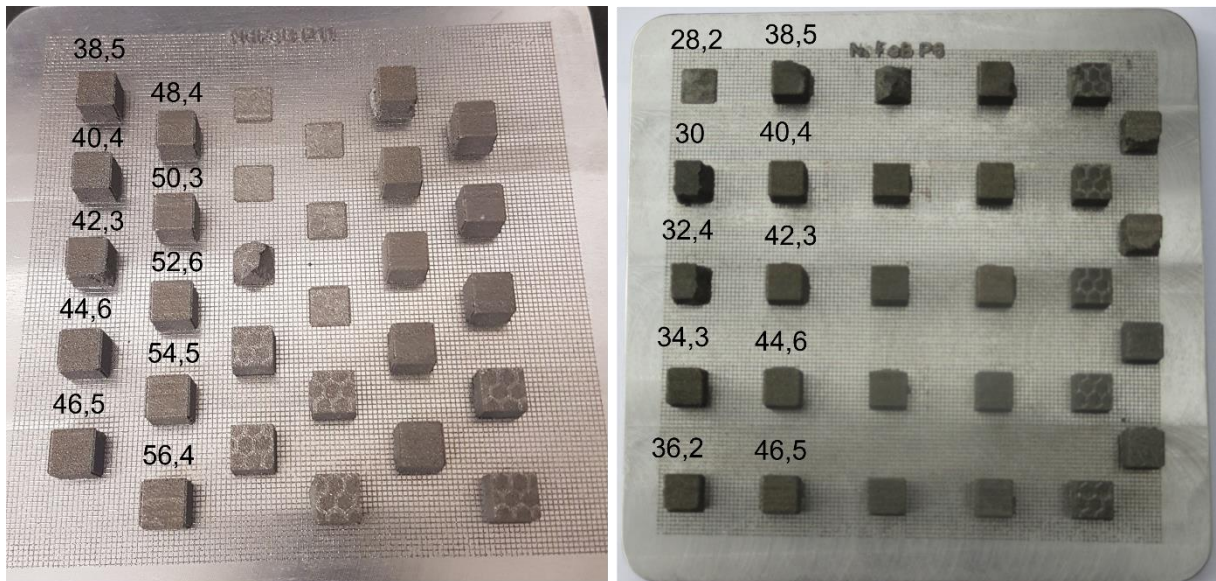


Figure 3.1 : Plateaux de fabrication n°1 et n°6, dont sont issus la majorité des échantillons ayant servi à l'étude paramétrique. Les EBV (en $J.mm^{-3}$) sont indiquées au-dessus de chaque échantillon.

3.1.2 Propriétés des échantillons

La densité et les propriétés magnétiques des échantillons complètement construits ($EBV > 36 J.mm^{-3}$) sont présentées dans la Figure 3.2. Les échantillons avec une EBV comprise entre 36 et 48 $J.mm^{-3}$ présentent une rémanence et une densité relativement faibles. Les échantillons avec une EBV comprise entre 48 $J.mm^{-3}$ et 57 $J.mm^{-3}$ présentent les propriétés les plus élevées (respectivement $B_r > 0,64 T$, $H_{cJ} > 1100 kA.m^{-1}$ et $d > 96 \%$). Les différences mineures observées entre ces échantillons peuvent être attribuées à la dispersion statistique, et nous pouvons considérer qu'un optimum paramétrique a été atteint pour les propriétés magnétiques dans cette gamme. Les propriétés les plus élevées rapportées pour ces plateaux sont $B_r = 0,667 T$ et $H_{cJ} = 1173 kA.m^{-1}$ pour un aimant dense à 97 % avec une EBV de 50 $J.mm^{-3}$.

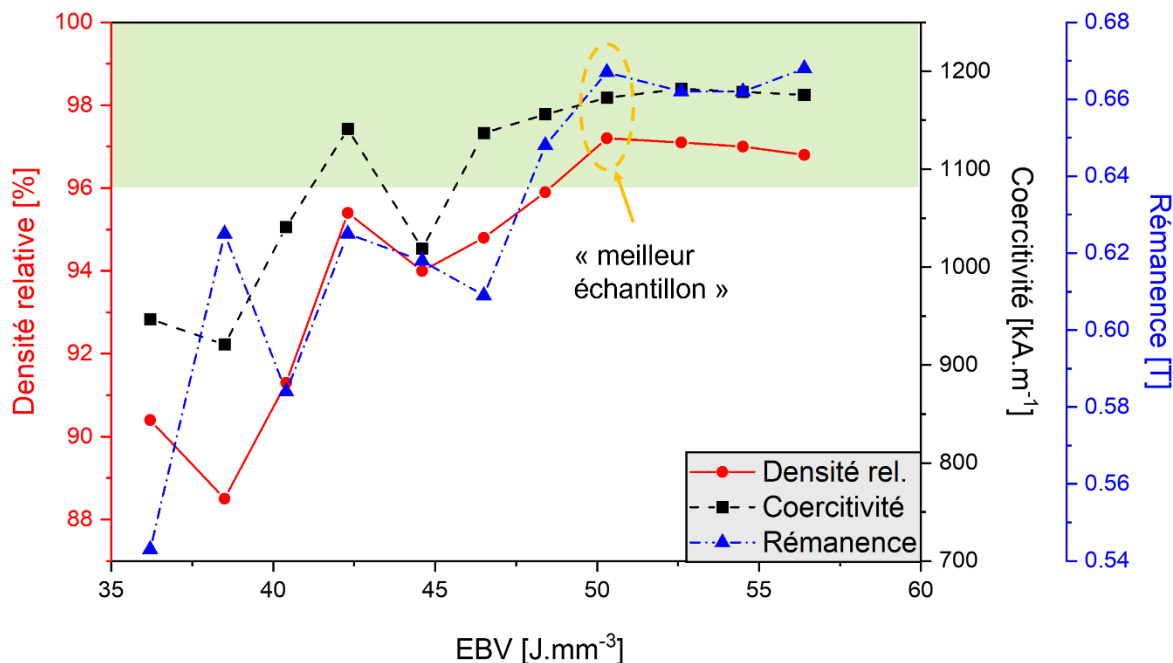


Figure 3.2 : Densité et propriétés magnétiques des aimants imprimés en fonction de l'EBV. Une zone paramétrique optimale se dégage avec des échantillons de densité supérieure à 96 %, de coercitivité supérieure à 1100 kA.m⁻¹ et de rémanence supérieure à 0,64 T.

3.1.3 Recuit

Les échantillons avec une EBV dans la gamme optimale ($48 \text{ J.mm}^{-3} < \text{EBV} < 57 \text{ J.mm}^{-3}$) ont été recuits à 600°C pendant 10 min et à 470°C pendant une heure. Les courbes de désaimantation d'un échantillon brut de fabrication et de son homologue recuit sont présentées dans la Figure 3.3. Les propriétés magnétiques ont été mesurées dans les trois directions de l'espace (x et y étant les deux directions horizontales des trajectoires du laser et z la direction verticale de fabrication des échantillons) pour rechercher une éventuelle anisotropie magnétique, qui traduirait une texturation des échantillons. Aucune différence notable n'a été observée entre les trois directions. Ce résultat contraste avec ceux rapportés par Goll et al. [15], qui ont obtenu une légère orientation préférentielle des grains dans les aimants FLLP pouvant être mise en évidence par une analyse EBSD. Cependant, cette anisotropie magnétique et cristalline n'a pu être révélée sur des courbes de désaimantation qu'en faisant grossir substantiellement les grains par murissement d'Ostwald avec des traitements thermiques à plus haute température (> 900 °C), ce qui a limité la coercitivité obtenue par ces auteurs, à la différence du cycle de recuit adopté dans cette thèse. Les propriétés les plus élevées obtenues après le traitement thermique de recuit dans cette étude sont $B_r = 0,691 \text{ T}$ et $H_{cJ} = 1443 \text{ kA.m}^{-1}$, soit une augmentation relative moyenne de 20-30 % en coercitivité, de 3-6 % en rémanence. Des augmentations similaires ont été observées dans les trois directions de l'espace.

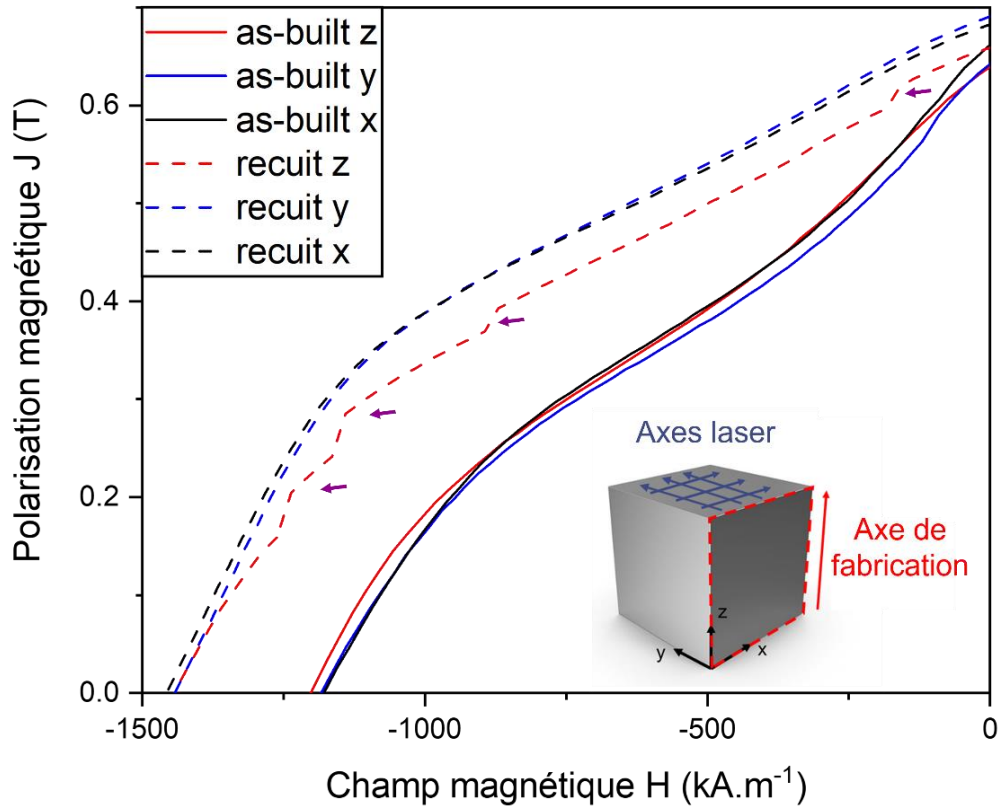


Figure 3.3 : Courbes de désaimantation d'un échantillon brut de fabrication avec une EBV = $52.6 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ et d'un échantillon recuit de EBV = $54.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$. Une partie de l'échantillon recuit s'est cassée lors de la dernière mesure (courbe « recuit Z ». Les points de rupture sont signalés par des flèches violettes). Les échantillons qui se brisent lors d'une mesure constituent un problème fréquent car la mesure d'hystérésis nécessite des faces parfaitement planes en contact avec les pôles magnétiques difficilement atteignable en pratique (voir chapitre 2.2.3).

3.2 Caractérisation d'un aimant brut de fabrication

3.2.1 Observation générale de la microstructure en MEB

La microstructure des échantillons de composition SC50 a d'abord été observée au MEB, avec un grossissement variant entre $\times 50$ et $\times 20\,000$. La résolution de cette technique (de l'ordre du nanomètre à 30 kV pour le MEB utilisé) permet d'observer sans difficulté des phases d'une taille supérieure à 100 nm, permettant ainsi d'obtenir des informations très riches sur la microstructure.

3.2.1.1 Porosités et fissures

En observant les échantillons à faible grossissement MEB (Figure 3.4), nous remarquons la présence de nombreuses fissures. Ces fissures sont principalement orientées le long de la direction de fabrication de l'échantillon, parfois sur plusieurs centaines de microns. La présence de fissures traversant plusieurs couches d'impression est fréquente en FLLP [87],

[175]. Ces fissures peuvent être associées aux contraintes thermomécaniques provoquées par le refroidissement brutal du NdFeB (matériau dur et peu ductile) ainsi qu'à la différence de densité entre la phase liquide et la phase solide pendant le refroidissement. Ces fissures fragilisent la structure, mais dans le cadre de cette étude, les propriétés mécaniques ne seront pas étudiées, étant considérées comme un point d'optimisation ultérieur du procédé. Des porosités régulières, entourées en rouge dans la Figure 3.4 sont aussi observées. Ces porosités peuvent provenir du procédé de fabrication, mais aussi du polissage. En effet, certaines phases, en particulier des oxydes de néodyme pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns, ont tendance à s'arracher plus facilement lors du polissage par rapport à la phase magnétique. Lorsque les porosités observées sont de l'ordre d'une dizaine de microns, elles sont probablement associées à de l'arrachement pendant le polissage. Lorsqu'elles atteignent plusieurs centaines de microns, elles sont plutôt associées à des zones infondues.

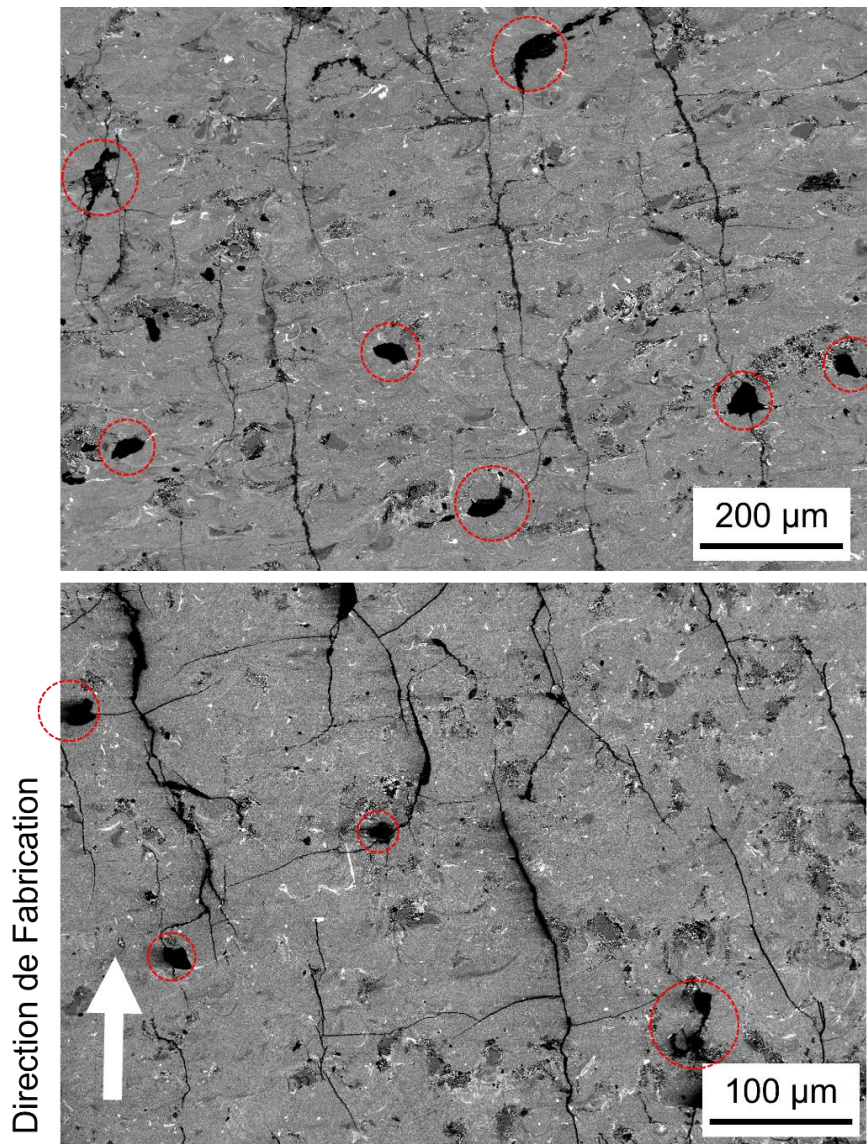


Figure 3.4 : Observation MEB BSE (E = 5 kV) d'aimants imprimés à faible grossissement ($\times 100$ et $\times 200$). Des exemples de porosités sont entourés en rouge. De nombreuses fissures, orientées selon la direction de fabrication sont aussi observables.

Une quantification surfacique des fissures et des porosités a été réalisée selon la procédure décrite dans le chapitre 2.3.3.2 sur plusieurs échantillons. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.5. Les fractions surfaciques ainsi obtenues sont comparées avec les mesures de densité réalisées par la méthode d'Archimède. La procédure de quantification de la fraction surfacique de fissures ne pouvant être considérée comme quantitative, et les deux techniques portant sur des caractéristiques différentes (volumique vs surfacique), l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

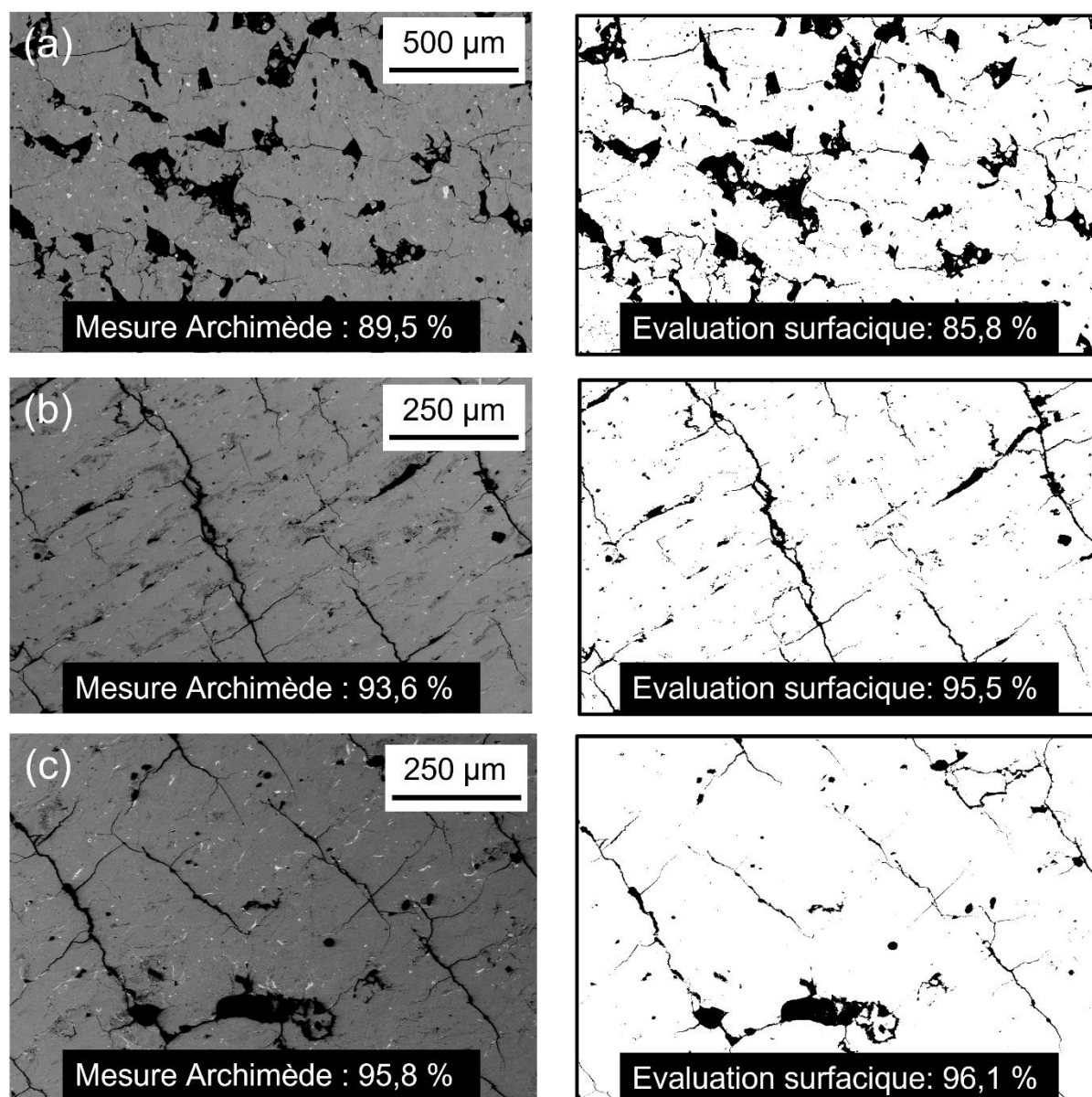


Figure 3.5 : Observation MEB BSE ($E = 5 \text{ kV}$) de 3 échantillons (partie de gauche) et évaluation de la surface des porosités à l'aide du logiciel ImageJ (partie de droite) ; (a) échantillon avec une EBV de $36,2 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$; (b) EBV de $46,5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$; (c) EBV de $42,3 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$.

La Figure 3.5a montre un échantillon à faible EBV ($36,2 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$) avec une densité mesurée par Archimède de 89,5 %. Pour cet échantillon, l'image MEB montre la présence de nombreuses porosités atteignant plusieurs centaines de μm , très probablement des zones infondues. La présence d'infondues est cohérente avec la faible densité de l'échantillon et le fait que son EBV

soit plus faible que l'optimum déterminé par l'étude paramétrique. Les Figure 3.5b et Figure 3.5c montrent deux échantillons avec des densités proches du maximum obtenu au cours de la thèse. Pour ces échantillons, il n'y a quasiment plus de porosités de grande taille. Toutefois peu importe l'optimisation de l'EBV, les fissures sont toujours présentes en quantité significative. Elles représentent systématiquement entre 2 et 4 % environ de la densité totale. Afin d'accroître encore la densité des échantillons, il serait nécessaire d'adapter le procédé. Par exemple, l'utilisation d'un plateau chauffant est présentée dans la littérature comme une solution afin de réduire les contraintes engendrées par le refroidissement brutal en FLLP [135], et donc réduire la fissuration.

3.2.1.2 Microstructure

A. Piscines de fusion et grains colonnaires

En observant de plus près la microstructure, nous remarquons 4 contrastes issus d'électrons rétrodiffusés : tout d'abord la phase principale $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (grise), avec une phase aux joints de grains riche en Nd (gris clair/blanc). Ces deux phases constituent la majeure partie de la microstructure. S'ajoutent aussi ponctuellement des oxydes de Nd (blanc) et du $\alpha\text{-Fe}$ (noir) identifiés sur la Figure 3.6a. Il est possible de distinguer la forme caractéristique des zones fondues par le laser lors du procédé FLLP, les « piscines de fusion », qui délimitent les tirs et les couches successives. Deux exemples sont présentés sur la Figure 3.6.

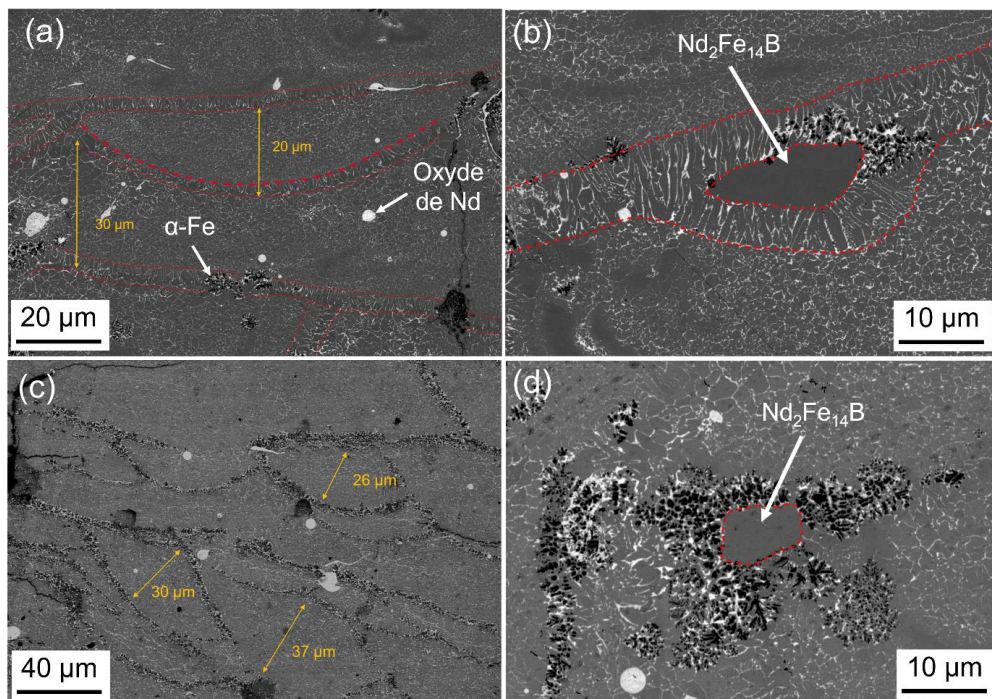


Figure 3.6 : Observation de la microstructure en MEB BSE ($E = 5 \text{ kV}$) de deux échantillon avec (a, b) un échantillon à EBV optimale dont les piscines de fusion peuvent être observées grâce aux zones de grains colonnaires détournées en rouge ; (c,d) un échantillon avec une EBV trop élevée, ou les piscines de fusion sont toujours observables mais cette fois grâce à la formation de grains de fer au niveau du bord des piscines de fusion.

Dans le premier cas (Figure 3.6a et b), nous distinguons des grains colonnaires qui permettent de délimiter les piscines de fusion. La formation d'une structure colonnaire par croissance épitaxiale sur les grains non fondus de la couche précédente en contact direct avec la limite de la piscine de fusion est souvent observée dans les échantillons élaborés par FLLP. Toutefois, dans nos échantillons, ces grains colonnaires ne s'étendent pas sur toute la hauteur de la piscine solidifiée mais seulement sur quelques microns. Dans le second cas (Figure 3.6c et d) l'EBV est plus élevée et une quantité non négligeable de α -Fe s'est formée dans l'échantillon, en particulier au niveau du bord des piscines de fusion. Pour rappel, d'après le diagramme des phases ternaire Nd-Fe-B, il existe un domaine de stabilité du Fe avec le liquide pour des températures plus élevées que le péritectique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Ainsi, pour des refroidissements lents, le Fe se forme en premier à partir du liquide avant la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La présence de α -Fe permet d'attester de conditions de refroidissements plus lentes en bordure de piscine de fusion que plus à cœur, ainsi qu'une accentuation du phénomène dans les échantillon avec une EBV élevée. *A contrario*, l'absence de Fe en bordure de piscine dans les échantillons optimaux témoigne d'une vitesse de refroidissement suffisamment rapide pour permettre d'éviter sa nucléation avant l'atteinte de la température péritectique. Sur la Figure 3.6b et d deux cas particuliers ont été identifiés, à savoir des grains d'environ 5-10 μm de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entourés soit de grains colonnaires soit de zones de α -Fe. Ces grains peuvent être issus d'éjectas ou de grains de poudre isolés qui n'ont pas été entièrement fondus pendant le procédé. Ces zones ne sont pas à considérer comme des infondus à proprement parler car aucune porosité n'a été créée. Toutefois, ces grains partiellement fondus témoignent de perturbations de refroidissement locales, engendrant une modification des conditions de solidification, et par conséquent la formation de grains colonnaires et/ou de α -Fe aux alentours. Enfin, la distance moyenne entre deux zones colonnaires successives a été mesurée, avec un résultat proche de l'épaisseur des couches d'impression, soit 30 μm . Les piscines ne sont pas parfaitement délimitées à cause de la rotation des tirs lasers de 90° entre les couches. En effet, pour les couches où le plan d'observation MEB est perpendiculaire au déplacement du laser, une forme typique de demi-cercle est observée, tandis que pour les couches où le plan de la coupe MEB est parallèle au déplacement laser l'observation est plus complexe à discuter.

B. Grains équiaxes

En s'intéressant aux zones situées au cœur des piscines de fusion et à plus fort grossissement, nous remarquons que les grains colonnaires laissent place à des grains équiaxes. Ce changement de microstructure est connu et documenté dans les procédés de solidification [176], dont la FLLP [177]. Toutefois les conditions engendrant cette transition colonnaire/équiaxe (CET) sont souvent complexes à discuter et à modéliser. Ce phénomène a été présenté dans le chapitre 1.3.2, et nous y reviendrons par la suite dans le chapitre 5 afin de proposer une explication dans le cas du NdFeB.

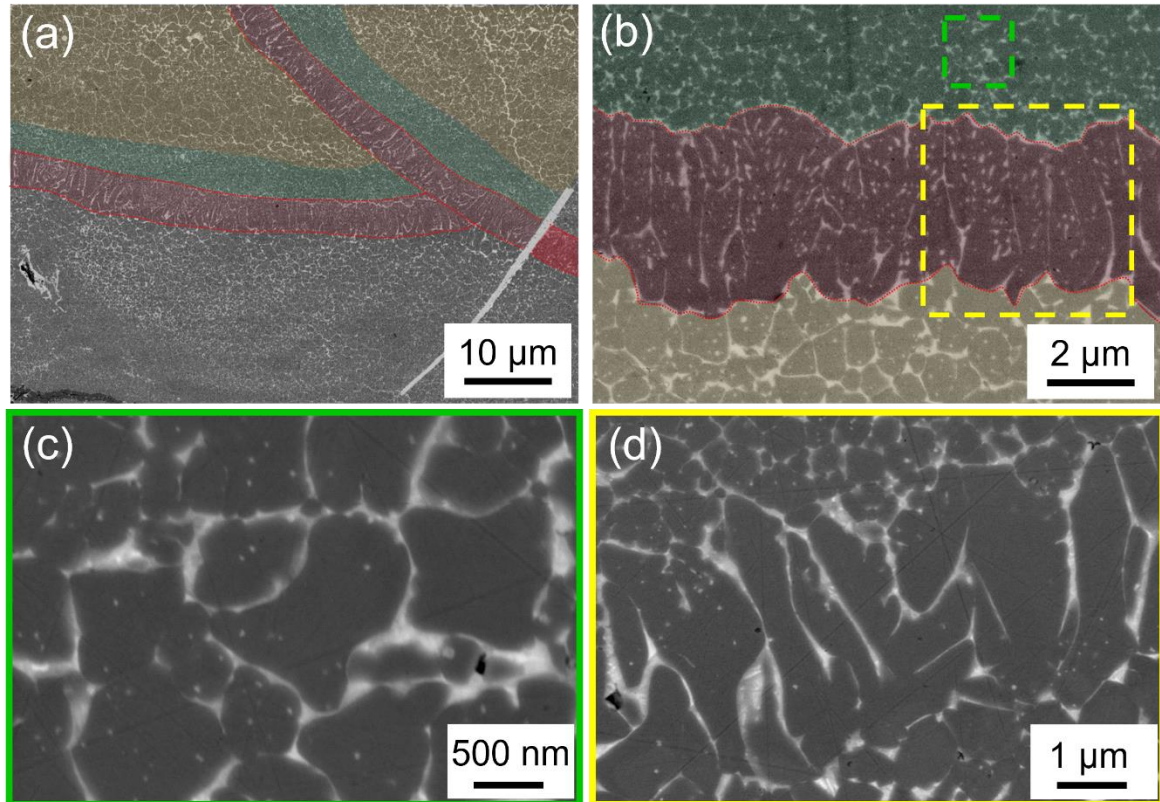


Figure 3.7: Observation MEB BSE ($E = 5 \text{ kV}$) de la microstructure avec (a) et (b) des bordures de piscine de fusion composées de grains colonnaires en rouge, des grains équiaxes submicroniques surlignés en vert et des grains équiaxes microniques issus de la HAZ surlignés en jaune ; (c) zoom sur des grains équiaxes fins (encadré vert) ; (d) zoom sur des grains colonnaires (encadré jaune).

La taille des grains équiaxes varie de quelques centaines de nm au fond des piscines de fusion à quelques μm au niveau de la limite avec la couche supérieure (Figure 3.7). Les plus petits grains sont situés juste au-dessus des grains colonnaires tandis que les plus gros grains appartiennent à la zone affectée thermiquement (ZAT ou HAZ pour « *Heat Affected Zone* » en terminologie anglo-saxonne). Cette zone subit la chaleur dégagée par le passage du laser lors de l'impression de la couche de poudre suivante, pouvant entraîner l'activation d'un mécanisme de mûrissement d'Ostwald aboutissant à une croissance des grains. Ce principe est présenté sur la Figure 3.8. La croissance des grains est visible sur la Figure 3.7a,b avec la présence de grains grossiers surlignés en jaune juste en dessous des grains colonnaires de la couche suivante (en rouge) et les grains submicroniques surlignés en vert au-dessus des grains colonnaires.

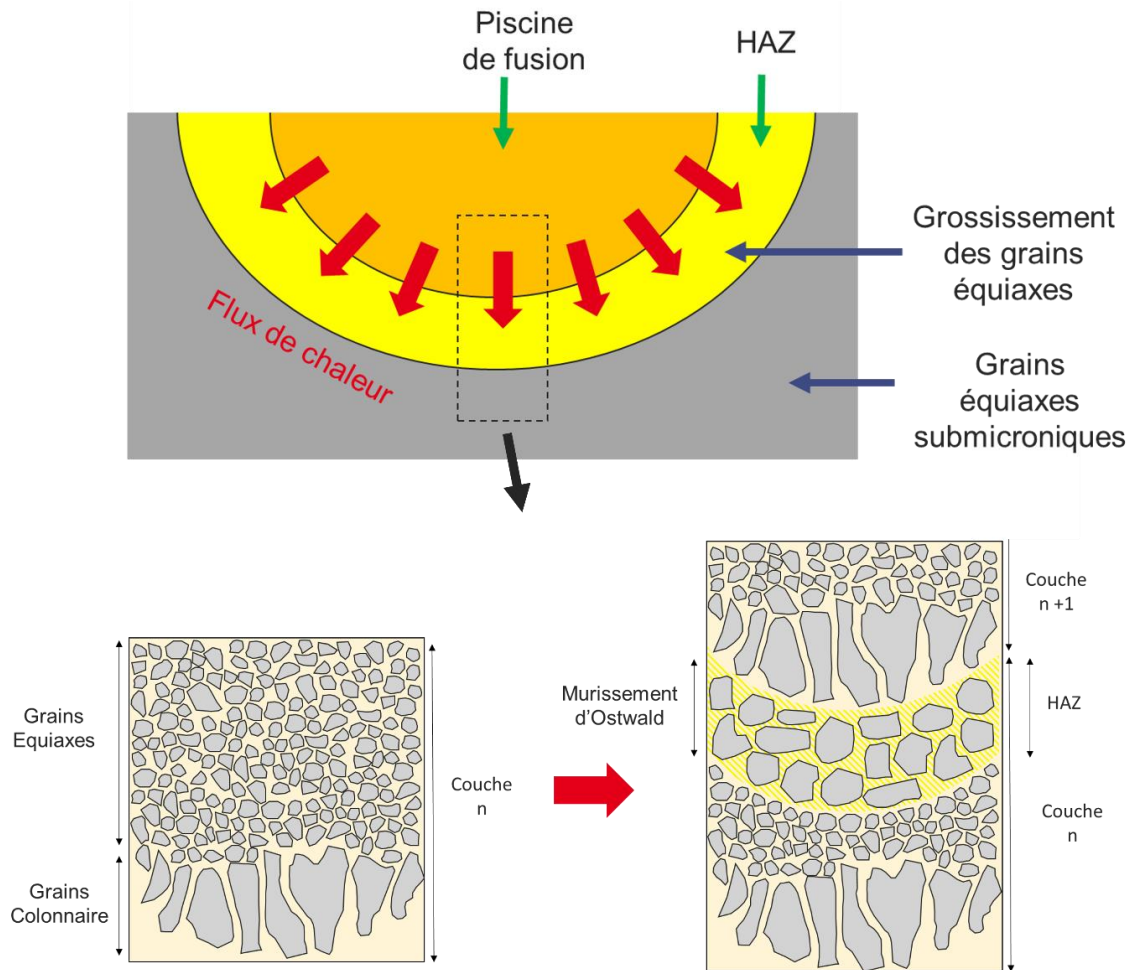


Figure 3.8 : Schéma de présentation de la HAZ. Les grains de cette zone se forment en deux étapes : d'abord des grains submicroniques issus de la solidification de la piscine de fusion de la couche N , puis augmentation de leur taille par murissement d'Ostwald lors de la remontée en température de la HAZ lors de la fabrication de la couche $N + 1$.

C. Phases intergranulaires

Les observations sous détecteur MEB BSE (Figure 3.9) montrent que la phase intergranulaire est très hétérogène avec des zones parfois épaisses de plusieurs centaines de nm, des zones fines et d'autres où la phase intergranulaire est tout simplement absente, ainsi que plusieurs niveaux de gris différents. Une identification plus fine nécessite des techniques plus poussées que nous allons présenter dans cette section.

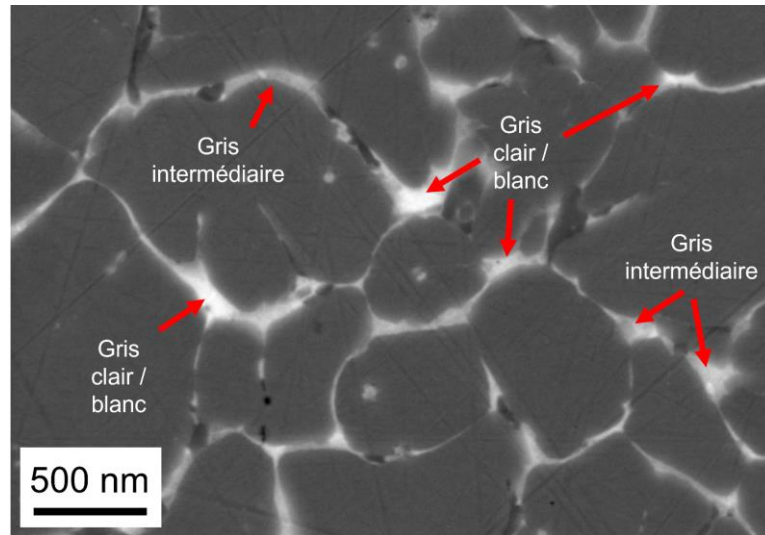


Figure 3.9 : Observation MEB BSE (E = 5 kV) de la phase intergranulaire. Plusieurs contrastes peuvent être mis en évidence.

3.2.1.3 Analyse par EDX

Des analyses EDX ont été réalisées en complément de l'imagerie MEB (Figure 3.10). Tout d'abord, les cartographies de la zone (a) présentées dans la Figure 3.10b confirment la nature oxydée des grosses zones riches en Nd de forme quasi-circulaire, ainsi que le α -Fe et les grains magnétiques de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. En s'intéressant plus en détail aux gros grains de plusieurs dizaines de microns (Figure 3.10c), comme évoqué précédemment, la présence de grains colonnaires aux abords de certains d'entre eux renforce l'hypothèse de grains de poudre partiellement fondus dans la piscine de fusion, ou d'éjectas. Des grains colonnaires ont pu croître à partir de ces zones avant de laisser place à la germination équiaxe, comme pour le bord de la piscine de fusion. D'autres grains présentent un contraste plus sombre, et peuvent être associés à une phase différente de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Des analyses complémentaires à l'aide de pointés EDX (Figure 3.10d,f) ont permis de mettre en évidence une concentration en B différente entre les deux phases. Ainsi, il semble que les grains à contraste plus sombre appartiennent plutôt à la phase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ tandis que les grains gris clair majoritaires appartiennent à la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Les phases $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sont complexes à différencier en microscopie, des analyses complémentaires sont nécessaires afin de quantifier le B et de confirmer les observations, par exemple, avec la spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS, technique utilisée pour l'identification des phases 1-4-4 par Bacchetta et al. [10]). Dans un cas comme dans l'autre, la présence de ces grains, ainsi que des zones de α -Fe, témoignent de perturbations locales des conditions de refroidissement et du comportement turbulent de la phase liquide dans les piscines de fusion.

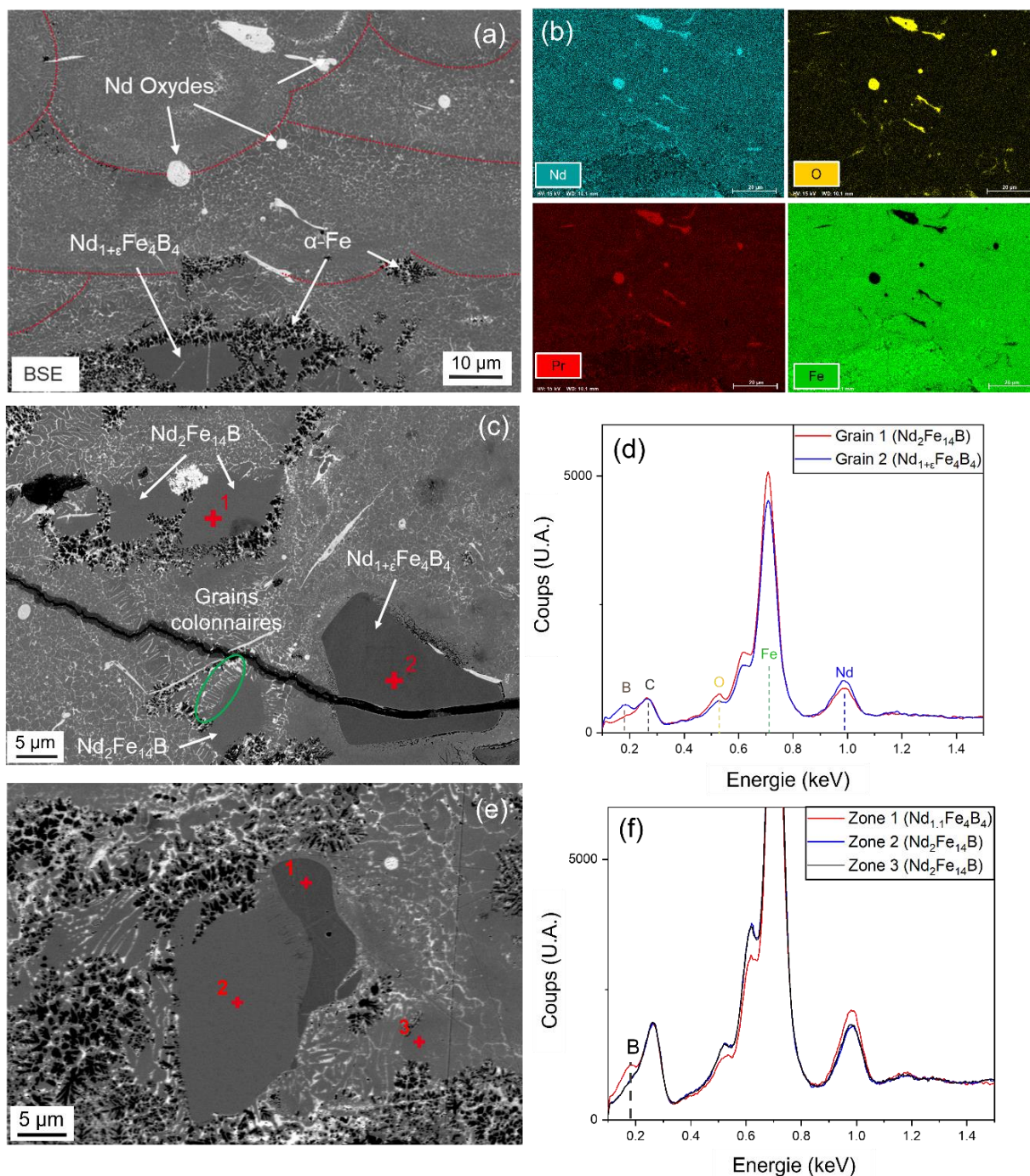


Figure 3.10 : (a) Observation des phases au sein de la microstructure ($E = 5 \text{ kV}$) ; (b) cartographies élémentaires EDX de la zone (a) ; (c) identification de grains de plusieurs dizaines de microns ($E = 5 \text{ kV}$) ; (d) pointés EDX dans les zones 1 et 2 mettant en évidence une différence significative de la concentration en B des deux phases ; (e) observation d'un grain de plusieurs dizaines de μm ($E = 8 \text{ kV}$). Ce grain apparaît divisé en deux parties, avec une concentration plus élevée en B dans la zone 1 que dans la zone 2. Le profil EDX 2 est identique au profil EDX 3 déjà supposé être assimilé à la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (f) pointés EDX dans les zones 1, 2 et 3 mettant à nouveau en évidence une différence significative de la concentration en B des deux phases.

3.2.2 Confirmation par DRX des phases en présence

La DRX a été utilisée en complément des analyses MEB et EDX afin de déterminer les phases en présence. Toutefois, son intérêt s'est trouvé relativement limité pour diverses raisons :

- La structure des échantillons étant majoritairement équiaxe, l'orientation des grains est aléatoire et de nombreuses familles de plans se trouveront au moins une fois dans les conditions de Bragg pendant le balayage angulaire, entraînant l'apparition des très nombreux pics associés à la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ étant majoritaire dans l'échantillon (~90 % volumique), ces pics ont de grandes chances de dominer ceux d'autres phases présentes en plus faible concentration. Ainsi, pour les phases minoritaires, le nombre de pics permettant l'identification est faible (1 à 2 pics parfois seulement).
- Les structures et les paramètres de maille des divers oxydes de Nd sont encore source de discussion dans la littérature. Sans un paramètre de maille fixe, il est impossible de définir avec précision les angles pour lesquels les familles de plans se trouveront dans les conditions de Bragg.
- Toujours pour les oxydes de Nd, certains angles peuvent être associés à plusieurs structures différentes, aux paramètres de maille proches. En couplant cette problématique à la première qui limite le nombre de pics identifiables pour les phases minoritaires, il peut être difficile voire impossible de tirer une conclusion lorsqu'il n'y a qu'un seul pic identifiable par DRX, pour une phase dont la chimie, la structure et le paramètre de maille sont encore en débat dans la communauté scientifique.

Pour ces raisons, la DRX est principalement utilisée en support et en confirmation dans cette étude, plutôt que dans une optique d'identification des phases. La Figure 3.11 présente un diffractogramme d'un échantillon massif brut de fabrication dans les trois directions de l'espace. Tout d'abord, l'intensité des pics est quasiment identique entre les trois diffractogrammes, confirmant l'absence de texture cristalline dans l'échantillon. La phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est facilement indexable sur la majorité des pics présents. Toutes les familles de plans de l'intervalle $20-50^\circ$ sont identifiables et leurs intensités relatives sont proches de ce qui est attendu dans un échantillon isotrope. La phase $\alpha\text{-Fe}$ a facilement été identifiée à l'aide du pic $2\theta = 44,7^\circ$. Une phase secondaire a été identifiée à $2\theta = 28,2^\circ$ et $2\theta = 32,6^\circ$ avec un paramètre de maille d'environ $5,5 \text{ \AA}$ qui appartient très probablement à la phase NdO_x métastable cubique (structure CaF_2) référencée dans la littérature. Deux petits pics supplémentaires ont été identifiés, l'un à $2\theta = 30,3^\circ$ qui peut être associé à une autre phase cubique NdO_x (structure NaCl assimilable à NdO) avec un paramètre de maille d'environ $5,1 \text{ \AA}$, également observé dans la littérature, et l'autre à $2\theta = 30,8^\circ$ qui peut être associé à la phase hexagonale Nd_2O_3 . Cette dernière est fréquemment observée en quantités significatives dans les aimants frittés (voir chapitre 1.5). Aucune trace de $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ni de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B}_x)$ n'a été détectée. Pourtant, la phase $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ est régulièrement observée dans les aimants frittés. De plus, nous soupçonnons l'avoir observée en MEB EDX. Quant à la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}(\text{B}_x)$, elle avait été recensée en quantité dans la thèse de R. Caniou [84] pour des tirs sur plaque et des aimants imprimés. Cependant, il ne faut pas tirer de conclusions trop hâtives quant à l'existence de ces phases car, comme évoqué précédemment, les résultats de DRX

doivent être pris avec précaution car les nombreux pics de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dans le cas isotrope gênent la détection des phases secondaires mineures.

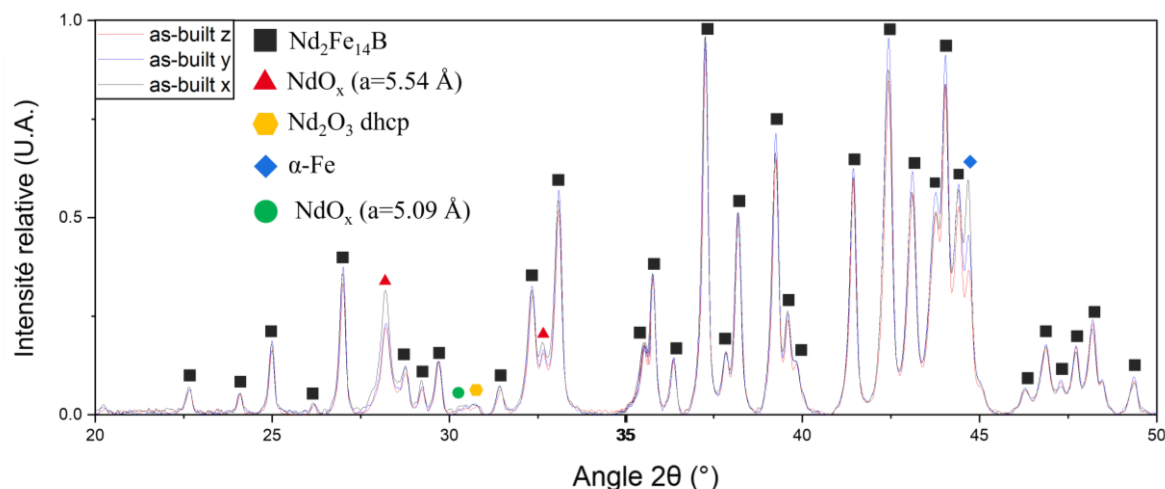


Figure 3.11: Diffractogramme d'un échantillon imprimé brut de fabrication sur la plage $2\theta = 20-50^\circ$. Analyse dans les trois directions de l'espace et identification des phases en présence.

3.2.3 Observation fine au MET

La microscopie électronique à balayage possède une résolution limitée, en particulier lors des analyses chimiques par EDX, qui ne permet pas d'étudier avec précision la phase Nd-rich, les joints de grains et toutes les structures à l'échelle nanométrique. Une analyse MET sur des lames minces extraites des échantillons FLLP est proposée pour étudier plus finement la microstructure.

3.2.3.1 Grains magnétiques

Tout d'abord, l'observation des lames minces a permis de mettre en évidence la présence de nombreux grains fins de l'ordre de quelques centaines de nm (Figure 3.12). En effet, de nombreux JDG n'étaient pas visibles en MEB, en particulier lorsqu'il n'y a pas de phase intergranulaire présente ou lorsque cette phase est relativement fine (quelques nm). L'utilisation d'images MEB pour réaliser des mesures statistiques de taille de grains génère des résultats surestimés. De plus, la Figure 3.12 met en évidence une forte hétérogénéité dans la taille des grains, même dans les zones les plus fines avec des grains microniques côtoyant des grains de 100-200 nm et ce même dans les zones équiaxes fines où le refroidissement est très rapide.

La présence de la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ a été confirmée à l'aide de clichés de diffraction (Figure 3.13) pour les grains colonnaires comme pour les grains équiaxes. Des branches secondaires ont été mises en évidence sur les grains colonnaires, non visibles à l'échelle du MEB. Pour ces grains colonnaires, la croissance semble se faire majoritairement selon une direction proche de l'axe $[100]$ du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, comme observé dans la littérature sur des dendrites de rubans fabriqués par Strip Casting [24]. De plus, nous avons mis en évidence que

les deux grains colonnaires présentés sur la Figure 3.13a possèdent exactement la même orientation cristallographique.

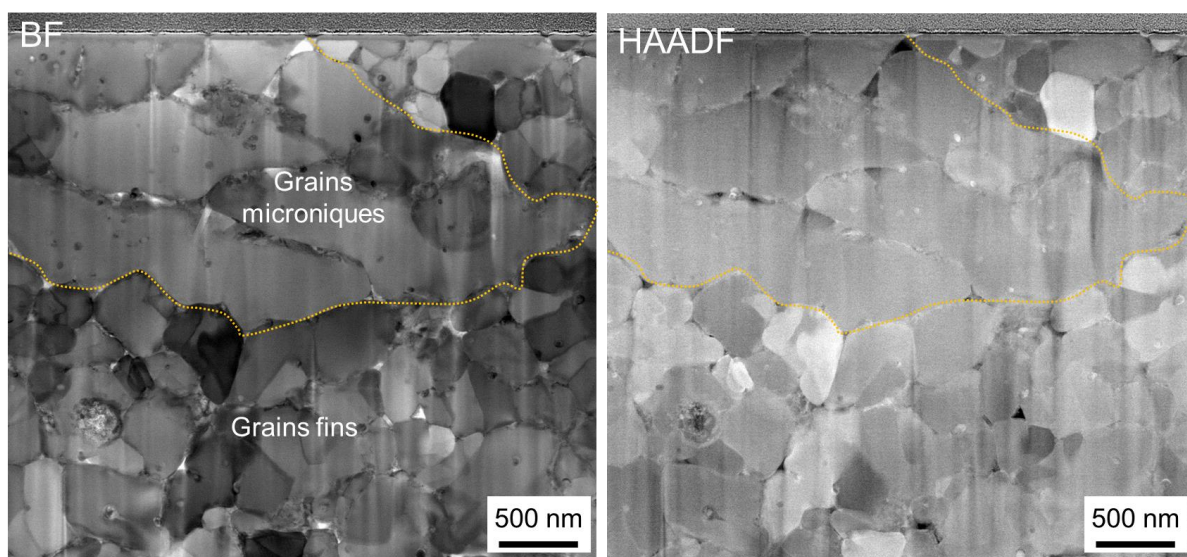


Figure 3.12 : Observation globale en mode S-TEM d'une zone équiaxe fine. Quelques grains microniques sont observables même au sein de ces zones où les grains submicroniques sont majoritaires.

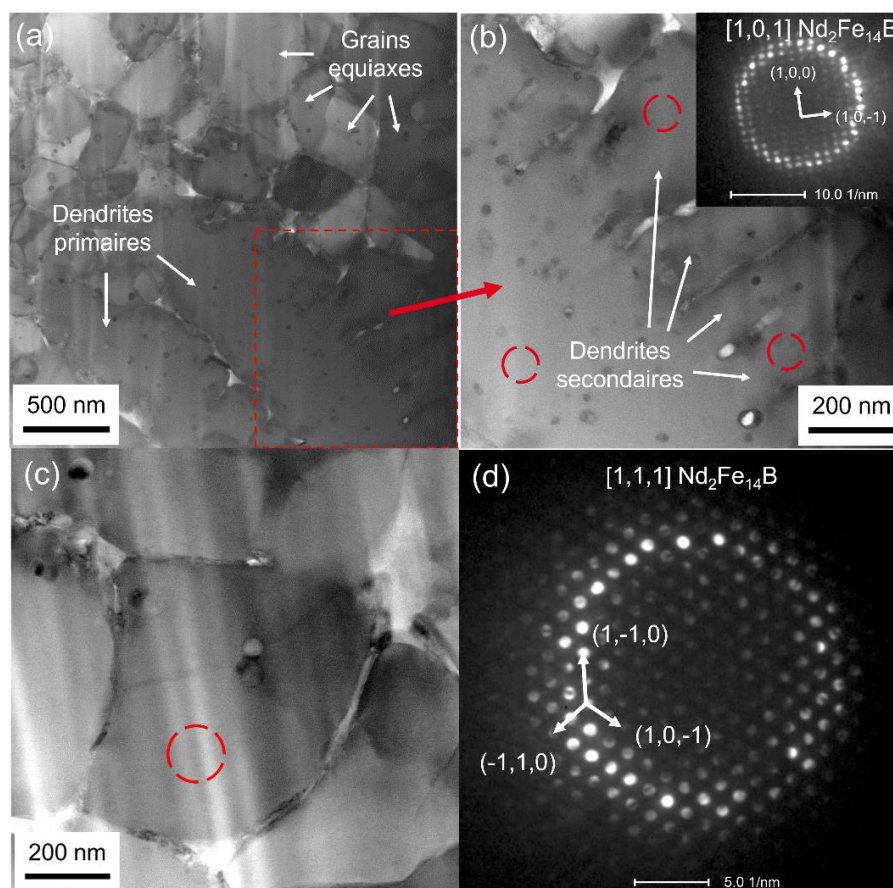


Figure 3.13 : Observation S-TEM BF de grains colonnaires et de grains équiaxes avec confirmation de la structure de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à l'aide de clichés de diffraction : (a) observation mixte de grains équiaxes et colonnaires ; (b) zoom sur l'encadré rouge de (a) avec observation des dendrites secondaires (confirmation de structure et de l'orientation du grain par diffraction) ; (c) observation d'un grain équiaxe avec (d) cliché de diffraction associé.

3.2.3.2 Phase intergranulaire

La phase intergranulaire entourant le grain magnétique précédemment identifié sur la Figure 3.13 est caractérisée en détail sur la Figure 3.14 et la Figure 3.15. À l'aide de trois spectres EDX présentés en Figure 3.15 (issus des zones 1, 2 et 3 de la Figure 3.14) ainsi que des images S-TEM Haute Résolution (Zones A et B de la Figure 3.15) nous avons mis en évidence le caractère hétérogène de la phase intergranulaire. En effet, dans la zone A dont est issu le profil linéaire EDX 2, une phase Nd-rich d'une dizaine de nm est présente au niveau du joint de grain, cette phase Nd-rich étant aussi observée dans le cas du profil linéaire EDX 1. À l'inverse, dans la zone B, l'image S-TEM HR ainsi que le profil linéaire EDX 3 indiquent la présence d'un joint de grain sans phase intergranulaire. Les deux grains magnétiques sont en contact direct et très probablement couplés magnétiquement.

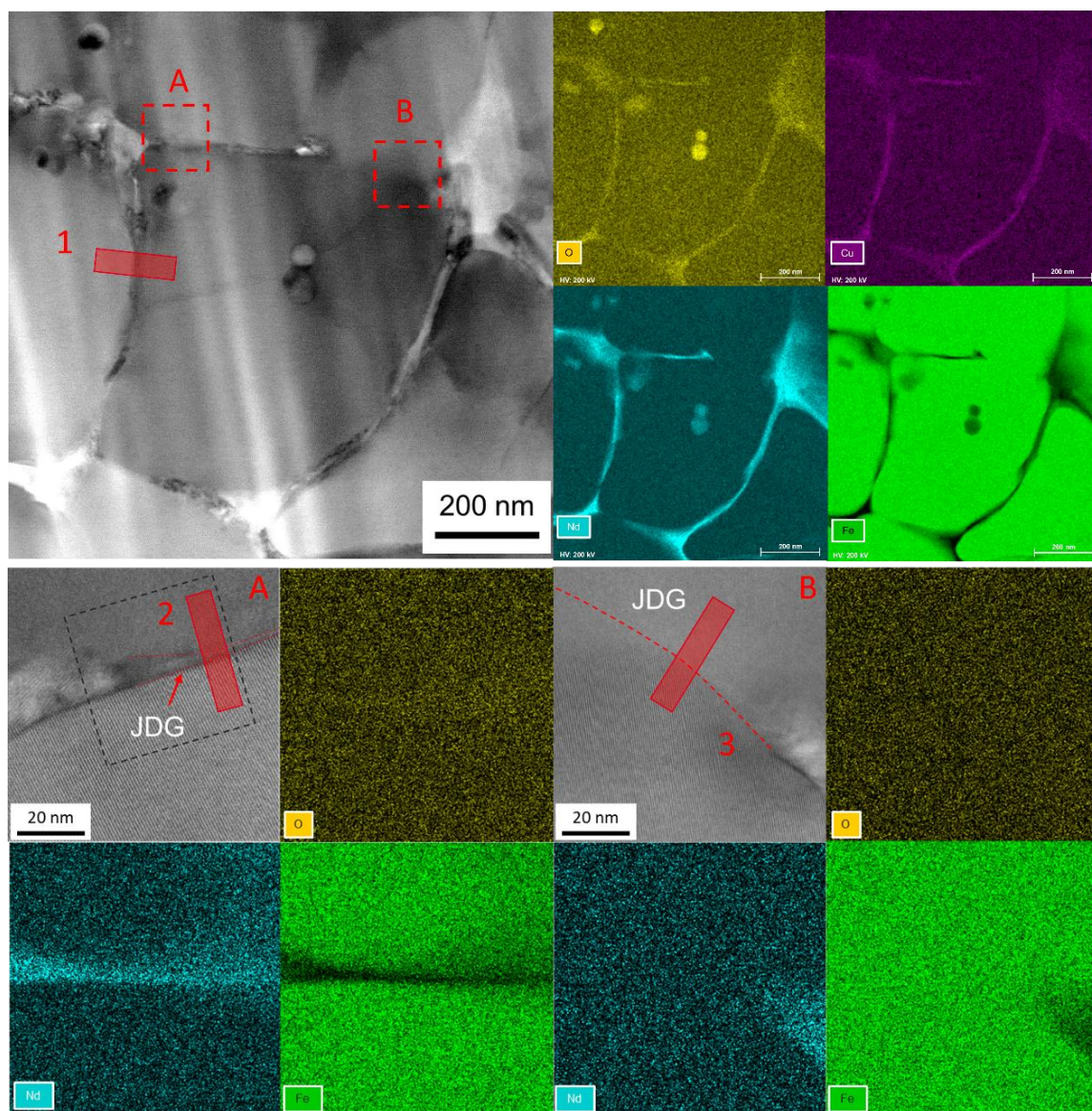


Figure 3.14 : Etude de la phase intergranulaire par imagerie TEM/S-TEM couplée à des cartographies EDX. Les données EDX sont présentées en quantification atomique.

En étudiant plus en détail le comportement de la phase intergranulaire dans les zones les plus épaisses, plusieurs contrastes sont observés sous détecteur BF, témoignant d'un changement d'orientation et/ou de structure au sein des joints de grain. Ainsi, la zone intergranulaire serait soit composée de plusieurs phases de structures cristallines différentes, soit d'une même phase divisée en plusieurs cristallites d'orientations diverses. D'un point de vue chimique, la phase aux joints de grains semble composée majoritairement de Nd avec des traces d'O et de Cu, observés sur les cartographies, mais qui ne ressortent pas sur les profils linéaires. Toutefois, l'observation des spectres EDX associés témoigne de la présence d'un faible pic lié à l'oxygène et d'un autre lié au Cu. Cette phase pourrait correspondre à du Nd métallique, et peut être ponctuellement à l'eutectique Nd/NdCu, une phase eutectique à bas point de fusion dont le comportement pourrait être favorable à l'obtention d'aimants à forte coercitivité.

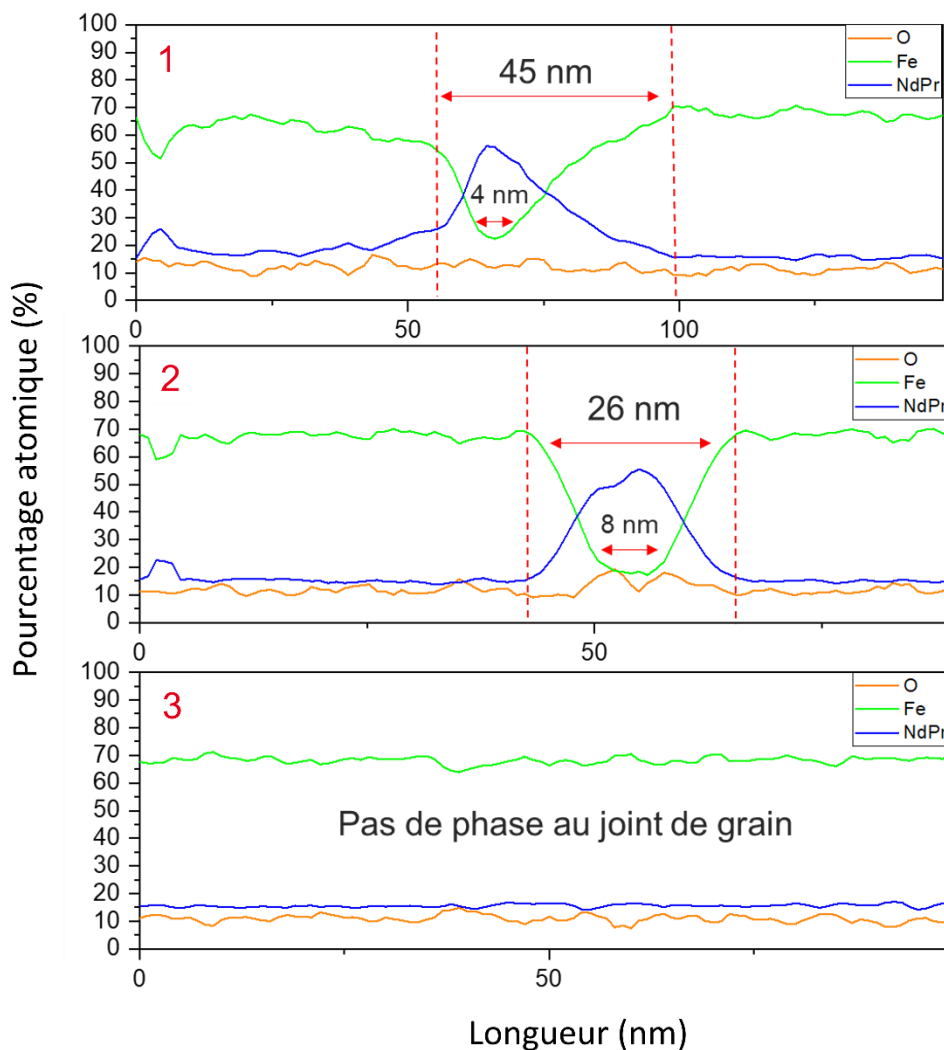


Figure 3.15 : Profils linéaires EDX réalisées dans les zones 1, 2 et 3 reportées sur la Figure 3.14.

Sur la Figure 3.16, la phase aux joints triples a été clairement identifiée à l'aide de clichés de diffraction comme étant NdO_x avec un paramètre de maille d'environ 5,5 Å. Ces observations sont en accord avec les identifications par DRX. Ces observations ne se limitent pas aux deux joints triples présentés ici. Nous avons identifié plusieurs dizaines de joints triples à l'aide de

leurs clichés de diffraction, et cette structure est ressortie systématiquement. Des analyses par EFSD, présentées dans l'Annexe 7, ont aussi permis de confirmer la présence systématique de la structure NdO_x au niveau des jonctions triples.

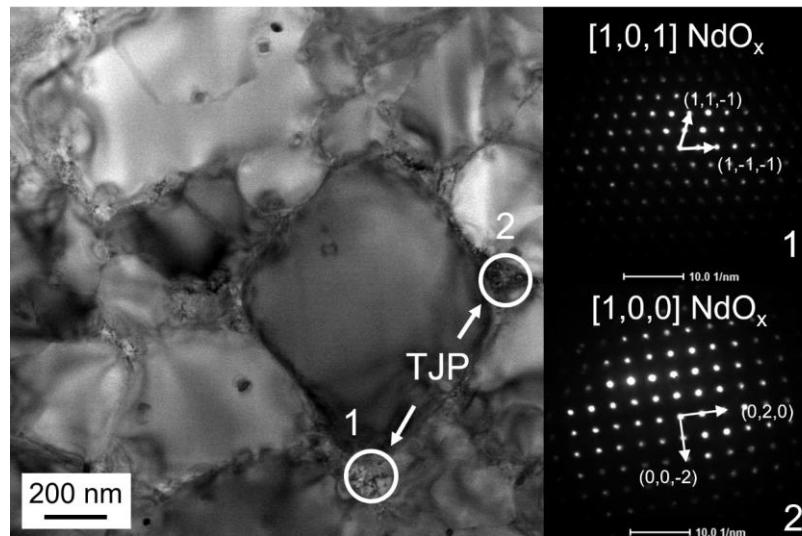


Figure 3.16 : Observation et identification des phases aux joints triples.

3.2.3.3 Inclusions intragranulaires

Les inclusions intragranulaires ont d'abord été mises en évidence à partir d'images MEB (Figure 3.17). La taille de ces inclusions semble variable, mais est généralement comprise entre 10 et 100 nm. Les précipités sont visibles dans les grains colonnaires (Figure 3.17a) comme dans les grains équiaxes (Figure 3.17b,c), sans distinction particulière. Plusieurs précipités peuvent être observés à l'intérieur de certains grains.

La présence de ces inclusions riches en Nd a été confirmée par analyse MET (Figure 3.18a). Toutefois, même si la majorité des inclusions apparaissent en EDX comme étant des oxydes, d'autres ont été identifiées comme du Nd faiblement allié avec des éléments d'addition tels que Cu et Ga, comme observé dans les JDG. Deux oxydes ont été identifiés avec certitude grâce à la diffraction électronique : l'un avec la structure Nd_2O_3 hcp (Figure 3.18b) et l'autre avec la structure NdO_x cfc et un paramètre de maille d'environ 5,1-5,2 Å (Figure 3.18c). Malgré leurs structures cristallines différentes, les phases Nd_2O_3 et NdO_x possèdent des paramètres de maille ainsi qu'une organisation atomique relativement proches. Par conséquent, de nombreux clichés de diffraction expérimentaux n'ont pu être identifiés avec précision. Toutefois, nous pouvons affirmer avec certitude que toutes les inclusions oxydées appartiennent soit à l'une soit à l'autre structure ; le paramètre de maille de la structure NdO_x cfc pouvant varier selon les inclusions. Une liste non exhaustive des inclusions indexées au cours de la thèse est présentée dans l'Annexe 8. L'identification des oxydes est d'autant plus complexe que leur taille ne leur permet généralement pas de traverser complètement la lame mince. L'information récoltée lors de l'analyse TEM correspond à la superposition de l'information de l'oxyde et de celle du grain magnétique l'entourant.

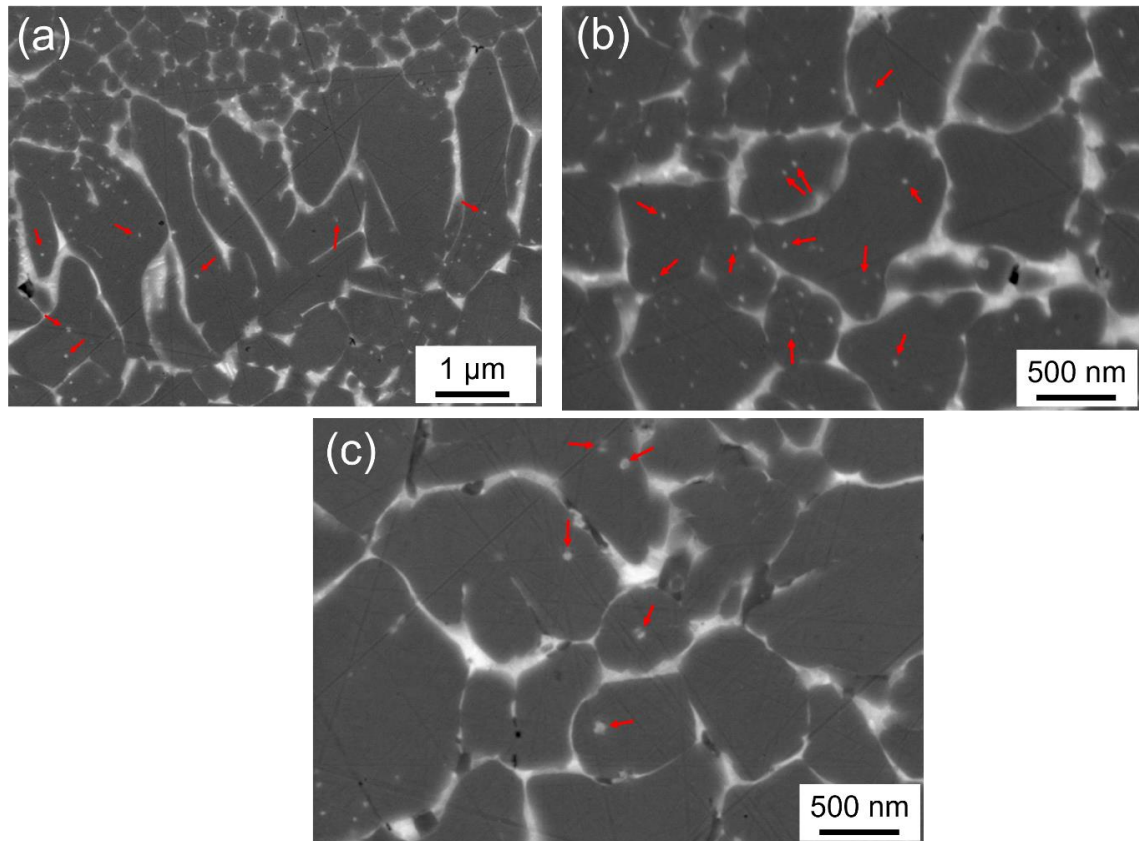


Figure 3.17 : Observation d'inclusions intragranulaires de taille variable, mais généralement comprise entre 10 et 100 nm.

En couplant l'imagerie à plus haute résolution et l'EDX, il est possible de compléter les observations précédentes et d'étudier plus en détail l'inclusion Nd_2O_3 de la Figure 3.18b. Sur la Figure 3.19a, les imageries S-TEM BF et HAADF permettent de mettre en évidence toute la complexité de cette inclusion qui présente de nombreux contrastes à l'échelle nanométrique. Les cartographies EDX permettent d'identifier trois zones distinctes, une zone riche en Nd et en O dépourvue de Fe au centre, une zone intermédiaire où le taux de Nd et d'O diminue tandis que le Fe augmente, et la zone extérieure riche en Fe et dépourvue d'O. Deux pointés EDX (Figure 3.19b,c) permettent de confirmer ces observations. Sur le spectre 1 (Figure 3.19b), le signal associé à l'oxygène est clairement identifiable et semble bien défini, en comparaison avec le spectre 2, où l'oxygène ne représente qu'un épaulement en amont du pic associé au Fe. Cet épaulement caractérise très probablement l'oxydation de surface de la lame, qui se produit toujours légèrement, malgré les conditions spécifiques de manipulation des lames que nous avons mises en place (transferts systématiques sous vide ou sous atmosphère inerte, et stockage permanent en BAG). Toujours sur le spectre 1, le pic associé au Fe à 6,4 keV utilisé pour la quantification EDX est presque inexistant. L'absence de Fe dans ce pointé EDX nous permet d'affirmer que l'inclusion Nd_2O_3 traverse complètement la lame mince dans sa partie centrale, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de superposition avec une potentielle portion du grain magnétique. Une représentation schématique de l'inclusion dans la lame mince est présentée dans la Figure 3.19d. Dans la partie centrale, seul le signal lié à l'inclusion est observé. Dans la partie intermédiaire, il y a une superposition des signaux EDX associés à

l'inclusion et au grain magnétique. Enfin, dans la partie extérieure, seul le signal associé au grain magnétique subsiste. Le profil EDX linéaire présenté dans la Figure 3.19e permet de confirmer cette représentation schématique car il met en évidence une augmentation progressive du taux de Fe dans la partie intermédiaire, pouvant traduire l'augmentation relative de la proportion de phase magnétique dans le signal EDX. De plus, sur le zoom de l'image BF à haute résolution de la Figure 3.19a, il est possible de distinguer le prolongement des plans du grain magnétique dans la zone intermédiaire, renforçant l'hypothèse de la superposition des deux phases.

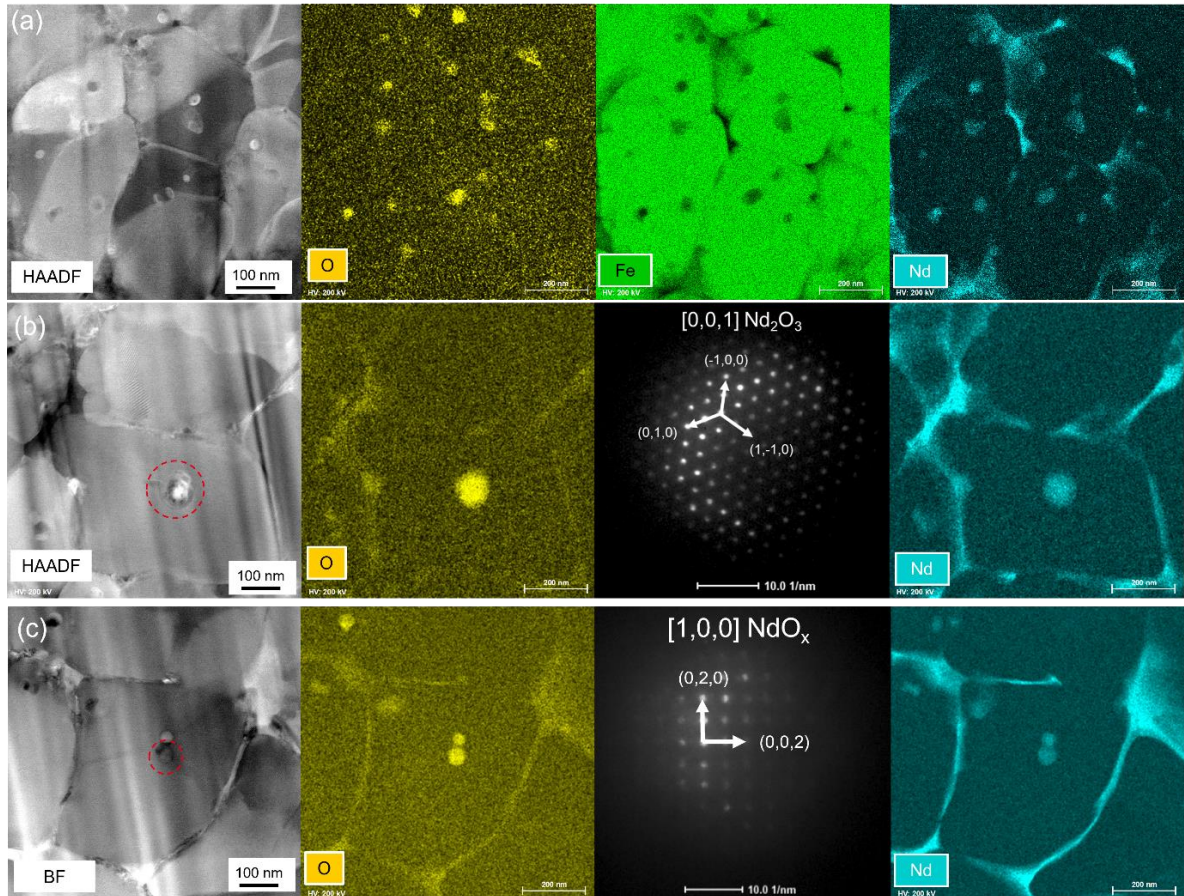


Figure 3.18 : Observation S-TEM, cartographies EDX et clichés de diffraction d'inclusions intragranulaires : (a) Observation globale permettant de mettre en lumière la présence d'oxydes majoritairement ; (b) Détermination de la structure cristalline d'un oxyde comme étant Nd_2O_3 hcp ; (c) Détermination de la structure cristalline d'une autre inclusion comme étant NdO_x ($a = 5,1\text{-}5,2 \text{ \AA}$).

L'analyse semi-quantitative du pointé EDX 1 de l'inclusion permet d'estimer un ratio Nd/O très proche de la stœchiométrie de la phase Nd_2O_3 . Ce résultat permet de conforter la conclusion établie suite à l'indexation du cliché de diffraction. De plus, le taux d'oxygène mesuré dans notre étude ($\sim 57\%$) pour une phase Nd_2O_3 s'insère parfaitement dans la relation proposée par Mo et al. [151]. En effet, les auteurs estiment que la phase cubique est privilégiée pour des taux d'oxygène plus faibles, compris entre 10 et 45 %, tandis que pour des taux supérieurs à 55 %, ce serait la phase Nd_2O_3 , bien observée ici. Pour rappel, des modèles accompagnés de calculs de stabilité cristallographique et énergétique pourraient expliquer de tels changements de structure dans les oxydes de Nd (voir chapitre 1.5.2).

Il convient toutefois de garder en tête que les quantifications EDX présentées ont été réalisées sans témoins, c'est pourquoi ces valeurs ne sont à considérer que d'un point de vue indicatif. De plus, pour la quantification d'un élément léger comme l'oxygène, les rayons X de faible énergie émis peuvent être réabsorbés dans l'échantillon, ajoutant une incertitude supplémentaire à la valeur finale. D'un point de vue général, nous pouvons estimer que cette inclusion est très oxydée, probablement proche de la saturation en oxygène de la phase.

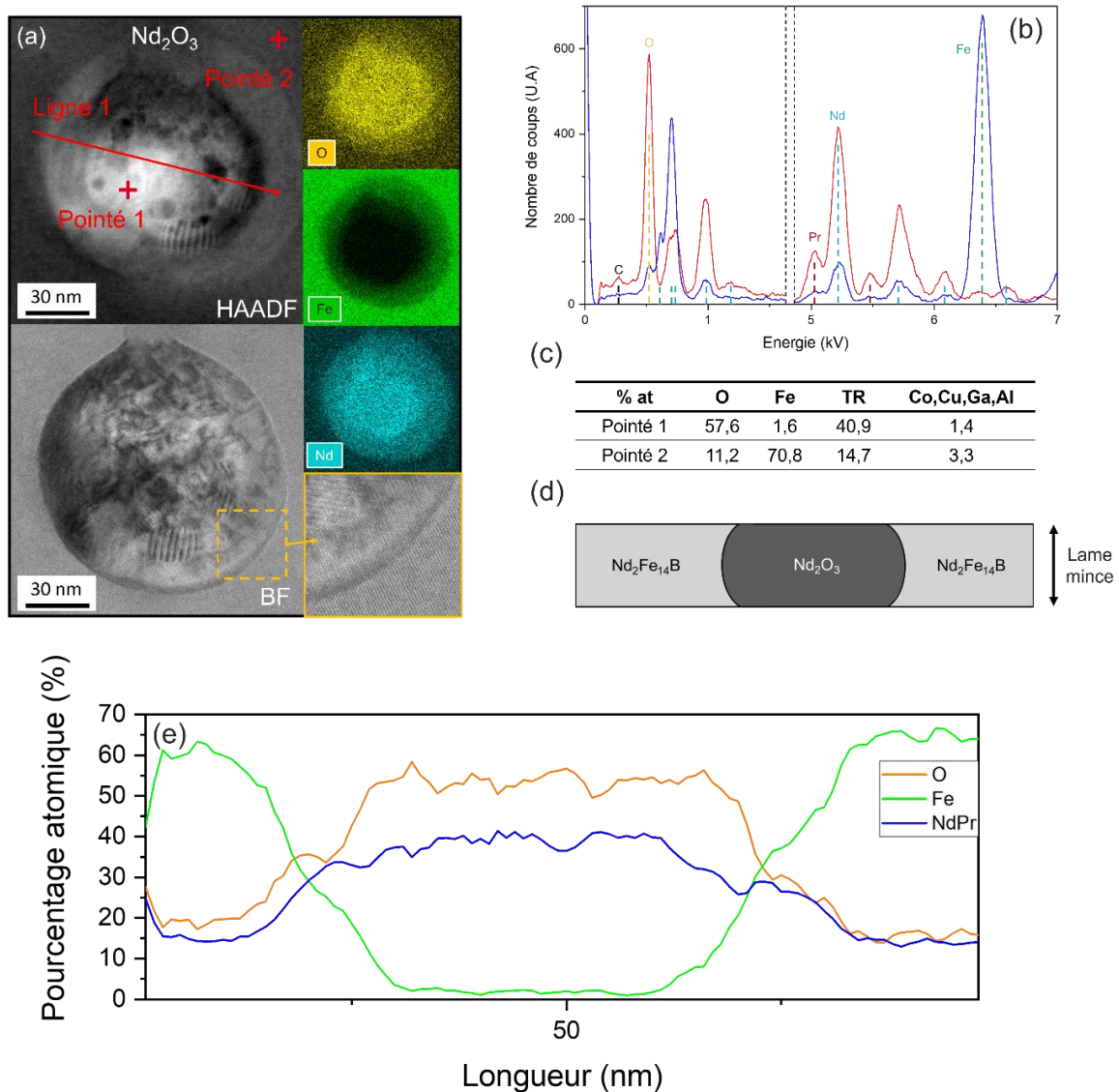


Figure 3.19 : Analyse chimique détaillée de l'inclusion Nd_2O_3 : (a) imagerie S-TEM BF, HAADF et cartographies EDX de la zone ; (b) spectres EDX associés aux pointés 1 et 2. Les raies énergétiques sont représentées par les traits pointillés verticaux. Les raies utilisées pour la quantification EDX sont surmontées du symbole de l'élément chimique associé ; (c) résultats de l'analyse semi-quantitative des pointés EDX ; (d) schéma représentatif de l'inclusion et de la lame mince, permettant d'interpréter les contrastes observés en imagerie ; (e) profil EDX linéaire.

Afin de compléter l'étude des inclusions intragranulaires, des acquisitions par imagerie S-TEM BF et/ou HAADF ainsi que des cartographies EDX ont été réalisées sur plusieurs zones (Figure 3.20). De nombreuses particularités ont été observées. Tout d'abord, la Figure 3.20a

représente le cas le plus « standard » des inclusions observées. Ces inclusions sont quasi-circulaires et leur taille est comprise entre 30 et 100 nm. Le contraste BF et HAADF semble homogène, attestant de la présence d'une seule phase. Sur la Figure 3.20b, des inclusions à la forme beaucoup plus étonnante ont été observées. En effet, le contraste au niveau du bord des inclusions est différent du contraste à cœur, tout comme les cartographies EDX. Ces inclusions n'ont pas été étudiées plus en détail pour le moment : nous ne pouvons donc pas tirer de conclusions claires. Plusieurs pistes pourraient être discutées comme la présence de formes originales, incluant par exemple une porosité à cœur ; des mouvement de diffusion chimique ayant eu lieu au sein même de l'inclusion ; ou encore un phénomène de ségrégation ou de coprécipitation. Sur la Figure 3.20c, un grain micronique est représenté, avec une grande quantité d'inclusions intragranulaires. Les flèches rouges indiquent par exemple deux inclusions collées, de chimie similaire et de même structure, mais orientées différemment au sein du grain, comme l'atteste la différence de contraste sous détecteur BF. Dans de nombreux autres cas, entourés en bleu et en violet, deux objets supposés être des inclusions mais de chimie différente semblent collés. Ainsi, une partie semble riche en Cu et une autre partie uniquement riche en Nd, parfois oxydée. Nous n'avons pas pu déterminer si dans ces cas de figure, nous avons affaire à deux inclusions collées, ou si ces deux zones proviennent d'une seule et même inclusion originale s'étant décomposée en deux parties par diffusion atomique au refroidissement. Enfin, dans un dernier cas indiqué par une flèche verte, un champ de contraintes semble se dessiner autour de l'inclusion. La présence d'un champ de contrainte, qui reste toutefois à confirmer, pourrait témoigner d'une cohérence entre l'inclusion et la matrice, et d'une relation cristallographique (en partie distordue à l'interface, d'où la présence de contraintes). Des inclusions Nd-rich présentant un champ de contrainte dans des grains magnétiques ont déjà été observées par Shinba et al. dans des aimants frittés [35]. Nous avons déterminé par diffraction électronique la structure de certaines des multiples inclusions du grain micronique, les résultats sont présentés dans l'Annexe 8. Pour la suite de l'étude, il apparaît complexe d'étudier le phénomène de germination dans de tels grains contenant une grande quantité d'inclusions puisqu'en théorie un seul évènement de germination est nécessaire à la croissance du grain, et il n'apparaît pas envisageable d'étudier systématiquement une telle quantité d'inclusions de façon précise et détaillée.

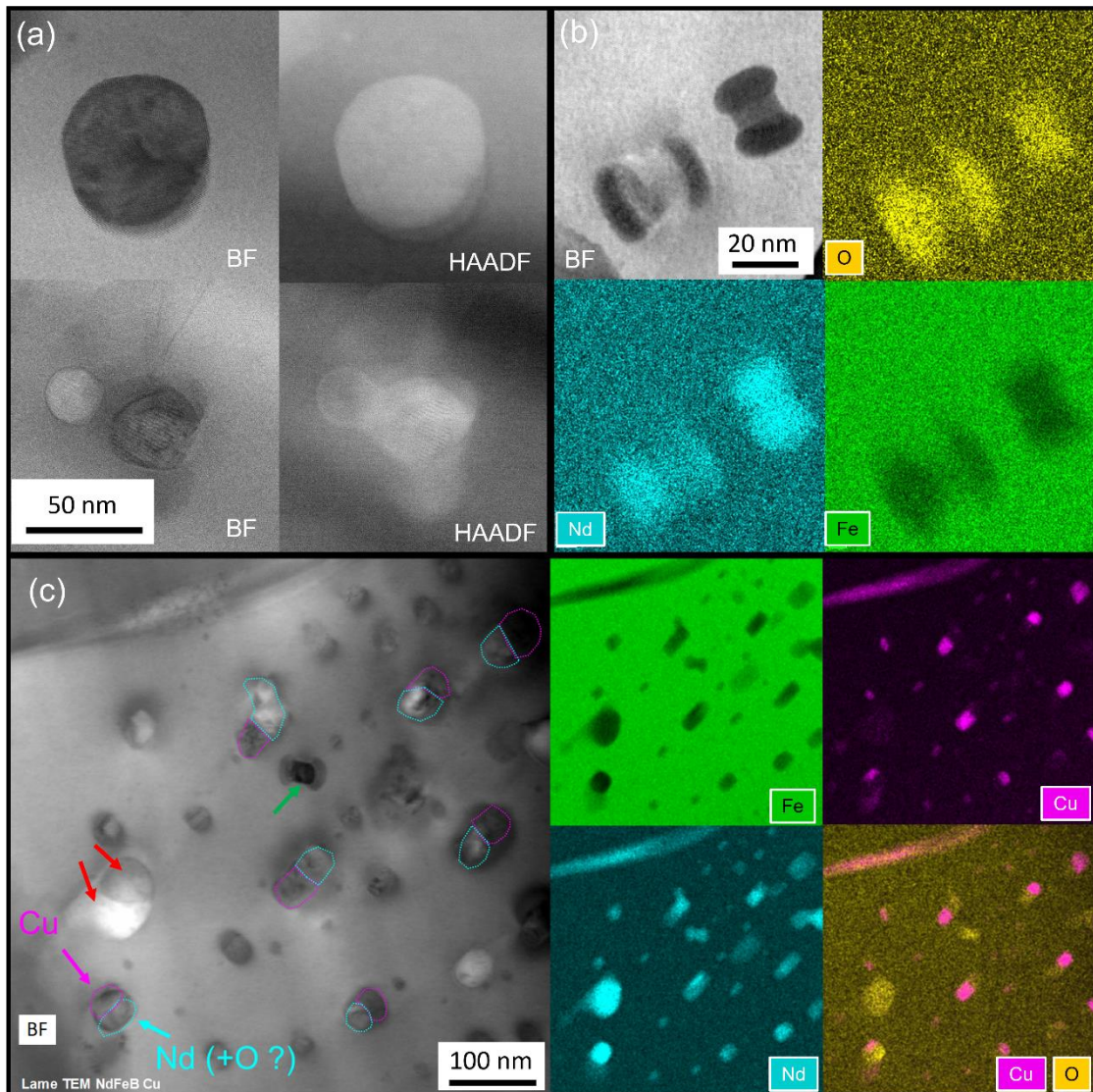


Figure 3.20 : Observation S-TEM et cartographies EDX d'inclusions intragranulaires supplémentaires : (a) Imagerie BF et HAADF d'inclusions ; (b) Imagerie BF accompagnée d'une analyse EDX d'inclusions à la forme et au contraste particulier ; (c) Imagerie BF accompagnée d'une analyse EDX d'un grain contenant une grande quantité d'inclusions (plusieurs dizaines).

3.2.4 Bilan de microstructure

A partir de ces résultats, nous pouvons dresser un portrait de la microstructure d'un aimant imprimé par FLLP, présenté dans la Figure 3.21. La microstructure de nos échantillons imprimés est fort différente de celle observée dans les aimants frittés. Tout d'abord, les grains sont plus petits de près d'un ordre de grandeur que ceux utilisés dans la fabrication d'aimants frittés [46]. Ceci est particulièrement intéressant car la coercitivité est améliorée par la réduction de la taille des grains [41]. La microstructure beaucoup plus fine observée sur les échantillons FLLP peut être attribuée à la vitesse de refroidissement très élevée dans ce procédé (voir chapitre 4.3.3.2).

Dans les aimants FLLP réalisés au cours de cette thèse, les grains forment deux types de structures : des grains colonnaires en bordure des piscines de fusion et des grains équiaxes

plus au centre des piscines. Au sein des zones équiaxes, la taille des grains varie selon leur position dans les piscines de fusion. Dans les HAZ, les grains ont subi une forme de recuit à cause de la chaleur reçue lors du passage du laser pour les couches d'impression successives, accompagné d'une augmentation de leur taille par mûrissement d'Ostwald.

Les grains magnétiques sont entourés d'une phase intergranulaire composée majoritairement de Nd métallique accompagné de traces d'éléments d'addition comme le Cu et le Ga principalement (la représentation de la proportion de phase intergranulaire dans la microstructure est très exagérée sur la Figure 3.21). Les éléments d'addition pourraient former des eutectiques à bas point de fusion, mais nous n'avons pas réussi à les identifier plus en détail, en dehors des analyses S-TEM EDX. Toutefois, la présence d'un potentiel eutectique Nd/NdCu au niveau des joints de grains est cohérente avec ce qui a été observé dans la littérature sur des aimants frittés standards par sonde atomique tomographique [50].

La phase aux joints de grains n'est pas homogène, ni continue, sur le pourtour des grains. Dans certains cas, le joint de grains ne contient pas de phase Nd-rich, réalisant un contact direct entre les grains et un couplage magnétique, défavorable à la coercitivité. Au niveau des jonctions triples, la phase NdO_x de structure cfc ($Fm\bar{3}m$) et de paramètre de maille $a = 5,54 \text{ \AA}$ est majoritaire. Ponctuellement, il est possible d'observer des oxydes de Nd de grande taille, jusqu'à plusieurs dizaines de μm , dont la structure n'a pas été étudiée plus en détail dans nos travaux. Dans la littérature sur les aimants frittés, de tels grains sont généralement associés à la phase Nd₂O₃ ou à la phase NdO_x [52] avec un paramètre de maille $a = 5,2 \text{ \AA}$. Il est également possible d'observer d'autres zones alternant Nd métallique et α -Fe, ainsi que des grains de phase Nd_{1+ ϵ} Fe₄B₄ et des grains de phase Nd₂Fe₁₄B de plusieurs dizaines de microns, considérés comme des résidus d'éjectas et de poudre partiellement fondue. Enfin, de nombreuses inclusions intragranulaires ont été observées, pouvant être associées soit à des oxydes de Nd, avec la phase Nd₂O₃ de structure hexagonale et la phase NdO_x ($Fm\bar{3}m$) avec un paramètre de maille $a = 5,1-5,2 \text{ \AA}$, soit à des phases riches en Nd avec des traces d'éléments d'addition (en particulier Cu). Dans ce dernier cas, la structure cristalline n'a pas encore été déterminée.

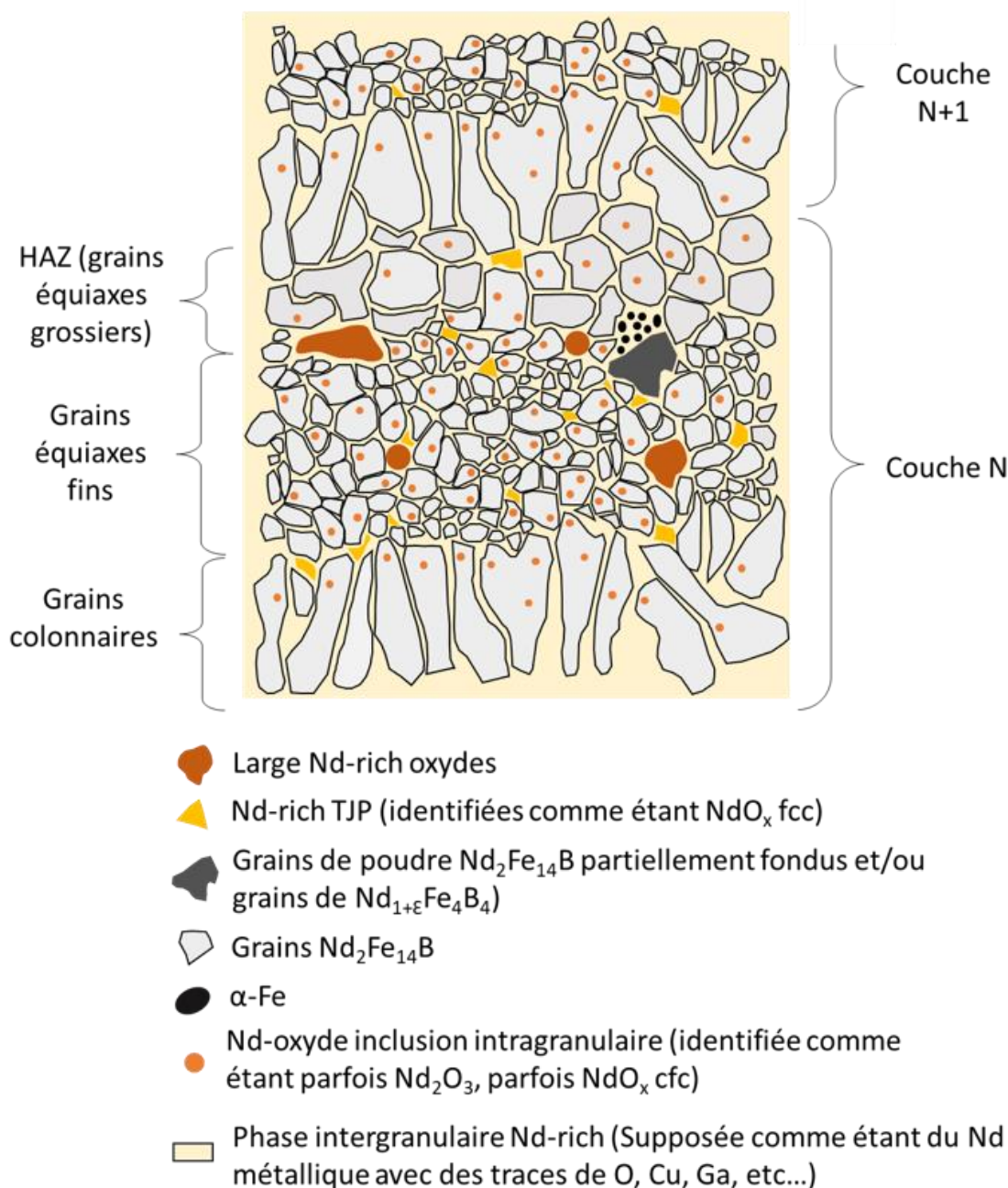


Figure 3.21 : Schéma de la microstructure d'un aimant fabriqué par FLLP avec toutes les phases en présence. La proportion de phases intergranulaires Nd-rich est largement exagérée par souci de lisibilité.

3.3 Caractérisation d'un aimant traité thermiquement

Pour rappel, certains échantillons avec une EBV dans la gamme optimale ($48 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3} < \text{EBV} < 57 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$) ont été recuits à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min puis à $470 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure. Ce traitement thermique accroît notablement la coercitivité, qui traduit nécessairement un changement dans la microstructure, que nous analysons dans cette section.

3.3.1 Analyse DRX

La Figure 3.22 présente la comparaison des spectres DRX d'un échantillon brut de fabrication et d'un échantillon recuit. Dans l'échantillon recuit, le pic associé à α -Fe pour $2\theta = 44,7^\circ$ est complètement absent, ce qui traduit la disparition de cette phase au cours du recuit. La proportion de phase de type NdO_x ($a = 5,54 \text{ \AA}$) ne semble pas avoir été significativement modifiée car la taille des pics est sensiblement identique. Le pic associé à la phase Nd_2O_3 hexagonale semble absent, toutefois, son intensité se trouvait déjà à la limite de la détection pour l'échantillon brut de fabrication. Il n'est donc pas impossible que cette phase n'ait simplement pas été détectée dans l'échantillon recuit au milieu du bruit de fond du fait de sa faible proportion dans l'échantillon. La température de fusion des oxydes de Nd est supérieure à 2000°C , et d'après [147], les premières transitions de structures cristallines des oxydes de Nd se déroulent aux alentours de 700°C (à partir d'analyses DRX en température [147]). Il n'est donc pas surprenant d'observer que peu de changements pour les oxydes de Nd avec nos traitements thermiques à 600°C au maximum. Aucune modification supplémentaire n'a été observée dans les spectres DRX.

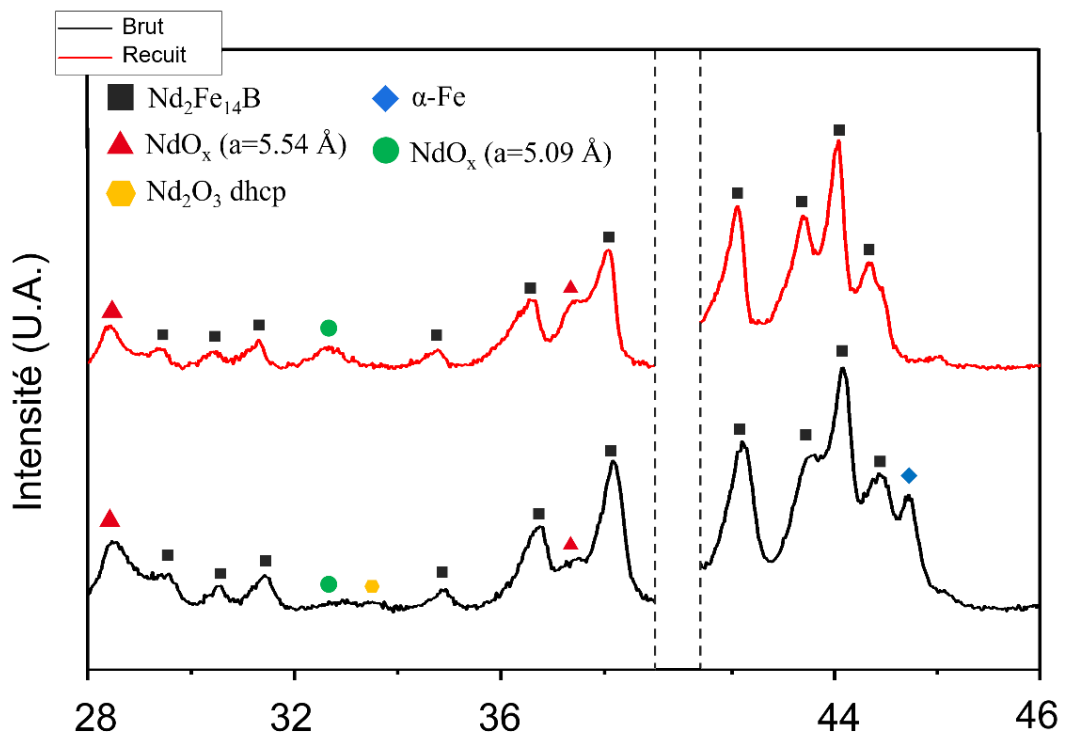


Figure 3.22 : Comparaison des spectrogrammes DRX entre un échantillon brut de fabrication et un échantillon traité thermiquement à 600°C et 470°C

3.3.2 Observation générale de la microstructure en MEB

La Figure 3.23 présente la microstructure après recuit observée au MEB BSE. Le α -Fe (en noir sur la Figure 3.23a) présent dans les échantillons bruts n'est quasiment plus présent dans l'échantillon recuit (Figure 3.23b). On peut l'expliquer par une réaction entre le α -Fe et les

phases Nd-rich qui l'entouraient pour former un supplément de phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Un second changement majeur est la disparition apparente des phases de joints de grains. Toutefois, à plus fort grossissement (Figure 3.23c et d), de multiples joints de grains, pointés par des flèches vertes sur l'image, deviennent visibles, quoique difficilement, ce qui traduit un affinement des joints de grains. Un excès de phase Nd-rich est observé au niveau des jonctions triples (Figure 3.23c). Il semblerait donc qu'une partie de la phase Nd-rich en excès ait migré depuis les joints de grains vers les jonctions triples pendant le traitement thermique. Enfin, les oxydes de Nd sont déjà observables au MEB au niveau des jonctions triples en analyse MEB EDX (ils sont entourés en jaune sur la Figure 3.23c). L'affinement des joints de grains permet de bien mieux distinguer les bords des piscines de fusion où se situent les grains colonnaires (Figure 3.23e).

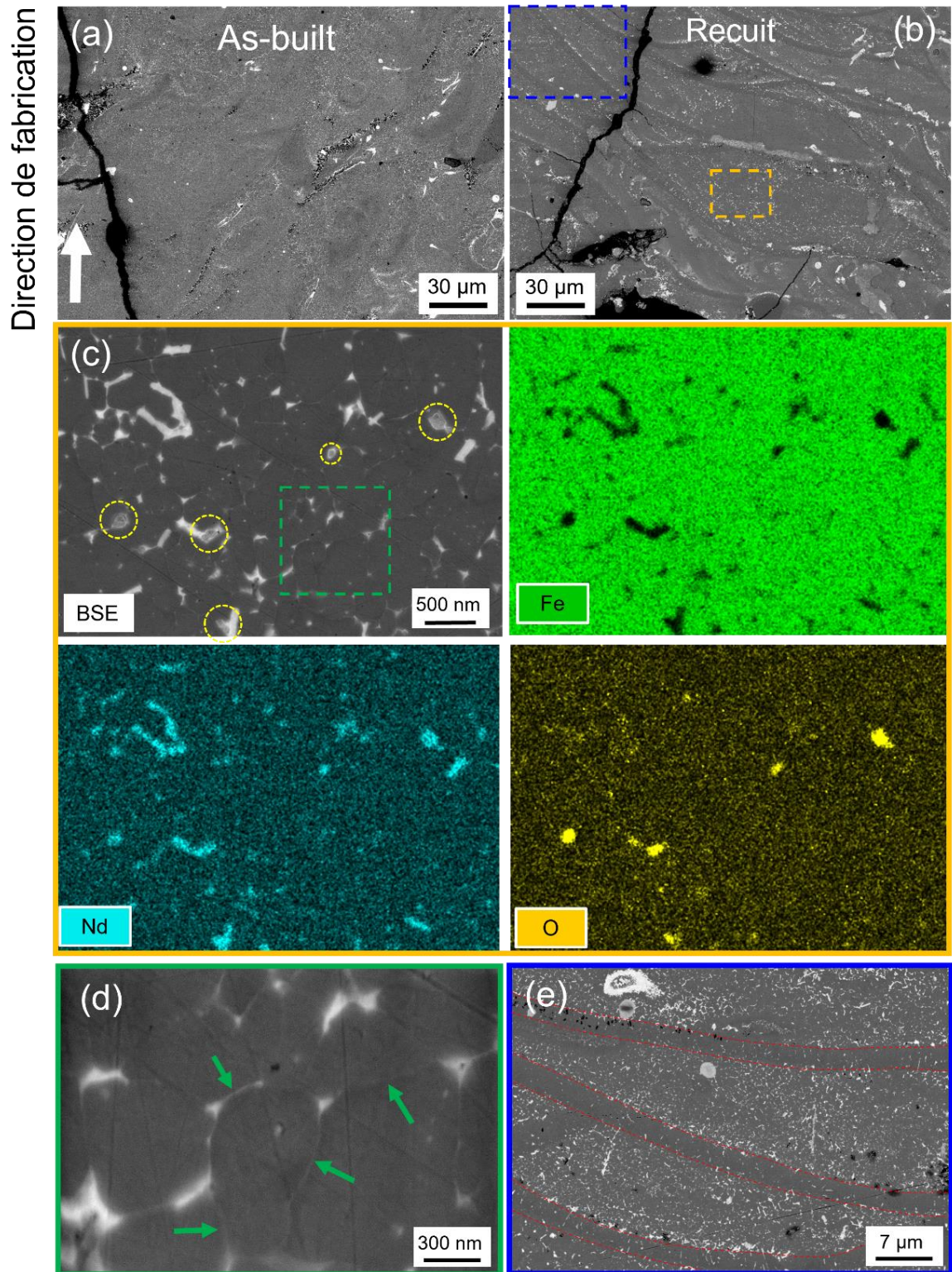


Figure 3.23 : Microstructure d'un échantillon : (a) avant traitement thermique de recuit avec présence de grains d' α -Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et des oxydes de Nd ; (b) après traitement thermique de recuit avec disparition du α -Fe (les zones noires sont liées aux fissures et aux petits pores) ; (c) zoom sur une zone recuite équiaxe avec (d) un exemple de joints de grains riches en Nd à l'apparence homogène et d'épaisseur nanométrique; (e) observation de la zone colonnaire et des bords des piscines de fusion, rendus plus visibles suite au recuit

3.3.3 Observation fine et mise en évidence des changements de microstructure

Comme pour l'échantillon brut de fabrication, une analyse à l'échelle nanométrique, à l'aide de la microscopie électronique en transmission, est proposée.

3.3.3.1 Aspect général

Tout d'abord l'aspect général des lames minces a été observé. Les contours des grains apparaissent mieux définis et plus réguliers, en particulier sous détecteur BF. Dans l'échantillon brut de fabrication, les joints de grains apparaissent souvent avec un contraste brouillé et hétérogène, alors que les JDG sont plus nets sur l'échantillon recuit. Les clichés de diffraction permettent toujours d'identifier la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Enfin, de nombreuses inclusions sont toujours observables dans les grains magnétiques.

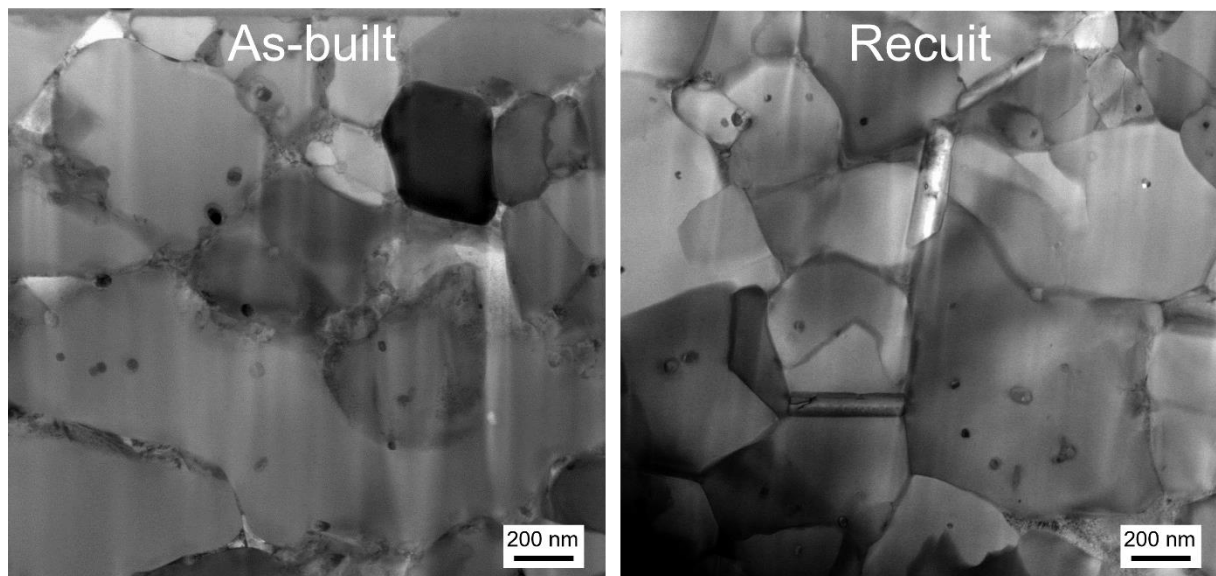


Figure 3.24 : Comparaison d'images S-TEM BF d'un échantillon brut de fabrication et d'un échantillon recuit.

3.3.3.2 Affinement des phases aux joints de grains

L'observation des joints de grains a permis de révéler un contraste HAADF beaucoup plus abrupt à l'interface des grains, témoignant de la présence d'une phase intergranulaire fine. Son épaisseur a été mesurée à environ 3-4 nm dans les cas les plus fins (Figure 3.25) et l'analyse EDX confirme la présence de Nd avec une faible concentration de Cu. On peut donc penser que cette phase est principalement constituée de Nd métallique, avec une proportion limitée d'eutectique Nd/NdCu.

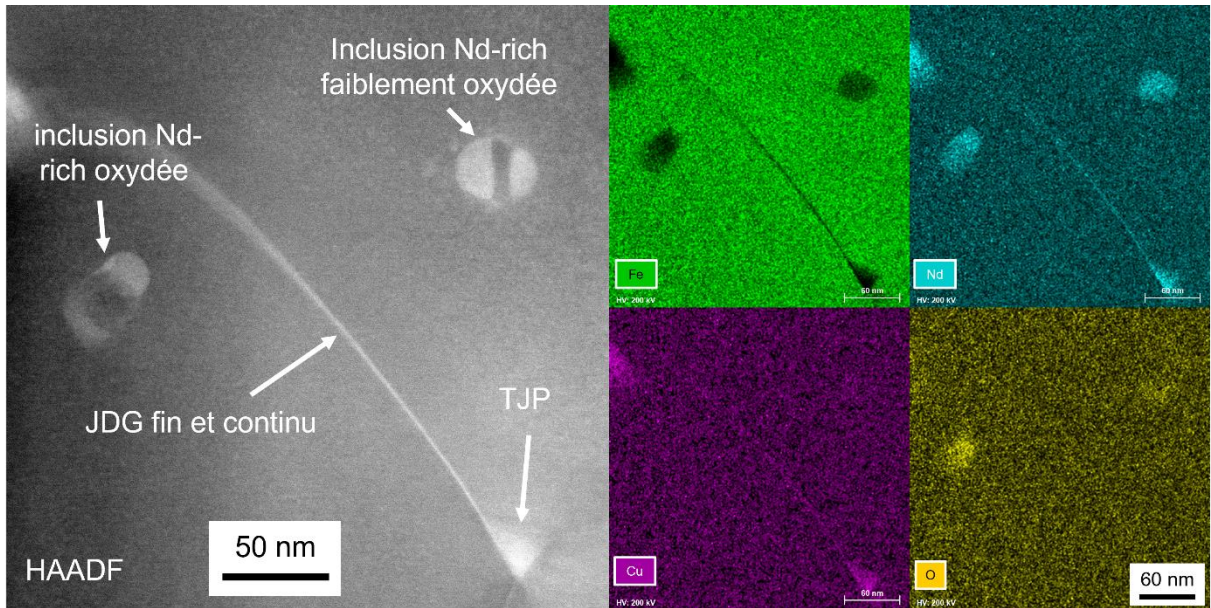


Figure 3.25 : Observation d'une phase fine et homogène à un joint de grain, avec analyse S-TEM EDX.

3.3.3.3 Caractérisation des joints triples

Les phases aux joints triples ont toujours une composition de type NdO_x avec un paramètre de maille identique à celui mesuré dans les échantillons bruts de fabrication ($a = 5,54 \text{ \AA}$) avec une confirmation par EDX et par indexation de clichés de diffraction (Figure 3.26). La structure cristalline des phases aux joints triples ne semble donc pas avoir été affectée par le traitement thermique de recuit. Comme expliqué lors de la présentation des spectres DRX, ce résultat était attendu puisqu'aucune transition cristallographique des oxydes de Nd ne semble se dérouler avant 700 °C [147]. Toutefois ces zones sont plus grandes et plus nombreuses dans l'échantillon recuit.

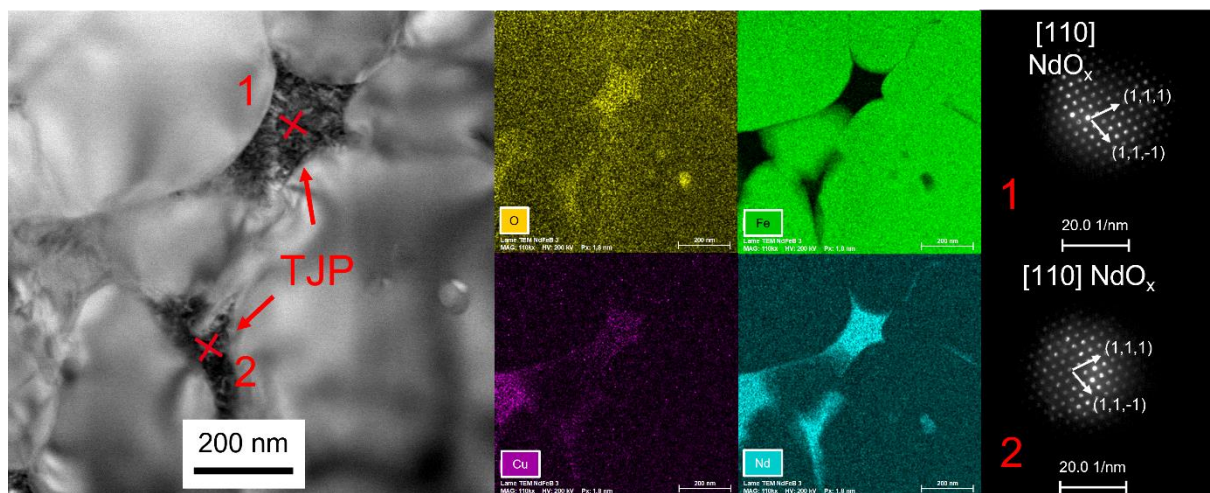


Figure 3.26 : Observation S-TEM BF d'un joint triple, avec caractérisation S-TEM EDX et clichés de diffraction.

3.3.4 Bilan de microstructure

Quelques différences ont été observées au niveau des phases cristallines en présence entre l'échantillon brut de fabrication et l'échantillon recuit :

- Le α -Fe s'est recomposé avec la phase Nd-rich en phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.
- La température des traitements thermiques a permis à la matière présente aux joints de grains de passer, au moins partiellement, en phase liquide, selon les réactions eutectiques présentées dans le chapitre 1.1.5.4 (et dans l'Annexe 7 en cas de présence de Cu). L'excédent de phase Nd-rich a migré vers les jonctions triples de manière à minimiser les énergies de surface.
- Enfin, le nombre d'inclusions Nd-rich non oxydées semble grandement réduit. Nous supposons que la majorité de ces inclusions a été absorbée par les grains magnétiques, à l'inverse des inclusions oxydées qui subsistent.

En complément, dans l'Annexe 9, une phase nanométrique riche en B, supposée être la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, a été observée au MET dans les échantillons recuits. Toutefois, nous estimons que cette phase ne s'est probablement pas formée pendant les traitements thermiques. En effet, la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$ était déjà observable au MEB dans les échantillons bruts de fabrication, sous la forme de grains microniques. Nous soupçonnons que des grains submicroniques puissent aussi être présents, tout en étant non observables au MEB et non détectés au MET. Ces grains fins présents en faible quantité dans les échantillons n'auraient simplement pas été présents dans les lames minces observées de l'échantillon brut de fabrication, car il est important de rappeler que les lames minces ne peuvent apporter qu'une information locale et non globale de l'échantillon.

3.4 Discussion

Dans cette partie seront discutées les microstructures et les transformations observées après fabrication et après traitements thermiques. Les microstructures seront mises en lien avec les propriétés magnétiques obtenues.

3.4.1 L'optimum paramétrique

Tout d'abord, d'un point de vue procédé, la plage optimale pour les fabrication des échantillons aux propriétés magnétiques les plus élevées a été affinée et légèrement décalée par rapport aux travaux précédents réalisés au laboratoire [144] passant de $37 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3} < \text{EBV} < 46 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ à $50 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3} < \text{EBV} < 57 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$. Les conditions de fabrication étant sensiblement identiques, ces variations pourraient être liées à la composition chimique différente des poudres, notamment à l'absence de TR lourdes, mais une dérive de

l'équipement de fabrication 3D ne peut être exclue puisque 2 ans séparent les deux études. Quoiqu'il en soit, ce résultat montre que la fenêtre de fabrication optimale doit être adaptée régulièrement, même pour de faibles variations de composition chimique, car ces éléments de substitution peuvent impacter les phases intergranulaires et, par conséquent, les propriétés magnétiques.

3.4.2 L'oxygène

Compte tenu de l'effet de cet élément sur les propriétés magnétiques, les variations de la teneur en oxygène au cours du processus doivent d'abord être discutées. Il est en effet bien admis que la contamination par l'oxygène est préjudiciable à la coercitivité [122], [178] car l'oxygène réagit principalement avec les TR conduisant à la formation de multiples phases de type RE-O dont la température de fusion (autour de 2000 °C) est bien plus élevée que les températures de frittage et/ou de recuit des aimants. La formation de ces oxydes réduit la quantité de Nd disponible pour l'obtention de phases fines aux JDG. La nature exacte et l'origine de la formation de ces phases sont encore sujet de controverse. Différents résultats ont été rapportés dans la littérature en fonction des techniques de caractérisation utilisées, en particulier par MET et DRX en température [147], [151], [179]. De plus, en utilisant un modèle calculatoire basé sur la présence de lacunes d'oxygène dans les différentes structures possibles, Chen et al. [161] ont montré que la structure thermodynamiquement stable pouvait varier en fonction du taux de remplissage (ou de lacunes) en oxygène, tandis que Mo et al. [151] ont effectivement montré expérimentalement une relation entre la structure cristalline, déterminée par diffraction électronique, et le taux d'oxygène mesuré en S-TEM EDX. Ainsi, la structure hexagonale Nd_2O_3 stable d'après le diagramme des phases pourrait ne plus l'être selon certaines conditions favorisant la formation de structures alternatives.

Gardant ces incertitudes à l'esprit, nous avons mis en évidence au moins 3 cas présentant des structures différentes pour la phase riche en néodyme oxydée en utilisant la microscopie électronique en transmission. Premièrement, aux jonctions triples, la phase métastable cubique NdO_x $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille d'environ 5,5 Å a été observée de manière quasi systématique. Il est à noter que dans d'autres études, la phase NdO_x aux jonctions triples pouvait être reliée à la structure cubique ordonnée Nd_2O_3 $\text{Ia}\bar{3}$ [180], mais nous n'avons identifié aucun « *weak spot* » potentiel, ou tâches de surstructure, sur les clichés de diffraction acquis pouvant confirmer la présence de cette phase ordonnée. Pour les inclusions intragranulaires, deux structures différentes ont été identifiées : la phase hexagonale stable Nd_2O_3 , mais aussi une phase cubique NdO_x dont le paramètre de maille a été estimé proche de 5,1-5,2 Å. La présence de précipités nanométriques de structure cubique a déjà été rapportée par Shinba et al. [35] dans le cas d'aimants frittés, mais avec une mesure de paramètre de maille de 5,4 Å. D'autres études ont identifié dans des aimants frittés la structure NdO_x cubique avec un paramètre de maille de 5,1-5,3 Å plus proche de nos observations, ainsi que la structure Nd_2O_3 hexagonale, mais uniquement sur des phases de la taille des grains magnétiques, soit plusieurs microns [48], [52], [152], [181]. Nous sommes

donc les premiers à identifier la structure Nd_2O_3 dans le cadre d'inclusions intragranulaires nanométriques.

Le niveau d'oxygène relativement élevé dans l'équipement d'impression 3D a conduit à une contamination non négligeable des échantillons imprimés. Nous l'avons démontré à l'aide de mesures d'oxygène sur l'excédent de poudre utilisé pour la fabrication 3D n'ayant pas fondu (Annexe 4). La teneur en oxygène mesurée (respectivement 820 et 1250 ppm pour les exemples des plateaux n°1 et n°6) est significativement supérieure à celle de la poudre de départ (respectivement 670 et 850 ppm). Néanmoins, ces deux valeurs sont bien inférieures à celles mesurées sur les aimants (respectivement 1200 et 2300 ppm). Nous nous attendons ainsi à ce que la majeure partie de la contamination se produise dans l'alliage fondu à haute température avec la formation de structures oxydées. Un tel taux de contamination reste dans des gammes acceptables dans la mesure où il est couramment observé dans les aimants frittés.

3.4.3 La phase α -Fe

De même, le devenir du fer mérite également d'être abordé. La trempe sur roue a été optimisée pour éviter la formation d' α -Fe dans la poudre. Toutefois, pendant le procédé FLLP, la poudre fond complètement et il faut alors étudier un nouveau chemin de refroidissement dans lequel la phase γ -Fe peut se former. La phase γ -Fe devient ensuite α -Fe par transformation allotropique pendant le refroidissement. Il est généralement accepté dans la communauté FLLP que les vitesses de refroidissement augmentent du fond des piscines de fusion vers la surface supérieure. Ainsi, dans les premiers instants de la solidification, en bordure des piscines de fusion, le refroidissement lent pourrait permettre de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique et du diagramme des phases, permettant la germination en fond de piscine de γ -Fe, avant la formation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [22]. Lorsque la vitesse de solidification augmente, il est nécessaire alors de s'écarter de l'équilibre thermodynamique. Plusieurs études ont montré qu'avec l'augmentation de la vitesse de solidification, il devient alors possible d'éviter en grande partie la zone de stabilité de γ -Fe pour former directement le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [84], [182]. Lorsque l' α -Fe est présent en faible quantité dans l'alliage, un traitement thermique de recuit à plus de 600 °C entraîne sa recombinaison avec la phase Nd-rich environnante et la formation de phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ supplémentaire [143], [144], [183]. La transformation de l' α -Fe en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ peut expliquer le gain de rémanence observé après recuit. Pour étayer un tel mécanisme, de nouvelles zones de microstructure submicronique encore plus fines que celles observées dans les bains de fusion initiaux ont été identifiées et pourraient correspondre à l'emplacement de la transformation des dendrites d' α -Fe. Des éléments de discussion sont apportés dans l'Annexe 10.

3.4.4 Les grains équiaxes

Dans la microstructure classique en FLLP, les forts gradients de température ($\sim 10^6$ - 10^7 K.m⁻¹) devraient favoriser la formation de grains colonnaires, comme cela est souvent observé pour divers matériaux. Pour expliquer la microstructure équiaxe observée, il faut invoquer une nucléation hétérogène, et donc la présence de noyaux précurseurs à partir desquels la croissance de grains équiaxes pourrait se produire en amont du front de solidification, empêchant ainsi l'extension de la structure colonnaire issue du bord de la piscine de fusion [87], [184], [185].

Dans notre étude actuelle, aucun des éléments de substitution de l'alliage (Cu, Ga, Al, Co) n'a pu conduire à la formation de noyaux dont la température de solidification serait supérieure à la température péritectique de la phase Nd₂Fe₁₄B (1450 K). Dans leur observation d'aimants NdFeB fabriqués par FLLP en utilisant la poudre MQP-S comme alliage de départ, Bittner et al.[132] ont estimé que des précipités de Fe ou des inclusions de ZrB₂, phase à haute température de fusion, pourraient servir de sites de nucléation. Cependant, les grains magnétiques submicroniques de Nd₂Fe₁₄B observés par ces auteurs sont similaires à ceux observés dans les aimants de notre étude, tandis la phase intergranulaire diffère complètement du fait de la faible teneur en terres rares de la poudre MQP-S et de la présence d'éléments d'addition réfractaires (Ti, Zr). Dans notre cas, nous n'avons pas formé/observé de précipités de Fe de taille nanométrique et notre poudre est exempte de Ti et Zr, c'est pourquoi nous ne considérons pas que des phases riches en B puissent être seules responsables de la croissance des grains équiaxes de Nd₂Fe₁₄B.

Comme indiqué précédemment, compte tenu de l'affinité du Nd pour l'oxygène, un point commun à toutes les études sur l'alliage NdFeB est la présence inévitable de divers oxydes dans la poudre et dans l'aimant final. Certains oxydes ont été identifiés sous forme d'inclusions circulaires de 10 à 100 nm dans des aimants frittés [35], mais aussi dans des aimants issus du procédé FLLP [136] et en quantités significatives dans notre cas. Nous pensons que les particules d'oxyde de Nd caractérisées dans cette étude pourraient servir de sites de nucléation pour la phase magnétique principale. Ce point sera discuté dans le chapitre 5.

3.4.5 Les phases aux joints de grains

La phase aux joints des grains constitue le point clé de l'augmentation de la coercitivité. Nous avons vu dans le chapitre 1.1.4.1 que pour optimiser les propriétés magnétiques de l'aimant, cette phase doit être non magnétique, continue et épaisse de plus de 2 nm sur tout le pourtour des grains afin de les découpler magnétiquement. Dans le cas de l'échantillon brut de fabrication, nous avons tout d'abord montré que cette phase n'est justement pas continue. Ainsi, des points de contact direct entre les grains magnétiques existent, pouvant entraîner un retournement en cascade des domaines magnétiques se propageant entre les grains. À l'inverse, de nombreux joints de grains d'épaisseur allant de plusieurs dizaines à plusieurs

centaines de nm ont été observés. Ces joints de grains remplissent leur rôle vis-à-vis de la coercitivité, mais ils sont inutilement épais.

Dans l'échantillon recuit, nous avons observé un affinement des joints de grains, mais aussi une répartition plus homogène de ces derniers. Plusieurs études de la littérature ont montré que le mouillage de la phase intergranulaire était dépendante de la température du recuit, et qu'il existait une plage de température optimale pour permettre à la phase Nd-rich de former un film continu et homogène au niveau des joints de grains. Toutefois, l'excédent de phase Nd-rich a migré vers les jonctions triples. Ainsi, le traitement thermique a permis d'optimiser la coercitivité, mais n'a que très peu d'influence sur la rémanence puisque, mis à part le recombinaison du Fe discutée ci-dessus, il ne s'agit que d'une réorganisation des phases Nd-rich non magnétiques.

3.5 Synthèse du Chapitre

Une étude paramétrique a été réalisée afin de confirmer la plage d'EBV optimale pour l'impression FLLP d'aimants sans TR lourdes, denses à 96-97 % et aux propriétés magnétiques optimisées. Toutefois cette plage a été affinée et décalée par rapport aux travaux précédents [144].

Une analyse détaillée jusqu'à l'échelle nanométrique a permis de dresser un portrait complet de la microstructure d'un aimant fabriqué par FLLP. La microstructure est principalement composée de grains submicroniques équiaxes fins de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, mais plus petits d'un ordre de grandeur par rapport aux aimants frittés conventionnels. Du fait de l'utilisation d'une poudre à composition optimisée, la microstructure est complétée par la phase secondaire aux joints de grains riche en Nd habituellement observée dans les aimants frittés. Les conditions de fabrication, l'optimisation des paramètres et le choix de la composition de l'alliage évitent la formation de la phase métastable $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}_x$ et les traitements thermiques de recuit éliminent la phase α -Fe résiduelle tout en réorganisant la phase intergranulaire. L'obtention d'une microstructure composée majoritairement de grains équiaxes n'était pas forcément attendue compte tenu des conditions extrêmes de refroidissement du procédé FLLP, une étude complémentaire basée sur des modèles de germination hétérogène sera menée dans le chapitre 5 afin d'élucider l'origine de la formation des grains équiaxes.

4. Utilisation de méthodes numériques pour la compréhension des phénomènes thermiques mis en jeu dans la solidification de l'alliage NdFeB

Nous avons présenté dans le chapitre 2.3.1 les physiques mises en jeu dans le modèle numérique de solidification de l'alliage NdFeB, ainsi que les choix réalisés pour sa mise en œuvre par une méthode en éléments finis (EF). Pour rappel, il a été décidé de ne pas modéliser entièrement le procédé FLLP du fait de sa complexité, mais plutôt d'étudier uniquement une configuration simplifiée, dite de « tir sur plaque », où des tirs lasers isolés sont réalisés sur un substrat de composition chimique identique à celle de la poudre utilisée en FLLP. Cette configuration de type cordon de soudure a le mérite de conduire à des microstructures globalement similaires à celles obtenues sur des aimants NdFeB fabriqués par FLLP et représente un compromis intéressant entre complexité de mise en œuvre et richesse des résultats. L'objectif de ce modèle est d'extraire des données locales sur les conditions de croissance et de refroidissement à l'interface, à savoir la vitesse de solidification, la vitesse de refroidissement, et le gradient thermique. Certains paramètres libres du modèle ont été ajustés à partir d'observations de tirs sur plaque expérimentaux.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [23]. Le présent discours est toutefois adapté aux objectifs du manuscrit.

4.1 Caractérisation de tirs sur plaque expérimentaux

Avant toute chose, une étude expérimentale de tirs sur plaque est présentée afin d'identifier les complexités que le modèle numérique doit réussir à représenter. Dans la mesure où la prise en compte des mouvements convectifs dans le bain fondu est difficile, il est apparu nécessaire de faire en sorte que les tirs sur plaque restent dans le régime dit « de conduction », rencontré en FLLP pour des densités énergétiques généralement faibles à modérées. En effet, lorsque la densité d'énergie apporté par le laser dépasse un seuil donné, un phénomène de « *keyhole* » présenté dans le chapitre 1.2.3 peut être observé au sein du bain de fusion. Dans ce cas, un certain nombre de mécanismes physiques, notamment une forte courbure de surface, une absorption d'énergie accrue, une évaporation et une forte convection induite par les gradients de pression doivent être pris en compte [72], [186] et qui ne peuvent être modélisés par un simple modèle thermique EF comme celui envisagé. Précisons que notre étude bénéficie des travaux antérieurs de R. Caniou [84] qui avait déjà

mis en évidence la transition entre le régime de conduction et le régime keyhole dans le cas du NdFeB, et nous a donc permis de réduire très significativement la fenêtre d'étude.

Des tirs sur plaque avec une vitesse laser de 250 mm.s^{-1} et une puissance allant de 50 W à 200 W ont été réalisés. Les dimensions maximales des bains de fusion obtenus en régime stationnaire (largeur et profondeur) sont recensées dans le Tableau 4.1, et des micrographies en MEB BSE sont présentées sur la Figure 4.1. Ces données permettent de confirmer qu'aucun *keyhole* n'est apparu dans ce domaine de puissance.

De façon qualitative, deux structures distinctes sont observées après solidification :

- Sur le bord des bains de fusion, une zone de grains colonnaires dont la longueur atteint environ $10 \mu\text{m}$ pour une puissance de 200 W. Plus la puissance d'entrée est élevée, plus les grains colonnaires sont longs. Les travaux de R. Caniou [84] présentent plus en détail ces variations. Pour des tirs d'une puissance $P < 80 \text{ W}$, cette zone est difficilement observable.
- Au centre des bains de fusion, une zone de grains équiaxes, avec une alternance de grains $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et de phases intergranulaires riches en Nd.

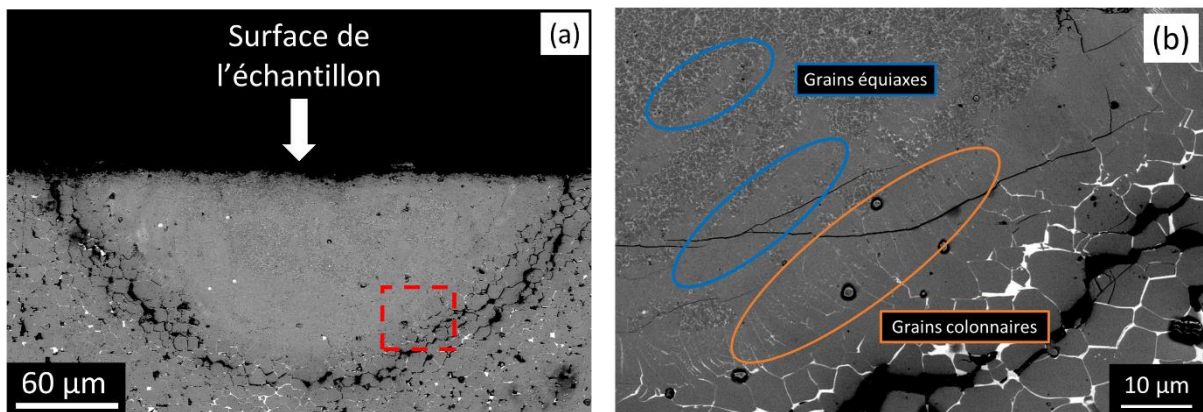


Figure 4.1 : (a) Observation MEB BSE ($E = 5 \text{ kV}$) de la tranche perpendiculaire d'un tir sur plaque avec présence d'un bain de fusion ($P = 120 \text{ W}$ et $V_{scan} = 250 \text{ mm.s}^{-1}$) ; (b) gros plan sur l'encadré rouge. Observation d'une microstructure similaire à celle observée dans les aimants imprimés : grains colonnaires en bordure de bain de fusion, grains équiaxes vers le centre du bain de fusion.

Une interprétation qualitative de la microstructure observée peut être proposée, identique à celle proposée pour les aimants présentés dans le chapitre 3. La zone de grains colonnaires peut être considérée comme le résultat d'une croissance épitaxiale de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sur des grains non fondus en bordure du fond du bain de fusion. Quant à la microstructure équiaxe observée au centre de la piscine de fusion, son étude sera abordée en détail dans le chapitre 5. En effet, un travail de fond sur les mécanismes impliqués, en particulier les variations des conditions de refroidissement, ainsi que les densités de particules germinantes est nécessaire pour interpréter l'apparition de grains équiaxes. En pratique, une structure entièrement équiaxe n'a jamais été observée dans la solidification FLLP d'alliages NdFeB, mais il est possible

de moduler la proportion de structure colonnaire et équiaxe en fonction de paramètres de fabrication.

Puissance laser (W)	Largeur (μm)	Profondeur (μm)
50	159	39
60	170	42
70	188	48
80	/	/
90	208	60
100	210	76
110	204	84
120	223	91
130	213	92
140	235	105
150	235	114
200	280	144

Tableau 4.1 : Dimensions expérimentales des tirs sur plaque, mesurées à partir d'images MEB BSE. La variation quasi linéaire des dimensions en fonction de la puissance confirme qu'aucun phénomène *keyhole* n'est apparu, car la profondeur aurait augmenté drastiquement le cas échéant.

4.2 Mise en place du modèle numérique

4.2.1 Conception

La géométrie du modèle est une plaque 3D de $2,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (Figure 4.2a). Les dimensions, quoique beaucoup plus faibles que celles des plaque sur lesquelles ont été réalisés les tirs expérimentaux, ont été choisies suffisamment grandes pour assurer l'établissement d'un régime permanent et permettre la mise en œuvre de conditions de température en champ lointain. Comme cela a été fait dans un certain nombre de cas [107], [110], [111], [167], [187] le faisceau laser est modélisé à l'aide d'une source de chaleur surfacique répartie selon une fonction gaussienne 2D exprimée comme :

$$P(r) = 2 * A * \frac{P_0}{\pi * R_0^2} * \exp\left(-2 * \frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (4.1)$$

où A est l'absorptivité du matériau à la longueur d'onde du laser, P_0 la puissance laser [W], R_0 le rayon de référence [μm] et r la distance au centre du faisceau [μm]. Le choix de l'utilisation d'une source surfacique est justifié par la présentation de l'interaction laser-matière dans le chapitre 1.2.5.1. La faible pénétration du laser dans un matériau dense ($\sim 50 \text{ nm}$ dans le cas du Fe) permet de négliger raisonnablement l'aspect 3D de l'interaction laser-matière. Le rayon de référence a été fixé à $75 \mu\text{m}$, soit environ deux fois la taille du faisceau annoncé par le fabricant de l'équipement. Ce choix est justifié dans l'Annexe 6. Nous avons estimé que le

rayon de référence présenté dans la formule (4.1) n'est pas défini de la même façon que le faisceau annoncé par le fabricant de l'équipement. Les tirs sur plaque présentent une symétrie orthogonale par rapport au plan (xz) contenant la direction de propagation du laser, ce qui permet de réduire le modèle numérique de moitié.

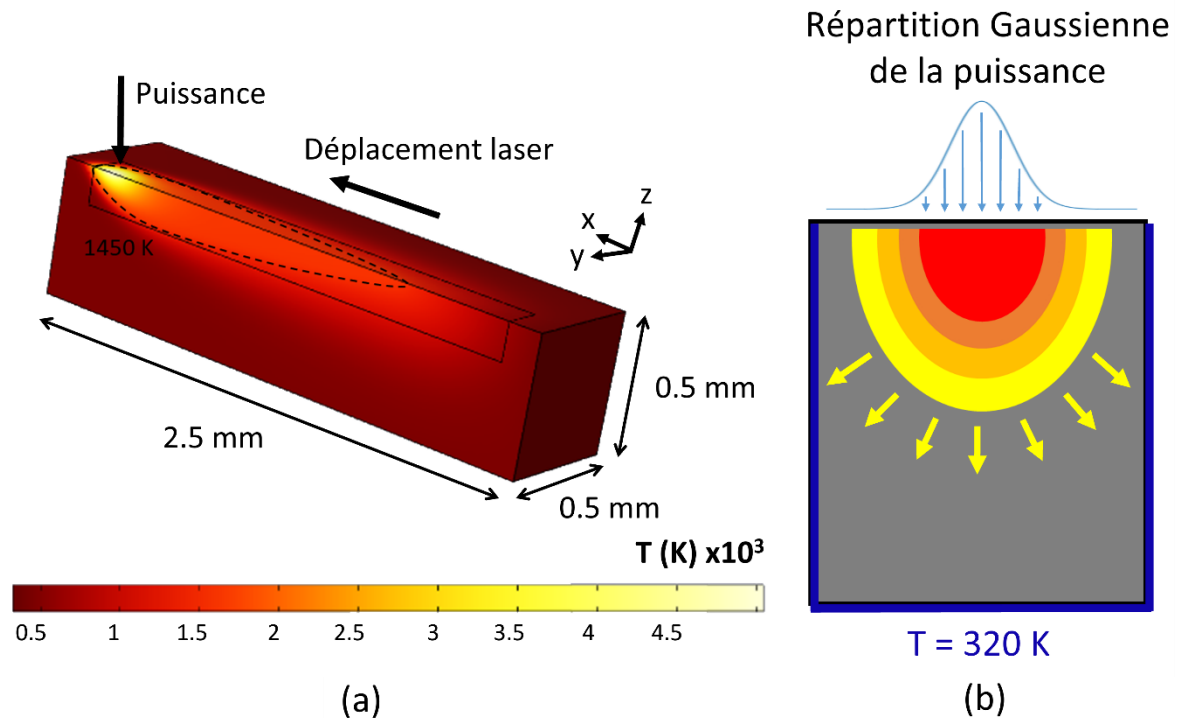


Figure 4.2 : Représentation schématique d'un tir sur plaque avec (a) la géométrie et (b) les conditions thermiques aux limites dans le plan perpendiculaire au déplacement du laser.

Concernant les conditions aux limites, la face supérieure de la plaque reçoit la puissance laser tandis que la température de toutes les autres faces est fixée à une valeur de 320 K, prise comme température ambiante dans la ProX200 (Figure 4.2b) en raison du léger échauffement de l'atmosphère confinée durant le procédé. Il a été vérifié qu'une légère modification de la température ambiante n'avait aucun effet visible sur le champ de température au voisinage de l'interface solide-liquide, et qu'une épaisseur de plaque de 0,5 mm était suffisante pour modéliser le puits de chaleur que constitue le socle déjà construit sur le substrat. Cette étude est présentée dans l'Annexe 6. Enfin, les propriétés des matériaux ainsi que les physiques mises en jeu ont été présentées et discutées dans le chapitre 2.3.1. Pour rappel, seuls les transferts de chaleur par conduction ont été modélisés, la convection naturelle étant négligée.

Le résultat d'un exemple de simulation est présenté sur la Figure 4.3. La température maximale observée au centre du faisceau s'échelonne de $3 \cdot 10^3 K$ jusqu'à $7 \cdot 10^3 K$ selon la puissance du laser (simulée dans un premier temps entre 40 et 100 W, avec une absorptivité totale soit $A = 1$), ce qui apparaît irréaliste. Cependant, il est jugé que ce point ne remet pas en cause la validité des résultats, car ces températures extrêmes ne sont observées que dans une zone très restreinte autour du centre du faisceau, proche de $r = 0$. Une explication

possible à ces températures excessives est que le modèle numérique ne tient pas compte de la chaleur latente de vaporisation, qui est très élevée (environ 10 fois plus que la chaleur latente de fusion). Ainsi, l'évaporation d'une très faible quantité de matière au centre du bain suffirait à fixer la température maximale du bain de fusion au voisinage du point d'ébullition de l'alliage (autour de 3000 K). À quelques μm du centre du faisceau, la température s'établit déjà à des valeurs réalistes, ce qui permet de supposer sans risque que ces températures extrêmes n'ont aucun effet à proximité des limites du bain de fusion où sont extraits les paramètres de solidification qui nous intéressent dans le cadre de ce travail.

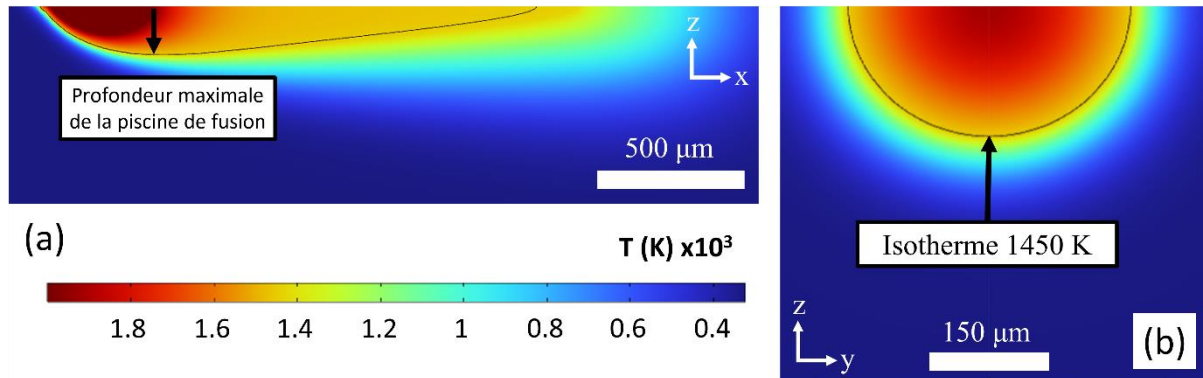


Figure 4.3 : Champ de température le long de la plaque, avec l'isotherme 1450 K représentant le bord de la piscine de fusion : (a) section XZ le long de l'axe de symétrie ; (b) section YZ perpendiculaire à la trajectoire du laser, extraite à la profondeur maximale de la piscine de fusion. Dans cette exemple la température maximale atteinte est de 4300 K.

4.2.2 Détermination de la valeur de l'absorptivité

Une fois le modèle numérique mis en place, il reste à fixer la valeur d'un paramètre majeur commun à toutes les simulations des procédés FLLP dont nous n'avons pas encore discuté, l'absorptivité A du matériau. Il existe une formule permettant d'estimer cette valeur à partir de modèles physiques en utilisant les propriétés du matériau [167] mais nous avons décidé de suivre une démarche différente, en calibrant une valeur effective de A permettant de minimiser la différence entre les dimensions des bains de fusion dans des configurations expérimentales et sur les modèles simulés numériquement. Nous vérifions ensuite que la valeur obtenue est cohérente avec celles proposées dans la littérature pour des matériaux similaires. Pour les besoins de l'étude, il est important de mentionner que toutes les valeurs simulées ont été extraites d'une configuration de tir en régime permanent. Une étude préliminaire a permis de déterminer que le régime permanent est atteint dans les simulations après 4 ms. Cette valeur dépend en partie de la puissance du laser, mais un temps de 4 ms correspond à la limite supérieure des résultats présentés dans la suite du chapitre. Le tir retenu pour réaliser l'étude de l'absorptivité est un tir expérimental de puissance intermédiaire $P = 120 \text{ W}$ et $V_{scan} = 250 \text{ mm.s}^{-1}$. Pour ce tir, d'après le Tableau 4.1, une profondeur maximale de $91 \mu\text{m}$ et une largeur maximale de $223 \mu\text{m}$ ont été mesurés sur des images MEB BSE.

La Figure 4.4 représente les dimensions (respectivement largeur et profondeur) de bains de fusion simulés avec une puissance $P = 120$ W et un coefficient d'absorptivité compris entre 0,2 et 0,8. En réalisant un ajustement linéaire et en comparant avec les valeurs du tir expérimental, une absorptivité effective de 0,41 est nécessaire afin d'obtenir une largeur de bain de fusion identique entre le tir simulé et le tir expérimental. En se basant sur la profondeur, une valeur légèrement différente est obtenue ($A = 0,43$). La bonne correspondance des deux valeurs montre que le modèle représente fidèlement le rapport expérimental longueur/profondeur d'un tir sur plaque en régime de conduction. Pour la suite, la valeur de l'ajustement en profondeur de 0,43 a été retenu.

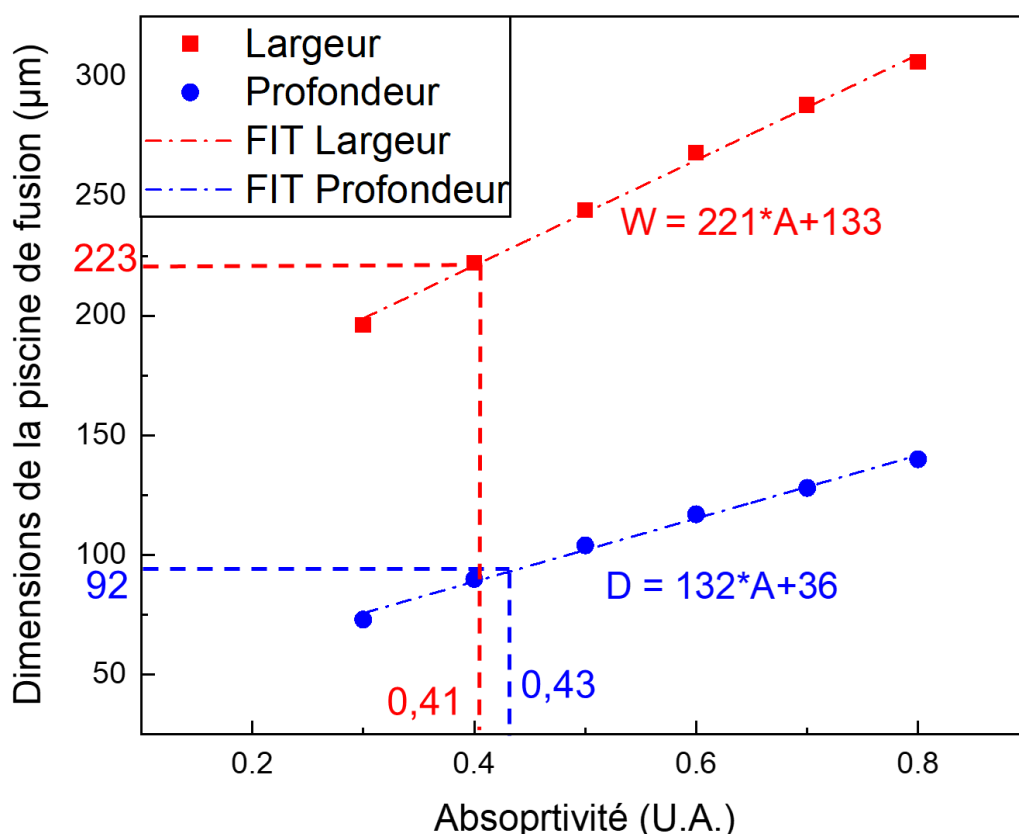


Figure 4.4 : Evolution des dimensions des bains de fusion simulées en fonction de l'absorptivité.

Il convient de préciser que nous avons affaire à une valeur effective, correspondant à l'écart entre la puissance du laser incident et la puissance réellement consommée pour générer un bain de fusion de volume équivalent au cas expérimental. Cette valeur dépend d'une multitude de variables physiques et procédé, mais il convient néanmoins de mentionner qu'elle semble se situer dans la même gamme que celles proposées pour d'autres matériaux comme le fer [188] ou le nickel [189].

La Figure 4.5 représente la variation de la température d'un tir sur plaque en régime stationnaire le long de l'axe vertical z dans une bain de fusion pour une puissance simulée de 120 W et une absorptivité de 0,43. Dans cet exemple, il est possible d'identifier comment les dimensions des bains de fusion ont été déterminées dans les simulations, en prenant la

dernière courbe pour laquelle la température dépasse la limite supérieure de l'intervalle de transition (1500 K). Dans le cas présent, le bain de fusion a une profondeur d'environ 90 μm .

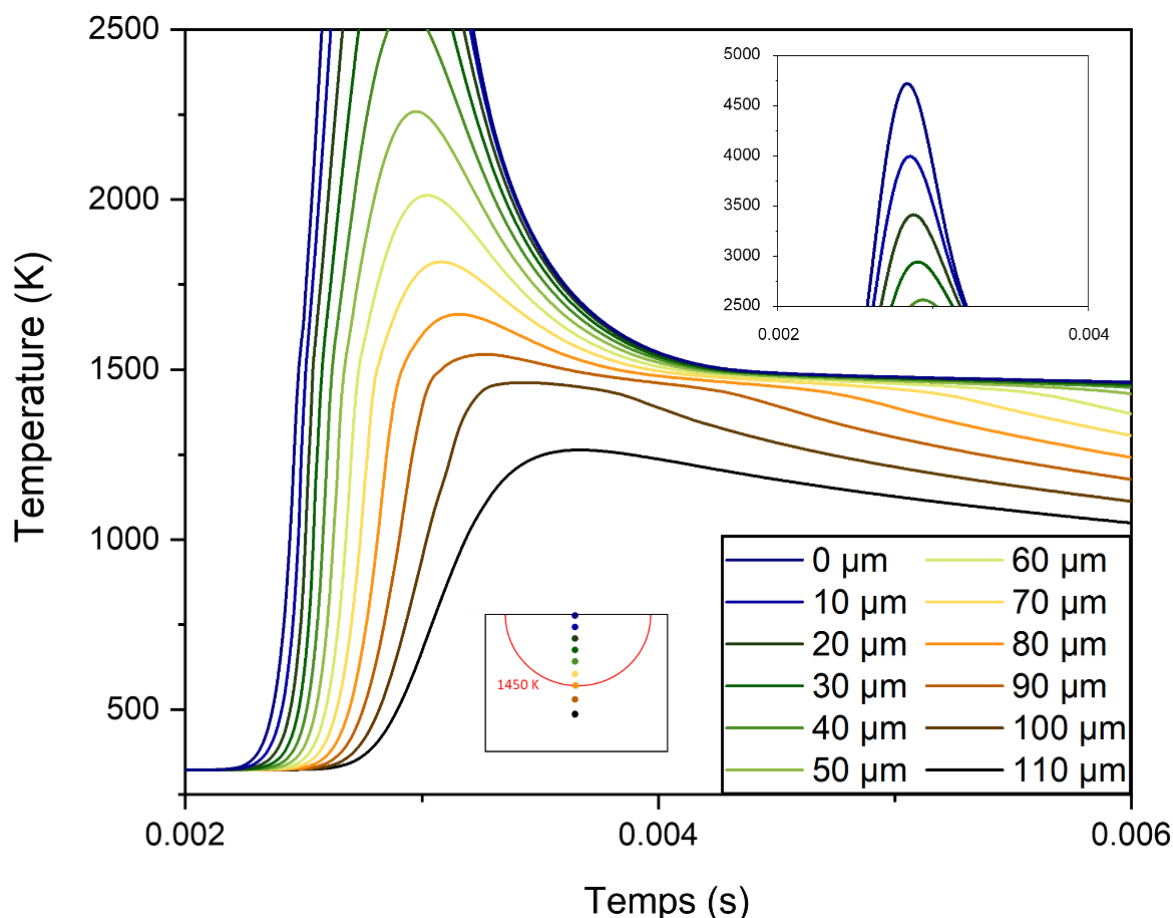


Figure 4.5 : Evolution de la température à différents endroits le long de la profondeur du bain de fusion. L'origine spatiale (0 μm) correspond à la surface et la dernière courbe à une profondeur de 110 μm sous la surface.

Ainsi, il est possible de simuler des tirs sur plaque aux dimensions semblables à celles observées expérimentalement en utilisant un modèle simple incluant uniquement le transfert de chaleur par conduction ainsi qu'une source laser surfacique gaussienne avec une valeur d'absorptivité laser de 0,43. Ce modèle numérique semble donc adéquat pour étudier la dynamique de refroidissement au niveau de l'interface de solidification de manière quantitative. Plus précisément, il s'agira d'estimer le gradient thermique, la vitesse de solidification et la vitesse de refroidissement à l'interface et de mettre en évidence d'éventuelles relations entre ces grandeurs.

4.3 Etablissement d'un abaque sur la vitesse de refroidissement et l'espacement dendritique

Le modèle thermique développé dans la partie précédente sera utilisé dans le chapitre 5.3 pour proposer une vision cohérente des mécanismes de nucléation et de croissance mis en jeu lors du procédé de fabrication FLLP de nos aimants. Avant cela, il nous est apparu

intéressant d'établir une loi d'échelle permettant de relier espacement dendritique et vitesse de refroidissement pour les alliages NdFeB. Pour ce faire, au-delà de la configuration FLLP que nous venons d'étudier, nous nous sommes appuyés sur des données issues de deux autres procédés d'élaboration, la trempe sur roue (ou *Strip Casting* - SC) et la fusion à l'arc (*Arc Melting* - AM).

Le choix de la trempe sur roue a été motivé par le fait que c'est une étape du procédé de fabrication de la poudre disponible au laboratoire. Dans les rubans issus de la trempe sur roue, les grains colonnaires sont majoritaires, et l'espacement interdendritique est une donnée de suivi importante pour les étapes d'hydruration et de broyage, documentée et accessible.

Concernant la fusion à l'arc, elle a été choisie en guide procédé d'élaboration assurant un refroidissement plus lent, de manière à élargir la gamme des vitesses de refroidissement considérée. La microstructure obtenue par fusion à l'arc est aussi majoritairement composée de grains colonnaires.

En comparaison, rappelons que dans nos échantillons FLLP la structure colonnaire n'est observée qu'au bord des piscines de fusion. C'est donc dans cette zone que les données qui vont nous intéresser dans ce paragraphe ont été extraites.

Il convient de noter que les données expérimentales pour la trempe sur roue et la fusion à l'arc ont été obtenues dans le cadre de la thèse de R. Caniou [84]. Des simulations numériques de la thermique des procédés étaient également proposées dans cette thèse. Cependant, dans la mesure où nous avons été amenés à reprendre et homogénéiser les calculs, les conditions de modélisation et de simulation pour les procédés de trempe sur roue et de fusion à l'arc sont rappelées ci-dessous.

4.3.1 Introduction des procédés de fabrication supplémentaires pour les modèles numériques

Pour chacun des procédés de la trempe sur roue et de fusion à l'arc, un modèle de simulation par éléments finis a été développé, afin d'extraire des données de refroidissement à l'interface, et des échantillons expérimentaux ont été caractérisés afin de mesurer des espacements interstructuraux.

4.3.1.1 Fusion à l'arc

Les échantillons expérimentaux ont été fabriqués selon le protocole présenté dans le chapitre 2.1.4. Pour rappel, dans le cadre de la thèse de R. Caniou [84], 4 échantillons de masse allant de 0,034 g à 5 g ont été fabriqués.

A. Observation microstructurale des billes de fusion à l'arc

Après élaboration, les billes ont été coupées selon un plan méridien et examinées au MEB (Figure 4.6). Elles présentent toutes la même structure divisée en trois zones :

- La première couche correspond à la partie proche du point de contact avec le substrat de cuivre refroidi à l'eau. On observe une structure biphasée constituée de grains équiaxes de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entourés de phases riches en Nd (Zone 1). L'épaisseur de cette couche augmente avec la masse des billes, valant respectivement 50, 130, 300 et 1600 μm pour les billes de 0,034, 0,5, 1 et 5 g ;

- La couche intermédiaire est caractérisée par la présence de phase $\alpha\text{-Fe}$, d'abord sous forme de globules proches de l'interface avec la première couche (Zone 2), et devenant dendritiques en s'éloignant du substrat (Zone 3) ; Pour la bille de 0,0034 g, les Zones 2 et 3 sont difficilement distinguables.

- La troisième couche, qui s'étend jusqu'au sommet de la bille, est constituée de grains colonnaires de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entourés de phases riches en Nd (Zone 4).

L'interprétation qualitative suivante peut être proposée, car elle s'avérera utile pour l'étalonnage du modèle numérique. Pendant la phase de chauffage/stabilisation où l'arc électrique est maintenu, un gradient de température s'établit au sein des billes entre le substrat refroidi à l'eau et le sommet de la bille chauffé par l'arc. On peut supposer que la première couche dans les billes solidifiées correspond à la partie où la température est restée inférieure à la température de la réaction péritectique ($T = 1450 \text{ K}$) dans la configuration à l'état stationnaire. Toujours à l'état stationnaire, dans la région au-dessus de $T = 1450 \text{ K}$ et jusqu'à la température de liquidus de l'alliage ($T = 1540 \text{ K}$ dans le cas de notre alliage à 32 % de TR), les considérations thermodynamiques indiquent que le fer coexiste avec un liquide riche en Nd. En conséquence, une microstructure globulaire est attendue, de sorte que cette plage de température de 90 K correspond à la partie inférieure de la deuxième couche dans les billes solidifiées (Zone 2).

Lorsque l'arc est coupé et le refroidissement induit, la solidification a lieu ; tout d'abord, la phase $\alpha\text{-Fe}$ peut continuer à se former et croître jusqu'à ce que le liquide soit suffisamment appauvri en fer pour que le liquidus rejoigne le point péritectique. Un tel régime de croissance initial correspond à la partie supérieure de la couche intermédiaire, où l' $\alpha\text{-Fe}$ apparaît dendritique (Zone 3). Lorsque le point péritectique est atteint, nous retrouvons un régime de croissance de grains colonnaires de la composition péritectique le long du gradient de température, avec l'excès de Nd se solidifiant autour de ces grains sous forme de phases riches en Nd (Zone 4).

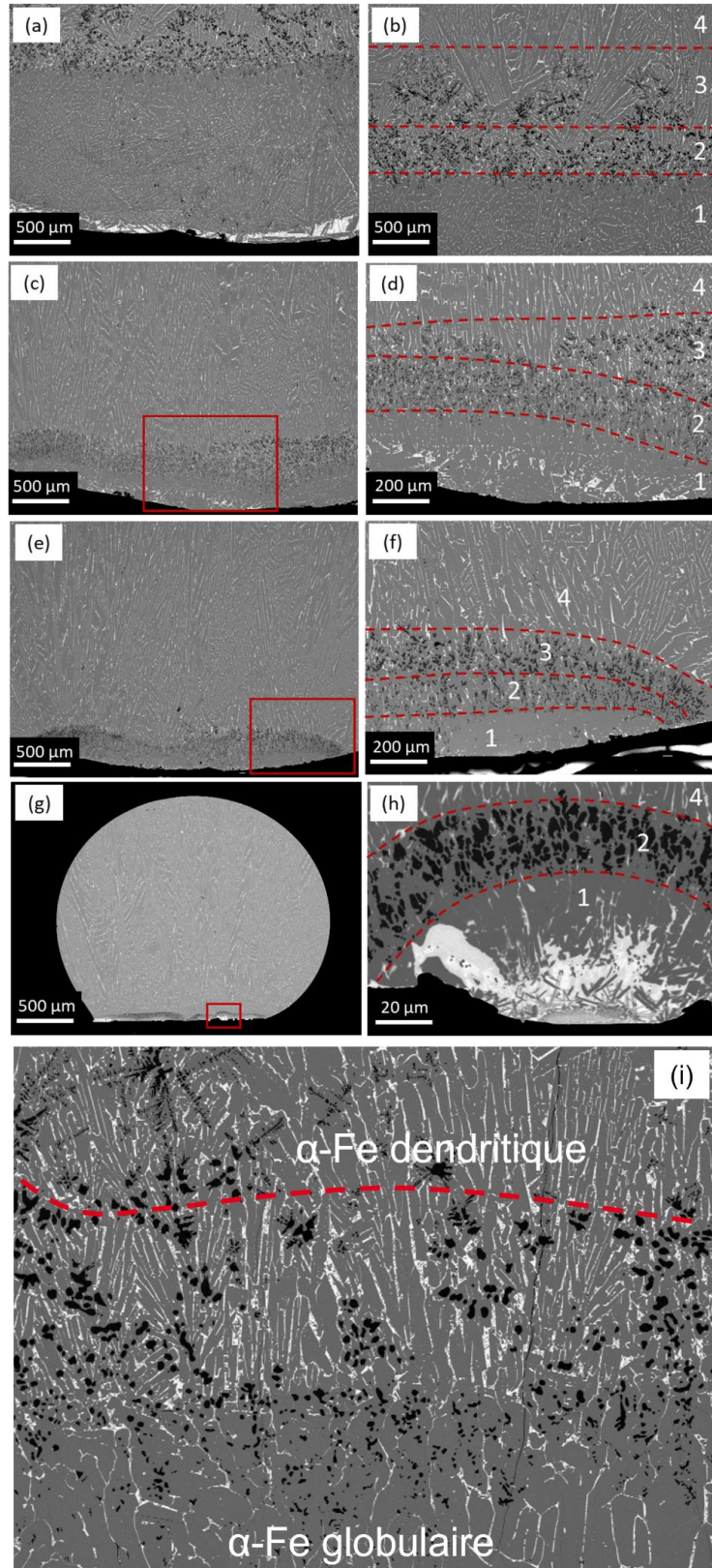


Figure 4.6 : Microstructure des 4 billes de fusion à l'arc [84]. Les contrastes des différentes phases obtenus en MEB-BSE sont les suivants : $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnétique en gris, joint de grain riche en Nd en blanc, $\alpha\text{-Fe}$ en noir. (a) et (b) deux emplacements dans la bille de 5 g ; (c) bille de 1 g ; (d) zoom sur l'encart en rouge dans (c) ; (e) bille de 0,5 g ; (f) zoom sur l'encart en rouge dans (e) ; (g) bille de 0,034 g ; (h) zoom sur l'encart en rouge dans (g) ; (i) Zoom sur les grains $\alpha\text{-Fe}$ équiaxes et dendritiques dans la bille de 5 g. La ligne rouge représente la frontière entre la zone considérée globulaire, et la zone dendritique.

B. Modèle numérique

La configuration de fusion à l'arc peut être représentée au travers d'un modèle 2D axisymétrique (Figure 4.7). Les conditions aux limites sont représentées sur cette même figure.

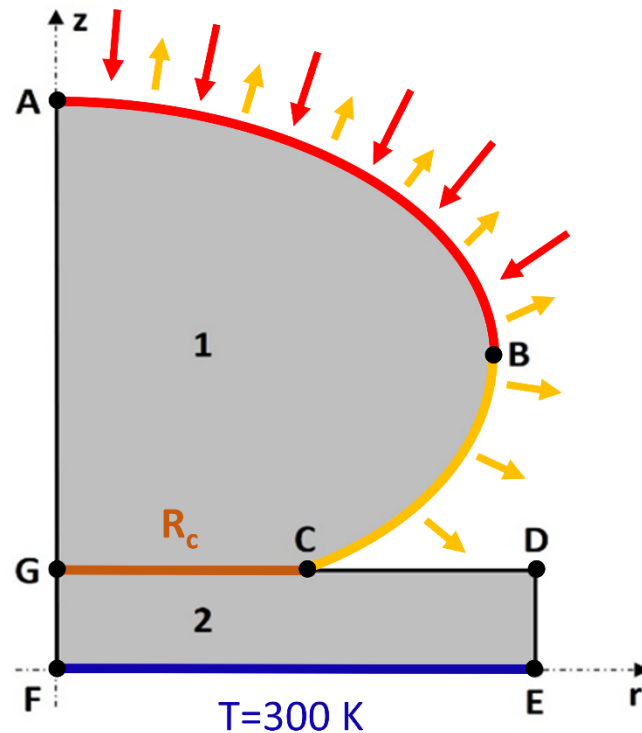


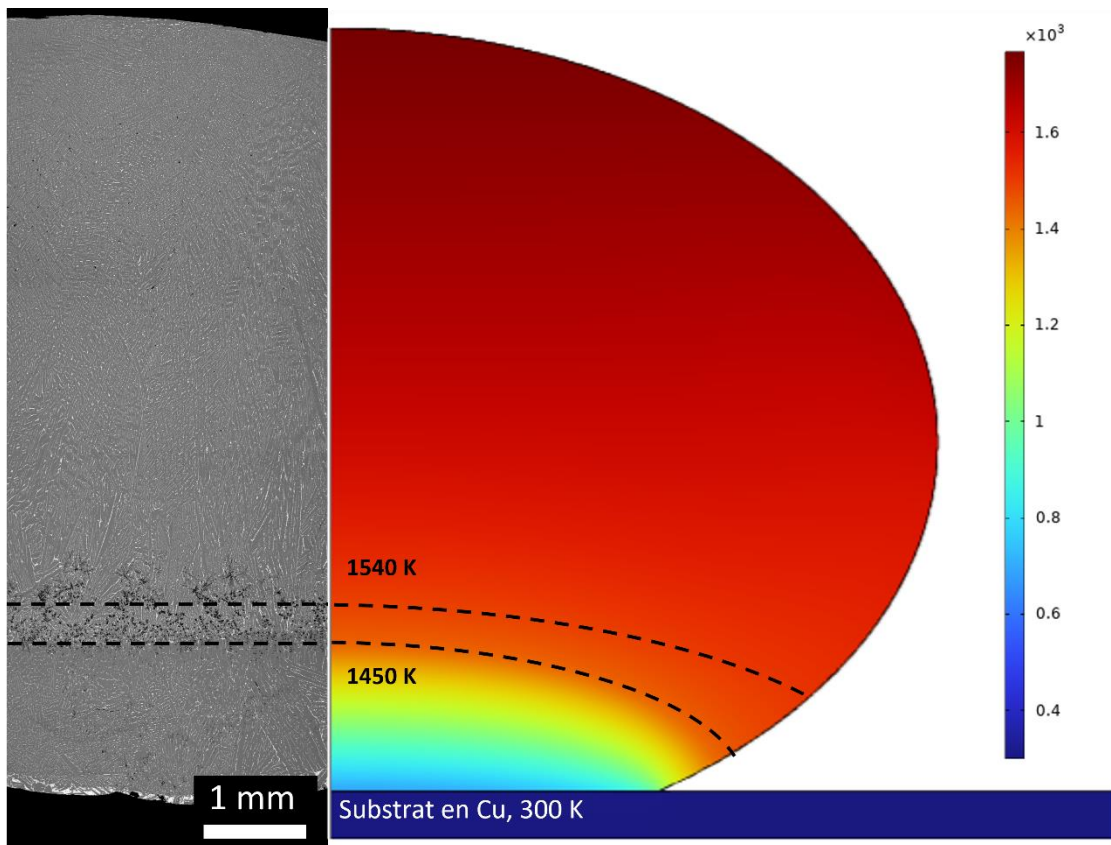
Figure 4.7 : Géométrie et paramètres du problème de fusion d'arc modélisé. Les pertes par rayonnement et par convection sont représentées par des flèches jaunes, tandis que la puissance de l'arc est représentée en rouge.

Le domaine (EFGCD) représente le support de cuivre, pris comme un cylindre de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Il a été décidé d'inclure le support dans la modélisation pour tenir compte correctement de la résistance de contact R_c entre la bille et le support. En pratique, le support en cuivre est légèrement courbé, formant une cuvette, mais le contact est considéré ici comme plan pour plus de simplicité. L'extraction des données aura lieu au centre des billes, donc une telle hypothèse simplificatrice ne devrait pas avoir d'impact. Le domaine (ABCG) représente la bille elle-même, modélisée comme un ellipsoïde tronqué. Pour chaque bille expérimentale, les distances du centre de symétrie à la périphérie de la bille ont été mesurées aux points B et C, et ce sont ces valeurs qui ont été utilisées dans les définitions de la géométrie de la bille en fonction de sa masse.

En ce qui concerne les conditions aux limites, le segment [AF] représente l'axe de révolution des billes. La surface supérieure de l'ellipsoïde (ligne [AB] sur la Figure 4.7) reçoit la puissance électrique de l'arc, supposée répartie de manière homogène. Les limites [AB] et [BC] sont soumises à des pertes convectives et radiatives. La convection est modélisée à l'aide d'un coefficient d'échange h_c de $25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ avec une température ambiante de 300 K. Les pertes radiatives sont évaluées à l'aide de l'équation de Stefan Boltzmann pour une température

ambiante de 300 K et un coefficient d'émissivité de 0,3. Les limites [ED] et [DC] sont isolées thermiquement. La limite [EF] est maintenue à 300 K. En raison de la conductivité thermique très élevée du cuivre, la modélisation d'une épaisseur de substrat réduite de 500 μm (au lieu de quelques mm dans la réalité) ne modifie pas sensiblement le profil de température par rapport à l'expérience.

D'un point de vue expérimental, le contact thermique ne peut pas être parfait entre la bille et le substrat de cuivre ; par conséquent, une condition limite de résistance de contact R_c à l'interface a été introduite. Enfin, Il convient de rappeler que ni la puissance réelle reçue par la bille au travers de l'arc, ni la résistance de contact ne peuvent être *a priori* déterminées. Comme pour les tirs sur plaque, les valeurs des inconnues seront déterminées à l'aide d'une calibration des modèles sur des données expérimentales.



Une première étude a été réalisée avec différentes valeurs de puissance d'arc et de résistance de contact en régime stationnaire afin de permettre l'étalonnage du modèle sur les observations de microstructure et d'estimer ces paramètres. Plus précisément, les positions de deux isothermes ont été prises en compte pour réaliser la calibration : l'isotherme 1450 K, considérée comme la limite entre la première et la deuxième couche, et l'isotherme 1540 K, considérée comme limite entre les régions globulaires et dendritiques du $\alpha\text{-Fe}$, comme représentées sur la Figure 4.8, soit entre la deuxième et la troisième couche.

Les résultats de la procédure d'étalonnage sont présentés dans le Tableau 4.2. La résistance de contact varie entre 1.10^{-5} et $2.10^{-5} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. L'écart entre ces deux valeurs peut être attribuée à des différences mineures de contact entre les billes et le substrat. Sur une base quantitative, il convient de préciser que ces valeurs sont très faibles d'un point de vue absolu, témoignant d'un très bon contact thermique entre les billes et le substrat de cuivre.

Tableau 4.2 : Puissance de l'arc et résistance de l'arc déterminées pour chaque bille après la procédure de calibration.

Masse [g]	Puissance de l'arc [W]	Résistance de contact [$\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$]
0,034	100	$1,0.10^{-5}$
0.5	280	$2,0.10^{-5}$
1	300	$2,0.10^{-5}$
5	370	$1,0.10^{-5}$

Une fois l'arc coupé, le refroidissement commence et la solidification est initiée. En utilisant les valeurs de puissance et de résistance de contact déterminées pour chaque taille de goutte, la solution en régime permanent obtenue pour chaque cas est utilisée comme condition initiale pour la simulation transitoire. Pour initier le régime transitoire, la puissance de l'arc est fixée à zéro. La Figure 4.9 présente la variation de température au sein de la bille de 5 g le long de l'axe de symétrie pendant la solidification. Les variations de température sont d'abord rapides puis ralentissent vers la plage 1500-1400 K (intervalle de solidification), avant de reprendre un rythme plus rapide. Cette forme spécifique de la courbe température/temps, caractérisée par une vitesse de refroidissement réduite dans l'intervalle 1500-1400 K, a été observée pour les trois procédés de fabrication simulés. Elle peut être reliée à l'utilisation d'une méthode de capacité thermique équivalente pour simuler la libération de la chaleur latente sur l'intervalle 1500-1400 K et a également été observée dans la littérature [190], [191]. Cette chaleur supplémentaire doit être évacuée par le solide, ce qui est difficile en raison de la faible conductivité du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ solide ($7 \text{ W}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Il en résulte une zone de refroidissement lent dans l'intervalle 1500-1400 K, que nous nommerons de manière quelque peu arbitraire « plateau de solidification » sur la Figure 4.9.

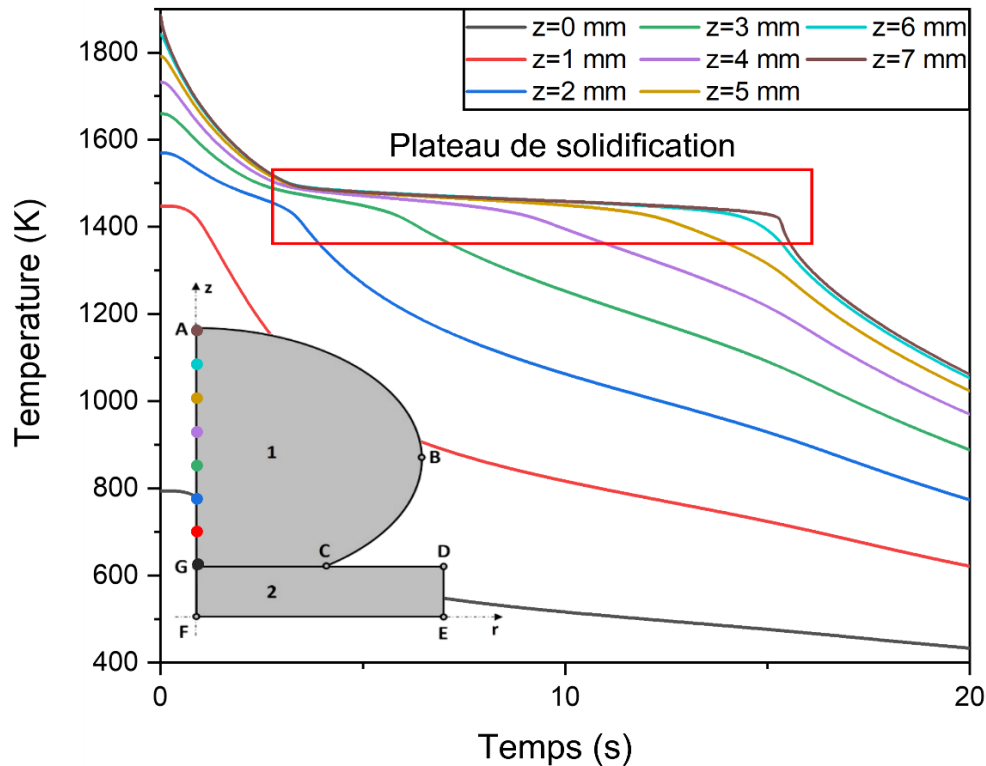


Figure 4.9 : Evolution de la température au cours du refroidissement à différents endroits le long de l'axe de symétrie dans la bille de 5 g. Le premier point (0 mm) est au contact du support en Cu et le dernier point (7 mm) est proche de la surface supérieure, en contact avec l'atmosphère.

4.3.1.2 Trempe sur roue

Le protocole de fabrication des rubans a été détaillé dans le chapitre 2.1.1.1. Dans le cas de la trempe sur roue, l'un des seuls paramètres pouvant être modifié facilement est la vitesse de la roue en Cu. Toutefois, dans les travaux de R. Caniou [84] il a été montré que des variations de vitesse de rotation de la roue dans des gammes usuelles n'affectaient que très légèrement la microstructure des rubans obtenus. Par conséquent, une seule condition de croissance en configuration de trempe sur roue sera étudiée.

A. Observations expérimentales de rubans

La Figure 4.10 montre une observation MEB d'une coupe transversale dans un ruban. La microstructure présente un certain nombre de points de nucléation au niveau du contact avec la roue de cuivre, et une évolution vers un profil où les dendrites $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ croissent orientées vers le haut du ruban. L'analyse EBSD de la Figure 4.10 montre que l'épaisseur de la zone initiale est de l'ordre de quelques dizaines de microns, et que par la suite la croissance des dendrites se fait selon la direction $\langle 100 \rangle$. En d'autres termes, seules les dendrites présentant une orientation favorable par rapport au gradient de température sont capables de croître jusqu'au sommet du ruban. Les dendrites sont séparées par une fine couche riche en Nd, et toute la structure est dépourvue d' $\alpha\text{-Fe}$. Ces observations sont cohérentes avec celles obtenues par Yamamoto et al. [24].

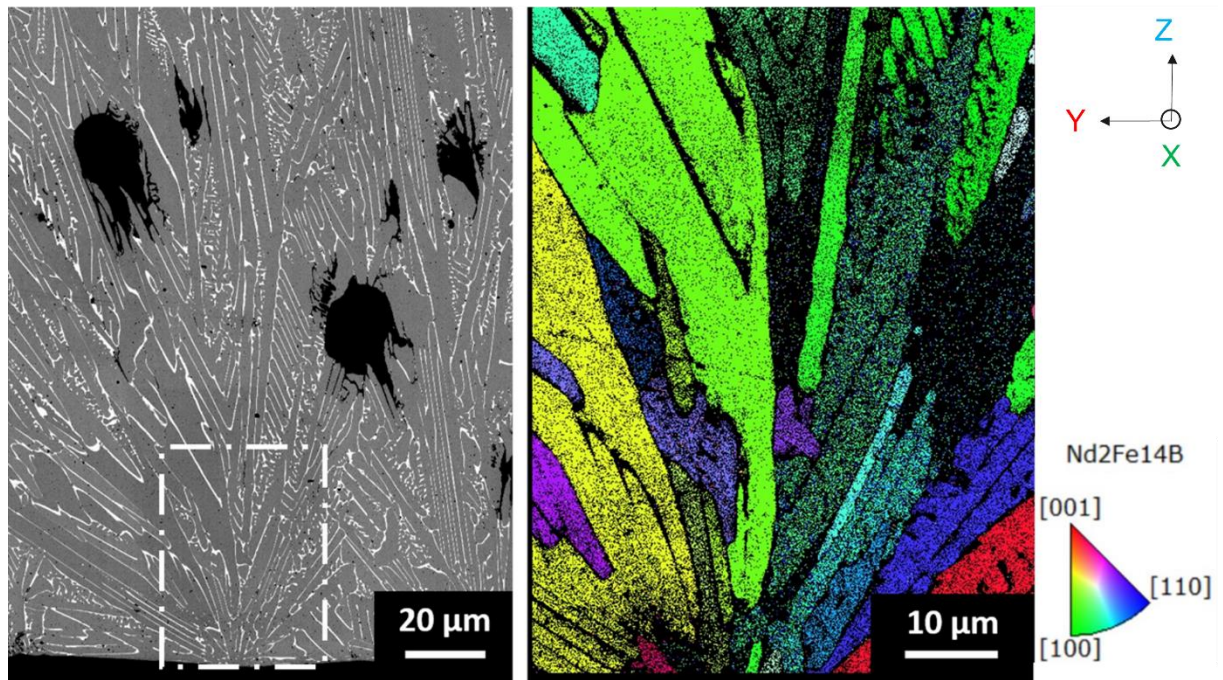


Figure 4.10 : Microstructure transversale de la section d'un ruban [84] : en bas, le contact avec la roue ; en haut, l'interface avec l'atmosphère. Analyse EBSD IPF-Z sur la zone sélectionnée (cadre rectangulaire) avec la figure de pôle de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. La direction Z représente la direction transverse au ruban, dans l'épaisseur, soit la direction de solidification, tandis que les directions X et Y représentent les directions planes du ruban.

B. Modèle numérique

La différence principale avec la configuration de fusion à l'arc présentée précédemment est que le procédé de trempe sur roue est par essence transitoire, de sorte qu'aucun état stationnaire de référence ne peut être identifié. L'objectif est de suivre l'évolution de la température d'un ruban de NdFeB lors de son refroidissement sur la roue en cuivre refroidie à l'eau. Le modèle peut admettre une représentation géométrique bidimensionnelle, composée de deux domaines rectangles (ABCF) et (CDEF) représentant respectivement le ruban NdFeB et la roue en cuivre (Figure 4.11). L'utilisation d'un modèle 2D au lieu d'un modèle 3D a été soutenue par les travaux de A. Sundararajan [192] sur la simulation de la trempe sur roue. Les dimensions [AB], [AF] et [FE] sont prises égales à $300 \mu\text{m}$. À l'instant $t = 0$, on considère qu'un liquide de température uniforme $T_0 = 1723 \text{ K}$ ($1450 \text{ }^\circ\text{C}$) est mis en contact avec la roue initialement à $T_{amb} = 300 \text{ K}$. Comme dans la configuration de fusion à l'arc, une condition limite de résistance thermique R_c est implémentée à la frontière entre les domaines NdFeB et Cu.

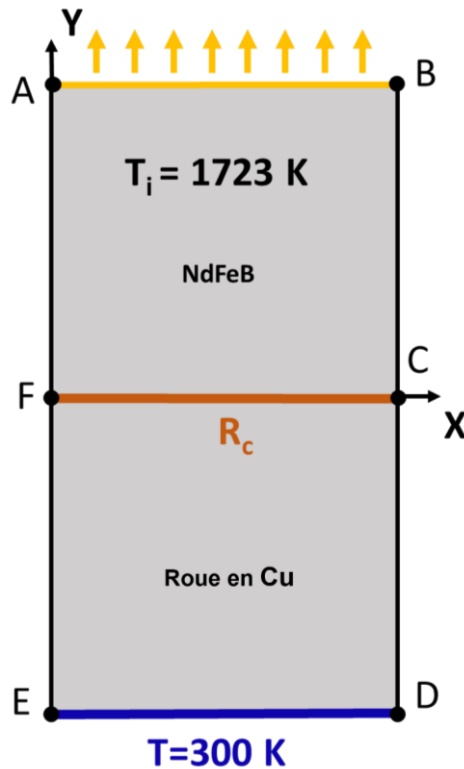


Figure 4.11 : Géométrie, paramètres et physiques du modèle de trempe sur roue.

Les pertes radiatives et convectives sont prises en compte sur le segment [AB] et le refroidissement par l'eau est supposé suffisamment efficace pour que la condition $T = T_{amb} = 300$ K soit maintenue sur le segment [DE] tout au long du procédé. Toutes les frontières latérales [AF], [BC], [CD] et [EF] sont modélisées comme des conditions limites sans flux de chaleur. En effet, l'épaisseur d'un ruban est plusieurs dizaines de fois inférieure à sa largeur. Ainsi, la surface d'échange associée aux segments [AF] et [BC] devrait avoir une influence très limitée sur les phénomènes de transfert de chaleur au centre du ruban. Le modèle pourrait donc même être représenté en configuration 1D.

Comme dans la configuration de fusion à l'arc, l'étalonnage de la résistance de contact est basé sur une observation expérimentale, à savoir la température du ruban lorsqu'il quitte la roue en cuivre. Cela se produit à un instant estimé à $t = 0,35$ s, compte tenu de la vitesse de rotation de la roue et du point de décollement du ruban constaté. Lorsque le ruban quitte la roue, sa couleur apparaît en rouge foncé (observation à l'œil). Nous avons estimé que cette couleur correspond à une température comprise entre 800 et 1000 K. Cette condition n'est certes pas aussi précise que le diagramme de phase et les informations de microstructure utilisés dans la configuration de fusion à l'arc, mais il est complexe de trouver meilleure condition exploitable dans le procédé de trempe sur roue. Des cas avec une R_c allant de 1.10^{-5} à 5.10^{-4} $m^2.K.W^{-1}$ ont été calculés (Figure 4.12a) : la valeur de $R_c = 2.10^{-4}$ $m^2.K.W^{-1}$ est la seule remplissant les conditions d'étalonnage, et sera donc utilisée dans les calculs suivants. Cette valeur est d'un ordre de grandeur supérieure à celles observées dans la configuration de fusion à l'arc. Cette différence peut paraître à priori surprenante, mais peut s'expliquer par le fait que la roue est rayée de manière délibérée en amont de la fabrication des rubans à l'aide de

papier SiC P80 augmentant la rugosité de la surface et, par conséquent, la résistance thermique de contact.

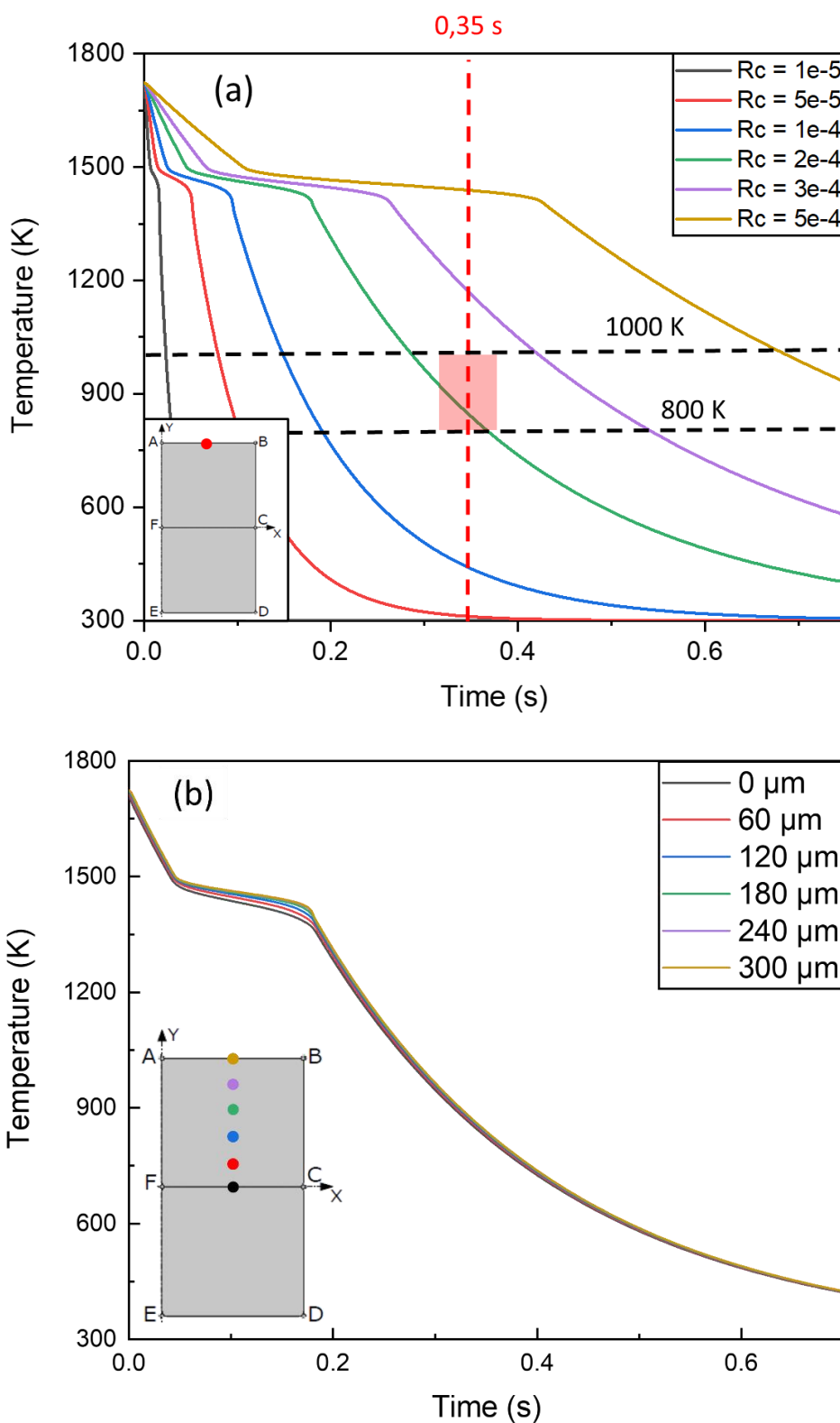


Figure 4.12 : (a) Evolution de la température à la surface du ruban pour des résistances de contact allant de $1 \cdot 10^{-5}$ à $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$; (b) évolution de la température à différents endroits le long de l'épaisseur du ruban pour une résistance de contact choisie $R_c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. L'origine du repère (le point $0 \mu\text{m}$) correspond au point de contact entre le ruban et la roue en cuivre.

4.3.2 Extraction des données pour validation du modèle par éléments finis

Une fois les trois modèles mis en place, et les différentes inconnues déterminées à partir de comparaisons avec les procédés expérimentaux, les données nécessaires à l'élaboration de l'abaque ont été extraites.

Tableau 4.3 : Données de refroidissement extraites et espacements interstructuraux mesurés pour chaque échantillon.

	Modèle numérique			Données expérimentales
	Gradient [K.m ⁻¹]	Vitesse de refroidissement [K.s ⁻¹]	Vitesse de solidification [m.s ⁻¹]	Espacement interstructural [μm]
Bille 5 g	2,4.10 ⁴	3,8.10 ¹	1,6.10 ⁻³	18,9 ± 0,7
Bille 1 g	3,9.10 ⁴	1,1.10 ²	2,8.10 ⁻³	15,7 ± 0,7
Bille 0,5 g	4,5.10 ⁴	1,6.10 ²	3,5.10 ⁻³	17,2 ± 0,8
Bille 0,034 g	8,9.10 ⁴	7,1.10 ²	7,9.10 ⁻³	8,9 ± 0,3
Ruban	7,1.10 ⁴	3,8.10 ³	5,3.10 ⁻²	3,9 ± 0,2
Tir sur plaque P = 200 W	4,3.10 ⁶	7,6.10 ⁴	1,8.10 ⁻²	1,52 ± 0,15
Tir sur plaque P = 120 W	5,5.10 ⁶	1,1.10 ⁵	2,1.10 ⁻²	1,20 ± 0,12

D'un point de vue expérimental, les espacements interstructuraux ont été mesurés en suivant la procédure décrite dans le chapitre 2.3.2. Pour rappel, aucune différence n'a été faite entre les espacements interdendritiques primaires et secondaires, les intersections entre la phase magnétique et la phase intergranulaire sont prises en compte de manière indifférenciée. D'un point de vue simulation, toujours en accord avec la procédure présentée dans le chapitre 2.3.1, les données thermiques ont été extraites pour chaque cas à la température de 1500 K pendant le refroidissement. Dans le cas des tirs sur plaque, deux échantillons ont été analysés, avec une puissance de 120 et 200 W. La zone colonnaire se trouvant en bord des bains de fusion, les données de simulation ont été extraites sur la moyenne des valeurs sur les 5 premiers microns depuis le bord. Pour la trempe sur roue, les données ont été extraites au centre du ruban. Toutefois, comme le montre la Figure 4.12b, le refroidissement est quasi identique tout le long du ruban, le lieu d'extraction des données n'a donc que peu d'importance. Pour la fusion à l'arc, les données ont été extraites au centre des billes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.3. Comme attendu, les billes de fusion à l'arc présentent le refroidissement le plus lent et l'espacement interstructural le plus élevé, le

ruban de SC des valeurs intermédiaires et les tirs sur plaque l'espace le plus faible et les vitesses de refroidissement les plus rapides.

4.3.3 Validation et comparaison avec des modèles théoriques de solidification

4.3.3.1 Interprétation des résultats avec des modèles théoriques de solidification

A l'aide des modèles numériques et des observations expérimentales précédents, nous avons identifié les paramètres de solidification/refroidissement et les espacements interstructuraux pour chaque procédé. Il apparaît maintenant intéressant d'identifier de possibles corrélations entre ces données. D'un point de vue empirique, les résultats peuvent être présentés en utilisant la loi d'échelle à trois paramètres de S. H. Han et R. Trivedi [103] dont nous avons discuté au chapitre 1.3.3.1 dans le cadre de la solidification dendritique dirigée des alliages biphasés :

$$\lambda = \lambda_0 V^{-a} G^{-b} \lambda \quad (4.2)$$

où a et b sont des exposants empiriques, souvent compris entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$, et λ_0 un pré facteur censé dépendre, entre autres, de la composition de l'alliage en cours de solidification. Un cas particulier intéressant de l'équation ci-dessus est présenté lorsque les exposants a et b sont égaux, auquel cas la relation peut être exprimée comme suit :

$$\lambda = \lambda_1 R^{-c}. \quad (4.3)$$

Même s'il n'existe aucune base physique pour une dépendance de la loi de Han et Trivedi en fonction de la vitesse de refroidissement [91], il convient de mentionner qu'une telle relation a été largement utilisée dans la littérature [191], [193].

Sur une base plus physique, un autre modèle théorique s'appuyant sur le bilan massique de l'interface et l'hypothèse d'une forme géométrique particulière de la pointe des dendrites primaires a été proposé par Hunt [194], ainsi que par Kurz et Fischer [102], donnant la relation suivante :

$$\lambda = \lambda_2 V^{-\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

où λ_2 ne doit pas être stricto sensu considéré comme un paramètre libre, puisqu'il est lui-même le résultat du modèle analytique. Cependant, un certain nombre de paramètres physiques (coefficient de diffusion, paramètre de sélection de la pointe de dendrite) apparaissant dans λ_2 sont souvent mal connus, justifiant l'utilisation d'une procédure d'ajustement pour déterminer λ_2 .

Les trois lois d'échelle susmentionnées ont été testées sur les données expérimentales et simulées (i.e. Tableau 4.3). Une distribution χ^2 a été réalisée afin de comparer la précision des paramètres d'ajustement déterminés sur les trois lois d'échelle proposées, en utilisant l'équation (4.5) avec x_i l'espacement structural expérimental, x_{fit} l'espacement structural donné par l'ajustement et α l'incertitude relative. Dans le cas présent, sur la base des analyses expérimentales, une erreur relative globale de 10 % ($\alpha = 0,1$) a été supposée de manière quelque peu arbitraire pour la normalisation du χ^2 pour chacune des configurations. Les données ont été exprimées en [μm] pour λ , [$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$] pour R , [$\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$] pour G et [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] pour V . Les paramètres d'ajustement et le résultat de la distribution χ^2 sont présentés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Paramètres d'ajustement des trois modèles théoriques à partir des données expérimentales et simulées.

Modèle	Paramètres de FIT	χ^2
Empirique	$\lambda_0 = 68, a = 0,37, b = 0,35$	10,5
Vitesse de refroidissement	$\lambda_1 = 83, c = 0,36$	11,1
Kurz Fischer	$\lambda_2 = 694$	53,7

$$\chi^2 = \sum \frac{(x_i - x_{fit})^2}{(\alpha * x_i)^2} \quad (4.5)$$

D'un point de vue statistique, il n'est pas surprenant qu'un plus grand nombre de paramètres libres assure une valeur de χ^2 plus faible. Cependant, la différence entre le modèle empirique de Han et Trivedi et le modèle basé sur la vitesse de refroidissement peut être considérée comme plutôt faible. En revanche, la valeur de χ^2 du modèle de Kurz et Fischer est beaucoup plus grande, et paraît trop élevée par rapport au nombre d'expériences utilisées pour le fit (7 jeux de données en tout). Plus précisément, le modèle de Kurz et Fischer concorde assez bien avec les données pour les valeurs élevées d'espacement interstructural (expériences de fusion à l'arc), mais la différence relative avec les valeurs expérimentales dépasse 50 % pour les petits espacements interstructuraux (pour les tirs sur plaque).

4.3.3.2 Cas particulier du modèle impliquant la vitesse de refroidissement

Parmi les trois modèles étudiés, nous pensons que le modèle de vitesse de refroidissement présenté dans la Figure 4.13 représente le meilleur compromis entre fiabilité, accessibilité aux résultats et facilité d'instrumentation. En effet, en introduisant une sonde de température (thermocouple ou pyromètre) au dispositif expérimental d'impression 3D, une mesure directe de la vitesse de refroidissement au voisinage de l'interface devient possible, ce qui faciliterait l'acquisition de données, là où l'accès à des données comme le gradient et/ou la vitesse de solidification paraît beaucoup plus complexe. De plus, comme observé dans l'étude présentée

dans l'Annexe 6 sur l'impact des mouvements de dynamique des fluides, la convection semble avoir plus d'impact sur les gradients de température et sur la vitesse de solidification pris séparément, que sur la vitesse de refroidissement qui dépend principalement des conditions aux limites de transfert de chaleur. Enfin, le modèle basé sur la loi de la vitesse de refroidissement a été utilisé dans le cas des alliages Inconel [193] et les auteurs rapportent un exposant $c = 1/3$, très proche de la valeur $c = 0,36$ déduite de l'analyse χ^2 de cette étude.

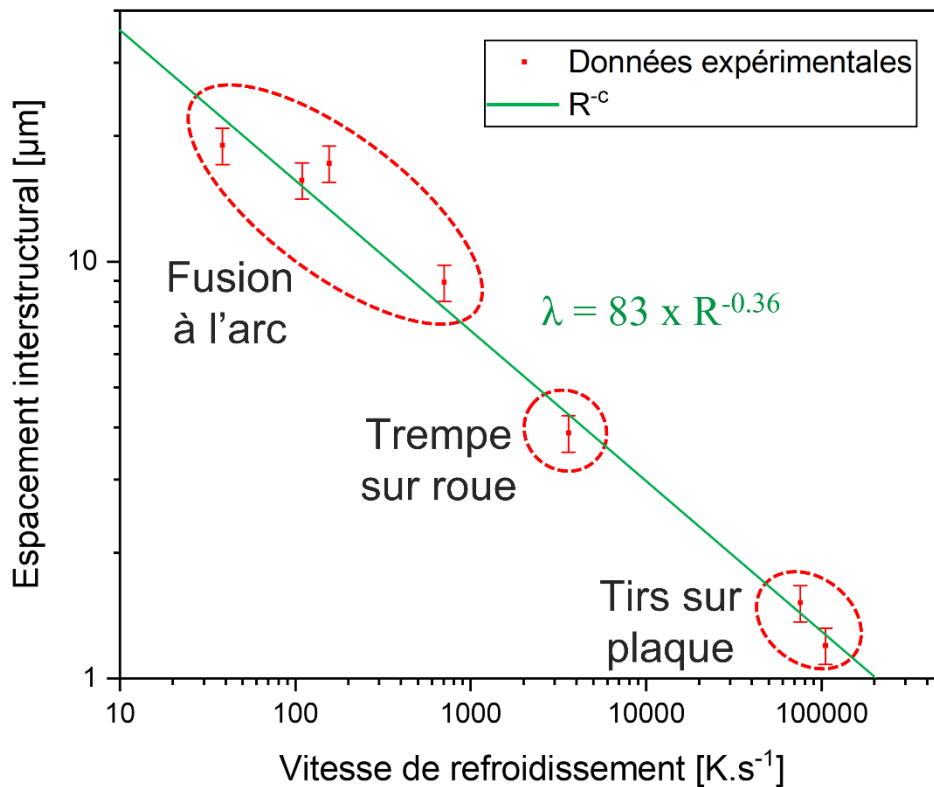


Figure 4.13 : Données expérimentales et ajustement de la loi sur le modèle de vitesse de refroidissement. Une incertitude relative fixe de 10 % a été prise pour l'ajustement.

4.3.3.3 Application au cas d'un aimant fabriqué par le procédé FLLP

Une fois cette corrélation obtenue, une étape supplémentaire consiste à la tester par rapport aux données disponibles en interne sur la configuration FLLP afin de vérifier si, à partir de mesures d'espacements interstructuraux, des vitesses de refroidissement cohérentes sont obtenues [84]. Comme mentionné plus tôt, compte tenu de la complexité du processus FLLP, on ne peut pas s'attendre à ce qu'un modèle de tir sur plaque simplifié permette de rendre compte de toute la physique des phénomènes de transfert de chaleur. Quoi qu'il en soit, en utilisant la corrélation obtenue $\lambda [\mu\text{m}] = 83 R [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]^{-0,36}$ et en l'appliquant à la valeur mesurée à proximité du fond du bain de fusion où se trouvent les grains colonnaires dans les expériences FLLP (à savoir $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$ mesuré sur des aimants observés dans le chapitre 3.2), on obtient une vitesse de refroidissement $R = 9,6 \cdot 10^4 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur se situe entre celles mesurées pour les deux configurations des expériences de tir sur plaque. Un tel résultat pourrait paraître *a priori* surprenant, car l'accumulation de chaleur devrait être importante dans les conditions réelles de fabrication 3D et par conséquent perturber et ralentir le

refroidissement. Cependant, il est important de mentionner que la densité d'énergie volumique dans les fabrications FLLP est bien inférieure par rapport à celle des tirs sur plaque. Un échantillon optimal de fabrication 3D est fabriqué avec des paramètres $P = 120 \text{ W}$ et $V_{scan} = 1250 \text{ mm.s}^{-1}$ soit une EBV environ 5 fois plus faible que pour les tirs sur plaque. Toutes choses égales par ailleurs, un taux de croissance et des vitesses de refroidissement plus élevées, donc un espacement interstructural plus petit devraient être observés avec de tels paramètres en tir sur plaque.

Ainsi, nous pouvons donc affirmer que la valeur de vitesse de refroidissement de $9,6.10^4 \text{ K.s}^{-1}$ déduite à partir de la loi de refroidissement pour les grains colonnaires dans les bains de fusion de la fabrication FLLP est le résultat d'un effet limité, mais significatif, de l'accumulation de chaleur entre tirs et couches successifs, mais compensé par un apport d'énergie plus faible ce qui conduit à des microstructures similaires entre impression 3D et tirs sur plaque.

4.3.3.4 Comparaison avec les données de la littérature en FLLP sur d'autres alliages

En comparant les résultats de nos simulations avec les valeurs obtenues dans d'autres matériaux, on constate que les vitesses de refroidissement obtenues dans le cas du NdFeB sont inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles obtenues dans des alliages à base d'aluminium [195]. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le NdFeB possède une conductivité thermique et une diffusivité bien inférieure à celles des alliages d'aluminium, qui se répercute par une accumulation de chaleur accrue et un refroidissement plus lent. À cet égard, une discussion des résultats obtenus par divers auteurs sur des superalliages à base de Ni qui présentent des conductivités thermiques et des diffusivités à peine supérieures à celles du NdFeB est beaucoup plus intéressante pour les besoins de la présente étude. Par exemple, dans le cas du Nimonic 263, des taux de refroidissement d'environ 10^5 K.s^{-1} (ce qui est exactement dans la plage de nos données) ont été publiés [189]. Dans le cas de l'Inconel 625, De Terris et al. [193] proposent des valeurs de taux de refroidissement légèrement supérieures allant de $1,2$ à $4,4.10^5 \text{ K.s}^{-1}$. D'autre part, Li et al. [196] rapportent des taux de refroidissement compris entre 5.10^5 K.s^{-1} et $6,7.10^6 \text{ K.s}^{-1}$ dans l'Inconel 718, mais il convient de rappeler que l'Inconel 718 a une conductivité thermique significativement plus élevée que le NdFeB à l'état solide ($30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). De plus, les données sur l'Inconel 718 ont été obtenues à partir d'expériences de tirs sur plaque, et non d'échantillons imprimés, même si nous avons montré que les différences ne semblent pas majeures entre des tirs et des échantillons 3D. Dans l'ensemble, les valeurs de nos expériences, à partir de tirs sur plaque comme à partir d'échantillons imprimés semblent en accord avec les données de la littérature.

4.4 Synthèse du chapitre

L'objectif initial de ce chapitre était de construire un modèle numérique de simulation par éléments finis capable de nous fournir des informations sur les conditions de refroidissement/ de solidification de l'alliage NdFeB pendant un cycle d'impression 3D, de manière à étayer la

discussion du chapitre suivant sur les mécanismes de nucléation et de croissance dans les bains fondus. En effet, l'étude présentée dans l'Annexe 5 montre que dans le cas d'un alliage à faible conductivité thermique tel que le NdFeB l'importance de la chaleur latente de fusion sur les conditions de refroidissements ne peut pas être ignorée, ce qui ne permet pas d'utiliser le bien connu modèle de Rosenthal, jugé trop approximatif.

Le modèle par EF développé a permis d'établir un abaque reliant les conditions de refroidissement à l'espacement interstructural dans les alliages NdFeB solidifiés en régime de croissance colonnaire. Une méthodologie basée sur une approche couplée expérimentale et numérique a été mise en œuvre pour identifier l'effet des variables du procédé sur les paramètres de croissance et la microstructure. Plus précisément, des échantillons issus de trois procédés de solidification différents, à savoir la fusion à l'arc, la trempe sur roue et les tirs sur plaque ont été fabriqués pour couvrir une large gamme de conditions thermiques et analysés à partir d'imagerie MEB-BSE pour fournir des données pertinentes sur l'espacement interstructural.

En parallèle, la technique du calcul par éléments finis a été mise en œuvre pour modéliser chacun des procédés expérimentaux considérés, afin d'estimer les grandeurs déterminantes lors d'un processus de solidification : gradient thermique à l'interface, vitesse de refroidissement, et vitesse de solidification. Les calculs ont été faits en supposant que le transport de chaleur au sein des échantillons se faisait principalement par conduction ; cette hypothèse a été étayée par des calculs préliminaires (présentés dans l'Annexe 6). Quant aux conditions aux limites et aux paramètres libres des modèles, ils ont été établis par des calibrations reposant sur des données expérimentales.

Enfin, ces paramètres de solidification simulés ont été compilés avec des mesures expérimentales d'espacement interstructural et confrontés aux modèles théoriques de solidification dendritique existants. Il a été constaté qu'une équation empirique basée sur la vitesse de refroidissement permet d'adapter les données presque aussi bien qu'un modèle purement empirique contenant un paramètre libre supplémentaire. La relation $\lambda [\mu\text{m}] = 83 R [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]^{-0,36}$ a été déterminée et semble valable sur une large gamme de valeurs de vitesse de refroidissement, couvrant plus de quatre ordres de grandeur de 30 à $10^5 \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. Une telle corrélation peut donc être utilisée avec succès pour recueillir des informations utiles sur les conditions de vitesse de refroidissement dans les alliages NdFeB solidifiés à partir d'une simple mesure expérimentale d'espacement structurel.

5. Relation entre la microstructure et les conditions de refroidissement dans un aimant NdFeB fabriqué par FLLP

Rappelons que l'objectif du chapitre 3 était de présenter les microstructures observées dans les échantillons FLLP tandis que le chapitre 4 était centré sur la mise en place d'un modèle et des simulations par EF permettant de rendre compte de la thermique du procédé FLLP sous une forme simplifiée de tirs sur plaques. Dans ce chapitre, nous proposons de mettre en relation les résultats obtenus pour discuter des liens entre la microstructure et les conditions de refroidissement, notamment pour ce qui concerne la transition colonnaire-équiaxe.

5.1 Présentation du problème et approches de résolution

En effet, la microstructure des échantillons imprimés présentés dans le chapitre 3 est divisée en deux zones distinctes, avec des grains colonnaires en bordure des piscines de fusion, et des grains équiaxes plus à cœur. Si la zone colonnaire peut être qualitativement expliquée à l'aide des forts gradients thermiques engendrés par le procédé FLLP, favorisant la croissance épitaxiale des grains, la formation d'une structure équiaxe nécessite l'intervention d'un mécanisme de germination et de conditions de refroidissement plus particulières.

Pour expliquer l'observation dans nos expériences d'une transition colonnaire-équiaxe, nous considérerons que le mécanisme d'ensemencement du bain par la rupture des structures dendritiques peut être écarté. En effet ce mécanisme est plutôt associé à la refusion des bras secondaires ou tertiaires des dendrites colonnaires [98], or les structures que nous observons en bord de piscine sont plutôt cellulaires. Dans ce contexte, le mécanisme privilégié pour expliquer la transition colonnaire équiaxe est basé sur la présence de particules germinantes permettant d'initier la croissance des grains de phase magnétique à l'avant du front colonnaire de solidification. Ces particules peuvent être déjà présentes dans les piscines de fusion liquides (par exemple pour les phases dont la température de fusion est supérieure à la température maximale du bain liquide), ou se former dans le liquide au refroidissement avant la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Afin d'étudier la solidification équiaxe, nous proposons dans cette partie deux approches distinctes, i.e. l'une expérimentale basée principalement sur l'analyse MET des relations d'orientation entre particules et matrice, et l'autre sur la modélisation des conditions de croissance permettant la formation d'une structure équiaxe.

Si un phénomène de germination hétérogène a effectivement eu lieu, nous devrions être capables d'observer et d'identifier les particules germinantes sous la forme d'inclusions intragranulaires dans la microstructure finale. Dans ce contexte, il est important de rappeler que nous avons observé de nombreuses inclusions Nd-rich dans les grains. Afin de déterminer

si ces inclusions ont pu être germinantes, il est possible de s'appuyer sur une méthode en trois étapes à partir de l'analyse MET et de la diffraction électronique :

- Première étape : identification d'axes de zone communs entre un grain et un précipité à partir de clichés de diffraction. Lors de cette étape, la lame mince et les grains sont orientés dans le MET. Par exemple, la Figure 5.1a présente une superposition d'un cliché de diffraction d'une inclusion Nd-rich selon son axe de zone $[1,1,4]$ et d'un grain magnétique selon son axe de zone $[1,0,0]$. La recherche a été réalisée manuellement dans notre cas, mais peut être assistée par des techniques d'acquisition et d'indexation automatique comme l'ACOM-TEM (pour « *Automated Crystal Orientation Mapping* »)[197] avec pour logiciel le plus connu ASTAR, commercialisé par la société NanoMEGAS.
- Deuxième étape : identification des familles de plans parallèles entre la matrice et le précipité. Lors de cette étape, les structures atomiques des deux phases sont orientées de sorte à reproduire les clichés de diffraction de la Figure 5.1a. Cette étape a pu être réalisée et visualisée grâce au logiciel CaRIne Crystallography [172]. Le résultat est présenté dans la Figure 5.1b. Les structures sont ensuite représentées sous forme de figures de pôles (Figure 5.1c). Les points se superposant représentent les familles de plans parallèles. Sur la Figure 5.1c seuls quelques plans appartenant à la matrice et à un oxyde de type NdO_x ont été représentés, i.e. les plans en zone.
- Troisième étape : étude de la répartition des atomes au sein des familles de plans parallèles déterminées précédemment (Figure 5.1d), avec l'idée sous-jacente qu'un bon germe doit posséder des distances interatomiques proches de celles du grain pour permettre une croissance de type épitaxiale. Toutefois, pour ce dernier point, de nombreuses zones d'ombre persistent quant à la définition d'un « bon agent germinant », en particulier sur la considération des écarts interatomiques tolérés entre les deux phases, sur la régularité des espacements interatomiques, et sur les interactions entre les atomes de nature chimique différente mis en contact.

Il importe cependant d'insister sur le fait qu'une telle approche expérimentale permet uniquement de réaliser un constat à partir de l'observation d'une microstructure équiaxe déjà formée. Elle ne peut rendre compte de l'origine des grains équiaxes ni d'aborder les mécanismes conduisant à la transition de microstructure colonnaire/équiaxe (CET). C'est pourquoi dans un second temps, nous proposerons une approche complémentaire en modélisant la croissance des grains équiaxes dans la zone surfondue. À partir du modèle de simulation par Éléments Finis établi au chapitre 4, nous pouvons obtenir les données thermiques de gradient G_{th} et de vitesse de refroidissement V_r au sein des piscines de fusion, et en particulier dans la zone proche de l'interface colonnaire solide/liquide où nous pouvons aussi définir la vitesse de solidification V_S . Une fois menée à bien l'analyse des différents mécanismes pouvant conduire à l'existence d'une zone surfondue à l'avant du front

colonnaire, ces données pourront ensuite être utilisées dans un modèle de cinétique de croissance pour discuter de la CET.

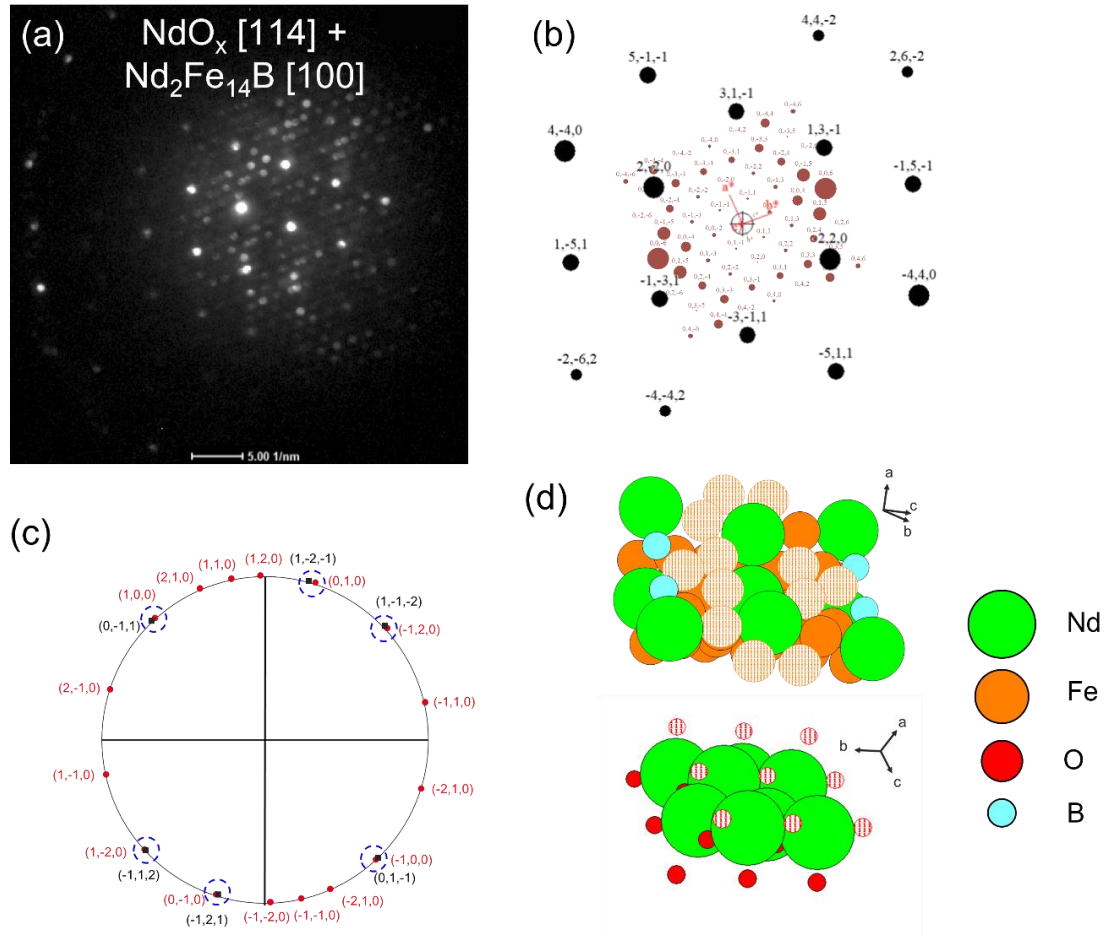


Figure 5.1 : Méthodologie de l'étude expérimentale du caractère germinant d'un précipité intragranulaire : (a) Recherche d'un cliché de diffraction permettant l'identification simultanée d'un axe de zone du précipité, et d'un axe de zone du grain ; (b) représentation des clichés de diffractions identifiés dans un logiciel de visualisation des structures CaRIne Crystallography avec NdO_x en noir et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en rouge ; (c) représentation sous forme d'une figure de pôles permettant d'identifier les familles de plans parallèles ; (d) Représentation 3D des structures et identification des atomes dans les plans parallèles (atomes rayés).

5.2 Approche expérimentale : étude cristallographique de précipités intragranulaires et de leur relation avec la matrice

Le mécanisme de germination/croissance que nous avons retenu implique une étape de germination à partir de particules présentes dans le bain liquide. Nous pouvons raisonnablement penser, en suivant ce modèle, que des précipités germinants devraient être observables et identifiables en microscopie électronique.

5.2.1 Précipités intragranulaires

De nombreuses inclusions Nd-rich ont été mises en évidence au sein des grains de phase magnétique, avec des diamètres variant entre quelques dizaines de nm et environ 100 nm. Ces inclusions sont visibles dans les grains colonnaires comme dans les grains équiaxes, sans distinction particulière. Dans certains grains, plusieurs inclusions coexistent. À la suite d'une étude chimique et cristallographique, ces inclusions ont été identifiées comme des phases Nd_2O_3 (Figure 5.2a) et NdO_x (Figure 5.2b,c) de structure respectivement hexagonale compacte et cubique à faces centrées. Ces observations ont aussi révélé que le paramètre de maille de la phase NdO_x n'est pas fixe. Il varie entre $a \approx 5,2 \text{ \AA}$ (Figure 5.2b) et $a \approx 5,5 \text{ \AA}$ (Figure 5.2c). De tels écarts, à première vue surprenants, s'accordent pourtant avec les observations réalisées dans la littérature sur les aimants frittés qui mettent en évidence l'importance du taux d'oxygène sur la nature et le paramètre de maille des structures [35], [151], [161]. Toutefois, nous n'avons pas pu définir avec précision le taux de remplissage en oxygène de ces inclusions afin de relier le paramètre de maille et la concentration en oxygène, ce qui nous aurait permis de réaliser une comparaison avec les observations de Mo et al. [151]. Seul le précipité Nd_2O_3 a été étudié chimiquement plus en détail, comme discuté dans le chapitre 3.2.3.3.

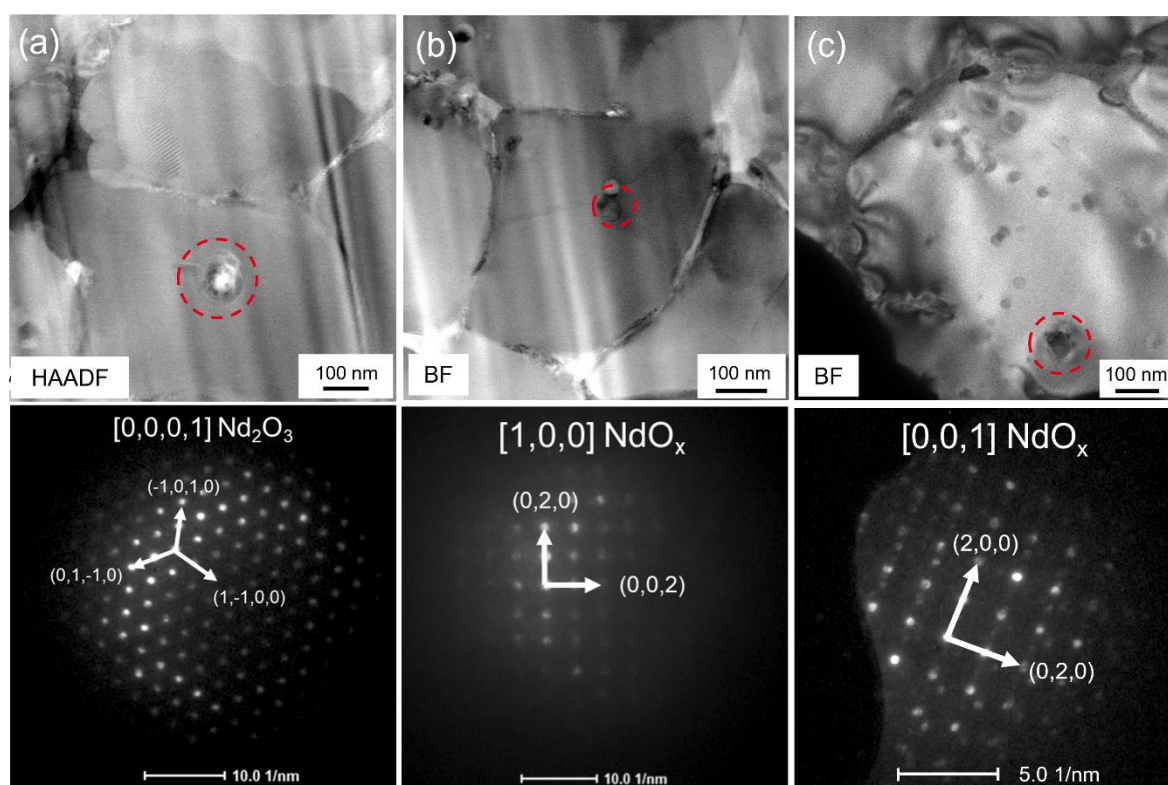


Figure 5.2 : Rappel des microstructures observées pour les précipités intragranulaires : (a) Nd_2O_3 de structure hcp ; (b) NdO_x de structure cfc avec un paramètre de maille $a \approx 5,2 \text{ \AA}$; (c) NdO_x de structure cfc avec un paramètre de maille $a \approx 5,5 \text{ \AA}$.

Afin qu'une phase puisse jouer le rôle d'agent germinant, elle doit soit se former avant la phase magnétique dans le bain liquide et atteindre une taille suffisante pour que la

germination hétérogène devienne favorable, soit être déjà présente sous forme de particules solides résiduelles. Dans les deux cas, la température de fusion de la phase germinante doit être supérieure à celle de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (1180°C), ce qui n'est pas le cas pour les phases intermétalliques, type NdCu. C'est par contre le cas de la phase Nd_2O_3 , dont la température de fusion est estimée à environ 2320°C . Concernant la phase NdO_x , il n'existe pas de données thermodynamiques car elle n'apparaît pas dans le diagramme d'équilibre. Il a cependant été montré que NdO_x était stable aux températures de frittage dans le procédé standard de fabrication des aimants, soit au-delà de 1100°C . De plus, Kim et al. [37] s'appuient dans leur étude sur un diagramme binaire Nd-O [198] dans lequel apparaîtrait le composé NdO avec une température de fusion de 1820°C . Les seules autres phases rencontrées dans la littérature qui pourraient éventuellement jouer un rôle de germinant sont à base de borures, mais nous n'avons jamais observé de borures dans nos échantillons du fait de l'absence d'éléments de type II dans nos formulations d'alliage (voir chapitre 1.1.6.3 pour le rôle des éléments d'addition et chapitre 2.1.1.5 pour la composition chimique des poudres utilisées).

Pour revenir aux oxydes, une telle différence entre leur température de fusion et celle de la phase magnétique nous permet de faire l'hypothèse suivante : les oxydes restent en phase liquide pendant le procédé FLLP et/ou peuvent se former avant la phase magnétique au refroidissement. Nous reviendrons brièvement sur ce point dans la suite, mais au vu de l'augmentation des teneurs en oxygène après le procédé FLLP, il est d'ores et déjà légitime de penser qu'une partie significative des oxydes se forme au cours de cette étape. De plus, nous montrerons dans le chapitre 5.3.3 que la quantité et la taille des particules d'oxydes observées expérimentalement devraient pouvoir assurer un nombre suffisant de sites de germination disponibles pour la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. À ce stade, les problématiques qui nous intéressent sont les suivantes : laquelle de ces deux structures (Nd_2O_3 ou NdO_x) est réellement germinante ? Les deux structures peuvent-elle remplir ce rôle ? Le changement de paramètre de maille de la structure NdO_x peut-il avoir un impact sur le caractère germinant de la particule ? Afin d'apporter des premiers éléments de réponse, une étude de l'organisation atomique de ces deux structures est proposée.

5.2.2 Structures cristallines

Une étude des structures cristallines des phases Nd_2O_3 et NdO_x a été menée dans un premier temps. Pour rappel, le Tableau 1.5 du chapitre 1.5 résume les données cristallographiques propres aux oxydes de Nd. La présente étude a été conduite à l'aide du logiciel « CaRIne Crystallography » permettant de visualiser les positions atomiques d'une structure déterminée (Figure 5.3). Dans cet exemple, la phase NdO_x est considérée saturée en oxygène ($x = 2$).

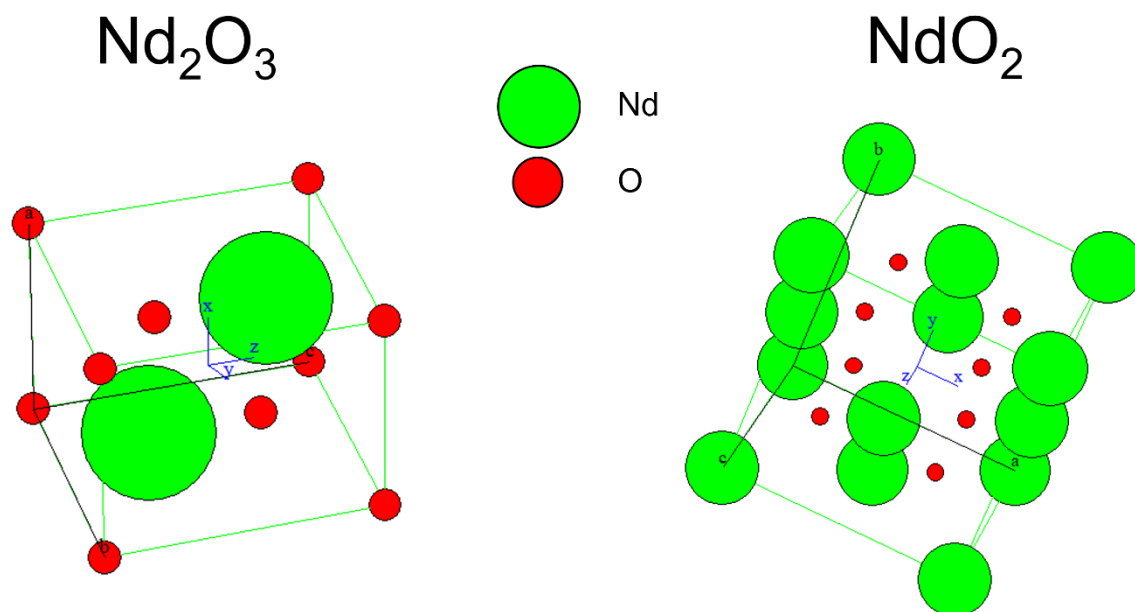


Figure 5.3 : Visualisation des phases Nd_2O_3 et NdO_2 à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography. La phase NdO_x est représentée sous sa forme saturée en oxygène NdO_2 .

Les deux structures étudiées sont des structures dites compactes. Leurs directions denses sont bien connues. Pour NdO_x ce sont les directions de type $[1,1,0]$ et la distance interatomique le long de ces directions est de $a / \sqrt{2}$. Pour Nd_2O_3 ce sont les directions de type $[1,0,-1,0]$, $[0,1,-1,0]$, $[1,1,0,0]$ et la distance interatomique le long de ces directions est a . Les distances interatomiques dans les directions denses sont résumées dans le Tableau 5.1. Au regard des distances interatomiques similaires entre les deux structures et de leur empilement compact, il semble raisonnable d'estimer qu'elles puissent toutes deux jouer un rôle similaire dans l'étape de germination.

Tableau 5.1 : Direction d'atomes denses dans les phases Nd_2O_3 et NdO_x

	Nd_2O_3		$\text{NdO}_x \alpha = 5,2 \text{ \AA}$		$\text{NdO}_x \alpha = 5,5 \text{ \AA}$	
Direction dense	$[1,0,-1,0]$	3,83 Å	$[1,1,0]$	3,68 Å	$[1,1,0]$	3,92 Å

En comparaison, la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ est une phase bien plus complexe. Au regard de la répartition des atomes de Nd et de Fe au sein de la phase, dont la structure a été présentée dans le chapitre 1.1.3, une multitude de directions et de plans quasi-denses peuvent être identifiés avec des distances interatomiques entre les atomes de Fe pouvant être inférieures à 3 Å, ainsi qu'une direction dense selon l'axe $[1,1,0]$ pour les atomes de Nd avec une distance interatomique de 3,45 Å. Toutefois, à l'inverse des oxydes, la répartition des atomes n'est pas régulière même au sein des plans denses rendant les interprétations plus complexes. Une étude détaillée sur la recherche de relations entre de potentielles distances interatomiques entre les phases germinantes et la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ semble hors de portée au vu d'une telle complexité, mais il semble cependant possible de considérer à partir de la brève étude cristallographique précédente que les deux formes d'oxyde de Nd puissent être des

phases germinantes pour la phase magnétique Nd₂Fe₁₄B. Dans la partie suivante, nous nous limiterons donc à la recherche de plans parallèles entre les inclusions et les grains ainsi qu'à l'étude des distances interréticulaires. Il est généralement considéré que pour une bonne relation d'orientation, les distances interréticulaires des plans respectifs de l'inclusion et du grain doivent être des multiples entiers l'un de l'autre [199]. Par exemple, dans le cas de la germination de l'Al sur des germes d'Al₃Zr, un facteur 2 a été systématiquement remarqué dans la relation (100)_{Al}//(100)_{Al₃Zr} avec $d_{(0,0,2)Al_3Zr} \approx 2 \times d_{(0,0,2)Al}$ [185]. Dans la suite, cinq inclusions seront étudiées, trois inclusions Nd₂O₃, et deux inclusions NdO_x.

5.2.3 Recherche de relation d'orientation

5.2.3.1 Etude de trois inclusions Nd₂O₃

La Figure 5.4 présente trois oxydes de Nd appartenant à des grains différents. Le premier oxyde (Figure 5.4a, b et c) a déjà été étudié dans le chapitre 3.2.3.3. Cet oxyde est seul au sein du grain, il est probable qu'il s'agisse de l'inclusion germinante. Il convient toutefois de garder en tête que la lame mince n'est pas représentative du grain complet, mais seulement d'une tranche d'une centaine de nm d'épaisseur. Les deux autres oxydes sont aussi de structure Nd₂O₃ (Figure 5.4d, f, h et j) mais de plus petite taille, environ 50 nm. Les cartographies EDX confirment la présence d'O dans ces inclusions (Figure 5.4g et k).

Dans les trois cas, des axes de zone communs ont été établis entre les oxydes et leurs grains ; respectivement $[0,0,0,1]_{Nd_2O_3} // [3,1,1]_{Nd_2Fe_{14}B}$ dans le premier cas ; $[-1,5,-4,2]_{Nd_2O_3} // [1,0,0]_{Nd_2Fe_{14}B}$ dans le second et $[2,1,-3,1]_{Nd_2O_3} // [-3,-1,2]_{Nd_2Fe_{14}B}$.

La Figure 5.5 représente les figures de pôles associées aux clichés de diffraction de la Figure 5.4 pour une meilleure visualisation des plans parallèles entre eux. Seule une partie des familles de plans a été représentée, afin de ne pas surcharger les figures de pôles, et les familles de plans de faible indice (h, k, l) ont été privilégiées pour l'étude.

Pour le premier oxyde, plusieurs relations d'orientation d'intérêt ont été établies :

- $(0,1,-1,0)_{Nd_2O_3} // (1,-2,-1)_{Nd_2Fe_{14}B}$ avec $d_{(0,1,-1,0)} = 3,32 \text{ \AA}$ et $d_{(1,-2,-1)} = 3,74 \text{ \AA}$;
- $(1,-1,0,0)_{Nd_2O_3} // (-1,0,3)_{Nd_2Fe_{14}B}$ avec $d_{(0,1,-1,0)} = 3,32 \text{ \AA}$ et $d_{(-1,0,3)} = 3,69 \text{ \AA}$;
- $(-1,0,1,0)_{Nd_2O_3} // (0,1,-1)_{Nd_2Fe_{14}B}$ avec $d_{(0,1,-1,0)} = 3,32 \text{ \AA}$ et $d_{(0,2,-2)} = 3,57 \text{ \AA}$;
- $(0,0,0,-1)_{Nd_2O_3} // (-3,2,1)_{Nd_2Fe_{14}B}$ avec $d_{(0,0,0,-1)} = 6,00 \text{ \AA}$ et $d_{(-3,2,1)} = 2,53 \text{ \AA}$.

Pour les trois premières orientations, les distances interréticulaires sont relativement proches, même si un écart relatif d'environ 10 % est systématiquement remarqué.

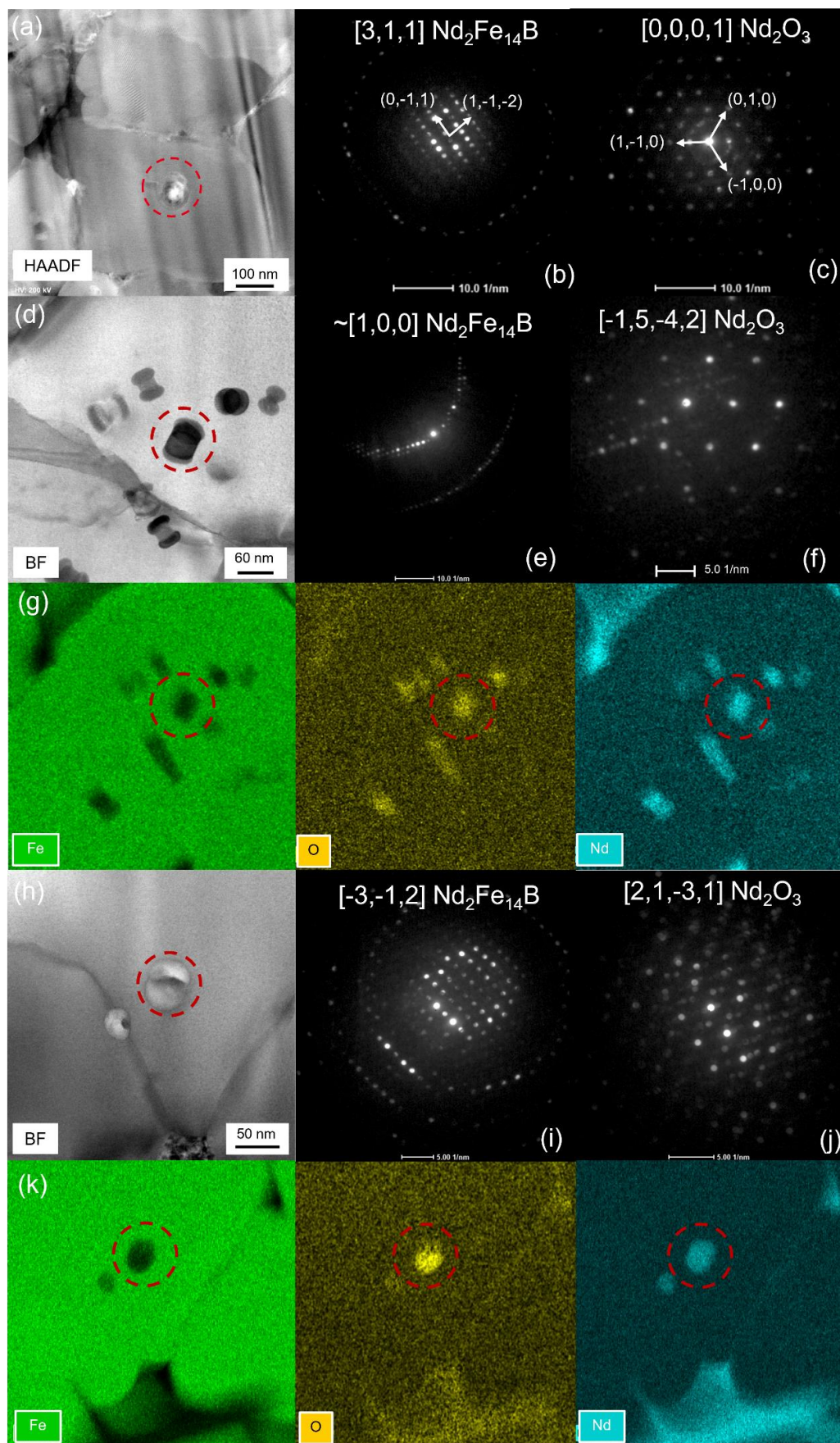


Figure 5.4 : (a) Observation d'une inclusion Nd-Rich (déjà présentée au chapitre 3) ; (b) cliché de diffraction de la matrice selon l'axe de zone $[3,1,1]$ associé à la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; (c) cliché de diffraction de l'inclusion selon l'axe de zone $[0,0,1]$ associé à la phase Nd_2O_3 .

Pour le deuxième oxyde, plusieurs relations d'orientation d'intérêt ont aussi été constatées :

- $(1,-1,0,-3)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (0,1,2)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(1,-1,0,-3)} = 1,71 \text{ \AA}$ et $d_{(0,1,2)} = 5,01 \text{ \AA}$;
- $(2,0,-2,1)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (0,1,3)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(2,0,-2,1)} = 1,60 \text{ \AA}$ et $d_{(0,1,3)} = 3,69 \text{ \AA}$;
- $(3,1,-4,-1)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (0,1,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(3,1,-4,-1)} = 0,91 \text{ \AA}$ et $d_{(0,1,1)} = 7,14 \text{ \AA}$;
- $(1,-2,1,-2)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (1,0,-1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(1,-2,1,-2)} = 1,61 \text{ \AA}$ et $d_{(1,0,-1)} = 7,14 \text{ \AA}$.

Les distances interréticulaires ne semblent pas aussi bien correspondre que pour le premier oxyde, toutefois pour la première relation $d_{(0,1,2)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}} \approx 3 \times d_{(1,-1,0,-3)_{\text{Nd}_2\text{O}_3}}$.

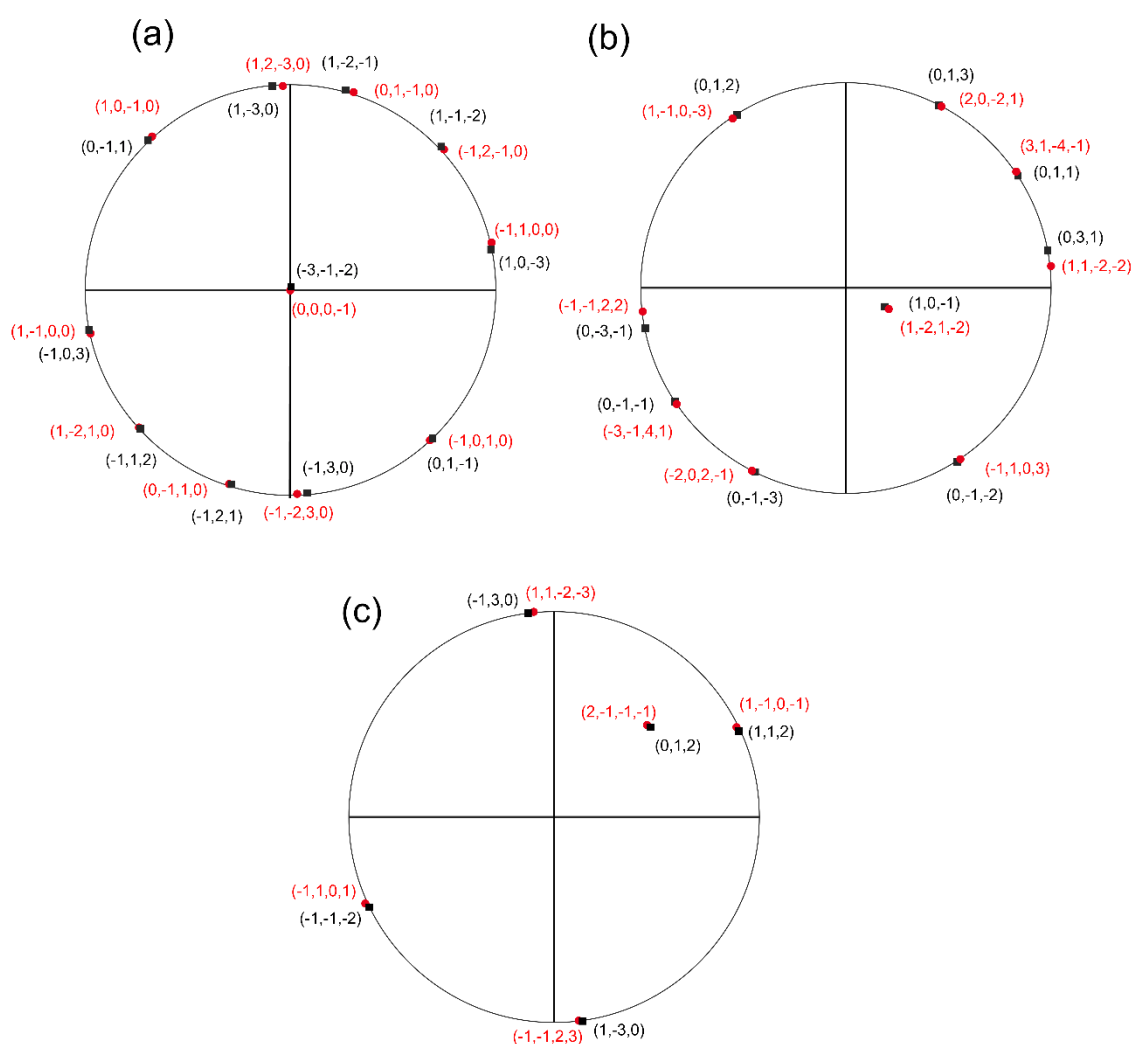


Figure 5.5 : Représentation en figures de pôles de l'orientation cristalline des oxydes 1 (a), 2 (b) et 3 (c) dans leur matrice respective, en s'appuyant sur les clichés de diffraction électronique. Seuls les plans présentant un intérêt pour l'étude sont représentés sur les figures. En rouge les plans des oxydes, en noir les plans des grains.

Pour le dernier oxyde, plusieurs relations d'orientation d'intérêt ont aussi été constatées :

- $(1,1,-2,-3)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (-1,3,0)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(1,1,-2,-3)} = 1,38 \text{ \AA}$ et $d_{(-1,3,0)} = 2,78 \text{ \AA}$;

- $(2,-1,-1,-1)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (0,1,2)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(2,-1,-1,-1)} = 1,82 \text{ \AA}$ et $d_{(0,1,2)} = 5,01 \text{ \AA}$;
- $(1,-1,0,-1)_{\text{Nd}_2\text{O}_3} // (1,1,2)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(1,-1,0,-1)} = 2,9 \text{ \AA}$ et $d_{(1,1,2)} = 4,35 \text{ \AA}$.

Pour cet oxyde, nous remarquons que $d_{(-1,3,0)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}} \simeq 2 \times d_{(1,1,-2,-3)_{\text{Nd}_2\text{O}_3}}$.

5.2.3.2 Etude de deux inclusions NdO_x

La Figure 5.6 représente deux inclusions accompagnées de leurs clichés de diffraction respectifs et d'une analyse EDX. Ce sont des phases NdO_x de paramètre de maille $a = 5,5 \text{ \AA}$, qui semblent légèrement enrichies en O mais surtout en Cu, car elles proviennent d'un plateau fabriqué avec un alliage enrichi en Cu, l'alliage SC58. Cet alliage est discuté dans l'Annexe 11. Comme dans le cas précédent, les figures de pôles ont été tracées à partir des clichés de diffraction, en intégrant uniquement les familles de plans d'intérêt.

Deux axes de zone communs ont été établis entre les oxydes et leurs grains ; respectivement $[1,0,1]_{\text{NdO}_x} // [-2,-3,-3]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ dans le premier cas et $[1,2,3]_{\text{NdO}_x} // [-3,4,1]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ dans le second.

Pour le premier oxyde, les relations d'orientation suivantes ont été établies :

- $(0,2,0)_{\text{NdO}_x} // (3,-1,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(0,2,0)} = 2,75 \text{ \AA}$ et $d_{(3,-1,1)} = 2,71 \text{ \AA}$;
- $(1,2,-1)_{\text{NdO}_x} // (3,-3,-1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(1,2,-1)} = 2,25 \text{ \AA}$ et $d_{(-1,0,3)} = 2,3 \text{ \AA}$.

Pour le deuxième oxyde :

- $(-5,-1,-1)_{\text{NdO}_x} // (-1,1,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(-5,-1,-1)} = 1,07 \text{ \AA}$ et $d_{(-1,1,1)} = 5,54 \text{ \AA}$;
- $(0,3,2)_{\text{NdO}_x} // (-1,0,-3)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ avec $d_{(0,3,2)} = 0,77 \text{ \AA}$ et $d_{(-1,0,-3)} = 3,69 \text{ \AA}$.

Pour le premier oxyde, les distances interréticulaires sont très proches, tandis que pour la première relation d'orientation du second précipité, nous avons déjà remarqué sur le cliché de diffraction une relation de proportionnalité avec $5 \times d_{(-5,-1,-1)_{\text{NdO}_x}} = d_{(-1,1,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}}$.

De nombreux oxydes supplémentaires de structure cubique ont pu être observés et identifiés au cours de la thèse. L'Annexe 8 présente un grain micronique dans lequel nous avons indexé pas moins de 7 oxydes et pour lesquels nous avons mené une étude complémentaire sur les relations d'orientation.

Enfin, il n'a pas été possible d'obtenir une relation d'orientation entre une inclusion NdO_x de paramètre de maille $a = 5,2 \text{ \AA}$ et un grain de phase magnétique. Il n'est pas possible d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires dans ce dernier cas.

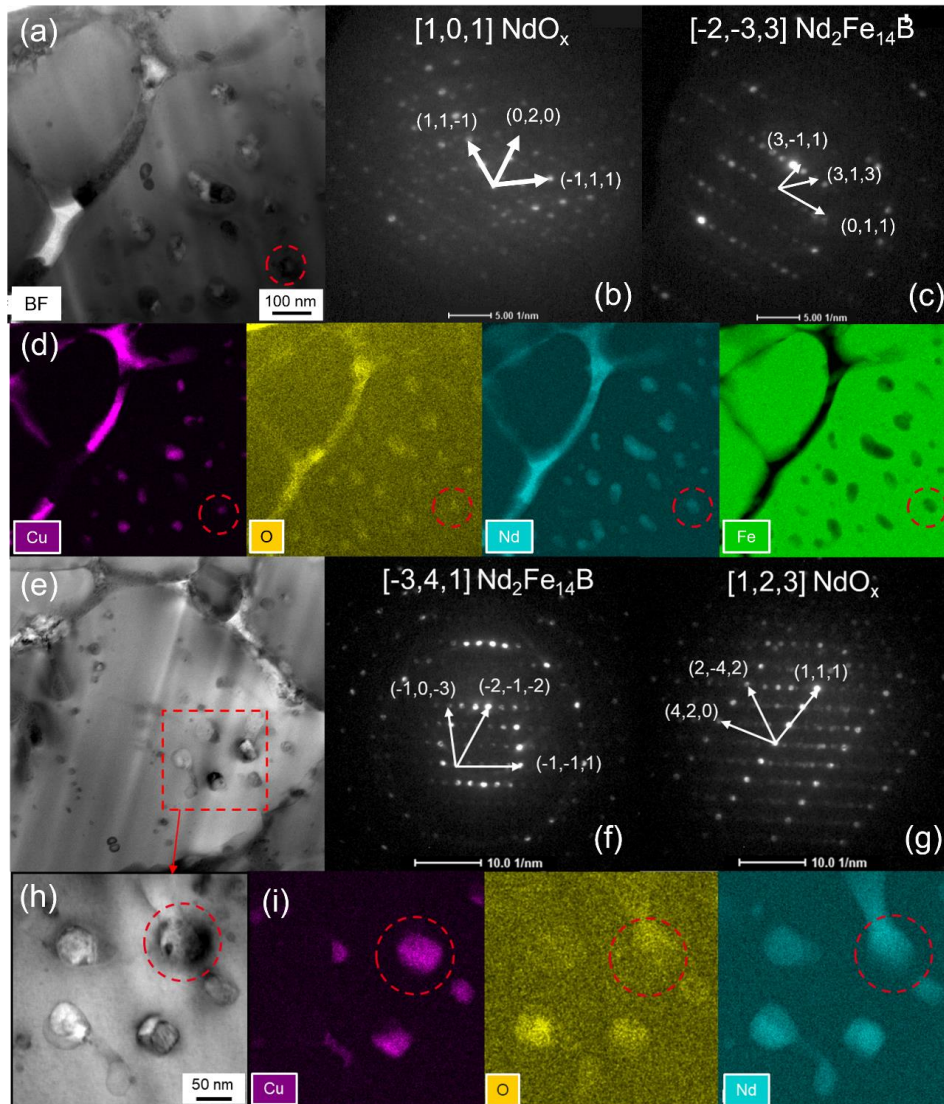


Figure 5.6 : (a) Observation d'une inclusion NdO_x ; (b) cliché de diffraction de l'inclusion ; (c) cliché de diffraction du grain ; (d) Cartographie EDX de la zone (a) ; (e) Observation d'une seconde inclusion NdO_x ; (f) cliché de diffraction du grain ; (g) cliché de diffraction de l'inclusion ; (h) Zoom sur l'encadré rouge de la zone (e) ; (i) cartographie S-TEM EDX de la zone (h).

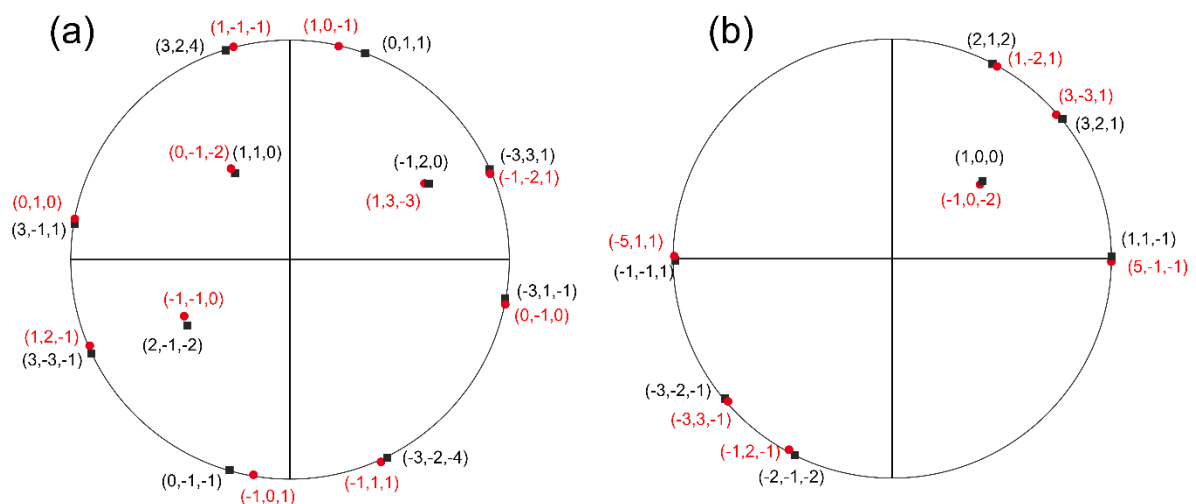


Figure 5.7 : Représentation en figure de pôles de l'orientation cristalline des oxydes de la Figure 5.6. En rouge les plans des oxydes, en noir les plans des grains.

5.2.4 Bilan de la recherche expérimentale

Cette partie a permis d'illustrer toute la complexité liée à l'observation des oxydes de Nd dans la phase Nd₂Fe₁₄B. Tout d'abord, réussir à obtenir un cliché de diffraction en axe de zone d'une inclusion et d'un grain en même temps dans le cas de ces phases est un exercice complexe, comme en témoigne parfois la qualité limitée des clichés de diffraction acquis. Ensuite, confirmer la nature chimique de ces inclusions par EDX est également un exercice ardu, en particulier pour la détection de l'oxygène.

La présence de familles de plans parallèles est considérée comme une condition nécessaire, mais n'est pas suffisante pour attester d'une relation d'orientation forte et pour justifier du caractère germinant d'une particule. En effet, en considérant des indices de Miller élevés, il est toujours possible de justifier la présence de plans parallèles, mais qui n'ont plus de réelle signification pratique. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur l'étude des plans de faible indice ($h, k, l \leq 4$) et nous avons porté une attention supplémentaire aux distances interréticulaires.

Afin de consolider la recherche de relations d'orientation, il est intéressant d'étudier la répartition des atomes dans les plans considérés. Wang et al. [199] ont défini deux critères de germination afin de confirmer si la relation d'orientation proposée peut être considérée pour la germination en se basant sur les distances interatomiques ainsi que les distances interréticulaires des phases respectives. Un exemple de l'utilisation de ces critères de germination a été proposé dans les travaux de M.-R. Manlay [88] pour discuter de la germination de grains d'Al sur des précipités de type Zr(Al_{1-x}Si_x)₃.

Toutefois, dans notre cas, l'application d'une telle démarche est très rapidement apparue hors de portée : d'une part, à cause de l'organisation atomique complexe de la phase Nd₂Fe₁₄B, comme nous l'avons déjà pressenti en observant sa structure cristalline ; d'autre part, à cause des grandes dimensions de la maille Nd₂Fe₁₄B, qui génèrent de nombreux spots de diffraction resserrés dans le réseau réciproque. En effet, même en considérant des indices de Miller petits, nous avons systématiquement trouvé à minima 2 ou 3 familles de plans parallèles entre les oxydes et les grains, et qui diffèrent à chaque nouvel oxyde étudié. Ce constat ne se limite pas aux 5 inclusions présentées ici, mais aussi à celles présentées dans l'Annexe 8.

Au vu des microstructures majoritairement équiaxes observées dans les échantillons et des nombreuses relations d'orientation possibles et constatées entre inclusions et matrice, nous supposons par la suite que l'étape de germination ne constitue pas le facteur limitant pour la formation des grains équiaxes. C'est pourquoi, dans la partie suivante, nous nous intéresserons à la seconde étape du processus de germination, à savoir la croissance des grains, pour tenter d'expliquer la présence simultanée de grains équiaxes et colonnaires dans les échantillons ainsi que la transition colonnaire/équiaxe.

5.3 Approche physico-chimique : Germination et croissance d'une phase cristalline

Dans le contexte de la modélisation de la transition colonnaire équiaxe, le mécanisme de germination/croissance implique la présence d'un environnement chimique et thermique favorable à l'existence de la phase germinante et à la croissance de la phase équiaxe. Les conditions de refroidissement sont connues grâce aux modèles par EF mis en place dans le chapitre 4. Dans cette partie, les données de refroidissement seront mises en relation avec des modèles de croissance adaptés au cas FLLP afin d'expliquer la présence de grains équiaxes et colonnaires au sein d'une même microstructure.

5.3.1 Conditions requises pour la formation d'une structure équiaxe de grains $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

La formation d'une structure équiaxe nécessite trois conditions, introduites dans le chapitre 1.3.2. Elles sont rappelées ici :

- La présence de particules germinantes en amont du front de solidification. Pour la FLLP NdFeB, nous considérons que ce sont les oxydes de Nd qui jouent ce rôle. De plus, les phases NdO_x et Nd_2O_3 seront considérées comme un seul et même agent germinant pour l'étude de croissance.
- La présence d'une zone surfondue en amont du front de solidification ; l'étendue de cette zone doit être suffisante pour initier la germination hétérogène et la croissance de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sur les oxydes de Nd. Elle est définie par le rapport entre la surfusion associée au front colonnaire et le gradient thermique dans le liquide.
- Une cinétique de croissance des grains équiaxes de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ suffisamment rapide pour permettre de bloquer le front de solidification colonnaire.

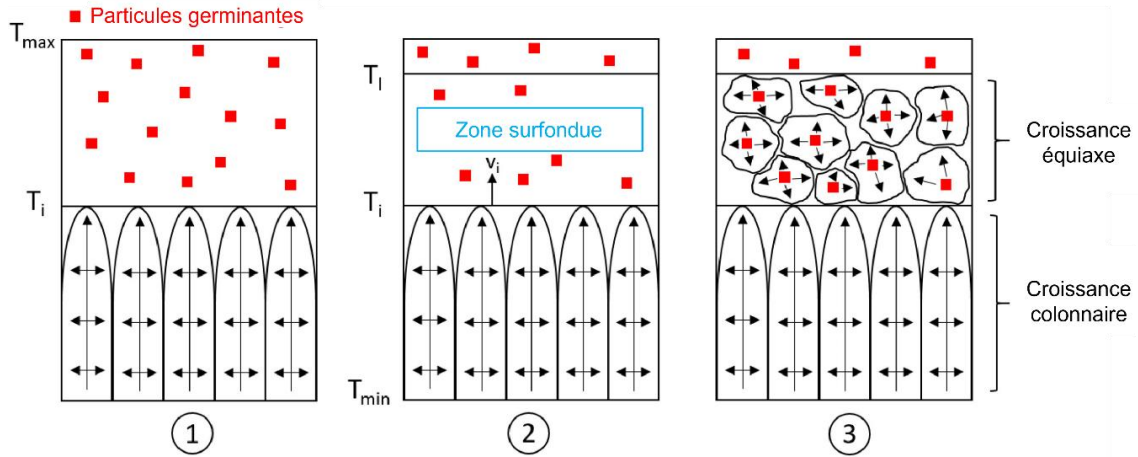


Figure 5.8 : Représentation schématique des conditions permettant la formation d'une structure équiaxe : (1) Présence de particules permettant d'abaisser la barrière énergétique et favorisant la germination hétérogène ; (2) Présence d'une zone surfondue ; (3) Croissance des grains suffisante pour bloquer la propagation du front colonnaire [87].

5.3.2 Données thermiques à disposition dans le modèle EF de la FLLP NdFeB

A partir des modèles par EF développés dans le chapitre 4, il est possible d'avoir accès au gradient thermique G_{th} et à la vitesse de refroidissement V_r en chaque point d'une piscine de fusion simulée en FLLP. Les données au niveau de l'interface solide/liquide sont particulièrement intéressantes pour notre problème de transition colonnaire/équiaxe. Au niveau de l'interface, une relation cinétique relie G_{th} , V_r et la vitesse de solidification du front colonnaire V_s sous la forme :

$$V_s = \frac{V_r}{G_{th}}. \quad (5.1)$$

Les données de refroidissement ont été extraites dans la partie centrale des piscines de fusion, dans le plan (xz) à intervalles réguliers de $1 \mu\text{m}$ dans la profondeur (Figure 5.9a). Sur une coupe MEB dans le plan (yz) représentant la microstructure d'un tir solidifié, les points d'acquisition sont représentés sur la Figure 5.9b. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.9c. Le point le plus en profondeur est considéré comme le premier point de solidification. Au niveau de ce point, V_s et V_r sont théoriquement nuls. Le point le plus en surface correspond à la fin de la piscine de fusion et au dernier point solidifié. Au niveau de ce point, V_s correspond à la vitesse du laser, soit ici $0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

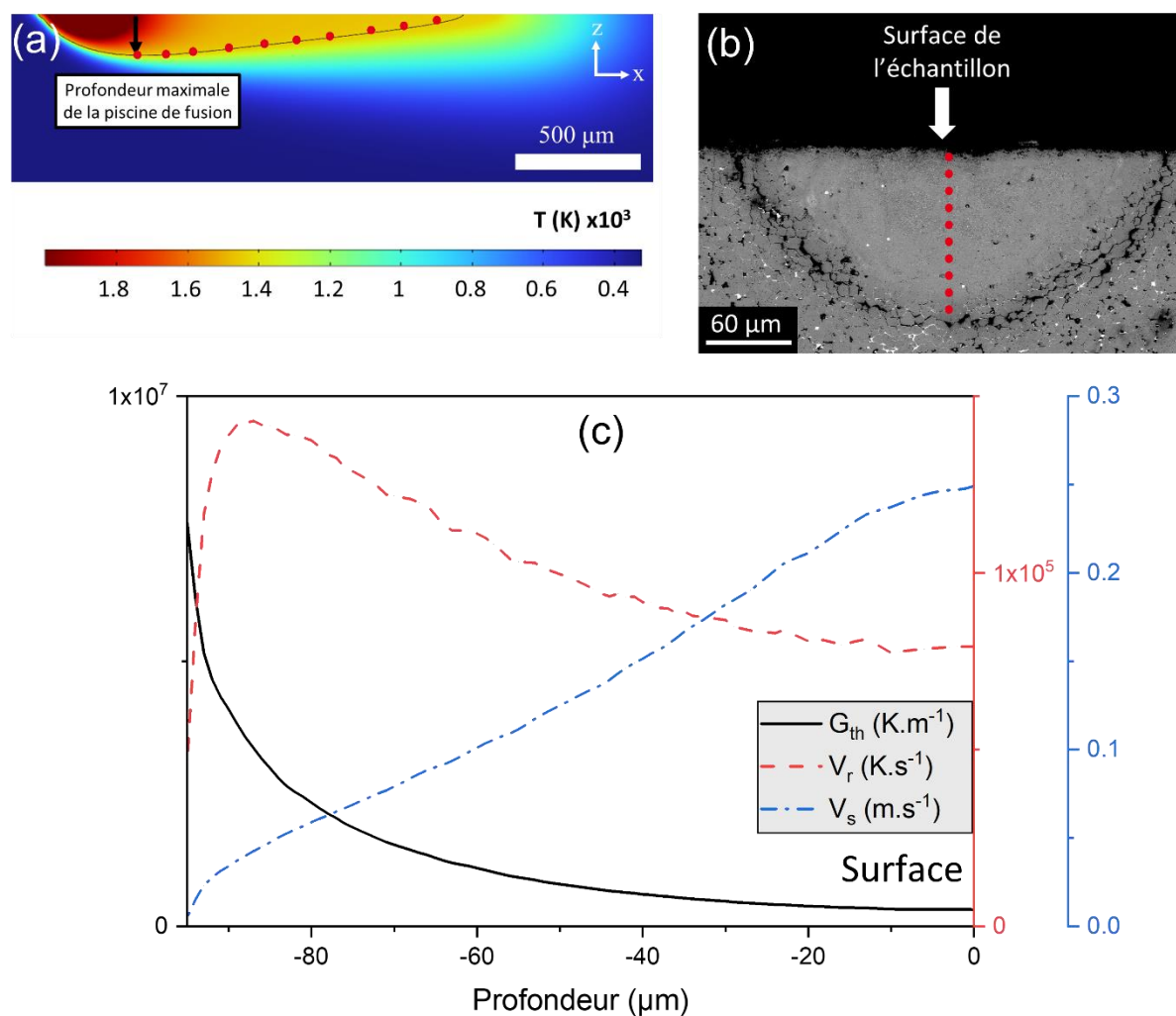


Figure 5.9 : Méthode d'extraction des données de refroidissement ; (a) coupe latérale d'une piscine de fusion (plan xz) et représentation de l'isotherme 1500 K considérée comme l'interface solide/liquide. Les données de refroidissement sont extraites à intervalles verticaux réguliers de 1 μm ; (b) image MEB d'une coupe perpendiculaire au déplacement du laser (plan yz) et représentation des points d'extraction des données de refroidissement ; (c) présentation des données extraites en fonction de la profondeur pour le tir laser P120 du chapitre 4.

5.3.3 Germination de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ sur les oxydes de Nd

Rappelons qu'à partir de l'étude cristallographique de la première moitié du chapitre, nous avons fait l'hypothèse forte que la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, de par sa structure complexe, pouvait germer facilement sur les oxydes de Nd. Autrement dit, le phénomène de germination n'est pas limitant, et nous considérerons que chaque oxyde de Nd en position intragranulaire dont la taille est supérieure à 30 nm peut être responsable d'un événement de germination.

Toutefois, pour valider la cohérence de cette hypothèse, nous avons souhaité vérifier si les oxydes de Nd sont présents en quantité suffisante dans les échantillons pour permettre de rendre compte de la transition colonnaire équiaxe. La densité d'oxydes de Nd présents dans la microstructure peut être estimée de deux manières : à partir d'observations de

microstructures expérimentales (images TEM/S-TEM et analyses S-TEM EDX) ou estimée à l'aide d'un taux de contamination en oxygène des échantillons, obtenu grâce aux analyses chimiques par IGA.

5.3.3.1 Densité d'oxydes de Nd à partir d'observations de microstructures

Les échantillons observés sont composés de grains dont la taille oscille entre quelques centaines de nm au centre des piscines de fusion et 1-2 μm dans la zone proche de la couche suivante. D'une façon quelque peu arbitraire, nous avons estimé à partir des images MEB et TEM que le rayon moyen des grains est de $R = 300$ nm. Cette valeur n'est pas issue d'une mesure statistique rigoureuse, mais estimée d'après nos observations. En supposant qu'au minimum un oxyde est présent par grain (responsable de sa germination), nous pouvons estimer qu'une densité d'oxydes d'au moins $N_0 = 8,8 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ est nécessaire pour aboutir à cette microstructure, en utilisant la formule suivante :

$$N = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} [m^{-3}]. \quad (5.2)$$

Nous avons voulu comparer ce nombre avec la quantité d'oxydes de Nd réellement observée sur les images TEM. La Figure 5.10 représente une zone composée de grains équiaxes d'oxydes de Nd. Sur l'image, 15 oxydes de Nd circulaires ont été comptés. Cela représente statistiquement une densité surfacique d'environ 17 particules par μm^2 ce qui correspond à une densité volumique $N_0 = 17^{3/2} \mu\text{m}^{-3}$ soit $7,0 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. À supposer qu'un seul oxyde soit présent par grain, une telle densité pourrait permettre la formation de grains d'environ 150 nm de rayon, toujours en utilisant la formule (5.2).

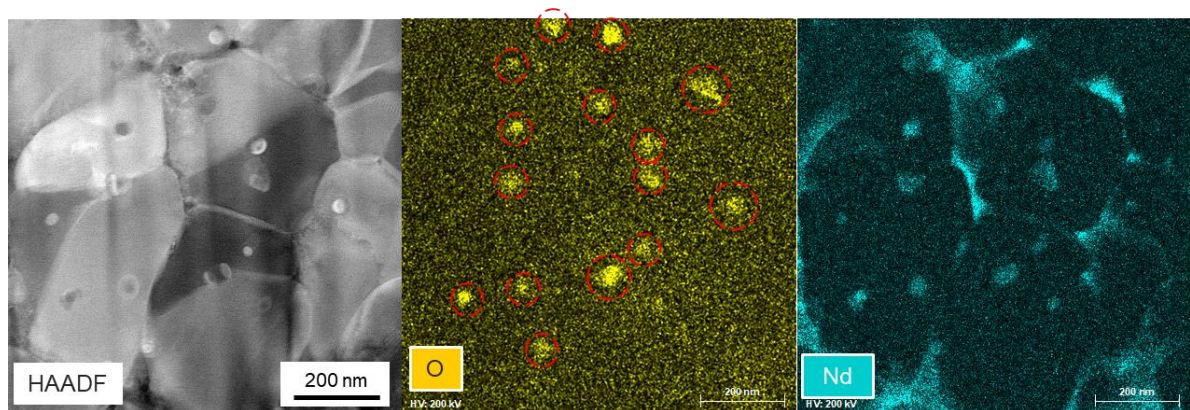


Figure 5.10 : Image S-TEM HAADF d'une zone équiaxe fine avec cartographie EDX permettant de compter les oxydes de Nd.

En conclusion de cette partie, les observations de la microstructure d'échantillons FLLP NdFeB montrent que le nombre d'oxydes de Nd présents est compatible avec la taille des grains et la microstructure observée, puisque la densité d'oxyde observée est supérieure à celle nécessaire pour l'obtention des grains observés expérimentalement, en considérant un rayon moyen $R_{grain} = 300$ nm.

5.3.3.2 Densité d'oxydes de Nd à partir du taux de contamination en oxygène

Nous allons maintenant montrer que le taux de contamination en oxygène des échantillons, tel que mesuré par IGA, est compatible avec un nombre suffisant de particules germinantes. Nous considérerons dans un premier temps la valeur de 2334 ppm massique d'oxygène, mesurée dans les échantillons du chapitre 3. Pour les besoins du calcul, nous faisons les choix/hypothèses suivants :

- Les oxydes de Nd formés ont un diamètre moyen de 60 nm. Cette valeur se base sur les observations expérimentales des tailles des inclusions dans le chapitre 3.
- Tout l'oxygène des échantillons est consommé pour la formation de ces oxydes nanométriques. C'est une hypothèse forte puisque nous savons qu'une grande partie de l'oxygène est en réalité contenue dans les jonctions multiples. Le présent calcul surestimera le nombre d'oxydes de Nd.
- La phase NdO_x saturée en oxygène, sous la forme NdO₂ sera considérée pour les calculs. Cette phase possède une masse volumique théorique $\rho_{NdO_2} = 6,16 \text{ g.cm}^{-3}$. Les masses volumiques théoriques sont calculés à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography. C'est une seconde hypothèse forte puisque d'après la littérature, les phases NdO_x peuvent contenir un taux d'oxygène variable. En considérant une phase saturée en oxygène, nous sous-estimons le nombre d'oxydes, à l'inverse de l'hypothèse précédente.

Nous cherchons la densité volumique d'oxydes de Nd N_0 correspondant à un nombre N d'inclusions dans un volume unitaire. Ces oxydes se forment à partir de la fraction massique d'oxygène $[O]$ mesurée dans les échantillons :

- Le volume d'une particule oxyde est défini comme : $V_{NdO_2} = \frac{4}{3}\pi R^3$ avec R le rayon de l'oxyde $R = 30 \text{ nm}$;
- La volume de N oxydes est donc $V_{N \times NdO_2} = N \times \frac{4}{3}\pi R^3$;
- La masse associée est $m_{N \times NdO_2} = N \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho_{NdO_2}$;
- La masse d'oxygène comprise dans ces N oxydes par unité de volume est

$$m_{N \times O} = N \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times \rho_{NdO_2} \times \left(\frac{2 \times M_o}{2 \times M_o + M_{Nd}} \right)$$

avec M_o et M_{Nd} les masses molaires respectives de O et Nd.

- La fraction massique d'oxygène peut alors se calculer comme :

$$[O] = N_0 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{\rho_{NdO_2}}{\rho_{Nd_2Fe_{14}B}} \times \left(\frac{2 \times M_o}{2 \times M_o + M_{Nd}} \right) \quad (5.3)$$

A partir de cette formule et des valeurs du tableau ci-dessous, nous pouvons donc déterminer la densité d'oxydes formés pour un fraction massique $[O]$ d'oxygène dans l'alliage.

$[O]$ (fr.mass.)	R_{oxydes} (m)	ρ_{NdO_2} (g.cm ⁻³)	$\rho_{Nd_2Fe_{14}B}$ (g.cm ⁻³)	M_o (g.mol ⁻¹)	M_{Nd} (g.mol ⁻¹)
$2,334.10^{-3}$	3.10^{-8}	6,16	7,58	16	144

On trouve $N_0 = 1,4.10^{20} \text{ m}^{-3}$.

En considérant maintenant que chaque germe donne lieu à la formation d'un grain de phase magnétique, nous pouvons alors déterminer le rayon R_{grain} moyen des grains formés à partir de N_0 , toujours à partir de l'équation (5.2), pour obtenir $R_{grain} = 120 \text{ nm}$.

C'est encore une fois une valeur compatible avec la taille des grains observés expérimentalement dans le chapitre 3, et qui permet de confirmer que le nombre d'oxydes n'est pas un facteur limitant pour la germination.

Au demeurant, il serait tout aussi pertinent de considérer la phase Nd_2O_3 comme phase germinante à la place de la phase NdO_2 puisque nous avons choisi de ne pas les différencier pour discuter de la germination. Dans ce cas, la masse volumique théorique de Nd_2O_3 est de 6.82 g.cm^{-3} , et l'équation (5.3) devient :

$$[O] = N_0 \times \frac{4}{3} \pi R^3 \times \frac{\rho_{Nd_2O_3}}{\rho_{Nd_2Fe_{14}B}} \times \left(\frac{3 \times M_o}{3 \times M_o + 2 \times M_{Nd}} \right). \quad (5.4)$$

On trouve $N_0 = 1,6.10^{20} \text{ m}^{-3}$ et $R_{grain} = 115 \text{ nm}$, soit un résultat très similaire à celui obtenu avec NdO_2 .

Enfin, il est intéressant de répéter les calculs avec les teneurs en oxygène mesurées par IGA après l'étape de strip casting (entre 80 et 200 ppm). Les valeurs obtenues pour la teneur minimale en oxygène sont $N_0 = 4,8.10^{18} \text{ m}^{-3}$ et $R_{grain} = 370 \text{ nm}$, $N_0 = 5,5.10^{18} \text{ m}^{-3}$ et $R_{grain} = 350 \text{ nm}$, respectivement pour NdO_2 et Nd_2O_3 . Ces valeurs, quoique restant du bon ordre de grandeur et très proches des tailles de grains observées, peuvent sembler quelque peu insuffisantes pour garantir la germination observée expérimentalement, ce qui corrobore l'hypothèse de la formation de particules d'oxyde au sein même de la piscine FLLP.

5.3.4 Détermination de la zone surfondue en amont du front de solidification.

Le phénomène de surfusion a été présenté dans le chapitre 1.3.1.1. Pour rappel, dans un système solide/liquide à l'équilibre, l'interface est fixe à l'échelle macroscopique. Afin d'amorcer et de maintenir la propagation du front de solidification, une force motrice est nécessaire, à savoir une température du front solide/liquide inférieure à la température d'équilibre, donnée par le diagramme d'équilibre des phases. De ce fait, il existe une zone surfondue dans le liquide à l'avant de l'interface. Trois types de surfusion sont communément évoqués dans la littérature : la surfusion chimique ΔT_c , la surfusion cinétique ΔT_k et la surfusion capillaire ΔT_r . Dans cette partie, leur importance relative dans le cas de la solidification rapide en FLLP de nos alliages NdFeB va être discutée.

5.3.4.1 Surfusion capillaire

La surfusion capillaire, déjà décrite dans le chapitre 1.3.1.3, est liée à la tension de surface. Dans la théorie classique de la germination homogène, elle est fondamentale pour définir la surfusion nécessaire. D'un point de vue général, selon le formalisme de Gibbs-Thompson, plus la courbure du front de solidification étudié est forte, plus la température de fusion au niveau de l'interface est abaissée et donc plus la surfusion nécessaire est élevée. Il existe une formule permettant de relier la surfusion capillaire ΔT_r à la courbure de l'interface de solidification c^* , définie par exemple dans les travaux de Kurz et Fisher [91] :

$$\Delta T_r = \Gamma \times c^* \quad (5.5)$$

En prenant une valeur typique du coefficient de Gibbs-Thompson dans le cas des métaux $\Gamma = 1.10^{-7}$ K.m et en prenant l'exemple une sphère ($c^* = 2/r$), il est possible de déterminer la quantité de surfusion en fonction de rayon de courbure. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.11. La surfusion capillaire est inversement proportionnelle au rayon de la sphère et en pratique chute très rapidement dès que le rayon dépasse quelques centaines de nm. Son effet est marqué aux faibles rayons, c'est pourquoi elle joue un rôle important dans la phase de germination, lorsque les grains ne mesurent que quelques dizaines de nm.

Pour un front de solidification colonnaire, c'est le rayon à la pointe des dendrites qui est généralement utilisé comme échelle de longueur. Pour les besoins de cette étude, la pointe des dendrites est assimilée à une demi-sphère dont le diamètre correspond à l'espacement interstructural. Le « rayon » estimé des grains colonnaires est donc d'environ 700 nm. Pour une telle valeur, la surfusion capillaire est d'environ 0,3 K.

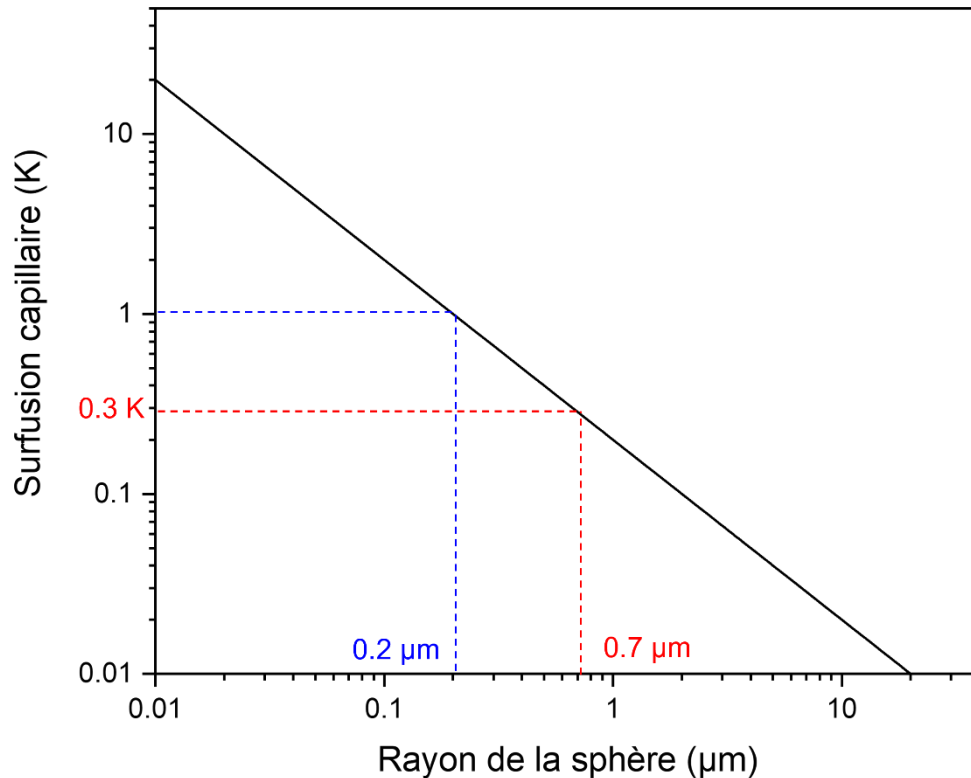


Figure 5.11 : Représentation de la quantité de surfusion capillaire disponible en fonction du rayon de courbure de l'interface solide/liquide dans le cas d'une sphère de rayon r et pour un coefficient de Gibbs-Thompson $\Gamma = 1.10^7$ K.m.

5.3.4.2 Surfusions cinétique

Dans une considération purement cinétique de la solidification, c'est la probabilité d'accroche d'une unité structurale sur la surface de croissance qui gouverne la vitesse de l'interface solide/liquide V_s . Pour une interface rugueuse et à faible degré de surfusion la relation peut prendre une forme linéaire [94], [95], [96] :

$$V_s = \Delta T_k \times K_{ru} \quad (5.6)$$

avec K_{ru} une constante cinétique estimée à quelques $\text{cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour la plupart des métaux [96]. La Figure 5.12 représente la quantité de surfusion cinétique en fonction de la profondeur de l'interface dans la piscine de fusion en reprenant les données de la Figure 5.9 afin d'illustrer le cas de notre alliage NdFeB en FLLP et pour une constante de cinétique typique de $K_{ru} = 2 \text{ cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [87]. La surfusion cinétique est d'abord négligeable, voire nulle en bordure de piscine de fusion puis augmente progressivement pour atteindre 12 K en surface.

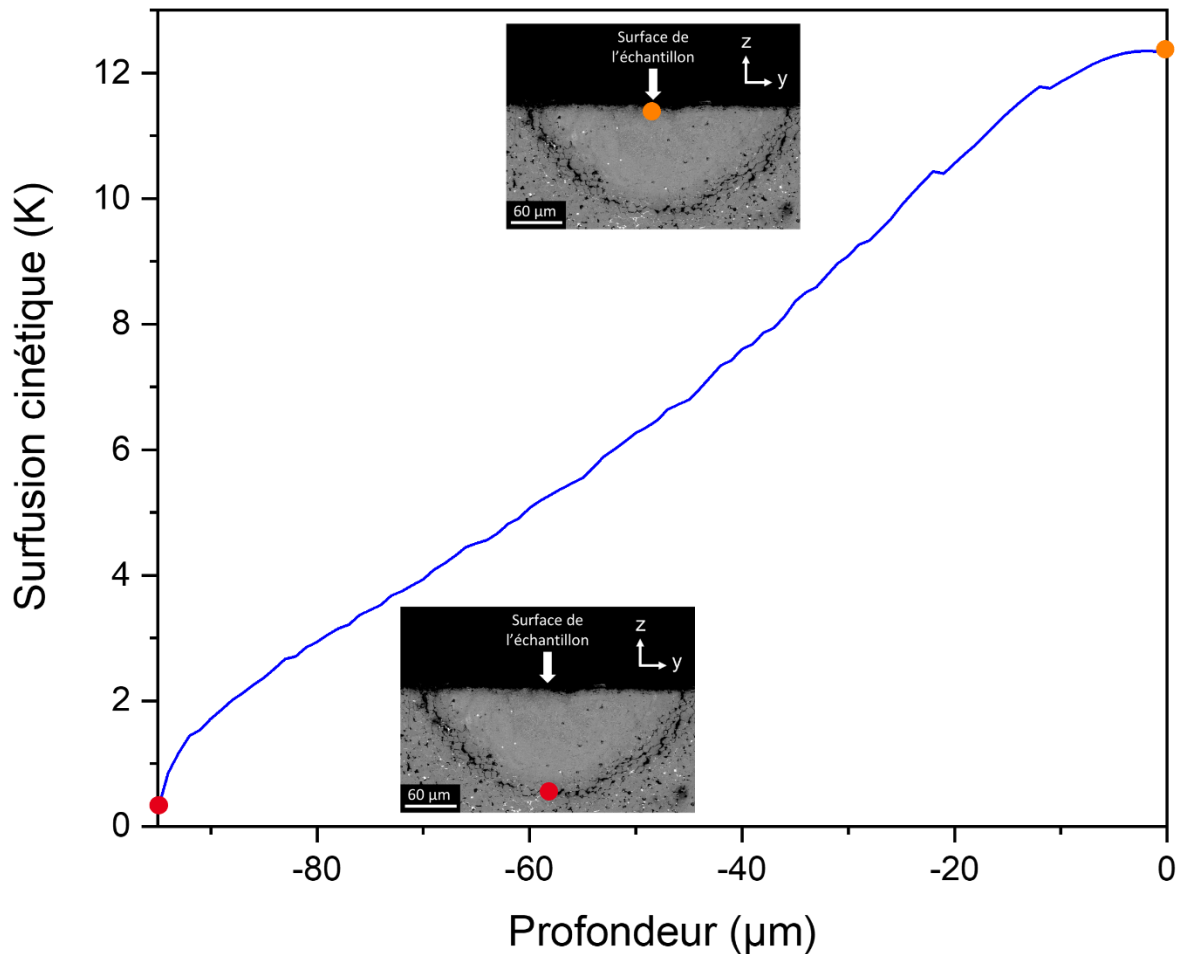


Figure 5.12 : Représentation de la surfusion cinétique en fonction de la profondeur dans la piscine de fusion avec $K_{ru} = 2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.3.4.3 Surfusions chimiques

Comme nous l'avons montré au chapitre 1.3.1.3, l'existence d'une surfusion chimique est associée au fait que le solide qui se forme à une composition différente de celle du liquide qui lui donne naissance. Dans le cas général où le solide est moins riche en soluté que le liquide, le rejet de soluté par l'interface solide/liquide et son transport par diffusion et convection dans le liquide se traduit par l'existence d'une zone potentiellement (en fonction de la valeur du gradient thermique) surfondue à l'avant du front. Dans la suite, par souci de simplification, nous ferons l'hypothèse que l'alliage peut être assimilé à un binaire Fe-Nd représentant l'isoplèthe à 6 %at. de B du diagramme ternaire Nd-Fe-B (Figure 5.14b). Pour évaluer l'étendue de la zone surfondue, il est intéressant de partir de l'équation de conservation du soluté à l'interface :

$$-D \left(\frac{\partial C_L}{\partial n} \right)_I = V_s (C_L^I - C_S^I) \quad (5.7)$$

et de l'associer avec la définition suivante [93], [94] de l'étendue δ de la couche limite solutale :

$$\delta = \frac{C_L^I - C_\infty}{\left(\frac{\partial C_L}{\partial n}\right)_I} \quad (5.8)$$

ce qui permet d'écrire :

$$\delta = \left(\frac{D}{V_S}\right) \times \frac{C_L^I - C_\infty}{C_L^I - C_S^I} = \left(\frac{D}{V_S}\right) \times \Delta \quad (5.9)$$

avec $\Delta = [(C_L^I - C_\infty)/(C_L^I - C_S^I)]$. L'étendue de la couche limite est donc proportionnelle au ratio D/V_S et dépend des différentes concentrations dans le liquide (C_L^I , C_∞) et dans le solide (C_S^I).

Dans un premier temps, nous nous intéressons au ratio $\frac{D}{V_S}$. Il est communément admis que ce ratio représente l'épaisseur de couche limite maximale δ_{max} , atteinte dans un régime de transport solutal en phase liquide purement diffusif. Le coefficient de diffusion des espèces dans le liquide D n'est pas connu pour le NdFeB. Dans leur travaux, Umeda et al. [182] utilisent une valeur quelque peu arbitraire de $5.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, tandis que Meyer et al.[200] ont déterminé une valeur de $2,8.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'autodiffusion du Fe dans le Fe liquide. Notre alliage étant composé à plus de 80 %at. de Fe, nous avons supposé cohérent d'utiliser cette valeur par la suite. L'étendue de la couche limite δ_{max} en fonction de la profondeur dans la piscine de fusion est représentée sur la Figure 5.13 en utilisant les valeurs de V_S extraites des modèles par EF. Nous remarquons que l'épaisseur de la couche limite δ_{max} est inférieure à 600 nm en fond de piscine de fusion, et décroît très rapidement avec la hauteur dans la piscine, ne représentant plus que quelques dizaines de nm plus à cœur.

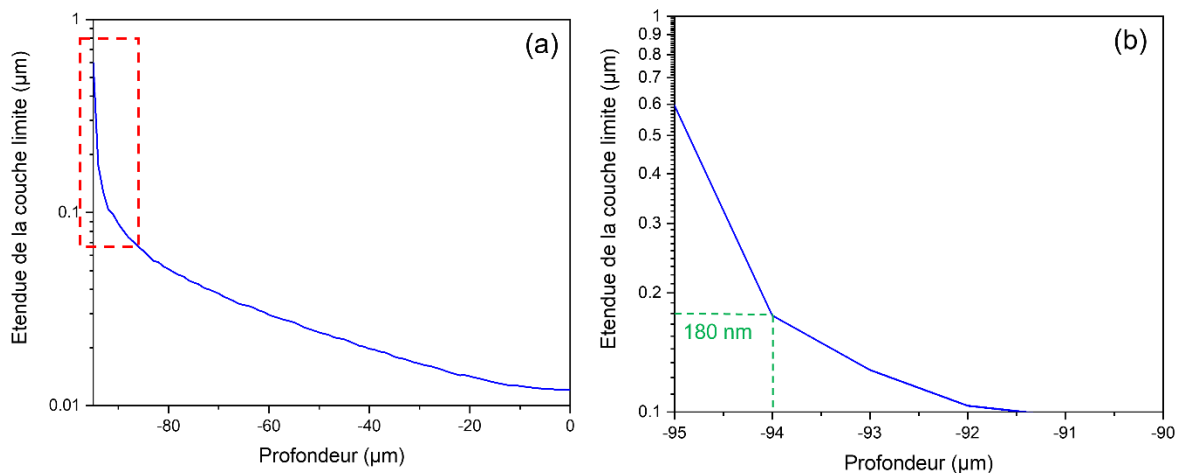


Figure 5.13 : Représentation de $\delta_{max} = D/V_S$ en fonction de la profondeur dans les piscines de fusion. Pour rappel, V_S est extraite des modèles de simulation par EF du chapitre 4.

Dans un second temps, nous nous intéressons au ratio $\Delta = [(C_L^I - C_\infty)/(C_L^I - C_S^I)]$. Pour rappel, dans nos alliages FLLP, la composition de la poudre NdFeB est généralement légèrement supérieure en Nd par rapport à la stœchiométrie de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, nous

considérons ici $C_0 = 0,15$ fr.at. Nd. La condition $C_\infty > C_S^I$ est donc toujours vérifiée et Δ est toujours inférieur à 1. Nous pouvons donc bien considérer le ratio $\delta_{max} = \frac{D}{V_S}$ discuté précédemment comme une borne maximale de δ .

Pour aller plus loin, nous faisons dans un premier temps l'hypothèse que le refroidissement est suffisamment rapide pour inhiber la formation du γ -Fe. Dans ce cas, la partie du diagramme thermodynamique au-dessus de $T = 1450^\circ\text{C}$ est sans objet (Figure 5.14), la ligne en pointillé sur la Figure 5.14a a été tracée uniquement à titre indicatif pour rendre compte de la formation de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ à partir de la température péritectique dans un système fictif ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Nd). Dans ce cas, sans formation de γ -Fe, et en négligeant l'enrichissement du bain fondu, alors $C_\infty = C_0$ (le liquide loin de l'interface ne change pas de composition). Le solide qui se forme possède initialement la composition stœchiométrique du $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($C_S^I = C_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}} = 0,12$ fr.at. Nd) et le liquide à l'interface possède la composition du péritectique ($C_L^I = 0,22$ fr.at. Nd). En supposant un régime de croissance pseudo-stationnaire immédiatement établi, nous pouvons alors calculer Δ à l'instant $t = 0$:

$$\Delta(t_0) = \frac{C_L^I - C_\infty}{C_L^I - C_S^I} = \frac{0,22 - 0,15}{0,22 - 0,12} = 0,7.$$

De plus, en pratique, de nombreux phénomènes supplémentaires nous permettent de conforter encore les hypothèses $\Delta < 1$ et $\delta < \delta_{max}$:

- Tout d'abord, une faible proportion de γ -Fe se forme quasi systématiquement. Dans ce cas, le liquide s'enrichit partiellement en Nd par rejet à l'interface pendant la formation de γ -Fe (Figure 5.14b). À l'instant t_0 lors de la formation des premiers grains solides de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, le liquide n'est plus à la composition C_0 mais à une composition enrichie en Nd, $C_\infty > C_0$. Par conséquent, $\Delta(t_0)$ diminue.
- Le brassage convectif dans le liquide est aussi à prendre en compte. Il tend à homogénéiser la composition globale du liquide à tous les instants de la solidification donc $C_L^I - C_\infty$ diminue et Δ diminue.
- Les piscines de fusion ne sont pas de taille infinie. En pratique, le rejet de soluté entraîne un enrichissement en Nd dans la piscine de fusion, donc C_∞ augmente, et Δ diminue avec le temps.
- Enfin, la mise en place d'un régime stationnaire de solidification colonnaire avec présence d'une couche limite n'est pas immédiat. Une période de transition est à considérer entre le début de la croissance épitaxiale à partir des grains de la couche précédente et la mise en place de la couche limite, retardant le phénomène dans les premiers microns.

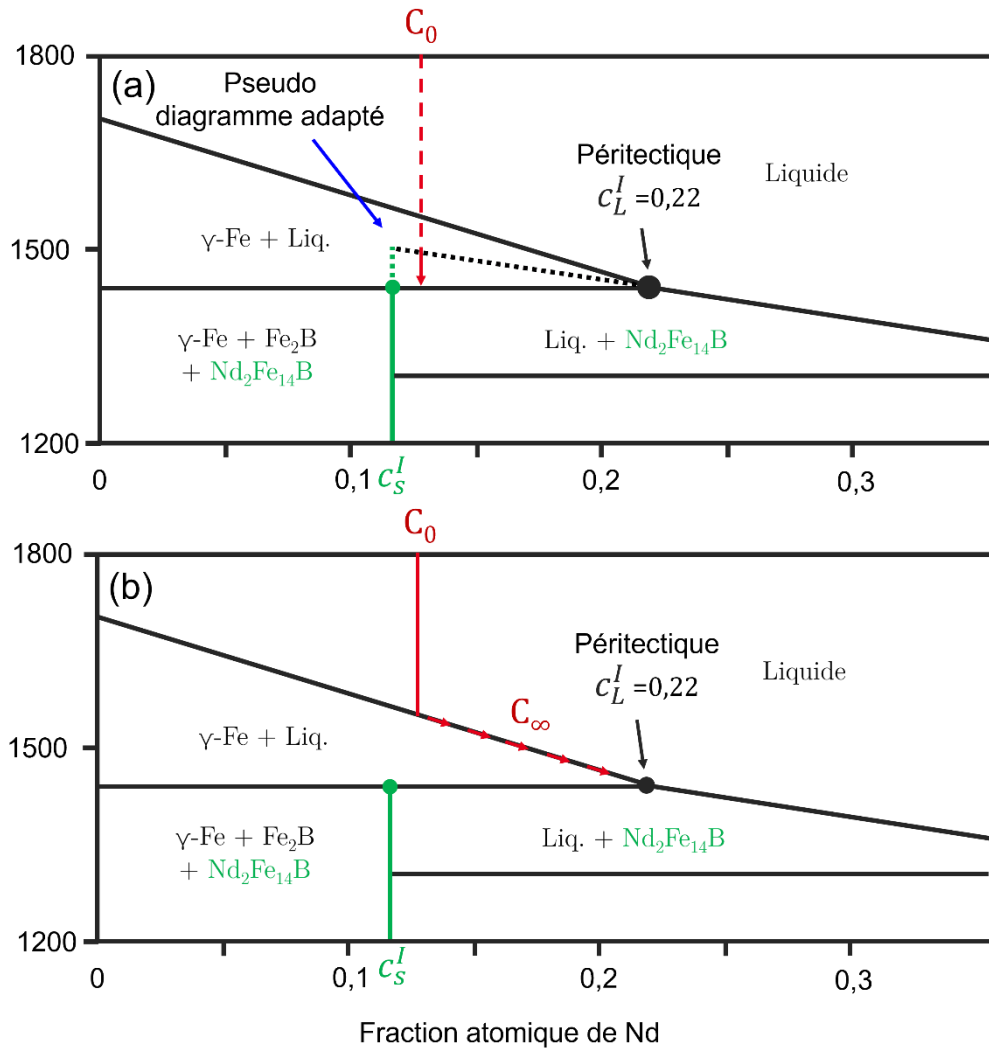


Figure 5.14 : représentation de l'isoplièthe à 6 %at. de B du diagramme ternaire Nd-Fe-B : (a) représentation adaptée en considérant que la phase γ -Fe ne se forme pas. Dans ce cas, le diagramme est partiellement modifié dans la zone $T > 1450^\circ\text{C}$. Toutefois, nous ne considérerons pour l'étude que la zone $T < 1450\text{ K}$; (b) représentation du diagramme à l'équilibre en considérant la formation de γ -Fe et l'enrichissement progressif du liquide (donc de C_∞) en Nd.

Il apparaît complexe de quantifier l'impact de tous ces mécanismes sur la surfusion chimique ΔT_c et sur l'épaisseur de la couche limite δ , de plus que ces mécanismes dépendent des conditions physico-chimiques locales et sont amenés à évoluer au cours de la solidification. Toutefois, nous pouvons raisonnablement affirmer que l'épaisseur de la couche limite, dans la zone colonnaire comme dans la zone équiaxe, est bien inférieure au diamètre moyen des grains observés dans nos microstructures, qui est estimé à 600 nm. La présence d'une couche limite enrichie en Nd et la surfusion chimique associée ne semblent donc pas suffisantes pour expliquer la formation de la microstructure équiaxe.

5.3.5 Croissance des grains équiaxes de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

A partir de la discussion précédente, nous avons choisi de ne pas considérer les phénomènes de surfusion capillaire ΔT_r et de surfusion chimique ΔT_c . Seule la surfusion cinétique ΔT_k sera

prise en compte pour discuter de la croissance des grains équiaxes, avec la loi constitutive (5.6) présentée précédemment :

$$V_s = \Delta T_k \times K_{ru}.$$

Cette formule est applicable au niveau du front de croissance colonnaire, mais aussi au niveau des particules germinantes dans le liquide surfondu. Les grains peuvent croître sur les germes à une vitesse $V_{s,eq}(t)$, qui dépend de la surfusion locale et donc de leur position dans la zone surfondue, et entrer en compétition avec le front de solidification colonnaire qui avance à la vitesse $V_{s,col}(t)$ déterminée par les conditions de refroidissement. La Figure 5.15 permet de rendre compte de ce phénomène de croissance compétitive. Dans cet exemple, la vitesse de croissance colonnaire $V_{s,col}$, le gradient thermique G_{th} , et la vitesse de refroidissement V_r sont considérés fixes dans la zone surfondue et constants dans le temps. La progression du front colonnaire à $V_{s,col}$ est associée à une zone surfondue dont la température varie entre la température du liquidus T_l à l'extrémité opposée et $T_i = T_l - \Delta T_k$ au niveau de la pointe des dendrites, à la surfusion maximale. Nous considérons un ensemble de germes situés à un endroit fixe dans le liquide. Le front colonnaire se rapproche de ces germes et ces derniers pénètrent dans la zone surfondue (instant t_1). Au départ, le degré de surfusion est négligeable, et la vitesse de croissance des grains équiaxes $V_{s,eq}(t_1)$ faible. À mesure que le front de solidification colonnaire progresse et se rapproche, le degré de surfusion au niveau des grains équiaxes augmente (instant t_2), tout comme la vitesse de croissance associée $V_{s,eq}(t_2)$. À l'instant t_3 , la vitesse de croissance $V_{s,eq}(t_3)$ des grains équiaxes et leur taille augmentent encore pour permettre, dans le cas présenté ici, de recouvrir la zone surfondue et de bloquer le front de solidification colonnaire.

Il est possible de traduire la description précédente par un modèle mathématique simple. En supposant un germe initialement situé à l'extrémité de la zone surfondue, le temps total disponible pour sa croissance est déterminé par la quantité de surfusion cinétique générée par l'avancée du front colonnaire $\Delta T_{k,col}$ (constante) et par la vitesse de refroidissement V_r : $t_{max} = \Delta T_{k,col}/V_r$.

Le rayon d'un grain équiaxe à un instant se définit par l'intégrale de $V_{s,eq}$ sur l'intervalle de temps $[0,t]$:

$$R(t) = \int_0^t V_{s,eq}(t') \times dt' = \int_0^t K_{ru} \times (T_l - T(t')) \times dt' \quad (5.10)$$

avec $T_l - T(t')$ la quantité de surfusion disponible au niveau du germe à l'instant t' . Le rayon maximal R_{max} pouvant être atteint dans le temps disponible t_{max} est défini par :

$$R_{max} = \int_0^{t_{max}} K_{ru} \times (T_l - T(t')) \times dt'. \quad (5.11)$$

Pour simplifier, nous supposons V_r constant, alors la température au niveau du germe peut s'écrire $T(t') = T_l - V_r \times t'$ donc l'équation devient :

$$R_{max} = \int_0^{t_{max}} K_{ru} \times V_r \times t' \times dt' . \quad (5.12)$$

Le résultat final peut s'écrire sous diverses formes :

$$R_{max} = K_{ru} \times V_r \times \frac{t_{max}^2}{2} = \frac{K_{ru} \times \Delta T_{k,col}^2}{2 \times V_r} = \frac{V_{s,col}^2}{2 \times V_r \times K_{ru}} \quad (5.13)$$

mais la forme la plus intéressante est peut-être celle utilisant la relation cinétique au niveau du front colonnaire $G_{th} = V_r/V_s$, R_{max} peut alors s'écrire :

$$R_{max} = \frac{V_{s,col}}{2 \times G_{th} \times K_{ru}} . \quad (5.14)$$

Cette relation permet de mettre en évidence que l'étape de croissance, dans des conditions de surfusion cinétique est contrôlée par le ratio $V_{s,col}/G_{th}$. La taille maximale atteinte par les grains équiaxes R_{max} dans le liquide surfondu est ainsi directement liée aux conditions de solidification au niveau du front colonnaire.

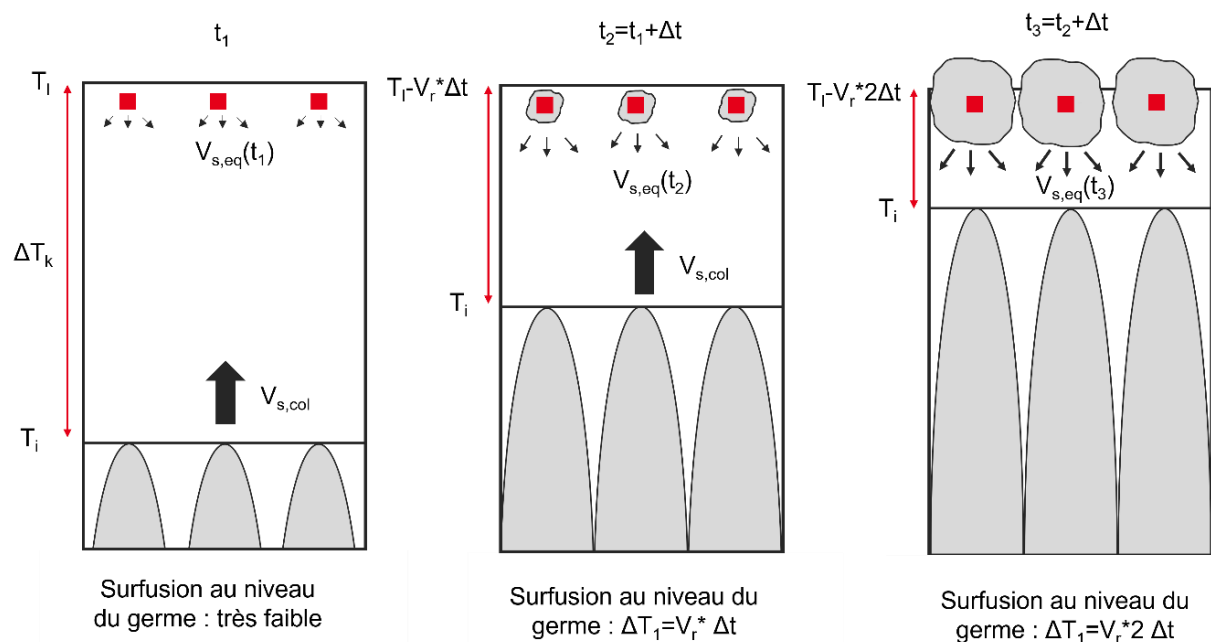


Figure 5.15 : Représentation schématique de l'avancée du front de croissance colonnaire ainsi que de la croissance des grains équiaxes se retrouvant dans la zone surfondu. La surfusion $\Delta T(t)$ au niveau des grains équiaxes augmente à mesure que le front colonnaire se rapproche, tout comme la vitesse de croissance des grains équiaxes $V_{s,eq}(t)$. À l'inverse, le front colonnaire progresse à une vitesse constante V_s .

5.3.6 Transition Colonnaire -> Equiaxe

Dans le modèle simple que nous venons de proposer, la formation d'une structure équiaxe requiert un nombre de grains de taille suffisante afin de bloquer la propagation du front colonnaire. Reprenons l'exemple de la Figure 5.15. 3 germes ont été placés arbitrairement dans le liquide. En raisonnant uniquement en 1D, le rayon critique pour bloquer le front colonnaire est défini par la largeur de la zone schématisée divisée par le nombre de germes. Nous avons discuté dans la partie 5.3.3 du nombre d'oxydes par unité de volume et traduit ce nombre au travers d'une distance inter-précipités.

En s'appuyant sur les données thermiques de la Figure 5.9c, il est possible d'estimer le rayon maximal équivalent R_{max} que peuvent atteindre des grains équiaxes en fonction de la position du front colonnaire dans la profondeur dans la piscine de fusion. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.16 pour 4 constantes de cinétique différentes, comprises entre 1 et 10 $\text{cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Rappelons que nous avons considéré dans la partie 5.3.3 que le nombre d'événements de germination devait permettre la croissance de grains d'un rayon d'au moins 300 nm. Il suffit alors de tracer cette condition sur la Figure 5.16. Lorsque R_{max} est inférieur à 300 nm, les grains n'ont pas suffisamment de temps à disposition pour croître et envahir le front colonnaire. Lorsque R_{max} est supérieur à 300 nm, alors les conditions sont remplies pour former la microstructure équiaxe.

A partir de la Figure 5.16, il est possible de définir que la condition de croissance permettant l'apparition d'une microstructure équiaxe est atteinte au bout de 4, 9, 19 et 29 μm respectivement pour $K = 1, 2, 5, 10 \text{ cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Pour cet échantillon, une zone dendritique d'environ 10 μm de longueur a été observée au bord des piscines de fusion. Le résultat est cohérent avec une valeur de la constante de cinétique légèrement supérieure à 2 $\text{cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Même si il n'est pas possible de proposer une comparaison avec un modèle théorique, une telle valeur de K apparaît comme raisonnable par rapport aux valeurs reportées dans la littérature.

Dans le chapitre 4, un modèle par EF a aussi été réalisé pour un tir avec une puissance plus élevée ($P = 200 \text{ W}$). Pour cet échantillon, une zone colonnaire légèrement plus longue de 13 μm a été observée expérimentalement. À partir des données thermiques extraites du modèle EF, en suivant la même procédure que pour le cas précédant et en gardant la même condition de taille critique ($R = 300 \text{ nm}$), la condition de croissance équiaxe est atteinte au bout de 5, 11, 22 et 36 μm respectivement pour $K = 1, 2, 5, 10 \text{ cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Là encore, le résultat est cohérent avec une valeur de la constante de cinétique légèrement supérieure à 2 $\text{cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

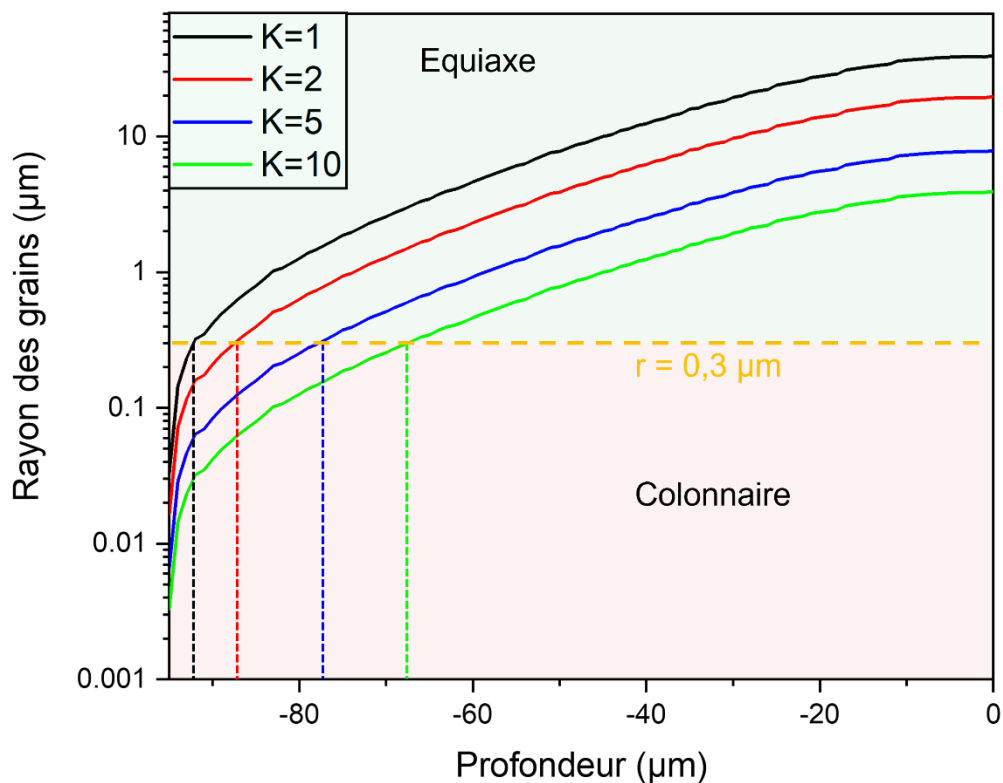


Figure 5.16 : représentation de la taille critique des grains en fonction de la profondeur dans la piscine de fusion, calculée à partir des données extraites du modèle par EF pour le tir $P = 120$ W. La ligne pointillée jaune indique la taille expérimentale des grains mesurés pour cet échantillon ($R = 300$ nm).

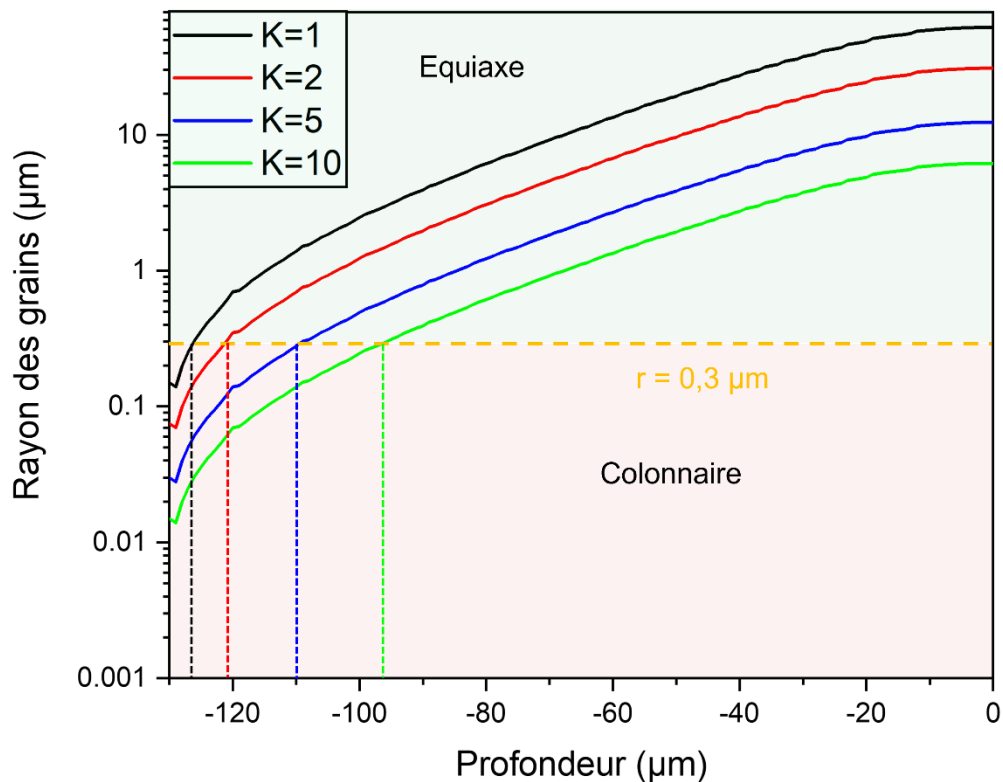


Figure 5.17 : représentation de la taille critique des grains en fonction de la profondeur dans la piscine de fusion, calculée à partir des données extraites du modèle par EF pour le tir $P = 200$ W. La ligne pointillée jaune indique la taille expérimentale des grains mesurés pour cet échantillon ($R = 300$ nm).

5.3.7 Conclusion de l'étude de croissance

Le modèle de cinétique de croissance établi dans ce chapitre permet de rendre compte de l'impact des conditions de refroidissement sur la formation de la structure équiaxe. En effet, dans les premiers instants de la solidification, en fond de piscine de fusion, les gradients sont les plus forts, et la vitesse de solidification faible. Ces conditions sont favorables à une propagation épitaxiale du front colonnaire. Au fur et à mesure de l'avancée du front de solidification, la vitesse de solidification augmente et le gradient thermique diminue, permettant de former des grains équiaxes toujours plus gros, jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille suffisante pour bloquer le front de croissance colonnaire. Le modèle de croissance, couplé au modèle thermique EF a permis de confirmer que les conditions favorables à la croissance équiaxe sont retardées dans ce second cas.

5.3.8 Discussion : Impact du nombre de particules germinantes sur la CET

L'étude cinétique de la croissance des grains équiaxes se base sur une hypothèse forte : une étape de germination non limitante, et une croissance suffisamment rapide pour envahir le front colonnaire avec des grains observés expérimentalement de rayon 300 nm. Il peut être intéressant d'étudier l'impact du nombre de sites de germination sur la condition de CET en faisant varier la taille des grains. En effet, en assimilant les grains équiaxes à des sphères, diviser le nombre de sites par 8 équivaut à doubler la taille des grains nécessaire pour recouvrir le front de solidification. En prenant l'exemple du tir laser avec une puissance de 120 W, une valeur de $K = 2 \text{ cm.K}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et un rayon de $1 \mu\text{m}$ au lieu de 300 nm, la longueur de la zone colonnaire passe de 13 à 23 μm . En forçant encore et en prenant un rayon de 2 μm , elle atteint 34 μm . Pour un rayon de 8 μm , elle atteint 61 μm . Ainsi, même en divisant le nombre de sites de germination par un facteur 2.10^4 , les conditions finissent toujours par être favorables à la présence de grains équiaxes à cœur des piscines de fusion.

Il est aussi possible de réaliser l'exercice inverse. D'après les bases sur le magnétisme rappelées au chapitre 1.1.1.3, des grains d'un rayon inférieur à 100 nm seraient nécessaires pour inhiber l'apparition des domaines magnétiques. Dans ce cas de figure, il faudrait augmenter le taux de germination d'un facteur 27 environ. La taille de la zone colonnaire ne serait alors plus que de 2-3 μm . Afin d'augmenter le nombre d'événements de germination, il pourrait être intéressant d'essayer d'oxyder volontairement les poudres NdFeB utilisées (par une exposition contrôlée à une atmosphère riche en oxygène), afin de favoriser la présence d'oxydes. Or il se trouve que des expériences allant dans ce sens ont déjà pu être réalisées. Des échantillons ont été imprimés avec une poudre contenant jusqu'à 5000 ppm d'oxygène (plateaux n°12 à 16 de l'Annexe 1), soit entre 2 et 3 fois plus que le taux habituel. Cependant, cette augmentation mais n'est pas suffisante pour impacter substantiellement le calcul de la densité de germes N_0 .

Nous avons vu dans la partie 5.3.3 que la contamination moyenne en oxygène des échantillons (environ 2,000 ppm) peut être associée à une densité d'oxydes de Nd d'environ $N_0 = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, qui se traduit par la formation de grains magnétiques d'environ 120 nm de rayon, en considérant qu'un germe est responsable d'un événement de germination. Dans la pratique, les grains observés dans nos échantillons ont une taille moyenne bien supérieure. Dans un premier temps, nous pouvons considérer que tous les oxydes de Nd ne sont pas responsables d'un événement de germination. Ainsi, le facteur N_0 réellement impliqué dans les événements de germination serait inférieur à celui calculé et/ou observé. Dans un second temps, nous pouvons supposer que la majorité de la contamination en oxygène aboutit à la formation d'oxydes de Nd dont la taille est bien supérieure à celle nécessaire pour la germination, telles que celles que nous observons dans les phases aux joints de grains, et en particulier aux joints triples. Ainsi, seule une faible partie des oxydes de Nd, ceux dont la taille est suffisamment faible, pourraient participer à la germination. Il semble alors complexe de contrôler la formation de ces oxydes, puisqu'une augmentation du taux d'oxygène dans les échantillons ne permettrait pas nécessairement de former des nouveaux oxydes nanométriques dans le volume, mais plutôt d'enrichir les phases Nd-rich en surface. Une alternative pourrait être l'incorporation de particules d'oxydes de Nd nanométriques par mélange de poudre juste avant l'impression FLLP, afin d'avoir un contrôle plus précis sur le nombre d'oxydes introduits à la taille voulue.

5.4 Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, deux approches ont été proposées permettant de discuter de la présence de grains équiaxes et colonnaires et au sein des piscines de fusion.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude microstructurale par MET. De nombreuses inclusions de type Nd-O ont été observées, toutefois, la recherche de relation d'orientation entre ces inclusions et les grains de phase magnétique s'est avérée complexe. Il semble que, indépendamment de l'axe de zone choisi, la présence de nombreuses familles de plans dans les clichés de diffraction de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ permette d'établir systématiquement des relations d'orientation avec les oxydes, mais dont la validité reste hypothétique. Au demeurant, la distance interatomique dans les directions les plus denses des oxydes peut facilement se retrouver dans de multiples plans de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nous avons donc conclu que les oxydes sont très probablement responsables de la germination des grains, mais qu'il n'existe probablement pas une, mais plusieurs relations permettant la germination de la phase magnétique. En ce sens, la structure complexe de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pourrait ainsi s'avérer un atout pour faciliter la germination.

Dans un second temps, un modèle de la cinétique de croissance des grains équiaxes a été proposé, en se basant sur une méthode développée dans les travaux de M. Opprecht [87] dans son étude des transitions de structure dans l'aluminium 6061. Nous avons montré que la surfusion cinétique était dominante par rapport aux surfusions capillaire et chimique. À l'aide

de données de refroidissement extraites des modèles par EF développés dans le chapitre précédent et en supposant que l'étape de germination n'était pas limitante, nous avons montré que la cinétique de croissance permet d'expliquer la présence d'une structure bimodale avec une transition d'une structure colonnaire dans les premiers instants de la solidification des piscines de fusion, vers une microstructure équiaxe dans le reste du liquide.

Conclusion

Les études menées dans la littérature ces dix dernières années ont montré que le procédé FLLP constitue une approche innovante pour la fabrication d'aimants NdFeB. Toutefois, l'impossibilité d'orienter les grains lors de la solidification limite les possibilités d'application pratique.

La majorité de ces études FLLP NdFeB menées dans la littérature s'est concentrée sur l'utilisation de la seule poudre disponible commercialement, développée pour l'injection plastique, et dont la composition chimique n'est par conséquent pas optimisée pour la fabrication d'aimants à haute coercitivité par fusion laser du fait d'une teneur en Nd trop faible. Dans ce travail de thèse, nous avons proposé une approche alternative encore peu explorée, en s'appuyant sur une ligne de fabrication de poudre disponible au CEA à Grenoble, permettant d'ajuster à la fois la composition chimique et la granulométrie des poudres fabriquées.

La première partie de ce travail de thèse a été consacrée à la fabrication et la caractérisation des aimants imprimés par FLLP avec une teneur en Nd proche des standards des aimants frittés conventionnels. Une plage paramétrique optimale pour l'impression FLLP a été définie permettant l'obtention d'échantillons denses à plus de 96 %. Ces échantillons ont été caractérisés en profondeur à l'aide de techniques de microscopie électronique. La microstructure est composée de grains de phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ entourés d'une phase intergranulaire Nd-rich comme dans les aimants frittés, mais avec des tailles de grains significativement plus petites, favorisant la coercitivité. La rémanence demeure en revanche limitée par le fait que la structure de grains est globalement isotrope. Les propriétés magnétiques suivantes ont été obtenues après traitements thermiques adaptés : $B_r = 0,691 \text{ T}$, $H_{cJ} = 1443 \text{ kA.m}^{-1}$ et $(BH)_{max} = 77,9 \text{ kJ.m}^{-3}$. Nos aimants présentent un compromis intéressant entre rémanence et coercitivité parmi les travaux de la littérature sur les aimants imprimés. De plus, La taille submicronique des grains constitue l'atout majeur de cette technique par rapport aux aimants frittés.

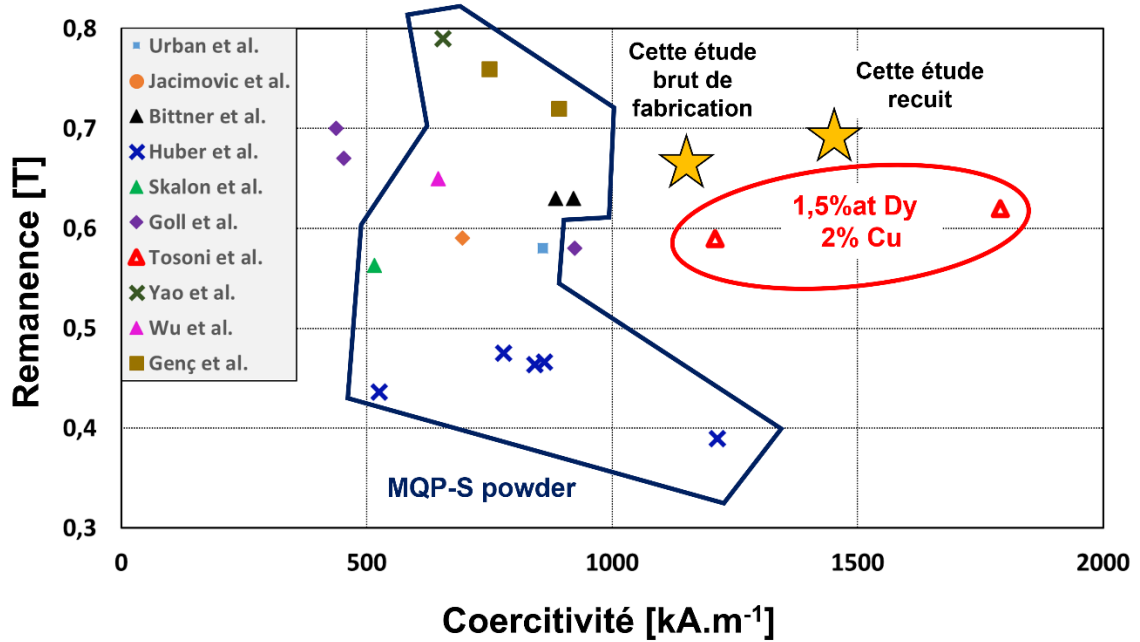


Figure 4 : Propriétés magnétiques obtenus dans l'état de l'art sur la fabrication d'aimants NdFeB par FLLP. Les travaux entourés en bleu utilisent la poudre commerciale MQP-S. Les travaux entourés en rouge sont ceux de Tosoni et al. [144] sur la poudre expérimentale enrichie en Nd discutée dans le chapitre 1.4.4, aussi enrichie en Cu et contenant du Dy. Enfin, les résultats ici de nos travaux sont représentés par les étoiles.

Deux types de morphologies de grains ont été identifiés dans la microstructure : des grains colonnaires en bordure des piscines de fusion, de plusieurs μm de longueur et des grains équiaxes plus à cœur, dont la taille varie entre quelques centaines de nm et quelques μm . Nous avons montré qu'à l'instar des aimants frittés conventionnels, les aimants FLLP fabriqués à partir d'une poudre riche en TR présentent une phase intergranulaire Nd-riche non continue, et avec une teneur en Fe trop élevée pour permettre un découplage efficace des grains magnétiques. Cependant, nous avons vérifié que des traitements thermiques à basse température ($600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min et $470\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure) permettent d'homogénéiser les phases intergranulaires et donc d'améliorer fortement la coercitivité. La phase aux joints triples a systématiquement été identifiée comme une phase métastable NdO_x de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

La présence de grains équiaxes nécessite l'implication d'un phénomène de germination et de croissance de grains pour bloquer la propagation du front de solidification colonnaire lors du refroidissement des piscines de fusion. Des études par microscopie en transmission ont permis de révéler la présence quasi systématique de particules intragranulaires dans les grains colonnaires comme dans les grains équiaxes. À l'aide d'analyses S-TEM EDX couplées à l'indexation de clichés de diffraction, ces inclusions ont été systématiquement identifiées comme des phases riches en Nd et en oxygène, de structure Nd_2O_3 $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ et NdO_x $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les oxydes de Nd possèdent une température de fusion plus élevée que la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et pourraient donc agir comme particules germinantes.

Une étude cristallographique, concentrée sur la recherche de relations d'orientation entre les inclusions Nd-riche et les grains magnétiques a été menée en s'appuyant sur une démarche

similaire à celle des travaux de M.-R. Manlay [88] sur la germination de grains équiaxes en FLLP dans les alliages d'aluminium. Dans notre cas, cette étude n'a pas permis de conclure avec certitude sur le caractère germinant des inclusions car plusieurs relations d'orientations semblent se dessiner. La mise en lumière de relations d'orientation multiples pourrait découler de la complexité de la structure de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et de son organisation cristalline. Il pourrait ainsi exister plusieurs plans de croissance favorables au sein de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pour germer sur les inclusions Nd-rich favorisant le processus de germination.

La présence de germes probables doit s'accompagner d'une cinétique favorable pour expliquer l'émergence d'une microstructure équiaxe. Un modèle simplifié du procédé FLLP a été développé et mis en œuvre dans des simulations par Eléments Finis (modèle de « tir sur plaque »). Ce modèle nous a permis de quantifier les conditions de refroidissement le long de l'interface de solidification dans les piscines de fusion.

En combinant ces données avec un modèle de croissance développé par M. Opprecht dans ses travaux de thèse [87], nous avons pu justifier d'une transition CET au sein des piscines de fusions. En particulier, les conditions thermiques sont favorables à la formation d'une structure colonnaire en bordure de piscine de fusions du fait de forts gradients thermiques et de faibles vitesses de solidification, tandis qu'en se rapprochant du centre des piscine de fusion, l'augmentation de la vitesse de solidification et la diminution du gradient thermique permettrait à des grains équiaxes de se former, de croître, et de bloquer l'avancée du front colonnaire.

Enfin, nous nous sommes servis du modèle par EF développé pour compléter et enrichir les résultats de la thèse de R. Caniou sur la solidification colonnaire [84]. Dans ce point additionnel, en combinant les données microstructurales de trois techniques d'élaboration (fusion à l'arc, trempe sur roue et tirs laser sur plaques), nous avons affiné la relation entre l'espacement interstructural λ et la vitesse de refroidissement V_r . Même s'il convient de rappeler qu'il ne s'agit que d'une approche empirique, le résultat obtenu $\lambda [\mu\text{m}] = 83 V_r [\text{K}\cdot\text{s}^{-1}]^{-0,36}$ rend compte des données sur une plage de plusieurs ordres de grandeur en termes de vitesses de refroidissement.

Perspectives

Dans un premier temps, il serait pertinent d'approfondir les mécanismes conduisant à l'obtention d'aimants à forte coercitivité. Pour ce faire, il est nécessaire d'optimiser la quantité de phase intergranulaire, sa structure, sa composition chimique, et sa répartition autour des grains. Comme nous venons de l'évoquer, au moins pour les compositions d'alliage utilisées dans le cadre de ce travail, la phase intergranulaire dans nos aimants FLLP présente de nombreuses similitudes avec celle des aimants frittés. Les problématiques et les axes d'optimisation sont donc probablement similaires.

Dans ce contexte, l'utilisation d'éléments d'addition constitue un point intéressant pour répondre à la problématique de la phase intergranulaire. Dans ce manuscrit, nous ne présentons qu'un alliage dit « standard » avec de faibles quantités d'éléments d'addition. Toutefois, de nombreuses études, discutées au chapitre 1.1.6.3, montrent l'impact bénéfique des éléments d'addition sur la phase intergranulaire, en particulier les éléments permettant la formation d'eutectiques à bas point de fusion (Cu, Al, Zn, Ga). D'autres études montrent l'impact des métaux réfractaires (Zr, Ti, Mo, Nb) sur la coercitivité, grâce à la formation de borures, ralentissant la propagation des domaines magnétiques.

Nous avons franchi un premier pas dans cette direction en présentant dans l'Annexe 11 une caractérisation avancée d'un alliage enrichi en Cu par microscopie électronique. Toutefois, ces résultats ne sont pas encore suffisants pour établir de conclusion franche. Nous avons aussi mené une étude préliminaire sur l'incorporation de métaux réfractaires dans l'alliage, dont nous n'avons pas présenté les résultats dans ce manuscrit. En effet, pour ces derniers, leur incorporation au moment de l'étape de trempage sur roue dans l'alliage initial n'a permis que la formation de borures de taille micronique, présents aux jonctions multiples, en trop faible nombre. Ces borures de grande taille ne sont jamais repassés en phase liquide lors du procédé FLLP, de sorte qu'ils ne jouent pas de rôle crucial sur le ralentissement de la propagation des domaines magnétiques. Les borures pourraient toutefois remplir un rôle d'agent germinant grâce à leur température de fusion très élevée. Il faudrait toutefois réussir à contrôler la teneur en borures nanométriques au sein des piscines de fusion, par exemple en formulant des mélanges en voie sèche entre nos poudres d'alliage magnétique et des particules de borure nanométriques.

Il serait aussi pertinent d'approfondir la recherche de texturation dans les échantillons FLLP. Les travaux de Goll et al. [85], que nous avons présentés dans le chapitre 1.4.4, sont un premier pas dans ce sens. Les auteurs ont montré la possibilité de générer une faible texturation d'échantillons FLLP à l'aide de recuits en contrôlant le grossissement des grains. D'autres études très récentes se consacrent à la recherche d'une microstructure complètement colonnaire et orientée en FLLP [201]. Dans ces études, un substrat d'aimant anisotrope est utilisé comme support de fabrication pour les premières couches de poudre afin de forcer la croissance des grains colonnaires selon la direction de facile aimantation de

l'aimant support. Toutefois, les auteurs ne sont pas parvenus à fabriquer plus de quelques couches avec cette technique, car les grains colonnaires dévient progressivement de l'orientation initiale du support. Ces deux axes d'exploration méritent d'être approfondis.

Concernant la caractérisation fine, nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats par EBSD car la faible taille de grains des grains équiaxes et la présence de nombreux précipités compliquent l'obtention d'un signal diffracté interprétable. Toutefois, une telle analyse pourrait nous apporter des informations plus détaillées sur l'orientation exacte des grains au sein des échantillons. Pour la microscopie en transmission, l'utilisation d'une technologie d'acquisition automatique de clichés de diffraction, comme le logiciel ASTAR, tout en réalisant une précession du faisceau incident d'électrons nous permettrait de faciliter la recherche de relations d'orientation entre les inclusions et les grains magnétiques. Des premiers essais dans cette direction ont été réalisés, toutefois, la structure complexe de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ complique ici aussi l'analyse et l'interprétation des résultats.

Enfin, des mesures plus précises sur le taux de remplissage en oxygène des inclusions, tout comme des joints de grains et des jonctions multiples serait un plus afin de comprendre leur formation et leurs propriétés. Dans ce dernier cas, des analyses par Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ou par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) pourraient apporter des information plus détaillées sur le degré d'oxydation des phases Nd-rich. De telles analyses requerraient un protocole très soigné pour le transfert inerte des échantillons, de manière à ne pas biaiser les quantifications sur l'oxygène.

En effet, nous terminerons ce manuscrit en insistant sur le rôle fondamental de l'oxygène et de son interaction avec le Nd. À défaut de pouvoir obtenir une structure colonnaire bien orientée, le caractère germinant des oxydes de Nd pour la phase magnétique pourrait représenter un axe d'optimisation majeur dans une optique de contrôle de la taille des grains équiaxes pour la fabrication d'aimants à forte coercitivité en FLLP. L'oxygène, aujourd'hui très largement considéré comme une source de contamination, pourrait-il s'avérer finalement un allié pour la fabrication d'aimants performants... ?

Abréviations et grandeurs physiques

I-Abréviations

BF	<i>Bright Field</i> / Détecteur en Champ Clair
BSE	<i>Back Scattered Electrons</i> / Electrons rétrodiffusés
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CET	<i>Columnar To Equiaxed Transition</i>
DRX	Diffraction de rayons X
EBSD	<i>Electron Back Scattered Diffraction</i> / Diffraction d'électrons rétrodiffusés
EBV	<i>Energie Per Built Volume</i>
EDX / EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie / <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
FA	Fabrication Additive
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
FLLP / LPBF	Fusion Laser sur Lit de Poudre / <i>Laser Powder Bed Fusion</i>
GBD	<i>Grain Boundary Diffusion</i>
HAADF	<i>High-Angle Annular Dark-Field imaging</i> / Détecteur en Champ sombre annulaire à grand angle
IGA	<i>Instrumental Gas Analysis</i>
ICP	<i>Inductive Coupled Plasma</i>
JDG	Joint(s) De Grain(s)
MEB / SEM	Microscope Electronique à Balayage / <i>Scanning Electron Microscope</i>
MET / TEM	Microscope Electronique à Transmission / <i>Transmission Electron Microscope</i>
PPM	Partie Par Million (généralement massique)
SAT	Sonde Atomique Tomographique
SC	<i>Strip Casting</i>
SE	<i>Secondary Electrons</i> / Electrons secondaires
S-TEM / MET-B	<i>Scanning Electron Transmission Microscope</i> / Microscope électronique en transmission et à balayage
TKD / EFSD	<i>Transmission Kikuchi Diffraction</i> / Electron Forward Scattering Diffraction
VED	<i>Volumetric Energy Density</i> / Densité d'énergie volumique
%at.	Pourcentage atomique

II-Grandeurs physiques

Magnétisme	
B_r / J_r	Induction rémanente (ou <i>rémanence</i>) / Polarisation rémanente
H_{cJ}	Coercitivité (ou <i>champ coercitif</i>)
H_a	Champ d'anisotropie
M_s / J_s	Aimantation à saturation / Polarisation à saturation
T_c	Température de Curie
L_{ex}	Longueur d'échange
δ_w	Epaisseur d'une paroi de Bloch
Υ_w	Energie d'interface liée à une paroi de Bloch
Fusion Laser sur Lit de Poudre	
P	Puissance du laser
V_{scan}	Vitesse de déplacement du laser
h	Espace vecteur
e	Epaisseur de couche
Solidification	
ΔT	Surfusion
ΔT_k	Surfusion cinétique
ΔT_c	Surfusion chimique
ΔT_r	Surfusion de courbure
V_s	Vitesse de solidification (associée à une interface solide/liquide)
V_r	Vitesse de refroidissement
G_{th}	Gradient thermique
δ	Epaisseur de couche limite
Δ	Paramètre de convecto-diffusion
Propriétés matériau	
ρ	Masse volumique
λ	Conductivité thermique

c_p	Capacité thermique à pression constante
L_f	Chaleur latente de fusion
μ	Viscosité dynamique
Microscopie	
(h, k, l)	Famille de plans d'indices de Miller h, k, l
(h, k, i, l)	Notation de Bravais-Miller, spécifique au réseau hexagonal avec $i = -(h + k)$
$d_{h,k,l}$	Distance interréticulaire associé à la famille de plans h, k, l
$[h, k, l]$	Axe d'indices de direction h, k, l

Références

- [1] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et F. E. Pinkerton, « Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets (invited) », *Journal of Applied Physics*, vol. 55, n° 6, p. 2078-2082, mars 1984, doi: 10.1063/1.333571.
- [2] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, et K. Hiraga, « Permanent magnet materials based on the rare earth-iron-boron tetragonal compounds », *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 20, p. 1584-1589, oct. 1984, doi: 10.1109/TMAG.1984.1063214.
- [3] Y. Matsuura, « Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 303, n° 2, p. 344-347, août 2006, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.01.171.
- [4] Y. Ghorbani, I. M. S. K. Ilankoon, N. Dushyantha, et G. T. Nwaila, « Rare earth permanent magnets for the green energy transition: Bottlenecks, current developments and cleaner production solutions », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 212, p. 107966, janv. 2025, doi: 10.1016/j.resconrec.2024.107966.
- [5] Y. Yang *et al.*, « REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review », *J. Sustain. Metall.*, vol. 3, n° 1, p. 122-149, mars 2017, doi: 10.1007/s40831-016-0090-4.
- [6] H. Sepehri-Amin, S. Hirosawa, et K. Hono, « Chapter 4 - Advances in Nd-Fe-B Based Permanent Magnets », in *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 27, E. Brück, Éd., Elsevier, 2018, p. 269-372. doi: 10.1016/bs.hmm.2018.08.003.
- [7] « Critical raw materials - European Commission ». Consulté le: 11 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur : https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en
- [8] Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission), M. Grohol, et C. Veeh, *Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report*. Publications Office of the European Union, 2023. Consulté le: 11 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- [9] « Regulation (EU) 2023/851 amending Regulation (EU) 2019/631 as regards strengthening the CO2 emission performance standards for new passenger cars and new light commercial vehicles in line with the Union’s increased climate ambition – European Sources Online ». Consulté le: 11 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.europeansources.info/record/proposal-for-a-regulation-amending-regulation-eu-2019-631-as-regards-strengthening-the-co2-emission-performance-standards-for-new-passenger-cars-and-new-light-commercial-vehicles-in-line-with-the-un/>

- [10] G. Bacchetta, « Utilisation de l'hydrogène dans le recyclage en voie courte d'aimants Nd-Fe-B pour une meilleur valorisation des terres rares lourdes. », These de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2024.
- [11] R. Sedek, « Développement de la coercitivité dans les alliages de type TRFe12 pour aimants à faible teneur en terres rares », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2023. Consulté le: 11 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-04592208>
- [12] J. M. D. Coey, « Permanent magnets: Plugging the gap », *Scripta Materialia*, vol. 67, n° 6, p. 524-529, sept. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.04.036.
- [13] T. Saito, H. Yamamoto, et D. Nishio-Hamane, « Production of Rare-Earth-Free Iron Nitride Magnets (α'' -Fe16N2) », *Metals*, vol. 14, n° 6, Art. n° 6, juin 2024, doi: 10.3390/met14060734.
- [14] B. Chareyron, A. Nasr, O. Guyon, S. Desrousseaux, et G. Delette, « Complex shaped magnets for an efficient use of rare earths in synchro-reluctant machines », in *IEEE Int. Magn. Conf. - Short Pap., INTERMAG Short Papers - Proc.*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2023. doi: 10.1109/INTERMAGShortPapers58606.2023.10305010.
- [15] J. Jaćimović *et al.*, « Net Shape 3D Printed NdFeB Permanent Magnet », *Advanced Engineering Materials*, vol. 19, n° 8, p. 1700098, 2017, doi: 10.1002/adem.201700098.
- [16] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth, « A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, vol. 240, p. 599-642, mai 1948, doi: 10.1098/rsta.1948.0007.
- [17] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth, « A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys », *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 27, n° 4, p. 3475-3518, juill. 1991, doi: 10.1109/TMAG.1991.1183750.
- [18] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, et H. Yamauchi, « Magnetization and magnetic anisotropy of R2Fe14B measured on single crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 59, n° 3, p. 873-879, févr. 1986, doi: 10.1063/1.336611.
- [19] J. F. Herbst, « $\{\mathrm{R}\}_2\{\mathrm{Fe}\}_{14}\mathrm{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 63, n° 4, p. 819-898, oct. 1991, doi: 10.1103/RevModPhys.63.819.
- [20] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. doi: 10.1017/CBO9780511845000.
- [21] L. H. Lewis et F. Jiménez-Villacorta, « Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation », *Metall Mater Trans A*, vol. 44, n° 1, p. 2-20, janv. 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1278-2.

- [22] T. L. Chen *et al.*, « Thermodynamic description of the Nd-Fe-B ternary system », *Calphad*, vol. 66, p. 101627, sept. 2019, doi: 10.1016/j.calphad.2019.101627.
- [23] A. Wolz, R. Caniou, O. Tosoni, C. Rado, et J.-P. Garandet, « On the Effect of Cooling Parameters on Solidification Structure in NdFeB Alloys », *Advanced Engineering Materials*, vol. n/a, n° n/a, p. 2400978, doi: 10.1002/adem.202400978.
- [24] K. Yamamoto, M. Matsuura, et S. Sugimoto, « Microstructure Formation in Strip-Cast RE-Fe-B Alloys for Magnets », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 48, mai 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4124-8.
- [25] K. Yamamoto et R. Murakami, « Microstructural Analysis of NdFeB Ternary Alloy for Magnets Fabricated Using a Strip-Casting Method », *Materials Transactions*, vol. 57, n° 8, p. 1266-1271, 2016, doi: 10.2320/matertrans.MG201624.
- [26] I. R. Harris, P. J. McGuinness, D. G. R. Jones, et J. S. Abell, « Nd-Fe-B Permanent Magnets: Hydrogen Absorption/Desorption Studies (HADS) on Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Nd₂Fe₁₄B », *Phys. Scr.*, vol. 1987, n° T19B, p. 435, janv. 1987, doi: 10.1088/0031-8949/1987/T19B/018.
- [27] T. Horikawa, Yamazaki ,Masao, Matsuura ,Masashi, et S. and Sugimoto , « Recent progress in the development of high-performance bonded magnets using rare earth–Fe compounds », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 22, n° 1, p. 729-747, déc. 2021, doi: 10.1080/14686996.2021.1944780.
- [28] « Hydrogen: its use in the processing of NdFeB-type magnets », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 172-174, p. 1273-1284, janv. 1991, doi: 10.1016/S0022-5088(06)80037-8.
- [29] « Possible methods of recycling NdFeB-type sintered magnets using the HD/degassing process », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 450, n° 1-2, p. 525-531, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.134.
- [30] O. Gutfleisch, K. Güth, T. G. Woodcock, et L. Schultz, « Recycling Used Nd-Fe-B Sintered Magnets via a Hydrogen-Based Route to Produce Anisotropic, Resin Bonded Magnets », *Advanced Energy Materials*, vol. 3, n° 2, p. 151-155, 2013, doi: 10.1002/aenm.201200337.
- [31] B. E. Davies, R. S. Mottram, et I. R. Harris, « Recent developments in the sintering of NdFeB », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 67, n° 1, p. 272-281, janv. 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00450-8.
- [32] Y. Kaneko, K. Tokuhara, N. Ishigaki, et K. Majima, « Research on high-performance Nd₂Fe₁₄B magnets », *Electrical Engineering in Japan*, vol. 114, n° 5, p. 1-5, 1994, doi: 10.1002/eej.4391140501.
- [33] Y. Kaneko, K. Majima, S. Kastuyama, et H. Nagai, « Effect of B Content on Sintering Behavior of Nd-Fe-B Ternary Alloy Powder », *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 57, p. 470-477, janv. 1993, doi: 10.2320/jinstmet1952.57.4_470.

- [34] J. Li, H. Sepehri-Amin, T. Sasaki, T. Ohkubo, et K. Hono, « Most frequently asked questions about the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 22, n° 1, p. 386-403, déc. 2021, doi: 10.1080/14686996.2021.1916377.
- [35] Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa, K. Hiraga, et M. Sagawa, « Transmission electron microscopy study on Nd-rich phase and grain boundary structure of Nd-Fe-B sintered magnets », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 5, p. 053504, févr. 2005, doi: 10.1063/1.1851017.
- [36] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, et K. T. Park, « Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 242-245, p. 1329-1334, avr. 2002, doi: 10.1016/S0304-8853(01)00967-2.
- [37] T.-H. Kim *et al.*, « Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd-Fe-B sintered magnet », *Acta Materialia*, vol. 66, p. 12-21, mars 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.11.063.
- [38] G. Hrkac *et al.*, « Impact of different Nd-rich crystal-phases on the coercivity of Nd-Fe-B grain ensembles », *Scripta Materialia*, vol. 70, p. 35-38, janv. 2014, doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.029.
- [39] W. F. Li, T. Ohkubo, et K. Hono, « Effect of post-sinter annealing on the coercivity and microstructure of Nd-Fe-B permanent magnets », *Acta Materialia*, vol. 57, n° 5, p. 1337-1346, mars 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2008.11.019.
- [40] W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, et M. Sagawa, « The origin of coercivity decrease in fine grained Nd-Fe-B sintered magnets », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, n° 8, p. 1100-1105, avr. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.10.032.
- [41] T. T. Sasaki *et al.*, « Formation of non-ferromagnetic grain boundary phase in a Ga-doped Nd-rich Nd-Fe-B sintered magnet », *Scripta Materialia*, vol. 113, p. 218-221, mars 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.10.042.
- [42] R. Ramesh et K. Srikrishna, « Magnetization reversal in nucleation controlled magnets. I. Theory », *Journal of Applied Physics*, vol. 64, n° 11, p. 6406-6415, 1988, doi: 10.1063/1.342054.
- [43] S. Bance *et al.*, « Grain-size dependent demagnetizing factors in permanent magnets », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 23, p. 233903, déc. 2014, doi: 10.1063/1.4904854.
- [44] H. Kronmüller, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, 1er édition. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [45] T. Schrefl, H. F. Schmidts, J. Fidler, et H. Kronmüller, « Nucleation fields and grain boundaries in hard magnetic materials », *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 29, n° 6, p. 2878-2880, nov. 1993, doi: 10.1109/20.281083.

- [46] H. Sepehri-Amin, Y. Une, T. Ohkubo, K. Hono, et M. Sagawa, « Microstructure of fine-grained Nd–Fe–B sintered magnets with high coercivity », *Scripta Materialia*, vol. 65, n° 5, p. 396-399, sept. 2011, doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.05.006.
- [47] Y. Une et M. Sagawa, « Enhancement of Coercivity of Nd-Fe-B Sintered Magnets by Grain Size Reduction », *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 76, p. 12-16, janv. 2012, doi: 10.2320/jinstmet.76.12.
- [48] J. Fidler et K. G. Knoch, « Electron microscopy of Nd-Fe-B based magnets », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 80, n° 1, p. 48-56, août 1989, doi: 10.1016/0304-8853(89)90323-5.
- [49] T. G. Woodcock *et al.*, « Understanding the microstructure and coercivity of high performance NdFeB-based magnets », *Scripta Materialia*, vol. 67, n° 6, p. 536-541, sept. 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.05.038.
- [50] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima, et K. Hono, « Grain boundary and interface chemistry of an Nd–Fe–B-based sintered magnet », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 3, p. 819-830, févr. 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2011.10.043.
- [51] A. Sakuma, T. Suzuki, T. Furuuchi, T. Shima, et K. Hono, « Magnetism of Nd–Fe films as a model of grain boundary phase in Nd–Fe–B permanent magnets », *Appl. Phys. Express*, vol. 9, n° 1, p. 013002, déc. 2015, doi: 10.7567/APEX.9.013002.
- [52] T. T. Sasaki, T. Ohkubo, et K. Hono, « Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd-Fe-B sintered magnets », *Acta Materialia*, vol. 115, p. 269-277, août 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.035.
- [53] G. Hrkac *et al.*, « The role of local anisotropy profiles at grain boundaries on the coercivity of Nd₂Fe₁₄B magnets », *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 232511, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3519906.
- [54] J. Fidler et T. Schrefl, « Overview of Nd–Fe–B magnets and coercivity (invited) », *Journal of Applied Physics*, vol. 79, n° 8, p. 5029-5034, avr. 1996, doi: 10.1063/1.361565.
- [55] F. Chen, « Recent progress of grain boundary diffusion process of Nd-Fe-B magnets », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 514, p. 167227, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167227.
- [56] M. LV *et al.*, « Progress on modification of microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets by the grain boundary diffusion engineering », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 517, p. 167278, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167278.
- [57] K. Zhang *et al.*, « Effect of Nb on microstructure and magnetic decay of sintered NdFeB magnets in NaCl solution », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 969, p. 172391, déc. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172391.

- [58] K. Kirby *et al.*, « The effects of AB₂ (A = Zr,Hf,Ti) additions on the free-iron content in ingots with the initial composition of Nd₂.2Fe14B1.1 », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 513, p. 167098, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.167098.
- [59] M. B. Siva Kumar *et al.*, « Enhancing the coercivity of Nd-Cu-diffused Nd-Fe-B permanent magnets by Nb-assisted grain boundary pinning », *Materials Research Letters*, vol. 10, n° 12, p. 780-787, déc. 2022, doi: 10.1080/21663831.2022.2104139.
- [60] Z. Mural *et al.*, « The effect of nano-TiC addition on sintered Nd-Fe-B permanent magnets », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 429, p. 23-28, mai 2017, doi: 10.1016/j.jmmm.2016.12.115.
- [61] « Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques », Techniques de l'Ingénieur. Consulté le: 24 avril 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/fusion-laser-selective-de-lit-de-poudres-metalliques-bm7900/>
- [62] B. Forget, « Développement de composites à matrice aluminium à renforts borés : De la poudre au matériau préparé par fabrication additive », PhD Thesis, 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2024LYO10208/document>
- [63] R. F. Housholder, « Molding process », US4247508A, 27 janvier 1981 Consulté le: 22 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4247508A/en>
- [64] J. J. Beaman et C. R. Deckard, « Selective laser sintering with assisted powder handling », US4938816A, 3 juillet 1990 Consulté le: 2 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://patents.google.com/patent/US4938816A/en>
- [65] W. E. King *et al.*, « Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges », *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n° 4, p. 041304, déc. 2015, doi: 10.1063/1.4937809.
- [66] I. Yadroitsev, *Selective laser melting: direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders*. Saarbrücken: LAP Lambert academic Publishing, 2009.
- [67] « Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 20, p. 2109-2172, sept. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.121.
- [68] M. C. Sow *et al.*, « Influence of beam diameter on Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) process », *Additive Manufacturing*, vol. 36, p. 101532, déc. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101532.
- [69] « Melt pool and keyhole behaviour analysis for deep penetration laser welding - IOPscience ». [En ligne]. Disponible sur: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/43/44/445501>

- [70] « Single track formation in selective laser melting of metal powders », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, n° 12, p. 1624-1631, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.05.010.
- [71] U. Scipioni Bertoli, A. J. Wolfer, M. J. Matthews, J.-P. R. Delplanque, et J. M. Schoenung, « On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting », *Materials & Design*, vol. 113, p. 331-340, janv. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.037.
- [72] W. E. King *et al.*, « Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 214, n° 12, p. 2915-2925, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005.
- [73] K. G. Prashanth, Scudino ,S., Maity ,T., Das ,J., et J. and Eckert, « Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting? », *Materials Research Letters*, vol. 5, n° 6, p. 386-390, nov. 2017, doi: 10.1080/21663831.2017.1299808.
- [74] « Laser beam melting process based on complete-melting energy density for commercially pure titanium », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 45, p. 455-459, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jmapro.2019.07.031.
- [75] « Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 712, p. 175-187, janv. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.11.103.
- [76] S. Patel et M. Vlasea, « Melting modes in laser powder bed fusion », *Materialia*, vol. 9, p. 100591, mars 2020, doi: 10.1016/j.mtla.2020.100591.
- [77] R. Cunningham, S. P. Narra, C. Montgomery, J. Beuth, et A. D. Rollett, « Synchrotron-Based X-ray Microtomography Characterization of the Effect of Processing Variables on Porosity Formation in Laser Power-Bed Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V », *JOM*, vol. 69, n° 3, p. 479-484, mars 2017, doi: 10.1007/s11837-016-2234-1.
- [78] L. Guo *et al.*, « Understanding keyhole induced-porosities in laser powder bed fusion of aluminum and elimination strategy », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 184, p. 103977, janv. 2023, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2022.103977.
- [79] S. A. Khairallah, A. T. Anderson, A. Rubenchik, et W. E. King, « Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones », *Acta Materialia*, vol. 108, p. 36-45, avr. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [80] « Feature article: X marks the spot - find the ideal process parameters for your metal AM parts ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.renishaw.com/resourcecentre/en/details/--106810>

- [81] M. J. Matthews, G. Guss, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchik, P. J. Depond, et W. E. King, « Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes », *Acta Materialia*, vol. 114, p. 33-42, août 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.017.
- [82] S. Ly, A. M. Rubenchik, S. A. Khairallah, G. Guss, et M. J. Matthews, « Metal vapor micro-jet controls material redistribution in laser powder bed fusion additive manufacturing », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 4085, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04237-z.
- [83] J. P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, et B. Lauwers, « Selective laser melting of iron-based powder », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 149, n° 1, p. 616-622, juin 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051.
- [84] R. Caniou, « Etude de la solidification des composés de terres rares pour l'amélioration des procédés de fabrication des aimants permanents », Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2021. Consulté le: 23 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2021GRALI104>
- [85] D. Goll, F. Trauter, R. Loeffler, T. Gross, et G. Schneider, « Additive Manufacturing of Textured FePrCuB Permanent Magnets », *Micromachines (Basel)*, vol. 12, n° 9, p. 1056, août 2021, doi: 10.3390/mi12091056.
- [86] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, et W. Jiang, « Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process », *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 59, n° 9, p. 1025-1035, avr. 2012, doi: 10.1007/s00170-011-3566-1.
- [87] M. Opprecht, « Une méthode pour résoudre le phénomène de fissuration à chaud de l'alliage 6061 imprimé par fusion laser sur lit de poudre : de la compréhension des microstructures duplex aux avantages de la solution développée », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2021. Consulté le: 18 février 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03369069>
- [88] M.-R. Manlay, « Contribution à la compréhension de la physico-chimie de composites carburés à matrice aluminium élaborés par fusion laser sur lit de poudre », phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2023. Consulté le: 21 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-04414946>
- [89] G. Miao, W. Du, Z. Pei, et C. Ma, « A literature review on powder spreading in additive manufacturing », *Additive Manufacturing*, vol. 58, p. 103029, oct. 2022, doi: 10.1016/j.addma.2022.103029.
- [90] Y. Mayi, « Compréhension et simulation des phénomènes physiques affectant la fabrication additive en SLM », phdthesis, HESAM Université, 2021. Consulté le: 26 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-03612996>
- [91] W. Kurz et D. J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, 3rd [rev.] ed. Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1992.

- [92] G. Shao et P. Tsakirooulos, « Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42, n° 9, p. 2937-2942, sept. 1994, doi: 10.1016/0956-7151(94)90391-3.
- [93] J.-P. Garandet, « Croissance cristalline en phase liquide : éléments théoriques », in *Collection de la Société Française d'Optique*, EDP Sciences, 2003, p. 23-55. doi: 10.1051/bib-sfo:2002809.
- [94] H. W. Wilson, « XX. On the velocity of solidification and viscosity of super-cooled liquids », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 50, n° 303, p. 238-250, août 1900, doi: 10.1080/14786440009463908.
- [95] J. Frenkel, « On the Transformation of Light into Heat in Solids. II », *Phys. Rev.*, vol. 37, n° 10, p. 1276-1294, mai 1931, doi: 10.1103/PhysRev.37.1276.
- [96] S. D. Peteves et R. Abbaschian, « Growth kinetics of solid-liquid Ga interfaces: Part II. Theoretical », *Metall Trans A*, vol. 22, n° 6, p. 1271-1286, juin 1991, doi: 10.1007/BF02660659.
- [97] K. A. J. Seward J. D. Hunt, D. R. Uhlmann, T. P., « PART II - Papers - On the Origin of the Equiaxed Zone in Castings », OneMine. Consulté le: 12 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://onemine.org/documents/part-ii-papers-on-the-origin-of-the-equiaxed-zone-in-castings>
- [98] H. J. Jung *et al.*, « CET by Fragmentation during the Solidification under Natural and Forced Convection of Non-Refined Al-Based Alloys », *Materials Science Forum*, vol. 649, p. 343-348, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.343.
- [99] J. D. Hunt, « Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic », *Materials Science and Engineering*, vol. 65, n° 1, p. 75-83, juill. 1984, doi: 10.1016/0025-5416(84)90201-5.
- [100] J. Strickland, B. Nenchev, et H. Dong, « On Directional Dendritic Growth and Primary Spacing—A Review », *Crystals*, juill. 2020, doi: 10.3390/cryst10070627.
- [101] U. of Sheffield et M. Society, *Solidification and Casting of Metals: Proceedings of an International Conference on Solidification*. Metals Society, 1979.
- [102] W. Kurz et D. J. Fisher, « Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing », *Acta Metallurgica*, vol. 29, n° 1, p. 11-20, janv. 1981, doi: 10.1016/0001-6160(81)90082-1.
- [103] R. Trivedi, « Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment », *Metall Trans A*, vol. 15, n° 6, p. 977-982, juin 1984, doi: 10.1007/BF02644689.
- [104] K. Somboonsuk, J. T. Mason, et R. Trivedi, « Interdendritic Spacing: Part I. Experimental Studies », *Metall Trans A*, vol. 15, n° 6, p. 967-975, juin 1984, doi: 10.1007/BF02644688.

- [105] M. A. Martorano, C. Beckermann, et C.-A. Gandin, « A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification », *Metall Mater Trans A*, vol. 34, n° 8, p. 1657-1674, août 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0311-x.
- [106] B. Soundararajan, D. Sofia, D. Barletta, et M. Poletto, « Review on modeling techniques for powder bed fusion processes based on physical principles », *Additive Manufacturing*, vol. 47, p. 102336, nov. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102336.
- [107] P. Promoppatum, S.-C. Yao, P. C. Pistorius, et A. D. Rollett, « A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion », *Engineering*, vol. 3, n° 5, p. 685-694, oct. 2017, doi: 10.1016/J.ENG.2017.05.023.
- [108] L.-E. Loh *et al.*, « Numerical investigation and an effective modelling on the Selective Laser Melting (SLM) process with aluminium alloy 6061 », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 80, p. 288–300, janv. 2015, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.014.
- [109] J.-M. Drezet, S. Pellerin, C. Bezençon, et S. Mokadem, « Modelling the Marangoni convection in laser heat treatment », *J. Phys. IV France*, vol. 120, p. 299-306, déc. 2004, doi: 10.1051/jp4:2004120034.
- [110] Y.-H. Siao et C.-D. Wen, « Examination of molten pool with Marangoni flow and evaporation effect by simulation and experiment in selective laser melting », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 125, p. 105325, juin 2021, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105325.
- [111] J.-R. Zhuang, Y.-T. Lee, W.-H. Hsieh, et A.-S. Yang, « Determination of melt pool dimensions using DOE-FEM and RSM with process window during SLM of Ti6Al4V powder », *Optics & Laser Technology*, vol. 103, p. 59-76, juill. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.01.013.
- [112] Z. Zhang *et al.*, « 3-Dimensional heat transfer modeling for laser powder-bed fusion additive manufacturing with volumetric heat sources based on varied thermal conductivity and absorptivity », *Optics & Laser Technology*, vol. 109, p. 297-312, janv. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.08.012.
- [113] A. K. Mishra, A. Aggarwal, A. Kumar, et N. Sinha, « Identification of a suitable volumetric heat source for modelling of selective laser melting of Ti6Al4V powder using numerical and experimental validation approach », *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 99, n° 9, p. 2257-2270, déc. 2018, doi: 10.1007/s00170-018-2631-4.
- [114] V. P. Narayana Samy, M. Schäfle, F. Brasche, U. Krupp, et C. Haase, « Understanding the mechanism of columnar-to-equiaxed transition and grain refinement in additively manufactured steel during laser powder bed fusion », *Additive Manufacturing*, vol. 73, p. 103702, juill. 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103702.

- [115] P. Köhnen, M. Létang, M. Voshage, J. H. Schleifenbaum, et C. Haase, « Understanding the process-microstructure correlations for tailoring the mechanical properties of L-PBF produced austenitic advanced high strength steel », *Additive Manufacturing*, vol. 30, p. 100914, déc. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100914.
- [116] A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans, et D. J. Bristow, « Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by Al–Ti–B », *Acta Materialia*, vol. 48, n° 11, p. 2823-2835, juin 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00094-X.
- [117] D. Turnbull, « Theory of catalysis of nucleation by surface patches », *Acta Metallurgica*, vol. 1, n° 1, p. 8-14, janv. 1953, doi: 10.1016/0001-6160(53)90004-2.
- [118] P. Jiang, S. Gao, S. Geng, C. Han, et G. Mi, « Multi-physics multi-scale simulation of the solidification process in the molten pool during laser welding of aluminum alloys », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 161, p. 120316, nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120316.
- [119] J. Kundin, A. Ramazani, U. Prah, et C. Haase, « Microstructure Evolution of Binary and Multicomponent Manganese Steels During Selective Laser Melting: Phase-Field Modeling and Experimental Validation », *Metall Mater Trans A*, vol. 50, n° 4, p. 2022-2040, avr. 2019, doi: 10.1007/s11661-019-05143-x.
- [120] Y. Chen, C. Xiong, et Y. Li, « Additive Manufacturing of Rare Earth Permanent Magnetic Materials: Research Status and Prospects », *Metals*, vol. 14, n° 4, Art. n° 4, avr. 2024, doi: 10.3390/met14040446.
- [121] I. Pelevin, M. Lyange, L. Fedorenko, S. Chernyshikhin, et I. Tereshina, « The Laser Powder Bed Fusion of Nd₂Fe₁₄B Permanent Magnets: The State of the Art », *Condensed Matter*, vol. 10, n° 2, Art. n° 2, juin 2025, doi: 10.3390/condmat10020022.
- [122] T. Crozier-Bioud, V. Momeni, J. Gonzalez-Gutierrez, C. Kukla, S. Luca, et S. Rolere, « Current challenges in NdFeB permanent magnets manufacturing by Powder Injection Molding (PIM): A review », *Materials Today Physics*, vol. 34, p. 101082, mai 2023, doi: 10.1016/j.mtphys.2023.101082.
- [123] L. Li *et al.*, « Big Area Additive Manufacturing of High Performance Bonded NdFeB Magnets », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 36212, oct. 2016, doi: 10.1038/srep36212.
- [124] L. Li *et al.*, « Fabrication of highly dense isotropic Nd-Fe-B nylon bonded magnets via extrusion-based additive manufacturing », *Additive Manufacturing*, vol. 21, p. 495-500, mai 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.001.
- [125] M. P. Paranthaman *et al.*, « Additive Manufacturing of Isotropic NdFeB PPS Bonded Permanent Magnets », *Materials*, vol. 13, n° 15, Art. n° 15, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13153319.

- [126] K. Gandha, M. P. Paranthaman, H. Wang, X. Liu, et I. C. Nlebedim, « Thermal stability of anisotropic bonded magnets prepared by additive manufacturing », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 106, n° 1, p. 166-171, 2023, doi: 10.1111/jace.18609.
- [127] K. Gandha, I. C. Nlebedim, V. Kunc, E. Lara-Curzio, R. Fredette, et M. P. Paranthaman, « Additive manufacturing of highly dense anisotropic Nd–Fe–B bonded magnets », *Scripta Materialia*, vol. 183, p. 91-95, juill. 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.012.
- [128] T. Kolb *et al.*, « Laser Beam Melting of NdFeB for the production of rare-earth magnets », in *2016 6th International Electric Drives Production Conference (EDPC)*, nov. 2016, p. 34-40. doi: 10.1109/EDPC.2016.7851311.
- [129] N. Urban, F. Huber, et J. Franke, « Influences of process parameters on rare earth magnets produced by laser beam melting », in *2017 7th International Electric Drives Production Conference (EDPC)*, déc. 2017, p. 1-5. doi: 10.1109/EDPC.2017.8328149.
- [130] N. Emminghaus, C. Hoff, J. Hermsdorf, et S. Kaierle, « Laser Powder Bed Fusion of NdFeB and influence of heat treatment on microstructure and crack development », *Procedia CIRP*, vol. 94, p. 211-216, 2020, doi: 10.1016/j.procir.2020.09.040.
- [131] F. Bittner, J. Thielsch, et W.-G. Drossel, « Laser powder bed fusion of Nd–Fe–B permanent magnets », *Prog Addit Manuf*, vol. 5, n° 1, p. 3-9, mars 2020, doi: 10.1007/s40964-020-00117-7.
- [132] F. Bittner, J. Thielsch, et W.-G. Drossel, « Microstructure and magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnets produced by laser powder bed fusion », *Scripta Materialia*, vol. 201, p. 113921, août 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.113921.
- [133] M. Skalon *et al.*, « Influence of Melt-Pool Stability in 3D Printing of NdFeB Magnets on Density and Magnetic Properties », *Materials*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13010139.
- [134] B. Yao *et al.*, « Toward understanding the microstructure characteristics, phase selection and magnetic properties of laser additive manufactured Nd-Fe-B permanent magnets », *Int. J. Extrem. Manuf.*, vol. 6, n° 1, p. 015002, oct. 2023, doi: 10.1088/2631-7990/ad0472.
- [135] K. Genç, S. Toyting, E. Galindo-Nava, I. Todd, et K. Mumtaz, « Laser powder bed fusion of NdFeB and influence of powder bed heating on density and magnetic properties », *Int J Adv Manuf Technol*, avr. 2024, doi: 10.1007/s00170-024-13605-9.
- [136] J. Wu *et al.*, « Amorphous-crystalline nanostructured Nd-Fe-B permanent magnets using laser powder bed fusion: Metallurgy and magnetic properties », *Acta Materialia*, vol. 259, p. 119239, oct. 2023, doi: 10.1016/j.actamat.2023.119239.
- [137] « Microstructural investigation of nanocrystalline Nd-Fe-B magnets fabricated by laser powder bed fusion », *Materials Characterization*, vol. 216, p. 114228, oct. 2024, doi: 10.1016/j.matchar.2024.114228.

- [138] F. Bittner, J. Thielsch, et W.-G. Drossel, « Unexpected Coercivity Enhancement >1T for Nd-Fe-B Permanent Magnets With 20 wt% Nd Produced by Laser Powder Bed Fusion », *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 58, n° 9, p. 1-5, sept. 2022, doi: 10.1109/TMAG.2022.3167246.
- [139] C. Huber *et al.*, « Coercivity enhancement of selective laser sintered NdFeB magnets by grain boundary infiltration », *Acta Materialia*, vol. 172, p. 66-71, juin 2019, doi: 10.1016/j.actamat.2019.04.037.
- [140] A. S. Volegov *et al.*, « Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets », *Acta Materialia*, vol. 188, p. 733-739, avr. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.02.058.
- [141] N. Urban, A. Meyer, V. Keller, et J. Franke, « Contribution of Additive Manufacturing of Rare Earth Material to the Increase in Performance and Resource Efficiency of Permanent Magnets », *Applied Mechanics and Materials*, vol. 882, p. 135-141, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.882.135.
- [142] J. M. D. Coey, « Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets », *Engineering*, vol. 6, n° 2, p. 119-131, févr. 2020, doi: 10.1016/j.eng.2018.11.034.
- [143] R. Caniou, C. Rado, G.-C. Gaillard, O. Tosoni, C. Flament, et J.-P. Garandet, « Influence of process parameters on the microstructure of laser printed NdFeB alloys », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 570, p. 170503, mars 2023, doi: 10.1016/j.jmmm.2023.170503.
- [144] O. Tosoni *et al.*, « High-coercivity copper-rich Nd-Fe-B magnets by powder bed fusion using laser beam method », *Additive Manufacturing*, vol. 64, p. 103426, févr. 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103426.
- [145] D. Goll, F. Trauter, T. Bernthaler, J. Schanz, H. Riegel, et G. Schneider, « Additive Manufacturing of Bulk Nanocrystalline FeNdB Based Permanent Magnets », *Micromachines*, vol. 12, n° 5, Art. n° 5, mai 2021, doi: 10.3390/mi12050538.
- [146] C. Artini, M. Pani, J. R. Plaisier, et G. A. Costa, « Structural study of Nd oxidation by means of in-situ synchrotron X-ray diffraction ($400 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$) », *Solid State Ionics*, vol. 257, p. 38-41, avr. 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2014.01.034.
- [147] N. Tsuji *et al.*, « Temperature dependence of the crystal structures and phase fractions of secondary phases in a Nd-Fe-B sintered magnet », *Acta Materialia*, vol. 154, p. 25-32, août 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.05.020.
- [148] V. A. Lysenko, « Thermodynamic calculations of the phase diagram for the neodymium-oxygen system », vol. 78, n° 2, p. 223-228, févr. 2004.
- [149] C. N. Christodoulou, J. Schlup, et G. C. Hadjipanayis, « Oxidation of Fe-R-B powders during preparation of permanent magnets », *Journal of Applied Physics*, vol. 61, n° 8, p. 3760-3762, avr. 1987, doi: 10.1063/1.338634.

- [150] P. Aldebert et I. Laue-Langevin, « ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DES STRUCTURES DE HAUTE TEMPERATURE DE La₂O₃ ET Nd₂O₃ », *NEUTRON DIFFRACTION*, vol. 14, n° 3.
- [151] W. Mo, L. Zhang, Q. Liu, A. Shan, J. Wu, et M. Komuro, « Dependence of the crystal structure of the Nd-rich phase on oxygen content in an Nd–Fe–B sintered magnet », *Scripta Materialia*, vol. 59, n° 2, Art. n° 2, juill. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.03.004.
- [152] T.-H. Kim, S.-R. Lee, S. Namkung, et T.-S. Jang, « A study on the Nd-rich phase evolution in the Nd–Fe–B sintered magnet and its mechanism during post-sintering annealing », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 537, p. 261-268, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.05.075.
- [153] T. G. Woodcock et O. Gutfleisch, « Multi-phase EBSD mapping and local texture analysis in NdFeB sintered magnets », *Acta Materialia*, vol. 59, n° 3, Art. n° 3, févr. 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2010.10.033.
- [154] T. Fukagawa et S. Hirose, « Coercivity generation of surface Nd₂Fe₁₄B grains and mechanism of fcc-phase formation at the Nd/Nd₂Fe₁₄B interface in Nd-sputtered Nd–Fe–B sintered magnets », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 1, p. 013911, juill. 2008, doi: 10.1063/1.2952556.
- [155] A. Mazilkin *et al.*, « Grain boundary oxide layers in NdFeB-based permanent magnets », *Materials & Design*, vol. 199, p. 109417, févr. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109417.
- [156] N. Watanabe, H. Umemoto, M. Itakura, M. Nishida, et K. Machida, « Grain Boundary Structure of High Coercivity Nd-Fe-B Sintered Magnets with Tb-Metal Vapor Sorption », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1, févr. 2009, doi: 10.1088/1757-8981/1/1/012033.
- [157] G. A. Zickler, J. Fidler, J. Bernardi, T. Schrefl, et A. Asali, « A Combined TEM/STEM and Micromagnetic Study of the Anisotropic Nature of Grain Boundaries and Coercivity in Nd-Fe-B Magnets », *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, p. e6412042, janv. 2017, doi: 10.1155/2017/6412042.
- [158] X. D. Xu *et al.*, « Microstructure of a Dy-free Nd-Fe-B sintered magnet with 2 T coercivity », *Acta Materialia*, vol. 156, p. 146-157, sept. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.06.037.
- [159] W. Tang, S. Zhou, et R. Wang, « On the neodymium-rich phases in Nd₂Fe₁₄B magnets », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 141, n° 2, p. 217-223, août 1988, doi: 10.1016/0022-5088(88)90407-9.
- [160] D. Billington, « Relationship between the microstructure, local magnetism and coercivity in Ga-containing Nd-Fe-B sintered magnets », *Acta Materialia*.

- [161] Y. Chen, A. Saengdeejing, M. Matsuura, et S. Sugimoto, « Formation of the Face-Centered Cubic (FCC)-NdOxPhase at Nd/Nd-Fe-B Interface: A First-Principles Modeling », *JOM*, vol. 66, n° 7, p. 1133-1137, juill. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1004-1.
- [162] J. Lian, R. Z. Valiev, et B. Baudelet, « On the enhanced grain growth in ultrafine grained metals », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n° 11, p. 4165-4170, nov. 1995, doi: 10.1016/0956-7151(95)00087-C.
- [163] J. Fliegans, « Coercivity of NdFeB-based sintered permanent magnets : experimental and numerical approaches », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2019. Consulté le: 12 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-02635105>
- [164] « Microanalyse X par sonde électronique », Techniques de l'Ingénieur. Consulté le: 13 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microanalyse-x-par-sonde-electronique-p885/>
- [165] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-76501-3.
- [166] M. Laurent et P.-L. Vuillermoz, « Conductivité thermique des solides », *Techniques de l'Ingénieur*, mars 1993, Consulté le: 6 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/equations-d-etats-et-constantes-thermiques-42340210/conductivite-thermique-des-solides-k420/>
- [167] Y. Zhao *et al.*, « Simulation and Experimental Study of Laser Processing NdFeB Microarray Structure », *Micromachines*, vol. 14, n° 4, Art. n° 4, avr. 2023, doi: 10.3390/mi14040808.
- [168] I. V. Slinkin, O. A. Chikova, et V. V. V'yukhin, « Viscosities of the Nd and Fe–30% Nd–1% B–1% Co–1% Dy Melts », *Russ. Metall.*, vol. 2021, n° 2, p. 109-113, févr. 2021, doi: 10.1134/S0036029521020257.
- [169] L.-D. Lucas, « Densité des principaux métaux et métalloïdes », *Techniques de l'Ingénieur*, juill. 1984, Consulté le: 6 octobre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/donnees-physico-chimiques-sur-les-metaux-et-alliages-42530210/densite-des-principaux-metaux-et-metalloides-m65/>
- [170] J. M. D. Coey et J. M. D. Coey, Éd., *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. in Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford, New York: Oxford University Press, 1996.
- [171] « Standard Test Methods for Determining Average Grain Size ». Consulté le: 13 juin 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://store.astm.org/e0112-24.html>

- [172] C. Boudias et D. Monceau, *CaRIne Crystallography*. Compiègne, France: Divergent SA, 1989.
- [173] M. Klinger et A. Jäger, « Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers », *J Appl Cryst*, vol. 48, n° 6, p. 2012-2018, déc. 2015, doi: 10.1107/S1600576715017252.
- [174] A. Wolz, O. Tosoni, C. Flament, et J.-P. Garandet, « High-coercivity HRE-free NdFeB magnets by laser powder bed fusion », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 630, p. 173363, oct. 2025, doi: 10.1016/j.jmmm.2025.173363.
- [175] R. Li *et al.*, « Selective Laser Melting of Gas Atomized Al-3.02Mg-0.2Sc-0.1Zr Alloy Powder: Microstructure and Mechanical Properties », *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, n° 3, p. 1800650, 2019, doi: 10.1002/adem.201800650.
- [176] W. Kurz, Bezençon ,C., et M. and Gäumann, « Columnar to equiaxed transition in solidification processing », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 2, n° 1, p. 185-191, janv. 2001, doi: 10.1016/S1468-6996(01)00047-X.
- [177] A. Roy *et al.*, « Columnar-to-equiaxed transition in laser fusion additive manufacturing », *Scripta Materialia*, vol. 259, p. 116565, avr. 2025, doi: 10.1016/j.scriptamat.2025.116565.
- [178] A. S. Kim, « Effect of oxygen on magnetic properties of Nd-Fe-B magnets », *Journal of Applied Physics*, vol. 64, n° 10, p. 5571-5573, nov. 1988, doi: 10.1063/1.342284.
- [179] D. Billington *et al.*, « Relationship between the microstructure, local magnetism and coercivity in Ga-containing Nd-Fe-B sintered magnets », *Acta Materialia*, vol. 205, p. 116517, févr. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.116517.
- [180] J. Jin *et al.*, « Intergranular phase transformation in post-sinter annealed Nd-Dy-Fe-Cu-Ga-B magnet: From Ia₃⁻-cubic to I4/mcm-tetragonal structure », *Acta Materialia*, vol. 283, p. 120493, janv. 2025, doi: 10.1016/j.actamat.2024.120493.
- [181] X. D. Xu *et al.*, « Origin of the coercivity difference in Nd-Fe-B sintered magnets processed from hydrogenation-disproportionation-desorption- recombination powder and jet-milled powder », *Acta Materialia*, vol. 151, p. 293-300, juin 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.03.062.
- [182] T. Umeda, T. Okane, et W. Kurz, « Phase selection during solidification of peritectic alloys », *Acta Materialia*, vol. 44, n° 10, p. 4209-4216, oct. 1996, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00038-9.
- [183] D. Goll, F. Trauter, T. Bernthaler, J. Schanz, H. Riegel, et G. Schneider, « Additive Manufacturing of Bulk Nanocrystalline FeNdB Based Permanent Magnets », *Micromachines*, vol. 12, n° 5, Art. n° 5, mai 2021, doi: 10.3390/mi12050538.

- [184] M. Opprecht, J.-P. Garandet, G. Roux, et C. Flament, « An understanding of duplex microstructures encountered during high strength aluminium alloy laser beam melting processing », *Acta Materialia*, vol. 215, p. 117024, août 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.117024.
- [185] M. Opprecht, J.-P. Garandet, G. Roux, C. Flament, et M. Soulier, « A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting », *Acta Materialia*, vol. 197, p. 40-53, sept. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.07.015.
- [186] Y. A. Mayi *et al.*, « Laser-induced plume investigated by finite element modelling and scaling of particle entrainment in laser powder bed fusion », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 53, n° 7, p. 075306, déc. 2019, doi: 10.1088/1361-6463/ab5900.
- [187] I. A. Roberts, C. J. Wang, R. Esterlein, M. Stanford, et D. J. Mynors, « A three-dimensional finite element analysis of the temperature field during laser melting of metal powders in additive layer manufacturing », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 49, n° 12, p. 916-923, oct. 2009, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2009.07.004.
- [188] J. Trapp, A. M. Rubenchik, G. Guss, et M. J. Matthews, « In situ absorptivity measurements of metallic powders during laser powder-bed fusion additive manufacturing », *Applied Materials Today*, vol. 9, p. 341-349, déc. 2017, doi: 10.1016/j.apmt.2017.08.006.
- [189] T. Vilaro, C. Colin, J. D. Bartout, L. Nazé, et M. Sennour, « Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 534, p. 446-451, févr. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2011.11.092.
- [190] X. He, P. W. Fuerschbach, et T. DebRoy, « Heat transfer and fluid flow during laser spot welding of 304 stainless steel », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, n° 12, p. 1388, mai 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/12/306.
- [191] U. Scipioni Bertoli, G. Guss, S. Wu, M. J. Matthews, et J. M. Schoenung, « In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing », *Materials & Design*, vol. 135, p. 385-396, déc. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.044.
- [192] A. Sundararajan et B. Thomas, « Heat Transfer during Melt Spinning of Al-7%Si Alloy on a Cu-Be Wheel ».
- [193] T. De Terris, O. Castelnau, Z. Hadjem-Hamouche, H. Haddadi, V. Michel, et P. Peyre, « Analysis of As-Built Microstructures and Recrystallization Phenomena on Inconel 625 Alloy Obtained via Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) », *Metals*, vol. 11, n° 4, Art. n° 4, avr. 2021, doi: 10.3390/met11040619.
- [194] *Solidification and casting of metals: proceedings of an international conference on solidification*. in Book (Metals Society). London: Metals Society, 1979.

- [195] Y. Li et D. Gu, « Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder », *Materials & Design*, vol. 63, p. 856-867, nov. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.07.006.
- [196] Y. Li, A. Olmedilla, M. Založnik, J. Zollinger, L. Dembinski, et A. Mathieu, « Solidification microstructure during selective laser melting of Ni based superalloy: experiment and mesoscopic modelling », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 529, n° 1, p. 012004, mai 2019, doi: 10.1088/1757-899X/529/1/012004.
- [197] E. F. Rauch et M. Véron, « Automated crystal orientation and phase mapping in TEM », *Materials Characterization*, vol. 98, p. 1-9, déc. 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.08.010.
- [198] *Binary alloy phase diagrams*. Metals Park, Ohio : American Society for Metals, 1986. Consulté le: 4 juillet 2025. [En ligne]. Disponible sur: <http://archive.org/details/binaryalloyphase0002unse>
- [199] « (PDF) Crystallographic study of grain refinement of Al by Nb addition », *ResearchGate*, doi: 10.1107/S1600576714004476.
- [200] A. Meyer, L. Hennig, F. Kargl, et T. Unruh, « Iron self diffusion in liquid pure iron and iron-carbon alloys », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 31, n° 39, p. 395401, juill. 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab2855.
- [201] P. Song, Z. Liu, Y. Li, D. Han, et L. Zhang, « Grain orientation control of Nd-Fe-B magnet during solidification by selective laser melting », *Progress in Natural Science: Materials International*, août 2025, doi: 10.1016/j.pnsc.2025.05.009.
- [202] D. Rosenthal, « The Theory of Moving Sources of Heat and Its Application to Metal Treatments », *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, vol. 68, n° 8, p. 849-865, déc. 2022, doi: 10.1115/1.4018624.
- [203] J. Goldak, A. Chakravarti, et M. Bibby, « A new finite element model for welding heat sources », *Metall Trans B*, vol. 15, n° 2, p. 299-305, juin 1984, doi: 10.1007/BF02667333.
- [204] « Analyse EBSD », *Techniques de l'Ingénieur*. Consulté le: 24 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/analyse-ebsd-m4138/>
- [205] « Electron backscatter diffraction (EBSD) – Scanning electron microscopy of nitrides ». Consulté le: 24 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://gansem.phys.strath.ac.uk/techniques/electron-backscatter-diffraction-ebsd/>
- [206] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato, et K. Hono, « The role of Cu addition in the coercivity enhancement of sintered Nd-Fe-B permanent magnets », *Journal of Materials Research*, vol. 24, n° 2, p. 413-420, févr. 2009, doi: 10.1557/JMR.2009.0041.

- [207] Q. Huang *et al.*, « Enormous improvement of the coercivity of Ga and Cu co-doping Nd-Fe-B sintered magnet by post-sinter annealing », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 894, p. 162418, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162418.
- [208] I. Dirba, P. Pattur, I. Soldatov, E. Adabifiroozjaei, L. Molina-Luna, et O. Gutfleisch, « Grain boundary infiltration in HDDR processed Nd₂Fe₁₄B magnets », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 930, p. 167411, janv. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167411.
- [209] H. Zeng *et al.*, « Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr-Al-Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 471, p. 97-104, févr. 2019, doi: 10.1016/j.jmmm.2018.09.080.
- [210] S. Pandian, V. Chandrasekaran, G. Markandeyulu, K. J. L. Iyer, et K. V. S. Rama Rao, « Effect of Al, Cu, Ga, and Nb additions on the magnetic properties and microstructural features of sintered NdFeB », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n° 10, p. 6082-6086, nov. 2002, doi: 10.1063/1.1513879.
- [211] B. Hugonnet, « Frittage et évolution de la microstructure au cours des traitements thermiques d'aimants NdFeB : influence sur les propriétés magnétiques. », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2016. Consulté le: 6 mai 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01689768>
- [212] C. Müller, B. Reinsch, et G. Petzow, « Phase Relations in the System Nd-Fe-Cu », *International Journal of Materials Research*, vol. 83, n° 12, p. 845-852, déc. 1992, doi: 10.1515/ijmr-1992-831206.

Annexes

Annexe 1 – Plateaux de fabrication 3D

Pas moins de 16 plateaux d'échantillons FLLP ont été fabriqués au cours de ce projet de thèse. Ces plateaux ont permis la réalisation d'études paramétriques, mais aussi l'étude des stratégies laser ou encore l'étude de l'influence de la composition chimique de la poudre. La grande majorité des échantillons ne sont pas présentés dans le manuscrit principal. Toutefois, un récapitulatif général est proposé dans cette annexe au sein du Tableau S1.1 afin d'illustrer l'éventail des recherches entreprises.

Les compositions de poudre SC50 et SC59 sont presque identiques ($\text{TR}_{32}\text{Co}_1\text{B}_1\text{Al}_{0,15}\text{Cu}_{0,1}\text{Ga}_{0,2}\text{Fe}_{\text{Bal.}}$). Ce sont des compositions dites « standard » avec un faible taux d'éléments d'addition comme dans les aimants industriels sans TR lourdes. La composition SC58 contient quant à elle 1 %at. Cu supplémentaire. Ces compositions sont présentées plus en détail dans le chapitre 2.1.1.5. Les compositions de type BM, intégrant des éléments de type II (Ti, Zr, Hf) ont été produites dans le cadre du projet Européen Multimag. Elles ne sont pas discutées dans ce manuscrit.

Les stratégies laser utilisées sont présentées dans la Figure S1.1. Dans le cas le plus usuel (que nous avons dénommé « standard »), la direction des vecteurs lasers tourne de 90° entre chaque couche. Des stratégies alternatives avec un angle de rotation plus faible ont aussi été étudiées. Le cas limite correspond à des vecteurs laser parallèles entre les couches (rotation de 0°). L'absence de rotation du laser entre les couches a été identifié comme une piste pour générer de la texture dans les échantillons [85] mais il est complexe de construire correctement les pièces avec cette stratégie. La fabrication dite « double » (pour double passage) consiste en un premier passage des cordons avec un espace vecteur deux fois plus grand que la référence. Un second passage est ensuite effectué entre les premiers cordons. Avec cette stratégie, la puissance à évacuer est diminuée puisque le temps est plus élevé entre deux passages adjacents du laser. A l'opposé, la stratégie en damier réduit le temps entre deux passages du laser adjacents. L'accumulation de chaleur est plus importante. Enfin, une technique consistant à passer deux fois sur une même couche a été étudiée. Cette technique est nommée « fabrication superposée ».

Les premiers plateaux (n°1 à 7) ont été principalement consacrés aux études paramétriques ainsi qu'aux investigations sur l'effet des éléments d'addition à bas point de fusion. Dans ces plateaux le cuivre et l'aluminium étaient présents dans la matière introduite en machine sous la forme de poudres composites obtenues par mélange entre les poudres magnétiques et des poudres de Cu et d'Al microniques. Des stratégies laser multiples ont aussi été testées (rotation du laser entre les couches de 5°/10°/20°/90°, et rotation nulle). La variation de la taille du faisceau par faible défocalisation a aussi été étudiée. Enfin, les stratégies double, en

damier et superposée ont aussi été testées. Ces plateaux nous ont permis d'affirmer que les stratégies lasers « double » et « damier » n'avaient que peu d'impact sur le résultat final, en dehors d'un décalage limité des conditions optimales de fabrication, probablement dues aux légères modifications du refroidissement. Pour la technique de fabrication superposée, le second passage laser, qui s'effectue sur un matériau solidifié doit être réalisé à puissance diminuée. Ces échantillons présentent une densité élevée mais des propriétés magnétiques plus faibles. Les différences n'ont pas été significatives pour considérer une étude plus poussée des stratégies de fabrication.

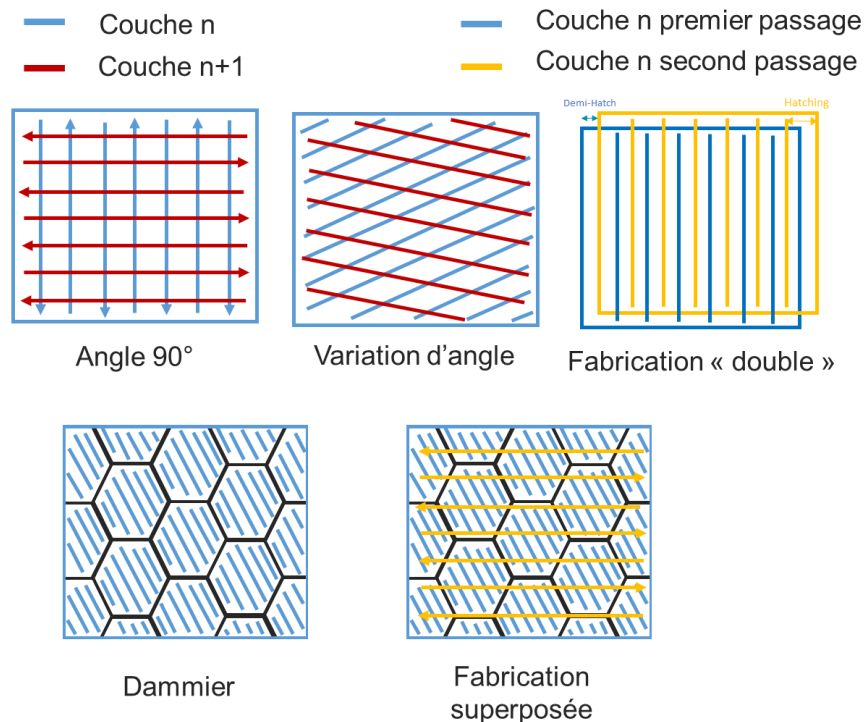


Figure S1.1 : Stratégies lasers employées pour la fabrication d'échantillons FLLP

Les plateaux n°8 et 10 ont été consacrés à la recherche d'anisotropie, en effectuant des tirs lasers toujours parallèles, sans rotation entre les couches. Toutefois, nous n'avons pas réussi à reproduire de résultats similaires à ceux de Goll et al.[85].

De plus, pour le plateau n°10, la préparation de la poudre diffère des lots précédents. L'étape de trempe sur roue a été remplacée par une coulée en lingotière. Ce plateau a donc servi de témoin pour montrer qu'un dispositif plus standard de fonderie peut être utilisée pour la fabrication de l'alliage. Toutefois, ce cas se limite à la poudre grossière à destination du procédé FLLP. L'utilisation de la trempe sur roue reste obligatoire pour fabriquer la poudre à destination des aimants frittés.

Le plateau n°9 a été consacré à l'étude du Cu, ajouté de façon homogène dans l'alliage dès l'étape de trempe sur roue. Ce plateau contraste avec le n°7 pour lequel le Cu a été ajouté par mélange de poudre. Ce plateau fait l'objet d'une étude approfondie dans l'Annexe 11.

Les plateaux n°11 et 12 ont été consacrés à l'étude du grossissement des grains pendant les traitements thermiques. Ces plateaux ont permis de confirmer que pour des recuits à plus de 700 °C la taille des grains augmente même sur des temps courts, tandis qu'à partir de 900 °C, un phénomène de grossissement anormal a lieu. La microstructure obtenue est alors hétérogène, et la coercitivité chute fortement.

Les plateaux n°13, 14, 15 et 16 ont été consacrés au Projet Européen Multimagnétique sur l'étude des éléments d'addition de type II (Ti, Zr, Hf) et de leur comportement dans les échantillons imprimés. Les poudres ont été fabriquées selon le même procédé que l'alliage BM 1 présenté dans le chapitre 2.1.1.5. Pour ces plateaux, seule une étude paramétrique a été réalisée. Elle n'est pas présentée dans ce manuscrit.

Tableau S1.1 : Caractéristiques des plateaux de fabrication FLLP réalisées au cours du projet de thèse.

Plateau	Composition	Objectifs du plateau	Commentaires
N°1	SC50	Etude paramétrique + recherche de stratégie laser	Stratégie laser avec variation d'angle
N°2	SC50 + 1 %at. Cu	Etude paramétrique + recherche de stratégie laser + impact du Cu	Stratégie laser avec variation d'angle
N°3	SC50 + 0,5 %at. Cu	/	Plateau avorté en cours de fabrication
N°4	SC50 + 1 %at. Al	/	Plateau avorté en cours de fabrication
N°5	SC50 + 0,5 %at. Cu	Etude paramétrique + recherche de stratégie laser + impact du Cu	Répétition du plateau 3
N°6	SC50	Etude paramétrique poussée + étude de la défocalisation	La poudre utilisée a été récupérée de la fabrication 1
N°7	SC50	Etude paramétrique + double passage laser + impact de Al	La poudre utilisée a été récupérée de la fabrication 4
N°8	SC59	Recherche d'anisotropie, tirs parallèles	Plateau avorté
N°9	SC58	Etude du Cu	/
N°10	BM1	Recherche d'anisotropie, tirs parallèles	Répétition du plateau 8 - Projet Européen Multimag
N°11	SC59	Etude du grossissement de grains, recherche d'anisotropie	/
N°12	SC59	Etude du grossissement de grains, recherche d'anisotropie	/
N°13	BM2	Etude de l'addition de Zr	Projet européen Multimag
N°14	BM3	Etude de l'addition de Ti	Projet européen Multimag
N°15	BM4	Etude de l'addition de Ti + Zr	Projet européen Multimag
N°16	BM5	Etude de l'addition de Hf	Projet européen Multimag

Annexe 2 - Discussion sur l'EBV

L'EBV, dont la formule est décrite dans le chapitre 1.2.2.3, est une formule régulièrement discutée dans la littérature. Elle permet d'obtenir une valeur référence pour comparer des échantillons fabriqués par FLLP en combinant quatre grandeurs (la puissance laser P , la vitesse laser V_{scan} , l'espace vecteur h et l'épaisseur de couche e). Toutefois, il est connu que la seule valeur de l'EBV ne permet pas d'englober l'ensemble de la physique avec assez de précision, et que deux jeux de paramètres différents correspondant à une même valeur d'EBV peuvent donner des résultats différents.

Par exemple, les paramètres de construction h et e ont un impact majeur sur la densification et la bonne construction des échantillons. Un espace vecteur h trop grand ne permettra pas un recouvrement des bains de fusion successifs entre eux, et impacte directement la densification. Il doit donc être adapté en fonction des paramètres gouvernant la taille des piscines de fusion, donc en fonction de la puissance P , de la vitesse V_{scan} et surtout de la taille du faisceau laser qui gouverne au premier ordre la largeur des piscines de fusion. L'espace vecteur h est donc difficilement compensable par les autres paramètres. De même, l'épaisseur de couche e impacte directement la tenue des couches successives entre elles. La profondeur des piscines de fusion doit être suffisante afin de fondre partiellement la couche précédente pour assurer une bonne cohésion. En pratique, pour des épaisseurs de couche fines comme dans notre étude (30 μm), la profondeur des piscines de fusion dépasse très largement cette valeur.

Dans le cas de l'équipement ProX200 du laboratoire, nous avons choisi de travailler à épaisseur de couche e et espace vecteur h fixes (respectivement 30 μm et 70 μm). Le diamètre du faisceau laser étant aussi de 70 μm , le recouvrement des piscines de fusion est assuré.

Nous avons choisi de nous intéresser uniquement à l'impact de la puissance linéique (le rapport P/V_{scan}) dans la gamme d'utilisation de notre équipement. L'EBV a été fixée à 47,6 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, valeur optimale déterminée dans l'étude paramétrique du chapitre 3.1. La puissance P varie entre 66 et 191 W, et la vitesse associée V_{scan} entre 660 et 1910 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau S2.1. Nous remarquons que tous les échantillons ont été fabriqués avec une densité satisfaisante pour nos applications, et que les propriétés magnétiques sont proches. Nous pouvons donc affirmer que dans la gamme de paramètres de notre équipement, l'EBV et la densité d'énergie linéique apparaissent comme de bons indicateurs, tant que e et h restent dans des gammes permettant la bonne construction des pièces.

Tableau S2.1 : Propriétés magnétique et densité d'échantillons fabriqué à EBV fixe de $47,6 \text{ J.mm}^{-3}$.

Echantillon	Coercitivité (kA.m^{-1})	Rémanence (T)	Densité (%)
P = 66 W	1044	0,654	96,1
P = 100 W	1001	0,659	96,0
P = 128 W	1063	0,643	96,0
P = 159 W	1086	0,662	96,5
P = 191 W	1072	0,656	95,6

Annexe 3 - Polissage ionique

Pour certains échantillons MEB, une étape de finition par polissage ionique a été ajoutée au processus de polissage mécanique du chapitre 2.2.5.1B. Les échantillons sont placés dans une enceinte sous vide et exposés à un faisceau d'ions focalisé permettant d'abraser sa surface. L'équipement mis en œuvre est un IM5000 du fabricant Hitachi. Les ions utilisés sont des ions argons. Les paramètres variables sont : L'angle d'incidence des ions sur l'échantillon, entre 0° pour un impact perpendiculaire à la surface et 90° (surface parallèle, aucun impact du faisceau) ; la tension d'accélération, comprise entre 0 et 8 kV ; le temps d'exposition ; et l'excentricité. Cet appareil n'ayant jamais été utilisé auparavant au laboratoire pour polir des échantillons NdFeB, nous présentons ici une étude paramétrique préliminaire. Tous les échantillons ont été préalablement polis mécaniquement jusqu'à l'étape de poudre diamantée 1 μm .

Il est important de préciser que le polissage ionique a été mis en place pour la préparation de la surface d'échantillons en vue d'analyse EBSD. En effet, le signal EBSD récolté sur des échantillons NdFeB imprimés et polis selon la procédure du chapitre 2.2.5.1B (poudre diamantée) n'est pas suffisamment bien défini pour être exploité. Le polissage ionique permet d'effacer les rayures résiduelles peu profondes, de retirer la couche en sous-surface écrouie par les étapes de polissage mécanique précédentes et de retirer la couche d'oxyde de surface se formant au contact de l'air. Toutefois, aucun résultat d'EBSD n'est présenté dans le manuscrit : malgré la finition des échantillons par polissage ionique, nous n'avons pas encore réussi à obtenir de résultats probants en EBSD.

A3.1 Polissage d'un échantillon de référence fritté

Nous avons tout d'abord réalisé un essai sur un échantillon NdFeB fritté avec des paramètres conseillés par le fabricant. Ils sont résumés dans le Tableau S3.1.

Tableau S3.1 : Paramètres de polissages de l'échantillon de référence.

Paramètre	Etape 1	Etape 2
Angle (°)	85	60
Tension d'accélération (kV)	4	0,7
Temps (min)	3	59
Excentricité (mm)	2	2

C'est un polissage en deux étapes : une première étape à forte tension sur un temps court, et une seconde étape à plus faible tension sur un temps plus long. Le résultat du polissage est présenté sur les micrographies MEB de la Figure S3.1. Il est facile de constater visuellement que l'état de surface des grains est amélioré. Il n'y a aucune rayure visible, même à fort

grossissement (observé jusqu'à $\times 20\,000$). En allant plus en détail, les images en mode SE mettent en évidence un polissage sélectif des phases : la majorité des phases intergranulaires Nd-rich ont été surcreusées. En mode BSE, nous ne voyons presque plus le contraste clair généré par les phases Nd-rich, remplacé par un contraste plus sombre, probablement lié à d'autres grains de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ plus en profondeur et révélés par l'absence du Nd. Le résultat global du polissage est néanmoins satisfaisant puisqu'un essai EBSD réalisé sur cet échantillon a permis une indexation de près de 90 % de la surface.

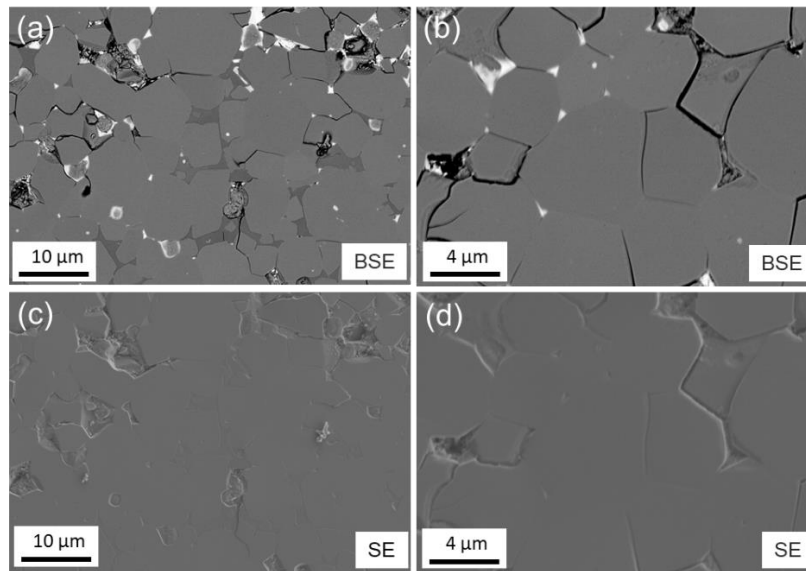


Figure S3.1 : Micrographies MEB d'un échantillon de référence fritté après polissage ionique : (a,b) imagerie sous détecteur BSE ; (c,d) imagerie sous détecteur SE.

A3.2 Polissage d'un échantillon fabriqué par FLLP

Ce même jeu de paramètres a ensuite été testé sur un échantillon fabriqué par FLLP. Le résultat est présenté sur la Figure S3.2.

Ce même jeu de paramètres a ensuite été testé sur un échantillon fabriqué par FLLP. Le résultat est présenté sur la Figure S3.2.

Tout d'abord, en imagerie SE, l'état de surface des échantillons semble bien différent du cas précédent sur l'échantillon fritté. Les grains de phase magnétique apparaissent en relief. Le bord de ces grains a été poli plus fortement que le centre. Cet effet a aussi été observé sur l'échantillon fritté, mais dans une moindre mesure. En effet, les bords des grains des échantillons frittés sont systématiquement polis avec la phase Nd-rich mais en comparaison à la taille du grain, ce phénomène est négligeable. Sur des échantillons fabriqués par FLLP, son impact est proportionnellement plus conséquent car la taille des grains est bien inférieure. Une représentation schématique du phénomène est présentée sur la Figure S3.3.

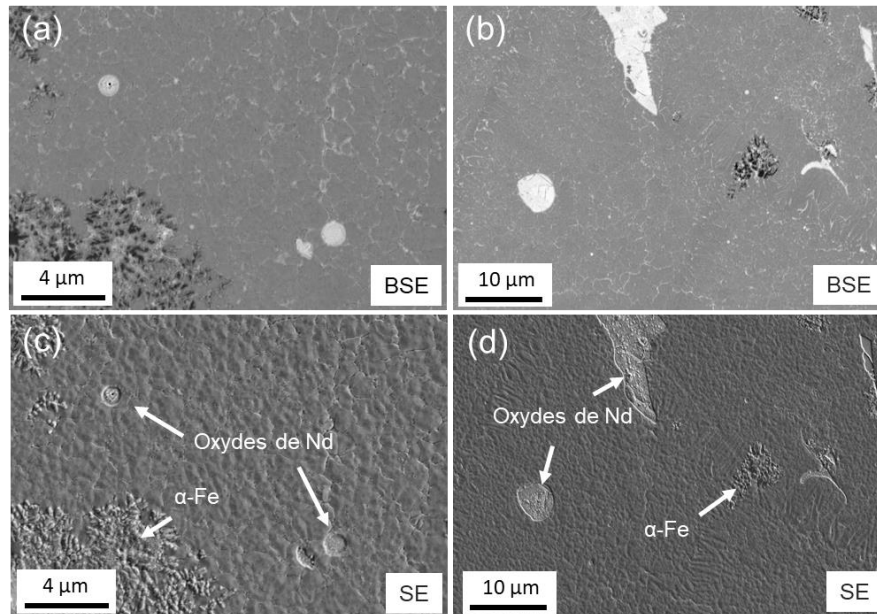


Figure S3.2 : Micrographies MEB d'un échantillon de référence fritté après polissage ionique : (a,b) micrographies sous détecteur BSE ; (c,d) micrographies sous détecteur SE.

Le résultat d'un essai EBSD réalisé sur cet échantillon n'est pas satisfaisant avec un taux d'indexation inférieur à 50 %. De plus, une dérive de l'image sous le faisceau d'électrons, ne permettait pas une acquisition de plus de quelques minutes.

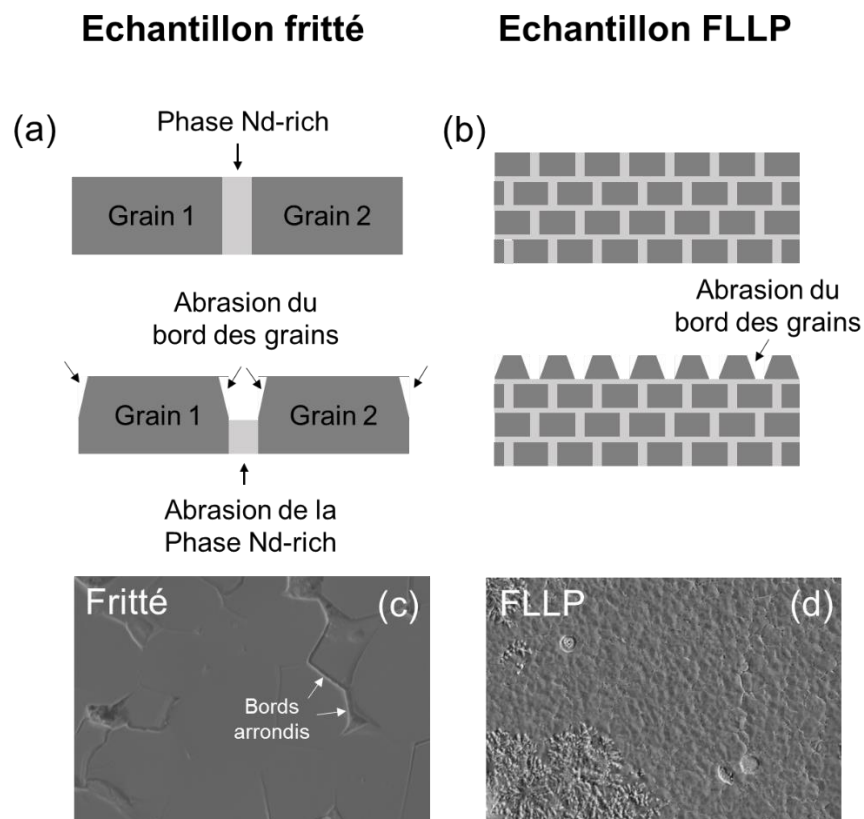


Figure S3.3 : Représentation schématique du phénomène de polissage sélectif avec abrasion plus forte de la phase Nd-rich ainsi que du bord des grains : (a) sur un échantillon fritté ; (b) sur un échantillon imprimé ; (c,d) micrographies MEB SE.

A3.3 Etude paramétrique du polissage

A la suite de ces résultats, nous avons décidé de mener une étude paramétrique afin d'adapter les étapes de polissage au cas particulier de l'échantillon fabriqué par FLLP. Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier séparément les deux étapes.

A3.3.1 Etude de l'étape courte à haute tension

Nous avons d'abord réalisé un essai avec uniquement les paramètres de la première étape : angle = 85° ; tension d'accélération = 4 kV ; temps = 3 min ; excentricité = 2 mm. Le résultat est présenté sur la Figure S3.4.

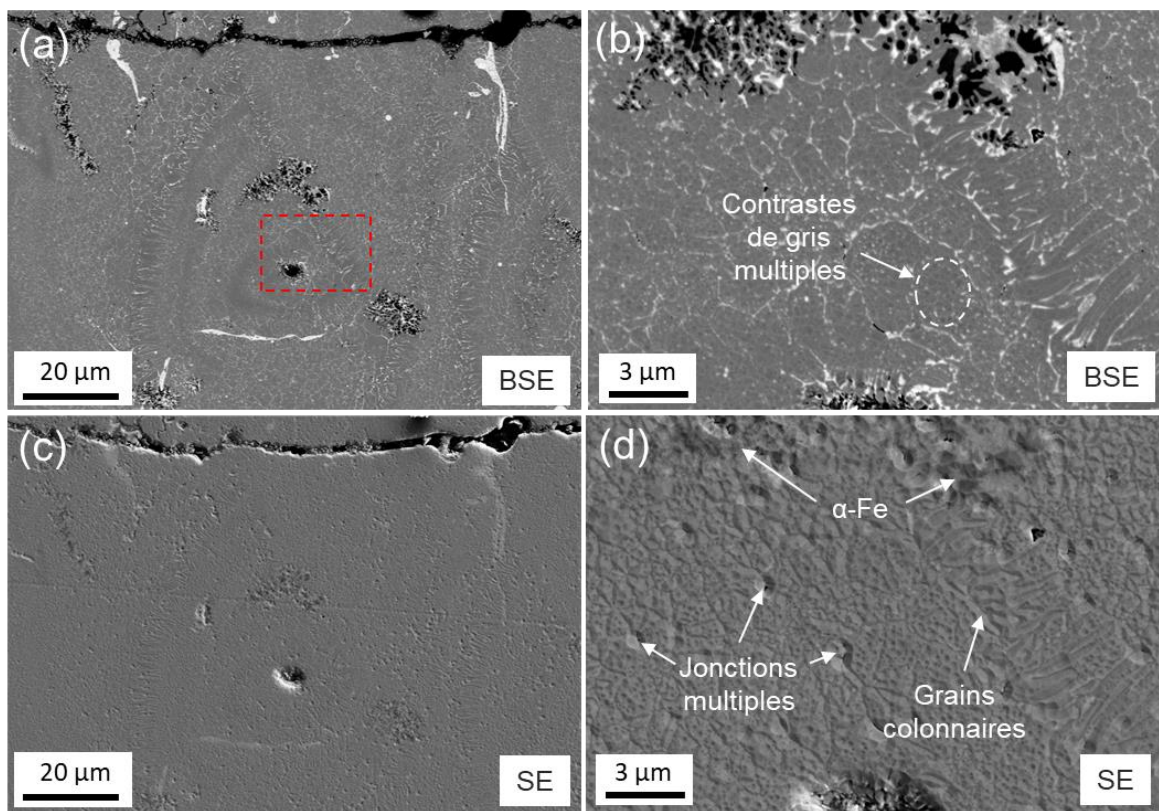


Figure S3.4 : Observation MEB d'un échantillon poli avec les paramètres de la première étape : (a,b) micrographies sous détecteur BSE ; (c,d) micrographies sous détecteur SE.

Nous voyons en image MEB sous détecteur SE (Figure S3.4c) de nombreux trous de petite taille sur la surface. À plus fort grossissement (Figure S3.4d) nous remarquons que ces trous se situent au niveau des JDG et des jonctions multiples, et correspondent à la phase intergranulaire, qui a été polie. Nous remarquons aussi de nombreux trous dans les grains, pouvant correspondre à l'emplacement d'oxydes de Nd intragranulaires polis, ainsi que des zones de α -Fe en relief positif mais moins marquées que dans la Figure S3.2. Enfin, nous remarquons que le bord des grains magnétiques est aussi partiellement poli, comme dans la Figure S3.2. Ce phénomène est plus visible au niveau des grains colonnaires. Sur les images sous détecteur BSE (Figure S3.4b) la présence de grains facettés s'observe grâce aux différents contrastes de gris.

A partir de ces observations, nous pouvons conclure que l'étape de polissage à haute tension engendre le polissage sélectif des zones Nd-rich et le polissage partiel du bord des grains de phase magnétique. Les zones de α -Fe sont les moins polies et apparaissent en léger relief, mais le phénomène n'est pas aussi marqué que dans la Figure S3.2 lorsque les deux étapes de polissages sont appliquées.

A3.3.2 Etude de l'étape longue à basse tension

Nous avons ensuite réalisé un essai avec uniquement les paramètres de l'étape 2 sur un échantillon nouvellement poli mécaniquement :

angle = 60° ; tension d'accélération = 0,7 kV ; temps = 59 min ; excentricité = 2 mm.

Le résultat est présenté dans la Figure S3.5.

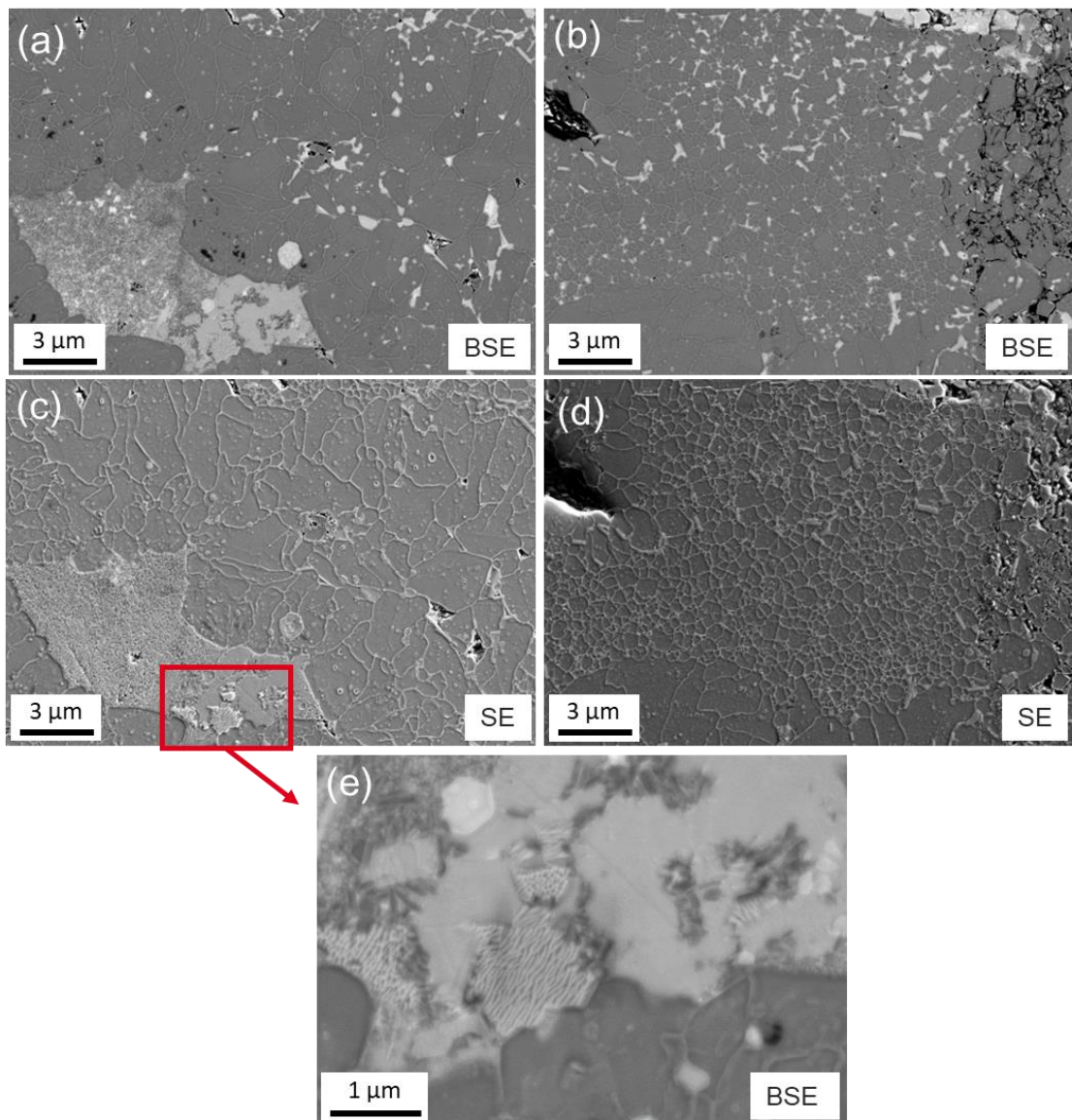


Figure S3.5 : Observation MEB d'un échantillon poli avec les paramètres de la deuxième étape uniquement : (a,b) micrographies sous détecteur BSE ; (c,d,e) micrographies sous détecteur SE.

Pour cet échantillon, nous remarquons sur les micrographies SE (Figure S3.5c,d) que les grains magnétiques ont été plus fortement polis que les zones Nd-rich, laissant apparaître de façon très nette les contours des grains. Sur la Figure S3.5e le polissage sélectif est encore plus marqué dans les zones contenant des phases multiples. Ainsi, un comportement inverse semble être observé entre le polissage à basse tension, qui semble polir majoritairement les grains magnétiques de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et le polissage à plus haute tension, qui semble abraser majoritairement les phases Nd-rich aux joints de grains, ainsi que les oxydes de Nd.

A3.3.3 Essais supplémentaires

Puisque l'étape à haute tension semble abraser préférentiellement la phase Nd-rich et l'étape à basse tension la phase magnétique, nous avons décidé de réaliser des essais avec des paramètres intermédiaires. Trois jeux de paramètres ont été testés :

- Cycle A : angle = 85° ; tension d'accélération = 0,7 kV ; temps = 59 min ; excentricité = 2 mm (similaire étape deux en changeant l'angle).
- Cycle B : angle = 85° ; tension d'accélération = 2 kV ; temps = 3 min ; excentricité = 2 mm (similaire étape une en changeant la tension d'accélération).
- Cycle C : angle = 60° ; tension d'accélération = 4 kV ; temps = 3 min ; excentricité = 2 mm (similaire étape une en changeant l'angle).

Les résultats sont présentés dans la Figure S3.6.

Tout d'abord, pour le cycle A, en changeant uniquement l'angle de polissage, on obtient un résultat complètement différent du cas de l'étape deux présenté dans la Figure S3.5. Seules les phases aux joints triples ont été polies, les grains magnétiques n'ayant subi presque aucun changement (les rayures sont toujours présentes). Même la phase intergranulaire ne semble pas avoir été polie. Ainsi, seules les phases oxydées semblent avoir réagi au faisceau.

Pour le cycle B, le changement de tension de la première étape de 4 kV vers 2 kV a légèrement changé le résultat du polissage. Dans la Figure S3.4 il était possible d'observer un polissage de la phase Nd-rich ainsi que du bord des grains magnétiques, tandis que dans la Figure S3.6c,d il est toujours possible de voir le polissage des phases intergranulaires, mais dans une moindre mesure. Le polissage est principalement visible au niveau des grains colonnaires.

Pour le cycle C, le changement d'angle de la première étape de 85° vers 60° a complètement changé le résultat. En effet, sur la Figure S3.6e,f il est possible de remarquer un polissage des grains magnétiques tandis que les joints de grains sont toujours présents, en relief positif. De plus, des zones d'accumulation de matière semblent se dessiner, comme s'il y avait eu une redéposition de la matière polie. Ainsi le polissage à 4 kV et 60° semble plus proche d'un polissage à 0.7 kV et 60° (deuxième étape) que d'un polissage à 4 kV et 85° (première étape).

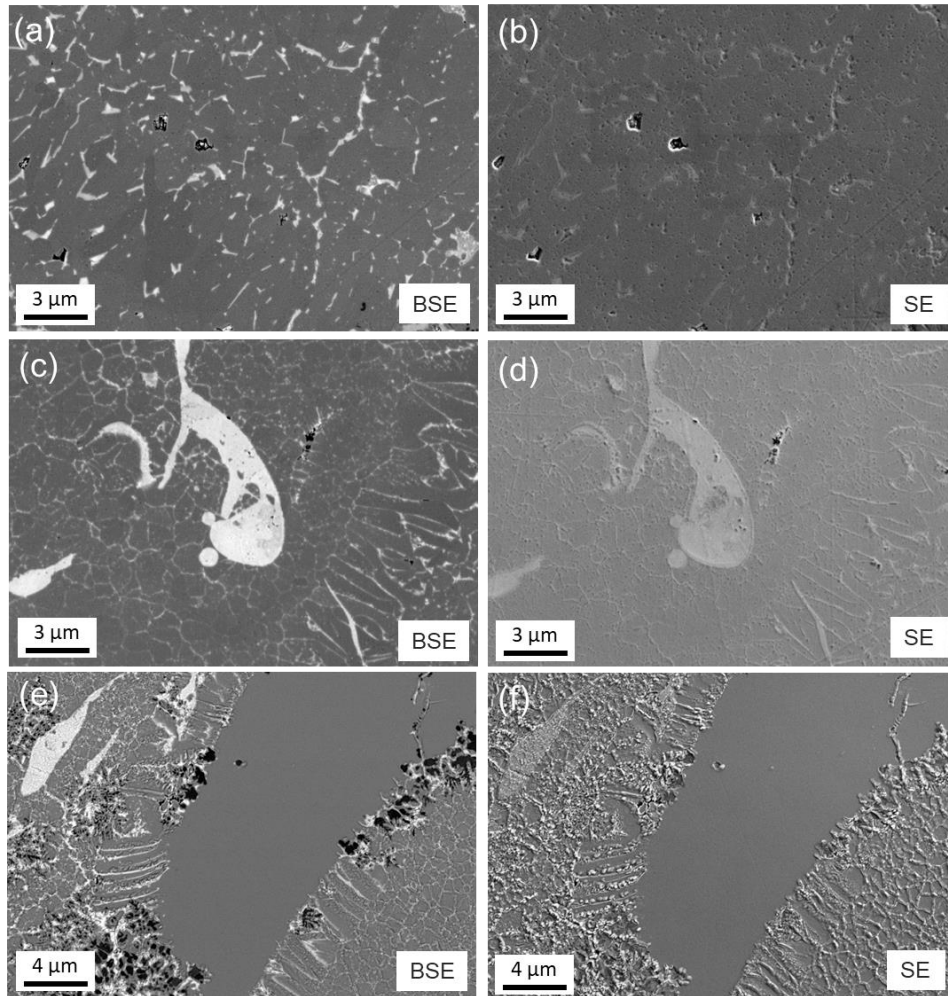


Figure S3.6 : Observation MEB d'un échantillon poli selon trois cycles différents : (a,b) cycle A ; (c,d) cycle B ; (e,f) cycle C.

A3.4 Conclusion du polissage ionique

Dans cette annexe, nous avons vu que le polissage ionique est une technique complexe à mettre en place dans le cas des aimants NdFeB fabriqués par FLLP.

Tout d'abord, le cycle en deux étapes fourni par le fabricant permet de polir efficacement des échantillons de référence frittés et d'obtenir un résultat EBSD convenable. Durant ce cycle, les phases aux JDG sont polies plus fortement que les grains, mais leur faible quantité n'impacte pas l'indexation EBSD.

Pour un échantillon FLLP, les « effets de bords » liés au polissage de la phase intergranulaire sont plus conséquents. La surface présente un fort relief qui ne permet pas une analyse EBSD efficace. Nous avons cherché à étudier séparément les différentes étapes, et à faire varier certains paramètres, mais tous nos résultats ont convergé vers une même conclusion : Il n'est pas possible de polir de façon équivalente les phases Nd-rich, les oxydes de Nd ainsi que les phases magnétiques $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ avec le faisceau Ar, et l'impact du polissage sélectif est trop important dans le cas d'une microstructure FLLP submicronique.

Toutefois, nous avons obtenu des résultats encourageants en réalisant une étape de polissage unique et courte à faible tension d'accélération (0.7 kV, 5 minutes, 60°), qui n'a pas été présentée ici. Ce polissage court et à faible tension a pour unique but de retirer les couches d'écrouissage et d'oxydation avant l'analyse EBSD, ainsi presque aucune différence n'est observable en imagerie MEB avant et après ce polissage. Ce cycle unique pourrait constituer, avec un polissage manuel fin au préalable, la meilleure approche pour la préparation de l'état de surface d'échantillons FLLP NdFeB.

Annexe 4 - Etude de la contamination en oxygène des poudres

L'impact de l'oxygène sur les aimants NdFeB est régulièrement discuté dans le manuscrit. Les TR possèdent une affinité particulièrement forte avec l'oxygène, engendrant la formation d'oxydes de TR dont la nature chimique et la formation est complexe à appréhender. De plus, l'oxydation est un phénomène accentué par l'augmentation de la surface spécifique. Le risque d'oxydation augmente drastiquement en réduisant la taille des poudres. Dans cette annexe, nous nous intéressons à l'oxydation d'un point de vue global, au travers du taux d'oxygène contenu dans les poudres et les aimants.

Deux études sont présentées : une étude de la contamination au cours des différentes étapes du procédé de fabrication d'un échantillon FLLP ainsi qu'une étude spécifique de l'oxydation des lames minces pour observation MET.

A4.1 Etude de la contamination lors des étapes de fabrication

Le Tableau S4.1 récapitule l'oxydation des échantillons lors de chaque étape du procédé de fabrication, à savoir : 1-Trempe sur roue ; 2-Hydruration ; 3-Broyage sous jet de gaz ; 4-Impression 3D par FLLP. La dernière ligne correspond à l'analyse de la poudre excédentaire récupérée après le procédé FLLP. En effet, en FLLP, la poudre peut être récupérée post fabrication sans avoir été exposé directement au laser, mais en étant restée plusieurs heures dans l'environnement de la machine. Cette poudre peut, en théorie, être réintroduite pour d'autres lots de fabrication FLLP si elle n'a pas été contaminée en excès.

Tableau S4.1 : Etude de l'oxydation des échantillons lors des différentes étapes du procédé de fabrication d'un échantillon FLLP. Les mesures ont été réalisées par IGA. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne de trois échantillons successifs d'un même lot.

Etape	O (ppm)			
	SC 50 / Plateau n°1	SC 50 / Plateau n°2	SC 58 / Plateau n°11	SC 59 / Plateau n°10
Rubans	200 ± 30	200 ± 30	110 ± 60	80 ± 50
Poudre Hydrurée	550 ± 20	550 ± 20	290 ± 80	270 ± 170
Poudre Broyée	670 ± 40	670 ± 40	590 ± 150	480 ± 60
Aimant imprimé	1200 ± 100	2050 ± 250	2400 ± 200	1600 ± 200
Poudre après impression	820 ± 40	1220 ± 60	2270 ± 100	1300 ± 70

A titre indicatif, le taux de contamination des aimants frittés commerciaux est habituellement compris entre 1000 et 3000 ppm. Nous remarquons donc une augmentation progressive du

taux d'oxygène dans les échantillons au cours des trois étapes de fabrication de poudre mais qui reste assez faible en valeur absolue. La poudre broyée prête à être introduite dans l'équipement FLLP contient généralement entre 500 et 700 ppm d'oxygène. En effet, toutes les étapes jusqu'à la préparation de poudre se déroulent soit sous vide, soit sous pression partielle de gaz (Ar, N).

La majeure partie de la contamination des échantillons se produit lors du procédé FLLP avec la prise de 500 à 2000 ppm supplémentaires juste pour cette étape. Les chambres d'impression FLLP sont maintenues à des taux ambiants d'oxygène compris entre 300 et 1000 ppm. C'est un taux considéré comme assez élevé, sachant que les boîtes à gants utilisées pour les procédés aimants sont généralement maintenues plutôt à des niveaux de l'ordre de la dizaine de ppm, qu'une fabrication dure en moyenne 4 à 10 heures et que la poudre à une granulométrie de 40 μm est très réactive à l'oxygène, en particulier lorsqu'elle est exposée à la chaleur. L'étude de la poudre résiduelle après impression permet cependant d'apporter une information complémentaire sur la contamination de la poudre et des piscines de fusion. En effet, modulo l'effet potentiel des éjectas, la différence de contamination entre la poudre avant et après impression correspond à l'oxydation d'une poudre stationnant dans l'environnement de la chambre FLLP, tandis que pour l'échantillon, il y a eu un processus de fusion - solidification. La différence de contamination entre l'aimant imprimé et la poudre après impression correspond donc à la contamination de l'alliage en température et sous forme liquide pendant l'impression.

D'un point de vue général, nous pouvons considérer que c'est l'étape de fabrication FLLP qui représente l'étape limitante dans le contrôle de la contamination en oxygène des échantillons puisque c'est la seule étape qui ne se déroule pas dans un environnement avec un contrôle poussé du taux d'oxygène. De plus, le contrôle du niveau d'oxygène dans l'enceinte de la ProX200 a pu varier en qualité au cours de la thèse.

Le Tableau S4.2 récapitule la contamination en oxygène de tous les plateaux fabriqués pendant la thèse, avec le taux mesuré dans un aimant, et le taux dans la poudre avant et après impression. Les résultats sont relativement dispersés, mais en moyenne l'étape FLLP engendre une contamination en oxygène d'environ 1400 ppm supplémentaires dans les aimants.

Pour le plateau n°6, c'est la poudre de récupération du plateau 1 qui a été réutilisée pour sa fabrication. Les échantillons obtenus ne sont pas beaucoup plus oxydés que les autres, ce qui permet de montrer que la poudre usagée peut être revalorisée et utilisée pour plusieurs impressions successives.

A partir du plateau n°11, des problèmes de régulation des flux de gaz ont conduit à une dégradation de l'atmosphère de la chambre d'impression FLLP et donc à des échantillons présentant des teneurs en oxygène finales atteignant environ 5000 ppm. Ce taux est supérieur à la limite à partir de laquelle la coercitivité chute fortement dans les aimants NdFeB (environ 4000 ppm).

Tableau S4.2 : Etude de l'oxydation lors de l'étape FLLP : La première colonne correspond à la poudre avant fabrication ; la seconde colonne correspond à la poudre excédentaire après fabrication, qui n'a pas été fondue par le laser ; la dernière colonne correspond à un échantillon FLLP. Les cases en bleu et orange représentent des poudres qui ont été réutilisées. Par exemple, la poudre excédentaire du plateau n°1 a été réutilisée pour la fabrication du plateau n°6.

	Poudre avant Fabrication (ppm)	Poudre après Fabrication (ppm)	Aimant
Plateau n°1	670	820	1200
Plateau n°2	670	1220	2060
Plateau n°3	750	1400	2110
Plateau n°4	760	1790	1920
Plateau n°5	780	1170	1880
Plateau n°6	820	1250	2340
Plateau n°7	1790	2000	/
Plateau n°8	/	/	/
Plateau n°9	1130 ± 20	2270 ± 90	2390 ± 180
Plateau n°10	620 ± 160	1460 ± 60	1560 ± 50
Plateau n°11	/	/	3370 ± 710
Plateau n°12	/	/	5630 ± 410
Plateau n°13	550 ± 190	4130 ± 10	/
Plateau n°14	640 ± 30	5300 ± 50	/
Plateau n°15	530 ± 50	4170 ± 200	/
Plateau n°16	545 ± 81	4635 ± 139	/

A4.2 Etude de l'oxydation d'une lame mince

Dans le chapitre 2.2.5.2B, la méthode de transport des lames minces entre le FIB, la BAG et le MET est présentée. Pour le transport du FIB vers la BAG, deux valises de transfert différentes ont été utilisées. Elles sont présentées sur la Figure S4.1. Pour le transfert de la BAG vers le MET, un système de porte-échantillon avec transfert sous vide a été utilisé. Ces systèmes permettent, en théorie, de s'affranchir des problématiques d'oxydation des lames minces pouvant fausser les observations et les résultats.

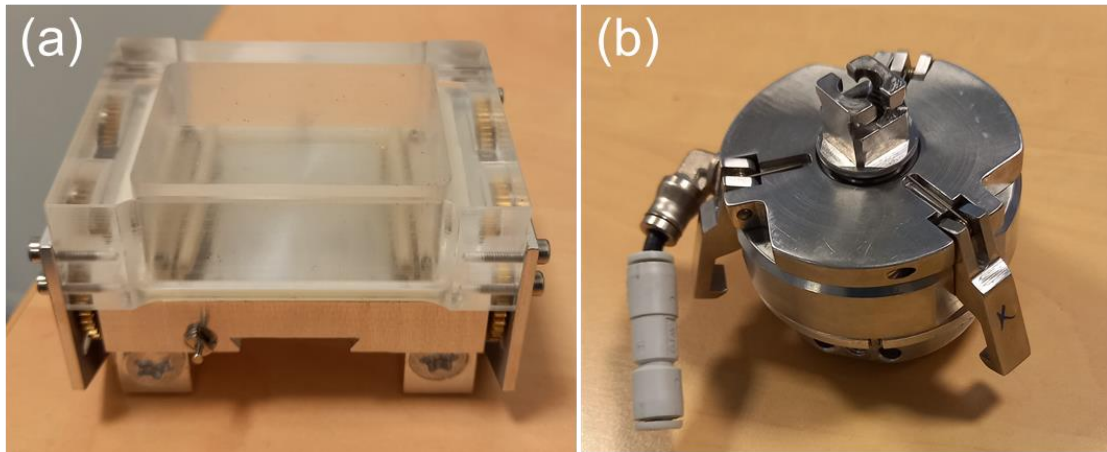


Figure S4.1 : Boîtes de transfert utilisées pour le transport des lames minces entre le FIB et la BAG : (a) modèle SEMILAB ; (b) modèle ZEISS.

La Figure S4.2 représente des spectres STEM-EDX issus de 4 lames pour lesquelles les conditions de transports et de stockages ont été différentes. Tous les pointés ont été réalisés sur des grains de phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. L'insertion d'oxygène dans la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ étant supposée faible, le taux d'oxygène mesuré est considéré comme représentatif de l'oxydation de surface des lames.

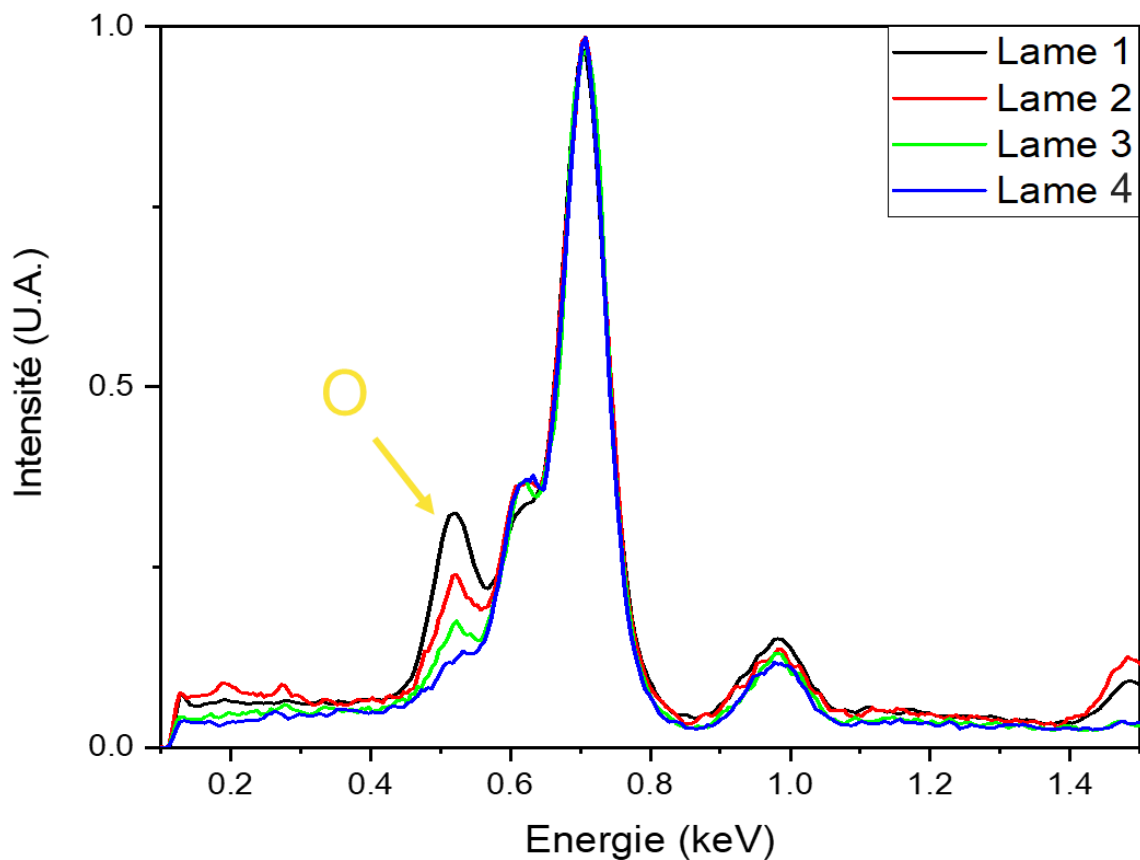


Figure S4.2 : Spectres S-TEM EDX réalisés sur 4 lames ayant bénéficiés de conditions de transport et de stockage différentes. Pour cette étude, nous nous intéressons à l'oxygène et à son unique raie $\text{K}\alpha$.

- **Lame n°1** : Cette lame a été transportée entre le FIB et la BAG avec la valise de transfert SEMILAB. Après plusieurs observations cette lame a finalement été stockée à l'air sans attention particulière. Le pointé EDX a été réalisé après stockage à l'air.
- **Lame n°2** : Cette lame a été transportée entre le FIB et la BAG avec la valise de transfert SEMILAB. Cette lame a été transférée sous air de la BAG vers le MET avec utilisation d'un porte-échantillon standard, donc exposée à l'air pendant environ 10 minutes à chaque observation. Elle est stockée en BAG hors observation.
- **Lame n°3** : Cette lame a été transportée entre le FIB et la BAG avec la valise de transfert SEMILAB. Cette lame a été installée sur le porte-échantillon de transfert sous vide en BAG, puis transférée vers le MET. Elle n'a en théorie pas été exposée à l'air depuis sa fabrication.
- **Lame n°4** : Cette lame a été transportée entre le FIB et la BAG avec la valise de transfert ZEISS. Pour cette lame, le porte-échantillon de transfert sous vide est aussi utilisé. Elle n'a en théorie pas été exposée à l'air depuis sa fabrication.

La lame n°1 est la plus oxydée, suivie des lames n°2 et n°3 ; la lame n°4 est la moins oxydée. Ce résultat était attendu : la lame n°1 n'a pas bénéficié de précautions spécifiques, la lame n°2 a été régulièrement exposée sur des temps courts à l'air lors des transferts vers le MET, tandis que les lames n°3 et n°4 n'ont jamais été exposées à l'air de toute la procédure. Toutefois, nous avons observé une légère oxydation de la lame n°3. Nous soupçonnons que la valise de transfert SEMILAB n'était pas parfaitement étanche, c'est pourquoi une seconde valise de transfert a été utilisée pour la fin du projet de thèse. L'oxydation de la lame n°3 reste toutefois légère en comparaison des lames n°1 et n°2.

Annexe 5 - Comparaison EF avec le modèle analytique de Rosenthal

Dans cette partie, nous proposons de comparer les résultats obtenus dans nos simulations avec le modèle par éléments finis décrit au chapitre 4 avec ceux du modèle de Rosenthal [202]. Rappelons que ce modèle de Rosenthal propose une solution analytique à l'équation de la chaleur pour une configuration représentative du procédé de soudure par laser. Ce modèle est très largement utilisé afin d'extraire les données thermiques pour interpréter le comportement des matériaux en soudure (et plus récemment aussi utilisé pour discuter du procédé FLLP) car beaucoup plus rapide à mettre en place qu'un modèle par éléments finis, mais il comprend de nombreuses hypothèses simplificatrices dont il convient de discuter la validité.

A5.1 Description du modèle de Rosenthal

Les hypothèses du modèle proposé en 1946 par Rosenthal [202] sont les suivantes :

- Les pertes thermiques par radiations et/ou convection avec l'environnement sont négligées.
- L'hydrodynamique du bain et ses effets sur le champ de température sont négligés. Seul le transfert de chaleur par conduction est pris en compte. Le modèle de Rosenthal n'est donc utilisable que pour un régime de conduction et ne s'applique pas au régime keyhole.
- La puissance P et la vitesse du laser V_{scan} sont constantes.
- Le système est considéré en régime quasi-stationnaire. Pour un laser se déplaçant à une vitesse V_{scan} constante selon l'axe x , la température est identique en un point à (t, x, y, z) et en un point à $(t + \Delta t, x + \Delta x, y, z)$ avec $\Delta x = V_{scan} \times \Delta t$.
- La source de chaleur est considérée comme ponctuelle. Une température infinie est donc prédite au point d'impact du laser.
- Les propriétés de l'alliage (capacité thermique à pression constante C_p , densité ρ , conductivité thermique k) sont considérées indépendantes de la température. Aucun changement de phase n'est pris en compte, donc l'enthalpie de fusion/solidification est négligée et un seul état est pris en compte pour les propriétés thermiques.
- La température à une distance infinie de la source de chaleur est constante ($T_0=320$ K).

La solution analytique de Rosenthal résultante de ces hypothèses peut s'exprimer comme suit :

$$T = T_0 + \frac{AP}{2\pi kr} \exp\left[-\frac{V(r + \varepsilon)}{2\alpha}\right]$$

Avec T_0 la température ambiante aux limites loin de la source, k la conductivité thermique, α la diffusivité thermique du matériau et A l'absorptivité du laser ; ε correspond à la distance au faisceau le long de l'axe x soit $\varepsilon = x - V \times t$ et r correspond à la distance du point à la source avec $r = \sqrt{\varepsilon^2 + y^2 + z^2}$.

Pour faire le lien avec le modèle EF développé au chapitre 4, remarquons d'abord que les trois premières hypothèses sont communes. De plus notre modèle permet de vérifier qu'un régime quasi-stationnaire peut effectivement être atteint, confortant la quatrième hypothèse de Rosenthal. Par contre, notre modèle EF utilise une source surfacique gaussienne pour la répartition de la source de chaleur, évitant la singularité de température infinie sous le laser (5^{ème} hypothèse du modèle de Rosenthal), et il permet surtout aussi de prendre en compte la chaleur latente de solidification à l'inverse du modèle de Rosenthal (6^{ème} hypothèse).

A5.2 Comparaison des modèles pour le NdFeB

Puisque le modèle de Rosenthal ne permet pas d'imposer des propriétés matériau différentes pour le solide et le liquide, nous avons donc choisi de présenter deux cas, en considérant le NdFeB « solide » avec $\alpha = 1,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k = 7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (que nous appellerons modèle Rosenthal S par la suite) puis en considérant le NdFeB « liquide » avec $\alpha = 8,91 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k = 30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ (Rosenthal L). Les comparaisons ont été réalisées sur la base d'un tir laser de puissance $P = 120 \text{ W}$, $V_{scan} = 250 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ et d'une absorptivité $A = 0,43$. Nous avons extrait pour chaque modèle les dimensions des piscines de fusion, ainsi que les gradients thermiques G_{th} au fond des piscines (en début de solidification) et en haut des piscines (dernier point de solidification). Nous avons aussi extrait les résultats au niveau de l'isotherme 1500 K, qui correspond pour le modèle EF au début de l'intervalle de solidification, et au niveau de l'isotherme 1400 K, qui correspond à la fin de l'intervalle de solidification. Les résultats sont présentés dans le Tableau S5.1. Pour la discussion qui suit, le modèle EF est considérée comme la référence, et nous comparons les deux modèles de Rosenthal par rapport à cette base.

Nous nous intéressons tout d'abord aux dimensions des piscines de fusion. Au niveau de l'isotherme 1500 K, la profondeur des piscines est très proche pour les trois jeux de données (90-95 μm) tandis que la longueur de la piscine de fusion est grandement surestimée par le modèle Rosenthal S, et modérément sous-estimée par le modèle Rosenthal L. En s'intéressant à l'isotherme 1400 K les tendances sont identiques, les profondeurs des piscines sont toujours proches, la longueur est légèrement surestimée pour le modèle Rosenthal S et très fortement sous-estimée pour le modèle Rosenthal L.

Pour les données thermiques et en se plaçant à l'isotherme 1500 K, au fond des piscines les deux modèles de Rosenthal sont proches et surestiment G_{th} d'un facteur ~ 5 par rapport au

modèle EF (environ $2,5 \cdot 10^7 \text{ K.m}^{-1}$ contre $5 \cdot 10^6 \text{ K.m}^{-1}$) tandis qu'en fin de piscine, le modèle Rosenthal S surestime G_{th} d'un facteur ~ 4 par rapport au modèle EF, tandis que le modèle Rosenthal L le surestime encore plus (facteur ~ 16).

Pour les données thermiques et en se plaçant à l'isotherme 1400 K, au fond des piscines les trois modèles donnent des valeurs de G_{th} proches tandis qu'en fin de piscine c'est le même comportement que pour l'isotherme 1500 K : le modèle Rosenthal S surestime G_{th} d'un facteur ~ 3 par rapport au modèle EF, tandis que le modèle Rosenthal L le surestime encore plus (facteur ~ 13).

D'un point de vue général, toutes les données thermiques issues des modèles de Rosenthal sont plus élevées que celles issues du modèle par EF.

Tableau S5.1 : Comparaison des données liées à la solidification au travers du modèle de Rosenthal avec les données thermiques de l'état solide, de l'état liquide, et du modèle par EF. Rappelons que les vitesses de refroidissement et de solidification au fond des piscines de fusion sont nulles. En fin de piscine de fusion, au niveau de la surface, la vitesse de solidification en régime quasi-stationnaire est égale à la vitesse du laser.

	Données (isotherme 1500 K)	Rosenthal solide (μm)	Rosenthal liquide (μm)	Modèle par EF (μm)	Données (isotherme 1400 K)	Rosenthal solide (μm)	Rosenthal liquide (μm)	Modèle par EF (μm)
	Profondeur de la piscine de fusion (μm)	90	95	95	Profondeur de la piscine de fusion (μm)	94	100	104
	Longueur de la piscine de fusion (μm)	994	233	377	Longueur de la piscine de fusion (μm)	1110	254	1170
Fond de piscine	Gradient thermique (K.m^{-1})	$2,6 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^6$	Gradient thermique (K.m^{-1})	$2,3 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$
Fin de piscine de fusion	Gradient thermique (K.m^{-1})	$1,2 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$	Gradient thermique (K.m^{-1})	$1,0 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^5$
	Vitesse de refroidissement (K.s^{-1})	$3,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^4$	Vitesse de refroidissement (K.s^{-1})	$2,5 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^5$

Ces différences peuvent être éclairées à partir des données d'entrée de chaque modèle. Pour rappel, la différence majeure entre le modèle de Rosenthal et le modèle par EF se trouve dans l'incorporation de la chaleur latente de fusion dans nos simulations.

Tout d'abord, il semble logique que le modèle de Rosenthal à partir de données thermiques à l'état liquide soit globalement plus éloigné de la référence EF que le modèle de Rosenthal avec les propriétés à l'état solide par rapport aux mesures expérimentales des piscines de fusion. En effet, la zone fondue ne représente qu'une faible portion du matériau. Le refroidissement et l'évacuation de la chaleur s'effectuent principalement au travers d'un matériau solide. Par rapport au comportement d'un matériau fictif ayant les propriétés du liquide, cet argument géométrique montre qu'un alliage fictif purement solide est plus à même de rendre compte de la thermique globale.

Ensuite, il semble a priori étonnant que les modèles de Rosenthal prédisent une profondeur de piscine de fusion très proche de celle du modèle EF. Une interprétation possible est que les dimensions maximales latérales des bains de fusions (dans le plan yz) sont principalement gouvernées par la quantité d'énergie apportée par le laser, donc liées à la puissance et à la vitesse du laser. La taille maximale latérale du bain de fusion est atteinte rapidement après le passage du laser, ainsi l'étape de refroidissement et les enjeux liés à l'évacuation de la chaleur latente de fusion qui représente la différence majeure entre Rosenthal et les EF) n'ont pas encore d'effet conséquent à ce stade.

A l'inverse, les différences sont significativement plus grandes à la fin des piscines de fusion (donc au dernier point à se solidifier). En effet, les deux modèles de Rosenthal prévoient une variation plutôt continue et lisse de la température le long des piscines de fusion, tandis que le modèle par EF, qui inclut l'évacuation de la chaleur latente de solidification, conduit à une variation d'abord abrupte des données vers le centre de la piscine de fusion, puis à l'apparition d'un « plateau de solidification » autour de l'intervalle 1400-1500 K faisant ralentir le refroidissement. C'est pourquoi G_{th} et V_r sont globalement plus faibles dans le modèle EF que dans les modèles de Rosenthal. A la fin du plateau, le refroidissement accélère de nouveau dans la partie solide.

Ainsi, le modèle de Rosenthal permet d'obtenir tout de même une première idée des résultats attendus, notamment avec une estimation des dimensions latérales du bain de fusion de manière correcte, mais ne permet pas de déterminer avec précision les conditions de refroidissement, et plus spécifiquement à l'arrière du bain de fusion. Toutefois, toutes les études ne s'accordent pas parfaitement sur les tendances observées. Ainsi, Promopatum et al. [107] ont estimé dans leur étude que le modèle de Rosenthal sous-estime les résultats (gradients et vitesses de refroidissement) par rapport au modèle EF, soit une tendance inverse à celle rencontrée dans notre étude, tandis que Goldak et al. [203] ont montré que le modèle de Rosenthal surestime les résultats, soit une tendance identique à la nôtre. Il convient toutefois de rappeler que les propriétés des matériaux jouent un rôle majeur et que ces trois études traitent de matériaux différents. En particulier, le NdFeB se distingue par une conductivité thermique particulièrement faible pour un matériau métallique.

Annexe 6 - Discussion sur les modèles thermiques par EF

A6.1 Modélisation du faisceau laser

Dans notre cas, le modèle doit représenter une plaque et non un lit de poudre. L'utilisation d'une fonction 3D ne présente que peu d'intérêt car dans le cas d'un matériau dense, la profondeur d'absorption du laser (selon la loi de Beer-Lambert et présentée dans le chapitre 1.2.5.1) est d'environ 50 nm. Nous avons décidé d'opter pour une fonction 2D Gaussienne de la forme :

$$P(r) = n \times A \times \frac{P_0}{\pi \times R_0^2} \times \exp\left(-n \times \frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (\text{S6.1})$$

où R_0 désigne le rayon du spot théorique, A l'absorptivité, P_0 la puissance du laser et n un entier permettant d'ajuster la pente de la fonction gaussienne. Le diamètre du faisceau annoncé par le fabricant de l'équipement ProX200 est de 70 μm , toutefois, nous ne savons pas comment est calculé ce rayon, ni comment est répartie la densité de puissance au sein du faisceau. C'est pourquoi, nous avons décidé de déterminer la taille du faisceau en calibrant les modèles numériques sur des données expérimentales, comme pour l'absorptivité. Nous n'avons pas étudié en détail l'impact de la pente de la fonction gaussienne, et nous avons pris une valeur $n = 2$ qui est la plus utilisée dans la littérature. Pour une puissance $P_0 = 120 \text{ W}$, l'utilisation du diamètre de 70 μm donné par le constructeur surestime la profondeur des piscines de fusion et en sous-estime la largeur. Le diamètre de spot qui permet de respecter au mieux le ratio largeur/profondeur correspond à la valeur de 150 μm , que nous avons choisi pour la suite. Cette différence avec la valeur du constructeur peut être expliquée comme suit : La valeur de n définit la répartition de la densité de puissance, et se comporte de façon similaire à l'écart-type d'une fonction gaussienne. En prenant $n = 2$, 92 % de la puissance totale est concentrée entre le centre du faisceau de R_0 tandis que pour $n = 1$, c'est seulement 72 % de la puissance totale. Le constructeur annonce un faisceau laser de 70 μm mais nous ne connaissons pas la proportion de la puissance totale concentrée dans ce diamètre. Nous avons donc préféré calibrer la taille du faisceau à partir de nos observations expérimentales.

Tableau S6.1 : Dimensions des piscines de fusion simulées par EF en fonction de la taille du spot choisi. Comparaison avec les dimensions d'un tir expérimental.

$D_0 = 70 \mu\text{m}$		$D_0 = 150 \mu\text{m}$		Expérimental	
Profondeur	Largeur	Profondeur	Largeur	Profondeur	Largeur
100 μm	208 μm	92 μm	226 μm	92 μm	223 μm

A6.2 Choix de l'épaisseur de plaque à modéliser

Pour limiter les dimensions de maillage et donc les temps de calcul, il est intéressant de diminuer l'épaisseur de la plaque simulée. Cependant il faut s'assurer que la condition aux limites 'loin' du faisceau n'influe pas sur le résultat, ce qui risque de se produire si ces extrémités sont trop proches de la zone d'étude. Dans le cas pratique du chapitre 4.2, la température aux extrémités de la plaque est fixée à 50 °C, correspondant à la température de la chambre d'impression. Afin de déterminer l'épaisseur de plaque à modéliser pour évacuer la chaleur transmise par le laser nous avons donc choisi de modéliser le cas d'une condition adiabatique aux extrémités de la plaque (initialement toujours à 50 °C). Si dans ce cas, la température aux extrémités augmente fortement pendant la simulation, c'est que les dimensions de la plaque ne sont pas suffisantes. La Figure S6.1 présente une comparaison de trois cas : une épaisseur de plaque de 200 μm avec une condition adiabatique, une plaque de 200 μm avec une condition à $T = 50\text{ °C}$ et une plaque de 400 μm avec une condition à $T = 50\text{ °C}$ (dès une épaisseur de 200 μm , aucune différence n'est observée entre les deux cas, mais nous avons choisi par précaution de prendre une épaisseur de 400 μm).

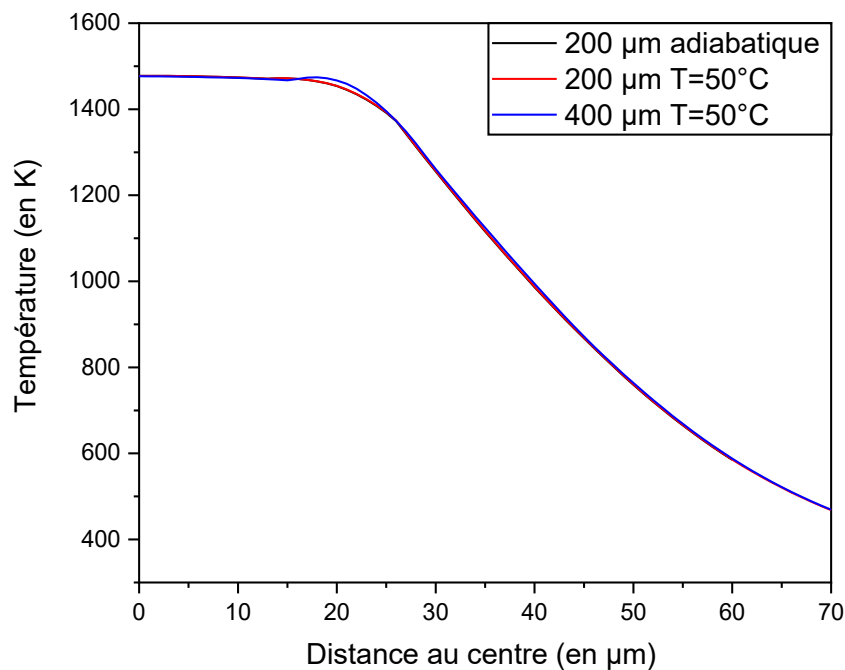


Figure S6.1 : Comparaison de l'évolution de la température dans le profondeur le long de l'axe de symétrie du model pour trois conditions limites différentes.

A6.3 : Discussion sur la convection

Nous avons choisi de modéliser la dynamique des fluides à l'aide de l'équation standard de Navier-Stokes dans le cas des billes de fusion à l'arc pour établir une comparaison avec l'hypothèse de conduction solide pure. La vitesse du fluide est exprimée par les équations de Navier-Stokes (S6.2) et de continuité (S6.3) pour un fluide newtonien faiblement compressible (approximation de Boussinesq) à écoulement laminaire.

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} \right] = \vec{\nabla} \cdot \left[-pI + \mu(T) \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{u} + (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^T \right) \right] + \overrightarrow{F_{Boussinesq}} \quad (S6.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (S6.3)$$

où ρ est la masse volumique [kg.m^{-3}] à la température locale de l'alliage, \vec{u} le vecteur vitesse du fluide [m.s^{-1}], p la pression [Pa] et $\mu(T)$ la viscosité dynamique [Pa.s]. $\overrightarrow{F_{Boussinesq}} = \rho_{liquid}(T) \vec{g}$ représente la force de flottabilité créée par le gradient de densité dans le liquide. Le cas présenté ici est basé sur la bille de 5 g, car on peut s'attendre à ce que les effets soient les plus forts dans pour cette dernière. Nous avons obtenu une vitesse maximale dans le liquide d'environ $u = 1.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ en cohérence avec les observations expérimentales du mouvement de particules d'oxyde résiduelles à la surface de la goutte. Cette valeur de vitesse nous permet d'estimer une valeur du nombre de Péclet à l'aide du diamètre équatorial Φ de la bille : $Pe = u \frac{\Phi}{\alpha} \sim 28$.

Cette valeur relativement élevée est potentiellement caractéristique d'effets significatifs de la convection sur les transferts de chaleur. Pour les quantifier, le Tableau S6.2 présente les données thermiques extraites le long de l'axe de symétrie de la bille, de l'interface initiale jusqu'à la surface libre, et met en évidence les différences entre le régime de conduction et le régime de convection.

Néanmoins, les résultats du Tableau S6.2 montrent que, malgré la valeur relativement élevée du nombre de Péclet, les différences avec les modèles avec ou sans convection naturelle restent limitées en termes de gradient de température et de vitesse de solidification, et sont extrêmement faibles en termes de vitesse de refroidissement. La ligne orange représente le centre du cordon, où les paramètres de solidification ont été extraits pour la courbe d'ajustement. Nous pensons que ces différences extrêmement faibles pour les points à l'intérieur du cordon peuvent être liées au fait que la vitesse de refroidissement dépend principalement de la condition limite d'échange avec le substrat de cuivre. De plus, les résultats de simulation sur les cordons plus petits ont montré, comme prévu, des effets encore plus faibles du transport convectif. Comme nos résultats de corrélation sont présentés en termes de vitesse de refroidissement, on peut penser qu'ils sont relativement robustes vis à vis du modèle implémenté pour les cas où la convection n'a pas pu être prise en compte.

Enfin, un résultat majeur de la référence [190] dans le cas du procédé de soudage est que, lorsque le laser est coupé, la vitesse du liquide et le nombre de Péclet chutent rapidement, la conduction devenant ainsi le principal mécanisme de transfert thermique. Nous attendons les mêmes résultats pour le processus de fusion à l'arc à partir du moment où l'arc électrique se coupe.

Tableau S6.2 : Comparaison de la vitesse de refroidissement, du gradient et de la vitesse de solidification entre les deux modèles : l'un avec seulement la conduction thermique solide (colonnes de droites) et l'autre avec la conduction et la convection naturelle (colonnes de gauche).

position Z [mm]	Vitesse de refroidissement [K.s ⁻¹]		Gradient [K.m ⁻¹]		Vitesse de solidification [m.s ⁻¹]	
	Avec convection naturelle	Avec conduction uniquement	Avec convection naturelle	Avec conduction uniquement	Avec convection naturelle	Avec conduction uniquement
0	Matériau à l'état solide pendant le régime stationnaire					
1 × 10 ⁻³						
2 × 10 ⁻³	45	46	4,7.10 ⁴	5,7.10 ⁴	9,5.10 ⁻⁴	8,1.10 ⁻⁴
3 × 10 ⁻³	35	38	2,0.10 ⁴	2,4.10 ⁴	1,8.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³
4 × 10 ⁻³	31	36	8,8.10 ³	1,2.10 ⁴	3,5.10 ⁻³	3.10 ⁻³
5 × 10 ⁻³	31	35	3,9.10 ³	4,9.10 ³	8,0.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³
6 × 10 ⁻³	35	35	5,7.10 ²	8,8.10 ²	6,1.10 ⁻²	4,0.10 ⁻²
7 × 10 ⁻³	37	42	2,2.10 ³	2,5.10 ³	1,7.10 ⁻²	1,7.10 ⁻²

Annexe 7 - Etude d'une lame mince par TKD (ou EFSD)

En complément des analyses de diffraction électronique réalisées au MET, nous avons mené une analyse par TKD (ou EFSD pour *Electron Forward Scattering Diffraction*) d'une lame mince. Elle est présentée dans cette annexe.

A7.1 Principe de fonctionnement

L'EFSD repose sur le même principe physique que l'EBS. Dans le MEB, une partie des électrons diffusés à la suite de l'interaction du faisceau primaire avec un échantillon peuvent se retrouver en condition de Bragg avec des plans cristallins de l'échantillon [204]. Ces électrons forment deux cônes dits « Cônes de Kessel » autour de l'axe normal à la famille de plan (hkl) (Figure S7.1a). L'angle θ étant généralement très faible, l'intersection des cônes avec un détecteur forme de courbes quasi-planes, assimilables à des droites, d'où l'utilisation du terme « bande de Kikuchi ». Un cliché de Kikuchi est composé de multiples bandes, à partir desquelles il est possible de remonter à l'orientation cristalline de la phase étudiée.

L'information diffractée peut être récoltée en réflexion (analyse EBSD) ou en transmission lorsque l'échantillon est suffisamment fin (EFSD ou TKD). En EBSD, l'échantillon est incliné de 70° par rapport au faisceau pour maximiser le rendement d'électrons collectés, tandis qu'en EFSD l'échantillon est légèrement incliné (quelques degrés). Les montages EBSD et EFSD off axis (qui sont utilisés dans notre MEB) sont représentés sur la Figure S7.1b

En EFSD, le volume d'interaction entre le faisceau et l'échantillon est plus faible qu'en EBSD permettant une résolution accrue. Les échantillons nécessaires pour une analyse EFSD sont généralement des lames minces d'une épaisseur inférieure à 200 nm, aussi utilisées pour la microscopie électronique en transmission (MET). De façon à obtenir la meilleure résolution spatiale possible et traverser l'échantillon, la plus haute valeur de tension d'accélération disponible dans le MEB est choisie, soit 30 kV.

L'EBS est principalement utilisée pour déterminer l'orientation des grains magnétiques avec des surfaces d'analyses plus élevées, tandis que l'E-FSD apporte une quantité d'information plus réduite, mais permet d'étudier des phases plus petites, comme les jonctions multiples dans notre cas.

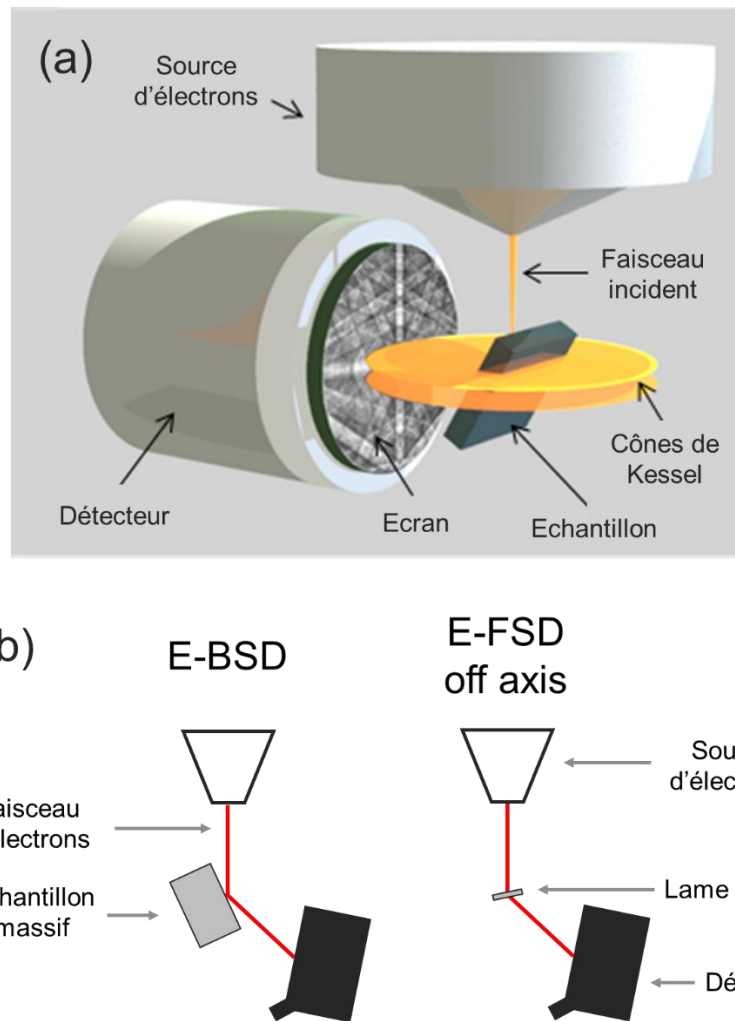


Figure S7.1 : (a) Schéma de principe d'une acquisition EBSD avec représentation des cônes de Kessel (extrait et adapté de [205]) ; (b) schéma comparatif des montages EBSD et EFSD.

A7.2 Résultats

L'EFSD a été utilisé en substitut de l'EBSD pour déterminer l'orientation des grains, et en complément du TEM pour confirmer la structure des phases intergranulaires. Les résultats sont présentés dans la Figure S7.2. Les Figure S7.2c,d,e,f représentent les résultats d'indexation. Pour chaque cas de figure, un traitement différent des résultats a été appliqué en incorporant plus ou moins de phases :

- Figure S7.2c : NdO_x ;
- Figure S7.2d : $\text{NdO}_x + \text{Nd}_2\text{O}_3$ hcp ;
- Figure S7.2e : $\text{NdO}_x + \text{Nd}_2\text{O}_3$ hcp + Nd_2O_3 $\text{Ia}\bar{3}$;
- Figure S7.2f : $\text{NdO}_x + \text{Nd}_2\text{O}_3$ $\text{Ia}\bar{3}$.

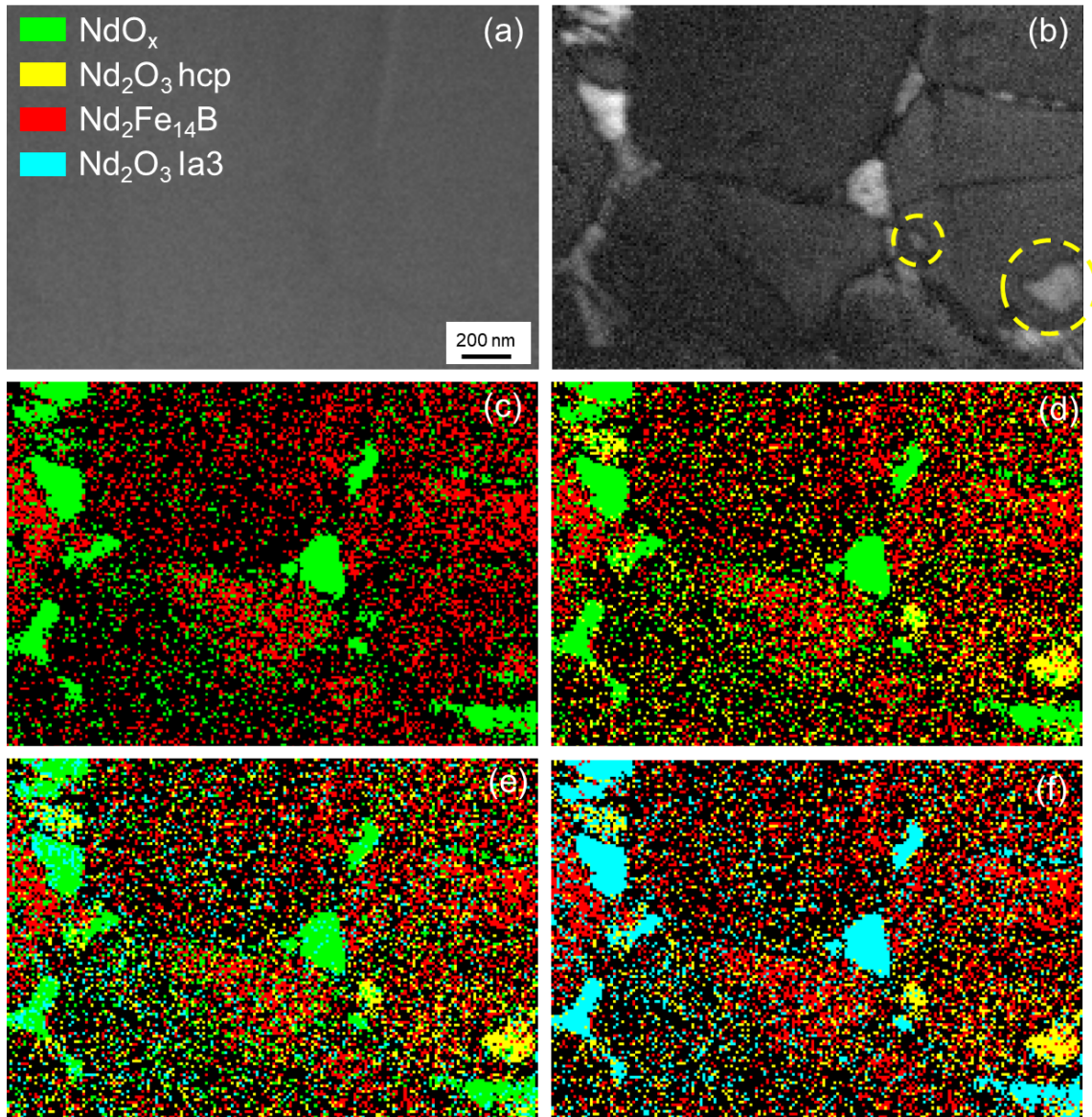


Figure S7.2 : Analyse EFSD d'une lame mince ; (a) image MEB sous détecteur SE ; (b) représentation de la qualité d'indexation de chaque pixel ; (c),(d),(e),(f) cartes de phases selon les phases choisies et indexées.

La Figure S7.2b, qui représente la qualité d'indexation en fonction de la nuance de gris (plus la zone est claire, meilleure est l'indexation) nous montre que le logiciel indexe mieux les phases aux joints de grains que les grains magnétiques. En comparant les Figure S7.2c et Figure S7.2d, nous observons que les phases aux joints multiples sont de structures NdO_x (en vert) tandis que seuls quelques pixels isolés sont indexés selon la phase Nd₂O₃ hcp (en jaune). Des pixels isolées sont souvent synonymes d'une erreur d'indexation due à un cliché de diffraction de pauvre qualité. Seules deux zones intragranulaires, entourées en jaune sur la Figure S7.2b semblent correspondre à Nd₂O₃. Ce résultat pourrait confirmer les observations par diffraction électronique réalisées au MET, puisque plusieurs précipités intragranulaires ont été identifiés comme Nd₂O₃ dans le chapitre 3.2.3.3. En comparant les Figure S7.2d et Figure S7.2f, nous remarquons que, lorsque nous remplaçons la phase NdO_x par la phase Nd₂O₃ Ia $\bar{3}$ dans l'analyse, toutes les zones aux joints multiples sont indexées selon Nd₂O₃ Ia $\bar{3}$. Ce résultat confirme que la phase Nd₂O₃ Ia $\bar{3}$ présente une structure quasi identique à NdO_x et

qu'il apparaît complexe de les différencier par cette technique. En effet, sur la Figure S7.2e, en incorporant à la fois les structures Nd_2O_3 $Ia\bar{3}$ et NdO_x dans l'analyse, le logiciel indexe aléatoirement l'une ou l'autre dans les joints multiples. Seule la recherche de tâches de sous-structures sur des clichés de diffraction MET semblent pouvoir permettre de différencier ces deux phases.

Annexe 8 - Données complémentaires sur l'observation des inclusions Nd-rich

Dans cette annexe, nous proposons de discuter de clichés de diffraction supplémentaires pour compléter les discussions des chapitres 3.4 et 5.2 sur les inclusions Nd-rich. Nous avons choisi de présenter ces inclusions en annexe pour les raisons suivantes :

- Ces inclusions proviennent d'une lame mince issue d'un échantillon enrichie en Cu, même si nous pensons que les éléments d'addition à bas point de fusion n'ont pas d'impact sur l'étape de germination et sur le formation des oxydes intragranulaires, nous ne pouvons pas exclure la présence d'inclusion de type Nd-rich/NdCu issues de poches de liquide nanométriques emprisonnés par les grains de phase magnétique au refroidissement
- Dans certains grains, de taille micronique, de nombreuses inclusions sont présentes. Il devient donc plus complexe de rechercher et de discuter d'un potentiel agent germinant.
- Les analyses S-TEM EDX ont révélé que certaines inclusions ne semblaient pas oxydées. Tout en gardant à l'idée que la quantification de l'oxygène en S-TEM EDX reste complexe, nous avons choisi de proposer un discours adapté et plus réservé concernant ces inclusions.
- Dans certains cas particuliers, il apparaît complexe de différencier avec certitude les axes de zone de la phase NdO_x lorsque son paramètre de maille est de 5,2 Å de ceux de la phase Nd₂O₃, à cause de la proximité de paramètre de maille des deux phases et des similitudes d'organisation atomique (ce sont deux phases compactes). Par exemple, le cliché de diffraction de la phase NdO_x selon l'axe de zone [1,1,2] est presque identique à celui de la phase Nd₂O₃ selon l'axe de zone [1,-1,0].

La Figure S8.1 présente deux images d'un grain de taille micronique dans lequel nous avons observé un grand nombre d'inclusions. Les analyses S-TEM EDX associées sont aussi présentées. Dans ce grain, nous récolté les clichés de diffraction de 6 inclusions Nd-rich. Les résultats sont regroupés dans la Figure S8.1c. Tous ces précipités sauf celui encadré en orange ont été indexés sur la phase NdO_x avec un paramètre de maille $a = 5,5$ Å tandis que le précipité encadré en orange possède un paramètre de maille $a = 5,2$ Å. Sur certains de ces précipités, le signal lié à l'oxygène est clairement défini sur les EDX S-TEM, tandis que sur quelques-uns, il n'est pas possible de conclure. Enfin, aucun des précipités identifiés ici ne semble contenir du Cu. Toutefois, nous voyons sur les cartographies que d'autres précipités contiennent du Cu, mais nous n'avons pas pu confirmer leur structure.

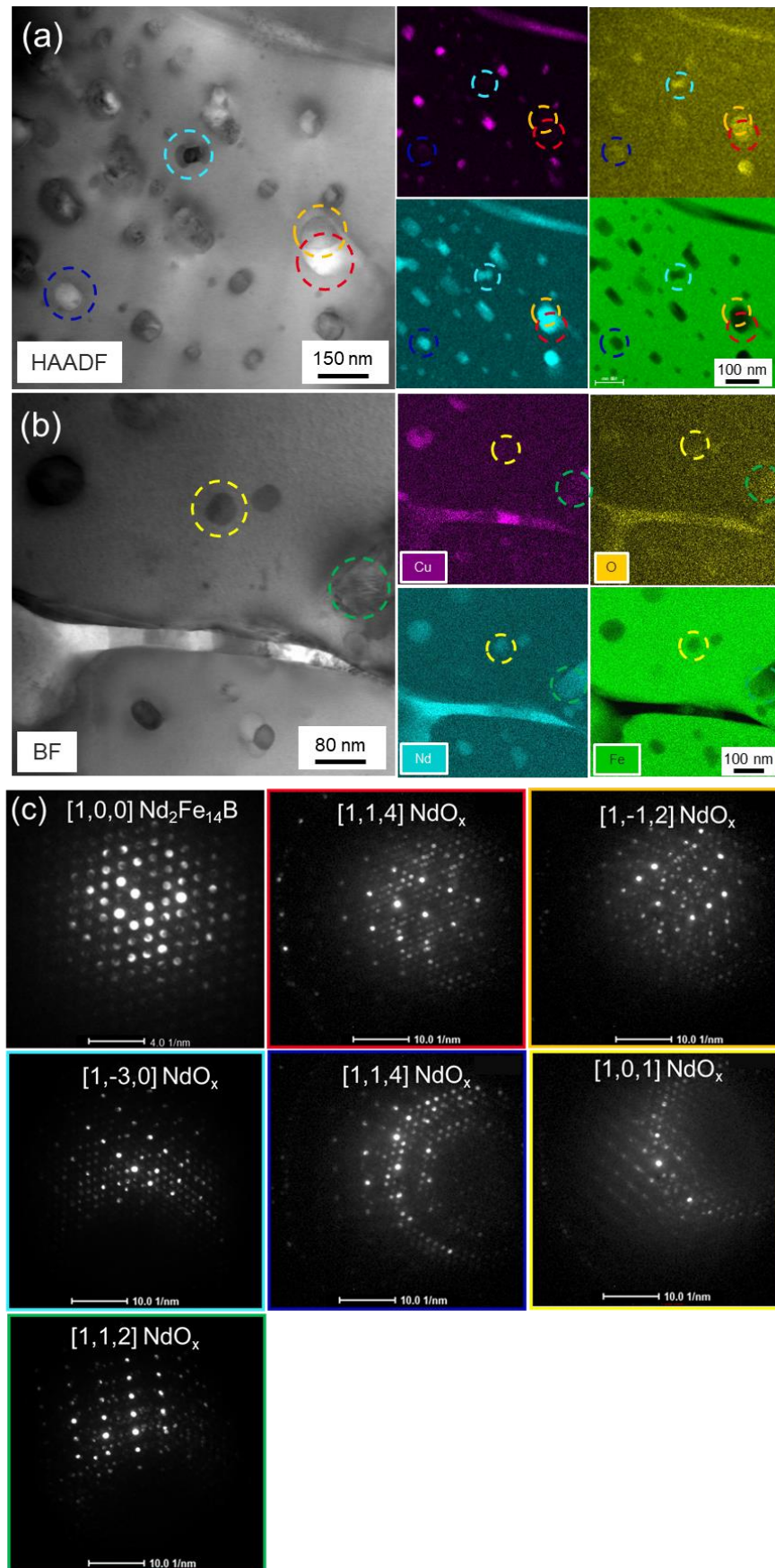


Figure S8.1 : (a,b) Imagerie S-TEM HAADF et BF de deux zones d'un même grain avec les cartographies EDX associées ; (c) Cliché de diffraction du grain, puis des 6 inclusions entourées sur les images a et b avec leurs couleurs respectives.

Des relations d'orientation ont été extraites de ces clichés de diffraction, à partir de la même méthode que celle présentée dans le chapitre 5.2.3, en tolérant toutefois une désorientation possible entre les plans parallèles :

- Inclusion n°1 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[1,1,4]_{\text{NdO}_x}$ et $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(-1,-3,1)_{\text{NdO}_x}$; $(-1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,-1,0)_{\text{NdO}_x}$
- Inclusion n°2 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[1,1,2]_{\text{NdO}_x}$ et $(0,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,1,-1)_{\text{NdO}_x}$; $(3,-1,-1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(-1,0,1)_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(-1,3,-1)_{\text{NdO}_x}$
- Inclusion n°3 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[0,1,3]_{\text{NdO}_x}$ et $(0,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,0,0)_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,-1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(3,-3,1)_{\text{NdO}_x}$
- Inclusion n°4 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[1,1,4]_{\text{NdO}_x}$ et $(0,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(-1,-3,1)_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(3,-1,1)_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,0,-1)_{\text{NdO}_x}$
- Inclusion n°5 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[1,0,1]_{\text{NdO}_x}$ et $(0,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(0,1,0)_{\text{NdO}_x}$, $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,1,1)_{\text{NdO}_x}$
- Inclusion n°6 : $[1,0,0]_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $[1,1,2]_{\text{NdO}_x}$ et $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(1,-1,0)_{\text{NdO}_x}$; $(-1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $(-1,-1,1)_{\text{NdO}_x}$

Trois relations d'orientation semblent revenir à plusieurs reprises, à savoir $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $\{1,1,0\}_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $\{1,3,1\}_{\text{NdO}_x}$; $(1,0,1)_{\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}}$ // $\{1,1,1\}_{\text{NdO}_x}$ et laissent présager d'une possible relation d'épitaxie entre les inclusions NdO_x cfc et les grains magnétiques, en sachant que les plans de type $\{1,1,0\}$ et $\{1,1,1\}$ des oxydes cubiques contiennent tous les deux les directions de plus forte densité atomique.

Annexe 9 - Observation MET d'une phase inconnue dans les échantillons FLLP recuits

Lors de l'observation MET de la lame mince associée à l'échantillon NdFeB FLLP recuit, une phase supplémentaire a été observée. La Figure S9.1 représente une zone contenant plusieurs grains magnétiques, des JDG, des jonctions multiples, des inclusions, et cette nouvelle phase. Tout d'abord, il est possible de distinguer deux inclusions Nd-rich localisées dans une jonction multiple. L'une de ces inclusions semble oxydée, mais d'après le cliché de diffraction associée (n°2 sur la Figure S9.1c) c'est une zone amorphe. La seconde présente un cliché de diffraction associée à la structure NdO_x avec $a = 5,2 \text{ \AA}$ comme déjà observée sur plusieurs inclusions dans le manuscrit principal.

Toutefois, pour la présente discussion, ce sont les zones 3 et 4 qui nous intéressent. Dans ces deux zones, une phase apparaît sous la forme de grains allongés, similaires à des « bâtonnets ». Ces bâtonnets ont été observés par EDX (Figure S9.1b) et en diffraction électronique (Figure S9.1c). Des pointés EDX ont aussi été réalisés dans les zones indiquées « phase 1 » et « phase 2 » sur la Figure S9.1a. Les spectres associés sont présentés sur la Figure S9.1d. Le pointé n°1 a été réalisé sur une phase riche en B tandis que le pointé n°2 a été réalisé sur la phase magnétique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ pour obtenir une base comparative.

D'après les cartographies et les pointés EDX, cette nouvelle phase contient une quantité plus faible de Fe que la phase magnétique et une quantité plus élevée de Nd. De plus, le signal associé au B, même s'il doit être interprété avec précaution, est bien plus élevé sur le spectre 1. Les clichés de diffraction associés à cette nouvelle phase (1 et 4 sur la Figure S9.1c) n'ont pu être indexés sur les structures $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, NdO_x , Nd_2O_3 . La proximité de certains spots sur les clichés présume d'une phase à grand paramètre de maille, bien plus élevé que celui des oxydes par exemple.

En résumé, cette phase semble être une phase à haut paramètre de maille, à forte concentration en B et avec un ratio Nd/Fe plus élevé que le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nous supposons que ce puisse être la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, une phase tétragonale tout aussi complexe cristallographiquement que le $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et dont les paramètres de maille élevés ($a = 7,12 \text{ \AA}$ et $c = 35,1 \text{ \AA}$) pourraient être compatibles avec les clichés de diffraction observés. De plus, c'est une phase que nous avons déjà pu observer dans le chapitre 3 sur des aimants FLLP, sous la forme de grain beaucoup plus gros, de plusieurs microns. Les conditions de refroidissement en FLLP permettent donc la formation de cette phase et il ne serait pas impossible d'en observer aussi à cette échelle. Toutefois, nous ne pouvons pas apporter plus d'informations pour le moment.

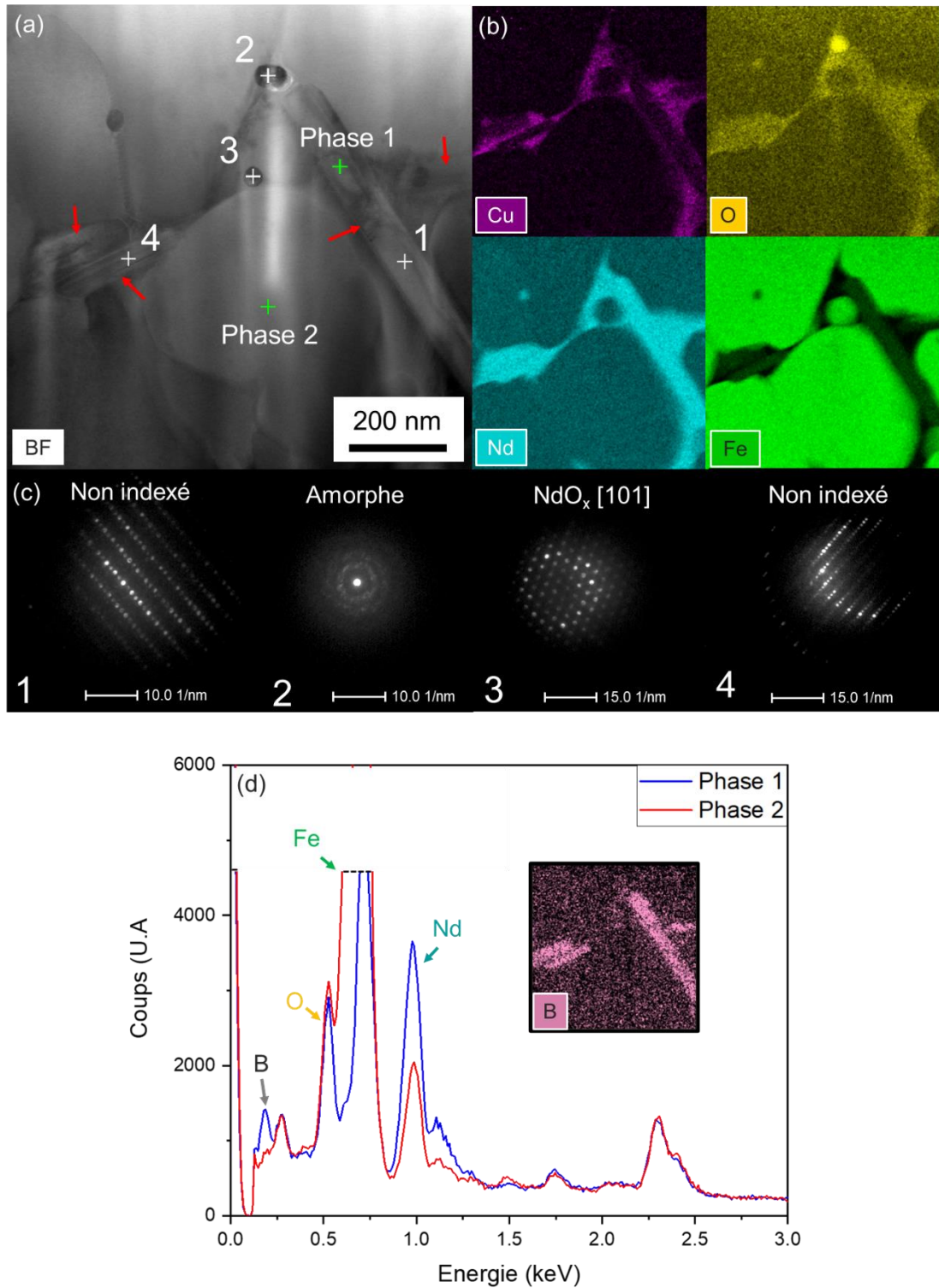


Figure S9.1 : (a) Observation S-TEM BF d'une nouvelle phase ayant la forme de bâtonnets allongés ; (b) analyse S-TEM de la zone ; (c) clichés de diffraction associés aux points de l'image (a) ; spectres EDX associés aux pointés indiqués « Phase 1 » et « Phase 2 » sur l'image (a). La cartographie EDX du bore dans cette zone est aussi présentée.

Annexe 10 - Apparition de zones nanostructurées après traitement thermique

Dans les échantillons recuits, de nouvelles zones nanostructurées sont apparues, qui n'étaient pas visibles sur les échantillons bruts de fabrication (Figure S10.1). Ces zones sont réparties régulièrement dans la microstructure et se distinguent particulièrement bien du reste de la microstructure par un contraste global plus clair à faible grossissement en contraste rétrodiffusé au MEB. En observant plus en détail ces zones (Figure S10.1b), nous pouvons distinguer *a minima* 4 contrastes différents, pouvant potentiellement être associés à 4 phases différentes :

- Une première phase plus sombre, entourée en rouge sur les images, prend la forme de grains plutôt circulaires de plusieurs centaines de nm.
- Une seconde phase, plus claire, entourée en orange, prend la forme de petits grains de forme plutôt rectangulaire dont la taille semble varier de 100 nm à 300 nm. Ces grains composent la majeure partie de ces nouvelles zones nanostructurées. Le niveau de gris de ces grains est proche de celui des grains magnétiques situés à l'extérieur de ces zones.
- Une troisième phase, en gris clair et indiquée par des flèches vertes, prend la forme de grains beaucoup plus gros de taille micrométrique.
- Enfin, la dernière phase, d'apparence beaucoup plus claire, remplit tout l'espace restant. Cette phase semble aussi concentrée dans certaines zones (indiquées par des flèches bleues), à l'image de la phase intergranulaire et des joints triples.

Des analyses EDX ont été réalisées pour compléter les observations. Elles sont présentées sur la Figure S10.1c,d sous forme de cartographies, de pointés et des spectres EDX associés. La taille caractéristique de cette microstructure est inférieure à la résolution de l'EDX pour l'analyse présentée à 5 kV (qui est d'environ 100 nm) c'est pourquoi l'analyse reste superficielle.

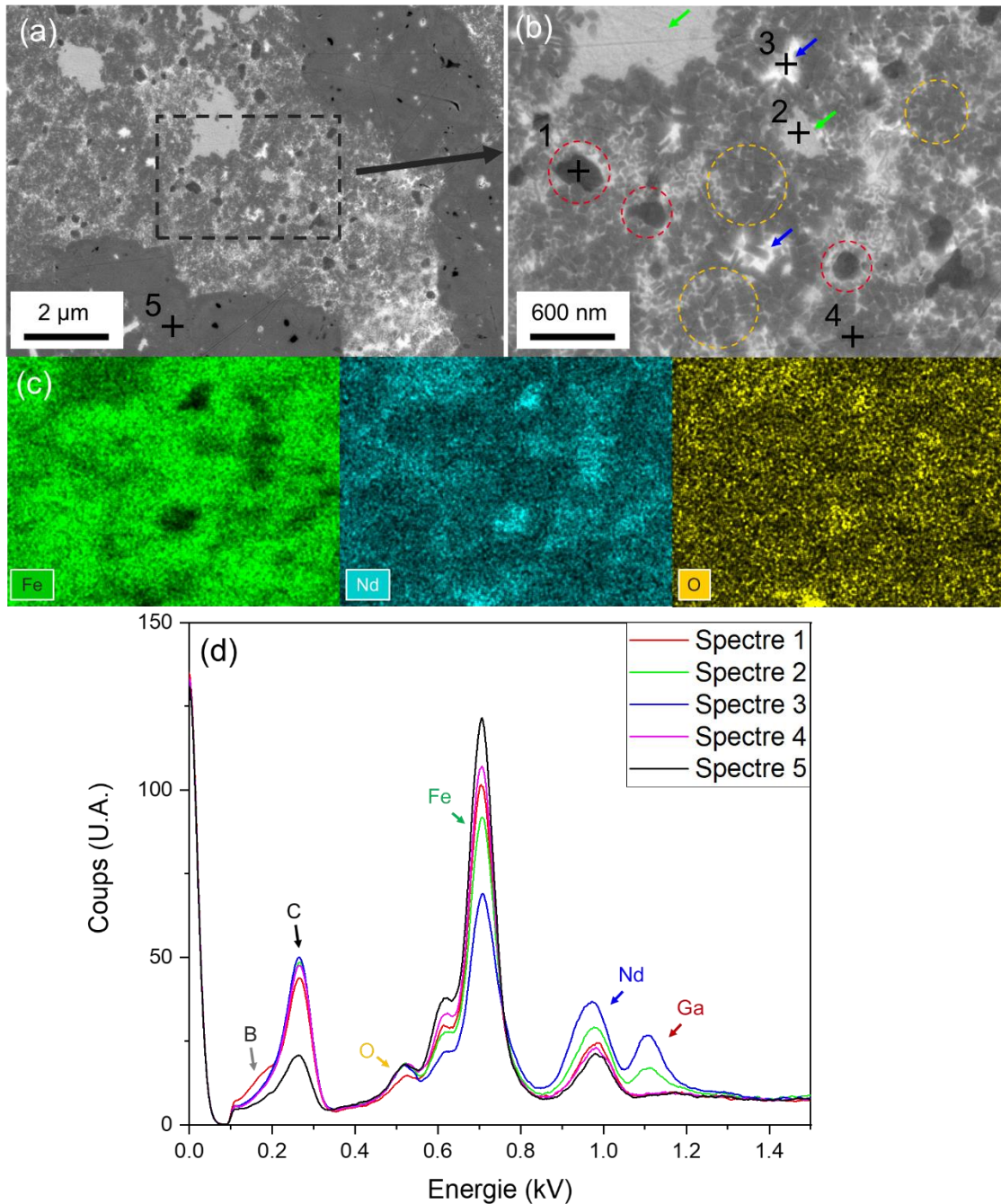


Figure S10.1 : (a) Image MEB BSE d'une zone sous-structurée ; (b) Zoom sur l'encadré noir de (a) ; (c) Cartographie EDX de la zone (b) ; (d) Spectres EDX associés au points représentés sur l'image (b).

Tout d'abord, sur les spectres EDX, nous remarquons que la phase la plus sombre (spectre 1) possède un signal associé au B (à 0,18 keV) plus élevé en comparaison d'un spectre de référence $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ réalisé à l'extérieur de cette zone (spectre 5). Ces grains semblent légèrement appauvris en Fe, et plus riches en Nd que la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Nous supposons donc que ces grains sombre soient la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$, déjà observée au chapitre 3.2.1.3 sous la forme de grains beaucoup plus gros. De plus, leur taille pourrait correspondre avec les phases inconnues observées dans l'annexe précédente (Annexe 9) que nous estimons aussi être de la phase $\text{Nd}_{1+\varepsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4$. Pour la seconde phase, les grains rectangulaires ont un contraste BSE très proche des grains magnétiques à l'extérieur de la zone. Les points associés (spectre 4) sont

très similaires à ceux réalisés à l'extérieur de la zone (spectre 5). Nous supposons que ces petits grains sont de la phase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Pour la troisième phase (spectre 2), la plus grosse, semble riche en Nd, appauvrie en Fe, et légèrement concentrée en éléments d'addition (Cu, Ga). Elle pourrait être associée à la phase $\text{Nd}_6\text{Fe}_{13}(\text{Cu,Ga})$, une phase pouvant se développer pendant le recuit d'après les études de la littérature ainsi que les diagrammes de phases (voir les équations (S11.2), (S11.3) et (S11.4) de l'Annexe 11). Enfin, la dernière phase, la plus claire, pourrait être associée aux phases intergranulaires Nd-rich de cette nouvelle zone nanostructurée (spectre 3) avec un taux élevé de Ga et de Cu.

D'un point de vue général, nous supposons que ces nouvelles zones nanostructurées pourraient être le résultat de la recombinaison des zones de $\alpha\text{-Fe}$ et de Nd-rich pendant le recuit, permettant la formation de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ainsi que d'autres phases. Ce résultat pourrait expliquer le léger gain en rémanence dans les échantillons recuits puisque ces zones sont régulièrement réparties dans les échantillons.

Toutefois, une analyse fine au MET serait nécessaire pour confirmer ces résultats.

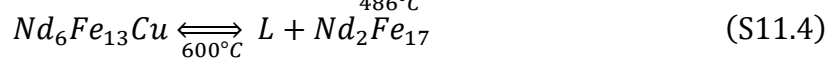
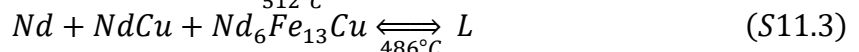
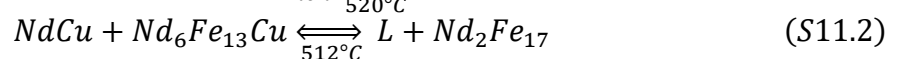
Annexe 11 - Etude d'un alliage NdFeBCu

Dans cette annexe, nous aborderons l'étude d'un alliage NdFeBCu. Cet alliage n'est pas présenté dans le corps du manuscrit. Toutefois, nous avons mené son étude tout au long du projet de thèse en parallèle de celle de l'alliage de référence présenté au chapitre 3. Les conclusions des résultats avec l'alliage NdFeBCu sont moins abouties, c'est pourquoi nous les présentons uniquement en annexe. La trame est identique à celle du chapitre avec une étude paramétrique, une présentation des propriétés magnétiques, des observations microstructurales d'un échantillon imprimé, et enfin d'un échantillon recuit.

A11.1 Le Cu dans les aimants NdFeB

Nous avons discuté dans le chapitre 1.1.6.3 de l'utilisation d'éléments d'addition pour améliorer les propriétés magnétiques des aimants NdFeB. En particulier, les éléments permettant de former des eutectiques à bas point de fusion, dont fait partie le Cu, présentent un intérêt accru pour l'organisation de la phase intergranulaire et l'optimisation de la coercitivité.

De nombreuses études sur le rôle du Cu dans les aimants NdFeB existent [37], [152], [206], [207], [208], [209], [210], [211]. Le Cu participe à nombreuses réactions eutectiques à basse température avec le Nd [206], [212]. Ces réactions impliquent une phase liquide et se déroulent à des températures inférieures à celles du système Nd/NdFeB et font du Cu un élément de choix pour abaisser la température de fusion des phases intergranulaires et permettre de les réorganiser lors des traitements thermiques :



De plus, Sepehri-Amin et al. [50] ont montré dans des échantillons contenant du Cu la présence d'une couche amorphe enrichie en Cu de quelques dizaines de nm au niveau de l'interface entre les phases intergranulaires et les grains. L'observation d'une ségrégation en Cu serait cohérente avec la présence d'un eutectique Nd/NdCu mais aucune observation n'a permis de le confirmer. Les auteurs ont supposé que cette couche amorphe réduit les défauts à l'interface.

Nous avons donc choisi pour cette étude de fabriquer des échantillons par FLLP avec une poudre enrichie en Cu. C'est la composition référencée SC58, sans Dy, et avec 1 %at. de Cu comme élément d'addition principal.

A11.2 Fabrication des échantillons

Les paramètres de fabrication ont été fixés à $V_{scan} = 1250 \text{ mm.s}^{-1}$, $h = 70 \mu\text{m}$, $e = 30 \mu\text{m}$ comme pour le plateau présenté dans le chapitre 3. La puissance est le seul paramètre variable, de 100 à 150 W, pour une EBV comprise entre 38 et 57 J.mm^{-3} . Le plateau de fabrication est présenté dans la Figure S11.1. Les échantillons présentent un taux d'oxygène de 2400 PPM.

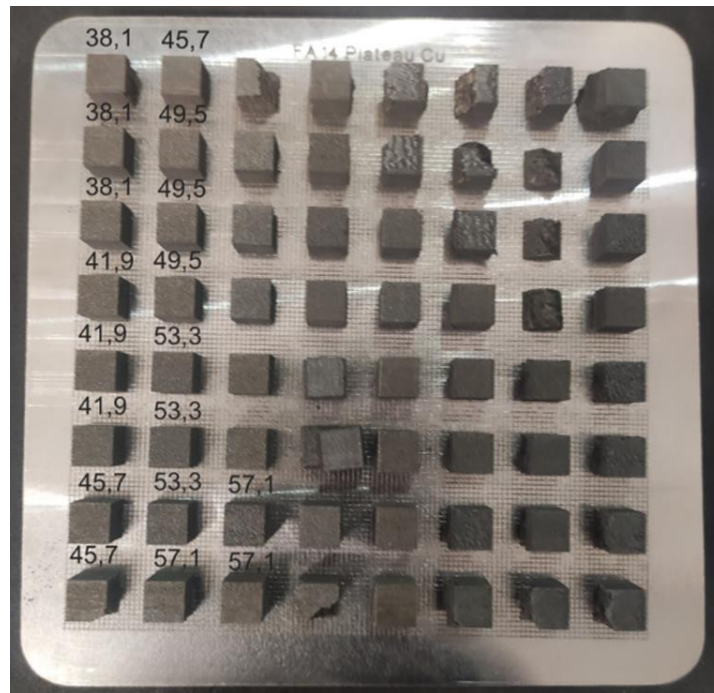


Figure S11.1 : Plateau de Fabrication 14 fabriqué avec la poudre SC58.

A11.3 Propriétés des échantillons imprimés

La densité et les propriétés magnétiques des échantillons sont présentées sur la Figure S11.2. A notre grande surprise, aucun des échantillons ne possède de propriétés supérieures au seuil défini dans le chapitre 3, représenté par l'encadré vert. En moyenne, la densité est inférieure de 2 à 4 % par rapport aux échantillons du chapitre 3 et la rémanence se situe autour de 0,6 T ; mais c'est principalement la coercitivité qui est faible, avec des échantillons ne dépassant pas les 800 kA.m^{-1} contre 1200 kA.m^{-1} dans les échantillons sans Cu ajouté.

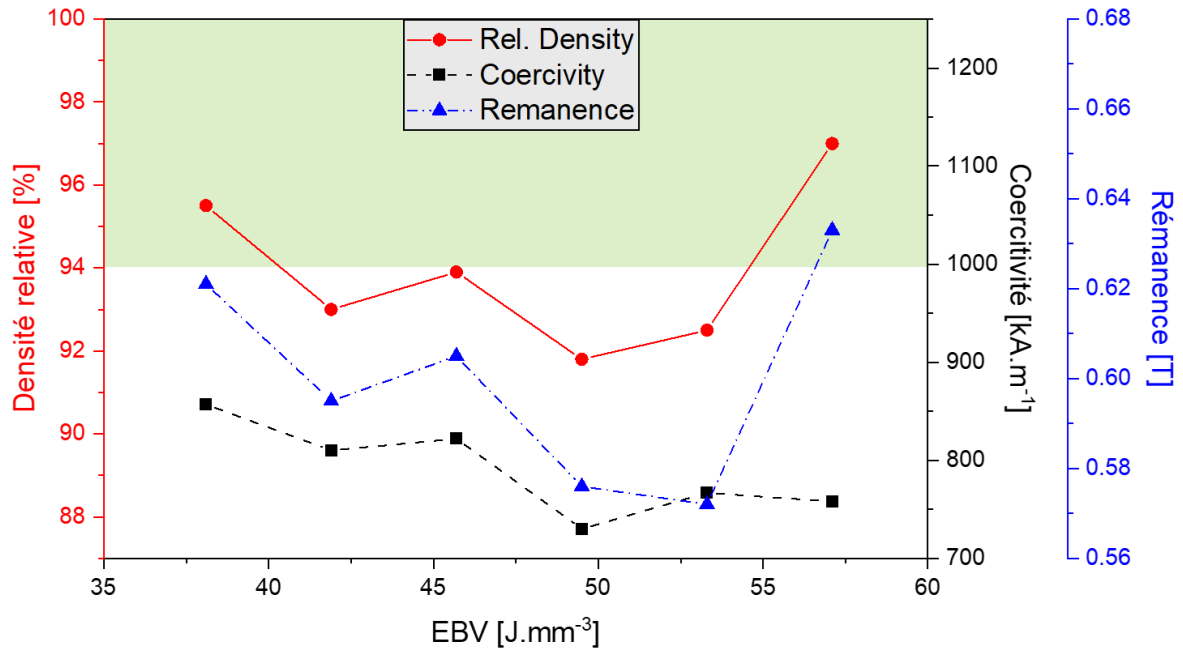


Figure S11.2 : Densité et propriétés magnétiques des aimants imprimés en fonction de la VED. Le plateau optimum pour la composition sans éléments d'addition, présentée dans le chapitre 3 est à nouveau représenté par l'encadré vert.

A11.4 Recuit

Comme dans le chapitre 3, les échantillons avec les propriétés magnétiques les plus élevées ont été recuits à 600 °C pendant 10 min puis 470 °C pendant une heure. Les courbes de démagnétisation d'un échantillon brut et de son homologue recuit sont présentées dans la Figure S11.3. Les propriétés magnétiques ont de nouveau été mesurées dans les trois directions de l'espace et aucune différence notable n'a été observée. Les échantillons ont bénéficié d'une plus forte augmentation de coercivité après traitement thermique que pour les échantillons du chapitre 3, de 50 à 70 % en moyenne. La rémanence et le $(BH)_{max}$ ont aussi augmenté, respectivement de 3 à 6 % et de 20 à 60 %. Il apparaît cependant important de préciser que les propriétés les plus élevées obtenues après traitement thermique (respectivement $H_{cJ} = 1300 \text{ kA.m}^{-1}$, $B_r = 0,65 \text{ T}$ et $(BH)_{max} = 65 \text{ J.mm}^{-3}$) restent inférieures à celles des échantillons du chapitre 3. Le Cu n'a pas amélioré les propriétés magnétiques, même après traitement thermique.

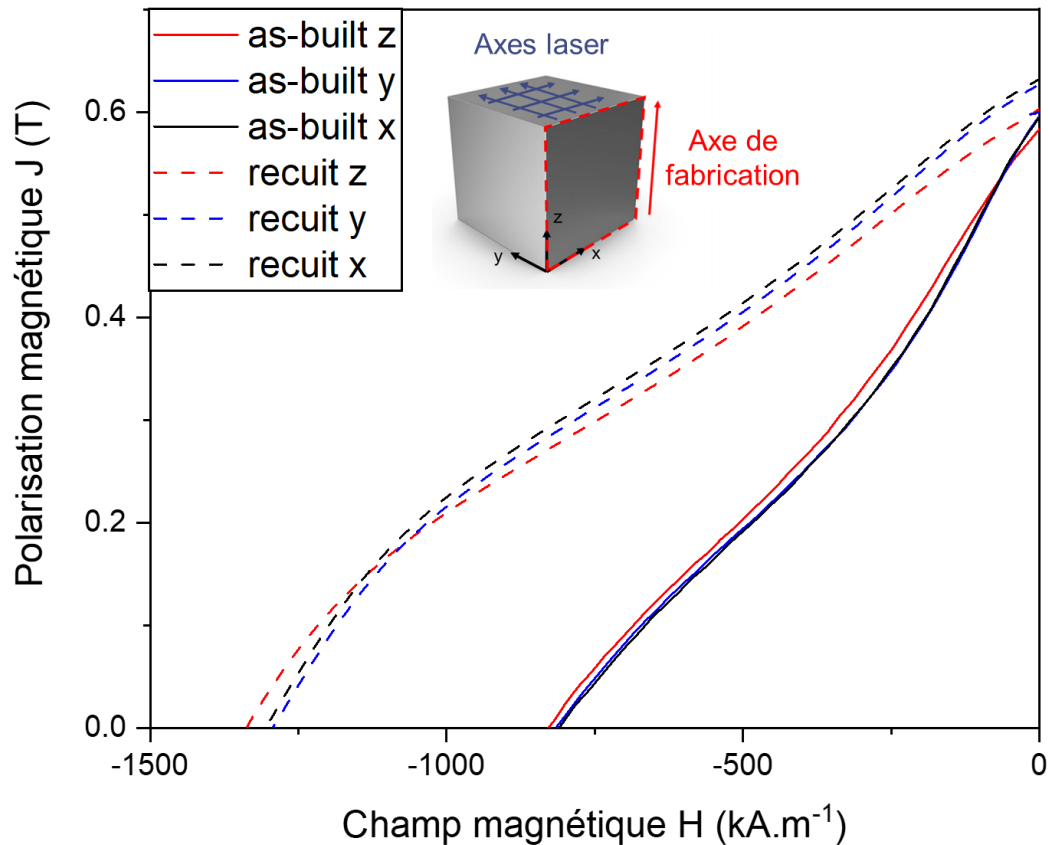


Figure S11.3 : Courbes de désaimantation d'un échantillon brut de fabrication et recuit avec une EBV = $41.9 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$.

A11.5 Caractérisation d'un échantillon brut de fabrication

Comme dans le chapitre 3, un échantillon aux propriétés magnétiques élevées a été caractérisé en microscopie électronique à plusieurs échelles, d'abord au MEB, puis au MET.

A11.5.1 Observation générale de la microstructure en MEB

La microstructure générale d'un échantillon est présentée dans la Figure S11.4. Cette microstructure est très similaire à celle des échantillons présentés dans le chapitre 3 puisqu'on retrouve de nouveau les piscines de fusion (délimitées en bleu dans la Figure S11.4b), les grains colonnaires qui bordent les piscines de fusion, ainsi que les grains équiaxes dont la taille varie en fonction de leur localisation, particulièrement visibles sur la Figure S11.4b. Sont aussi visibles les oxydes de Nd circulaires de taille micronique (Figure S11.4c), les clusters de α -Fe et les grains de poudre partiellement fondus (Figure S11.4d). Toutefois, sur la Figure S11.4d une nouvelle phase semble entourer les grains de α -Fe, avec un contraste gris clair toutefois plus foncé que celui habituellement observé pour les phases Nd-rich. Ce contraste pourrait témoigner d'un enrichissement en Cu des phases Nd-rich, toutefois ce ne sont que des suppositions, et des analyses plus en profondeur seraient nécessaires pour conclure.

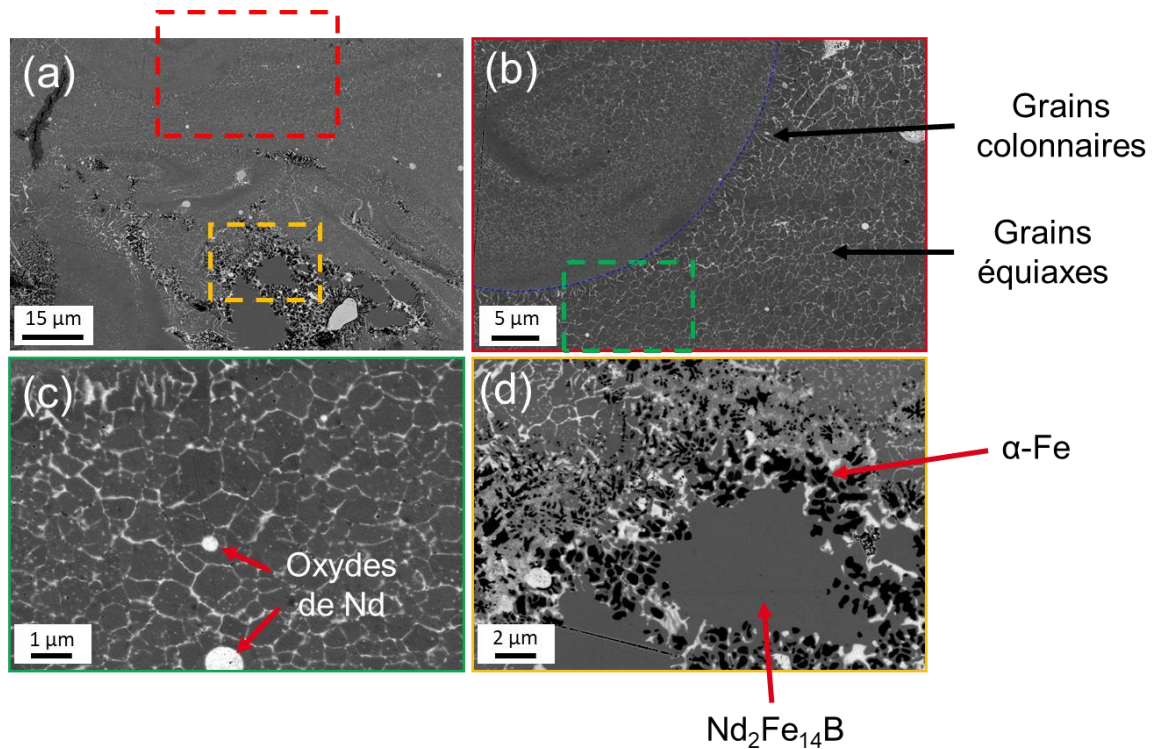


Figure S11.4 : Observation MEB d'un échantillon optimal du plateau 14 : (a) image à faible grossissement et distinction de la microstructure générale ; (b) observations des grains et des piscines de fusion ; (c) zoom sur les grains équiaxes ; (d) zoom sur les zones de α -Fe.

Ainsi, à l'échelle du MEB, il n'est pas possible de distinguer de différence notable de microstructure qui pourrait expliquer de tels écarts de coercitivité entre les échantillons avec ajout de Cu, et les échantillons du chapitre 3. Toutefois, nous savons que la coercitivité est principalement liée à la phase intergranulaire. Or la phase intergranulaire est difficilement caractérisable à cette échelle. Des caractérisations plus fines au MET ont été réalisées pour tenter d'élucider cette baisse de coercitivité.

A11.5.2 Observation Fine au MET

La microstructure a été observée à l'échelle nanométrique au MET. La lame mince est présentée dans son ensemble sur la Figure S11.5. L'insertion d'un diaphragme objectif en mode MET nous permet de réaliser une image où le contraste lié à la diffraction est accentué. Les grains semblent plus gros que dans la lame sans Cu du chapitre 3. Cette lame est très probablement extraite d'une zone affectée thermiquement. La microstructure reste complexe. Les grains sont contraints, comme le montrent les variations de contraste multiples au sein d'un même grain. Les structures cristallines des grains de phase magnétique sont très probablement légèrement distordues. Au sein des grains microniques les plus gros, de nombreux précipités sont observés, parfois même plus d'une dizaine (Figure S11.5d). De nombreux contrastes sont observés dans les joints de grains (Figure S11.5a,b). Enfin, les phases aux joints multiples ne semblent pas homogènes (Figure S11.5c). Tous ces points seront abordés plus en détail dans la suite.

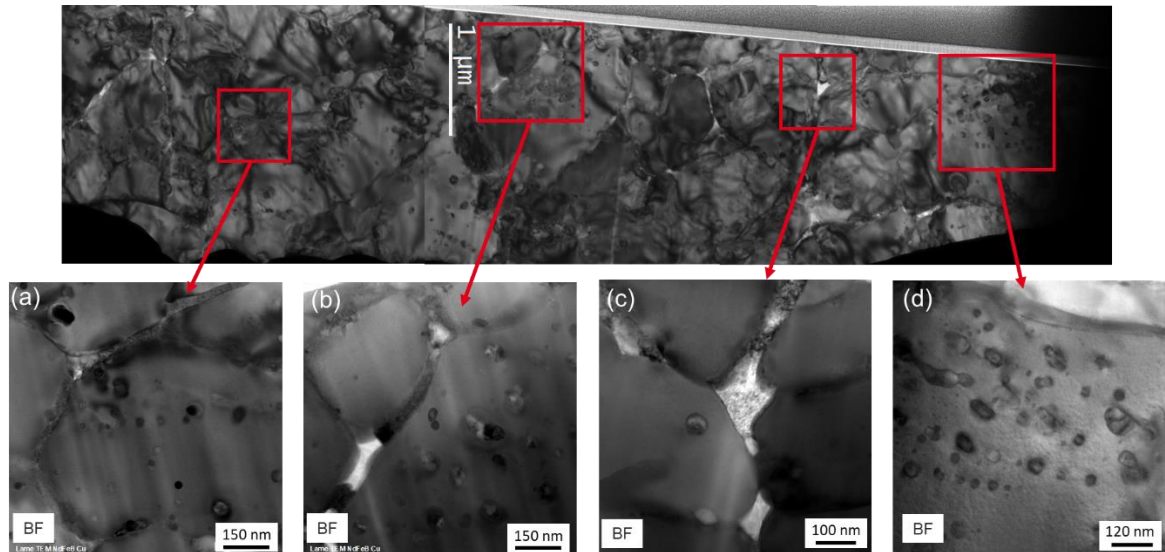


Figure S11.5 : Observation générale de la lame ainsi que des zones qui seront discutées dans la suite de cette annexe.

A. Phases intergranulaires

Pour rappel, la coercitivité dépend très fortement des phases intergranulaires. Pour rendre compte de la faible coercitivité observée dans nos échantillons riches en Cu, nous avons réalisé une étude approfondie des joints de grains ainsi que des jonctions triples. La Figure S11.6 présente tout d'abord une zone composée de plusieurs jonctions multiples. L'analyse par EDX (Figure S11.6b et Tableau S11.1) montre que les quatre zones étudiées sont oxydées. Pour les zones 2, 3 et 4 nous remarquons que le taux de TR est très hétérogène, allant de 37 à 72 %at. Pourtant, d'après les clichés de diffraction (Figure S11.6c), ces trois zones possèdent la même structure NdO_x avec un paramètre de maille $a \approx 5,5 \text{ \AA}$. La zone 1 est la seule présentant une quantité significative de Cu avec environ 12 %at. Toutefois, cette zone semble présenter une quantité de défauts conséquente, car la diffraction ne permet pas d'identifier de structure cristalline précise. Ce constat a été réalisé à plusieurs reprises sur des zones intergranulaires riches en Cu. Nous soupçonnons donc que la présence de nombreux défauts dans les phases intergranulaires riches en Cu puisse être à l'origine de la faible coercitivité mesurée sur ces aimants.

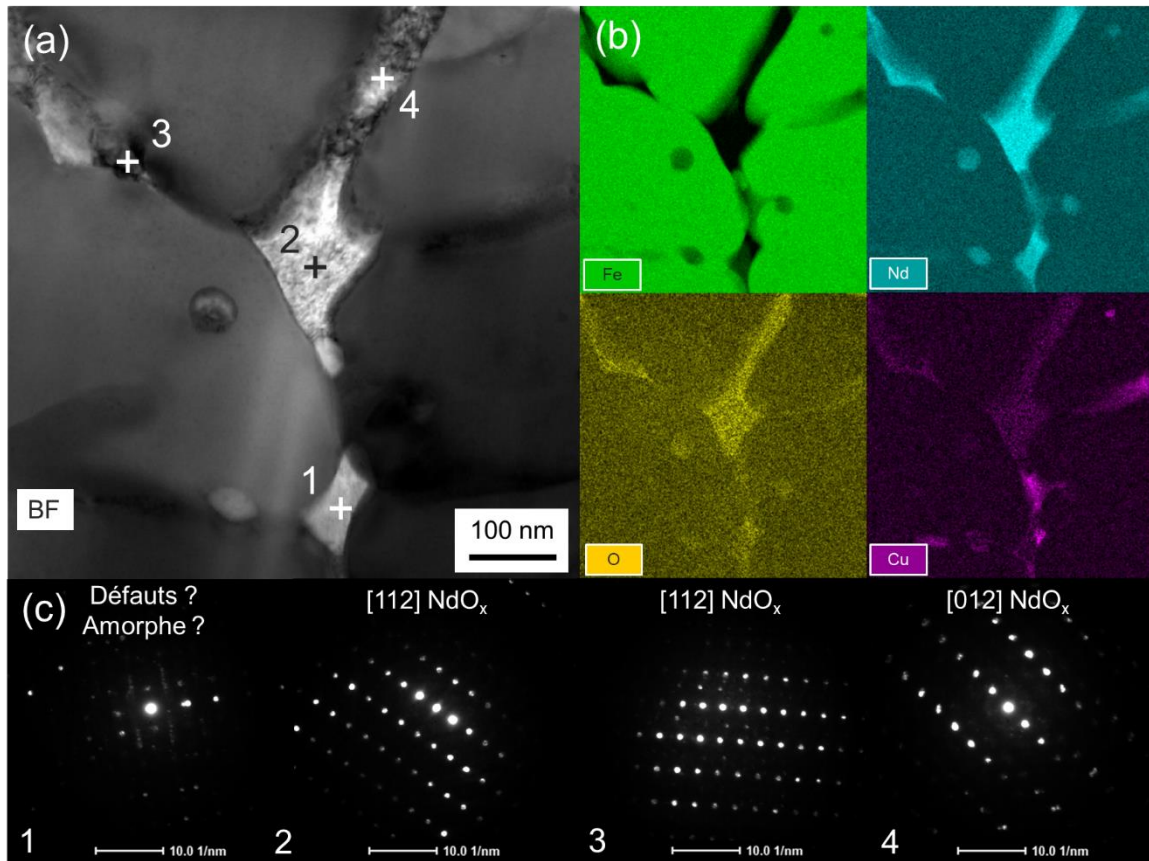


Figure S11.6 : (a) Observation S-TEM BF d'un zone de jonctions multiples ; (b) cartographies S-TEM EDX associées ; (c) clichés de diffraction des 4 zones sélectionnées sur (a).

Tableau S11.1 : Résultats de l'analyse Semi-quantitative des 4 spectres de la Figure S11.6.

%at.	Fe	TR	O	Cu	Co,Ga,Al
Point 1	5,9	63	14,1	11,6	5,4
Point 2	3,6	72,2	17,7	0,5	6,0
Point 3	2,8	67,2	25,1	1,3	3,6
Point 4	41,9	37,3	14,2	1,4	5,2

Un joint de grain de 20-30 nm d'épaisseur a été observé plus en détail (Figure S11.7). Ce joint de grain permet d'illustrer toute la complexité de la phase intergranulaire dans les aimants NdFeB. Tout d'abord, sur l'image S-TEM BF (Figure S11.7a) nous pouvons distinguer 5 contrastes différents au sein de ce joint de grain, tous encadrés d'une couleur différente. Sur les cartographies EDX (Figure S11.7b) nous retrouvons des variations de composition chimique le long de ce joint de grain. Les changements de composition chimique concordent presque parfaitement avec les changements de contraste. La zone rouge, à l'extrémité du joint de grain, admet une structure cubique avec un paramètre de maille $a \approx 5,5 \text{ \AA}$ comme pour les jonctions multiples. Cette zone semble uniquement riche en Nd. Ensuite, la zone en bleu apparaît amorphe en diffraction électronique. Cette zone semble riche en Cu et aussi légèrement enrichie en oxygène. La zone en vert admet de nouveau une structure cubique

$a \simeq 5,5 \text{ \AA}$ avec un cliché de diffraction électronique bien défini, tandis que la zone en jaune admet la même structure, orientée identiquement, mais le cliché de diffraction est plus brouillé et l'EDX montre que cette zone est plus oxydée que la zone verte. Les zones jaunes et vertes pourraient provenir de la même phase (on remarque d'ailleurs une continuité de plans atomiques sur les images HR-TEM). Toutefois, l'une des parties serait plus oxydée que l'autre. Ce point nous confirme la complexité de l'étude de l'insertion de l'oxygène dans les phases Nd-rich. Enfin, nous n'avons pas de données pour la zone en violet, mais les images TEM-HR semblent montrer une continuité de plans de diffraction, visible entre la zone violette et jaune. Enfin, un cliché de diffraction a été acquis dans la zone riche en Cu tout à droite du JDG (Figure S11.7i). Ce cliché a été indexé selon la phase l'axe $[1,1,0]$ de la structure NdO_x . Ainsi, en résumé, les portions vertes, jaune, violette ainsi que la zone issue du dernier pointé pourraient correspondre à une unique structure cristalline dont la concentration en Cu et en O varie le long du JDG. Seule la portion rouge admet une orientation différente, tandis que la portion bleue semble amorphe.

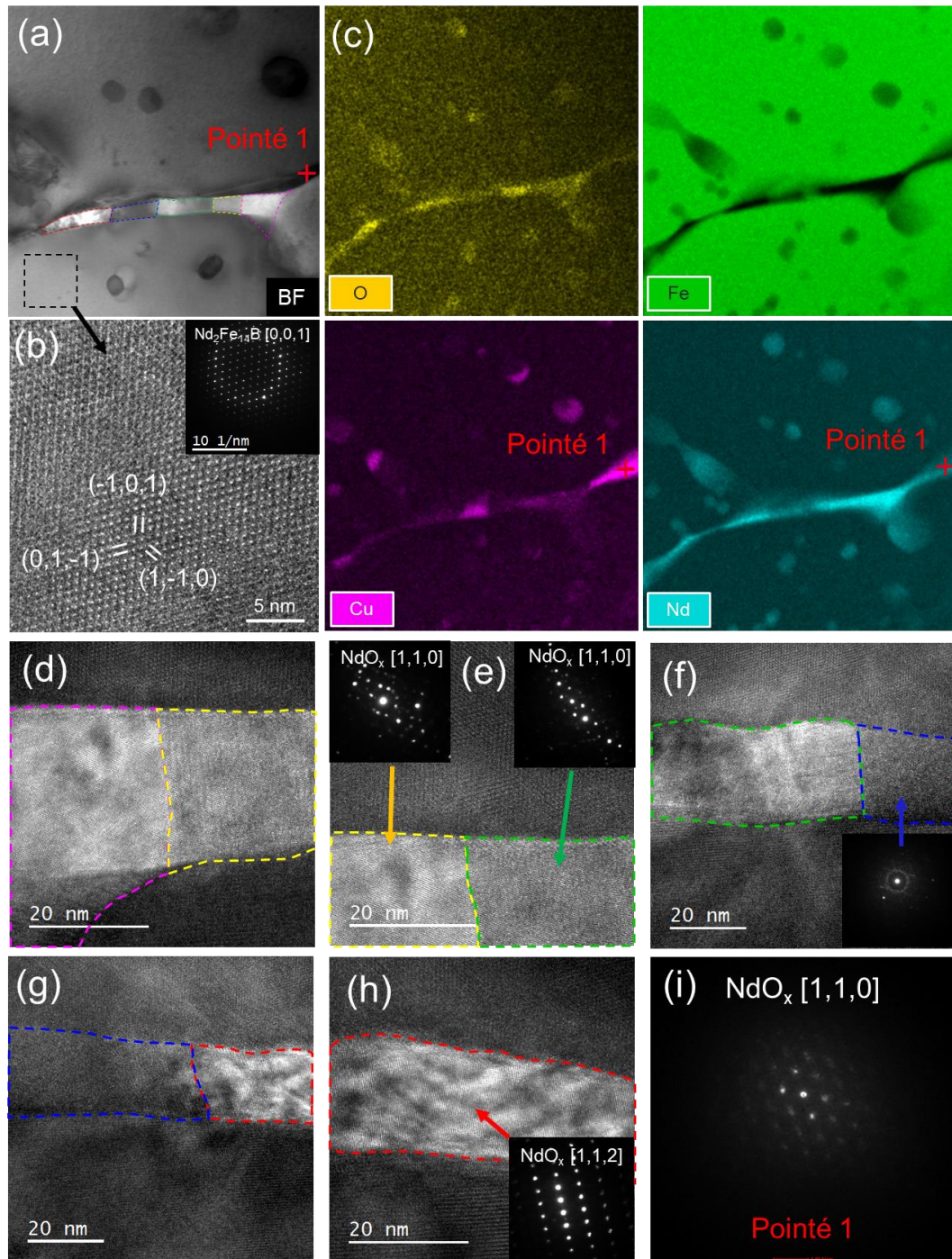


Figure S11.7 : Observation d'un joint de grain en imagerie haute résolution : (a) image S-TEM BF ; (b) image TEM HR du grain magnétique avec cliché de diffraction ; (c) cartographies S-TEM EDX de la zone ; (d,e,f,g,h) observation des différents contrastes observés au sein du joint de grain en mode TEM HR avec les clichés de diffraction associés acquis en nanodiffraction ; (i) cliché de diffraction associé au pointé identifié sur (a).

B. Phases intragranulaires

Les phases intragranulaires observées dans l'échantillon Cu sont présentées dans l'Annexe 8 car elles complètent les données sur la recherche de relations d'orientation cristallographiques pour l'étude de la germination. La Figure S11.8 illustre toute la complexité liée aux inclusions intragranulaires dans cet échantillon. En effet, les grains magnétiques semblent en moyenne plus gros quand dans la lame présentée au chapitre 3. Nous avons

observé plusieurs grains de taille micronique avec de nombreuses inclusions Nd-rich à l'intérieur. Il semblerait que certaines de ces inclusions soient oxydées, que d'autres soient enrichies en Cu, et même que parfois, certains précipités soient biphasés avec une partie riche en Cu et une partie uniquement riche en Nd ou oxydée (deux exemples sont montrés sur la Figure S11.8 par des flèches rouges).

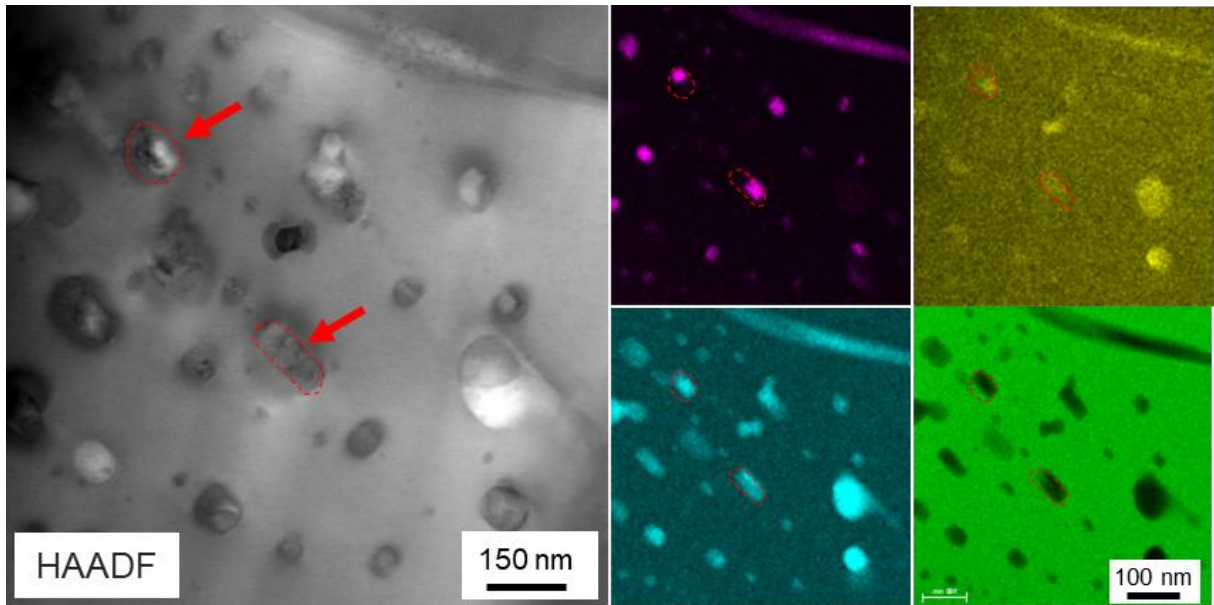


Figure S11.8 : Observation d'un grain micronique en S-TEM BF accompagné d'une cartographie EDX de la zone. Mise en évidence de nombreuses inclusions Nd-rich.

A11.6 Caractérisation d'un échantillon recuit

Les échantillons recuits ont uniquement été observés au MEB. Aucune analyse en profondeur n'a été réalisée durant la thèse. La microstructure d'un échantillon recuit est présentée dans la Figure S11.9. Encore une fois, nous retrouvons de nombreuses similitudes avec l'observation des échantillons du chapitre 3 : les phases aux joints triples sont plus grosses et plus nombreuses, témoignant d'une migration de la phase intergranulaire des joints de grains vers les jonctions triples. A cette échelle, il n'est pas possible de discuter de l'homogénéité des joints de grains et du bon découplage des grains. Nous distinguons plus facilement les zones de grains colonnaires des zones de grains équiaxes (Figure S11.9a,b,c). Les zones de α -Fe ont disparu, laissant très probablement place à de nouvelles zones complexes nanostructurées (Figure S11.9e,f), qui sont aussi discutées dans l'Annexe 10.

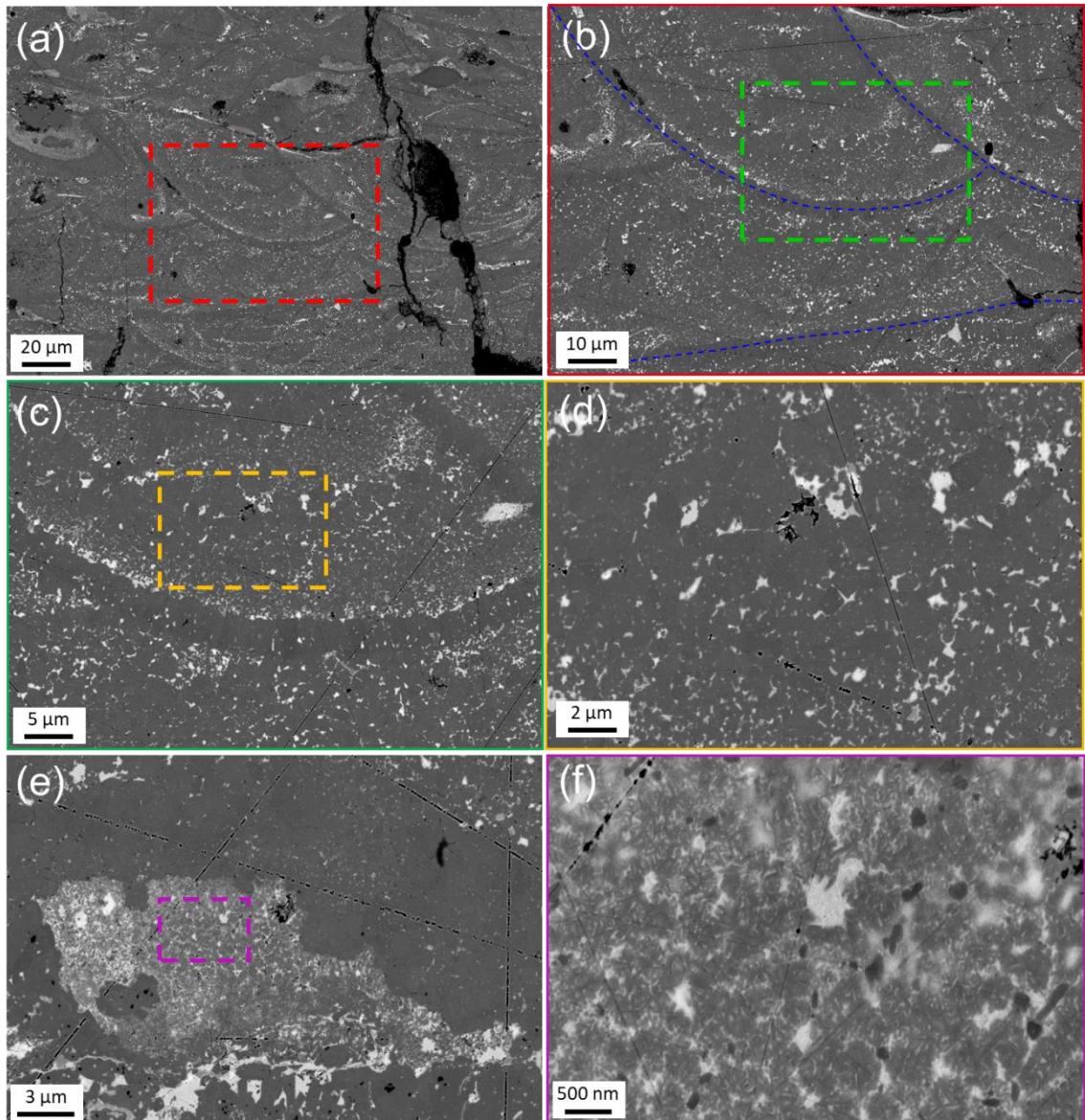


Figure S11.9 : Observation MEB d'un échantillon recuit du plateau 14 ; (a) observation à faible grossissement ; (b) piscines de fusion avec zoom sur l'encadré de (a) ; (c) grains colonnaires et bordures de piscines de fusion ; (d) grains équiaxes et phases intergranulaires ; (e,f) zones nanostructurées nouvellement formées.

Abstract

NdFeB permanent magnets have remarkable magnetic properties, which make them essential for the energy transition and will lead to a dramatic increase in their demand. These magnets contain about 30 % of rare-earth elements that come mainly from China, so that the European Union currently considers these metals as critical strategic resources. Among the approaches allowing to decrease the amount of rare earths, the "near net shape" and more specifically the additive manufacturing (AM) processes have been the subject of numerous studies in recent years. Among the various available AM technologies, the Laser Powder Bed Fusion (LPBF) technique allows to obtain dense part and benefits from a certain maturity, although some bottlenecks still need to be addressed.

This work presents some developments on the fabrication of NdFeB magnets by LPBF, made with the help of the NdFeB manufacturing pilot line available at CEA-Grenoble, which allowed to tailor powders with suitable composition and granulometry. A powder with a chemical composition close to sintered grade heavy rare earth free magnets was developed, and magnets have been fabricated. The following maximum properties were obtained: remanence $B_r = 0.691$ T, coercivity $H_{cJ} = 1443$ kA.m⁻¹ and energy product $(BH)_{max} = 77.9$ kJ.m⁻³. While these values might seem modest when compared to sintered magnets, they range among the better results in the literature from the LPBF technique which does not allow grain alignment, limiting the remanence of the magnets. The observation of the microstructure revealed that these magnets are mainly composed of small equiaxed grains, which is a priori quite surprising because the LPBF process generally favors columnar microstructures. Thanks to a thorough characterization study, mainly based on electron microscopy techniques, we were able to demonstrate that Nd oxides could act as nucleating particles and would thus be responsible for the formation of this submicron equiaxed microstructure. Using a thermal model of the LPBF process implemented by finite element simulation, we were able to compute the thermal gradient and solidification velocity parameters at the growth front. Finally, this data has been introduced in a grain growth model in order to explain the columnar to equiaxed transition during the solidification of the fusion pools.

Résumé

Les aimants permanents NdFeB présentent des propriétés magnétiques remarquables qui les rendent incontournables pour la transition énergétique, avec une demande en accroissement très rapide. Ces aimants contiennent environ 30 % de terres rares provenant principalement de Chine, si bien que ces métaux sont actuellement considérés comme des ressources stratégiques et critiques par l'Union Européenne. Parmi les approches permettant de diminuer les quantités d'aimants, et donc de terres rares nécessaires dans les systèmes, les procédés « *near net shape* », dont la fabrication additive, font l'objet de nombreuses études ces dernières années. Parmi les différentes technologies disponibles, la technique de Fusion Laser sur Lit de Poudre (FLLP) permet d'obtenir des pièces métalliques denses et bénéficie d'une certaine maturité, bien que de nombreux verrous restent encore à lever.

Ce manuscrit présente des développements sur la fabrication additive par FLLP d'aimants NdFeB réalisés avec l'aide de la ligne pilote de fabrication d'aimants NdFeB du CEA-Grenoble, grâce à laquelle il a été possible d'adapter la composition chimique et la granulométrie des poudres pour les rendre compatibles avec le procédé FLLP. Les propriétés maximales suivantes ont été obtenues : rémanence $B_r = 0,691$ T, coercitivité $H_{cJ} = 1443$ kA.m⁻¹ et produit énergétique $(BH)_{max} = 77,9$ kJ.m⁻³ ; ces valeurs peuvent sembler modestes par comparaison aux aimants frittés, mais sont néanmoins très bien positionnées par rapport à l'état de l'art sur les aimants fabriqués par cette technique qui ne permet pas l'alignement des grains, limitant la rémanence des aimants fabriqués. L'observation de la microstructure a révélé que ces aimants sont composés en grande majorité de grains équiaxes, ce qui peut paraître surprenant car le procédé FLLP favorise généralement les microstructures colonnaires. À l'aide d'une étude spécifique par microscopie électronique, nous avons pu mettre en évidence que les oxydes de Nd pouvaient jouer le rôle d'agents germinants favorisant la formation de cette microstructure équiaxe submicronique. Grâce à un modèle thermique du procédé FLLP simulé par éléments finis, nous avons pu avoir accès aux paramètres de gradient de température et de vitesse de solidification au niveau front de croissance. Ces données ont pu être introduites dans un modèle de croissance et ont permis de rendre compte de la transition colonnaire équiaxe lors de la solidification des piscines de fusion.