



**HAL**  
open science

# Application de l'injection différentielle au procédé de fabrication additive DED-CLAD® pour la réalisation d'alliages de titane à gradients de compositions chimiques

Catherine Schneider-Maunoury

► **To cite this version:**

Catherine Schneider-Maunoury. Application de l'injection différentielle au procédé de fabrication additive DED-CLAD® pour la réalisation d'alliages de titane à gradients de compositions chimiques. Matériaux. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0260 . tel-02094994

**HAL Id: tel-02094994**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02094994>**

Submitted on 10 Apr 2019

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

**DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

Spécialité : Science des Matériaux

Présentée par :

**Catherine SCHNEIDER-MAUNOURY**

---

## **Application de l'injection différentielle au procédé de fabrication additive DED-CLAD® pour la réalisation d'alliages de titane à gradients de compositions chimiques**

---

Thèse soutenue publiquement le 13 décembre 2018 à Metz devant le jury composé de :

M. Patrice PEYRE	Directeur de Recherche CNRS, Paris	Président
M. Frédéric PRIMA	Professeur des universités, Chimie-ParisTech, Paris	Rapporteur
M. Philippe BERTRAND	Professeur à l'ENISE, Saint-Etienne	Rapporteur
Mme. Wafa ELMAY	Docteur / Ingénieur Projet, CTIF, Sèvres	Examinatrice
M. Nouari CHAOUI	Professeur à l'Université de Lorraine, Forbach	Examineur
M. Didier BOISSELIER	Responsable programme fabrication additive, IREPA LASER, Illkirch	Examineur
M. Pascal LAHEURTE	Maître de conférences HDR, LEM3, Université de Lorraine, Metz	Directeur
M. Laurent WEISS	Maître de conférences, Université de Lorraine, Metz	Co-directeur

*IREPA LASER, 320 Boulevard Sébastien Brant, 67400 Illkirch-Graffenstaden*

*LEM3, 7 Rue Félix Savart, 57073 Metz*

*Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*



*« Tout obstacle renforce la détermination.  
Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »*

**Léonard DE VINCI**

*« La raison la plus motivante de travailler se trouve dans le plaisir  
que l'on y trouve, dans le plaisir du résultat atteint, et dans la  
connaissance de la valeur de ce résultat pour la communauté. »*

**Albert EINSTEIN**

*« Il n'y a pas de problème, il n'y a que des solutions.  
L'esprit de l'homme invente ensuite le problème. »*

**André GIDE**



# REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche s'achèvent après trois années passées au sein d'IREPA LASER (Industrialisation des Recherches Et Procédés des Applications LASER) et du laboratoire LEM3 (Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux). Je remercie chaleureusement M. Jean-Paul GAUFILLET et M. El Mostafa DAYA, respectivement directeurs d'IREPA LASER et du LEM3, pour m'avoir accueillie au sein de leurs structures.

Pour avoir accepté d'évaluer mes travaux en tant que rapporteurs et examinateurs, je remercie M. Philippe BERTRAND (professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne), M. Frédéric PRIMA (professeur à l'Institut Chimie ParisTech à Paris), Mme Wafa ELMAY (ingénieur projet au CTIF à Sèvres), M. Patrice PEYRE (directeur de recherche CNRS à Paris) et M. Nouari CHAOUI (professeur à l'Université de Lorraine à Forbach).

J'exprime toute ma gratitude envers mes directeurs de recherche, MM. Pascal LAHEURTE (maître de conférences et HDR au LEM3 et à l'Université de Lorraine) et Laurent WEISS (maître de conférences à l'ENIM et à l'Université de Lorraine à Metz), pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour toutes les connaissances partagées, pour leur rigueur et leur exigence dans le travail, leur soutien moral dans les moments de dur labeur et bien sur leurs qualités humaines. Travailler à leurs côtés fut un plaisir.

Je remercie mon encadrant industriel, Didier BOISSELIER, responsable de l'activité fabrication additive chez IREPA LASER à Illkirch-Graffenstaden, pour m'avoir donné l'opportunité de travail sur un sujet particulièrement intéressant et porteur, pour le temps qu'il m'a consacré et les conseils qu'il m'a apportés au cours de ces trois années. Malgré son départ précipité, je remercie également Philippe ACQUIER.

Je tiens à remercier sincèrement tous mes collègues d'IREPA LASER pour leur gentillesse et leur bonne humeur, et tout particulièrement Marion GSTALTER, Guillaume SAVRIAMA, Damien CHORON, Yannick LAFUE, Eric BERNARD, Isabelle DANJOIE, Ludovic KOUNDE, Monique CABOCHE, Jérôme WURSTHORN, Frédérique MERMET et Vincent PESQUET. Vous m'avez tous beaucoup apporté, tant sur le plan professionnel que personnel.

## Remerciements

---

Je tiens également à remercier mes collègues du LEM3 pour leurs conseils et leur aide très précieuse : Olivier PERROUD, Julien GUYON, Patrick MOLL, Laurent PELLETIER, Gaël LE COZ et Eric FLEURY. Je n'oublie pas mes camarades de bureau, eux aussi doctorant, Paul LOHMULLER et Paul DIDIER, ni ma stagiaire de PFE Amélie THIERIET.

Un merci particulier à Gérard MAUVOISIN, Olivier BARTIER, Xavier HERNOT et Alaa ALBAYDA du laboratoire LGCGM à Rennes avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger dans le cadre des travaux d'indentation instrumentée. La collaboration fut particulièrement enrichissante. Je remercie également David JOGUET du laboratoire LERMPS à Montbéliard pour sa participation à ces travaux de recherche.

Les amis : Marion, Camille, Jérôme, Nicolas, Brice, Guillaume, Audrey, TERENCE, Stéphane, Jeff, Clément, Olivia, Sandy... Un grand merci pour tous ces bons moments.

Je m'adresse enfin à ma famille et je finirais avec ce slogan que nous connaissons bien : « les vraies réussites sont celles que l'on partage ». Merci pour votre soutien indéfectible, vos encouragements et votre présence.



# TABLE DES MATIERES

<b>ABREVIATIONS .....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART</b>	
<b>PARTIE 1 : LES MATERIAUX A GRADIENT DE FONCTION .....</b>	<b>17</b>
1.1 INTRODUCTION .....	17
1.2 DEFINITION ET INTERETS DES MATERIAUX A GRADIENT DE FONCTION .....	17
1.3 OBTENTION DE MATERIAUX A GRADIENT DE FONCTION PAR FABRICATION ADDITIVE AUJOURD'HUI .....	18
1.3.1 <i>Les poudres pré-alliées</i> .....	19
1.3.1.1 Les alliages titane-aluminium .....	19
1.3.1.2 Les alliages composites NiCoCrAlY / YSZ .....	21
1.3.2 <i>Les poudres pré-mélangées</i> .....	21
1.3.2.1 Les alliages titane-nickel .....	22
1.3.2.2 Les alliages titane / matériaux réfractaires .....	23
1.3.3 <i>L'injection différentielle</i> .....	24
1.3.3.1 Les bases titane .....	24
1.3.3.2 Les bases nickel .....	26
1.3.3.3 Les aciers inoxydables .....	27
1.4 JUSTIFICATION DU CHOIX DES MATERIAUX ET DU PROCEDE DANS LE CADRE DE LA THESE .....	30
<b>PARTIE 2 : PROPRIETES DES MATERIAUX ETUDIES.....</b>	<b>31</b>
1.5 LE TITANE ET SES ALLIAGES .....	31
1.5.1 <i>Transformation allotropique</i> .....	31
1.5.2 <i>Propriétés physiques</i> .....	32
1.5.3 <i>Influence et classification des éléments d'alliage</i> .....	32
1.5.4 <i>Phases et morphologies rencontrées dans les alliages de titane</i> .....	34
1.5.5 <i>Comportement lors de traitements thermiques</i> .....	35
1.6 LES ALLIAGES TITANE BETA ETUDIES .....	36

1.6.1	<i>Les éléments d'alliage étudiés</i> .....	36
1.6.2	<i>Phases et morphologies rencontrées dans les alliages titane beta étudiés</i> .....	39
1.6.3	<i>Propriétés mécaniques obtenues dans les alliages titane beta étudiés</i> .....	42
<b>PARTIE 3 : LA FABRICATION DIRECTE PAR LASER - LE PROCEDE DED-CLAD®</b> .....		<b>45</b>
1.7	INTRODUCTION .....	45
1.8	HISTORIQUE DE LA FABRICATION ADDITIVE .....	45
1.9	DESCRIPTION DU PROCEDE DED-CLAD® .....	46
1.10	SOURCE LASER .....	48
1.11	MATERIAU D'APPORT : LES POUDRES .....	50
1.12	SYSTEME D'APPORT DES POUDRES.....	50
1.12.1	<i>Buse d'apport latérale</i> .....	51
1.12.2	<i>Buse d'apport coaxiale</i> .....	51
1.13	CARACTERISATION DES DEPOTS.....	52
1.13.1	<i>Géométrie du dépôt</i> .....	52
1.13.2	<i>Influence des paramètres de procédé</i> .....	53
1.13.3	<i>Type de défauts couramment rencontrés</i> .....	54
1.14	LIMITES ACTUELLES DE LA TECHNOLOGIE DED-CLAD® .....	55
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 1</b> .....		<b>55</b>
 <b>CHAPITRE 2: DEVELOPPEMENT DE L'INJECTION DIFFERENTIELLE ET METHODES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUE</b>		
<b>PARTIE 1 : DEVELOPPEMENT DE L'INJECTION DIFFERENTIELLE</b> .....		<b>57</b>
2.1	INTRODUCTION .....	57
2.2	SYSTEME D'ALIMENTATION DES POUDRES .....	58
2.2.1	<i>Rôle du distributeur de poudre</i> .....	58
2.2.2	<i>Fonctionnement du dispositif utilisé</i> .....	58
2.2.3	<i>Ecoulement des poudres</i> .....	59
2.3	BUSE DE FABRICATION ADDITIVE .....	61
2.3.1	<i>Dispositifs existants</i> .....	61
2.3.2	<i>Buse IREPA LASER adaptée aux matériaux réfractaires</i> .....	63
2.4	SYSTEME D'HOMOGENEISATION DES POUDRES.....	64
2.4.1	<i>Vocation du cyclone</i> .....	64
2.4.2	<i>Fonction principale du cyclone dans le cas de l'injection différentielle</i> .....	65
2.4.3	<i>Systèmes existants</i> .....	66
2.4.4	<i>Utilisation du cyclone pour le mélange de poudre : conception des différents modules</i> .....	68
2.5	INTEGRATION DU DISPOSITIF D'INJECTION DIFFERENTIELLE SUR LE PROCEDE DED-CLAD® .....	70
<b>PARTIE 2 : METHODES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUE</b> .....		<b>74</b>
2.6	INTRODUCTION .....	74
2.7	PREPARATION METALLURGIQUE.....	74
2.7.1	<i>Découpe</i> .....	74
2.7.2	<i>Polissage mécanique, de finition et ionique</i> .....	74
2.7.3	<i>Attaque chimique</i> .....	75
2.8	ANALYSES MICROSTRUCTURALES ET CHIMIQUES .....	75
2.8.1	<i>Diffraction des rayons X</i> .....	75
2.8.2	<i>Microscopie optique</i> .....	76
2.8.3	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i> .....	76
2.8.4	<i>Tomographie</i> .....	78
2.9	CARACTERISATIONS MECANQUES .....	79

2.9.1	<i>Microdureté</i> .....	79
2.9.2	<i>Tests de traction</i> .....	80
2.9.3	<i>Indentation instrumentée</i> .....	81
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 2</b> .....		<b>83</b>

**CHAPITRE 3 : ELABORATION *IN SITU* D'UN ALLIAGE TINB A PARTIR DE POUDRES PRE-ALLIEES ET DE POUDRES ELEMENTAIRES**

3.1	INTRODUCTION .....	85
3.2	PRESENTATION DES DEUX TECHNIQUES D'ELABORATION .....	87
3.2.1	<i>Poudres pré-alliées</i> .....	87
3.2.2	<i>Injection différentielle</i> .....	87
3.3	DEROULEMENT DES ESSAIS .....	88
3.3.1	<i>Installation du poste de travail</i> .....	88
3.3.2	<i>Caractérisations des matériaux d'apport</i> .....	88
3.3.3	<i>Paramètres du procédé</i> .....	89
3.4	CONFRONTATION DES RESULTATS.....	90
3.4.1	<i>Vérification de la composition nominale</i> .....	90
3.4.2	<i>Identification des phases</i> .....	93
3.4.3	<i>Analyses microstructurales</i> .....	94
3.4.4	<i>Caractérisations mécaniques</i> .....	97
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 3</b> .....		<b>100</b>

**CHAPITRE 4 : ALLIAGES BINAIRES A GRADIENTS DE FONCTION**

4.1	CONTEXTE DES ETUDES .....	101
4.1.1	<i>Applications dans le secteur de l'aéronautique : cas de l'alliage Ti64-Mo</i> .....	101
4.1.2	<i>Applications dans le secteur biomédical : cas de l'alliage Ti-Nb</i> .....	102
4.2	ESSAIS REALISES.....	102
4.2.1	<i>Caractérisation des poudres</i> .....	102
4.2.2	<i>Recherche paramétrique</i> .....	104
4.3	CARACTERISATION DES ALLIAGES BINAIRES .....	105
4.3.1	<i>Homogénéité des dépôts</i> .....	105
4.3.1.1	Analyses chimiques .....	105
4.3.1.2	Répartition des particules non fondues .....	109
4.3.2	<i>Evolution de la microstructure</i> .....	113
4.3.2.1	Analyse des phases en présence .....	113
4.3.2.2	Analyse des microstructures .....	117
4.3.2.3	Analyse cristallographique .....	119
4.3.3	<i>Variation des propriétés mécaniques</i> .....	125
4.3.3.1	Microdureté.....	125
4.3.3.2	Tests de traction .....	127
4.3.3.3	Essais d'indentation instrumentée sur l'alliage Ti-Nb .....	130
4.4	INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'ALLIAGE Ti64-MO.....	138
4.4.1	<i>Adaptation de la puissance laser et de la granulométrie des poudres</i> .....	138
4.4.2	<i>Résultats</i> .....	138
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 4</b> .....		<b>141</b>

**CHAPITRE 5 : PHENOMENE D'INTERACTION LASER/MATIERE EXPLIQUANT LA PRESENCE D'INFONDUS DANS LES ALLIAGES ETUDIES**

5.1	INTRODUCTION .....	143
5.2	PRINCIPE DE L'INTERACTION LASER/MATIERE ET HOMOGENEITE DES DEPOTS.....	144
5.2.1	<i>Les différents types d'interaction .....</i>	<i>144</i>
5.2.2	<i>Etat des lieux des dépôts 100% matériaux réfractaires .....</i>	<i>145</i>
5.2.3	<i>Hypothèses sur la présence d'infondus dans les alliages étudiés.....</i>	<i>145</i>
5.2.4	<i>Propriétés des matériaux étudiés.....</i>	<i>146</i>
5.3	TEMPS DE VOL INSUFFISANT.....	147
5.3.1	<i>Définition et calcul du temps de vol .....</i>	<i>147</i>
5.3.2	<i>Détermination du temps de fusion d'une particule.....</i>	<i>150</i>
5.3.3	<i>Comparaison et conclusion .....</i>	<i>153</i>
5.4	INFLUENCE DES PROPRIETES OPTIQUES DES MATERIAUX .....	153
5.4.1	<i>Absorption et émissivité des matériaux .....</i>	<i>154</i>
5.4.2	<i>Calcul du temps de fusion selon l'état des particules.....</i>	<i>156</i>
5.4.3	<i>Conclusion sur l'influence des propriétés des matériaux.....</i>	<i>157</i>
5.5	DENSITE D'ENERGIE INSUFFISANTE .....	157
5.5.1	<i>Bilan énergétique d'une particule .....</i>	<i>157</i>
5.5.2	<i>Atténuation du faisceau laser .....</i>	<i>159</i>
5.5.3	<i>Diffraction du faisceau laser.....</i>	<i>162</i>
5.5.4	<i>Phénomène d'évaporation et effet plume.....</i>	<i>164</i>
	<b>CONCLUSION DU CHAPITRE 5.....</b>	<b>168</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>169</b>
	<b>ANNEXE.....</b>	<b>173</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>177</b>
	<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>187</b>
	<b>LISTES DES TABLEUX .....</b>	<b>193</b>

# ABREVIATIONS

<b>FGM</b>	Functionally Graded Material
<b>BD</b>	Build Direction (Direction de construction)
<b>DED</b>	Directed Energy Deposition
<b>PBF</b>	Powder Bed Fusion
<b>LAM</b>	Laser Additive Manufacturing
<b>LMD</b>	Laser Metal Deposition
<b>LSF</b>	Laser Solid Forming
<b>SLM</b>	Selective Laser Metting
<b>LENS™</b>	Laser Engineered Net Shaping
<b>LDMD</b>	Laser Direct Metal Deposition
<b>LD</b>	Laser Deposition
<b>CLAD®</b>	Construction Laser Additive Direct
<b>CAO</b>	Conception Assistée par Ordinateur
<b>CFAO</b>	Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>MEB</b>	Microscope Electronique à Balayage
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray
<b>EBSD</b>	Electron BackScatter Diffraction



# INTRODUCTION GENERALE

Développés depuis 1984, les matériaux à gradients de fonctions (dits FGM) visent à former une barrière thermique et à réduire les fortes discontinuités des propriétés aux interfaces entre deux matériaux de nature différente. De nombreuses avancées ont depuis été réalisées sur ces multi-matériaux. Les FGM, qui peuvent être élaborés suivant trois techniques différentes (c'est-à-dire l'utilisation de poudres pré-alliées, l'emploi de poudres pré-mélangées ou encore l'usage de l'injection différentielle) consistent en une variation intentionnelle de la composition chimique, et entraîne par conséquent une modification des propriétés chimiques, microstructurales, mécaniques et thermiques le long du gradient de composition. La possibilité de réaliser ces gradients fins (c'est-à-dire avec la plus petite variation de composition chimique) permet de lisser la distribution des contraintes thermiques et offre ainsi de véritables avantages pour certains secteurs industriels.

Parallèlement depuis les années 1980, les procédés de fabrication additive connaissent un essor considérable. Initialement destiné au prototypage rapide, leur utilisation s'est rapidement élargie à de nombreux secteurs de production, remplaçant parfois les procédés de fabrication conventionnels, et offrant également une phase de post-production pour donner une seconde vie aux produits (exemple rechargement). Ceci a été rendu possible grâce aux nombreuses avancées sur différents procédés, mais également à la large gamme de matériaux utilisables (métaux, polymères, céramiques). Les procédés par dépôts de matière tels que le procédé DED-CLAD® consistent à injecter des poudres métalliques à travers un faisceau laser afin de déposer un cordon sur un substrat. La superposition de cordons conduit alors à la fabrication d'une pièce en 3D. Cette fabrication est pilotée grâce à une commande numérique dans laquelle est inséré un programme comprenant entre autres la géométrie de la pièce, les paramètres opératoires et la stratégie de construction. Cette technologie représente un véritable atout dans la fabrication de matériaux sur mesure dans des domaines aussi divers que le biomédical, l'aéronautique ou le spatial.

La réalisation de FGM avec le procédé DED-CLAD® implique des développements techniques avec notamment des outils permettant de répondre aux problématiques posées par le mélange de plusieurs

matériaux d'apport. En effet, l'injection de deux matériaux d'apport (ou plus) entraîne une modification du jet de poudre et implique une adaptation des paramètres opératoires qui dépendent entre autres du nombre de poudres et de la composition chimique du dépôt. De plus, une attention particulière doit être portée sur le choix des matériaux associés. D'une part, il est nécessaire de tenir compte de la soudabilité métallurgique de ces matériaux au risque d'entraîner la formation de défauts de type fissure du fait de la formation de phases fragilisantes. D'autre part, des matériaux aux propriétés physiques très différentes peuvent conduire à des problèmes de fusion. Toutefois, l'utilisation d'un système d'injection différentielle permettant la réalisation de FGM par procédé de fabrication additive DED-CLAD® s'avère être un véritable atout économique. En effet, le coût de fabrication des poudres élémentaires est moins important comparé à l'élaboration d'alliages pré-alliés sur mesure ayant une composition chimique spécifique.

Les FGM tels que les alliages Ti64-Mo et TiNb font l'objet d'une attention toute particulière dans les secteurs respectifs du spatial et du biomédical. Dans le premier cas, l'association titane-molybdène permet d'obtenir des pièces résistantes à très hautes températures grâce au molybdène qui est un matériau réfractaire à haut point de fusion. Dans le second cas, les alliages binaires titane-niobium offre pour certaines compositions une combinaison optimale entre propriétés mécaniques et biocompatibilité, ce qui est particulièrement recherché dans la réalisation de dispositifs implantables où les modules d'élasticité de l'os et de la prothèse doivent être les plus proches possible pour réduire le phénomène de déviation des contraintes appelé « *stress-shielding* ».

Ce travail de thèse CIFRE a été réalisé au sein d'IREPA LASER (centre de transfert technologique) en collaboration avec le LEM3 (Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux). Il a permis de développer la thématique autour des matériaux à gradients de fonctions par procédé de fabrication additive DED-CLAD®, et ainsi répondre à de fortes demandes industrielles. Ce projet de thèse est issu de deux collaborations industrielles.

L'étude réalisée sur l'alliage Ti64-Mo est le fruit d'une collaboration industrielle, initiée dès le début de l'année 2015. Pour des raisons de confidentialité, la société et les produits développés ne seront pas mentionnés. Le client souhaitait développer et améliorer ses produits en vue d'obtenir des pièces plus résistantes à de très fortes sollicitations thermiques. Après avoir testé plusieurs couples de matériaux, le choix s'est porté sur l'étude du couple titane-molybdène qui, de par les propriétés physiques et thermiques de ces deux matériaux, répond parfaitement aux exigences du client.

L'étude sur les alliages titane-niobium a permis d'apporter une suite à une précédente étude sur cet alliage aux propriétés intéressantes dans le milieu biomédical. De plus, une collaboration a été initiée avec le producteur de poudres H.C. Starck Tantalum and Niobium GmbH (fabricant de poudres métalliques, en particulier des poudres réfractaires telles que le niobium ou le tantale, et également de poudres pré-alliées). Ainsi, cette société souhaitait étudier la qualité de leur poudres pré-alliées titane-niobium mises en forme avec un procédé de fabrication additive par dépôt de poudres (notamment la qualité de la coulabilité des poudres ainsi que la qualité métallurgique et mécanique des dépôts). A cet effet, ils ont élaboré un lot de poudres (obtenues par procédé EIGA) avec une teneur de 44% en niobium. Ce lot de poudre a donc permis d'effectuer une étude préliminaire afin de comparer les propriétés de l'alliage Ti44Nb obtenu selon deux procédés différents : par poudres pré-alliées et par injection différentielle de poudres élémentaires Ti et Nb. Une comparaison des deux techniques sur les caractérisations microstructurales et mécaniques est réalisée.



Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse devraient permettre à IREPA LASER d'accéder à de nouveaux marchés industriels portant sur la problématique des matériaux à gradients de compositions chimiques. De plus, les développements effectués sur le système d'injection différentielle vont permettre à terme une commercialisation du mélangeur de poudres.

Le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le **premier chapitre** est un état de l'art présentant les avancées actuelles sur le développement des matériaux à gradients de compositions chimiques. Ce chapitre résume les différents couples d'alliages étudiés selon trois méthodes : poudres pré-alliées, poudres pré-mélangées et injection différentielle. Il détaille notamment les études effectuées sur les couples titane-molybdène et titane-niobium envisagés dans le cadre de cette thèse. Les atouts des procédés de fabrication additive par dépôt de matière pour les multi-matériaux sont également exposés.

Le **second chapitre** présente les développements techniques effectués sur le procédé DED-CLAD® en vue de fabriquer des alliages binaires à gradients de compositions chimiques. Ces développements comprennent un système d'alimentation en matériaux d'apport, un cyclone permettant la gestion des débits de gaz et l'homogénéité des dépôts, et une buse de fabrication résistante aux fortes températures. L'assemblage en série de ces trois outils constitue le système d'injection différentielle. Les différentes méthodes de caractérisation microstructurale et mécanique utilisées durant cette thèse sont également présentées dans ce chapitre.

Le **troisième chapitre** est une étude visant à comparer deux techniques d'élaboration d'un alliage binaire Ti44Nb : l'utilisation de poudres pré-alliées et l'utilisation de l'injection différentielle à partir de poudres élémentaires. L'objectif est de démontrer l'intérêt de l'injection différentielle pour la fabrication de matériaux à gradients de compositions chimiques. Une analyse microstructurale (microstructure, structure cristallographique par EBSD, DRX), chimique (EDS) et mécanique (dureté et tests de traction) sera ici présentée pour montrer les similarités et/ou les différences de propriétés obtenues sur un échantillon Ti44Nb.

Le **quatrième chapitre** consiste en une étude détaillée de deux alliages binaires à gradients de composition chimique réalisés par injection différentielle : les alliages titane-molybdène et les alliages titane-niobium. Ces deux séries d'alliages ont été réalisées en faisant varier la teneur en élément d'alliage par palier de 25% pour obtenir un gradient complet de 0% à 100%. Des analyses chimiques et microstructurales le long du gradient de composition sont effectuées. De même, pour chaque gradient de composition, une caractérisation mécanique locale par indentation instrumentée est réalisée et conduit à une loi de comportement élasto-plastique. Cette loi de comportement est ensuite confrontée aux données issues des tests en traction uniaxiale.

Le **cinquième** et dernier **chapitre** porte sur la compréhension des phénomènes d'interaction laser/matière en vue d'expliquer la présence de particules non fondues mis en évidence dans le

chapitre précédent. Plusieurs hypothèses seront apportées et développées pour tenter de déterminer l'origine de ces infondus : un temps de vol trop court pour permettre la fusion des particules, une influence des propriétés optiques des matériaux et enfin une densité d'énergie insuffisante pour permettre la fusion complète des poudres.

Les conclusions générales sur ces travaux de thèse vont permettre d'ouvrir des perspectives portant notamment sur l'étude d'alliages ternaires en vue de répondre à de fortes demandes industrielles dans le secteur de l'aéronautique et du spatial.

# CHAPITRE 1

## Contexte et état de l'art

### PARTIE 1 : Les matériaux à gradient de fonction

#### 1.1 Introduction

Jusqu'à présent, les matériaux uniques ou alliages primaires étaient utilisés dans de nombreuses applications d'ingénierie grâce à leurs propriétés thermiques, chimiques, microstructurales et mécaniques. Toutefois, en raison de la forte discontinuité des propriétés aux interfaces entre deux matériaux de natures différentes, une concentration de contraintes peut exister ainsi que des discontinuités géométriques. Cela entraîne de la délamination, des fissures et des problèmes d'adhésion qui conduisent souvent à une rupture de la pièce.

C'est en 1984 que des scientifiques de Sendai (Japon) proposent le concept de matériaux à gradient de fonction (couramment appelées FGM, acronyme anglais de « Functionally Graded Material »). Ces nouveaux matériaux ont pour but de former une barrière thermique. Des recherches ont depuis été menées pour développer leur résistance à hautes températures (Koizumi, 1997).

#### 1.2 Définition et intérêts des matériaux à gradient de fonction

Une pièce est qualifiée de FGM lorsqu'elle se compose au minimum de deux matériaux unitaires dont la composition varie linéairement ou graduellement d'un point à un autre de la pièce. Les matériaux unitaires composant le FGM, lorsqu'ils sont pris séparément, sont des composants élémentaires ou des mélanges homogènes. Le cas d'un assemblage dans lequel ces composants sont simplement superposés implique nécessairement un compromis des propriétés souhaitées. Les FGM, quant à eux,

offrent de multiples possibilités, en associant graduellement les propriétés des deux matériaux unitaires au sein d'une même pièce.

Les FGM se distinguent des assemblages classiques par la variation intentionnelle de la composition chimique, ce qui entraîne une évolution des propriétés microstructurales, chimiques, mécaniques et thermiques. De plus, l'absence de discontinuités à travers le FGM permet de lisser la distribution des contraintes thermiques. Les FGM permettent donc de créer de nouveaux matériaux qui répondent à des exigences industrielles spécifiques.

### 1.3 Obtention de matériaux à gradient de fonction par fabrication additive aujourd'hui

Il existe trois méthodes pour obtenir des FGM :

- Les **poudres pré-alliées** : utiliser des poudres pré-alliées est une technique facile à mettre en œuvre sur un procédé de fabrication additive. Néanmoins, il existe certains inconvénients liés à l'élaboration du matériau d'apport. En effet, l'élaboration de poudres pré-alliées nécessite l'obtention d'un lingot ayant la nuance souhaitée. Ce dernier est par la suite atomisé pour être transformé en poudre. Pour faire évoluer la composition chimique, il faut alors produire un nouveau lot de poudre, et donc un nouveau lingot. Chaque nouveau lot de poudre doit être contrôlé pour garantir l'homogénéité de la composition chimique. L'élaboration de poudres pré-alliées est donc un processus long, fastidieux et coûteux. Un grand nombre d'opérations est également à prévoir sur le système d'alimentation en matériau d'apport pour opérer le changement de poudre. Un dernier frein est la recyclabilité de ces poudres.
- Le **prémélange** de poudres : cette technique consiste à mélanger plusieurs composants élémentaires. Cette opération s'effectue généralement à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel basé sur une combinaison de trois mouvements de rotation, translation et inversion. Cette technique, conduisant à des mouvements désordonnés, permet d'obtenir un mélange homogène en un temps réduit. Toutefois, le même problème se pose que pour les poudres pré-alliées lors de la fabrication d'un échantillon : il est nécessaire de changer la poudre du distributeur afin de changer la nature du dépôt. Une fois mélangées, les poudres ne peuvent pas être recyclées.
- **L'injection différentielle** : cette technique met en œuvre simultanément plusieurs distributeurs de poudre. Elle offre un contrôle facile et un changement rapide de la composition chimique au cours de la fabrication. De plus, les poudres n'étant pas mélangées en amont mais au moment de l'injection sous le faisceau laser, il est possible de fabriquer des alliages sur mesure *in situ* et de recycler les poudres élémentaires non utilisées. L'inconvénient de cette méthode réside dans le temps de latence lié au changement de composition. Ce temps, estimé à une vingtaine de secondes pour le procédé DED-CLAD®, correspond au temps nécessaire à la poudre pour arriver en sortie de buse avec la composition chimique désirée.

Quelle que soit la technique employée, il existe plusieurs configurations de FGM, comme illustré dans la figure 1 :

- (C) : un changement net et brutal de la composition, possible uniquement si la transition est exempte de phase fragilisante ;

- (L) : une variation progressive entre les deux matériaux, en l'absence de phases fragilisantes ;
- (A) : l'utilisation d'un matériaux tampon lorsque les deux composants qui doivent être combinés forment des phases fragiles ;
- (D) : un matériau non soluble et distribué dans la matrice.

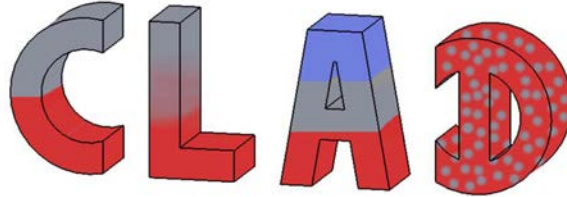


Figure 1: Illustration des différentes possibilités de FGM avec le procédé DED-CLAD®

La suite de cette première partie recense différentes études sur la fabrication de FGM avec les trois techniques exposées précédemment. Les différents procédés évoqués ici sont présentés en annexe. A noter que les dénominations DED (Directed Energy Deposition) et PBF (Powder Bed Fusion) font référence aux deux catégories de procédé de fabrication additive : les procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée et les procédés par fusion sur lit de poudres.

### 1.3.1 Les poudres pré-alliées

La première méthode présentée pour obtenir des FGM consiste à utiliser des poudres pré-alliées. Deux catégories d'alliages étudiés dans la littérature sont ici exposées : les alliages titane-aluminium et les alliages composites NiCoCrAlY/YSZ.

#### 1.3.1.1 Les alliages titane-aluminium

Qian et al. ont utilisé une poudre de titane pur (TA2) et une poudre pré-alliée TA15 (ie Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V) pour fabriquer un mur avec le procédé DED-LAM (Laser Additive Manufacturing). La macrostructure illustrée dans la figure 2a montre une différence entre les deux dépôts. En effet, le TA15 montre la présence antérieure de gros grains  $\beta$  colonnaires dont la croissance est visible sur plusieurs cordons de haut. Le TA2 présente au contraire des grains équiaxes qui pourrait être dû à l'absence de phase  $\beta$ . Lorsque le TA2 se solidifie, les grains  $\beta$  devraient également exister en raison de la croissance épitaxiale au-dessus de la température de transformation. Toutefois, la phase  $\beta$  se transforme en phase  $\alpha$  puisque la température au cours du refroidissement est inférieure à la température de transformation (Qian et al., 2014).

Lorsque le TA15 est déposé sur la dernière couche de TA2, cette dernière est partiellement refondue et mélangée avec le TA15, créant ainsi une dilution entre les deux dépôts. Cette transition est douce et permet une continuité métallurgique entre les deux matériaux. De plus, les analyses de la microdureté au niveau de l'interface indique une élévation progressive de 173 HV pour le TA2 jusqu'à 400 HV pour le TA15 (figure 2b). Cette augmentation peut s'expliquer soit par un renforcement de la solution solide qui conduit à une distorsion du réseau et améliore la capacité à résister à la

déformation, soit par une augmentation du volume de la phase  $\beta$  qui entraîne une diminution de la phase  $\alpha$  (Qian et al., 2014).

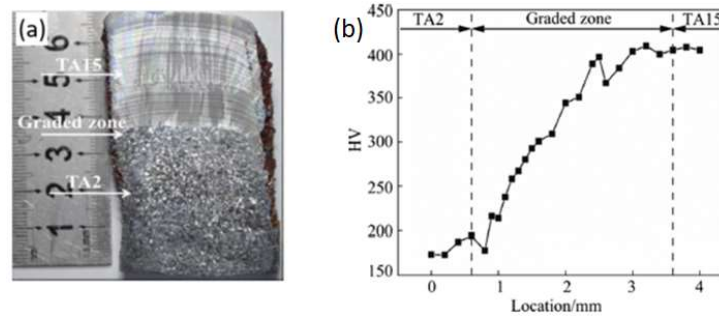


Figure 2: (a) Macrostructure de l'échantillon TA2 / TA15. (b) Evolution de la microdureté à l'interface TA2 / TA15 (Qian et al., 2014)

Ren et al. ont étudié des alliages similaires à ceux de Qian et al. : le Ti-6Al-4V / Ti-6,5Al-3,5Mo-1,5Zr-0,3Si avec le procédé DED-LMD (Laser Metal Deposition). La macrostructure révèle pour les deux matériaux la présence de gros grains colonnaires dont la croissance épitaxiale est visible à travers plusieurs cordons (figure 3a). Il est à noter que la construction de l'échantillon ne s'effectue pas en continu puisqu'un changement de poudre doit être opéré sur le distributeur pour passer du Ti-6Al-4V au Ti-6,5Al-3,5Mo-1,5Zr-0,3Si. Les effets d'accumulation thermique et de refusion expliquent la transition colonnaire-équiaxe-colonnaire observée au niveau de l'interface (figure 3b).

Une augmentation de la microdureté est là aussi observée au niveau de l'interface : de 360 HV pour le Ti-6Al-4V à 390 HV pour le Ti-6,5Al-3,5Mo-1,5Zr-0,3Si, ce qui est similaire aux résultats de Qian et al. (figure 3c). Cette élévation de dureté peut être causée par un affinement de la microstructure ou bien par une distorsion du réseau cristallin (Ren et al., 2014).

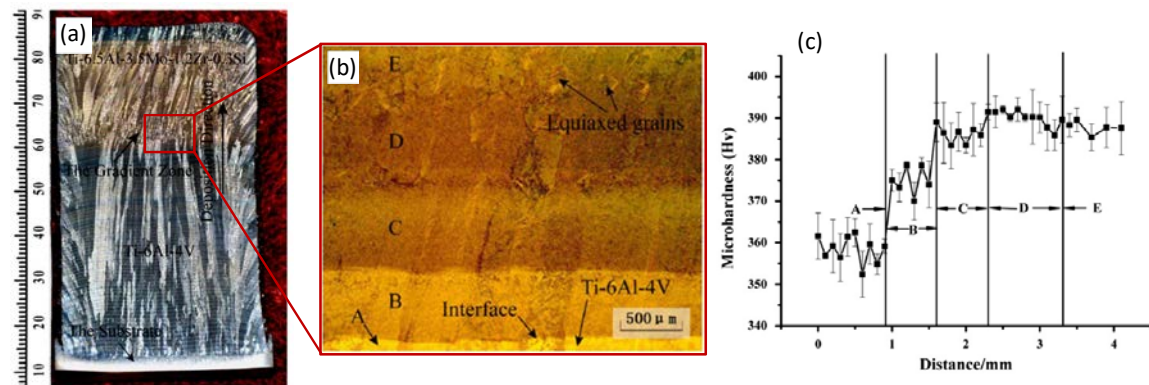


Figure 3: (a) Microstructure à l'échelle macroscopique dans une coupe longitudinale. (b) Morphologie des grains à l'interface Ti-6Al-4V / Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si. (c) Evolution de la microdureté à l'interface Ti-6Al-4V / Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si (Ren et al., 2014)

1.3.1.2 Les alliages composites NiCoCrAlY / YSZ

Khor et al. ont utilisé le procédé de pulvérisation plasma pour étudier le comportement mécanique et thermique d'un gradient composé de poudres composites NiCoCrAlY / YSZ (Ytria Stabilized Zirconia). A partir d'un substrat en nickel, cinq gradients N/Z sont déposés (où N= NiCoCrAlY et Z=YSZ) : 100% N → 75% N / 25% Z → 50% N / 50% Z → 25% N / 75% Z → 100% Z.

Les auteurs ont démontré qu'un débit de gaz adapté pour chaque gradient de composition permet à la fois une bonne fusion des poudres et une bonne liaison entre les couches, ce qui évite l'oxydation des poudres. La microstructure révèle des zones claires riches en NiCoCrAlY, tandis que les zones sombres sont riches en YSZ. De plus, un changement de morphologie est observé à travers le gradient où le NiCoCrAlY passe d'une structure lamellaire à un motif dispersé, et le YSZ d'un motif dispersé à un motif poreux (figure 4a) (Khor et al., 2000).

L'analyse des propriétés mécaniques montre une diminution de la microdureté le long du gradient de composition (figure 4b). Cela peut réduire le module d'élasticité entre les dépôts céramiques et métalliques, ce qui est avantageux pour la force de liaison entre le substrat et le revêtement lors de tests de traction. Enfin, les résultats de résistance aux cycles thermiques sont significativement meilleurs pour les revêtements en FGM comparés aux revêtements duplex (90 et 15, respectivement). Les auteurs expliquent cette amélioration par une diminution des contraintes résiduelles, une augmentation de la force de liaison inter-dépôt et une diminution du coefficient de dilatation thermique entre les couches (Khor et al., 2000).

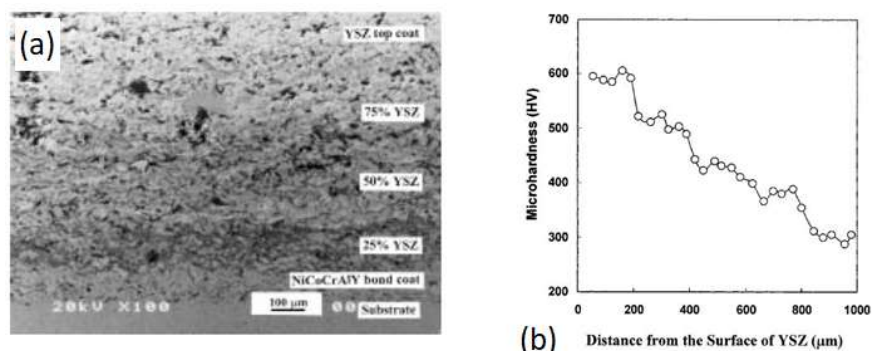


Figure 4: (a) Micrographie et (b) évolution de la microdureté de long d'un revêtement à 5 gradients NiCoCrAlY / YSZ (Khor et al., 2000)

1.3.2 Les poudres pré-mélangées

La seconde technique pour réaliser des échantillons FGM consiste à utiliser des poudres pré-mélangées. Deux familles d'alliage sont ici présentées : les alliages titane-nickel et les alliages titane/matériaux réfractaires.

1.3.2.1 Les alliages titane-nickel

Grâce à l'utilisation de deux poudres élémentaires, le titane commercial et l'inconel 625, plusieurs mélanges homogènes ont été élaborés avec des teneurs en titane variant de 0% à 5%. Hu et al. ont utilisé le procédé DED-LSF (Laser Solid Forming) pour fabriquer des murs de différentes compositions chimiques.

Les phases claires présentes dans la figure 5a-e correspondent à la phase eutectique ( $\gamma$  + Laves). L'augmentation du pourcentage massique de titane entraîne une augmentation de la concentration en phase  $\gamma$  + Laves (figure 5f) ainsi qu'une évolution de sa morphologie : tiges courtes parsemées pour 0% Ti, lamelles attachées pour 5% Ti (Hu et al., 2017).

Entre 1% et 3% de titane, la microdureté est relativement constante ( $\sim 250$  HV). Elle augmente ensuite de plus de 100 HV pour 5% Ti (375 HV). La solution solide  $\gamma$ -Ni présente dans ces alliages diminue avec l'ajout de titane. En effet, en augmentant la teneur de titane dans les alliages, de plus en plus de titane se dissout dans la matrice  $\gamma$ -Ni, ce qui conduit à une augmentation de la microdureté causée par le renforcement par solution solide. Cet effet de renforcement sur la microdureté est relativement faible pour des teneurs comprises entre 1% et 3% Ti, ce qui explique les valeurs observées de 250 HV. De plus, la teneur en phase Laves est moins importante et plus dispersée pour 1% à 3% Ti que pour 5% Ti. La microdureté des alliages contenant 1% à 3% de titane est donc plus proche des alliages d'inconel 625. Lorsque la teneur en titane atteint 5%, la phase Laves est présente dans les régions interdendritiques. Cette phase dense et peu plastique entrave donc la déformation de la matrice et conduit à une augmentation progressive de la microdureté (Hu et al., 2017).

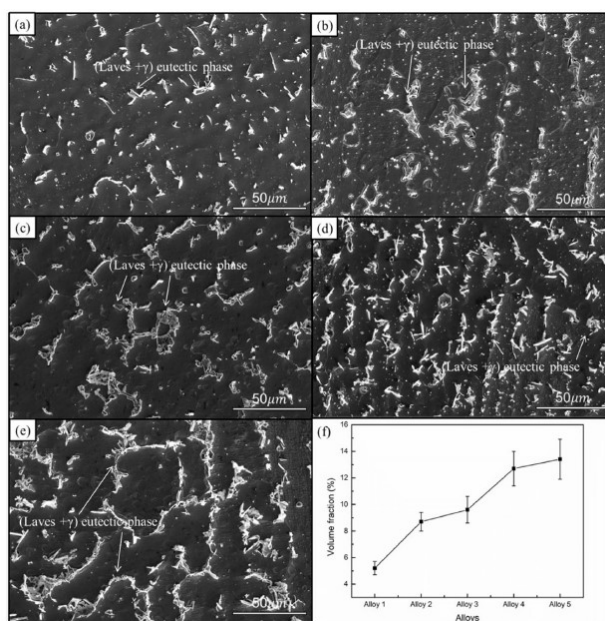


Figure 5: (a-e) Evolution de la microstructure des alliages Ti/inconel 625 pour 0% à 5% Ti. (f) Fraction volumique en phase Laves pour les différents alliages (Hu et al., 2017)



1.3.2.2 Les alliages titane / matériaux réfractaires

Les matériaux réfractaires tels que le rhénium, le molybdène, le niobium, le tungstène ou le tantale possèdent une extraordinaire résistance à la chaleur et à l'usure. Ils ont en commun un point de fusion supérieur à 2000 °C, une densité relativement élevée et une dureté élevée à température ambiante.

Aucune recherche ne fait référence à un gradient complet de titane-rhénium. Cependant, Chlebus et al. ont démontré la faisabilité d'un tel alliage jusqu'à 5,66% en masse de rhénium en utilisant le procédé PBF-SLM (Selective Laser Melting).

Une faible augmentation de la teneur en rhénium dans les pièces fabriquées entraîne une augmentation de 125% de la limite élastique, une augmentation de 96% de la résistance à la traction, une augmentation de 85% de la dureté et une diminution de 90% de l'allongement à la rupture (tableau 1) (Chlebus et al., 2015).

Tableau 1: Propriétés mécaniques des alliages Ti-Re produits par PBF-SLM (Chlebus et al., 2015)

Alliages (wt.%)	Vitesse d'avance (mm/s)	Module d'Young (GPa)	Limite élastique (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Microdureté (HV 0,1)
Ti6Al4V	115	119	461	592	21	209
1,95% Re	40	104	653	781	14,6	238
	24	124	713	919	12,4	269
3,85% Re	40	94	770	906	10,2	272
	24	97	855	998	6,4	329
5,66% Re	40	98	905	1095	4,7	386
	24	103	1038	1162	2	348

De plus, les auteurs mettent en évidence la présence de particules non fondues de rhénium. Du fait de sa température de fusion très élevée (3185 °C), le rhénium va se dissoudre dans le bain de fusion du titane liquide. Ils démontrent que les paramètres opératoires utilisés pour le titane ne sont donc pas adaptés pour dissoudre les particules de rhénium.

L'augmentation de rhénium réduit la ductilité des alliages Ti-Re et peut donc conduire à des mécanismes de fissuration. En raison du module de Young élevé ainsi que son exposant de durcissement à contrainte élevée, les particules de rhénium non dissoutes peuvent présenter des fractures intergranulaires fragiles. Pour améliorer la solubilité du rhénium dans le titane, les auteurs suggèrent d'utiliser des densités d'énergies plus importantes et de tamiser la poudre de rhénium pour obtenir une granulométrie plus fine (Chlebus et al., 2015).

Des observations similaires ont été faites sur des alliages de titane-niobium. Fischer et al. ont étudié un alliage fabriqué par PBF-SLM (Selective Laser Melting) dans les proportions massiques suivantes : 59,5% Ti et 40,5% Nb. En utilisant différentes combinaisons de paramètres opératoires (puissance, distance entre lignes, temps d'exposition, vitesse effective), ils mettent en évidence la présence de nombreuses particules partiellement fondues de niobium. Avec une densité d'énergie supérieure à 210 J/mm<sup>3</sup>, le taux de particules partiellement fondues représente moins de 1% de la totalité de la masse de niobium dans l'alliage (Fischer, 2017).

### 1.3.3 L'injection différentielle

La troisième et dernière technique permettant d'élaborer des FGM consiste à utiliser l'injection différentielle. Trois types d'alliages à gradients sont ici présentés : les alliages base titane (tels que le titane-vanadium ou le titane-molybdène), les alliages base nickel (tel que le titane-inconel) et les aciers inoxydables.

#### 1.3.3.1 Les bases titane

Collins et al. ont utilisé le procédé DED-LENS<sup>TM</sup> (Laser Engineered Net Shaping) pour étudier un alliage à gradient de composition Ti-xV (0% < x < 25%, en wt.%). Les résultats d'analyses révèlent une évolution de la microstructure ainsi qu'une modification de la microdureté selon la teneur en vanadium (figure 6).

En effet, la microstructure pour 1,8% V consiste en une structure de Widmanstätten avec différentes orientations des aiguilles  $\alpha$  et une faible quantité de phase  $\beta$  présente à l'interface des aiguilles  $\alpha$ . Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de vanadium, le volume de phase  $\beta$  augmente et la structure devient bimodale avec la présence de gros précipités  $\alpha$  et d'aiguilles  $\alpha$  (pour le Ti-6,8%V). Le vanadium étant un élément bêtagène, la phase  $\beta$  se stabilise et prédomine dès 17% V. La microdureté varie quant à elle de 200 HV pour 0% V à environ 340 HV pour 25% V, et présente un maximum pour 12% V (420 HV) (Collins et al., 2003).

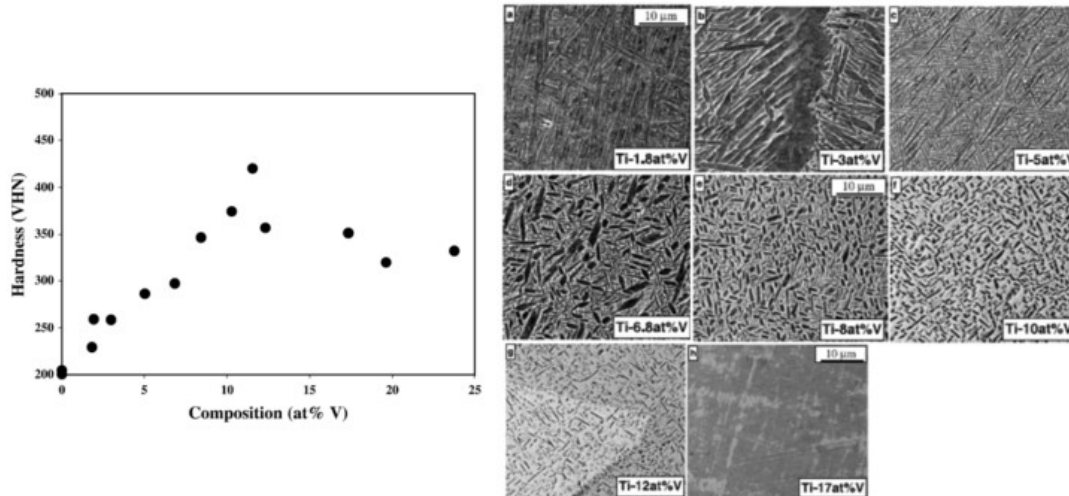


Figure 6: Evolution de la microdureté et de la microstructure d'alliages Ti-xV pour différentes teneurs en vanadium (Collins et al., 2003)

Dans leurs travaux sur l'alliage Ti-xTa (0% < x < 50%, en wt.%), Nag et al. utilisent le procédé DED-LENS<sup>TM</sup> pour réaliser des cylindres de diamètre 8 mm et de hauteur 16 mm. Combiné au titane, le tantale augmente la résistance à la corrosion et améliore les performances mécaniques (Zhou et al., 2004).

La variation de composition chimique le long de l'échantillon conduit à une évolution de la microstructure où les zones sombres sont riches en phase  $\alpha$  et les zones claires sont riches en phase  $\beta$  (figure 7a-f). L'augmentation progressive de tantale entraîne une augmentation de la fraction volumique en phase  $\beta$  et un changement de morphologie de la phase  $\alpha$  où apparaissent notamment de fins précipités (Nag et al., 2007).

Les caractéristiques mécaniques varient selon la teneur en Ta. Dans les deux cas de traitement thermique étudiés par les auteurs, la microdureté diminue lorsque le tantale est introduit jusqu'à environ 19%, puis augmente jusqu'à 40% Ta, pour finalement diminuer légèrement à 45% Ta (figure 7g) (Nag et al., 2007).

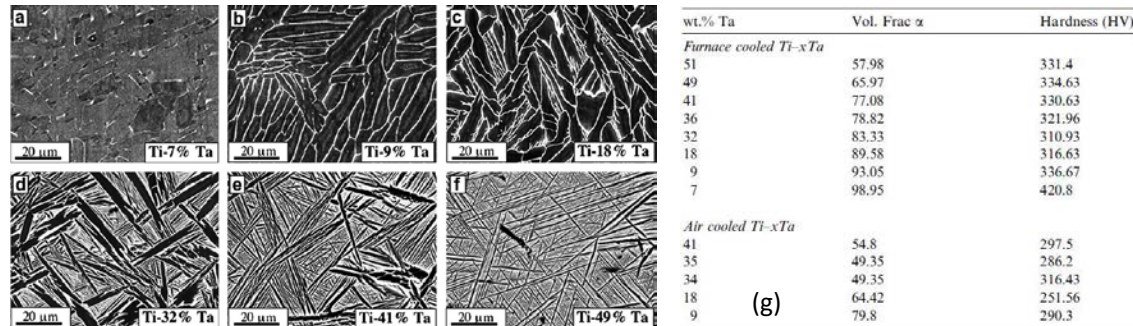


Figure 7: Résultats d'analyses de l'alliage Ti-xTa. (a-f) Evolution de la microstructure pour différentes compositions chimiques. (g) Fraction volumique de la phase  $\alpha$  et microdureté Vickers pour différentes teneurs en Ta. Deux configurations : échantillon traité thermiquement avec un maintien à 900°C pendant 30 min puis refroidit dans le four ; échantillon traité thermiquement avec un maintien à 900°C pendant 30 min puis refroidit à l'air (Nag et al., 2007)

Grâce au procédé DED-LMD, Mahamood et al. ont réalisé un mur à gradient Ti6Al4V / TiC où la composition chimique varie de 0% à 50% de TiC. Ils montrent la compatibilité métallurgique de ces deux matériaux ainsi que la modification de la microstructure en fonction de la composition chimique, comme indiqué sur la figure 8. En effet, les premiers dépôts où la teneur en TiC est faible présentent une microstructure typique du Ti6Al4V. L'augmentation du TiC conduit ensuite à l'apparition de dendrites colonnaires. L'effet de dilution causé par une refusion successive permet d'estomper les interfaces qui marquent la séparation entre deux dépôts de nature différente. La fusion de ces deux matériaux révèle la présence de trois phases dans l'échantillon : du titane alpha, une phase TiC majoritaire avec 49% et un composé intermétallique  $Ti_3Al$  (Mahamood and Akinlabi, 2015).

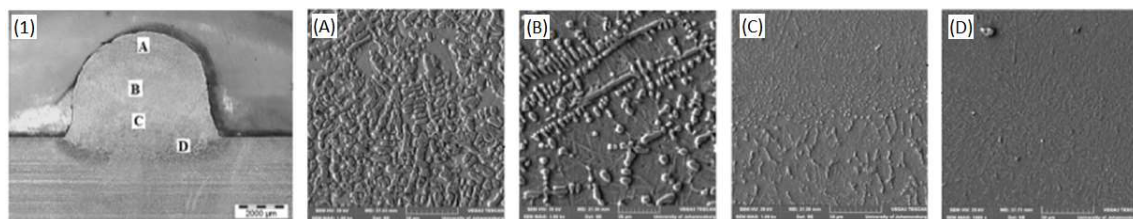


Figure 8: (1) Coupe transversale de l'échantillon Ti-6Al-4V / TiC. (A-D) Microstructures dans les régions respectives A, B, C et D indiquées sur la figure 8-1 (Mahamood and Akinlabi, 2015)

1.3.3.2 Les bases nickel

Domack et al. ont utilisés le procédé DED-LENS™ pour construire des échantillons à gradient de composition avec un alliage Ti6Al4V-Inconel 718. Deux types d'échantillons sont produits : un mur de 6,35 cm de long et un bloc de 1 x 1 x 2,5 cm<sup>3</sup>. Dans les deux configurations, des fissures par clivage apparaissent et se propagent dans les pièces, allant jusqu'à la rupture complète du mur (figure 9a). Tandis que les fissures apparaissent pour une composition de 40% Ti6Al4V - 60% IN 718 dans le bloc (figure 9b), le mur fissure lorsque la composition atteint 58% Ti6Al4V - 42% IN 718. Les deux échantillons sont constitués d'une microstructure dendritique et montrent la présence de particules non fondues de Ti6Al4V (figure 9c). Cette étude montre l'influence de la géométrie des pièces, en plus de la composition chimique, sur le développement des défauts (Domack and Baughman, 2005).

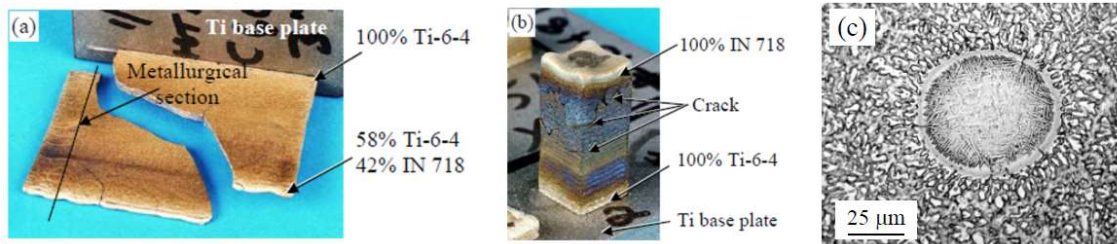


Figure 9: Echantillon à gradient de composition Ti6Al4V-Inconel 718. (a) mur, (b) bloc, et (c) particule non fondue de Ti6Al4V au sein de la microstructure dendritique (Domack and Baughman, 2005)

Dans ses travaux visant à fabriquer des matériaux à gradient de fonction en couplant le Ti6Al4V avec l'Inconel 625 à l'aide du procédé DED-LMD, Pulugurtha met en évidence la présence ou l'absence de microfissures selon la composition chimique du dépôt. Aussi, pour une teneur de 40 à 50% d'Inconel 625, la microstructure ne présente aucun défaut (figure 10a), tandis qu'une teneur de 60% d'Inconel 625 conduit à la présence des fissures (figure 10b). Ces fissures sont causées par la présence de phases intermétalliques fragiles telles que TiNi et Ti<sub>2</sub>Ni. Les auteurs suggèrent d'éviter les dépôts dont la teneur en nickel est comprise entre 50% et 100% puisque les intermétalliques se forment dans cette gamme de composition chimique (Pulugurtha, 2014).

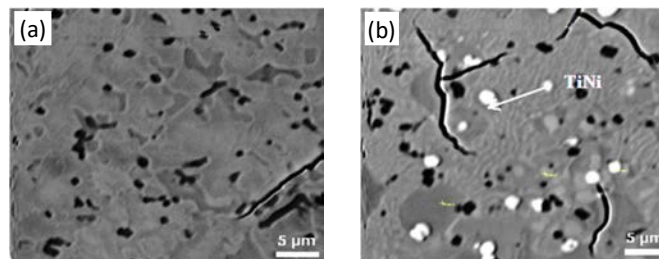


Figure 10: Microstructure d'un dépôt à gradient de composition (a) 40 à 50% IN 625, et (b) 60% IN 625 (Pulugurtha, 2014)

1.3.3.3 Les aciers inoxydables

Le procédé DED a été utilisé par Carroll et al. pour réaliser des pièces à gradient de composition en partant d'un acier inoxydable 304L jusqu'à un alliage base nickel IN625 (figure 11a). La zone à gradient consiste en une augmentation de 4% en SS304L et une diminution du même pourcentage volumique en IN625 pour chaque couche déposée.

Les analyses microstructurales présentent une structure composée d'austénite et de ferrite de 0% à 15% d'IN625. La zone variant de 20% à 50% IN625 montre une microstructure composée de dendrites cellulaires, tandis que la zone composée de 50% à 100% IN625 révèle des dendrites colonnaires typique des alliages IN625 (Carroll et al., 2016).

Bien qu'aucune ségrégation ne soit mise en évidence dans les dépôts, des fissures de plusieurs centaines de microns de long sont observées dans le gradient composé de 79% SS304L - 21% IN625 (figure 11c). Les alliages base nickel sont connus pour leur sensibilité à la fissuration au moment de la solidification, ce qui n'est pas le cas des aciers inoxydables. Les investigations menées par les auteurs dans la zone fissurée montrent la présence d'une phase riche en Nb (figure 11d) et en Mo. Les tests mécaniques réalisés le long du gradient où la teneur en Ni augmente progressivement montrent une diminution de microdureté entre les dépôts 304L (275 HV) et IN625 (150 HV) (Carroll et al., 2016).

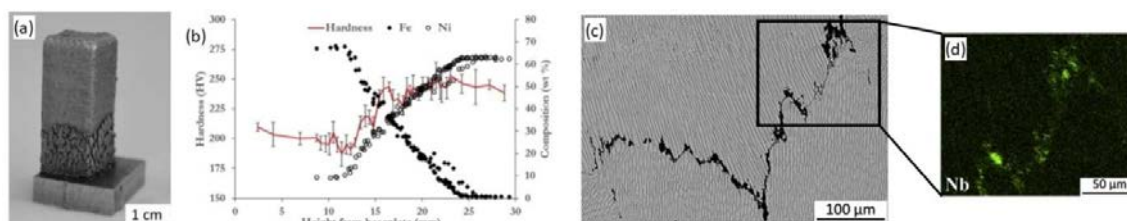


Figure 11: (a) Echantillon à gradient de composition après découpe transversale pour analyses. (b) Evolution de la microdureté et variations des éléments Fe et Ni le long du gradient. (c) Image BSE d'une fissure dans le gradient 79% SS304L - 21% IN625. (d) Carte EDS d'une zone fissurée révélant la présence d'une phase Nb (Carroll et al., 2016)

La réalisation de pièces à gradients inconel-acier inoxydable a également été étudiée par Shah et al. avec le procédé DED-LDMD (Laser Direct Metal Deposition). Les pièces sont construites en déposant trois cordons 100% SS316L sur un substrat de même nature, puis la teneur en inconel 718 augmente de 25% tous les trois cordons déposés tandis que la quantité de SS316L diminue. Les auteurs montrent à travers cette étude l'influence de deux paramètres du procédé : la puissance laser d'une part (450 à 750 W), et le débit massique de poudre d'autre part (0,632 et 0,834 g/s). La microstructure évolue le long de l'échantillon, allant de dendrites colonnaires à des dendrites équiaxes. De plus, l'espacement entre les bras dendritiques secondaires croît avec l'augmentation de la puissance. Cet effet s'explique par l'augmentation du débit de poudre qui entraîne une trempe plus rapide et conduit à une structure dendritique plus fine. La résistance à la traction diminue avec la puissance laser (450 W < P < 750 W), et augmente avec le débit massique de poudre (de 573,5 MPa à 526 MPa pour 0,632 g/s ; de 596 MPa à 531 MPa pour 0,834 g/s). L'augmentation de l'apport de chaleur induit par l'augmentation de la puissance laser conduit à des grains plus gros et explique la diminution de la résistance à la traction (Shah et al., 2014).

L'utilisation du procédé DED-LD (Laser Deposition) a permis à Hofmann et al. de réaliser des pièces de géométrie différentes et ce suivant deux axes de construction : tube, bloc parallélépipédique et bloc à base carrée suivant l'axe vertical z ; cylindre suivant un axe de rotation comme indiqué sur la figure 12a. Ce procédé étant équipé de quatre buses d'apport de poudre, les pièces ont été réalisées avec des gradients de composition : dépôt de Ti6Al4V variant jusqu'à du vanadium pur pour les pièces fabriquées suivant l'axe verticale ; dépôt d'inox 304L variant jusqu'à l'invar 36 sur une tige en inox A286 mise en rotation (variation par palier de 12,5%).

Le diagramme de phase Fe-Cr-Ni à 650°C suggère la formation d'austénite pour les zones à gradient. Les analyses effectuées sur les tiges montrent une diminution de la microdureté entre l'inox 304L (180 HV0,2) et l'invar 36 (~140 HV0,2). De plus, le module d'élasticité de l'inox 304L (240 GPa) est supérieur à celui de l'invar 36 (~175 GPa). Les compositions intermédiaires révèlent une baisse du module de Young (figure 12b). Hofmann et al. démontrent par leur étude la capacité du procédé LD à réaliser des pièces à gradient de composition chimique et donc à gradient de propriétés mécaniques selon différents axes de construction, et ce pour deux types d'alliages (Hofmann et al., 2014).

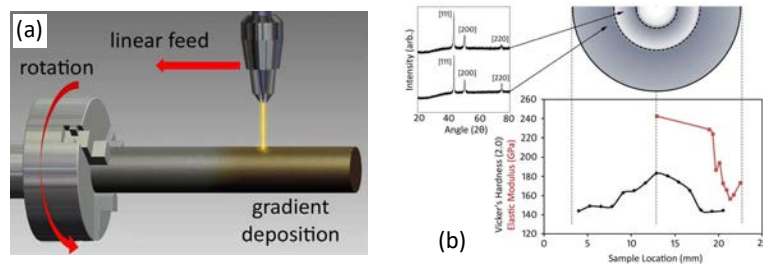


Figure 12: (a) Schéma du processus de dépôt rotationnel employé pour développer des alliages à gradients de composition suivant une direction radiale. (b) Microdureté et module d'élasticité obtenus par nanoindentation le long du gradient et diffractogrammes obtenus par DRX à proximité du gradient (Hofmann et al., 2014)

Grâce au procédé DED-LMD, Reichardt et al. ont mis en évidence le changement morphologique d'un échantillon à gradient de composition Ti6Al4V-304L (Reichardt et al., 2016). Cet alliage très prisé dans le secteur nucléaire (Dey et al., 2009) et aéronautique engendre souvent des problèmes de fissuration aux interfaces entre ces deux matériaux liés à la formation d'intermétalliques FeTi et Fe<sub>2</sub>Ti. Pour pallier ce problème, les auteurs ont utilisé du vanadium comme matériaux tampon entre l'alliage de titane et l'acier inoxydable car il permet de réduire les risques de formation de phases fragilisantes et permet d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6Al4V-304L (Tomashchuk et al., 2015). Ainsi, l'échantillon consiste en un dépôt de Ti6Al4V suivi d'un incrément de 25% en vanadium tous les 15 cordons déposés. Lorsque la composition 75% V - 25% Ti6Al4V est atteinte, le titane est remplacé par l'acier inoxydable qui augmente de 25% entre chaque gradient.

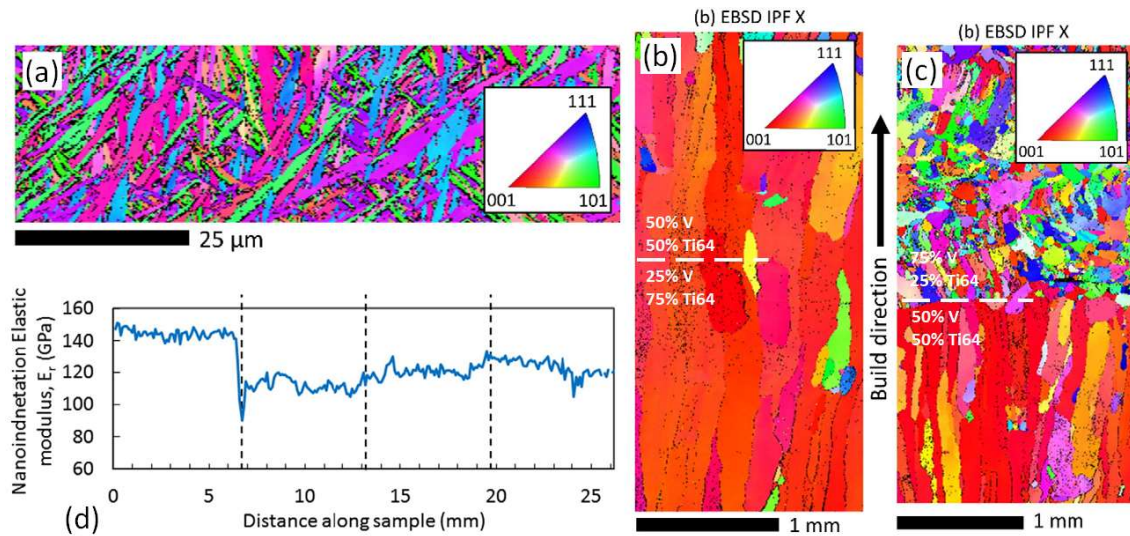


Figure 13: Cartographie d'orientation EBSD IPF X selon la direction de construction (a) dans le dépôt 100% Ti6Al4V, (b) à l'interface 25% V - 75% Ti6Al4V / 50% V - 50% Ti6Al4V, (c) à l'interface 50% V - 50% Ti6Al4V / 75% V - 25% Ti6Al4V. (d) Evolution du module d'élasticité le long du gradient. Valeurs obtenues par nanoindentation (Reichardt et al., 2016)

Les auteurs mettent en évidence l'apparition immédiate de fissures lors du premier dépôt 25% 304L - 75% V lié à la présence de phase FeTi. Malgré ces défauts, les analyses microstructurales montrent une évolution morphologique des grains. Le dépôt 100% Ti6Al4V présente une structure typique des alliages de titane  $\alpha+\beta$  (figure 13a). Jusqu'à 50% de vanadium, de gros grains colonnaires ( $\sim 250 \mu\text{m}$ ) croissent parallèlement à la direction de construction (figure 13b) et présentent une orientation préférentielle suivant la direction (001). Pour des teneurs plus élevées en vanadium, les grains deviennent équiaxes et sont de plus petites dimensions (100-200  $\mu\text{m}$ ). Il n'y a alors plus d'orientation préférentielle dans le dépôt (figure 13c). De plus, les auteurs ont observé une composition uniforme jusqu'à 50% V tandis que les dépôts composés de 75% V présentent des ségrégations et des particules infondues de vanadium. Le module d'élasticité diminue quant à lui de 144 GPa à 112 GPa lorsque le vanadium est introduit à hauteur de 25%, s'expliquant par un changement de phase  $\alpha \rightarrow \beta$  (Reichardt et al., 2016).

Li et al. ont également travaillé sur la possibilité de fabriquer une pièce Ti6Al4V/SS316. Contrairement à Reichardt et al., Li et al. utilisent trois matériaux tampons pour éviter les risques de fissurations entre l'alliage de titane et l'acier inoxydable : le Fe, le Cr et le V. Le vanadium est le premier matériau de transition déposé sur le Ti6Al4V. Il forme avec la phase beta du titane une large plage de solution solide. Le chrome constitue le second matériau de transition. Le diagramme de phase du système V-Cr montre une solubilité complète de ces deux composants. Le fer est le troisième et dernier matériau tampon avant le dépôt de SS316. Le diagramme de phase Fe-Cr met en évidence la présence d'une phase sigma entre 472 °C et 830 °C et une teneur en chrome comprise entre 42,7% et 48,3%. L'échantillon réalisé dans la configuration Ti6Al4V  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  Cr  $\rightarrow$  Fe  $\rightarrow$  SS316 ne présente aucun problème de fissuration et révèle une évolution de la microstructure liée à la nature des éléments chimiques. La phase sigma observée sur le diagramme de phase n'a pas été détectée par DRX à l'interface Cr/Fe. Cette étude confirme qu'un choix judicieux des matériaux permet de fabriquer des pièces à gradient de composition sans défauts (Li et al., 2017).

## 1.4 Justification du choix des matériaux et du procédé dans le cadre de la thèse

Il a été montré que de nombreux FGM avaient déjà été étudiés dans la littérature. Certains FGM s'avèrent peu concluants du fait de l'apparition de défauts causés par l'incompatibilité métallurgique des éléments associés. De plus, il apparaît que certains couples de matériaux sont peu étudiés dans la littérature pour une gamme complète de composition chimique (exemple du titane-molybdène variant de 0 à 100% Mo).

Les FGM sont d'excellents candidats pour de nombreuses applications dans les industries telles que le nucléaire, l'aérospatiale ou la biotechnologie (Naebe and Shirvanimoghaddam, 2016). Au cours de cette thèse, deux alliages à gradients de fonction ont été étudiés : le titane-molybdène et le titane-niobium.

- Dans le **secteur aérospatial**, l'utilisation du titane avec un matériau réfractaire à haut point de fusion (tel que la molybdène) permet une résistance à la chaleur. Les matériaux réfractaires possèdent une densité relativement élevée et sont chimiquement inertes. C'est pourquoi ils sont utilisés dans ce type d'application ;
- Dans le **secteur biomédical**, les pièces en Ti-Nb permettent de combiner les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure sur une prothèse de hanche (Bandyopadhyay et al., 2009). Un matériau peut être utilisé pour la tige et un autre pour la tête. D'autres applications permettent quant à elles de combiner propriétés mécaniques et biocompatibilité (exemples des implants dentaires).

Les procédés par dépôt de poudres sont idéaux pour la fabrication de FGM, ce qui n'est pas le cas des procédés par lit de poudres. Dans le cas des procédés par dépôt de poudres, les matériaux d'apport sont injectés directement sous le faisceau laser, et la teneur de chaque composant peut être pilotée à tout moment grâce aux distributeurs de poudres. Cela permet alors de fabriquer *in situ* des matériaux à gradients de composition chimique, et par conséquent, à gradients de propriétés. C'est pourquoi la technologie DED-CLAD® a été utilisée au cours de cette thèse. Ce procédé sera détaillé dans la troisième partie de ce chapitre.



## PARTIE 2 : Propriétés des matériaux étudiés

### 1.5 Le titane et ses alliages

Le minerai de titane fut découvert dans les années 1790. Du fait de sa difficulté métallurgique extractive, ce n'est que dans les années 1950 que les applications métallurgiques du titane se sont développées. Le titane et ses alliages offrent des caractéristiques attrayantes de par sa faible densité, ses caractéristiques mécaniques élevées et sa bonne tenue à la corrosion. Malgré son prix relativement élevé, le titane et ses alliages sont couramment utilisés dans l'industrie aéronautique, chimique mais également dans le secteur médical grâce à leur biocompatibilité et leur module de Young proche de celui de la structure osseuse (20-30 GPa).

#### 1.5.1 Transformation allotropique

Selon la température, le titane pur possède deux structures cristallines (figure 14a) :

- Une **structure hexagonale compacte**, appelée phase  $\alpha$ , stable à température ambiante jusqu'à 882°C ( $a=2,950 \text{ \AA}$ ,  $c=4,683 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1,587 \text{ \AA}$ ) ;
- Une **structure cubique centrée**, appelée phase  $\beta$ , stable au-dessus de 882°C jusqu'à la température de fusion de 1670°C ( $a=3,32 \text{ \AA}$ ).

La température de transformation allotropique est appelée transus  $\beta$  (notée  $T_\beta$ ).

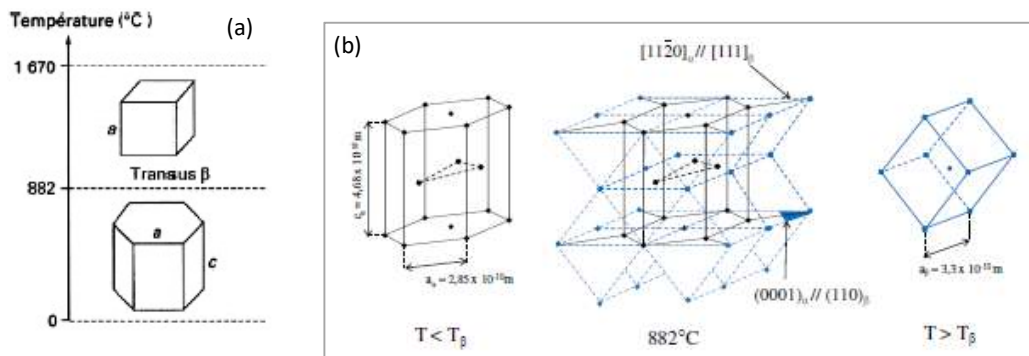


Figure 14: (a) Structures cristallographiques du titane pur (Combres, 2013). (b) Transformation allotropique  $\alpha$  (hc)  $\leftrightarrow$   $\beta$  (cc)

Le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale s'opère par un léger déplacement de quelques atomes (inférieur à une distance interatomique) et un réarrangement de ceux-ci, comme le montre la figure 14b. Cette transformation allotropique conduit aux relations d'orientation suivantes (appelées relations de Burgers) :

- Plans  $(110)_\beta // (0001)_\alpha$  ;
- Directions  $\langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ .

1.5.2 Propriétés physiques

Les principales propriétés physiques du titane sont présentées dans le tableau 2 :

Tableau 2: Propriétés physiques du titane (Combres, 2010)

<b>Masse volumique</b>	4,51 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	1670 °C
<b>Conductivité thermique à 20 °C</b>	16,7 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Résistivité électrique à 20 °C</b>	47,8.10 <sup>-8</sup> Ω.m
<b>Coefficient de dilatation linéaire à 25 °C</b>	8,5.10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Module d'élasticité</b>	110 000 MPa

1.5.3 Influence et classification des éléments d'alliage

L'ajout d'un élément d'alliage modifie le domaine d'existence des phases α et β (figure 15). Les éléments à faible rayon atomique (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, B, C, H<sub>2</sub>) entrent dans le réseau par insertion, tandis que les autres éléments forment des solutions solides de substitution. Les éléments d'alliages agissent différemment sur le diagramme d'équilibre et sont classés selon trois catégories :

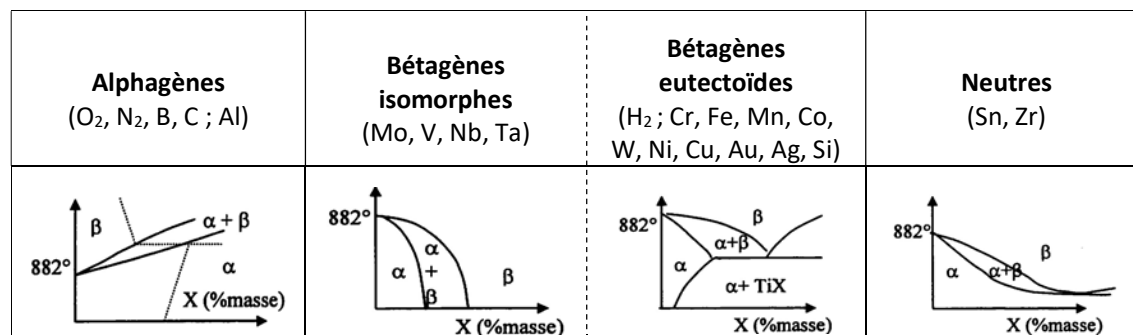


Figure 15: Classification des éléments d'alliages du titane et effet sur le diagramme de phase

- Les **éléments alphagènes** tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase α et augmentent par conséquent la valeur de la température de transformation. Il est possible de trouver dans cette catégorie de nombreux éléments d'insertion. L'aluminium est un élément puissamment alphagène. Il forme une solution solide d'insertion et permet ainsi un durcissement important de la phase α. Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule suivante où l'aluminium est pris comme élément de référence :  

$$Al_{eq} (\% \text{ massique}) = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10[O+N] ;$$
- Les **éléments bétagènes** tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase β et diminuent par conséquent la valeur de la température de transformation. Deux types d'éléments bétagènes se distinguent : les isomorphes de structure cubique centrée et donc miscible dans la phase β du titane ; les eutectoïdes généralement de structure différente qui sont partiellement miscible dans la phase β du titane et favorisent la précipitation de composés

intermétalliques. Le pouvoir bêtagène des éléments d'addition est quantifié en prenant le molybdène comme élément de référence :

$$Mo_{eq} (\% \text{ massique}) = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,25 + 1,26[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe] ;$$

- Les **éléments neutres** affectent peu la température de transformation mais durcissent la phase  $\alpha$  et contribuent à améliorer la résistance au fluage. Le caractère neutre n'est attribué à ces éléments que s'ils sont présents en faible proportion.

Les alliages de titane sont classés selon le type de structure qu'ils favorisent. Trois classes d'alliage se distinguent (figure 16) :

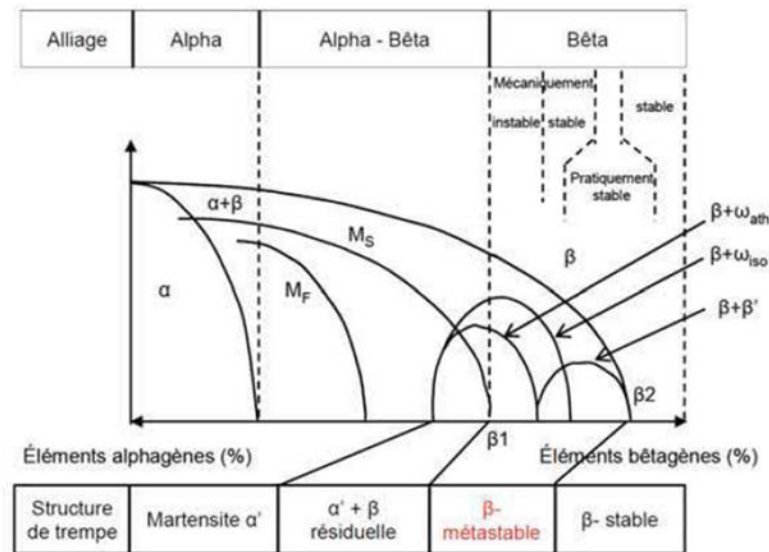


Figure 16: Diagramme pseudo-binaire des alliages de titane (Champin and De Gêlas, 1983)

- Les **alliages  $\alpha$**  sont composés à température ambiante uniquement de phase  $\alpha$ . Certains alliages (appelés alliages quasi  $\alpha$ ) sont composés d'une faible quantité de phase  $\beta$  ;
- Les **alliages  $\alpha+\beta$**  (tel que le Ti6Al4V) constituent un domaine biphasé contenant à la fois les phase  $\alpha$  et  $\beta$  à température ambiante. La phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  au cours du refroidissement ou en martensite  $\alpha'$  (structure hexagonale) par trempe ;
- Les **alliages  $\beta$**  sont composés à température ambiante principalement de phase  $\beta$  stable ou métastable, sans refroidissement rapide. Cela signifie qu'il n'y a pas de transformation martensitique lors de la trempe.

#### 1.5.4 Phases et morphologies rencontrées dans les alliages de titane

Bien que le titane n'existe que sous deux formes allotropiques, il présente un grand nombre de microstructure lié à la stabilité thermomécanique de la phase  $\beta$  à température ambiante.

Les phases  $\beta$  :

- **Phase  $\beta$  primaire** ( $\beta_p$ ) : phase haute température de structure cubique centrée ( $T > T_\beta$ ). La microstructure est équiaxe et la taille des grains dépend de la température ;
- **Phase  $\beta$  métastable** ( $\beta_m$ ) : phase  $\beta_p$  hors équilibre retenue à l'ambiante et susceptible de se transformer par traitement thermique ultérieur ( $T < T_\beta$ ) ;
- **Phase  $\beta$  stable** ( $\beta_s$ ) : phase  $\beta_p$  stable à l'ambiante et impossible à transformer par traitement thermique en raison d'une concentration suffisante en éléments bétagènes (supérieure à 15% de vanadium par exemple). Phase obtenue par refroidissement lent ;
- **Phase  $\beta$  transformée** ( $\beta_t$ ) : structure biphasée composée d'un mélange de phase  $\alpha$  et  $\beta_s$ . Phase issue de la transformation de la phase  $\beta$  haute température au cours d'un refroidissement lent.

Les phases  $\alpha$  :

- La **phase  $\alpha$  primaire** ( $\alpha_i$ ) est présente même lorsque le matériau est traité thermiquement dans le domaine biphasé. La proportion de phase présente dépend de la température du traitement ;
- La **phase  $\alpha$  aciculaire ou lamellaire** ( $\alpha_{il}$ ) est formée au cours du refroidissement par germination et croissance le long d'un ensemble de plans cristallographiques préférentiels de la matrice  $\beta$  (Robert, 2007). Cette phase est connue sous le nom de phase Widmanstätten.

Les phases martensitiques, qui prennent la forme d'un enchevêtrement de fines aiguilles :

- La **martensite  $\alpha'$**  possède une structure hexagonale compacte avec la composition chimique de la phase  $\beta$  dont elle est issue. Elle se forme lors de refroidissements rapides (supérieur à 160°C/s) (Surand, 2013) à partir de la phase  $\beta$  et conserve des teneurs en éléments bétagènes suffisamment faibles. Lorsque la concentration en éléments bétagènes est trop élevée (supérieure à la concentration critique d'éléments bétagènes), la phase  $\alpha'$  n'apparaît pas car la température de transformation martensitique se situe sous la température ambiante ;
- La **martensite  $\alpha''$**  possède une structure orthorhombique et se forme sous contrainte dans les alliages  $\beta$  ou lors de revenus entre 600 et 700 °C. Elle exige des vitesses de refroidissement beaucoup plus élevée. Elle se différencie de la martensite  $\alpha'$  par une distorsion de réseau qui augmente avec la teneur en éléments d'alliage (de 4 à 8% de molybdène pour l'alliage Ti-Mo) (Blackburn and Feeney, 1970).



## 1.6 Les alliages titane beta étudiés

### 1.6.1 Les éléments d'alliage étudiés

#### ➤ Le molybdène et le niobium

Le **molybdène** appartient à la famille des matériaux réfractaires (matériaux dont le point de fusion est supérieur à celui du platine : 1772°C). Il possède une structure cristalline cubique centré ( $a = 3,13 \text{ \AA}$ ). La première utilisation industrielle de cet élément fut l'ajout de molybdène dans les aciers de blindages dans les usines Schneider en 1894. Utilisé dans certaines parties des avions et des missiles, le molybdène offre une grande résistance mécanique à des températures élevées.

Les principales propriétés physiques du molybdène sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3: Propriétés physiques du molybdène (Maratray, 1992)

<b>Masse volumique</b>	10,22 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	2617 °C
<b>Conductivité thermique (0 à 100 °C)</b>	137 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
<b>Résistivité électrique à 20 °C</b>	5,7.10 <sup>-8</sup> Ω.m
<b>Coefficient de dilatation (0 à 100 °C)</b>	5,1.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Module d'élasticité</b>	324 800 MPa

Le **niobium** fut découvert en 1801 par le chimiste Charles Hatchett. Cet élément fut utilisé industriellement au début du XX siècle. Dès 1925, le niobium commence à remplacer le tungstène dans la production d'aciers à outils, puis, en 1930, il est utilisé pour prévenir la corrosion des aciers inoxydables.

Le niobium est également un matériau réfractaire ayant une structure cristalline cubique centrée ( $a = 3,30 \text{ \AA}$ ). Associé à d'autres matériaux, le niobium présente des propriétés extrêmement intéressantes telles que la résistance à la corrosion, un faible module de Young et une légèreté de l'alliage. Sa biocompatibilité chimique en fait un matériau de choix pour les applications médicales. Les principales propriétés physiques du niobium sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4: Propriétés physiques du niobium (Syre, 1976)

<b>Masse volumique</b>	8,57 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Température de fusion</b>	2468 °C
<b>Conductivité thermique (0 à 100 °C)</b>	52,3 W.m <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup>
<b>Résistivité électrique à 0 °C</b>	15,3.10 <sup>-8</sup> Ω.m
<b>Coefficient de dilatation linéaire (0 à 100 °C)</b>	7,1.10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup>
<b>Module d'élasticité</b>	107 800 MPa

#### ➤ Diagrammes d'équilibre

Le titane couplé avec des matériaux réfractaires tels que le molybdène ou le niobium ne présente aucun problème d'ordre métallurgique telle que la formation de phases intermétalliques. La miscibilité du titane dans le molybdène ou dans le niobium est totale dans la phase bêta à hautes températures, comme indiqué sur la figure 18 (Okamoto et al., 1992).

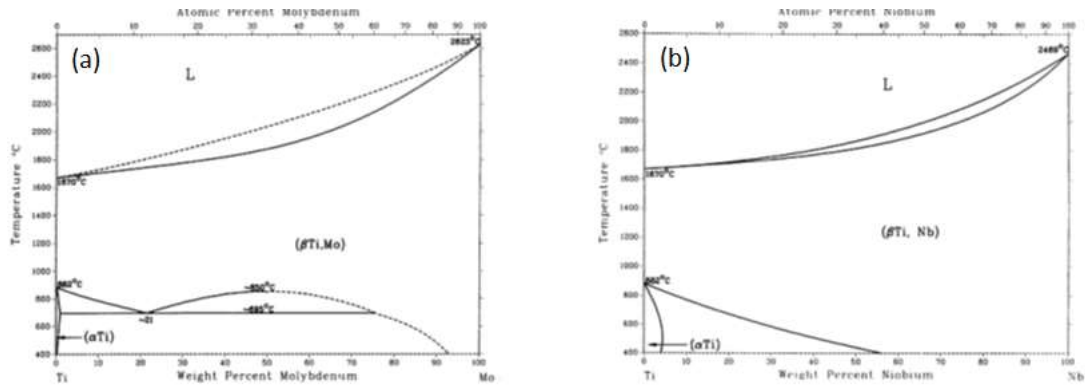


Figure 18: Diagramme de phase (a) Ti-Mo et (b) Ti-Nb (Okamoto et al., 1992)

Il a été montré que la température de transformation martensitique  $M_s$  des alliages Ti-Nb dépend de la teneur en niobium (Kim et al., 2006). En étudiant la proportion de niobium entre 20-28 at.%, Kim et al. ont mis en évidence une diminution de la température  $M_s$  de 40 K par pourcentage atomique (figure 19). Au-dessous de 25%, la martensite est présente à température ambiante, ce qui est confirmé par Elmay et al. sur l'alliage Ti24Nb (en at.%) (Elmay, 2013). Entre 25% et 28%, la phase beta est majoritaire. La martensite peut être induite sous contrainte. Au-dessus de 28%, l'alliage est mécaniquement stable.

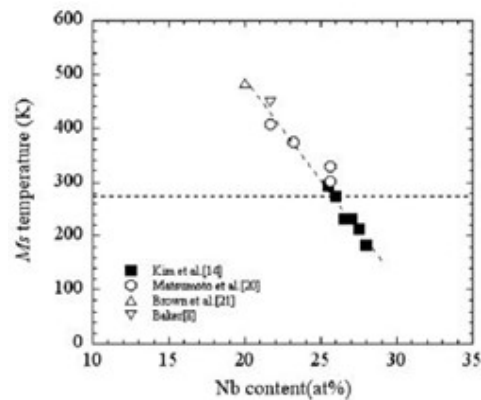


Figure 19: Evolution de la température  $M_s$  selon la teneur en niobium (Kim et al., 2006)

### ➤ Transformation martensitique

Historiquement, le terme « transformation martensitique » désigne la transformation de l'austénite des aciers en martensite. La transformation martensitique est une transformation de phase à l'état solide qui permet de transformer une phase mère en une phase fille. Contrairement aux transformations par diffusion qui nécessitent un déplacement aléatoire des atomes sur de grandes distances, la transformation martensitique est une transformation displacive (ou par cisaillement) qui se fait par déplacement collectif et coopératif des atomes sur des petites distances (inférieures aux dimensions de la maille cristalline). L'absence de phénomène de diffusion permet une transformation quasiment instantanée et indépendante de la vitesse de refroidissement. De ce fait, la phase mère et la phase fille possèdent la même composition chimique.

Pour un état d'avancement donnée de la transformation, l'austénite et la martensite coexistent. La transformation est dite du premier ordre. Ces deux phases sont séparées par un plan appelé plan d'habitat (figure 20). Le cisaillement s'opère parallèlement au plan d'habitat.

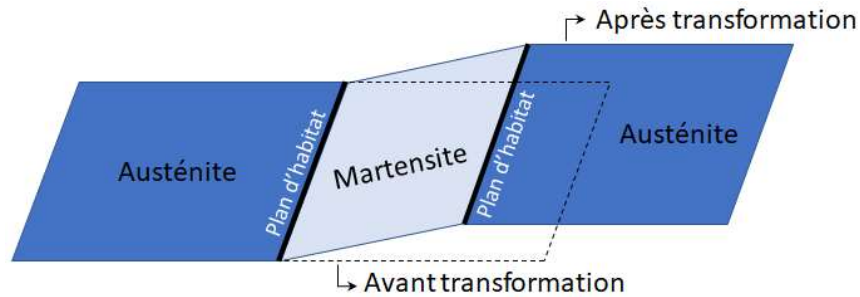


Figure 20: Schéma d'une variante de martensite. Plans d'habitat entre les phases austénitiques et martensitiques.

Lors de la transformation martensitique, quatre températures de transformation peuvent être identifiées : la température de début et de fin de transformation martensitique (respectivement  $M_s$  et  $M_f$  pour « Martensite start » et « Martensite finish ») et la température de début et de fin de transformation austénitique (respectivement  $A_s$  et  $A_f$  pour « Austénite start » et « Austénite finish »). Lors du refroidissement, la transformation martensitique débute à la température  $M_s$  et s'achève à la température  $M_f$ . La transformation inverse se produit lors du chauffage, c'est-à-dire que la transformation débute à la température  $A_s$  et se termine à la température  $A_f$ . Entre les températures de début et de fin de transformation, les deux phases coexistent (figure 21).

Les différences de températures ( $M_s-M_f$  ou  $A_s-A_f$ ) caractérisant les intervalles de transformation, s'expliquent par l'énergie élastique stockée au cours de la transformation. Les différences de température  $A_s-M_f$  et  $A_f-M_s$  (appelées hystérésis) sont quant à elles dues à l'existence d'une énergie dissipée.

Lorsque l'hystérésis est grande ( $>100$  K), une importante énergie mécanique est mise en jeu et la réversibilité de la transformation est limitée. Lorsque l'hystérésis est faible (de 10 à 40 K), la fraction volumique de la martensite augmente progressivement au cours du refroidissement. La transformation inverse assure la restauration du grain d'austénite initial.

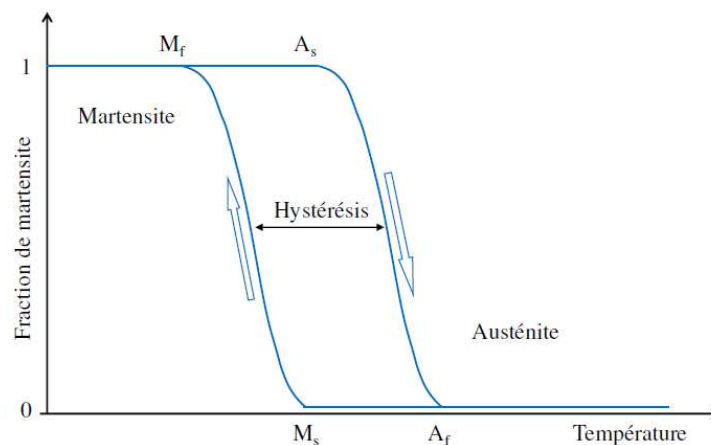


Figure 21: Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.



1.6.2 Phases et morphologies rencontrées dans les alliages titane beta étudiés

Les études réalisées sur les **alliages titane-molybdène** mettent en évidence un changement de phase lié à l'évolution de la composition chimique ainsi qu'au procédé utilisé pour l'obtention des pièces : pièces moulées (Ho et al., 1999), pièces obtenues par procédé laser (Almeida et al., 2012), ou encore pièces chauffées à 900°C puis trempées à l'eau (Zhang et al., 2015). Les auteurs observent notamment l'apparition de phases métastables  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  ou  $\omega$  lorsque la teneur en molybdène augmente. Le tableau 5 résume les différentes phases observées dans des pièces dont la teneur en molybdène varie de 0 à 21%. Il est à noter que la phase  $\alpha''$  apparaît pour des teneurs en molybdène différentes selon les auteurs : 4% pour Almeida et al, 6% pour Ho et al.

Tableau 5 : Phases et structures cristallines d'alliages binaires Ti-Mo pour différentes teneurs en molybdène (Almeida et al., 2012; Ho et al., 1999; Zhang et al., 2015)

Auteurs	Teneur en Mo (wt.%)	Phase	Structure cristalline
Ho et al. ; Zhang et al.	C.P. Ti	$\alpha'$	Hexagonale
Ho et al.	3-5	$\alpha'$	Hexagonale
Almeida et al.	4	$\alpha' + \alpha'' + \beta$	Hexagonale + Orthorhombique + bcc
Ho et al.	6	$\alpha' / \alpha''$	Hexagonale/Orthorhombique
Almeida et al.	> 6	$\alpha'' + \beta$	Orthorhombique + bcc
Zhang et al.	6,2	$\alpha''$	Orthorhombique
Ho et al.	7,5	$\alpha''$	Orthorhombique
Ho et al.	9	$\alpha'' / \beta$	Orthorhombique / bcc
Zhang et al.	8,6	$\alpha'' + \omega$	Orthorhombique + hcp
Ho et al.	10-20	$\beta$	bcc
Almeida et al.	> 10	$\beta$	bcc
Zhang et al.	11,3-13	$\beta + \omega$	bcc + hcp
Zhang et al.	14,8-21,5	$\beta$	bcc

Les structures cristallines évoluent en fonction de la teneur en molybdène, comme le montre la figure 22. En effet, le titane pur présente une phase  $\alpha'$  métastable due à un refroidissement rapide. Lorsque le molybdène est introduit jusqu'à 6%, une phase  $\alpha''$  apparaît. Le molybdène étant un élément bétagène, ces deux phases  $\alpha'$  et  $\alpha''$  disparaissent ensuite pour laisser place à une phase  $\beta$  qui est stable dès 10% de molybdène (Ho et al., 1999).

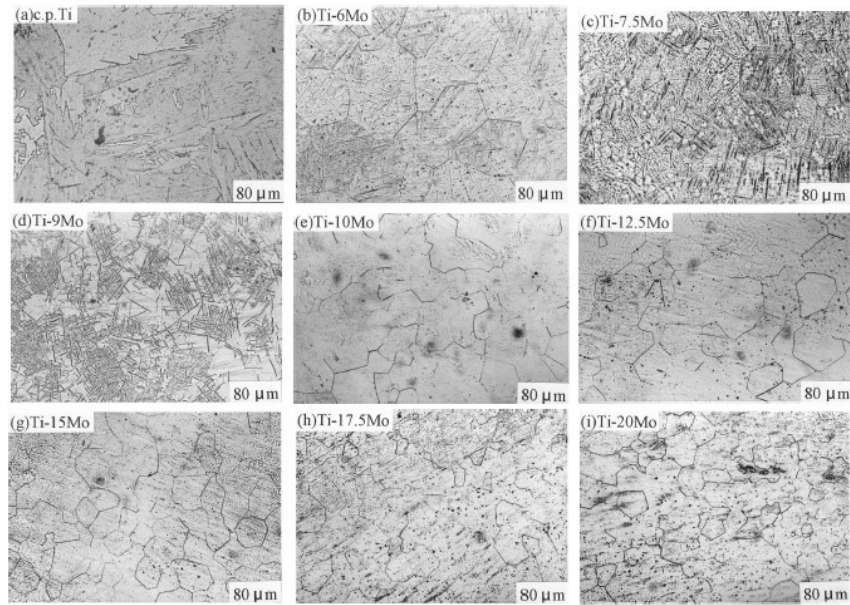


Figure 22: (a-i) Evolution de la microstructure d'un alliage titane-molybdène pour différentes teneurs en molybdène (Ho et al., 1999)

Almeida et al. mettent également en évidence la présence d'une sous-structure dendritique causée par le processus de solidification. Les micrographies de la figure 23 montrent des ségrégations avec des zones riches en titane (zones sombres) et d'autres riches en molybdène (zones claires). En effet, les dendrites se développent dans la direction principale du flux de chaleur (c'est-à-dire du métal solidifié vers le métal liquide) et s'assemblent pour former un grain avec une sous-structure.

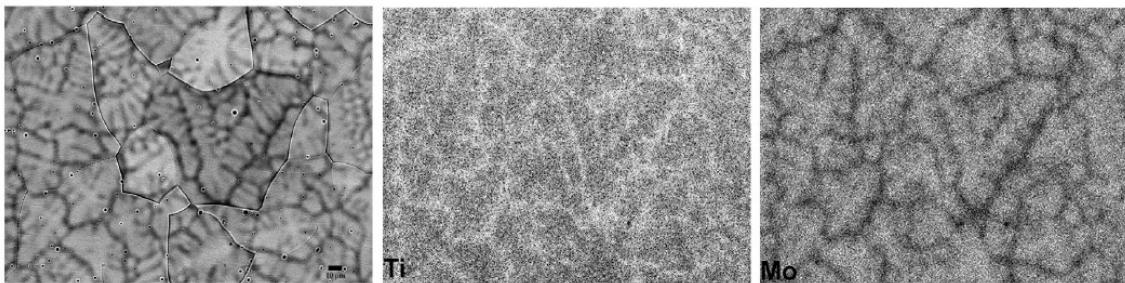


Figure 23: Micrographies montrant la microstructure et la répartition des éléments dans un dépôt Ti-16%Mo (Almeida et al., 2012)

La morphologie des **alliages binaires titane-niobium** dépend également de la nature de l'alliage ainsi que du procédé utilisé. En effet, le mode de refroidissement est propre à chaque procédé. Certains comme le PBF-SLM ou la fusion par four à induction conduisent à un refroidissement très rapide comparable à une trempe et mettent ainsi en évidence des structures cristallines différentes de procédés refroidissant plus lentement comme le DED-CLAD®. Le tableau 6 résume les différentes phases observées dans les alliages binaires où la teneur en niobium varie de 0% à 61%.

Tableau 6: Phases et structures cristallines d'alliages binaires Ti-Nb pour différentes teneurs en niobium (Elmay, 2013; Lee et al., 2002; Wang et al., 2017).

Auteurs	Procédé	Teneur en Nb (wt%)	Phases	Microstructures
Wang et al. Lee et al.	PBF-SLM ; Arc de refusion sous vide	CP Ti	$\alpha$	Lattes
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	5-10	$\alpha''$	Martensite aciculaire
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	15	$\alpha'' + \alpha'$	Martensite $\alpha''$ plus fine que martensite $\alpha'$
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	17,5-25	$\alpha''$	Martensite aciculaire
Wang et al.	PBF-SLM	25,5	$\alpha' + \beta$	Martensite aciculaire + grains $\beta$
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	27,5	$\alpha'' + \beta$	Martensite aciculaire + apparition de phase $\beta$
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	30	$\beta + \alpha''$	Phase $\beta$ majoritaire-Grains équiaxes
Lee et al.	Arc de refusion sous vide	35	$\beta$	Grains équiaxes
Elmay	Four à induction en semi-lévitiation magnétique	38	$\alpha''$	Fines aiguilles martensitiques
Wang et al.	PBF-SLM	39,3	$\beta + Nb$	Grains $\beta$ colonnaires + infondu de Nb
Elmay	Four à induction en semi-lévitiation magnétique	40,5	$\beta$	Grains $\beta$ équiaxes
Wang et al.	PBF-SLM	61,3	$\beta + Nb$	Grains $\beta$ colonnaires + infondu de Nb

Outre l'évolution de la microstructure, du niobium infondu est détecté par Wang et al. dans les alliages Ti-Nb pour différentes compositions chimiques, comme indiqué dans la figure 24. Ceci s'explique par la différence de température de fusion entre le titane (1668 °C) et le niobium (2477 °C). Le procédé PBF-SLM fournit suffisamment d'énergie pour fondre le titane, mais pas assez pour fondre entièrement le niobium. De plus, l'énergie nécessaire pour fondre les poudres augmente avec l'ajout de niobium, expliquant ainsi l'augmentation du nombre de particules infondues (P=400 W tout au long des essais de Wang et al.).

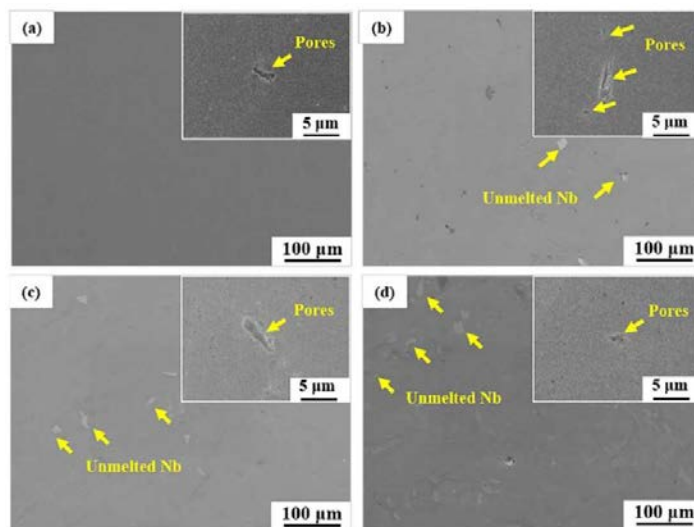


Figure 24: Mise en évidence de niobium infondu et de pores dans les alliages Ti-Nb pour (a) CP Ti, (b) 25,5% Nb, (c) 39,3% Nb, (d) 61,3% Nb (Wang et al., 2017)

### 1.6.3 Propriétés mécaniques obtenues dans les alliages titane beta étudiés

Différents paramètres peuvent affecter la microdureté d'un alliage : la taille de grains, la structure cristalline, un renforcement par solution solide, un vieillissement sous contrainte, ou encore un durcissement par précipitation.

La variation de microdureté obtenue sur les **alliages titane-molybdène** s'explique par la modification de la microstructure et donc par un changement de phase. Almeida et al. observent une valeur maximale de microdureté atteinte pour 7,5% Mo qui est causée par un renforcement dû à la solution solide du titane avec l'ajout de molybdène (figure 25a). La microdureté diminue ensuite jusqu'à 12% Mo du fait d'une microstructure composée principalement de phase  $\beta$  (phase ayant la dureté la plus faible des alliages binaires titane-molybdène). Entre 12% et 20% de molybdène, la microdureté augmente légèrement dû à nouveau au renforcement par la solution solide (Almeida et al., 2012).

Ho et al. observent un pic de microdureté pour 12,5% Mo (environ 345 HV) et un minimum pour 7,5% Mo (environ 255 HV). Ce minimum s'explique par le fait que la transition de phase  $\beta \rightarrow \alpha''$  induit moins

de contraintes que la transition de phase  $\alpha'' \rightarrow \alpha$ . Les alliages titane-molybdène présentent néanmoins une microdureté supérieure à celle du titane pur (environ 150 HV) (figure 25b) (Ho et al., 1999).

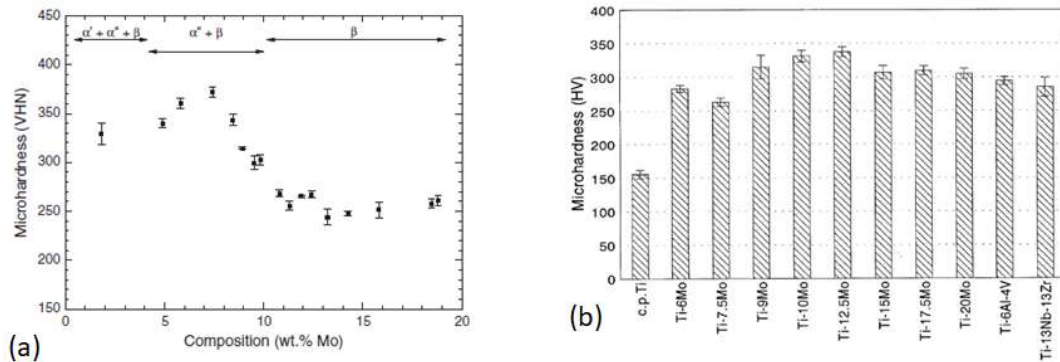


Figure 25: Variation de la microdureté en fonction de la teneur en molybdène. Résultats de (a) (Almeida et al., 2012) et (b) (Ho et al., 1999)

Le profil d'évolution du module de Young selon la teneur en molybdène est similaire, pour Almeida et al., à celui de la microdureté (figure 26a). En effet, le module d'élasticité est le plus élevé pour 7,5% Mo (120 GPa) et est lié au durcissement de la solution solide, et le plus faible pour 13% Mo (75 GPa) du fait de la microstructure où la phase  $\beta$  est dominante (Almeida et al., 2012).

Zhang et al. montrent que les alliages Ti-Mo possèdent un module de Young inférieur à celui du titane pur (110 GPa). En effet, la valeur la plus faible est obtenue pour 6,2% et 14,8% de molybdène (~84 GPa) et la valeur maximale pour 11,3% Mo (~112 GPa). Il a été démontré que la structure orthorhombique possède un module élastique plus faible que celui de la structure hexagonale. L'augmentation de la teneur en molybdène (de 0% à 6,2%) conduit à un remplacement de la phase  $\alpha'$  par la phase  $\alpha''$ , responsable de la diminution conséquente du module de Young. La phase  $\beta$  possède généralement un module élastique inférieur à celui des alliages de type  $\alpha$  ou  $\alpha/\beta$ . Zhang et al. montre cependant une forte augmentation du module de Young entre 8,6% et 11,3% Mo, ce qui s'explique par l'apparition de la phase  $\omega_{ath}$ , puis une forte diminution entre 11,3% et 14,8% Mo liée à la disparition de cette même phase (figure 26b) (Zhang et al., 2015).

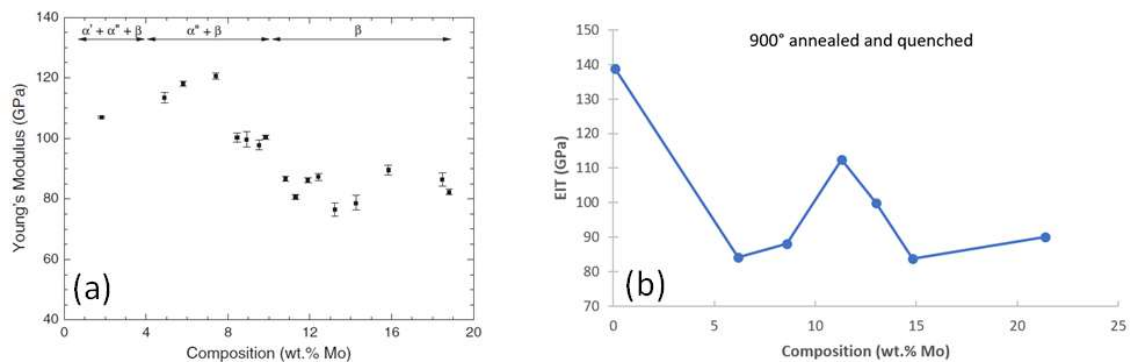


Figure 26: Variation du module de Young en fonction de la teneur en molybdène pour des alliages binaires Ti-Mo. Résultats de (a) (Almeida et al., 2012) et (b) (Zhang et al., 2015)

Les propriétés mécaniques des **alliages titane-niobium** varient également en fonction de la teneur en niobium. La figure 27 montre notamment que tous les alliages binaires Ti-Nb possèdent une microdureté supérieure à celle du titane commercialement pur. De plus, bien que les phases  $\alpha'$  et  $\alpha''$  aient une morphologie similaire, leurs propriétés mécaniques sont très différentes. En effet, pour 5% à 10% de niobium (322 HV et 341 HV), la phase  $\alpha'$  qui est dominante, indique une microdureté supérieure à celle de la phase  $\alpha''$ , dominante à 17,5% Nb (283,5 HV). La transformation de phase  $\alpha'$  impliquant moins de contraintes que celle de la phase  $\alpha'$ , ce qui conduit à un durcissement moins important de la martensite (Lee et al., 2002). Ce phénomène est similaire à celui observé précédemment par Ho et al. sur les alliages titane-molybdène.

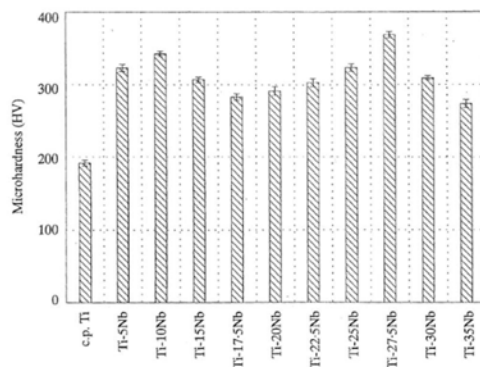


Figure 27: Evolution de la microdureté pour différents teneurs en niobium (Lee et al., 2002)

Les auteurs ont également mis en évidence que les alliages de titane-niobium possèdent un module d'élasticité plus faible que celui du Ti6Al4V ou du titane commercial couramment utilisé dans les applications biomédicales (tableau 7). En augmentant la teneur en niobium, le module élastique décroît puisque la phase  $\beta$  devient majoritaire. Cette phase possède un module d'élasticité plus faible que les phases  $\alpha$  et  $\alpha'$ . La valeur obtenue par Wang et al. pour 61,3% Nb s'explique par la présence de particules non fondues de niobium, et conduit à une augmentation du module de Young.

Tableau 7 : Module d'élasticité pour différents teneurs en niobium et différents procédés de fabrication (Elmay, 2013; Fischer et al., 2017; Wang et al., 2017)

Auteurs	Teneur en Nb (wt%)	Module d'élasticité (GPa)	Procédé de fabrication
Wang et al.	25,5	24,3 ±0,5	PBF-SLM
Wang et al.	39,3	18,7 ±1,4	PBF-SLM
Wang et al.	61,3	24,5 ±2,2	PBF-SLM
Fischer et al.	42,4	70 ±4	DED-CLAD®
Elmay et al.	38	50	Four à induction semi-lévitation magnétique
Elmay et al.	40,5	45	Four à induction semi-lévitation magnétique

Wang et al. ont démontré la présence de porosités dans les différents alliages Ti-Nb. Ceci induit une baisse de résistance à la traction lorsque la teneur en niobium est comprise entre 0% et 25,5% (respectivement 817 MPa et 751 MPa) (Wang et al., 2017).

## PARTIE 3 : La fabrication directe par laser - Le procédé DED-CLAD®

### 1.7 Introduction

La fabrication additive est définie comme l'ensemble des procédés qui permettent de fabriquer une pièce couche après couche, par ajout de matière, à partir d'un modèle numérique en 3D. L'intérêt majeur de ces procédés additifs est l'absence d'outillage et de moules pour fabriquer la pièce.

Les exigences toujours croissantes des industriels (coût, temps de fabrication, complexité des pièces) font que les technologies de fabrications additives se sont rapidement développées et offrent une alternative aux procédés de fabrications conventionnels. Elles permettent aujourd'hui de proposer des solutions innovantes pour fabriquer des pièces fonctionnelles.

Il existe à ce jour de nombreuses technologies de fabrications additives qui permettent de mettre en forme une multitude de matériaux (métalliques, céramiques, composites ou polymères) et qui se différencient par la source d'énergie utilisée. Il est possible de citer la photopolymérisation, l'extrusion de matière, la fusion sur lit de poudre ou encore la déposition laser. Selon le procédé, l'apport de matière première se fait sous forme de poudre ou de fil.

Les procédés par fusion laser de poudres métalliques offrent aujourd'hui la possibilité de fabriquer des pièces de petites ou grandes dimensions, à géométrie complexe et à forte valeur ajoutée.

### 1.8 Historique de la fabrication additive

**1980** : le Japonais Hideo Kodama est le premier à décrire un système de prototypage rapide avec la polymérisation d'une résine photosensible exposée à une lame UV (ancêtre de la stéréolithographie).

**1983** : W.M. Steen et V.M. Weerasinghe introduisent le laser dans le domaine de la fabrication.

**1984** : Jean-Claude André, Alain Le Mehauté et Olivier De Witte inventent en France la stéréolithographie (SLA). Le brevet est déposé le 16 juillet 1984 (André et al., 1986). La même année, l'américain Chuck W. Hull dépose un brevet sur le procédé SLA.

**1986-1987** : fondation de *3D Systems Corporation* par C.W. Hull. Un an plus tard, la première machine SLA est commercialisée. De leur côté, Mazumder et al. (Mazumder and Singh, 1986) et Mazumber et Kar étudient le dépôt successif de couches minces métalliques par procédés DED-LENS™ et DLF (Direct Light Fabrication). Ils utilisent un modèle numérique pour fabriquer un objet en 3D.

**1988** : Carl Deckard crée la première machine PBF-SLS (Selective Laser Sintering) et dépose un brevet pour cette nouvelle technologie.

**1989** : un an après l'invention de la technologie FDM (Fused Deposition Modelling), Scott Crump dépose le brevet. Il fonde la société *Stratasys* en 1992.

**1990-1992** : Mardsen étudie les phénomènes d'interaction laser/poudre. L'influence des paramètres du procédé sur la caractérisation du dépôt est décrite par des modèles physiques par Hoadley et al. en 1991 (Hoadley et al., 1991). L'année suivante, ils développent un modèle 2D de transfert de chaleur pour obtenir un mélange homogène des poudres dans la zone fondue (Hoadley and Rappaz, 1992).

Au cours des **années 90**, les outils de CAO (Conception Assistée par Ordinateur) se développent et deviennent accessibles (exemple de *Solidscape*). Cette période marque également les premières applications de la fabrication additive dans le domaine médical (fabrication d'un rein fonctionnel en 2000 et première jambe prothétique en 2008). C'est au début des années 90 que la technologie de rechargement par fusion d'un jet de poudre par laser se développe et donnera naissance plus de dix ans plus tard à la technologie DED-CLAD<sup>®</sup> avec les travaux de Simon Sankaré (Sankaré, 2007). La buse coaxiale de ce procédé est brevetée en 1994. La société BeAM qui construit et commercialise les machines DED-CLAD<sup>®</sup> est fondée en 2012, et les premières machines sont commercialisées à partir de 2014.

Depuis les **années 2000**, la fabrication additive s'est médiatisée et les différentes technologies envahissent le marché industriel (création de la première voiture *Urbee* en 2010 ; impression de denrées alimentaire par *Cornell University* en 2011). L'expiration du brevet pour la technologie FDM permet de relancer l'innovation sur les procédés de dépôt fil. De nombreuses entreprises prennent conscience des atouts de ces technologies.

**Aujourd'hui**, la fabrication additive n'a pas encore atteint ses limites. Certaines de ces technologies offrent la possibilité du sur-mesure. C'est le cas du procédé DED-CLAD<sup>®</sup> qui a été utilisé durant cette thèse.

### 1.9 Description du procédé DED-CLAD<sup>®</sup>

Le procédé DED-CLAD<sup>®</sup> (Construction Laser Additive Direct) est un procédé de fabrication directe par laser permettant de fabriquer des pièces en 3D. Ce procédé consiste à injecter de la poudre métallique dans la zone de focalisation d'un laser de puissance. En passant à travers le faisceau laser, les poudres fondent et se déposent dans un bain de fusion créé à la surface du substrat. Le cordon formé présente une hauteur de 0,2 à 0,5 mm et une largeur de 0,5 à 2 mm, en fonction de plusieurs paramètres : les caractéristiques optiques, la puissance du laser, la vitesse relative faisceau/pièce et la quantité de matière déposée par unité de longueur. La superposition d'un grand nombre de cordons permet la construction d'une pièce en trois dimensions (figure 28).

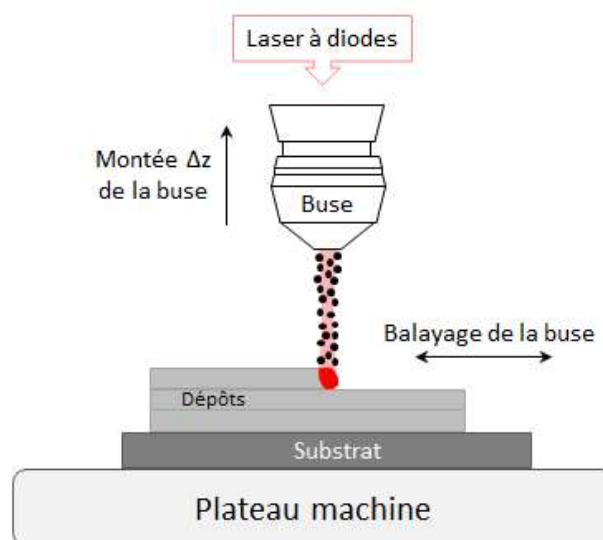


Figure 28: Schéma de principe du procédé DED-CLAD<sup>®</sup>



Ces travaux de thèse ont été effectués sur une machine nommée MAGIC (Machine sous Atmosphère Gazeuse Inerte DED-CLAD®). Les dimensions de l'enceinte (X 1400 \* Y 840 \* Z 800 mm) permettent de fabriquer des pièces de grandes dimensions (figure 29).

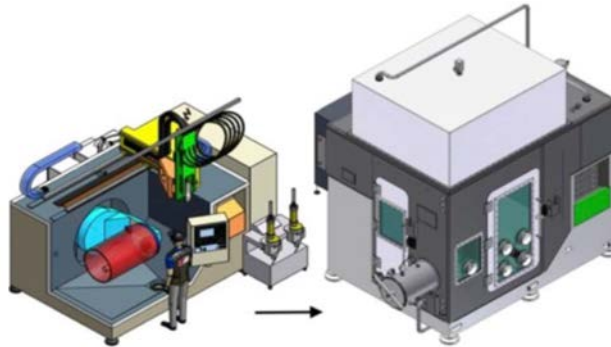


Figure 29: Représentation de la machine MAGIC

Afin de fabriquer une pièce, le substrat est placé sur un plateau circulaire pouvant effectuer des rotations selon deux axes. La buse peut quant à elle se déplacer selon les trois axes x, y et z. Un logiciel de commande numérique Siemens permet de piloter l'ensemble de ces déplacements.

Les programmes de fabrication sont générés à l'aide d'un logiciel de CFAO. Les principales étapes sont :

- La conception numérique de la pièce (fichier CAO) ;
- La stratégie de construction (balayage, offset de surface, ...) ;
- La définition des paramètres (dimensions du cordon, vitesse, ...) ;
- La simulation de la construction (temps de cycle, collisions) ;
- Le post-processing (génération du programme ISO).

Les pièces fabriquées dans cette thèse sont composées d'alliages de titane. Ce matériau est très réactif à l'oxygène. C'est pourquoi l'ensemble de la machine est placé sous atmosphère d'argon pour maintenir un faible niveau d'O<sub>2</sub> (≤ 30 ppm) et de H<sub>2</sub>O (≤ 50 ppm).

Outre sa capacité à fabriquer directement une pièce réelle, le procédé de fabrication additive DED-CLAD® présente certains avantages comparés aux procédés de fabrication classiques :

- Une **diminution des coûts de fabrication** : les coûts de fabrication moins élevés sont une conséquence de la réduction des outillages et des étapes de fabrication, ainsi qu'une réduction de la consommation matière liée à l'élaboration de pièces près des cotes (pas ou peu de déchets d'usinage) ;
- Une **réduction du temps de fabrication** : le temps de fabrication d'une pièce est un critère très important pour répondre aux demandes industrielles. Le passage du model CFAO à la pièce finale, la réduction du nombre d'étapes de fabrication (suppression des interventions humaines pour repositionner la pièce), l'automatisation du procédé (Bontha, 2006), mais également l'absence de moule ou d'outils sont autant de points qui ont permis de gagner en réactivité et d'être plus compétitif ;
- Une **souplesse du procédé** : les cinq mouvements de liberté de la machine rendent possible la création de pièces personnalisées. Le procédé permet de fabriquer des pièces hybrides (moitié PFB-SLM, moitié DED-CLAD), de rajouter des fonctionnalités à des pièces existantes, de

construire des pièces de grandes dimensions (pièce de 1,10 m de long et cylindre de diamètre 620 mm), ou encore de réaliser des pièces aux structures complexes (canaux de refroidissement internes). Ces différents aspects ouvrent la perspective à la conception de pièces plus légères et la fabrication en une seule étape, évitant ainsi les assemblages ultérieurs qui sont souvent à l'origine d'un affaiblissement des propriétés de l'ensemble ;

- Un **recyclage des poudres** : les poudres n'ayant pas participé à la fabrication de la pièce (poudre projetée et non fondue par le faisceau laser, ou poudre n'ayant pas quittée les distributeurs) peuvent être réutilisées ultérieurement pour la construction de nouvelles pièces. Cela implique donc un recyclage des poudres non utilisées entre deux constructions (tamisage envisageable) ainsi qu'un suivi de celles-ci. Les poudres n'ayant pas participé à la fabrication peuvent toutefois avoir été chauffées et donc oxydées en surface ou contaminées en oxygène dissout. Il faut donc s'assurer que le recyclage des poudres n'induit pas de détérioration des pièces fabriquées.

### 1.10 Source laser

Une source laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) est composée de trois éléments comme indiqué sur la figure 30a : un milieu actif, un mécanisme de pompage et une amplification (ou résonateur optique).

Le milieu actif, pouvant être composé de gaz, de liquide ou de solide, est placé dans un résonateur. Il est soumis à une excitation afin d'obtenir un effet de pompage. Ce phénomène de pompage permet d'inverser la population électrique du milieu actif. Il force les électrons à passer d'un niveau d'énergie  $E_1$  à un niveau d'énergie  $E_2$  supérieur lorsqu'ils sont irradiés d'une lumière dont la fréquence correspond à une raie d'absorption. Lorsque les électrons sont à l'état excités, ils retombent à leur niveau d'énergie initial en libérant des photons. Ces photons vont à leur tour réagir avec un atome voisin créant ainsi une réaction en chaîne au sein du matériau. Les photons s'additionnent pour former un faisceau cohérent et monochromatique.

Le résonateur optique est composé de deux miroirs parallèles dont l'un est partiellement réfléchissant afin de laisser passer la partie du faisceau ayant la bonne direction de polarisation. Afin d'éviter les interférences destructives, la distance entre les deux miroirs doit être un multiple de la longueur d'onde des photons laser.

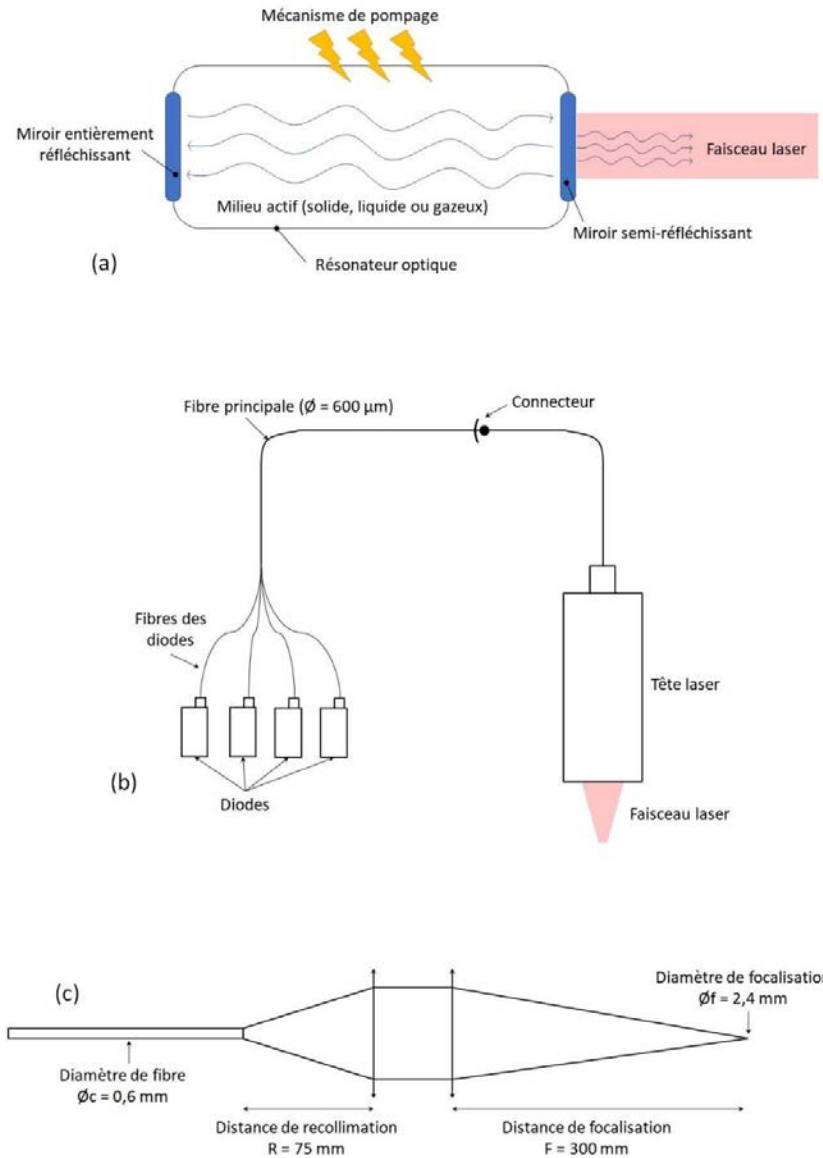


Figure 30: (a) Schéma de fonctionnement d'une source laser, (b) schéma d'un laser diodes, (c) chemin optique d'un laser diodes (ouverture numérique = 0,22)

L'usage des sources laser dans la fabrication additive offrent certains avantages (Steen, 1998) :

- Le traitement de la zone modifiée est localisé ;
- Le traitement laser garanti la liaison métallurgique entre le substrat et le dépôt ;
- La zone affectée thermiquement est relativement petite du fait de la faible pénétration d'énergie dans le matériau ;
- La zone d'interaction laser/matière est protégée par un gaz inerte ;
- Les installations sont petites et robustes.

La source laser utilisée avec le procédé DED-CLAD® est un laser à diodes de 2000 W, schématisée dans la figure 30b, qui émet dans le proche infra-rouge ( $\lambda=980$  nm). Le faisceau laser, caractérisé par un diamètre de fibre de 600 µm et un diamètre de focalisation de 2,4 mm, présente une distribution

d'énergie homogène ainsi qu'un profil de type « top hat » dans le plan focal. Le chemin optique de ce laser est schématisé dans la figure 30c.

Le laser à diodes utilisé est un laser continu constitué de plusieurs diodes de 50 à 100 W. Chaque diode est équipée d'une fibre optique. Toutes les fibres sont rassemblées ensemble puis soudées sur une seule fibre qui transporte toute l'énergie en un seul faisceau.

### 1.11 Matériau d'apport : les poudres

Dans le cas de la fabrication directe par procédé DED-CLAD®, le matériau d'apport est sous forme de poudre. L'utilisation de poudres comme matériau d'apport offre plusieurs avantages :

- Un large choix dans les nuances des matériaux ;
- Une facilité de mise en œuvre sur la machine ;
- Contrairement au rechargement avec un fil d'apport, il n'y a pas de dépendance entre le diamètre du fil et le diamètre du faisceau ;
- Une utilisation de puissance plus faibles comparé au procédé avec un fil d'apport.

L'utilisation de matériau d'apport sous forme pulvérulente présente néanmoins certains risques :

- Un risque pour les voies respiratoires des opérateurs (poussières, fumées) ;
- Une pyrophoricité et une explosivité de certains matériaux (titane) ;
- Un endommagement des pièces mécaniques (engrenages, glissières, ...).

### 1.12 Système d'apport des poudres

L'utilisation des poudres comme matériaux d'apport est maîtrisée depuis les années 80. Certains procédés tels que le PBF-SLM, reposent sur la fabrication par pré-dépôt de poudres (figure 31). Le faisceau laser crée un bain de fusion à la surface du pré-dépôt de poudre. Le bain de fusion se répand ensuite par conduction jusqu'à l'interface dépôt/substrat, assurant ainsi la liaison métallurgique (Schneider, 1998).

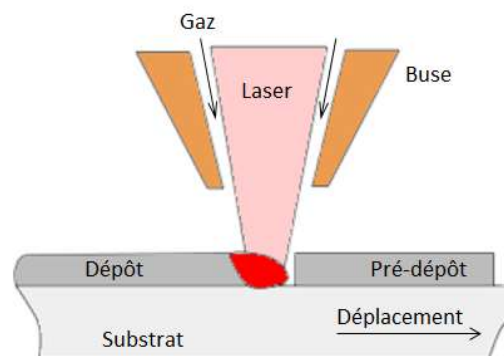


Figure 31: Procédé de fabrication par pré-dépôt de poudre

Malgré la simplicité de cette technique, il s'est avéré que l'injection des poudres directement dans le bain de fusion grâce à un gaz porteur permettait de n'utiliser que la quantité de poudre nécessaire à la fabrication de la pièce et proposait une plus grande flexibilité.

### 1.12.1 Buse d'apport latérale

Lorsque l'apport de poudres est latéral (figure 32), les particules de poudres sont irradiées pendant un temps très court. Certains auteurs (Pelletier and Sallamand, 1995; Picasso and Hoadley, 1994) considèrent que la poudre est simplement échauffée lors de son temps de vol (temps entre le début de l'interaction laser/poudres et le dépôt sur le substrat) et que le passage à l'état liquide est assuré au contact du bain fondu ou au cœur même du bain.

La position de la buse d'apport de poudres est primordiale (Weisheit et al., 2001). L'angle d'injection de la poudre doit permettre un temps d'interaction laser/particules le plus long possible, augmentant ainsi le rendement de déposition. De plus, en considérant la divergence du jet de poudre en sortie de buse, la distance buse/pièce doit être ajustée avec précision.

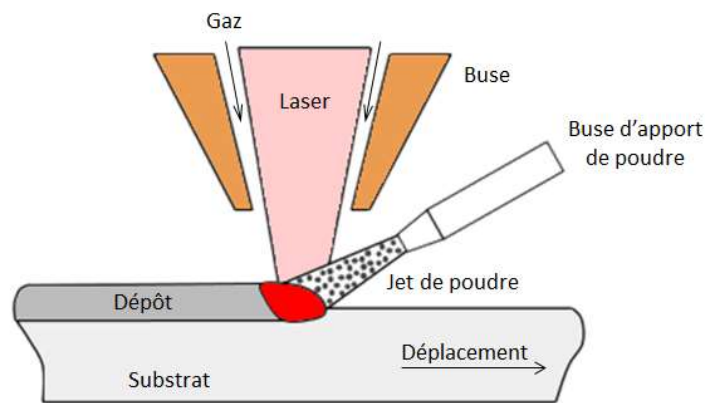


Figure 32: Procédé de fabrication avec apport de poudres latéral

Ce procédé étant dépendant de la direction d'injection de la poudre, il rend difficile la réalisation de pièce aux géométries complexes.

### 1.12.2 Buse d'apport coaxiale

La complexité géométrique des pièces a rendu difficile l'utilisation de buse d'apport latérale. De nombreuses études ont été menées sur la conception de systèmes d'apport permettant une injection des poudres coaxialement au faisceau laser (figure 33). Lorsque l'apport de poudre est coaxial, le temps de vol des particules est supérieur et l'interaction laser/poudres est nettement plus importante, augmentant ainsi le rendement de déposition. Lagain a défini les distances de parcours nécessaires à la fusion des particules en tenant compte des propriétés des matériaux et des interactions laser/matière (Lagain et al., 1987).

Le procédé DED-CLAD® développé par Simon Sankaré fait partie de cette catégorie de procédé avec apport de poudre coaxial. Dans cette configuration, il y a un recouvrement du jet de poudre par le faisceau laser.

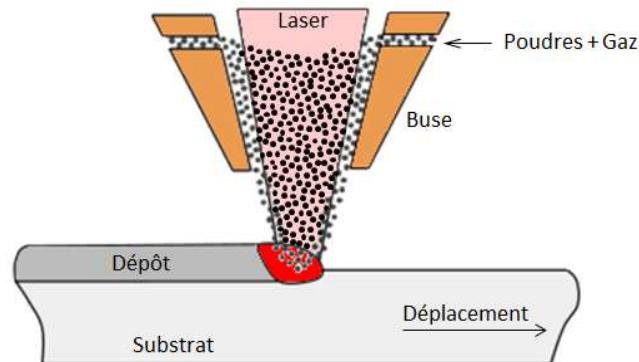


Figure 33: Procédé de fabrication avec apport de poudres coaxial

### 1.13 Caractérisation des dépôts

La fabrication directe par laser est un procédé complexe où de nombreux paramètres entrent en jeu. La modification d'un seul paramètre entraîne des changements sur la formation des dépôts, aussi bien sur la géométrie que sur la métallurgie. La recherche paramétrique est donc une étape longue et fastidieuse pour chaque nouveau matériau étudié. La caractérisation d'un dépôt se fait suivant plusieurs analyses :

- L'aspect extérieur du cordon (absence de délamination, de particules non fondues ou de retassures) ;
- Le contrôle dimensionnel du cordon (hauteur, largeur) et sa régularité (absence d'ondulation) ;
- L'analyse microstructurale par un contrôle destructif (absence de fissures et de porosités).

#### 1.13.1 Géométrie du dépôt

Les principales caractéristiques géométriques d'un cordon sont la hauteur ( $h$ ), la largeur ( $L$ ), la surface déposée ( $S_d$ ), la surface de la zone refondue ( $S_r$ ), la profondeur de pénétration de la zone refondue ( $P_{ZR}$ ), la zone affectée thermiquement (ZAT), la profondeur de pénétration de la zone affectée thermiquement ( $P_{ZAT}$ ), et l'angle de contact  $\theta$  entre le cordon et le substrat (également appelé angle de mouillage ; la valeur de  $\theta$  influe sur la qualité de recouvrement entre deux cordons). Ces caractéristiques sont illustrées sur la figure 34.

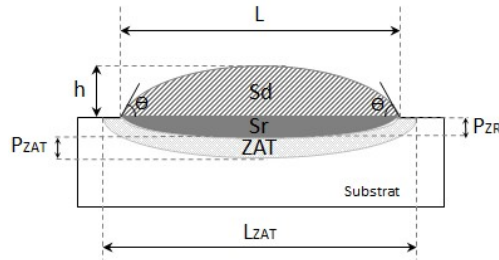


Figure 34 : Caractéristiques géométriques d'un cordon vue en coupe transversale

Le taux de dilution définit l'amplitude de la zone refondue entre le cordon et le substrat. Il s'exprime par le rapport entre le métal de base fondu et la totalité de la zone fondue. Le taux de dilution peut également être calculé en prenant en compte les hauteurs (Dubourg, 2002) :

$$D\% = \frac{Sr}{Sr + Sd} \text{ ou } D\% = \frac{P_{ZR}}{P_{ZR} + h}$$

Selon Vilar, il existe plusieurs profils de cordons (figure 35) :

- Le profil 1 correspond à un cordon plat et une dilution très importante ;
- Le profil 2 correspond à un cordon aux caractéristiques classiques ( $\frac{L}{h} > 3$ ) ;
- Le profil 3 correspond à un cordon bombé et une faible dilution.

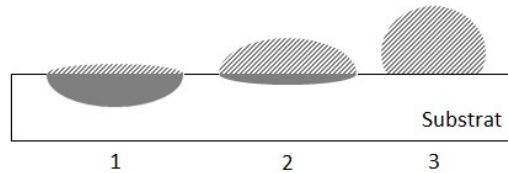


Figure 35: Profils types de cordons (Vilar, 1999)

### 1.13.2 Influence des paramètres de procédé

La géométrie du cordon dépend des principaux paramètres du procédé, à savoir la puissance laser, la vitesse d'avance de la buse et le débit massique de poudres. La modification de ces paramètres opératoires est illustrée par El Cheick dans la figure 36.

- A puissance laser et débit de poudres constants, une augmentation de la vitesse d'avance de la buse conduit à un dépôt de plus petite dimension car la quantité de matière déposée par unité de longueur est plus faible ;
- A puissance laser et vitesse d'avance constantes, une augmentation du débit massique de poudres conduit à un dépôt de plus grande dimension puisque la quantité de matière déposée par unité de longueur est plus importante ;

- L'effet de la puissance laser est similaire à celle du débit de poudres car elle favorise l'incorporation des poudres dans le dépôt.

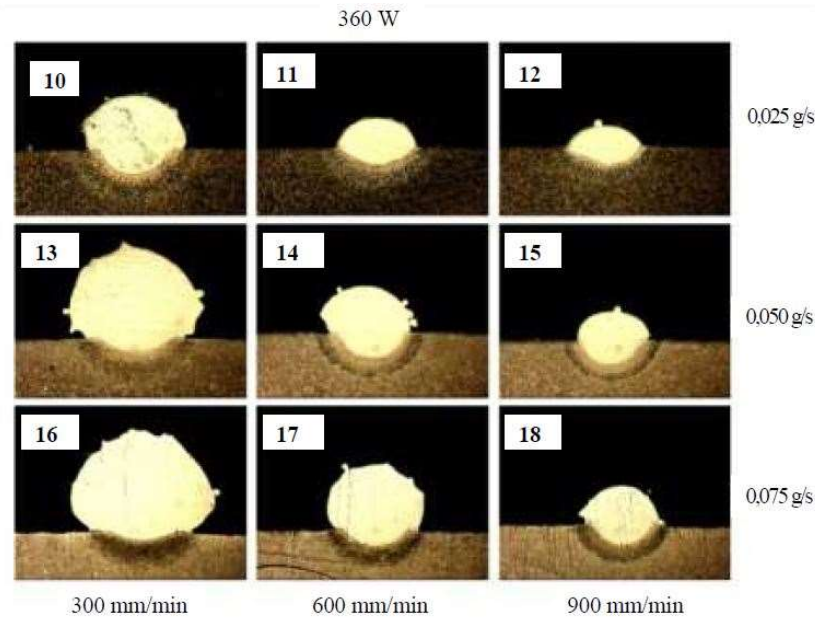


Figure 36: Influence de la vitesse d'avance de la buse et du débit massique de poudre sur la géométrie d'un cordon. Coupe transversale des dépôts pour une puissance constante de 360 W (El Cheick, 2012)

### 1.13.3 Type de défauts couramment rencontrés

Des défauts peuvent apparaître au cours de la fabrication et ainsi fragiliser la pièce. Les porosités et les manques de fusion sont les principaux défauts rencontrés en fabrication additive. Elles peuvent se situer :

- **Dans le dépôt.** Ce type de porosités peut être causé soit par la formation de bulles de gaz emprisonnées dans le bain de fusion (auquel cas, une protection gazeuse adéquate peut être la solution), soit par une solidification non homogène du cordon (la formation de contraintes dans le dépôt provoque la formation de cavités) ;
- **A l'interface entre le dépôt et le substrat ou entre les cordons.** Ce type de cavités dues au manque de fusion résultent d'un taux de recouvrement inter-cordons non judicieux.

La fissuration est un autre type de défaut rencontré lors de la construction d'une pièce. Elle peut être causée soit par l'apparition de contraintes au cours de la solidification du dépôt, soit par une différence trop importante entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du dépôt. Différentes solutions peuvent être mises en place pour éviter ce type de défauts :

- Un préchauffage du substrat avant déposition (Fallah et al., 2010a) ;
- Un choix de matériaux aux propriétés thermomécaniques proches dans le cas d'un mélange de matériaux ;



- Un choix dans la nature de matériaux permettant d'éviter les phases intermétalliques, c'est-à-dire l'absence d'éléments d'alliages formant des phases fragilisantes.

#### 1.14 Limites actuelles de la technologie DED-CLAD®

La technologie DED-CLAD® offre la possibilité de fabriquer des pièces en 3D qui sont complexes tant par leurs géométries que par leurs dimensions. De plus, une large gamme de matériaux métalliques peut être mis en forme.

Aujourd'hui, ce procédé permet uniquement de fabriquer des pièces mono-matériaux. L'intérêt des FGM a été démontré sur quelques alliages, et ces matériaux sur mesure ouvrent la voie à de nombreuses applications industrielles.

Afin d'ajuster la composition chimique des alliages créés *in-situ* et ainsi fabriquer des FGM, le procédé DED-CLAD® doit disposer des outils indispensables à la fabrication de tels matériaux, à savoir :

- Un procédé robuste permettant de travailler avec des matériaux réfractaires (c'est-à-dire à haut point de fusion) ;
- Un système d'alimentation en matériaux d'apport composé de plusieurs distributeurs ;
- Un système permettant un contrôle des débits de gaz et un mélange homogène des différents matériaux avant leur fusion sous le faisceau laser.

### Conclusion du chapitre 1

Les technologies de fabrication additive sont aujourd'hui nombreuses. En perpétuelle évolution depuis les années 80, elles permettent de réduire les coûts et les temps de fabrication comparé aux procédés traditionnels et expliquent leur forte présence sur le marché. De plus, ces technologies offrent la possibilité de fabriquer des pièces complexes et sur mesure de par leur composition chimique.

Nombreux sont les chercheurs qui ont étudié les matériaux à gradient de fonction. Ces nouveaux matériaux se caractérisent par une variation de la composition chimique et par conséquent, une variation des propriétés mécaniques, thermiques et microstructurales. Certaines combinaisons de matériaux se sont révélées peu concluantes. C'est le cas des alliages titane-nickel où la formation de phases intermétalliques engendre des problèmes de fissurations dans la pièce. D'autres associations métallurgiques conduisent à la fabrication de pièces saines et mettent en évidence des variations de propriétés (exemples des alliages titane-matériaux réfractaires ou encore des aciers inoxydables). Toutefois, peu d'études font références à la fabrication de gradients complets (c'est-à-dire variation de 0% à 100% de la composition chimique).

Les matériaux réfractaires se révèlent être d'excellents candidats pour la fabrication de FGM. Ils permettent, de par leurs propriétés physiques (température de fusion élevée), d'obtenir des pièces résistantes à haute température lorsqu'ils sont couplés avec le titane. C'est pourquoi ils sont très prisés dans le secteur aéronautique. Cependant, leur point de fusion élevé nécessite l'utilisation d'un procédé de fabrication robuste.

Au cours de cette thèse, les études ont porté sur la fabrication de FGM avec au moins un matériau réfractaire : l'alliage titane-molybdène et l'alliage titane-niobium. Dans les deux cas, la composition en titane varie de 100% à 0%, et inversement pour la teneur en molybdène ou en niobium. A ce jour, un gradient complet n'a jamais été étudié sur l'alliage titane-molybdène.

Afin de réaliser de tels matériaux, le procédé DED-CLAD® a été adapté grâce aux développements d'un certain nombre d'outils. Ces développements font l'objet du chapitre 2.

## CHAPITRE 2

# Développement de l'injection différentielle et méthodes de caractérisation microstructurale et mécanique

### PARTIE 1 : Développement de l'injection différentielle

#### 2.1 Introduction

La fabrication de matériaux à gradients de fonction avec le procédé DED-CLAD® nécessite le développement d'outils spécifiques. Ces adaptations doivent permettre de piloter au moins deux matériaux d'apport différents et ainsi gérer la variation de composition chimique au cours de la construction d'une pièce. Le mélange des deux composants doit également être homogène en tout point. De plus, l'utilisation de matériaux réfractaires implique d'avoir un procédé et un matériel robuste. En effet, lors de la fabrication de matériaux réfractaires, la buse de fabrication additive est soumise à de fortes températures et doit donc résister à ces conditions de travail particulièrement sévères.

L'ensemble de ces développements ont conduit à la mise en place du système d'injection différentielle et sont présentés dans cette première partie.

Au démarrage de cette thèse, la machine de fabrication additive DED-CLAD® disposait déjà d'un double distributeur de poudre. Toutefois, du fait de l'impossibilité à obtenir un mélange homogène à partir

de deux composants, un seul bol était utilisé pour la réalisation de pièces mono-matériau. Le développement du système d'injection différentielle a donc permis à IREPA LASER de développer la thématique des matériaux binaires à gradient de fonction et ainsi répondre à des demandes industrielles sur ce sujet.

## 2.2 Système d'alimentation des poudres

### 2.2.1 Rôle du distributeur de poudre

Les distributeurs de poudres constituent le système d'alimentation en matériaux d'apport. Leur rôle est d'assurer un débit massique régulier avec un temps de stabilisation court quelle que soit la nature des poudres (quelques secondes tout au plus). Le débit massique peut varier de 1 à 20 g/min selon les équipements mis en place sur les distributeurs. La stabilité du débit massique de poudres participe à l'homogénéité du dépôt.

### 2.2.2 Fonctionnement du dispositif utilisé

Le système d'alimentation utilisé est un « DUO Spécial » de la société Medicoat AG, un distributeur de poudre de type « racleur-aspirateur » (figure 37). Il s'agit d'un dispositif dit autonome et intégré, utilisable pour des applications de déposition plasma, flamme et laser. Ce modèle de distributeur est conçu pour une utilisation individuelle ou simultanée de deux réservoirs. Il peut être piloté de façon manuelle grâce au tableau de commande sur le distributeur ou bien de manière automatique avec un programme lu par la commande numérique de la machine MAGIC. La société Medicoat propose également des distributeurs de type « quatre-intégré », permettant ainsi l'utilisation de quatre matériaux d'apport différents.



Figure 37: Distributeur de poudre « DUO Spécial » de Medicoat AG [Source : guide utilisateur Medicoat AG]

Le fonctionnement d'un distributeur est schématisé sur la figure 38 : la poudre, qui est stockée dans le réservoir, est déversée à travers la rainure d'un racleur, lui-même en contact avec un plateau tournant. Les dimensions de cette rainure (hauteur et largeur) ainsi que la vitesse de rotation du plateau définissent le débit massique de la poudre. Le plateau tournant véhicule la poudre jusqu'à une goulotte conique où elle est aspirée, puis acheminée jusqu'à la buse par des tuyaux antistatiques à l'aide d'un gaz porteur (argon dans le cas présent).

Ce type de distributeur offre certains avantages :

- Un réglage simple et précis du débit massique de poudre ;
- Une excellente stabilisation temporelle du flux de poudre ;
- Une large gamme de débits massiques selon les dimensions de la rainure du racleur (1 à 20 g/min) ;
- Un système de chauffage intégré sur l'un des réservoirs permettant un étuvage des poudres.

Quelques contraintes sont toutefois à prendre en compte :

- Une dégradation de certains éléments liée au fonctionnement du distributeur avec des pièces en mouvement et entraînant ainsi des coûts d'entretien ;
- Un temps de stabilisation du flux de poudre dépendant de la vitesse de rotation du plateau tournant (> 1 min dans le cas de faibles débits massiques) ;
- Un étalonnage indispensable pour chaque type de poudre avant la construction d'une pièce ;
- Un démontage long et fastidieux pour l'entretien des distributeurs ou le changement de poudres.

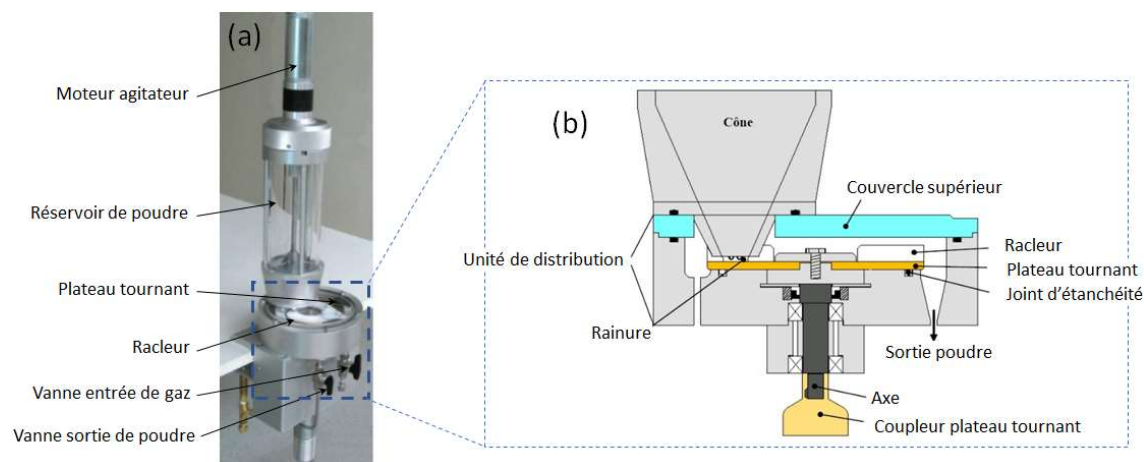


Figure 38: (a) Distributeur de poudre et (b) unité de distribution vue en coupe [Source : guide utilisateur Medicoat AG]

### 2.2.3 Ecoulement des poudres

L'écoulement d'une poudre dépend de sa densité, sa forme, sa granulométrie et sa composition chimique. Deux poudres de nature différente n'auront donc pas le même comportement hydrodynamique. L'écoulement d'une poudre (figure 39) se définit selon :

- Sa capacité à s'écouler naturellement sans former de voûte ;
- Sa capacité à s'écouler naturellement sans former de paquet.

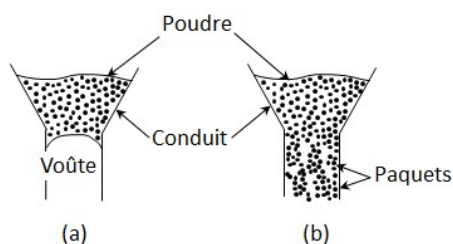


Figure 39: Formation (a) de voûte et (b) de paquets

Comme les deux distributeurs ne répondent pas de manière parfaitement identique, chacun doit être étalonné pour les différentes poudres utilisées. Cela permet d'obtenir les courbes de coulabilité  $Dm=f(Vrp)$  où  $Dm$  est le débit massique de poudre et  $Vrp$  la vitesse de rotation du plateau tournant. Ces courbes, illustrées dans la figure 40, sont nécessaires pour déterminer les paramètres de réglages des plateaux tournants et ainsi faire varier les compositions chimiques.

Ces calibrations mettent en évidence un écoulement linéaire des deux distributeurs pour les différentes poudres utilisées dans le cadre de cette thèse.

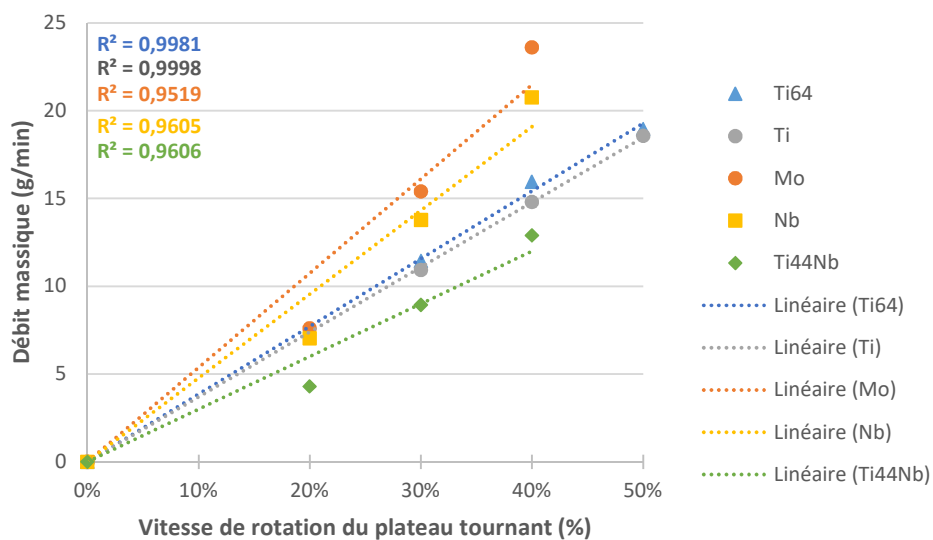


Figure 40: Courbes de coulabilité des poudres utilisées dans cette thèse. Etalonnage sur les deux distributeurs. La vitesse de rotation maximale des plateaux tournants est de 10 tr/min.

Il est important de prendre en compte, au cours de la fabrication d'une pièce, le temps de réponse du système, c'est-à-dire les distributeurs, les tuyaux et la buse. Ces distributeurs sont reliés à la buse par une longueur de 6 mètres de tuyaux antistatiques. Cela implique un temps de latence entre le moment où la composition chimique est modifiée sur les distributeurs et l'arrivée du mélange en sortie de buse. Ce temps de réponse a été mesuré à 20 secondes. Toutefois, pour assurer une stabilisation du jet de poudre en sortie de buse, une temporisation de 30 secondes est programmée avant la reprise de la

construction. Au cours de ces 30 secondes, la poudre qui continue de s'écouler à travers la buse tombe dans le fond de la machine et est perdue.

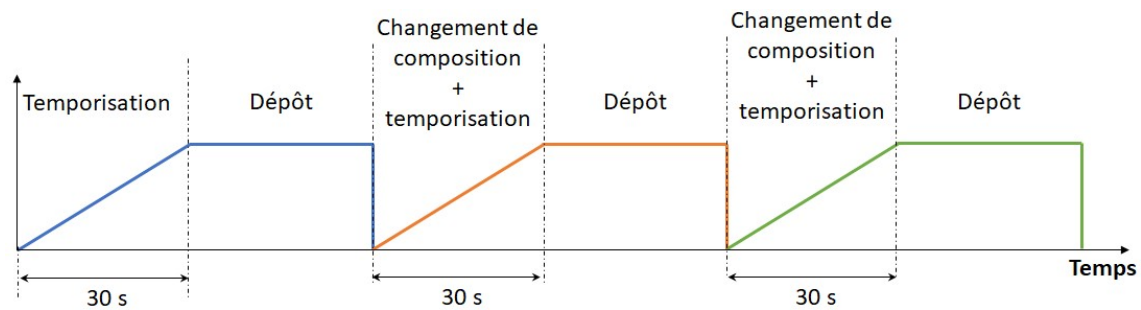


Figure 41: Temps de réponse des distributeurs de poudres pour un cycle de fabrication composé de trois alliages. Le temps de dépôt dépend de la dimension de la pièce.

### 2.3 Buse de fabrication additive

La buse est un élément primordial dans le procédé de fabrication additive. Elle agit sur l'interaction laser/jet de poudre et a une influence directe sur la forme du jet de poudre ainsi que sur la position du plan focal.

#### 2.3.1 Dispositifs existants

En 1988, Quantum Laser Corporation dépose un brevet qui servira de base à de nombreux modèles de buse (Hammeke, 1988). Ce dispositif consiste à amener la poudre par lit fluidisé jusqu'à la buse où elle s'écoule ensuite entre deux cônes (n°94 sur la figure 42). Le jet de poudre obtenu en sortie de buse est coaxial au faisceau laser. La buse est composée d'une chambre de refroidissement (n°58 sur la figure 42) où circule un fluide caloporteur (eau) afin d'éviter tout risque d'échauffement des cônes.

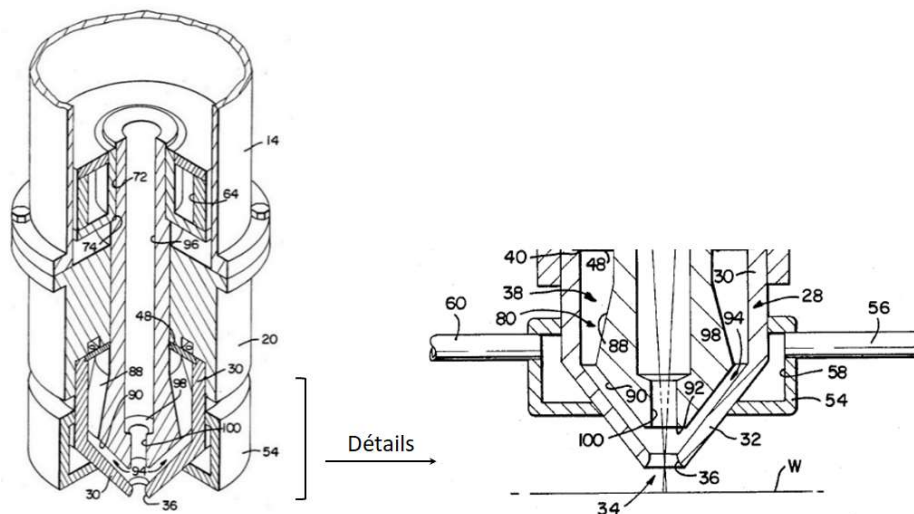


Figure 42: Buse de rechargement coaxiale brevetée par Quantum Laser Corporation en 1988 (Hammeke, 1988)

Dans les années 1990, le centre français Calfetmat met au point une buse composée de deux vortex dont les sens d'écoulement sont opposés (figure 43) : le premier (vortex inférieur) permet de transporter les poudres grâce à un gaz neutre ; le second (vortex supérieur) permet à la fois de protéger les optiques et de supprimer la composante tangentielle de la vitesse des poudres. La conception de cette buse est complexe et nécessite un ajustement minutieux. Ce dispositif est principalement utilisé dans la fabrication de dépôts d'environ 5 mm de large.

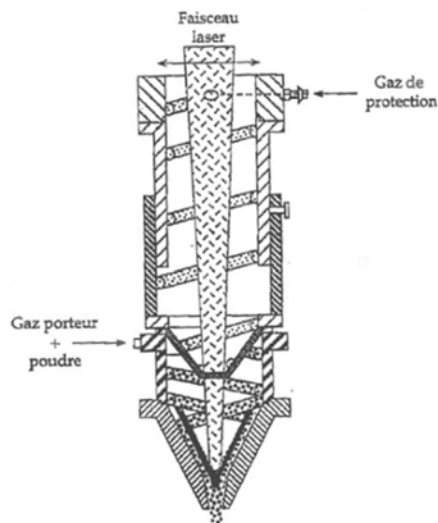


Figure 43: Buse de recharge coaxiale développée par le centre Calfetmat

IREPA LASER développe au début des années 90 et brevète en 1995 une buse coaxiale composée de trois cônes concentriques et d'une chambre de détente (figure 44). Un mélange diphasique poudre/gaz neutre pénètre dans la buse par deux orifices d'entrée (n°5). Le mélange s'homogénéise dans une chambre de détente délimitée par les cônes intermédiaire (n°11) et extérieur (n°1) avant d'être véhiculé jusqu'en sortie de buse (n°3). L'apport d'un gaz secondaire circulant entre les cônes intérieur (n°16) et intermédiaire (n°11) permet la mise en forme du jet de poudre et donc un accroissement du rendement de déposition. Un troisième gaz (gaz central) arrivant coaxialement au faisceau laser (n°6') assure quant à lui la protection des optiques et du dépôt.

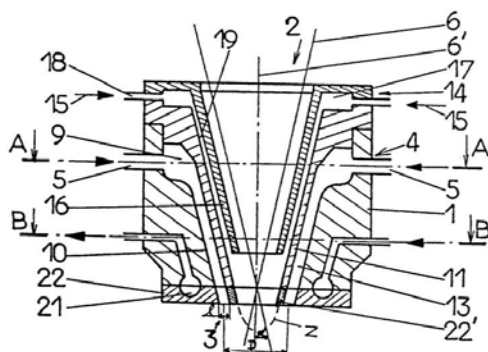


Figure 44: Buse coaxiale développée par IREPA LASER (Freneaux et al., 1995)



### 2.3.2 Buse IREPA LASER adaptée aux matériaux réfractaires

Dans le cadre de cette thèse, les études portent sur des alliages binaires à gradient de composition chimique où au moins un des composants est un matériau réfractaire (point de fusion supérieur à 1772 °C).

L'énergie utilisée pour fondre les poudres réfractaires doit être d'autant plus importante que les températures de fusion de ces matériaux sont élevées (niobium : 2468 °C ; molybdène : 2617 °C). Cela implique des adaptations au niveau de la buse afin d'assurer la robustesse du procédé. Ces modifications ont principalement porté sur le cône extérieur et sa bague de fixation. Certaines spécificités ont été prises en compte :

- Un encombrement limité ;
- Une conception intégrable à la buse actuelle ;
- Une conception simple et ergonomique.

#### ➤ Solution envisagée

Une première solution consiste à concevoir une seule pièce intégrant à la fois le cône extérieur et son système de fixation.

Cette pièce massive (figure 45c) est conçue pour résister à de fortes températures. Elle dispose d'un circuit de refroidissement interne et circulaire permettant à l'eau de cheminer. La pièce est fixée au corps de buse par deux grenouillères. Ce dispositif très simple permet une installation rapide et ergonomique de la pièce.

La géométrie de la pièce étant trop complexe et le coût d'usinage trop onéreux, cette solution n'a pas été retenue.

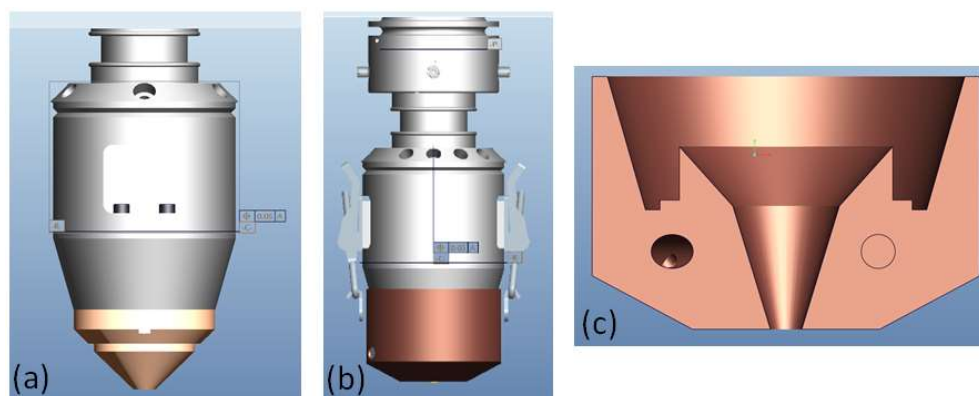


Figure 45: (a) Buse actuelle. (b) Solution d'adaptation de la buse pour l'utilisation de matériaux réfractaires. (c) Vue en coupe de la pièce intégrant à la fois le cône extérieur et la bague de fixation

#### ➤ Solution retenue

Dans la solution retenue, le cône extérieur et la bague de fixation forment deux pièces distinctes. Elles sont reconçues pour être plus massives et donc plus résistantes à haute température.



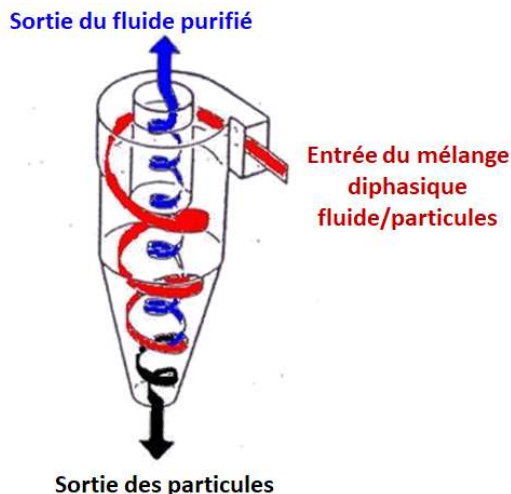


Figure 47: Principe de fonctionnement d'un cyclone séparateur

#### 2.4.2 Fonction principale du cyclone dans le cas de l'injection différentielle

Dans le cas de l'injection différentielle, la fonction principale du cyclone est le contrôle des débits de gaz porteur. En effet, lorsque deux poudres élémentaires sont injectées dans le cyclone, les débits de gaz s'additionnent. La modification du débit de gaz en sortie de buse engendre une modification importante de la géométrie du jet de poudre et donc des conditions de déposition. Il est donc indispensable de contrôler ce débit.

Le procédé DED-CLAD® nécessite en sortie de buse un débit de gaz de 3 L/min. Afin de contrôler le flux de gaz en sortie inférieure du cyclone et assurer un débit constant, un débitmètre est installé sur le conduit supérieur (figure 48a). De cette façon, une partie du gaz porteur est évacuée en même temps que les poudres par le conduit inférieur du cyclone tandis que l'autre partie s'échappe par le conduit supérieur. Il est alors possible de contrôler le flux de gaz quel que soit le nombre de poudres élémentaires introduit dans le cyclone.

Pour assurer une lecture simple et directe, un débitmètre numérique de la société SMC a été choisi et installé sur le conduit supérieur du cyclone. Ce dispositif permet un contrôle du flux de gaz grâce à une vanne de réglage. Le modèle choisit permet de mesurer un débit variant de 0,2 à 10 L/min. Il est donc possible d'injecter jusqu'à quatre poudres élémentaires simultanément dans le cyclone.

Pour une raison esthétique, un carter fabriqué en PA12 par SLS est monté sur le cyclone et dissimule le débitmètre, à l'exception du cadran numérique (figure 48d).

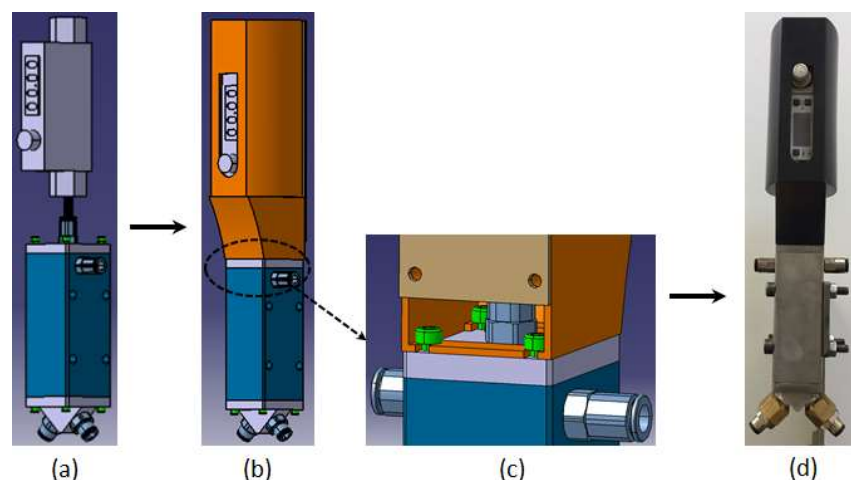


Figure 48: Modélisation CAO du montage cyclone/débitmètre (a) sans et (b) avec carter. (c) Fixation du carter sur le cyclone. (d) Assemblage final.

### 2.4.3 Systèmes existants

Les cyclones sont couramment utilisés dans les applications de type échantillonnage par prélèvement d'aérosol pour le contrôle de pollution ainsi que la séparation gaz/solide (Zhu et Lee, 1999). De nombreux auteurs ont contribué à l'amélioration des performances de ces dispositifs pour avoir une meilleure efficacité de collecte et une baisse de pression [Funk et Baker, 2013]. Cela se traduit par une adaptation de la géométrie du cyclone. Il existe d'ailleurs de nombreux brevets sur le sujet.

Zhao et al. ont testé trois géométries d'entrée différentes (figure 49a-c) et observé expérimentalement les effets sur les performances du cyclone (Zhao et al., 2004). Le premier modèle consiste en une entrée unique (modèle A) tandis que les deux autres sont constitués de deux entrées symétriques, l'un avec une double entrée en spirale (modèle B) et l'autre avec une double entrée convergente (modèle C). Les auteurs ont calculé l'efficacité de collecte à partir de la distribution de taille de particules collectées en sortie de cyclone. Les résultats d'analyse montrent que les deux modèles avec double entrée symétrique sont plus efficaces que le modèle avec une seule entrée, en particulier le modèle C avec double entrée convergente (figure 49d). Cela montre l'influence de la géométrie d'entrée sur la capacité à augmenter l'efficacité globale du cyclone.

De plus, Zhao et al. montrent une très légère augmentation du coefficient de perte de charge à travers le cyclone : de 5,16 à 5,70 pour le modèle A, de 5,21 à 5,76 pour le modèle B, et de 5,22 à 5,76 pour le modèle C. Cela met en évidence qu'il est possible d'augmenter l'efficacité de collecte du cyclone sans augmenter significativement les pertes de charges.

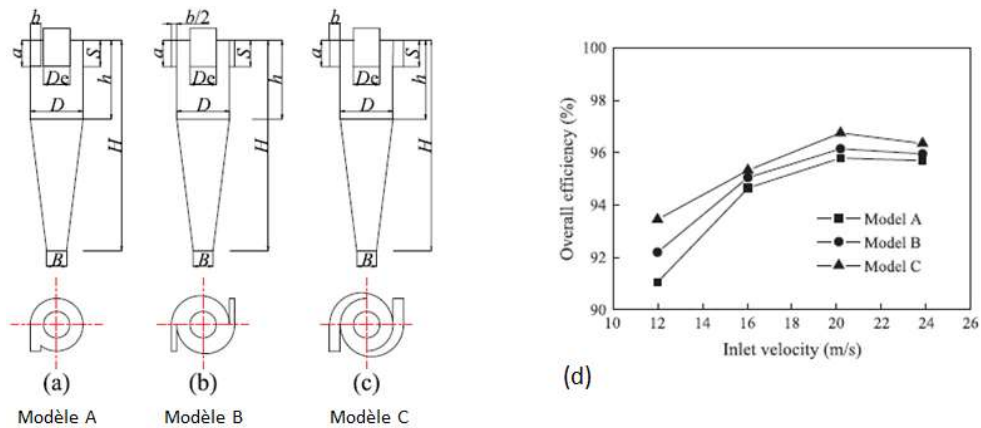


Figure 49: Schéma de trois géométries de cyclone : (a) Entrée tangentielle simple (modèle A), (b) Double entrée symétrique en spirale (modèle B), (c) Double entrée symétrique convergente (modèle C). (d) Efficacité globale des trois cyclones selon la vitesse d'entrée des particules (Zhao et al., 2004)

Lim et al. ont étudié les performances d'un cyclone composé d'une seule entrée divisée en deux parties, comme indiqué sur la figure 50 : de l'air pur est introduit par la paroi intérieure, et de l'air chargé de particules est introduit par la paroi extérieure (Lim et al., 2003). L'air pur forme alors un tourbillon dans la région du vortex tandis que l'air chargé de particules forme un tourbillon dans la région proche de la paroi du cyclone. Les résultats montrent que cette géométrie de cyclone permet une meilleure efficacité de collecte des particules comparé à un cyclone possédant une entrée standard telle que le modèle A étudié par Zhao et al. (5% à 10% en plus). Cela met également en évidence qu'introduire un flux d'air pur joue un rôle important sur l'efficacité de la collecte de particules. Toutefois, cela demande une énergie plus importante pour produire et introduire l'air pur dans le cyclone, ce qui entraîne plus de précaution d'emploi dans les applications d'échantillonnage et le contrôle industriel.

Les auteurs expliquent également que la dimension du vortex, notamment son diamètre, est importante. En effet, plus le diamètre du vortex est grand, plus la chance que les particules passent directement de l'entrée du cyclone à la sortie du vortex est grande, diminuant ainsi l'efficacité de collecte.

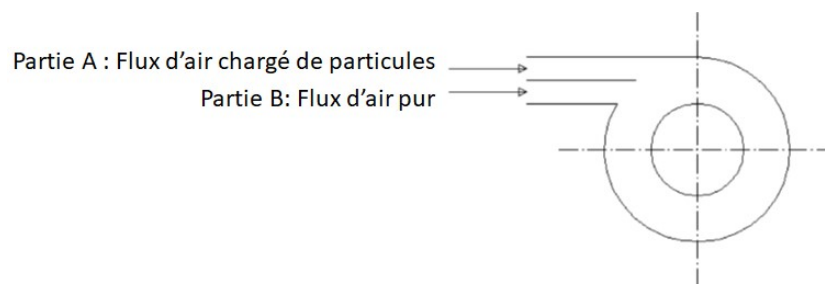


Figure 50: Cyclone à double orifice d'entrée (Lim et al., 2003)

#### 2.4.4 Utilisation du cyclone pour le mélange de poudre : conception des différents modules

Dans le cadre de cette thèse, le cyclone est utilisé comme outil d'injection différentielle permettant un contrôle des débits de gaz mais aussi un mélange homogène de deux poudres élémentaires (ou plus). A partir des deux distributeurs, deux poudres de nature différentes sont acheminées vers le cyclone grâce à deux tuyaux antistatiques distincts et du gaz porteur (3 L/min pour chaque distributeur). Une fois dans la chambre du cyclone, le fluide (composé des deux poudres élémentaires et du gaz, ici de l'argon) est donc mis en rotation, permettant ainsi le mélange des particules. Le mélange homogénéisé est ensuite collecté dans le conduit inférieur.

Dans le cadre de ce projet, le cyclone développé pour la fabrication de FGM a été conçu suivant le modèle Lapple (Sgrott et al., 2015) dont le dimensionnement est indiqué sur la figure 51b. Huit paramètres géométriques permettent une bonne conception d'un tel outil : la largeur  $b$  et la hauteur  $a$  de la section d'entrée, le diamètre de la chambre du cyclone  $D$ , le diamètre du vortex  $D_x$  et sa longueur  $S$ , la hauteur de la partie cylindrique de la chambre  $h$ , la hauteur totale du cyclone  $H_t$ , et le diamètre de sortie du conduit conique  $B_c$ . L'ensemble du dispositif est coté par rapport au diamètre  $D$  de la chambre du cyclone (figure 51a).

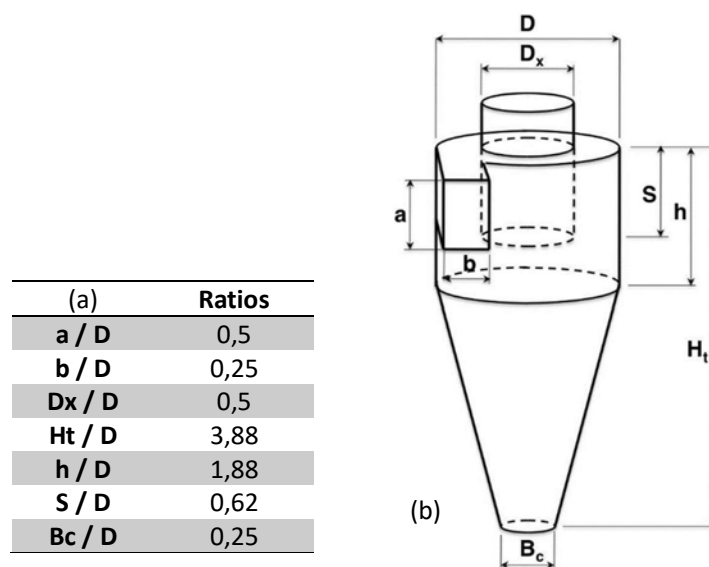


Figure 51: (a) Dimension et (b) schéma du modèle Lapple

Ce dispositif ayant une géométrie complexe et donc difficile à usiner en une seule partie, le cyclone a été conçu en trois modules : la chambre, l'échappement et la séparation (figure 52).

**La chambre** est la pièce principale où s'opère le mélange de poudres. Elle est conçue avec deux entrées diamétralement opposées pour améliorer l'incorporation des poudres dans le dispositif et éviter tous risques d'obstruction (cas où cinq poudres sont injectées simultanément). Dans la partie cylindrique de la chambre, le mélange diphasique poudres/gaz effectue un certain nombre de tours permettant un mélange homogène des différents constituants. Dans le cadre de ce projet, 14 tours selon la formule suivante (Wang, 2004) :

$$N = \frac{1}{a} \left[ h + \frac{Ht - h}{2} \right]$$

L'**échappement** constitue la pièce par laquelle une partie du gaz est évacuée. Les dimensions du vortex sont importantes car elles définissent le modèle d'écoulement des spirales interne et externe dans la chambre du cyclone (Elsayed, 2011). Plus la hauteur du vortex est importante, moins il y a de risque qu'une quantité de gaz chargé de particules de poudre ne passe directement de l'entrée du cyclone à la sortie supérieure. Les performances optimales de cette pièce sont obtenues lorsque :

$$\frac{(h - S)}{D} = 1$$

Le **module de séparation** est la pièce à travers laquelle les poudres s'écoulent pour aller jusqu'à la buse. Il permet, dès la sortie du cyclone, une séparation du fluide en deux parties afin d'alimenter les deux entrées de la buse.

Ces trois modules sont assemblés avec des vis. Deux types de raccord sont placés aux entrées et sorties du dispositif. Cela permet de raccorder par des tuyaux antistatiques les distributeurs de poudre au cyclone, le cyclone à la buse, et le débitmètre sur la sortie supérieure du cyclone (figure 52d-e).

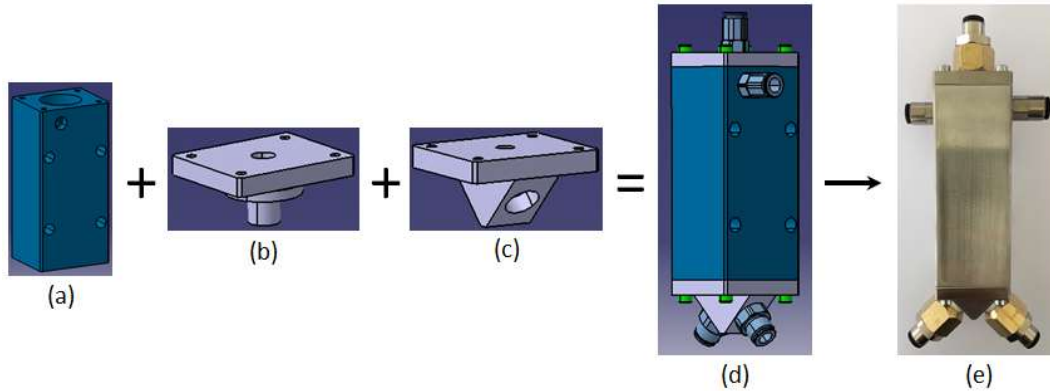


Figure 52: Modélisations CAO (a) de la chambre, (b) de l'échappement, (c) de la séparation et (d) du cyclone assemblé. (e) Assemblage du cyclone après usinage

Différents facteurs peuvent affecter l'efficacité du cyclone : des facteurs géométriques liés au cyclone lui-même, ou bien des facteurs liés aux propriétés des poudres et du gaz (figure 53).

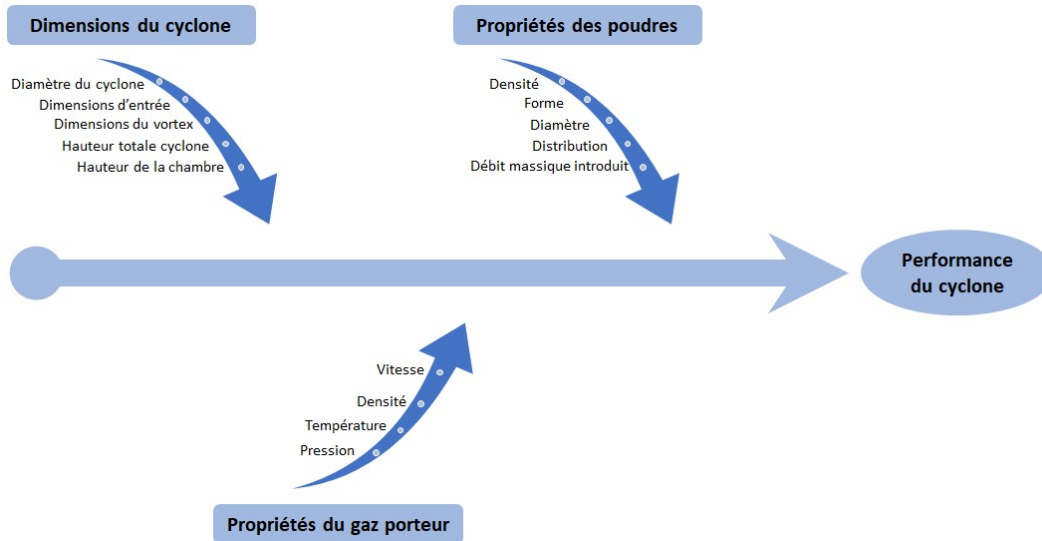


Figure 53: Diagramme d'Ishikawa du cyclone pour le mélange de poudre

## 2.5 Intégration du dispositif d'injection différentielle sur le procédé DED-CLAD®

Le système d'injection différentielle est donc composé de multiples distributeurs, d'un cyclone, d'un débitmètre et d'une buse adaptée. Ces éléments sont montés en série comme le montre la figure 54.

Chaque poudre élémentaire est introduite dans un distributeur où la composition peut être modifiée très facilement au cours de la construction grâce à un travail préparatoire visant à créer le programme ISO lu par la commande numérique. Grâce au gaz porteur, les poudres sont véhiculées jusqu'au cyclone où elles sont réunies pour obtenir un mélange homogène. L'ensemble est ensuite injecté dans la buse puis fondu pour former un dépôt uniforme sur le substrat.

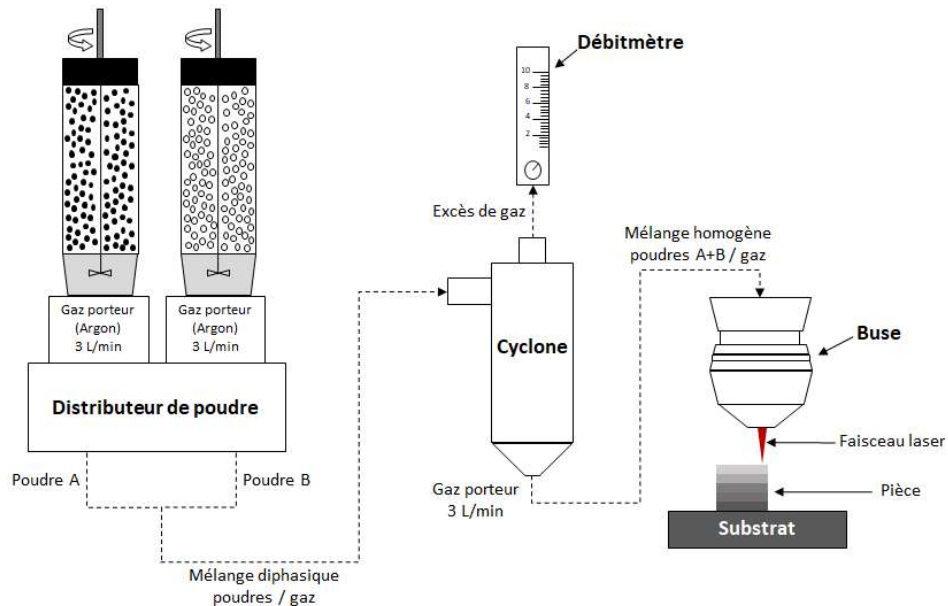


Figure 54: Schéma de principe du système d'injection différentielle



Le cyclone ainsi que le débitmètre sont placés dans l'enceinte de la machine MAGIC. Le choix de leur emplacement est particulièrement important.

L'ensemble cyclone/débitmètre a dans un premier temps été placé sur le côté latéral de la buse à l'aide de vis de fixation. Cette configuration a conduit à des problèmes de bouchage. En effet, le tuyau reliant le cyclone à la buse étant trop long, il s'est naturellement replié en formant un coude (figure 55a). Le molybdène étant deux fois plus dense que le titane, un débit de poudre trop important de cet élément a entraîné une accumulation de poudre dans le coude et ainsi bouché le système.

Cela a mis en évidence une condition primordiale quant au positionnement du dispositif : le cyclone doit être placé à une distance suffisante au-dessus de la buse pour éviter tout mauvais placement des tuyaux et ainsi faciliter l'écoulement des poudres.

Le dispositif a ensuite été fixé sur le châssis de la machine, au-dessus de la tête. Il s'est avéré que cette configuration, peu ergonomique sous inertage, empêche la fabrication de pièce au-delà d'une certaine hauteur. En effet, il existe un risque de collision trop important entre le cyclone et la partie fixe du châssis de la machine (figure 55b).

Le système a finalement été placé à quelques centimètres au-dessus de la buse, grâce à une plaque adaptée et vissée sur le châssis (figure 55c). Les tuyaux antistatiques ont quant à eux été raccourcis pour éviter tout problème d'écoulement des poudres.

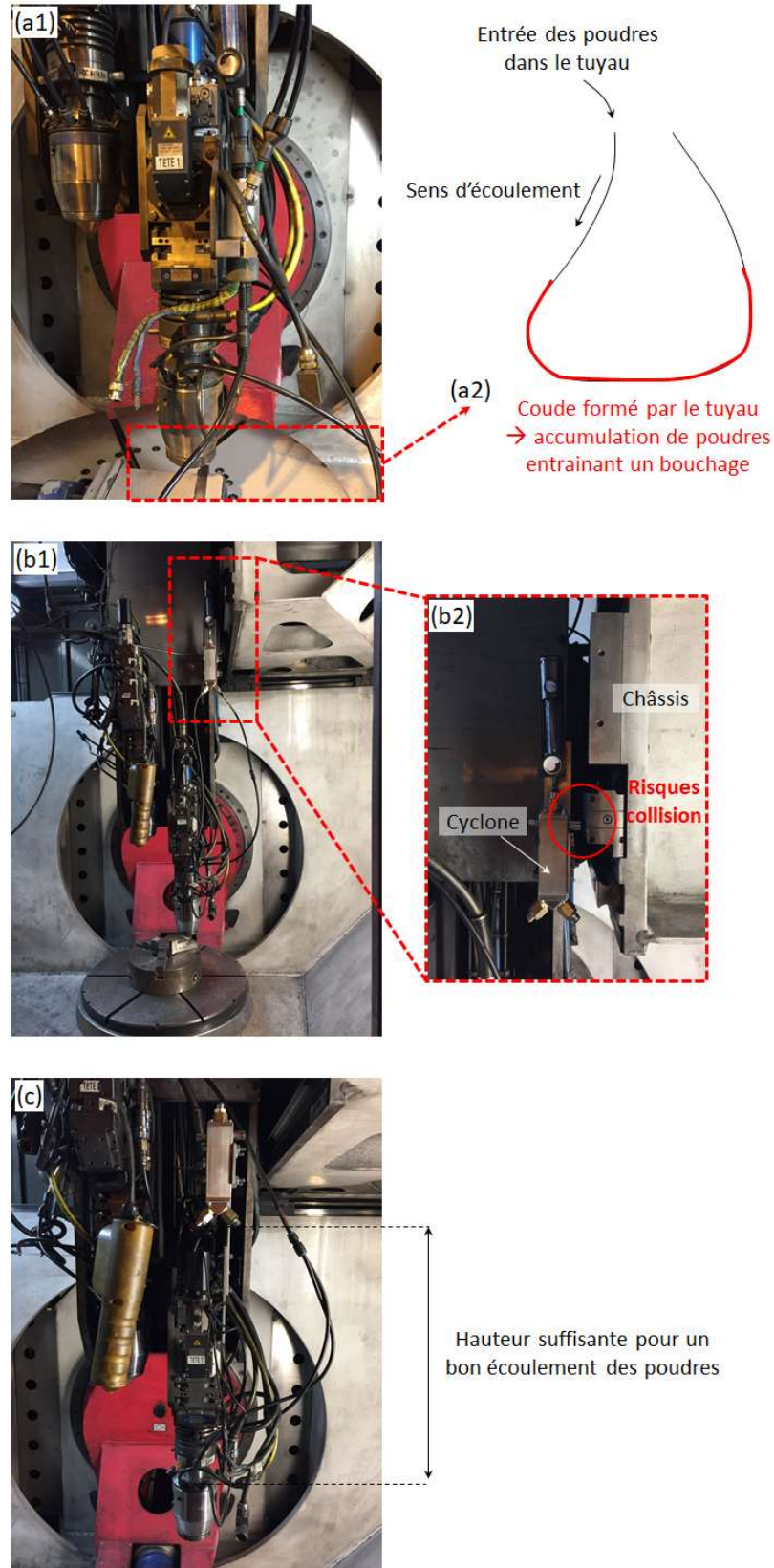


Figure 55: Configurations d'intégration du cyclone sur la machine MAGIC. (a1-a2) Solution conduisant à des problèmes d'écoulement des poudres. (b1-b2) Solution avec fort risque de collision avec le châssis. (c) Solution retenue

Une fois les outils mis en place sur la machine MAGIC, le dispositif d'injection différentielle est opérationnel. Il a été testé grâce à la réalisation d'une pièce où la composition chimique varie par palier de 25% entre le substrat et le sommet de l'échantillon (figure 56).

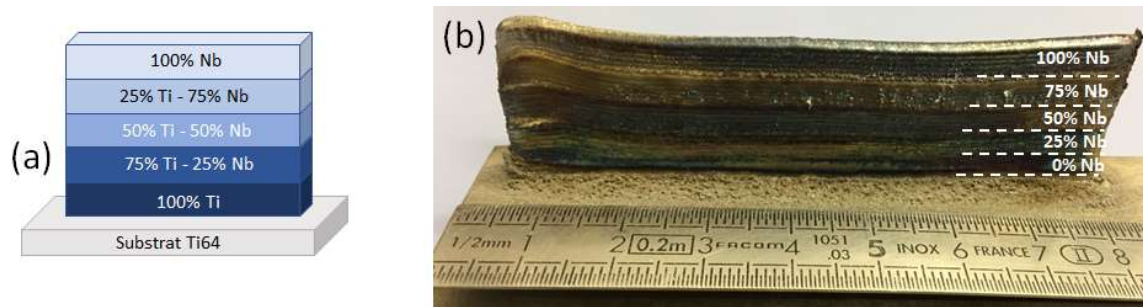


Figure 56: (a) Schéma du mur FGM Ti-Nb avec les compositions visées. (b) Réalisation de l'échantillon FGM Ti-Nb avec le système d'injection différentielle.

Les pièces FGM réalisées avec cette technologie ont été examinées grâce à de nombreuses techniques de caractérisation microstructurale et mécanique. Ces techniques sont présentées dans la seconde partie de ce chapitre.

## PARTIE 2 : Méthodes de caractérisation microstructurale et mécanique

### 2.6 Introduction

L'acquisition de résultats exploitables est garantie par une bonne préparation métallurgique. Il faut donc apporter un soin tout particulier à ce travail préparatoire.

Les relations entre les microstructures et les propriétés mécaniques des différents alliages étudiés sont établies grâce à plusieurs techniques de caractérisation expérimentales.

Cette seconde partie présente donc les techniques de préparation métallurgique ainsi que les outils de caractérisation microstructurale, chimique et mécanique utilisés dans le cadre de ce projet.

### 2.7 Préparation métallurgique

La mise en forme et la préparation de la surface d'un échantillon FGM sont des étapes indispensables pour obtenir une surface plane, non écrouie et exempte de rayure. Cette préparation garanti la qualité des caractérisations microstructurale et mécanique de ces échantillons.

#### 2.7.1 Découpe

Les échantillons sont prélevés sur les murs selon la direction transversale de la pièce. La découpe est réalisée grâce à une tronçonneuse. Afin de limiter l'échauffement et l'écrouissage de la pièce, cette opération s'effectue avec un lubrifiant (mélange d'eau et d'agent anti-corrosion) et à faible vitesse.

#### 2.7.2 Polissage mécanique, de finition et ionique

Le **polissage mécanique** permet de supprimer les rayures dues à la découpe de l'échantillon. Effectuée de façon manuelle, plusieurs papiers abrasifs de carbure de silicium sont utilisés avec des finesses de grains croissante (grade du papier abrasif : 250 à 4000 #). Le polissage mécanique est réalisé sous un courant d'eau pour limiter l'échauffement de la surface et évacuer les copeaux.

Le **polissage de finition** vise à éliminer des dernières rayures restantes afin d'obtenir un polissage miroir (ou polissage spéculaire) et ainsi assurer des analyses microstructurales optimales. Il existe plusieurs techniques pour le polissage de finition : mécanique, électrolytique et ionique. Dans le cadre de cette thèse, les polissages mécanique et ionique ont été utilisés.

Le **polissage mécanique de finition** est réalisé à l'aide de feutres imbibés d'une suspension diamantée de granulométrie décroissante (3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ ), puis un feutre imbibé d'une suspension colloïdale d'oxyde de silicium appelée OPS.

Le **polissage ionique** consiste à bombarder l'échantillon d'ions primaires ( $\text{Ar}^+$ ) afin d'abraser successivement la surface de l'échantillon. La surface obtenue est peu ondulée, non polluée et sans

écrouissage (Pokorny et Pokorny, 1994). Dans le cadre de la thèse, le polissage ionique a été effectué dans les conditions suivantes : temps de polissage 1h, décharge d'ions 6 kV et rotation de la platine 4 tr/min.

### 2.7.3 Attaque chimique

L'attaque chimique, réalisée après l'étape de polissage de finition, permet d'enlever la fine couche superficielle écrouie et de révéler la microstructure de chaque gradient composant les échantillons FGM. Les paramètres d'attaque, tels que le temps d'immersion ou la solution d'attaque, sont adaptés selon la nature de l'alliage.

Dans le cadre des alliages titane-molybdène et titane-niobium, les échantillons ont été attaqués avec une solution de Kroll (95 ml d'eau déminéralisée, 2 à 6 ml d'acide nitrique et 1 à 3 ml d'acide fluorhydrique) pendant 3 à 20 secondes.

## 2.8 Analyses microstructurales et chimiques

### 2.8.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour identifier et suivre l'évolution des phases présentes dans les différents gradients de composition le long d'un échantillon FGM. Elle permet également de déterminer le paramètre de maille de chacune des phases.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette méthode consiste à envoyer des rayons X sur un échantillon et à mesurer l'intensité des rayons diffractés selon une direction grâce à un détecteur faisant le tour de l'échantillon. Afin de déterminer toutes les orientations des grains, l'échantillon FGM est soumis à deux rotations : une rotation autour de la normale de l'échantillon d'un angle azimut  $\varphi$  allant de 0 à 360° ; une rotation de déclinaison d'angle  $\psi$  allant de 0 à 80° autour d'un axe situé dans le plan perpendiculaire à la normale de l'échantillon.

L'échantillon est donc exposé à un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ . Le faisceau diffracté n'est obtenu que si la famille de plans d'indices de Miller (h k l) est en position de diffraction définie par l'angle de Bragg (figure 57). La loi de Bragg est définie selon la formule suivante :

$$2 * d_{hkl} * \sin\theta_{hkl} = n * \lambda$$

Avec d distance inter-réticulaire,  $\theta$  angle de Bragg (aussi appelé angle d'incidence),  $\lambda$  longueur d'onde des rayons X, et n ordre de diffraction (nombre entier).

Le résultat de cet essai est un diffractogramme donnant l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$ . Grâce à une base de données, la position des pics permet de déterminer la nature de la ou les phases présentes dans chaque gradient de composition.

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de ce projet est un goniomètre D8. La source de rayons X est dotée d'une anticathode de cobalt dont la longueur d'onde des rayons X est  $\lambda_{\text{Co}}=0,178$  nm.

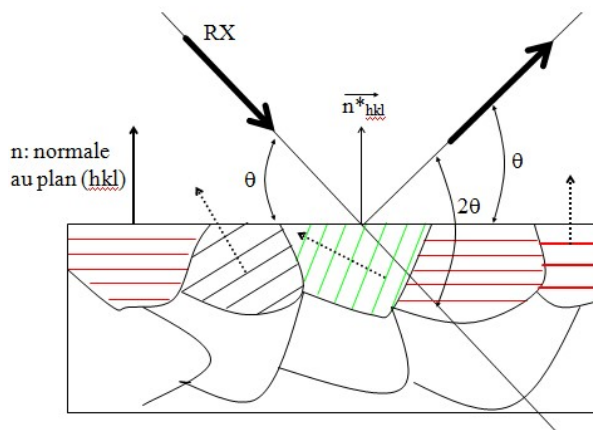


Figure 57: Illustration de la loi de Bragg

### 2.8.2 Microscopie optique

La microscopie optique est une technique utilisée pour caractériser la qualité métallurgique d'une pièce FGM (défauts de type fissure, porosité, manque de liaison). Elle s'avère également très utile pour contrôler la préparation métallographique de la surface du matériau.

### 2.8.3 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer finement la microstructure dans les différents gradients de composition et ainsi examiner l'évolution le long d'un échantillon FGM. Cette technique a également permis d'analyser l'évolution de la structure cristallographique selon la teneur en élément d'alliage, de déterminer la nature des particules non fondues et de vérifier la teneur des différents éléments à travers les différents gradients.

Cette technique d'analyse microstructurale permet de réaliser des images de la surface d'un matériau en trois dimensions. L'échantillon observé est balayé par un faisceau d'électrons. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon conduit à la formation d'électrons secondaires de faible énergie. Ces interactions sont ensuite converties en un signal électrique. L'ensemble des signaux permet ainsi de construire la topographie de l'échantillon et de produire une image en noir et blanc où chaque nuance de gris correspond à l'intensité du courant détecté.

Un microscope électronique à balayage est constitué de différents éléments :

- Un canon à électrons correspondant à la source d'électrons ;
- Une lentille magnétique permettant de focaliser les électrons ;
- Des bobines de balayage ayant pour but de balayer la surface de l'échantillon à observer ;
- Une pompe à vide visant à faire le vide dans l'enceinte de l'appareil où se trouve l'échantillon ;
- Un détecteur permettant de déceler les électrons secondaires.

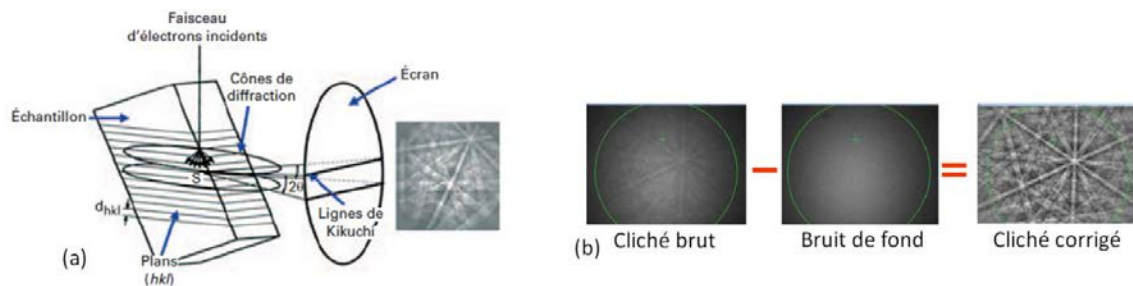
Un MEB permet donc d'observer la structure du matériau et d'avoir une vision en relief en termes de rugosité, d'observer une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à quelques

micromètres. Différents signaux électroniques peuvent être analysés pour obtenir des informations sur la topographie, la composition chimique et les caractéristiques cristallographique d'un échantillon.

La **spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX: Energy Dispersive X-ray)** permet d'analyser chimiquement la surface d'un matériau. L'interaction entre le faisceau d'électrons et le matériau produit des rayons X caractéristiques des éléments présents dans le matériau. Ce type d'analyse permet de déterminer la composition en un point unique, d'obtenir la variation de composition suivant une ligne ou encore de définir la cartographie d'une zone complète.

L'**EBS (Electron BackScatter Diffraction)** est une technique qui permet de déterminer l'orientation locale sur un matériau cristallin. Cette détermination se fait par une analyse des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés, appelés clichés de Kikuchi.

Une mesure EBSD consiste à focaliser un faisceau d'électrons stationnaires sur un grain dont on souhaite connaître l'orientation. Les électrons rétrodiffusés respectant la relation de Bragg sont diffractés. Cela donne lieu à deux cônes de diffraction d'angle au sommet ( $\pi-2\theta$ ), appelés cônes de Kossel. L'intersection entre ces cônes de diffraction et un écran phosphorescent conduit à la formation du diagramme de Kikuchi. Les angles de diffraction étant petits pour un faisceau d'électrons très énergétiques, les deux hyperboles apparaissent comme deux lignes parallèles. L'indexation des bandes de Kikuchi permet de définir l'orientation du grain par rapport au repère de l'échantillon (Barbier, 2009; Maitland et Sitzman, 2006).



La réalisation d'un essai EBSD s'effectue en plaçant l'échantillon dans un microscope électronique à balayage avec un angle d'inclinaison entre la normale de l'échantillon et le faisceau d'électrons incidents de 70°C. Le dispositif est constitué :

- D'un faisceau d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 keV) ;
- D'un écran phosphorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment le diagramme de Kikuchi ;
- D'une caméra à bas niveau de lumière reliée à un ordinateur afin d'enregistrer en temps réel l'image de ces diagrammes ;
- D'un logiciel (Aztec) d'indexation automatique des bandes de Kikuchi qui détermine la structure cristallographique et l'orientation du grain étudié à partir d'un fichier de données cristallographiques des phases.

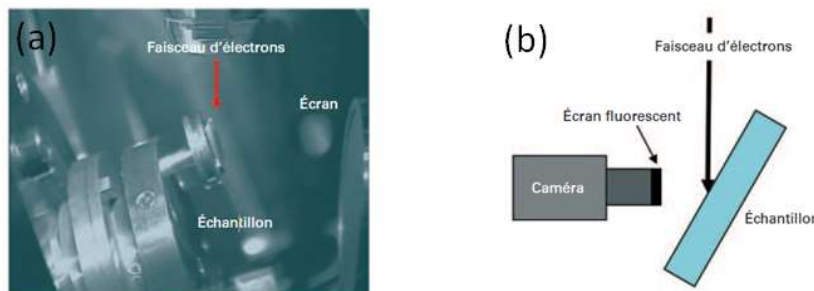


Figure 59: Dispositif expérimental utilisant un microscope électronique à balayage. (a) Vue intérieure d'un MEB. (b) Schéma de positionnement de l'échantillon pour une mesure EBSD (BAUDIN, 2010)

Les analyses microstructurales sont réalisées sur un microscope électronique à balayage Zeiss Supra 40 équipé d'un canon à émission permettant une résolution très fine ainsi qu'un système de d'analyse EDX. Les analyses cristallographiques sont effectuées sur un MEB Jeol 6490 équipé d'un filament tungstène ainsi qu'un MEB Jeol 6500F. Les acquisitions EBSD sont ensuite post-traitées avec le logiciel Data Management.

#### 2.8.4 Tomographie

La tomographie a été utilisée pour quantifier les particules de poudres non fondues observées dans les différents alliages binaires et pour déterminer leur répartition dans les différents gradients. Cela a notamment permis d'estimer l'influence des paramètres opératoires sur la présence de ces infondues.

Cette technique de caractérisation non-destructive est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. Elle permet ainsi de reconstruire le volume d'un objet en trois dimensions à partir d'une série d'images effectuées par tranche (Cazaux et Despujols, 1992). Grâce à des capteurs du rayonnement transmis après traversée de l'échantillon, les données acquises révèlent des différences d'absorptions des rayons X. Il est donc possible de reconstruire une image numérique en niveaux de gris traduisant l'atténuation des rayons X à travers l'échantillon. La tomographie permet ainsi d'accéder à des informations jusqu'au cœur de la matière. Cela permet donc de repérer les hétérogénéités telles que les inclusions, les porosités et les fissures.

Lors d'une analyse tomographique, la première étape réside dans l'acquisition des données. L'échantillon est donc positionné sur un banc mécanique au plus près de la source, puis mis en rotation pour être soumis aux radiographies. Cette mise en rotation permet ainsi de reconstruire l'ensemble de l'objet en trois dimensions contrairement à une radiographie simple qui fournit des informations dans une seule direction. La seconde étape consiste à reconstruire l'objet à partir des données acquises. Cette reconstruction débute par une suppression des artefacts tels que les anneaux afin d'obtenir les images les plus nettes possibles. A partir de la reconstruction, il est alors possible de quantifier les éléments segmentés.

Les caractérisations sur l'homogénéité des échantillons ont été réalisées sur un micro-tomographe aux rayons X EasyTom Nano. Cet appareil est équipé d'un filament tungstène qui permet d'obtenir une résolution maximale de 0,75  $\mu\text{m}$  et une tension d'accélération de 160 kV et ainsi d'acquérir des images haute résolution.



## 2.9 Caractérisations mécaniques

### 2.9.1 Microdureté

Des essais de microdureté ont été effectués le long des échantillons FGM afin de mesurer la résistance de chaque gradient de composition chimique au cours d'une déformation plastique.

Le microduremètre utilisé mesure la dureté des échantillons en Vickers. Afin de réaliser cet essai, une zone de l'échantillon est repérée pour que le pénétrateur, qui est une pointe en diamant calibrée, laisser une empreinte pyramidale (figure 60). Une charge comprise entre 500 g et un kilogramme est appliquée pendant 10 à 15 secondes sur le pénétrateur. La valeur de la dureté est obtenue en faisant une moyenne des diagonales de l'empreinte et grâce à des tables de correspondance qui sont calculées suivant la relation :

$$HV = 0.102 * 1.854 * \frac{F}{d^2}$$

Où HV la dureté en Vickers, F la force appliquée en Newton, et d la moyenne des diagonales de l'empreinte en millimètre définie par :

$$d = \frac{d1 + d2}{2}$$



Figure 60: Principe de l'essai de microdureté Vickers

Dans le cadre de cette thèse, des filiations de microdureté ont été réalisées avec un microduremètre Buehler. Une charge de 500 grammes a été appliquée pendant un temps d'indentation de 15 secondes. Afin d'obtenir les analyses les plus représentatives possibles, trois filiations ont été réalisées le long des échantillons (du substrat jusqu'au sommet du mur). Les filiations sont séparées de 0,75 mm et chaque empreinte est distante de 0,35 mm, ce qui donne en moyenne 18 empreintes pour chaque gradient de composition chimique (figure 61).

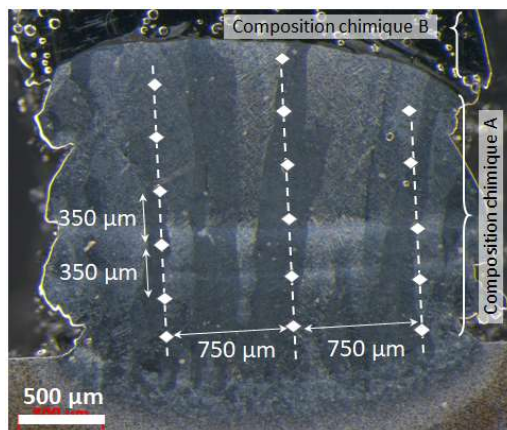


Figure 61: Configurations des tests de microdureté. Vue transversale de la composition 100% Ti6Al4V

## 2.9.2 Tests de traction

Des essais de traction ont été réalisés sur les différentes compositions chimiques constituant les échantillons FGM. Cela a pour but de déterminer les caractéristiques mécaniques pour différentes teneurs en élément d'alliage : module de Young ( $E$ ), limite d'élasticité ( $\sigma_e$ ), résistance maximale ( $\sigma_m$ ), allongement à la rupture ( $A\%$ ) et coefficient d'érouissage ( $n$ ).

Des tests de traction uniaxiale ont été effectués à température ambiante grâce à une machine Zwick 1476. Un déplacement de la transverse à vitesse constante de 2 mm/min est appliquée jusqu'à rupture des éprouvettes. La déformation est suivie par un extensomètre à couteaux MultiXtens positionné sur la partie utile de l'éprouvette. Au début des essais, l'extensomètre permet de déterminer avec précision le module d'Young dans le domaine élastique. La longueur initiale de l'extensomètre dépend de la géométrie de l'éprouvette.

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes de traction normalisées (figure 62a). Afin de limiter l'échauffement et les transformations cristallographiques, ces éprouvettes sont prélevées dans les murs par découpe jet d'eau suivant la direction de construction des murs. Les paramètres de découpe sont les suivants : vitesse de découpe 150 mm/min, pression 3500 bar, 20 kg/h d'abrasif (grenat 120 mesh). Pour garantir la reproductibilité des résultats, quatre éprouvettes par mur ont été prélevées et les moyennes des différentes caractéristiques mécaniques ont été calculées. Différents types de murs sont réalisés : un mur à gradient de composition où les deux alliages varient de 0% à 100% avec un incrément de 25% (figure 62b) ; des murs à compositions fixes pour illustrer le comportement du mur FGM (figure 62c).

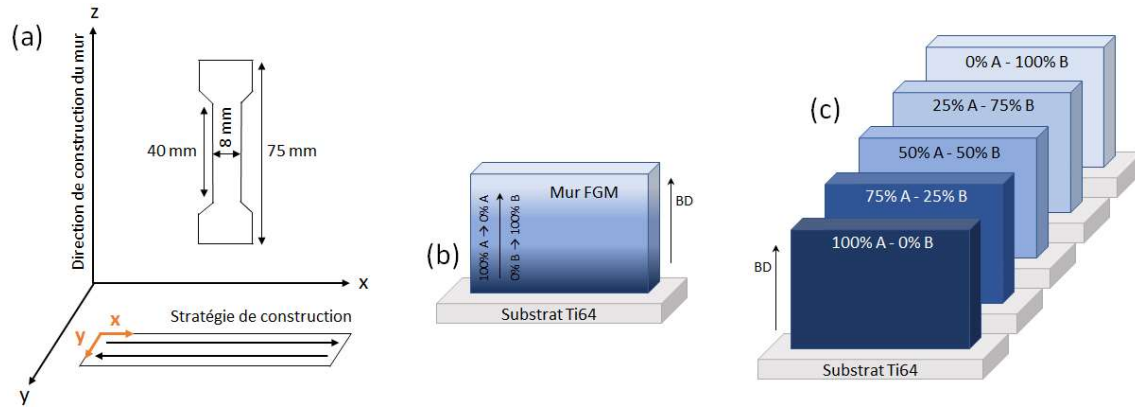


Figure 62: (a) Stratégie de construction des murs et dimensions des éprouvettes de traction. (b) Mur à gradient de composition chimique. (c) Murs de compositions fixes pour illustrer le comportement du mur FGM

### 2.9.3 Indentation instrumentée

L'utilisation des tests de traction pour identifier les propriétés mécaniques d'un échantillon à gradient de composition ne s'avère pas toujours suffisant du fait de l'hétérogénéité d'un tel matériau. Il est alors indispensable de réaliser des éprouvettes de composition fixe illustrant le comportement de l'échantillon FGM.

Les matériaux à gradient de composition nécessitent l'identification de plusieurs lois de comportement pour un même échantillon. C'est pourquoi un essai mécanique local tel que l'indentation instrumentée est tout à fait pertinent pour obtenir des informations précises quant aux propriétés mécaniques d'un échantillon FGM. Un tel essai non-destructif ne requière pas de pièce normalisée et peut être réalisé sur un seul échantillon.

L'indentation instrumentée consiste à suivre l'évolution d'une charge  $F$  appliquée sur l'échantillon en fonction de la profondeur de pénétration  $h$  de l'indenteur. Cette mesure, effectuée en continu, fournit une courbe force-pénétration, comme illustré dans la figure 63c. La première partie de la courbe correspond au cycle de chargement. Elle s'arrête lorsque l'indenteur atteint sa charge maximale ( $P_{max}$ ) ou sa pénétration maximale ( $h_{max}$ ). La seconde partie de la courbe, correspondant au cycle de déchargement, représente le retrait de l'indenteur.

Ce cycle charge-décharge permet d'obtenir un grand nombre d'information telles que la profondeur totale de pénétration ( $h_{max}$ ), la profondeur de l'empreinte résiduelle ( $h_f$ ) ou la charge maximale de l'indenteur ( $P_{max}$ ). Toutes ces informations sont obtenues grâce à une lecture directe de la courbe. Une analyse plus approfondie et moins directe permet de déterminer la raideur de contact ( $S$ ), la dureté ( $H$ ) et le module d'élasticité ( $E$ ).

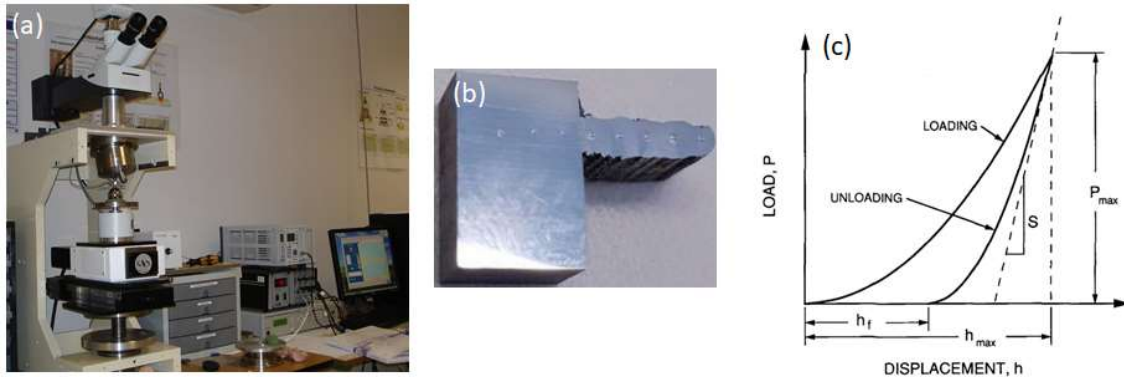


Figure 63: (a) Banc d'essai d'indentation. (b) Echantillon Ti-Nb testé par indentation. (c) Courbe charge-décharge obtenue par indentation instrumentée (Olivier et Pharr, 1992).

A partir de la méthode de Moussa et al. (Moussa et al., 2014a, 2014b), il est possible de déterminer la loi d'érouissage d'un matériau grâce à un essai effectué avec un indenteur sphérique. Plusieurs hypothèses sont faites :

- La loi de comportement des différents gradients de composition est isotrope ;
- La loi d'érouissage est isotrope et suit la loi d'Hollomon définie par  $\sigma = E^n \sigma_y^{(1-n)} \varepsilon^n$ , où E est le module d'élasticité,  $\sigma_y$  est la limite d'élasticité et n est le coefficient d'érouissage
- Le critère d'écoulement plastique est celui proposé par Von Mises ;
- Le coefficient de frottement entre l'indenteur et le matériau est de 0,1.

Lors d'une identification à partir de plusieurs courbes d'indentation, la méthode permet de définir un domaine de confiance qui délimite par deux enveloppes l'ensemble des lois d'érouissages dites « solution » (figure 64). Ce domaine de confiance prend en compte l'imprécision expérimentale des mesures lors de l'essai d'indentation, ainsi que l'hétérogénéité mécanique du matériau indenté.

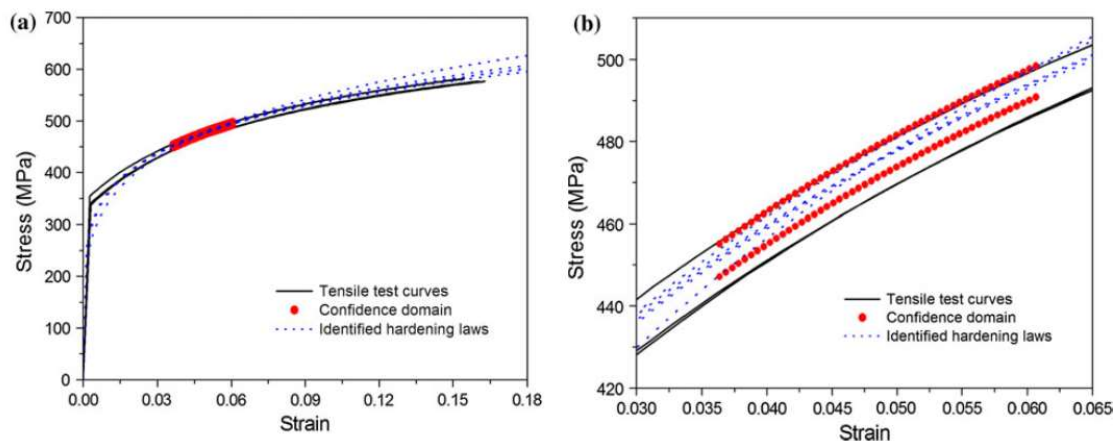


Figure 64: Lois d'érouissage et domaine de confiance identifiés à partir de quatre courbes d'indentation effectués sur un acier 20MnB5. Comparaison avec les courbes de traction. (a) Courbe d'érouissage complète. (b) Zoom autour des déformations et contraintes représentatives (Moussa et al., 2014a).

Lors d'un essai d'indentation instrumentée, la **dureté** est calculée au cours du chargement selon la formule suivante :

$$H = \frac{P_{max}}{\pi r^2}$$

Où  $r$  est le rayon de l'empreinte mesurée (en mm) et  $P_{max}$  la charge maximale appliquée (en N).

Le **module d'élasticité** est quant à lui déterminé dans la partie décharge de la courbe puisque le retrait de l'indenteur dépend du retour élastique causé par l'élasticité du matériau. En prenant en compte la rigidité de contact du matériau pour un indenteur rigide, le module d'élasticité  $E$  peut être défini selon la formule de BASH (Bulychev-Alekhin-Shorshorov) (Argatov et al., 2017) :

$$E = (1 - \nu) \frac{\sqrt{\pi} S}{2\sqrt{A}}$$

Où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du matériau,  $A$  l'air de contact entre l'indenteur et l'échantillon, et  $S$  la rigidité de contact.

Cette formule est en fait une approximation introduite par Bulychev (Bulychev et al., 1976) :

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}$$

Avec  $E_r$  le module d'élasticité réduit.

En prenant en compte l'élasticité du matériau ainsi que celle de l'indenteur, le module élastique réduit du matériau est défini par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

Où  $E_i$  et  $\nu_i$  sont le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur (dans le cas présent, indenteur en carbure de Tungstène avec  $E_i=600000$  MPa et  $\nu_i=0,23$ ) ;  $E$  et  $\nu$  sont le module élastique et le coefficient de Poisson du matériau.

Dans le cas de cette étude, les mesures d'indentation instrumentée ont été effectuées avec un indenteur quasiment sphérique de rayon 0,25 mm et une vitesse d'indentation de 0,002 mm/s. Une indentation par gradient de composition a été réalisée sur chacune des deux faces de l'échantillon.

## Conclusion du chapitre 2

Les outils développés et mis en place sur le procédé DED-CLAD® ont permis de fabriquer des pièces à gradients de composition chimique et par conséquent, à gradient de propriétés microstructurale et mécanique. Ces développements consistent en un système d'alimentation en matériaux d'apport composés de plusieurs distributeurs, d'un cyclone permettant de contrôler le débit de gaz en sortie de buse et d'homogénéiser le mélange de poudres, et d'une buse de fabrication additive plus résistante aux fortes températures. Ensemble, ils constituent le système d'injection différentielle.

Des alliages binaires Ti6Al4V-Mo et Ti-Nb avec plusieurs configurations de variation chimique ont ainsi été fabriqués avec le procédé DED-CLAD®. Grâce à de nombreuses techniques, les propriétés microstructurales et mécaniques de ces alliages ont pu être caractérisées.

L'utilisation de l'injection différentielle permet de répondre à une indisponibilité de certaines compositions sur le marché ainsi qu'à des prix particulièrement élevés pour certains alliages. Cette technique permet ainsi de fabriquer *in situ* des alliages sur mesure pour répondre à des demandes industrielles spécifiques. Il faut toutefois se demander si les propriétés de ces alliages fabriqués par injection différentielle sont identiques à celles des alliages obtenus en utilisant des poudres pré-alliées. Le chapitre 3 présente donc une étude comparative entre ces deux techniques de fabrication.

## CHAPITRE 3

# Élaboration *in situ* d'un alliage TiNb à partir de poudres pré-alliées et de poudres élémentaires

### 3.1 Introduction

Grâce aux outils développés et mis en place sur la machine MAGIC pour constituer le système d'injection différentielle, le procédé DED-CLAD® offre aujourd'hui la possibilité de réaliser *in situ* des alliages sur mesure en termes de compositions chimiques et donc de propriétés mécaniques. Cette technologie devait permettre de répondre à une indisponibilité de certaines compositions chimiques sur le marché, ainsi qu'aux délais nécessaires à l'élaboration de certains alliages présents sous forme de poudres pré-alliées.

Chaque technique d'élaboration utilisée pour obtenir un alliage binaire (ou plus complexe) offre des avantages et des inconvénients. Toutefois, la question se pose de savoir si ces techniques permettent d'obtenir les mêmes propriétés. Ce chapitre présente donc une étude comparative concernant l'utilisation de poudres pré-alliées et l'injection différentielle. L'objectif est de montrer les similarités et/ou les différences de propriétés microstructurales et mécaniques obtenues pour un même alliage Ti44Nb et, en finalité, de démontrer l'intérêt de l'injection différentielle dans la réalisation de matériaux FGM.

L'alliage titane-niobium a été choisi pour ses applications dans le secteur biomédical. Les pièces FGM sont effectivement très prisées dans ce domaine. En effet, l'utilisation d'un gradient de composition permet de combiner les propriétés mécaniques et la biocompatibilité, comme par exemple les implants dentaires (Watari et al., 1997) (figure 65a) ou encore les propriétés mécaniques et la

résistance à l'usure, comme pour les prothèses de hanche (Bandyopadhyay et al., 2009) (figure 65b). Lin et al. ont notamment montré que plus le gradient de l'implant est fin, plus le remodelage osseux est efficace en un temps réduit (Lin et al., 2009).

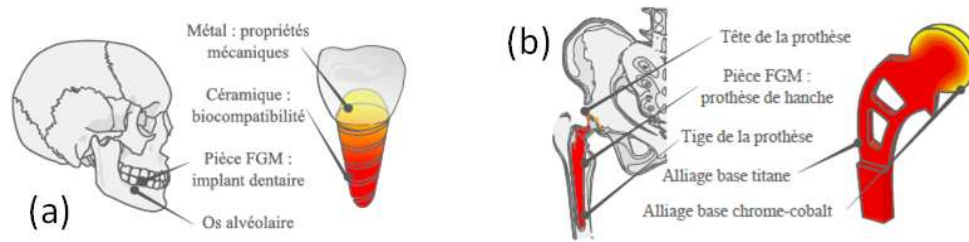


Figure 65: Exemples d'applications dans le secteur biomédical : (a) implant dentaire et (b) prothèse de hanche. Illustrations issues de (Muller, 2013).

Dans les applications biomédicales, le choix des matériaux est particulièrement important et dépend de trois critères (Bertrand, 2011) :

- La **biocompatibilité chimique** : il s'agit de la capacité du matériau à ne pas engendrer une réponse inappropriée de l'organisme suite à l'implantation. Le corps humain étant un milieu corrosif, le choix des matériaux doit donc prendre en considération la tenue à la corrosion (Manivasagam et al., 2010) ainsi que la toxicité des éléments pouvant être rejetés dans l'organisme (McLachlan et al., 1991; Walker et al., 1989). La classification de Steinemann met en évidence que les éléments Pt, Ta, Nb, Ti et Zr sont considérés comme parfaitement biocompatibles (Steinemann, 1996) ;
- La **biointégration** : c'est la capacité du matériau à être colonisé par des cellules vivantes. Elle dépend de l'état de surface de la pièce et notamment de sa rugosité ;
- La **biofonctionnalité** (ou biocompatibilité mécanique) : il est question de la capacité du matériau à remplir la fonction pour laquelle il a été implanté et dépend par conséquent des propriétés mécaniques du matériau. La réussite de l'opération chirurgicale suite à la pose de l'implant dépend de l'ostéointégration, c'est-à-dire le remodelage osseux. Pour garantir un transfert homogène des contraintes entre l'os et l'implant, le module d'élasticité de l'implant doit être le plus proche possible de celui de l'os (10-30 GPa (Long and Rack, 1998)) afin d'éviter le phénomène de « stress shielding » (large différence de rigidité entre l'os et l'implant qui conduit à la déviation des contraintes. La diminution des contraintes supportées par l'os conduit à sa résorption et engendre un décèlement de l'implant (Elmay, 2013)). Le matériau doit également avoir une bonne tenue mécanique afin de supporter les nombreux cycles de chargement (Niinomi, 2008).



### 3.2 Présentation des deux techniques d'élaboration

Deux techniques ont été utilisées dans le cadre de cette thèse pour élaborer l'alliage Ti-44Nb : l'utilisation de poudres pré-alliées et l'utilisation de l'injection différentielle.

#### 3.2.1 Poudres pré-alliées

La première technique visant à élaborer un alliage Ti44Nb (44% en masse de niobium) repose sur l'utilisation de poudres pré-alliées obtenues à partir d'un lingot préfabriqué. La poudre pré-alliée Ti44Nb utilisée dans cette étude est obtenue avec le procédé « Atomisation gazeuse à fusion par induction d'électrode » (EIGA, acronyme anglais pour « Electrode Induction Gas Atomization »).

Ce procédé repose sur la fabrication de poudre à partir de produit semi-fini, en l'occurrence un lingot cylindrique (figure 66). Ce lingot est mis en rotation et fondu par une bobine d'induction (Blazy et Jdid, 1998). Une petite quantité de métal fondu s'écoule à travers un flux de gaz pour être atomisé. Au cours du processus, il n'y a aucun contact entre la matière et le creuset ou l'électrode. La poudre obtenue est d'excellente qualité, avec des particules sphériques et une granulométrie comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ .

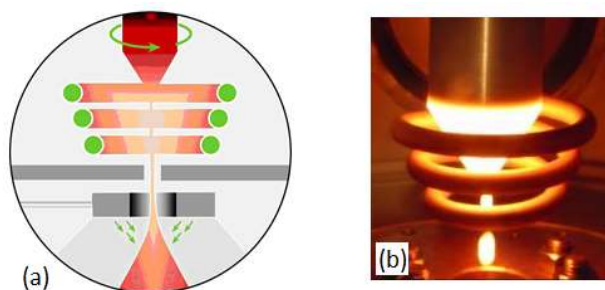


Figure 66: (a) Principe général du procédé EIGA (Electrode Induction Gas Atomization). (b) Vue du système en fonctionnement.

L'utilisation de poudres pré-alliées offre un avantage majeur quant à la mise en œuvre sur le procédé DED-CLAD®. Toutefois, l'élaboration de ces poudres est particulièrement longue et coûteuse.

#### 3.2.2 Injection différentielle

La seconde technique consistant à élaborer un alliage Ti44Nb repose sur l'utilisation du système d'injection différentielle développé et présenté dans le chapitre 2. Ce dispositif permet de travailler à partir de poudres élémentaires.

### 3.3 Déroulement des essais

#### 3.3.1 Installation du poste de travail

L'installation du poste de travail comprend plusieurs étapes :

- La mise sous argon de la machine MAGIC ;
- La mise en place de la buse et du système de refroidissement ;
- La mise en place du cyclone et du débitmètre ;
- La connexion des tuyaux d'arrivée de poudre ;
- Le centrage de la buse ;
- La fixation du substrat sur un étau ;
- Le réglage de la distance de travail ;
- Le positionnement x et y de la buse par rapport au substrat ;
- Le remplissage des distributeurs avec les poudres ;
- L'étalonnage des distributeurs.

#### 3.3.2 Caractérisations des matériaux d'apport

##### ➤ Identité des poudres

La poudre pré-alliée Ti44Nb et la poudre élémentaire de Nb pur proviennent de chez H.C. Starck Tantalum and Niobium GbmH. La poudre de Ti pur a quant à elle été fournie par TLS Technik.

La granulométrie des poudres utilisées dans cette étude est présentée dans la figure 67. Le choix d'une granulométrie plus fine pour le Nb pur tient compte de la différence de température de fusion entre le Ti (1670°C) et le Nb (2668°C). Des particules de Nb plus fines auront donc plus de facilité à fusionner avec le Ti. Cette stratégie a été utilisée par Vrancken pour l'élaboration d'un alliage  $\beta$  où des poudres de Ti6Al4V ( $D_{50}=34\ \mu\text{m}$ ) et des poudres de Nb ( $D_{50}=5\text{-}10\ \mu\text{m}$ ) ont été mélangées (Vrancken et al., 2014).

La distribution granulométrique des poudres employées dans cette étude est indiquée dans la figure 67. Trois diamètres caractéristiques sont alors déterminés pour chaque distribution :  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  et  $D_{90}$ .  $D_{50}$  indique le diamètre moyen des particules, autrement dit, 50% des particules ont un diamètre plus petit.  $D_{10}$  et  $D_{90}$  sont définis de façon similaire.

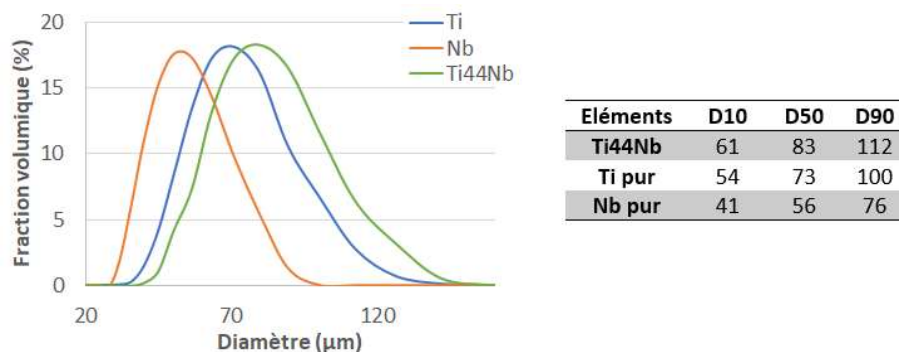


Figure 67: Distribution granulométrique des poudres élémentaires Ti pur et Nb pur et des poudres pré-alliées Ti44Nb.

➤ Morphologie et écoulement des poudres

La figure 68 montre la morphologie des trois poudres utilisées dans cette étude. Les poudres présentent des particules sphériques avec plus ou moins de satellites. Un satellite se forme quand, au cours de la solidification, une particule de petite dimension se colle à une particule plus volumineuse.

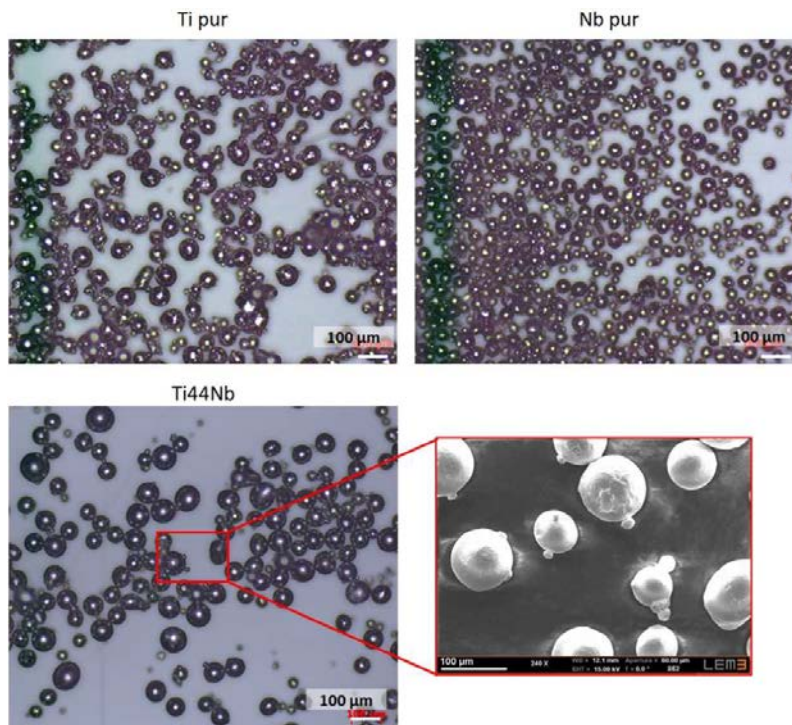


Figure 68: Morphologie des poudres élémentaires de titane pur et niobium pur et de la poudre pré-alliée Ti44Nb. Zoom sur les satellites de la poudre pré-alliée. Observations effectuées au microscope optique et au microscope électronique à balayage

Dans le cas présent, les satellites n'influencent nullement sur le bon écoulement des poudres. Leur débit à travers la buse a été mesuré et présenté dans le chapitre 2. Les courbes de coulabilité obtenues pour les poudres élémentaires de Ti et de Nb permettent de déterminer la vitesse de rotation des plateaux des distributeurs et ainsi obtenir la composition chimique désirée de l'alliage (c'est-à-dire Ti44Nb).

### 3.3.3 Paramètres du procédé

Afin d'obtenir des cordons avec des dimensions standards, le débit massique de poudre est fixé entre 15 et 20 g/min. De plus, différentes configurations ont été testées selon la puissance laser et la vitesse d'avance de la buse, comme indiqué dans le tableau 8.

Tableau 8: Paramètres opératoires testés

Paramètres	Poudre pré-alliée	Injection différentielle
Nature des poudres	Ti44Nb	Ti pur - Nb pur
Puissance laser (W)	1800 - 2000	1800 - 2000
Vitesse d'avance de la buse (mm/min)	1500 - 2000	1500 - 2000
Débit massique de poudre (g/min)	17	11,6 (Ti) - 8,4 (Nb) Total : 20
Débit volumique du gaz de transport (L/min)	3	3

Les échantillons fabriqués avec les deux techniques citées précédemment sont des murs mesurant 90 mm de long, un cordon de large (environ 2 mm) et dix cordons de haut (environ 5 mm). La figure 69 montre l'échantillon réalisés par injection différentielle. L'aspect extérieur du mur est satisfaisant et sans défaut apparent (fissures par exemple). Il en est de même pour le mur réalisé à partir de poudres pré-alliées.

Des murs de plus grandes dimensions (L90\*I5\*H90 mm) ont également été réalisés dans lesquels des éprouvettes de traction ont été prélevées.

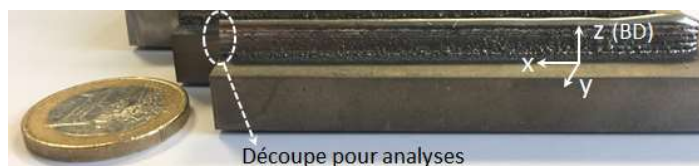


Figure 69: Échantillon fabriqué à partir de poudres élémentaires : utilisation de l'injection différentielle

### 3.4 Confrontation des résultats

#### 3.4.1 Vérification de la composition nominale

Afin de vérifier la teneur en niobium au sein des pièces et ainsi s'assurer de la nature de l'alliage, des analyses chimiques ont été effectuées à travers plusieurs cordons.

La figure 70 présente les mesures effectuées le long des deux échantillons ainsi que les résultats d'analyses de la composition chimique. L'échantillon réalisé à partir de la poudre pré-alliée possède une composition nominale Ti-44Nb (c'est-à-dire 44% de niobium dans le dépôt), soit la composition indiquée par le fournisseur. L'échantillon réalisé à partir de poudres élémentaires en utilisant le système d'injection différentielle présente quant à lui une composition nominale Ti-38Nb (c'est-à-dire 38% de niobium dans le dépôt).

L'écart de 6% observé dans le second échantillon (réalisé par injection différentielle) s'explique par une sous-estimation de la programmation en niobium. La figure 40 du chapitre 2, qui présente les courbes de coulabilité des poudres, montre que la courbe de tendance de la poudre de niobium pur ne passe pas exactement par les quatre points de mesures effectuées, ce qui est corrélé par le coefficient  $R^2$  de la droite (coefficient le plus petit). L'équation de la fonction linéaire permet donc de

calculer approximativement la vitesse de rotation du plateau et peut donc conduire à un écart de composition par rapport à la composition nominale visée dans le dépôt.

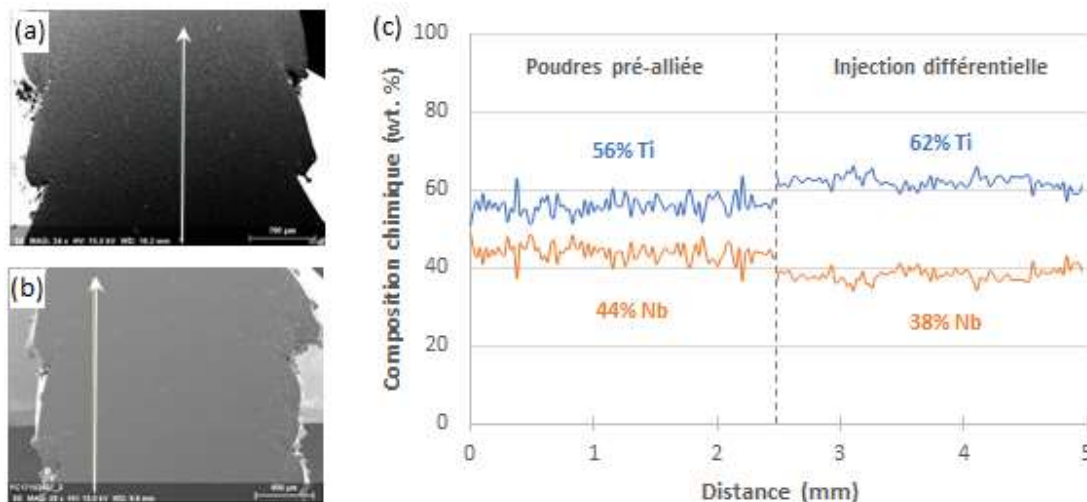


Figure 70: Mesures de la composition chimique à travers trois cordons suivant la direction de construction de l'échantillon réalisé (a) à partir de poudres pré-alliées et (b) à partir de poudres élémentaires (système d'injection différentielle). (c) Résultats de la composition nominale dans les deux échantillons.

Dans l'échantillon réalisé par injection différentielle, les analyses chimiques ont mis en évidence la présence de trois régions distinctes (figure 71) :

- Des **régions homogènes** (profil EDX 1) où les deux poudres élémentaires sont uniformément réparties dans la matrice. Cette région présente une composition nominale moyenne de 62% en masse de titane et 38% en masse de niobium ;
- Des **régions avec des particules non fondues** (profils EDX 2 et 3). Ces particules ont conservé une forme sphérique et sont réparties de façon aléatoire dans le dépôt. Leur diamètre est compris entre 5 et 40  $\mu\text{m}$ . Le profil de mesure effectué par EDX permet d'identifier la nature de ces particules (figure 71b) : il s'agit de nodules de niobium avec une zone de diffusion très fine ;
- Des **régions avec des particules partiellement fondues** (profil EDX 4). Ces zones sont repérables par des trainées plus ou moins marquées où le niobium a fondu mais ne s'est pas entièrement mélangé avec le titane. Le profil EDX réalisé dans cette région montre une quantité majoritaire de niobium avec une teneur de 80% en masse tandis que la teneur en titane devient minoritaire avec 20% en masse. Cette inversion de composition est mesurée sur une distance d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

L'alliage élaboré par injection différentielle présente donc certaines hétérogénéités. La présence de zones riches en niobium laisse à penser que la matière n'a pas eu le temps de diffuser avant solidification. L'existence de nodules sphériques de niobium pourrait s'expliquer par la différence de propriétés physiques, en particulier la température de fusion, entre le titane (1670°C) et le niobium (2468°C). Certains auteurs ont montré que l'homogénéité d'un mélange de poudres élémentaires était

maximale lorsque les températures de fusion des matériaux étaient proches (Chlebus et al., 2015; Fallah et al., 2010b; Sing et al., 2016; Vrancken et al., 2014).

Dans le cas présent, il serait possible de contrôler le taux d'infondus lors de l'élaboration de l'alliage Ti44Nb par injection différentielle en ajustant les paramètres opératoires tels que la densité d'énergie et la granulométrie des poudres.

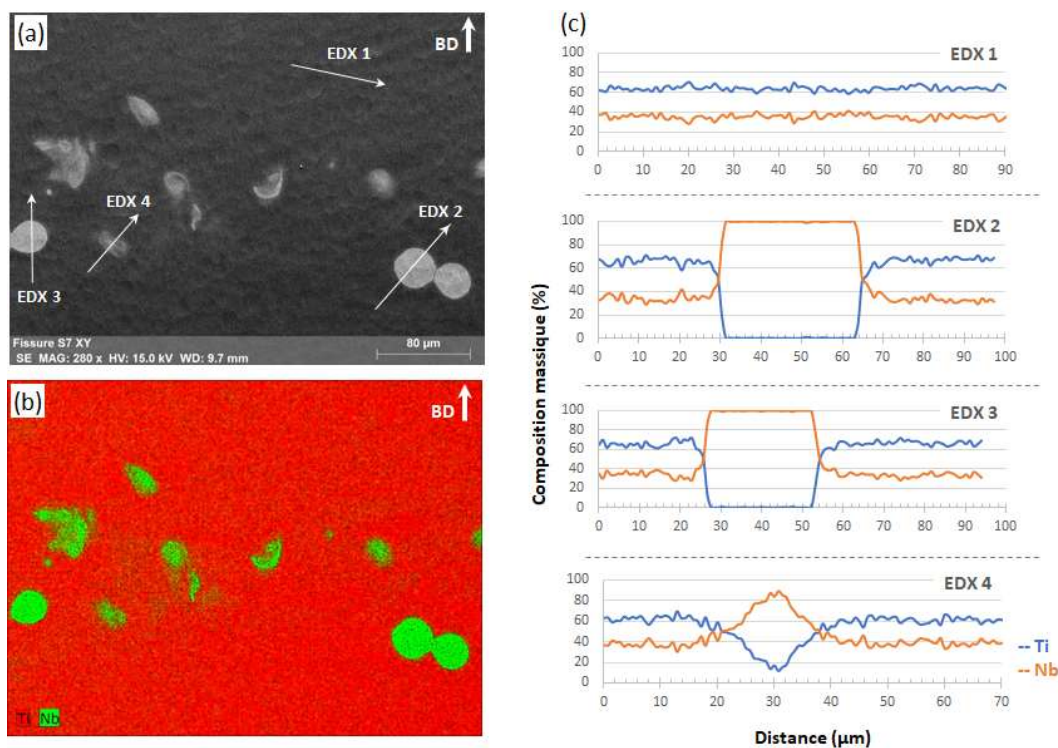
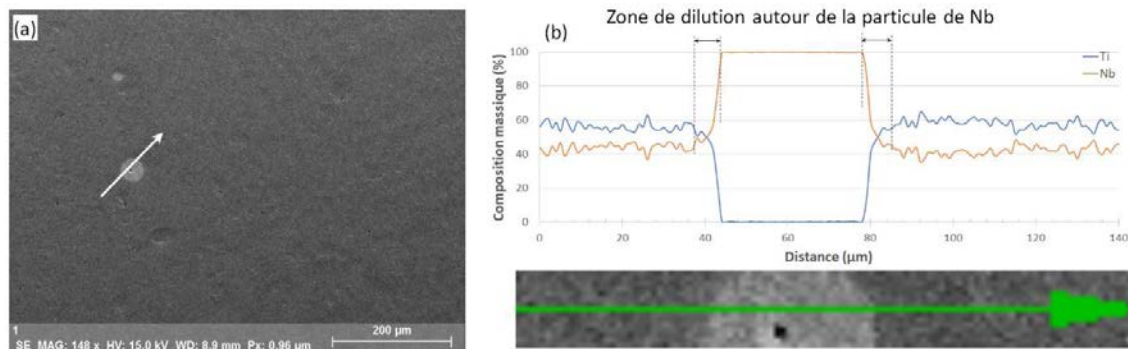
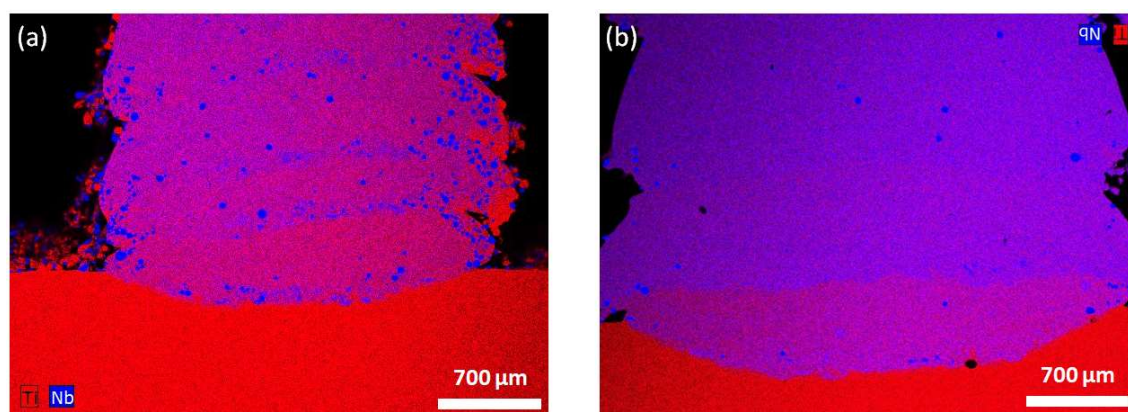


Figure 71: (a) Analyses de l'échantillon réalisé par injection différentielle : images en électrons secondaires. (b) Analyses chimiques permettant d'identifier la nature des particules non fondues. (c) Profils EDX montrant la teneur des éléments en présence en différents points de mesure.

L'échantillon réalisé à partir de poudres pré-alliées présente également des particules non fondues (0,74% en masse), en quantité toutefois largement inférieure à celle observée dans l'échantillon réalisé par injection différentielle (3,5% en masse). La répartition de ces nodules sphériques le long du dépôt est également aléatoire. Le profil EDX confirme que ces particules sont des nodules de niobium pur (figure 72). De plus, la diffusion du niobium autour de la particule est très légère, environ 10 μm comme indiqué sur la figure 72b.



Il peut être observé dans le cas de l'injection différentielle une concentration plus élevée sur le bord droit de l'échantillon ainsi qu'aux interfaces entre deux dépôts (figure 73). L'échantillon réalisé à partir de poudres pré-alliées présente quant à lui une répartition homogène des infondus sur toute la hauteur et la largeur du dépôt, avec une zone de dilution riche en titane sur le premier dépôt.



La présence de particules non fondues, même en très petite quantité, est surprenante avec l'utilisation de poudres pré-alliées puisqu'elles sont obtenues par atomisation gazeuse. Les chapitres 4 et 5 présenteront plus en détails ce phénomène d'infondu.

### 3.4.2 Identification des phases

Les phases présentes dans les échantillons élaborés à partir des deux techniques ont été détectées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus dans le substrat et dans les deux dépôts sont présentés dans la figure 74.

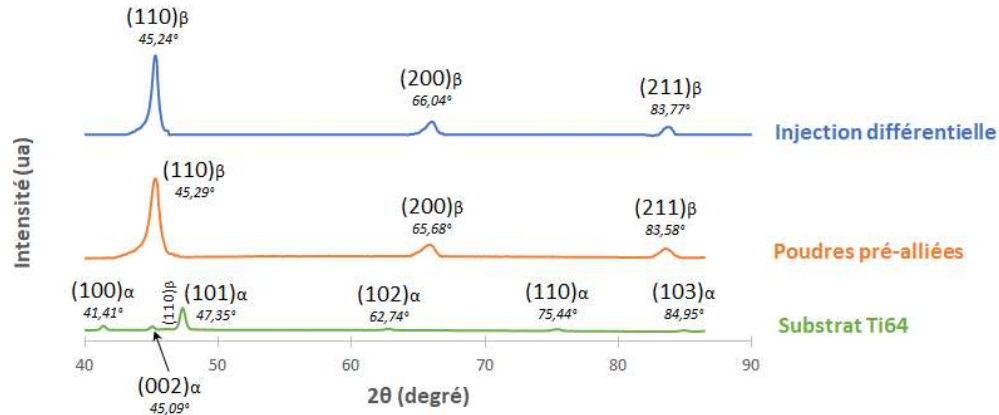


Figure 74: Diffractogrammes du substrat et du dépôt élaboré à partir de poudres pré-alliées et avec l'injection différentielle

Chaque échantillon est construit sur un substrat en Ti6Al4V (noté Ti64 par la suite) qui présente une phase  $\alpha$  (phase hexagonale du titane) et une faible proportion de phase  $\beta$  (phase cubique du titane), de l'ordre de 8%.

Les pics du diffractogramme ont été indexés grâce aux fiches JCPDS. Les échantillons réalisés par injection différentielle et à partir de poudres pré-alliées sont composés d'une phase  $\beta$  dominante, phase de structure cubique centrée.

Elmay et al. ont élaboré avec un procédé de fusion par semi-lévitation magnétique des alliages Ti-38Nb (Ti-24at%Nb) et Ti-40,5Nb (Ti-26at%Nb) (Elmay, 2013). Ils ont montré la présence d'une phase  $\alpha''$  majoritaire pour le Ti-38Nb et une phase  $\beta$  dominante pour le second alliage. Les vitesses de refroidissement avec ce procédé sont bien plus élevées que celles du procédé DED-CLAD<sup>®</sup>. Aussi, le procédé DED-CLAD<sup>®</sup> permet d'une part de refroidir suffisamment rapidement pour éviter la formation de la phase  $\alpha$  et ne retenir que la phase  $\beta$  métastable à température ambiante, d'autre part de refroidir suffisamment lentement pour éviter la formation de la phase  $\alpha''$ . La présence d'oxygène supérieur à 1500 ppm pourrait également expliquer l'absence de la phase martensitique  $\alpha''$  (Besse et al., 2011).

### 3.4.3 Analyses microstructurales

Les microstructures et la cristallographie des échantillons élaborés avec les deux techniques ont été étudiées par microscopie électronique à balayage.

Les deux microstructures présentent des grains  $\beta$  équiaxes, comme le montre la figure 75a-b. De plus, une sous-structure dendritique est visible dans l'échantillon obtenu par injection différentielle (figure 75c).



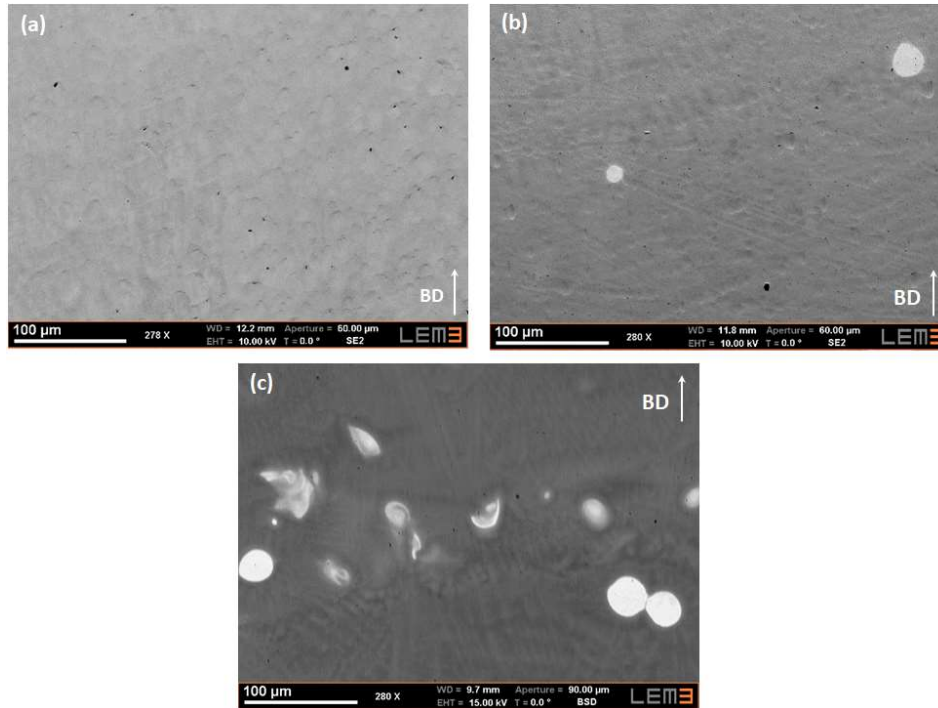


Figure 75: Microstructures observées dans le plan yz. Echantillon réalisé (a) à partir de poudres pré-alliée et (b) avec l'injection différentielle. (c) Imagerie en électrons rétrodiffusés au sein de l'échantillon réalisé avec l'injection différentielle.

Le processus de solidification permet de contrôler la forme et la taille des grains, la distribution des inclusions, l'étendue des ségrégations et des défauts comme les porosités ou les fissures, mais aussi la microstructure. Plusieurs paramètres entrent ainsi en considération tels que le gradient de température, le refroidissement et le taux de croissance (Porter et Easterling, 1993).

La transformation du bain fondu vers l'état solide donne lieu à une interface entre le cordon déposé et le substrat. La solidification suit alors l'équilibre entre l'énergie libre du bain fondu  $G^L$  et celle du substrat  $G^S$ . Ainsi, l'énergie libre totale s'écrit :  $\Delta G = G^S - G^L$  (Porter and Easterling, 1993). Dans le substrat, la température atteinte est inférieure à la température de fusion ( $T < T_f$ ), donc  $\Delta G < 0$ . A l'inverse, dans le bain liquide la température est supérieure à la température de fusion ( $T > T_f$ ), donc  $\Delta G > 0$ .

Durant la fabrication d'une pièce, il y a une accumulation de la chaleur due au déplacement de la buse. Cela conduit à un gradient de température dont la pente influe sur le mode de solidification, comme indiqué sur la figure 76.

Dans le cas présent, le niobium qui a une température de fusion supérieure à celle du titane va se solidifier en premier. Les dendrites, principalement parallèles, vont alors se développer suivant le flux de chaleur et ainsi former un grain avec une sous-structure bien développée.

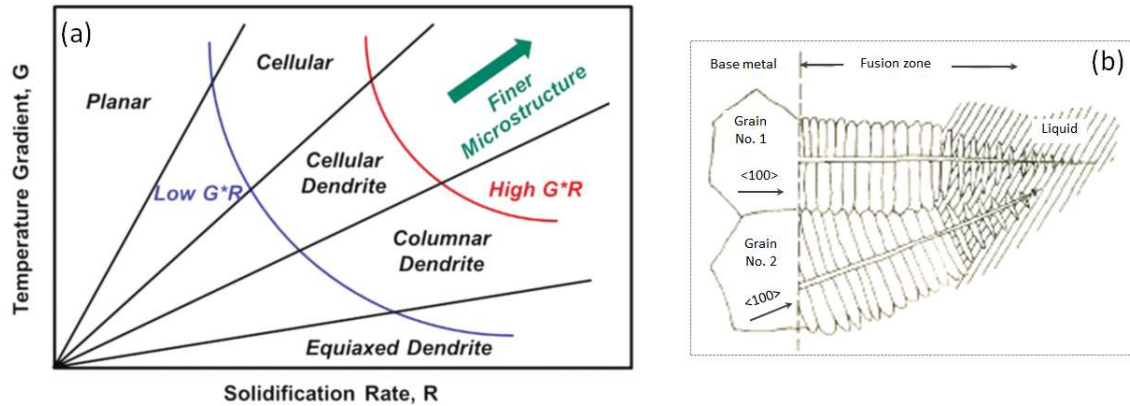


Figure 76: (a) Microstructures selon les conditions de solidification (Lee et al., 2014). (b) Mode de croissance dendritique colonnaire (Savage et al., 1976).

Les analyses EBSD, illustrées dans la figure 77, montrent la morphologie des grains présents dans les échantillons issus à partir des deux techniques d'élaboration.

Dans les deux cas de figure, les grains  $\beta$  sont de forme équiaxe et ne présentent aucune orientation cristallographique spécifique. De plus, la distribution de taille de grain est similaire pour les deux échantillons analysés :  $\varnothing 30 \mu\text{m}$  par injection différentielle et  $\varnothing 35 \mu\text{m}$  à partir de poudres pré-alliées.

La cartographie obtenue pour l'échantillon réalisé avec l'injection différentielle possède, après acquisition, un taux d'indexation de 75%. Grâce à la présence de gros grains  $\beta$ , une atténuation du bruit de fond a été appliquée pour reconstruire la cartographie avec un taux d'indexation de 100%. La difficulté à indexer correctement une cartographie EBSD peut être causée soit par la présence de phase nanométrique, ce qui n'est pas le cas dans l'échantillon réalisé par injection différentielle comme l'indique les résultats de DRX, soit par une déformation des mailles due aux contraintes internes.

La figure 77a met également en évidence la présence d'une sous-structure dans l'échantillon obtenu à partir de poudres pré-alliées, ce qui n'est pas le cas dans l'échantillon réalisé par injection différentielle (figure 77b). Une ligne de désorientation a été tracée au sein d'un grain  $\beta(111)$  pour chacun des deux échantillons et les résultats sont présentés la figure 78. L'échantillon obtenu à partir de poudres pré-alliées présente une désorientation interne plus marquée que pour l'échantillon obtenu par injection différentielle. Les sous-structures observées témoignent des contraintes induites par les différences de composition chimique au cours du refroidissement.

La microstructure dendritique observée dans l'échantillon obtenu par injection différentielle n'a aucune influence sur l'orientation des grains.

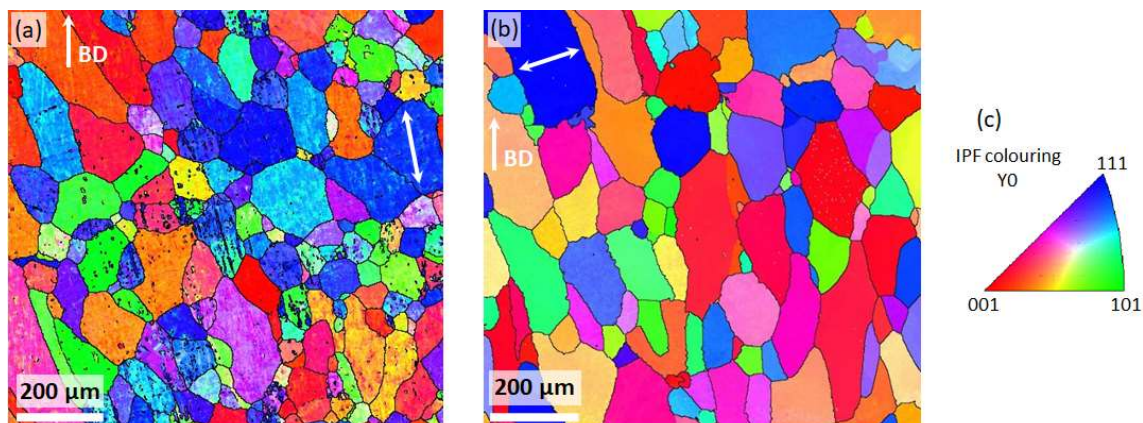


Figure 77: Cartographies EBSD en IPF Y (dans le plan yz) de l'échantillon réalisé (a) à partir de poudres pré-alliées et (b) avec l'injection différentielle. (c) Triangle standard des orientations. Les flèches présentent dans les deux grains  $\theta(111)$  correspondent aux profils de désorientation illustrés dans la figure 78.

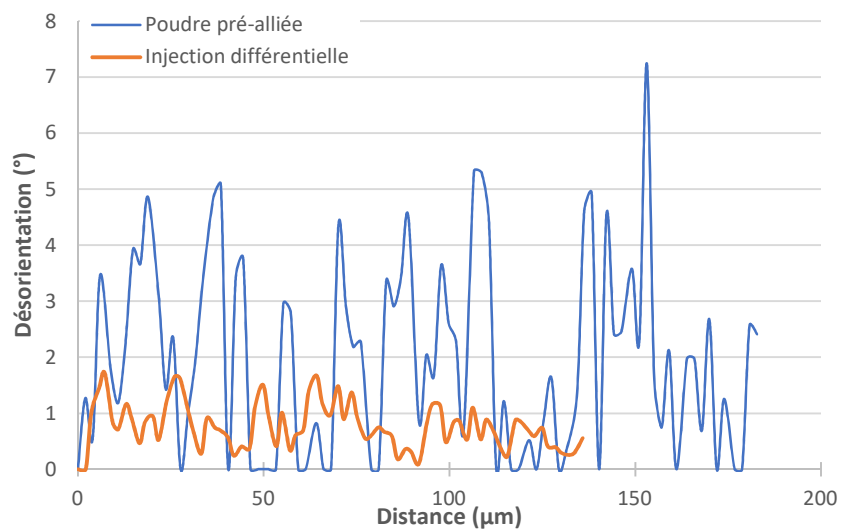


Figure 78: Profils de désorientation au sein d'un grain  $\theta(111)$

#### 3.4.4 Caractérisations mécaniques

Des essais de microdureté et des tests de traction ont été réalisés pour comparer les propriétés mécaniques de l'alliage Ti44Nb à partir des deux techniques d'élaboration. Afin de s'affranchir de l'effet de l'état de surface, les faces des éprouvettes ont été usinées.

Trois filiations de microdureté Vickers ont été réalisées le long des deux échantillons. Les mesures indiquent une microdureté de  $212 \pm 5$  HV pour l'échantillon réalisé à partir de poudres pré-alliées et  $228 \pm 14$  HV pour celui réalisé par injection différentielle. La différence de dureté entre les deux échantillons peut être causée par la présence de sous-structures observées dans l'échantillon pré-allié lors des analyses EBSD. Les valeurs obtenues sont corroborées par celles de Thoemmes et al. qui ont

élaboré des alliages Ti-xNb (avec  $x$  [0, 10, 20, 30, 40]%Nb) par procédé de refusion à arc sous vide (Thoemmes et al., 2016). Ils ont obtenu une microdureté d'environ 215 HV pour l'alliage Ti-40Nb.

Les essais de traction uniaxiale ont été effectués sur des éprouvettes normalisées prélevées suivant la direction de construction des murs (figure 79b). Afin de garantir la reproductibilité des résultats, quatre éprouvettes sont prélevées sur chaque mur.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées dans la figure 79a et les caractéristiques mécaniques issues de ces courbes sont résumées dans le tableau 9.

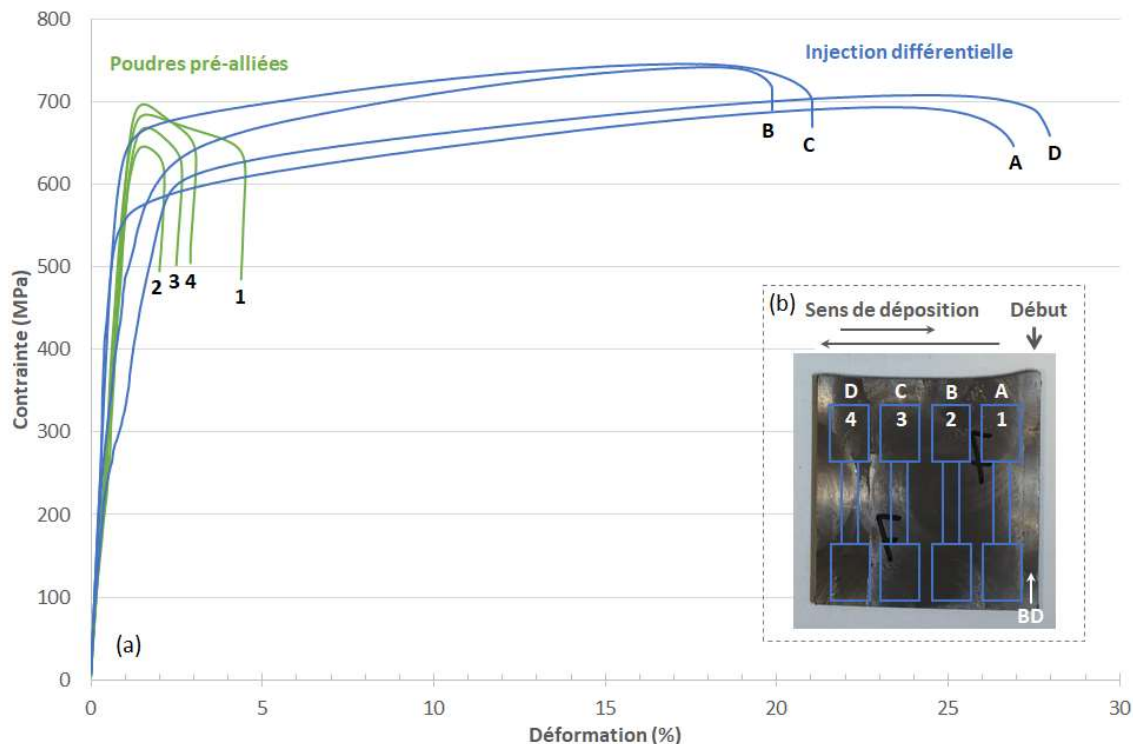


Figure 79: (a) Courbes contrainte-déformation de l'alliage Ti44Nb élaboré à partir de poudres pré-alliées et par injection différentielle. (b) Schéma de prélèvement des éprouvettes de traction. Il peut être noté une forte disparité du comportement entre les éprouvettes A, B, C et D.

Tableau 9: Moyennes des caractéristiques mécaniques issues des essais de traction

Techniques d'élaboration	Limite d'élasticité $\sigma_{0,2}$ (MPa)	Résistance maximale $\sigma_m$ (MPa)	Module d'élasticité E (GPa)	Allongement à la rupture A% (%)
Poudres pré-alliées	663 ±20	700 ±22	60 ±4	2 ±1
Injection différentielle	558 ±42	723 ±26	69 ±33	23 ±3

Le module d'élasticité est mesuré dans le domaine élastique en prenant la pente de la tangente. Il est de 60 GPa pour l'échantillon élaboré à partir de poudres pré-alliées et de 69 GPa en utilisant l'injection

différentielle. Ces valeurs sont bien inférieures à celles du titane pur (110 GPa (Combres, 2010)). Les résultats observés dans la littérature permettent également de confirmer ces valeurs : E=65 GPa pour un alliage Ti-40,5%Nb obtenu par « vacuum arc melting process» (McMahon et al., 2012), E=60 GPa pour un alliage de même nature obtenu par PBF-SLM à partir de poudres pré-alliées sphériques (Fischer, 2017) et E=62 GPa pour un alliage Ti-42%Nb élaboré par frittage (Woo et al., 2008). De plus, la résistance maximale est très proche dans les deux cas étudiés, environ 700 MPa.

La différence majeure révélée par ces tests de traction se trouve dans la différence d'allongement à la rupture. L'écart de 20% entre les deux techniques d'élaboration peut être causé par la présence d'oxygène dans l'alliage. Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'oxygène ont été réalisées sur les poudres et dans les échantillons après fabrication. Les dosages effectués sur les échantillons proviennent de l'entreprise CEZUS<sup>1</sup> ; ceux des poudres sont des données fournisseurs. Les résultats sont regroupés dans le tableau 10.

Ces mesures montrent que le taux d'oxygène initialement contenu dans la poudre pré-alliée est quasiment deux fois plus important que dans la poudre de titane et cinq fois plus important que dans la poudre de niobium. Après fusion des poudres, l'échantillon pré-allié contient deux fois plus d'oxygène que celui réalisé par injection différentielle. Ces résultats prouvent d'une part l'absence de contamination pendant le procédé de fabrication ; d'autre part, l'oxygène initialement contenu dans les poudres se retrouve dans l'échantillon du fait de l'absence de désorption. Wei et al. ont par ailleurs montré l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques d'alliage Ti-Nb-Ta-Zr et mis en évidence la forte diminution de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux d'oxygène (Wei et al., 2011).

Tableau 10: Dosages d'oxygène effectués dans les poudres et dans les échantillons après fabrication

Matériaux	Poudres	Après fabrication
Ti44Nb	2500 ppm	2340 ppm
Ti pur	1400 ppm	1270 ppm
Nb pur	520 ppm	

Il peut également être noté une forte disparité du comportement entre les éprouvettes A, B, C et D (obtenues par injection différentielle) : les éprouvettes A et D présentent un allongement à la rupture supérieur à celui des éprouvettes B et C. Ceci pourrait s'expliquer par l'historique thermique du mur. En effet, la fréquence de balayage fait que les éprouvettes A et D refroidissent moins rapidement. Cela conduirait à des grains plus gros et donc une ductilité plus importante (principe de la loi Hall et Petch). La même tendance, bien que moins marquée, est observée pour les éprouvettes 1, 2, 3 et 4 obtenues à partir de poudres pré-alliées.

---

<sup>1</sup> L'oxygène est analysé par une méthode de décomposition thermique sous courant d'hélium. L'échantillon est porté à fusion dans un creuset de graphite à 2500°C. L'oxygène, sous forme de dioxyde de carbone, est entraîné par l'hélium à travers une cellule où l'absorption infrarouge du CO<sub>2</sub> est déterminée. Le dispositif de mesure (TC 436 LECO - TCH 600 LECO) étant étalonné avec des volumes connus de CO<sub>2</sub>, il est alors possible de remonter à la quantité d'oxygène dans l'échantillon. La gamme de mesure étalonnée s'étend de 600±30 ppm à 2500±50 ppm.

## Conclusion du chapitre 3

Cette étude préliminaire a démontré l'intérêt majeur de l'injection différentielle, tant d'un point de vue métallurgique qu'économique, dans la réalisation d'alliages *in-situ* avec le procédé DED-CLAD®.

D'un point de vue métallurgique, cette étude a montré que l'injection différentielle permettait d'obtenir des propriétés microstructurales et mécaniques similaires à celles des pièces élaborées à partir de poudres pré-alliées. En effet, pour un alliage beta Ti-44Nb, les microstructures présentent toutes deux des grains équiaxes sans orientation cristallographique spécifique et un diamètre de grains compris entre 30 et 35  $\mu\text{m}$ . Les propriétés mécaniques indiquent entre autres une microdureté de 212 et 228 HV ainsi qu'un module d'élasticité de 60 et 69 GPa.

L'écart de composition nominale dans le cas de l'échantillon obtenu par injection différentielle s'explique par une sous-estimation de la teneur en niobium liée à une imprécision des débits de poudres. De nouvelles mesures de débit peuvent être effectuées pour affiner l'équation de coulabilité de la poudre de niobium et donc programmer avec une meilleure précision la composition chimique du dépôt.

La différence majeure observée dans les résultats concerne l'allongement à la rupture : les échantillons réalisés avec l'injection différentielle conduisent à un allongement de 23% tandis que ceux obtenus à partir de poudres pré-alliées n'affichent qu'un allongement de 2%. Cet écart s'explique très probablement par le taux d'oxygène initialement contenu dans la poudre pré-alliée.

De plus, des particules non fondues de niobium ont été observées dans les deux échantillons, avec des teneurs largement inférieures dans le cas de l'utilisation de poudres pré-alliées. Selon les observations effectuées lors des analyses chimiques, ces infondus sont répartis sur toute la hauteur du dépôt et une forte concentration est également observée sur un bord de l'échantillon. Néanmoins, la présence de particules non fondues ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques.

Du point de vue économique, l'élaboration de poudres pré-alliées ayant les bonnes nuances est un processus coûteux et qui conduit à des délais d'approvisionnement relativement long (jusqu'à 5 mois). De plus, dans le cas de la fabrication d'échantillons FGM, l'utilisation de ces poudres nécessite un grand nombre d'opérations sur la machine et s'avère donc peut adéquat. Au contraire, la fabrication de poudres élémentaires est plus rapide, moins coûteuse et leur utilisation est parfaitement adaptée à la fabrication d'échantillons FGM grâce au système d'injection différentielle.

Le procédé DED-CLAD® permet ainsi de construire une pièce tout en faisant varier la composition chimique, créant ainsi des alliages binaires à gradients de fonctions. La réalisation et la caractérisation de deux alliages binaires à gradients de compositions sont présentés dans le chapitre 4.

# CHAPITRE 4

## Alliages binaires à gradients de fonction

### 4.1 Contexte des études

Le système d'injection différentielle développé et mis en place sur le procédé DED-CLAD® permet aujourd'hui de réaliser des pièces FGM. Dans ce cadre, deux alliages binaires ont été fabriqués avec une composition chimique variant de 0% à 100% en élément d'alliage : un alliage Ti64-Mo pour des applications dans le secteur de l'aéronautique et un alliage Ti-Nb pour des applications dans le domaine biomédical.

#### 4.1.1 Applications dans le secteur de l'aéronautique : cas de l'alliage Ti64-Mo

Les pièces FGM représentent un véritable atout pour les secteurs de l'aéronautique et le spatial. En effet, les pièces à gradients de composition ont pour but de résister à la fois aux sollicitations thermiques et mécaniques. Domack et al. ont par exemple développé des pièces de fixation permettant de relier le réservoir au fuselage d'une navette spatiale. Au cours des phases de vol, la température du réservoir est d'environ 400°C tandis qu'elle peut monter jusqu'à 1000°C dans le fuselage (Domack et Baughman, 2005). Ces supports de fixation doivent donc supporter des contraintes thermiques importantes tout en limitant les efforts de cisaillement et de flexion. L'utilisation de FGM dans les pales de turbines peut également permettre de résoudre les problèmes de sollicitation thermique et mécanique qui peuvent conduire à une déformation de la pale et à la formation de fissures (Qian et Dutta, 2003).

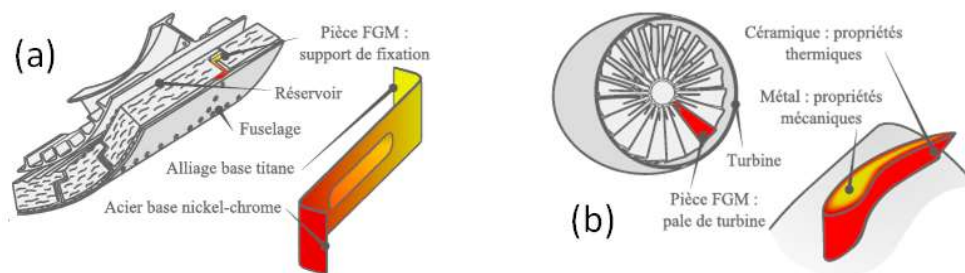


Figure 80: Exemples d'applications dans le secteur aérospatial : (a) Support de fixation de la NASA et (b) pale de turbine. Illustrations issues de (Muller, 2013).

A ce jour, aucun gradient complet n'a été testé sur l'alliage Ti64-Mo. Les études reportées dans la littérature s'arrêtent à un taux maximum de 60% de molybdène et bien souvent les analyses portent sur un gradient variant de 0% à 30% de molybdène. L'originalité de cette thèse repose donc sur l'étude d'une gamme complète de composition allant de 0% à 100% de molybdène. Cela a permis d'identifier les microstructures et les propriétés mécaniques des alliages contenant des teneurs élevées en molybdène.

#### 4.1.2 Applications dans le secteur biomédical : cas de l'alliage Ti-Nb

L'utilisation de l'alliage Ti-Nb pour les applications biomédicales a été détaillée dans le chapitre 3.

Aujourd'hui, une seule étude sur l'alliage Ti-Nb fait référence dans la littérature à un gradient variant de 0% à 100% de niobium (Cheung, 2015). Cheung et al. utilisent dans cette étude un procédé par dépôt de poudre similaire au procédé DED-CLAD® et réalisent un échantillon FGM en faisant varier la composition par palier de 4% entre chaque dépôt. Bien que les auteurs présentent une analyse sur l'évolution de la composition chimique, de la microdureté et de la microstructure le long du gradient de composition, aucune information relative à l'évolution de la structure cristallographique, des propriétés mécaniques (module d'élasticité, allongement à la rupture, résistance mécanique) ou à la présence de particules non fondues n'est donnée pour des teneurs élevées en niobium. Les autres études référencées dans la littérature s'arrêtent à une analyse pour un taux de niobium de 50%.

La suite de ce chapitre présente les essais réalisés ainsi que les caractérisations microstructurales et mécaniques des deux alliages binaires étudiés : le Ti64-Mo pour le secteur aéronautique et le Ti-Nb pour le secteur médicale.

## 4.2 Essais réalisés

### 4.2.1 Caractérisation des poudres

La réalisation des échantillons à gradient de composition chimique a nécessité l'utilisation de plusieurs poudres de nature différente : du Ti6Al4V (noté Ti64 par la suite) et du titane pur produit par TLS



Technik, du molybdène produit par Teckna et du niobium produit par H.C. Starck Tantalum and Niobium GbmH. Les quatre matériaux d'apport présentent une morphologie de type sphérique ou quasi sphérique (présence de satellites sur les poudres Ti64 et Ti pur, comme illustré sur la figure 81).

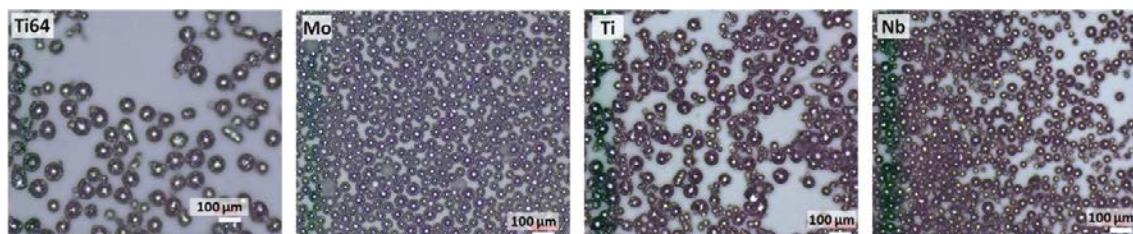
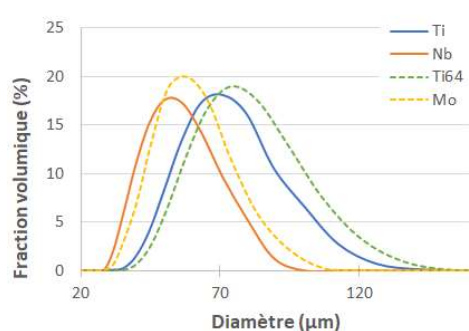


Figure 81: Morphologie des quatre matériaux d'apport utilisés pour la fabrication d'échantillons à gradients de compositions chimiques : Ti64, Mo, Ti pur et Nb.

Des mesures de coulabilité ont été réalisées pour chaque poudre afin de paramétrer la composition chimique de chaque gradient. Ces courbes ont été présentées dans le chapitre 2 et chaque poudre s'écoule correctement suivant les critères d'écoulement du procédé DED-CLAD®.

La distribution granulométrique des quatre matériaux d'apport est présentée dans la figure 82. Les poudres ont une granulométrie comprise entre : 54-100 µm pour le titane pur, 41-76 µm pour le niobium, 58-109 µm pour le Ti64 et 62-114 µm pour le molybdène.

Du fait de l'écart important de température de fusion entre le Ti64 et le molybdène ( $\Delta T \approx 1000$  °C), la poudre de molybdène a été tamisée manuellement pour conserver uniquement les particules dont la granulométrie est comprise entre 45 et 75 µm (diamètre moyen 60 µm).



Eléments	D10	D50	D90
Ti pur	54	73	100
Nb pur	41	56	76
Ti64	57,9	79,6	109,2
Mo pur (<90µm)	62	84,2	114
Mo pur (<75µm)	44,9	60,6	81,5

Figure 82: Distribution granulométrique des matériaux d'apport utilisés pour la fabrication d'alliages à gradients de compositions chimiques

Les alliages binaires à gradients de compositions chimiques sont construits sur des substrats en Ti64 de dimensions 100 mm x 100 mm x 8,8 mm.

4.2.2 Recherche paramétrique

Deux alliages binaires à gradients de compositions chimiques ont été élaborés avec le système d'injection différentielle décrit dans le chapitre 2 : un alliage Ti64-Mo et un alliage Ti-Nb. La teneur de chaque élément est ajustée au cours de la construction grâce au double distributeur de poudre. Du fait de la forte réactivité du titane avec l'oxygène, les échantillons ont été fabriqués sous atmosphère contrôlée (argon).

Chaque alliage a fait l'objet d'une recherche paramétrique pour différentes teneurs en élément d'alliage. Cela a permis de sélectionner les paramètres adéquats pour la réalisation de mur à gradient complet, c'est-à-dire de 0% à 100% en élément d'alliage. Les paramètres opératoires sont choisis pour obtenir des cordons de mêmes dimensions quelle que soit la composition chimique (environ 2 mm de large et 0,5 mm de haut). Les tableaux 11 et 12 récapitulent les paramètres testés pour chaque composition chimique et les paramètres retenus pour la réalisation des deux alliages étudiés.

Tableau 11: Recherche paramétrique pour différentes compositions chimiques de l'alliage Ti64-Mo et paramètres retenus pour l'élaboration d'un échantillon à gradient de composition

Composition chimique	Paramètres opératoires			
	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Vitesse de rotation du plateau donnant le débit (%)	Pas en z (mm)
<b>Ti64 pur</b>	1500 à 1700	1400 à 1500	40	0,6 à 0,8
<b>75% Ti64 - 25% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>50% Ti64 - 50% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>25% Ti64 - 75% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>Mo pur</b>	1200 à 2000	500 à 2000	20 à 50	0 à 0,3
<b>Echantillon FGM</b>				
100% Ti64	1600	2000	40	0,8
75% Ti64 - 25% Mo	1800	1500	Ti64 : 40 / Mo : 14	0,5
50% Ti64 - 50% Mo	1800	1500	Ti64 : 30 / Mo : 20	0,5
25% Ti64 - 75% Mo	1800	1500	Ti64 : 15 / Mo : 15	0,5
100% Mo	2000	1500	40	0,2

Du fait d'une erreur de programmation, le premier échantillon à gradient de composition Ti-Nb ne présente pas une variation par palier de 25% mais varie de 5%, 10%, 40%, 70% et 100% de niobium. Après un ajustement dans le programme, le second échantillon a été réalisé avec la composition souhaitée. Les analyses de tomographie et les tests de traction ont toutefois été réalisés sur l'échantillon n°1.

Tableau 12: Recherche paramétrique pour différentes compositions chimiques de l'alliage Ti-Nb et paramètres retenus pour l'élaboration de deux échantillons à gradient de composition

Composition chimique	Paramètres opératoires			
	Puissance (W)	Vitesse (mm/min)	Vitesse de rotation du plateau donnant le débit (%)	Pas en z (mm)
<b>Ti pur</b>	1500 à 1700	1400 - 1500	40	0,6 à 0,8
<b>75% Ti64 - 25% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>50% Ti64 - 50% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>25% Ti64 - 75% Mo</b>	1500 à 2000	1000 à 1500	20 à 40	0,5 à 0,7
<b>Nb pur</b>	1800 à 2000	1500 à 2000	40	0,3 à 0,5
<b>Echantillon FGM n°1</b>				
95% Ti - 5% Nb	1600	2000	43	0,8
90% Ti - 10% Nb	2000	1500	Ti : 32 / Nb : 10	0,5
60% Ti - 40% Nb	2000	1500	Ti : 22 / Nb : 20	0,5
30% Ti - 70% Nb	2000	1500	Ti : 11 / Nb : 30	0,5
100% Nb	2000	1500	40	0,3
<b>Echantillon FGM n°2</b>				
100% Ti	1600	2000	43	0,8
75% Ti - 25% Nb	2000	1500	Ti : 33 / Nb : 17	0,5
50% Ti - 50% Nb	2000	1500	Ti : 22 / Nb : 25	0,5
25% Ti - 75% Nb	2000	1500	Ti : 12 / Nb : 32	0,5
100% Nb	2000	1500	40	0,5

### 4.3 Caractérisation des alliages binaires

#### 4.3.1 Homogénéité des dépôts

##### 4.3.1.1 Analyses chimiques

L'homogénéité des deux alliages à gradients de composition réalisés par injection différentielle a été analysée par EDS aux interfaces et au sein des différents gradients de composition.

##### ➤ L'alliage Ti64-Mo

La répartition des éléments composant l'alliage Ti64-Mo est présentée dans la figure 83. Les transitions entre les différents gradients de composition sont marquées par une diminution des éléments Ti, Al et V et une augmentation en Mo. Ces quatre constituants sont répartis de façon homogène à travers les couches successives. Les analyses mettent également en évidence la présence de nombreuses particules non fondues dans les zones mixtes comportant du Ti64 et du Mo, ce qui est confirmé par les analyses DRX et EBSD. Ces particules sont identifiées comme étant des nodules de molybdène.

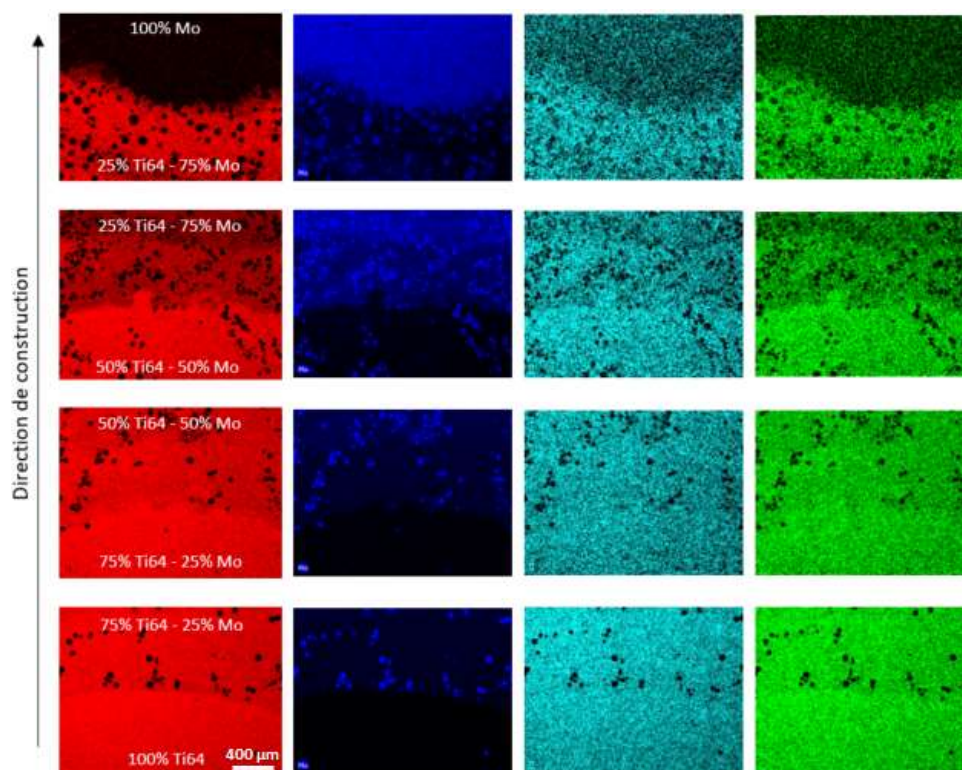


Figure 83: Analyses EDS de l'alliage Ti64-Mo. Distribution des éléments aux interfaces entre les cinq gradients de composition chimique : Ti (rouge), Mo (bleu foncé), Al (turquoise) et V (vert)

La composition contenue dans cet alliage a été mesurée et comparée à la composition programmée initialement sur la machine. La figure 84 montre la variation en Ti, Al, V et Mo le long des différents gradients de composition.

Les dépôts contenant 25% à 75% de molybdène révèlent une différence entre la composition mesurée et la composition attendue. Cet écart s'explique par la présence de particules non fondue de molybdène observées dans ces dépôts mixtes et justifient les teneurs plus élevées en Ti64 et plus faibles en Mo. Les résultats montrent de plus une fluctuation de la composition chimique entre 25% et 75% de molybdène.

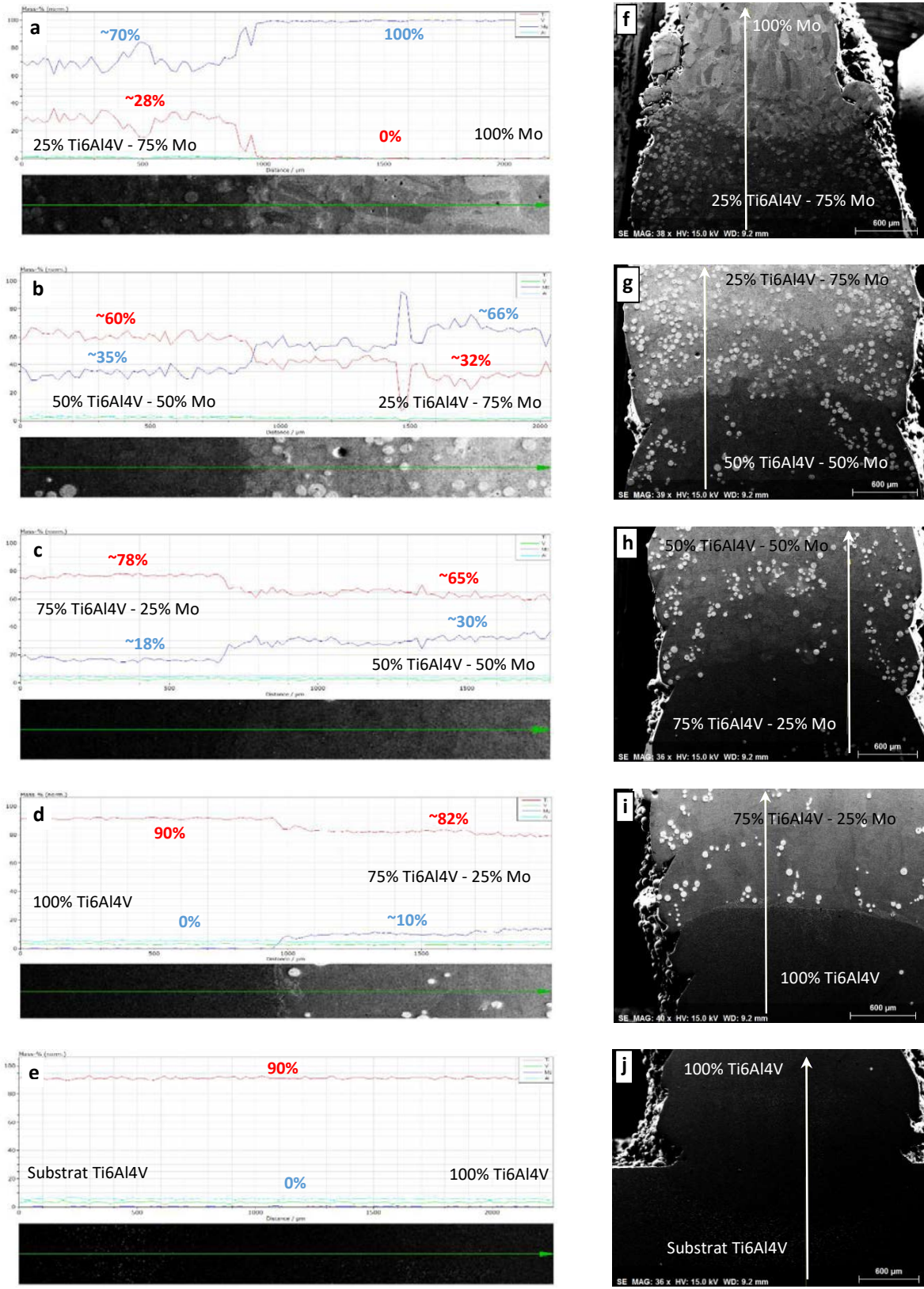


Figure 84: Analyses de la composition de l'alliage Ti64-Mo. (a-e) Variation des éléments chimiques aux interfaces entre deux gradients de composition : Ti (rouge), Mo (bleu foncé), Al (bleu clair) et V (vert). (f-j) Position des mesures.

➤ L'alliage Ti-Nb

L'alliage Ti-Nb présente également une excellente répartition des éléments Ti et Nb à travers l'échantillon. Les interfaces entre les différents gradients de composition sont également marquées par une diminution en Ti et une augmentation en Nb. De plus, une dilution mesurée sur environ 500 µm est visible au début de chaque nouveau gradient de composition, comme illustré dans la figure 85 représentant l'interface 100% Ti / 75% Ti - 25% Nb. Cette dilution traduit une excellente continuité métallurgique entre deux gradients de nature différente. Des particules non fondues sont également repérées dans les zones mixtes contenant à la fois du Ti et du Nb et sont identifiées comme des nodules de niobium.

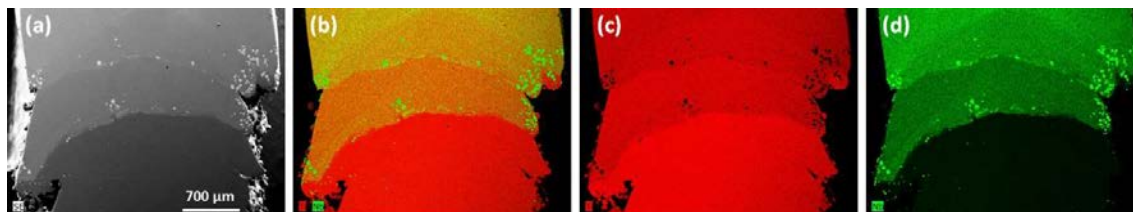


Figure 85: Analyses EDS de l'alliage Ti-Nb à l'interface 100% Ti / 75% Ti - 25% Nb. (a) Image en électrons secondaires. Cartographie chimique (b) Ti+Nb, (c) Ti et (d) Nb

Les analyses effectuées sur l'alliage Ti-Nb montrent une composition nominale dans les dépôts égale ou très proche de la composition programmée, avec un écart de seulement 1% ou 2% pour certains gradients (tableau 13).

Tableau 13: Compositions programmées et compositions mesurées dans les cinq gradients de l'alliage Ti-Nb

Gradient	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
<b>Composition programmée</b>	100% Ti	75% Ti 25% Nb	50% Ti 50% Nb	25% Ti 75% Nb	100% Nb
<b>Composition mesurée (hors zone de dilution)</b>	100% Ti	74% Ti 26% Nb	52% Ti 48% Nb	25% Ti 75% Nb	100% Nb
<b>Ecart</b>	1%	1%	2%	0%	0%

➤ Fluctuations observées dans les dépôts mixtes des deux alliages

Les fluctuations de la composition sur de très courtes distances (figure 86) observées dans les dépôts mixtes des deux alliages s'expliquent par la présence d'une microstructure dendritique. Dans l'alliages Ti64-Mo, cette microstructure révèle des zones claires riches en molybdène et des zones sombres riches en titane, comme indiqué dans la figure 86. L'analyse de l'alliage Ti-Nb montre des résultats similaires à ceux de Fallah et al. où les dendrites épaisses et claires sont riches en niobium et les dendrites fines et sombres sont riches en titane (Fallah et al., 2010c). Les auteurs, qui ont utilisé un procédé par lit de poudre, mettent en cause un temps d'interaction trop faible entre le faisceau laser et le substrat pour créer une composition liquide uniforme. Cela conduit à deux régions fondues chimiquement différentes au démarrage de la solidification.

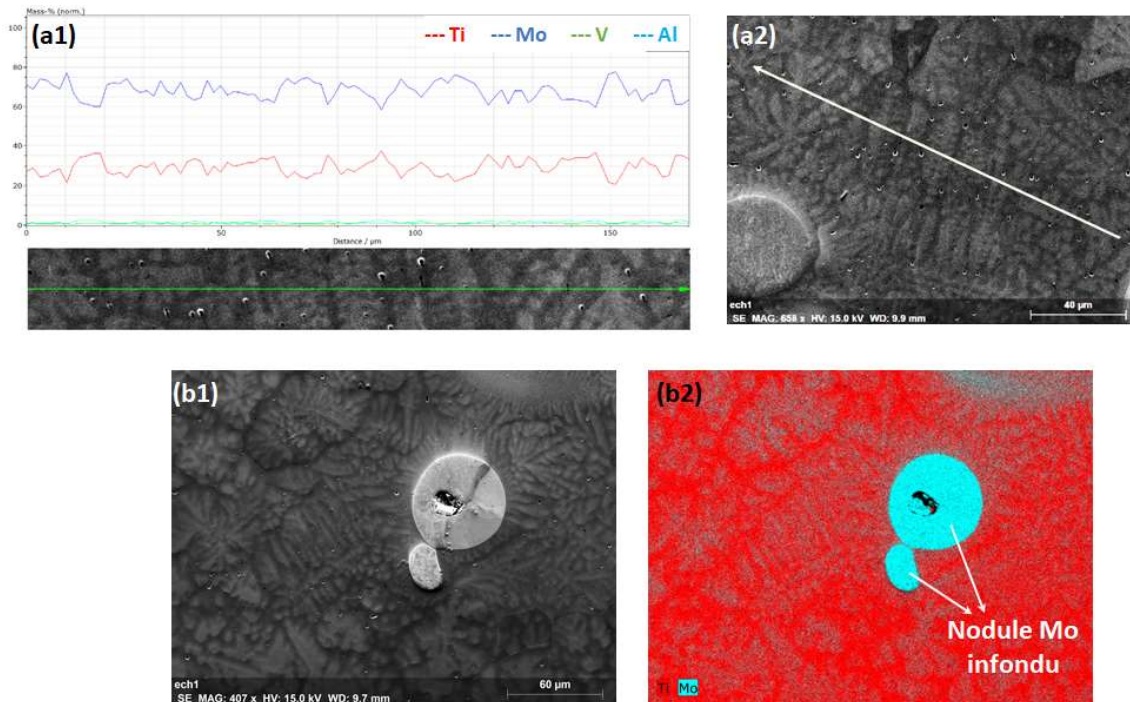


Figure 86: Analyses EDS dans le dépôt 25% Ti64 - 75% Mo : (a1) variation des éléments Ti, Mo, V et Al le long de la microstructure dendritique, (a2) Position de la mesure. Analyses EDS dans le dépôt 60% Ti64 - 40% Mo : (b1) image en électrons secondaires, (b2) répartition des éléments Ti et Mo au sein de la microstructure avec présence de Mo infondu.

#### 4.3.1.2 Répartition des particules non fondues

Les analyses EDS ont mis en évidence dans les deux alliages la présence de particules non fondues dans les dépôts mixtes. Afin de quantifier et de visualiser la répartition de ces infondues dans les différents gradients, des mesures de tomographie et de microscopie optique ont été réalisées sur les deux alliages.

##### ➤ L'alliage Ti64-Mo

Les résultats sur l'alliage Ti64-Mo, illustrés dans la figure 87, montrent :

- La teneur massique d'infondues en fonction du taux de molybdène introduit dans les gradients (analyses obtenues par tomographie) ;
- L'évolution de la puissance laser en fonction de la teneur en élément d'alliage.

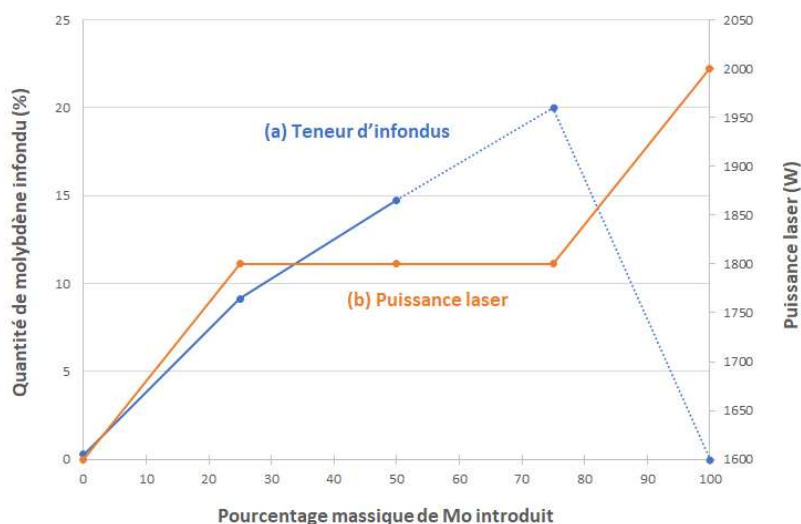


Figure 87: (a) Evolution du taux de particules non fondues selon la teneur en molybdène dans les cinq gradients. (b) Evolution de la puissance laser au cours de la construction de l'échantillon

Au cours de la fabrication de l'échantillon, la puissance laser est ajustée en fonction de la teneur de molybdène introduit dans les gradients. Trois valeurs ont ainsi été programmées : 1600 W pour le gradient 100% Ti64, 2000 W pour de gradient 100% Mo et une puissance laser intermédiaire de 1800 W pour les gradients contenant entre 25% et 75% Mo.

Les résultats de quantification par tomographie montrent que la teneur en infondus augmente entre 25% et 75% de molybdène introduit. A noter que, du fait de l'absence de contraste entre la matrice et les particules non fondues dans les dépôts contenant 75% et 100% Mo, aucunes données n'ont été récupérées. Cependant, en considérant la linéarité des trois premiers points de mesures, la quantité d'infondus pour 75% Mo est estimée à environ 20%. De plus, les observations au microscope optique et au MEB ont permis d'affirmer l'absence de particules non fondues dans les dépôts 100% Ti64 et 100% Mo.

Face à la différence de température de fusion entre le titane (1670 °C) et le molybdène (2617 °C), la puissance de 1800 W définie pour les trois gradients mixtes est insuffisante pour fondre la totalité du molybdène introduit dans ces dépôts. Toutefois, l'absence d'infondus dans le dernier gradient, à savoir le gradient 100% Mo où la puissance laser est de 2000 W, montre qu'il est possible d'éviter la présence d'infondus. Afin de réduire la quantité de ces particules non fondues dans les dépôts mixtes, il serait possible :

- D'augmenter la densité d'énergie (Chlebus et al., 2015; Fischer et al., 2016) ;
- De diminuer la granulométrie des poudres de molybdène (Chlebus et al., 2015) ;
- D'effectuer une refusion après chaque dépôt.

Les analyses tomographiques ont permis d'observer la répartition des particules non fondues dans les trois premiers gradients (figure 88). En plus de leur augmentation en nombre, les résultats montrent que ces particules non fondues sont réparties de façon parfaitement homogène dans le volume de chaque gradient, ce qui confirme les observations EDS montrant une répartition 2D.



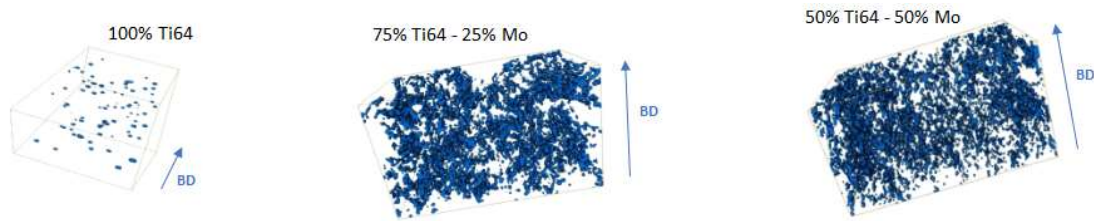


Figure 88: Répartition spatiale des particules non fondues de molybdène dans les gradients contenant 0% à 50% de molybdène. Analyses tomographiques.

Une analyse plus approfondie par microscopie optique a permis de déterminer le diamètre des particules non fondues. La figure 89b révèle que la majorité des infondus présents dans les trois gradients mixtes possèdent un diamètre compris entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Ce résultat démontre que les particules non fondues de molybdène sont en réalité partiellement fondues. En effet, la granulométrie de la poudre de molybdène est de 45-75  $\mu\text{m}$  avec un  $D_{50}=60,6 \mu\text{m}$ , tandis que le  $D_{50}$  des infondus est compris entre 35 et 40  $\mu\text{m}$  (figure 89c).

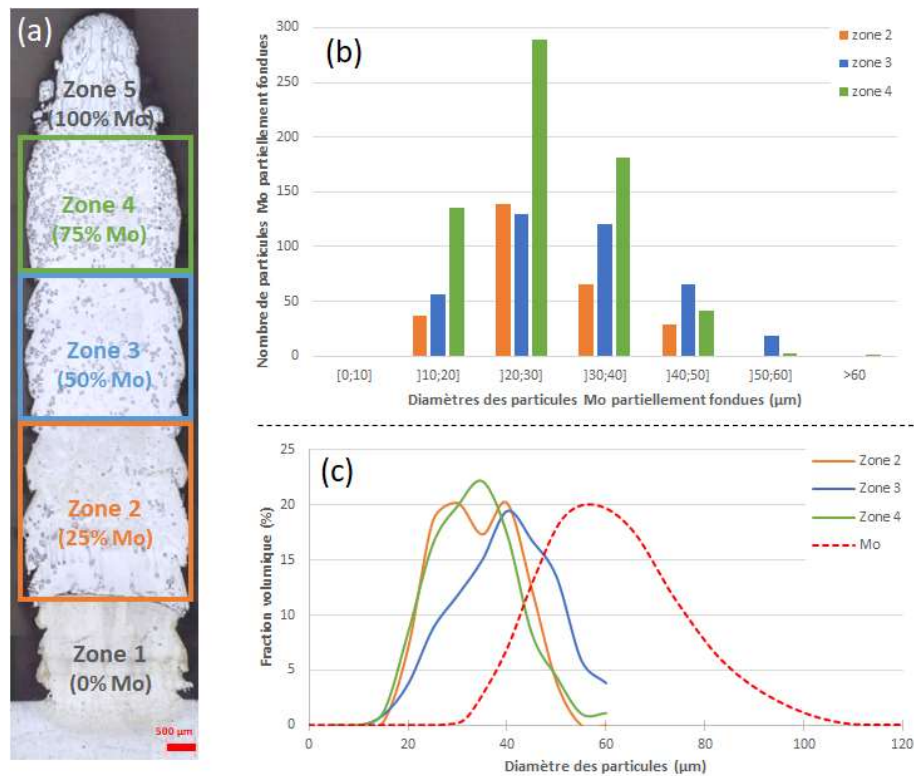


Figure 89: (a) Identification des zones d'analyses par microscopie optique. (b) Quantification des particules non fondues par classes de diamètres. (c) Distribution granulométrique de la poudre de molybdène et des infondus dans les trois zones mixtes.

➤ L'alliage Ti-Nb

Des analyses similaires ont été effectuées sur l'alliage Ti-Nb dont la teneur en niobium varie de 5%, 10%, 40%, 70% et 100%. Les analyses tomographiques montrent de façon générale une répartition homogène des particules non fondues dans chaque volume où la composition chimique est différente

(figure 90). Néanmoins, le plan xz met en évidence la présence de lignes d'infondus espacées d'environ 500  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire la hauteur d'un cordon. Sur ce plan de coupe, les particules non fondues semblent donc se regrouper à l'interface entre deux cordons.

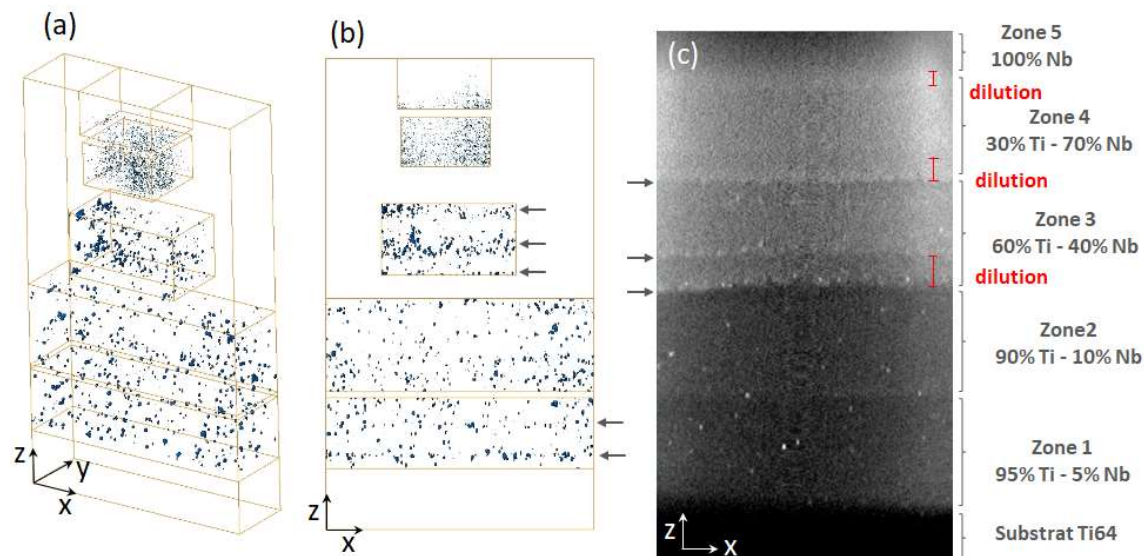


Figure 90: Distribution des particules non fondues de niobium le long de l'échantillon. Analyses tomographiques.

La quantification des infondus dans l'alliage Ti-Nb a été réalisée avec deux techniques : la tomographie et la microscopie optique. Les résultats illustrés dans la figure 91 montrent des différences liées à chaque technique d'analyse.

Par microscopie optique, les analyses montrent une augmentation du taux d'infondus entre 10% et 70% de niobium introduit dans l'échantillon. Le maximum est atteint pour le gradient contenant 70% de niobium avec un taux d'infondus de 3,7%. Les gradients contenant respectivement 5% et 100% Nb ne présentent quant à eux aucune particule non fondue. Cette analyse est similaire à celle obtenue pour l'alliage Ti64-Mo, bien que la quantité d'infondus soit bien inférieure pour l'alliage Ti-Nb. Cette technique a également permis de déterminer le diamètre des infondus : les nodules de niobium ont un diamètre compris entre 10 et 30  $\mu\text{m}$  dans la zone 2 et un diamètre compris entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  dans les zones 3 et 4.

Par tomographie, la quantité de particules non fondues augmente légèrement entre 10% et 40% de niobium où le maximum est atteint avec un taux de 0,7% d'infondus. Pour des teneurs supérieures à 40% de niobium, les dépôts ne présentent aucune particule non fondue.

Des erreurs de mesures sont commises avec chacune des deux techniques d'analyses. La tomographie, qui est une technique basée sur la différence d'absorption de la matière, n'est pas adaptée pour l'analyse du dépôt 100% Nb et s'avère difficile pour le dépôt contenant 70% Nb. De plus, les réglages effectués pour traiter les données peuvent entraîner une perte d'information, comme par exemple la suppression de l'effet de bord. La microscopie optique, quant à elle, est une technique d'analyse en deux dimensions. Cela suppose de réaliser au moins deux coupes dans la longueur du mur afin d'assurer la répétabilité des analyses. Les mesures effectuées dans une coupe peuvent en effet révéler une quantité plus ou moins importante d'infondus par rapport à une autre coupe. De plus, les mesures étant réalisées dans le plan, il est possible de prendre en compte la dilution autour de la particule non fondue. En revanche, les mesures optiques permettent de détecter les infondus situés sur les bords.

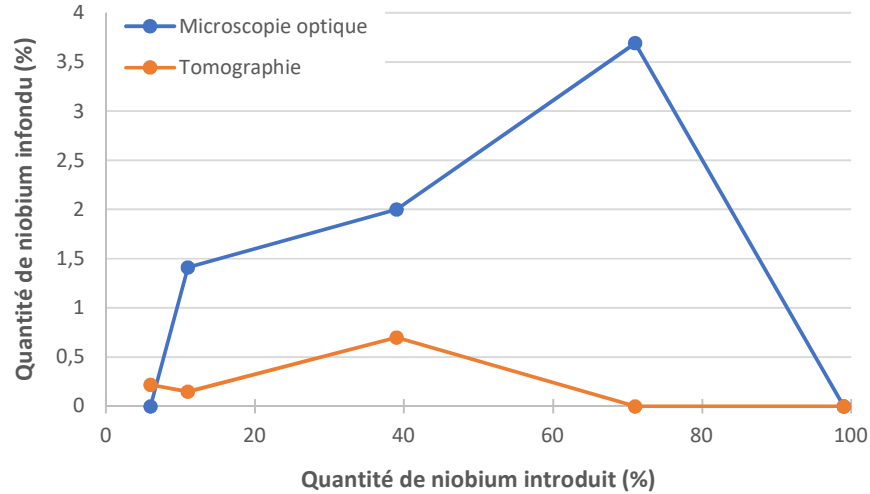


Figure 91: Quantification des particules non fondues dans l'alliages Ti-Nb selon la teneur de niobium introduit

➤ Synthèse sur les deux alliages

La tomographie et la microscopie optique sont donc deux techniques d'analyses complémentaires permettant de quantifier le taux d'infondus dans un échantillon à gradient de composition chimique. Malgré les erreurs de mesures propres à chaque technique d'analyse, l'alliage Ti-Nb présente un taux d'infondus considérablement inférieur à celui observé dans l'alliage Ti64-Mo : de l'ordre du pourcent pour le couple Ti-Nb et une moyenne d'environ 10% pour le couple Ti64-Mo (voir figure 87).

L'origine sur la présence des infondus sera abordée dans le chapitre 5.

### 4.3.2 Evolution de la microstructure

#### 4.3.2.1 Analyse des phases en présence

➤ L'alliage Ti64-Mo

Les phases présentes dans les différents gradients de l'alliage Ti64-Mo ont été déterminées par diffraction des rayons X muni d'un collimateur de 1 mm de diamètre et sont indexées dans la figure 92. Le substrat en Ti64 est constitué d'une phase  $\alpha$ , de structure hexagonale, ainsi qu'une petite fraction de phase  $\beta$ , de structure cubique centrée. Le premier dépôt 100% Ti64 présente une phase  $\alpha'$ . Le refroidissement rapide conduit à la formation de martensite (voir chapitre 1). Les dépôts contenant entre 25% et 75% de molybdène sont composés d'une phase  $\beta$ (cc) ainsi que d'une phase cubique Mo dont la proportion augmente avec l'ajout de molybdène. Cette phase Mo est due à la présence des particules non fondues de molybdène mis en évidence lors des analyses chimiques. Le dernier gradient, à savoir 100% Mo, présente quant à lui une phase Mo.

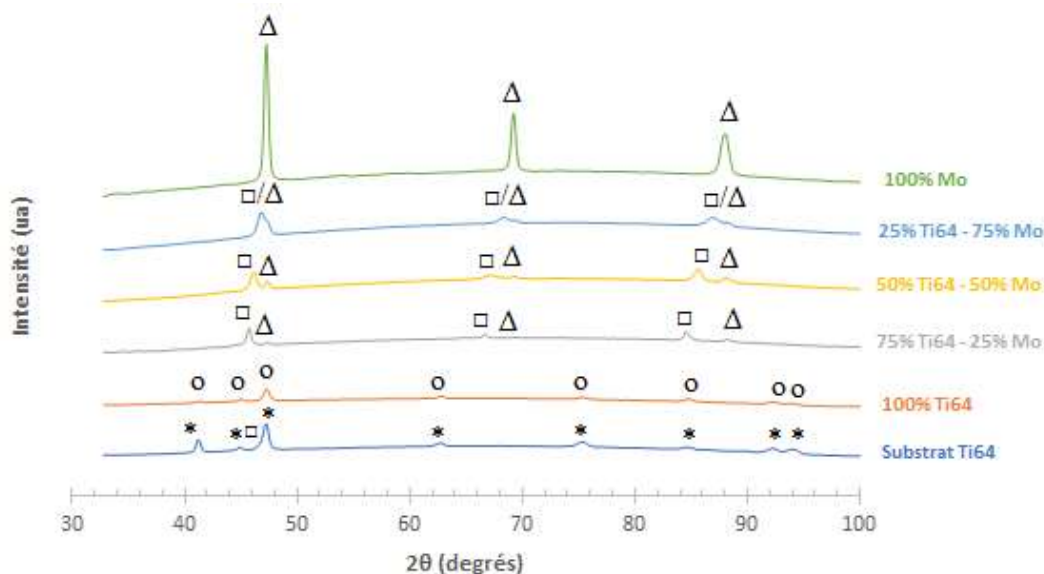


Figure 92: Diffractogrammes de l'alliage Ti64-Mo obtenus par diffraction des rayons X. (\*) phase  $\alpha$ , (o) phase  $\alpha'$ , (□) phase  $\beta$  et ( $\Delta$ ) phase Mo.

Le paramètre de maille a été déterminé pour les différents gradients de l'alliage Ti64-Mo. A partir des positions angulaires  $\theta_{hkl}$  des pics, les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  sont calculées suivant la relation de Bragg définie par :

$$\lambda = 2 * d_{hkl} * \sin\theta_{hkl}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde ( $\lambda_{Co} = 1,78 \text{ \AA}$ )

Le paramètre de maille cubique  $a_\beta$  est ensuite défini par :

$$a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Avec (h,k,l) les indices de Miller des plans diffractés.

La figure 93 montre la modification du paramètre de maille de la phase  $\beta$  entre le gradient 100% Ti64 et le gradient 100% Mo. Le paramètre de maille du gradient 100% Ti64 est  $3,16 \text{ \AA}$ , proche de celui trouvé dans la littérature ( $3,19 \text{ \AA}$  (Robert, 2007)). Cette valeur est légèrement inférieure à celle du titane pur ( $3,32 \text{ \AA}$ ) du fait de la présence de vanadium (Combres, 2013). Le gradient 100% Mo possède un paramètre de maille de  $3,14 \text{ \AA}$ , similaire à celui observé sur la fiche JCPDS 42-1120 ( $3,13 \text{ \AA}$ ). L'ajout de molybdène dans l'échantillon entraîne une diminution du paramètre de maille, ce qui est cohérent avec l'étude réalisée par Yao et al. (Yao et al., 2007). Ceci s'explique par le fait que le rayon métallique du molybdène ( $139 \text{ pm}$ ) est plus petit que celui du titane ( $147 \text{ pm}$ ) et que les atomes sont placés en substitution. De plus, les trois zones mixtes possèdent un paramètre de maille plus petit que prévu du fait de la présence de particules non fondues de molybdène.

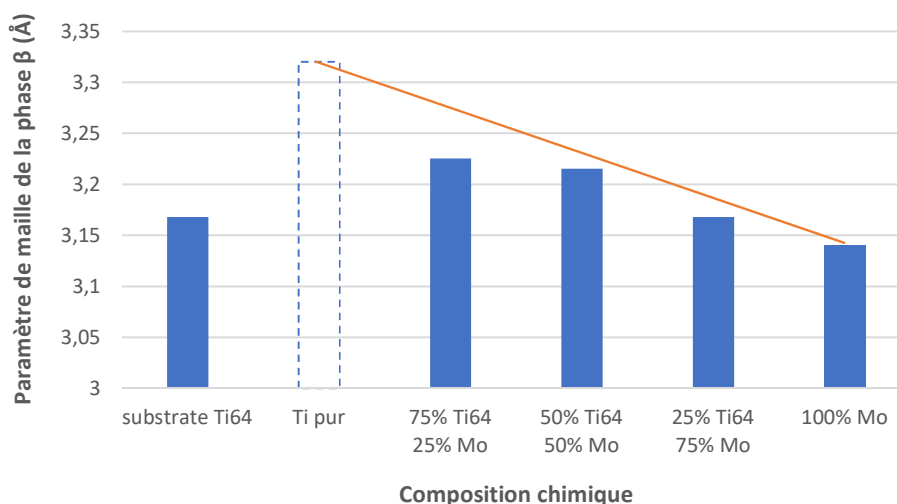


Figure 93: Evolution du paramètre de maille cc en fonction de la teneur en molybdène.

#### ➤ L'alliage Ti-Nb

L'analyse des phases présentes dans les différents gradients de l'alliage Ti-Nb a également été réalisée par diffraction des rayons X et les résultats sont présentés dans la figure 94. L'échantillon à gradient de composition Ti-Nb a été construit sur un substrat en Ti64 qui, comme précédemment, présente une phase  $\alpha$  avec une faible proportion de phase  $\beta$ . Le gradient composé de 100% Ti est constituée d'une phase  $\alpha'$ . Lorsque le niobium est introduit à hauteur de 25%, seule la phase  $\beta$  est présente. Le dernier dépôt présente quant à lui une phase cubique Nb.

Lee et al. ont élaboré avec un procédé « arc-melting vacuum-pressure » des alliages Ti-Nb où la teneur en niobium varie de 5% à 35% (Lee et al., 2002). Ils mettent en évidence la présence d'une phase  $\alpha''$  dominante entre 17% et 25% Nb. A partir de 27,5% Nb, la phase  $\beta$  apparait et devient dominante dès 30% Nb.

Les résultats obtenus dans la présente étude sont donc cohérents avec ceux de Lee et al., bien que la phase  $\alpha''$  ne soit pas détectée. La refusion successive du mur à gradient de composition est susceptible de créer une transformation réversible  $\alpha'' \rightarrow \beta$  qui explique l'absence de la phase  $\alpha''$ .

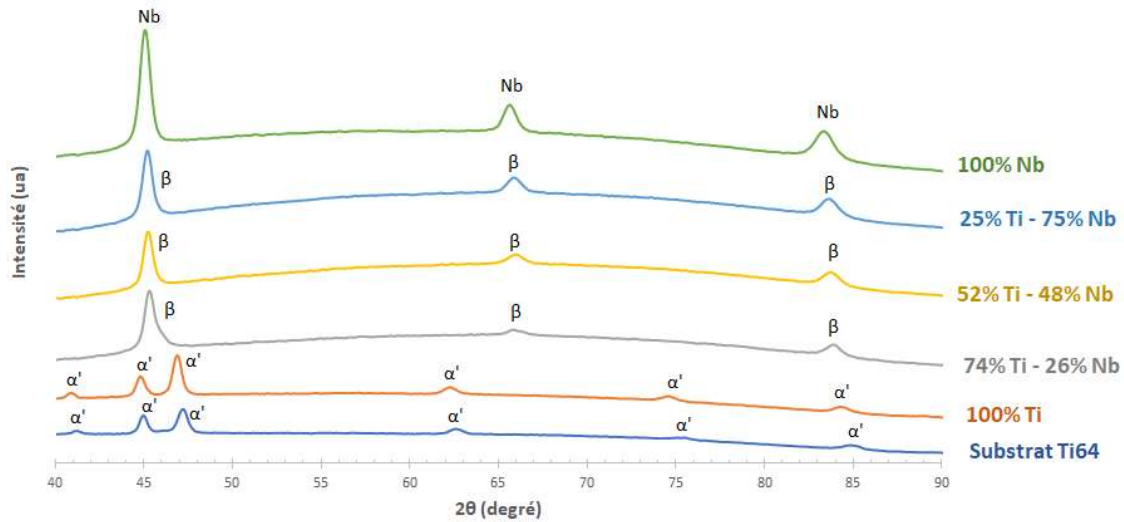


Figure 94: Diffractogrammes de l'alliage Ti-Nb obtenus par diffraction des rayons X. (\*) phase  $\alpha$ , (o) phase  $\alpha'$ , (□) phase  $\beta$  et (◊) phase Nb

Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  des différents gradients de l'alliage Ti-Nb a été calculé de la même façon que pour l'alliage Ti64-Mo. La figure 95 révèle qu'entre 26% et 75% Nb, le paramètre de maille est d'environ 3,27 Å. Ceci est cohérent avec les travaux de Yao et al. qui démontrent que l'ajout de niobium possède peu d'influence sur le paramètre de maille (Yao et al., 2007). Ce phénomène s'explique par le fait que le rayon métallique du titane (147 pm) et du niobium (146 pm) sont identiques et que les atomes sont placés par substitution.

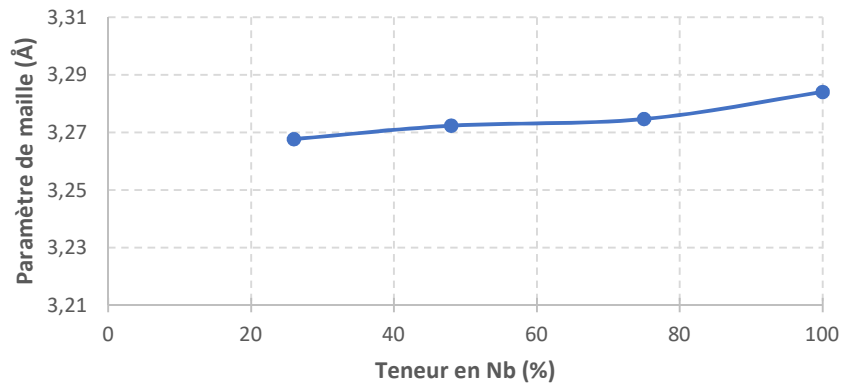


Figure 95: Paramètre de maille de l'échantillon Ti-Nb selon la teneur en niobium

➤ Synthèse sur les deux alliages

Les analyses de phase des deux alliages Ti64-Mo et Ti-Nb ont mis en évidence que :

- Le molybdène et le niobium opèrent comme des éléments  $\beta$ -gène et permettent ainsi d'éviter la transformation martensitique au cours du refroidissement ;
- La phase  $\beta$  est stabilisée dès 25% Mo dans l'alliage Ti64-Mo et dès 25% Nb dans le second alliage. Les études de Almeida, Collins et Ho ont montré que la phase  $\beta$  est stable dès 10% de

Mo (Almeida et al., 2012; Collins et al., 2003; Ho et al., 1999). Dans la présente étude, il est difficile d'identifier la stabilisation de la phase  $\beta$  pour 10% Mo puisque la composition chimique varie par palier de 25%. Dans le cas de l'alliage Ti-Nb, les auteurs ont montré que la phase  $\beta$  est stable dès 30% Nb (Lee et al., 2002; Thoemmes et al., 2016).

#### 4.3.2.2 Analyse des microstructures

##### ➤ L'alliage Ti64-Mo

Les observations réalisées au MEB dans l'alliage Ti64-Mo montrent l'évolution de la microstructure le long de l'échantillon (figure 96). Le gradient 100% Ti64 présente une microstructure martensitique  $\alpha'$  avec de fines aiguilles martensitiques. Weiss et al. ont montré qu'un dépôt Ti64 obtenu par procédé DED-CLAD<sup>®</sup> est composé principalement de la phase martensitique  $\alpha'$  issue du refroidissement rapide des grains colonnaires  $\beta$  (Weiss et al., 2016). Lorsque le molybdène est introduit à hauteur de 25%, la phase  $\beta$  devient majoritaire, ce qui a été démontré précédemment par DRX. Une microstructure dendritique est visible au sein des grains  $\beta$  dans les dépôts contenant entre 50% et 75% Mo. Le gradient 100% Mo présente quant à lui des grains  $\beta$  colonnaires.

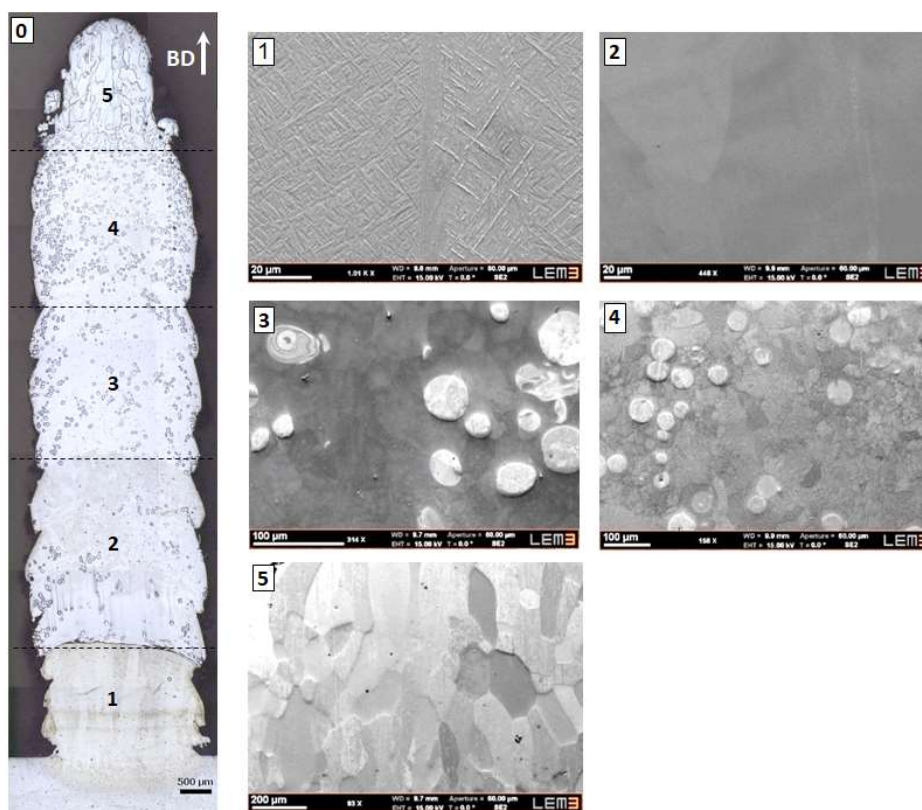


Figure 96: (0) Macrostructure de l'échantillon à gradient de composition Ti64-Mo. (1-5) Microstructures pour les gradients contenant 0%, 25%, 50%, 75% et 100% de molybdène. Attention à la différence d'échelle.

➤ L'alliage Ti-Nb

Les observations effectuées sur l'alliage Ti-Nb montrent également une évolution de la microstructure au fur et à mesure que le niobium est introduit (figure 97). Le gradient 100% Ti révèle une microstructure martensitique. Lorsque le taux de niobium augmente entre 25% et 75%, une microstructure dendritique est visible dans les grains  $\beta$ . Le gradient 100% Nb présente quant à lui des grains colonnaires  $\beta$ .

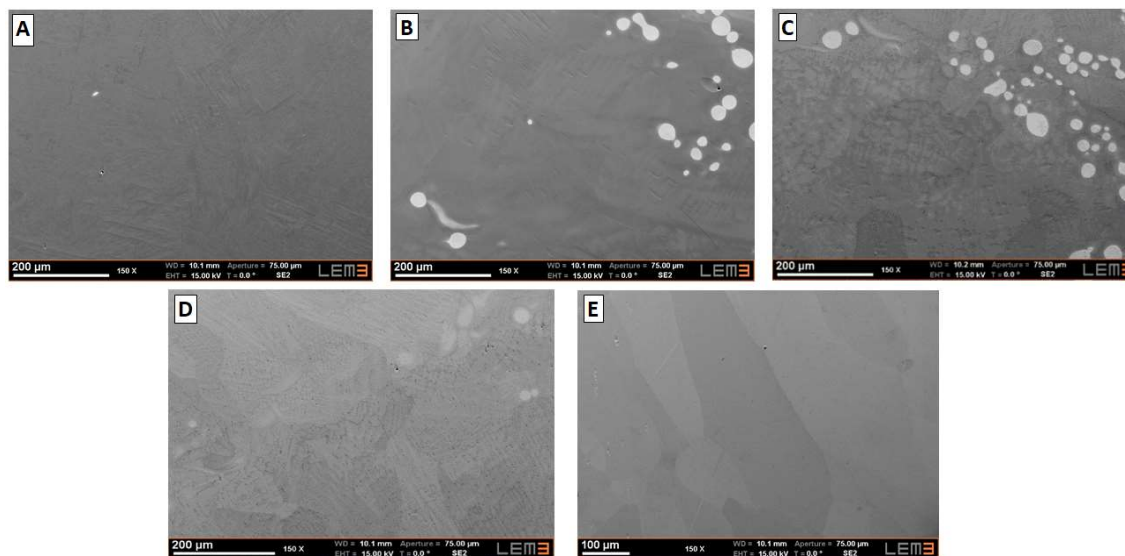


Figure 97: Microstructures dans les gradients contenant (A) 0% Nb, (B) 26% Nb, (C) 48% Nb, (D) 75% Nb et 100% Nb

➤ Microstructure dendritique observée dans les deux alliages

La microstructure dendritique observée dans les gradients mixtes des deux alliages est due à la solidification du dépôt.

Les phénomènes de diffusion et de convection au sein d'un dépôt conduisent à des évolutions de température et de composition à l'interface solide/liquide. Il existe des forces motrices appelées surfusions qui assurent le développement du front de solidification (Guillemot, 2004). Ces forces sont de deux natures : la première, nommée surfusion thermique, définit l'écart entre la température à l'interface solide/liquide et la température du métal liquide pour laquelle le phénomène de diffusion thermique n'est plus dominant ; la seconde, nommée surfusion chimique, est liée aux éléments présents dans le bain liquide. L'importance de ces surfusions définit la rapidité de la solidification.

L'interface solide/liquide n'est généralement pas plane. La présence d'une courbure implique de fournir un travail supplémentaire pour relier les atomes. La différence de température à l'interface forme alors une surfusion de courbure indispensable à la croissance dendritique caractérisée par une structure très fine formant des branches primaires sur lesquelles se développe des branches parallèles secondaires.

Les éléments d'alliage que sont le molybdène (2617 °C) et le niobium (2468 °C) ont une température de fusion supérieure à celle du titane (1670 °C). Ils vont donc se solidifier en premier à l'interface solide/liquide, puis les dendrites vont se développer suivant le gradient de température.



### 4.3.2.3 Analyse cristallographique

#### ➤ L'alliage Ti64-Mo

La morphologie des grains dans l'alliage Ti64-Mo a été analysée avec la technique EBSD aux interfaces entre deux dépôts de compositions chimiques différentes.

La figure 98b représente la morphologie des grains à l'interface 100% Ti64 / 75% Ti64 - 25% Mo. A partir de la carte brute obtenue après acquisition où les aiguilles de martensites sont visibles dans le dépôt 100% Ti64 (figure 98-b1), les grains de la phase  $\beta$  haute température ont été reconstruit grâce au logiciel Merengue2 à partir de l'orientation des aiguilles de martensites (Germain et al., 2012). Le résultat de cette reconstruction (figure 98-b2) révèle une continuité parfaite des grains à l'interface, ce qui confirme l'excellente liaison métallurgique entre deux dépôts de nature différente.

Le dépôt 100% Ti64 présente de gros grains colonnaires  $\beta$  qui croissent parallèlement à la direction de construction. Cette morphologie de grains colonnaires dans le Ti64 s'explique par la refusion successive des couches et par le gradient thermique (Al-Bermani et al., 2010). La présence prononcée de rouge sur la carte IPF indique une texture de fibre  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  parallèle à la direction de construction, ce qui est en accord avec les résultats de Antonysamy (Antonysamy et al., 2013).

Lorsque le molybdène est introduit à hauteur de 25%, les grains colonnaires deviennent plus petits (153-395  $\mu\text{m}$  de long et 47-130  $\mu\text{m}$  de large) tout en croissant suivant la direction de construction. Des gros grains équiaxes sont également présents. Aucune orientation préférentielle n'est observée pour cette composition chimique.

L'augmentation de la teneur en molybdène le long de l'échantillon conduit à une modification de la morphologie des grains. En effet, les grains  $\beta$  colonnaires se transforment en grains équiaxes et la taille de ces grains diminue de 10-200  $\mu\text{m}$  pour 25% Mo à 5-60  $\mu\text{m}$  pour 75% Mo. Gäumann, Hunt et Lipton ont montré que les grains  $\beta$  peuvent germer et croître en amont du mouvement de solidification où existe une région liquide sous-refroidie (Gäumann et al., 1997; Hunt, 1984; Lipton et al., 1984). Cela peut conduire à une transition entre morphologie dendritique colonnaire et morphologie dendritique équiaxe, nommée CET (Columnar to Equiaxed Transition).

Des lignes de tout petits grains équiaxes sont observées à intervalle régulier le long de la construction (environ 15  $\mu\text{m}$  de diamètre). La distance entre deux lignes de ce type correspond à la hauteur d'un cordon. La refusion du cordon précédent peut expliquer la présence de ces lignes et ainsi conduire à une modification de la morphologie des grains aux interfaces entre deux dépôts.

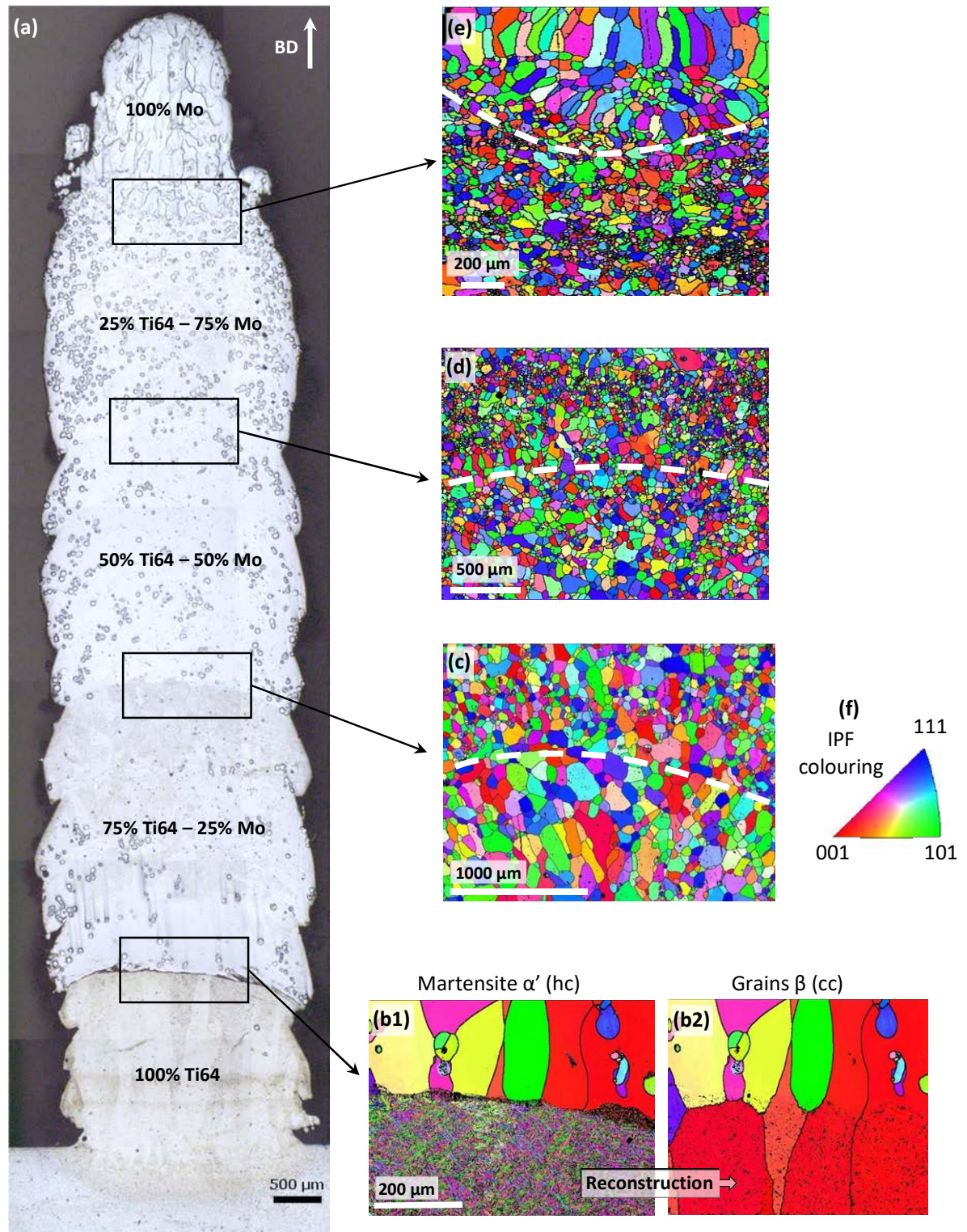


Figure 98: (a) Microstructure de l'échantillon Ti64-Mo obtenue par microscopie optique. Cartographies d'orientation obtenues par EBSD aux interfaces entre différents gradients de compositions chimiques : (b1-b2) Mesure avant et après reconstruction de la phase  $\beta$  à l'interface 100% Ti64 / 75% Ti64 - 25% Mo, (c-e) Mesures de trois interfaces différentes. (f) Triangle standard des orientations.

Une cartographie multiple a été réalisée sur un échantillon dont la teneur en molybdène varie par palier de 20%. La figure 99 illustre l'évolution de la morphologie des grains le long de l'échantillon. Les grains initialement colonnaires avec une orientation préférentielle  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  suivant la direction de construction deviennent équiaxes sans orientation cristallographique. L'ajout de molybdène entraîne également une diminution de la taille des grains. Les lignes de petits grains à intervalle régulier sont ici aussi observées et résultent de la refusion successive des cordons. Cette grande cartographie confirme les observations précédentes réalisées à une échelle réduite.

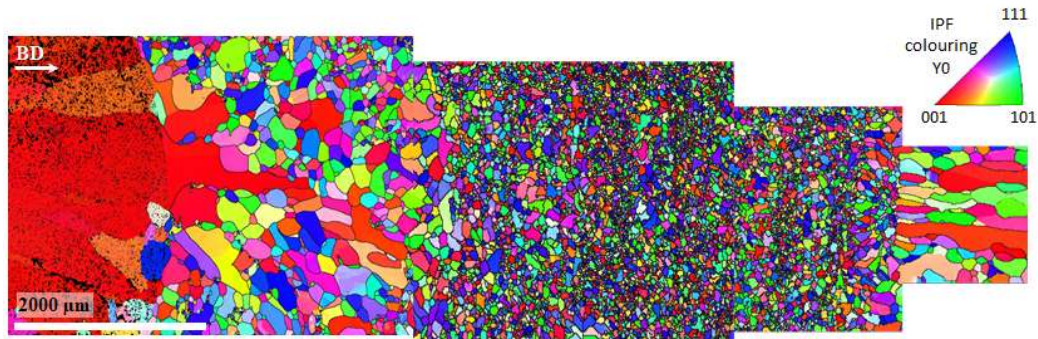


Figure 99: Cartographie multiple d'un alliage Ti64-Mo où la teneur en molybdène varie par palier de 20% entre le substrat et le sommet de l'échantillon.

Une analyse cristallographique a également été réalisée sur un échantillon Ti64-Mo dont la stratégie de construction est illustrée dans la figure 100a. La cartographie EBSD est effectuée à l'interface entre deux gradients de compositions chimiques (figure 100b). Ce changement de composition est visible par la modification de la taille des grains : le dépôt inférieur présente des gros grains allongés et inclinés de  $50^\circ$  vers les extrémités du mur ; le dépôt supérieur présente quant à lui des petits grains équiaxes d'environ  $50\text{-}80\ \mu\text{m}$  de diamètre ainsi que des gros grains équiaxes d'environ  $140\ \mu\text{m}$  de diamètre dans la zone de recouvrement.

La présence de grains équiaxes dans la zone de recouvrement s'explique par la refusion du premier cordon, ce qui conduit à un phénomène de recristallisation. De plus, l'inclinaison des grains dans le dépôt inférieur s'explique par le gradient thermique induit par la source de chaleur ainsi que l'effet de convection entre la masse fondue et l'air qui contribue au refroidissement du dépôt.

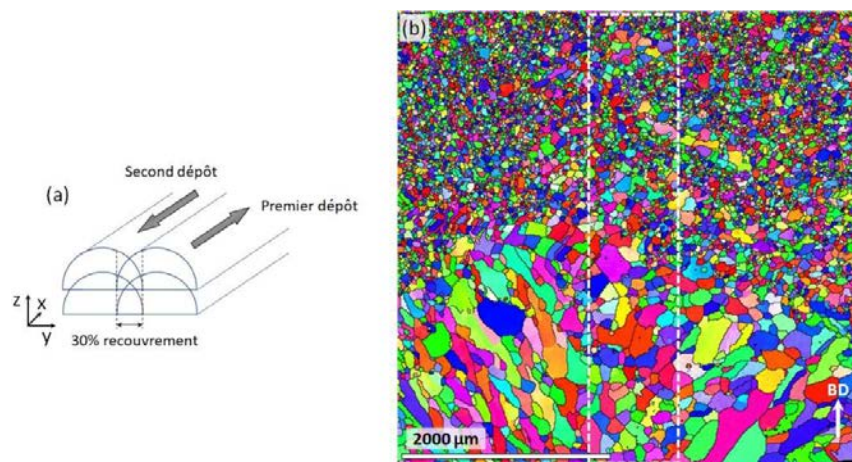


Figure 100: (a) Stratégie de construction de l'échantillon : cinq couches pour chaque composition. (b) Cartographie EBSD à l'interface 65% Ti64 - 35% Mo / 40% Ti64 - 60% Mo d'un échantillon faisant deux cordons de large.

Les analyses EBSD sur l'alliage Ti64-Mo ont permis de mettre en évidence la relation cristallographique entre les particules de molybdène non fondues observées lors des analyses chimiques et les grains  $\beta$ . La figure 101a présente trois profils cristallographiques :

- **Profil 1** : la particule non fondue de molybdène possède la même orientation cristallographique que le grain auquel elle appartient et ne présente pas de désorientation (inférieure à  $2^\circ$ ), comme indiqué sur la figure 101b ;
- **Profil 2** : la particule non fondue possède une très légère désorientation dans le grain dont elle est issue (figure 101b) ;
- **Profil 3** : la particule non fondue appartient à plusieurs grains et possède la même structure cristallographique que chacun des grains auxquels elle appartient.

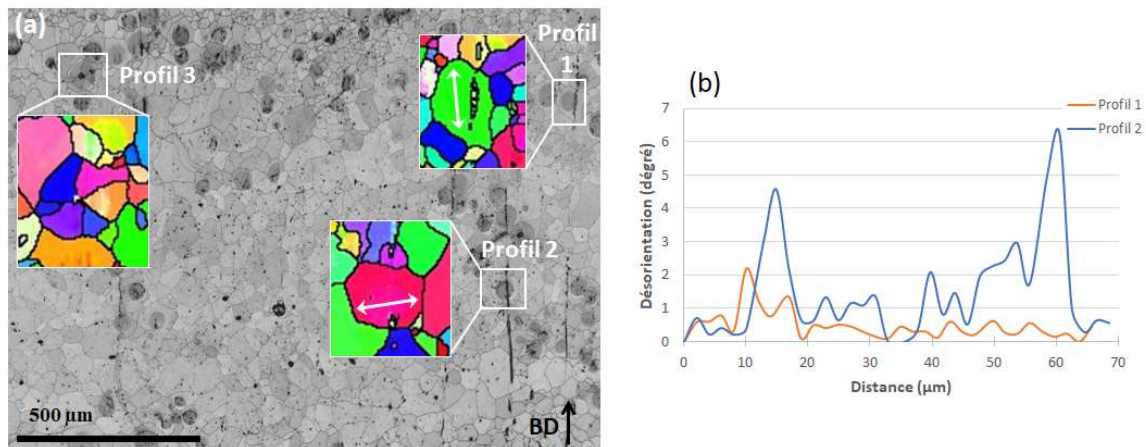


Figure 101: (a) Cartographie EBSD de trois infondus présents dans le dépôt 50% Ti64 - 50% Mo. (b) Profils de désorientation à travers deux infondus.

#### ➤ L'alliage Ti-Nb

L'alliage Ti-Nb a également fait l'objet d'une analyse cristallographique dont les mesures ont été effectuées au cœur de chaque gradient de composition. La figure 102 montre la modification de la structure cristallographique au fur et à mesure que le niobium est ajouté dans le dépôt.

Le gradient 100% Ti présente de fines aiguilles martensitiques (figure 102-a1). Après reconstruction des grains  $\beta$  grâce au logiciel Merengue (figure 102-a2), c'est-à-dire avant transformation martensitique, la cartographie met en évidence des grains équiaxes qui ne possèdent pas d'orientation cristallographique spécifique, contrairement au gradient 100% Ti64 où les grains colonnaires présentaient une orientation  $\langle 100 \rangle_\beta$  suivant la direction de construction.

Lorsque le taux de niobium dans les gradients est compris entre 25% et 75%, les grains restent équiaxes sans orientation cristallographique particulière. Toutefois, il y a une légère modification de la taille de grains avec une augmentation entre 25% et 50% de niobium (diamètre respectif de 64 μm et 90 μm) suivit d'une diminution entre 50% et 75% de niobium (diamètre de 52 μm pour 75% Nb).

Le dernier gradient (100% Nb) présente de gros grains colonnaires (540-1160 μm de long et 90-125 μm de large) inclinés de  $60^\circ$  et ne possède aucune orientation cristallographique spécifique.

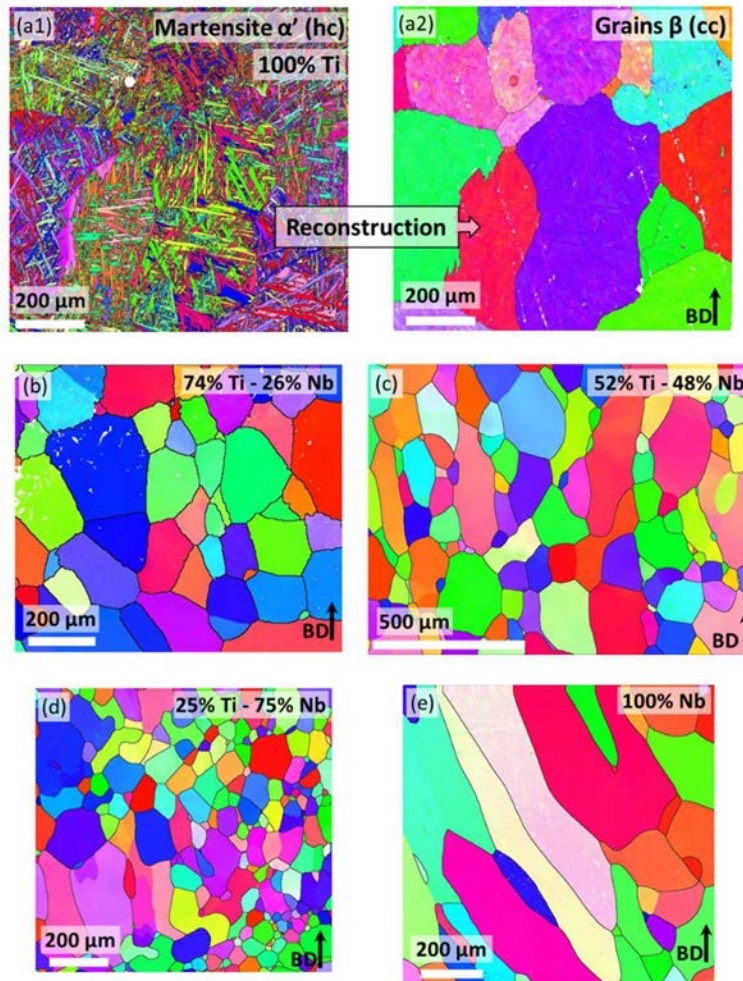


Figure 102: Cartographies d'orientation obtenues par EBSD au cœur des différents gradients de l'alliage Ti-Nb. (a1-a2) Mesures avant et après reconstruction de la phase  $\beta$  dans le dépôt 100% Ti, (b-e) Mesures dans les dépôts contenant 26% Nb, 48% Nb, 75% Nb et 100% Nb.

Afin d'avoir une analyse représentative sur une large zone, deux cartographies ont été réalisées sur toute la largeur de l'échantillon Ti-Nb.

La première cartographie est effectuée dans le gradient 74% Ti - 26% Nb, en plein cœur du gradient afin de ne pas prendre en compte la zone de dilution observée dans la figure 103-a1-a2. Le résultat met en évidence des grains équiaxes sans orientation cristallographique sur l'ensemble de la zone étudiée.

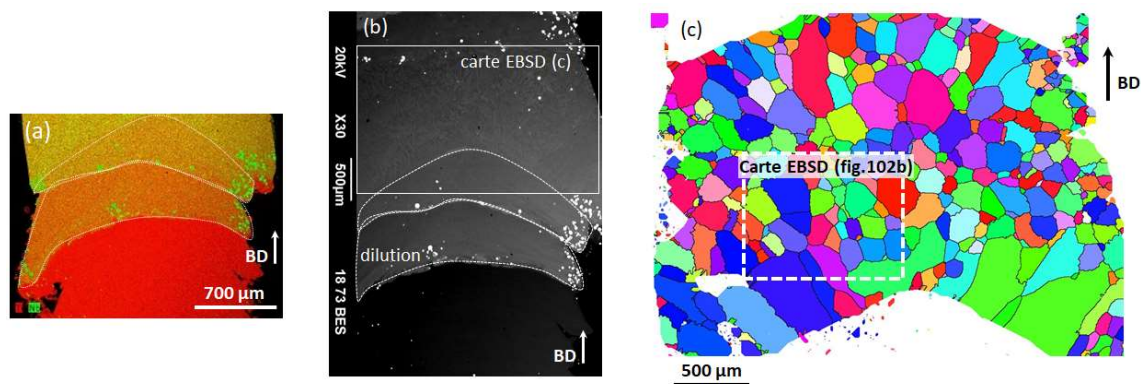


Figure 103: (a) Cartographie chimique montrant la zone de dilution à l'interface 100% Ti / 74% Ti - 26% Nb. (b) Imagerie en électrons rétrodiffusés de la zone EBSD analysée. (c) Cartographie EBSD étendue dans le gradient 74% Ti - 26% Nb. Les lignes en pointillés dans les figures a et b représentent les cordons soumis à la dilution.

La seconde cartographie est réalisée dans le gradient 100% Nb (figure 104). Sur l'ensemble du gradient, les grains sont colonnaires et inclinés de 60°. Cette inclinaison est due à une défocalisation du jet de poudre au cours de la fabrication. Dans des conditions normales de fabrication, les grains devraient croître parallèlement à la direction de construction. La figure 104 met également en évidence la présence de petits grains équiaxes sur le sommet du mur, dont le diamètre est d'environ 53-76 μm. Comme la dernière couche déposée n'est pas soumise à une refusion et donc à une série de traitement thermique, cela conduit à une structure de petits grains correspondant à une fusion des poudres suivi par une solidification rapide. Ce phénomène est également observé par Weiss et al. lors du dépôt de Ti64 par procédé DED-CLAD® (Weiss et al., 2016).

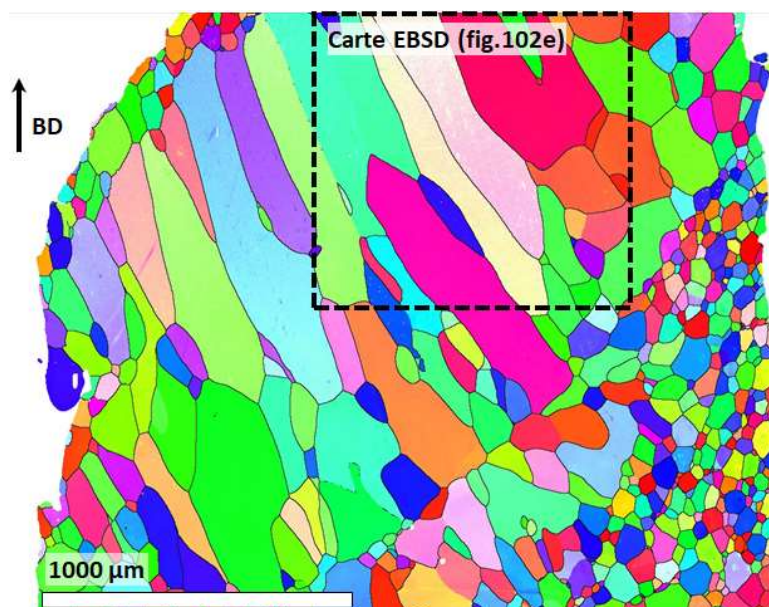


Figure 104: Cartographie EBSD étendue dans le gradient 100% Nb

### 4.3.3 Variation des propriétés mécaniques

#### 4.3.3.1 Microdureté

##### ➤ L'alliage Ti64-Mo

Des essais de microdureté ont été réalisés afin de définir la résistance des alliages Ti64-Mo. Trois filiations de microdureté Vickers ont ainsi été effectuées le long de cet alliage, parallèlement à la hauteur du mur. Les résultats présentés dans la figure 105 montrent une modification de la microdureté en fonction du taux de molybdène compris dans les différents gradients.

Le substrat en Ti64 possède une microdureté d'environ  $316 \pm 31$  HV, ce qui est équivalent aux valeurs observées dans la littérature (320 HV (Pulugurtha, 2014)). Le gradient 100% Ti64 présente quant à lui une microdureté d'environ  $345 \pm 12$  HV, corroborant les valeurs obtenues dans la littérature (350 HV (Nunes et al., 1990)). La microdureté du premier cordon en Ti64 déposé sur le substrat est de 390 HV. Cette valeur plus élevée comparée à la microdureté dans les autres couches est due au refroidissement rapide du cordon déposé sur un substrat froid.

Lorsque le molybdène est introduit à hauteur de 25%, la microdureté chute à environ  $265 \pm 7$  HV, puis augmente progressivement jusqu'à 50% de molybdène. Collins et al. ont mis en évidence la présence d'un pic de 450 HV pour 10% Mo, puis une diminution de la microdureté jusqu'à 300 HV pour 20% Mo (quantité maximal introduite) (Collins et al., 2003). Ce pic est dû à la modification de la fraction volumique de la phase  $\beta$  ainsi qu'à la microstructure composée de fins précipités  $\alpha$  dans la matrice  $\beta$ .

Le gradient contenant 75% de Mo présente une fluctuation de la microdureté entre  $385 \pm 34$  et  $450 \pm 34$  HV. Cette fluctuation ainsi que ces valeurs très élevées peuvent être causées par la formation d'intermétalliques  $\text{Mo}_3\text{Al}$  (Kottcamp et Langer, 1992; Svanidze et al., 2016). Selon Fallah et al., la microstructure dendritique peut également être la cause de ces valeurs élevées (Fallah et al., 2010c). La valeur la plus basse observée dans ce gradient (inférieur à 330 HV) s'explique par le fait que l'indentation se trouve dans ou à proximité d'une particule de molybdène non fondue.

Le dernier gradient composé uniquement de molybdène présente une microdureté d'environ  $190 \pm 7$  HV, inférieure aux valeurs obtenues dans la littérature (265 HV (Maratray, 1992)).

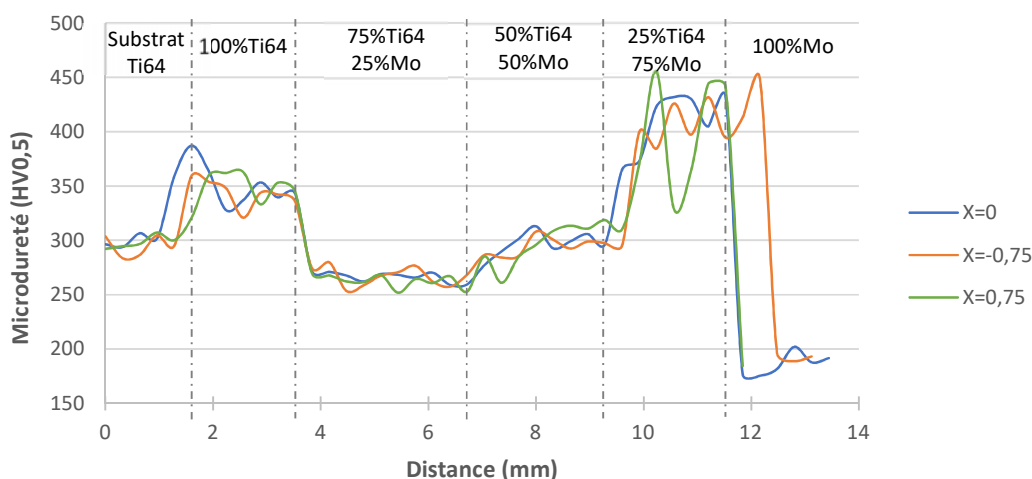


Figure 105: Variation de la microdureté dans l'alliage Ti64-Mo. Trois filiations sont réalisées le long de l'échantillon

Afin de garantir la répétabilité des résultats le long du mur, l'analyse de la microdureté a été effectuée sur le même mur de l'alliage Ti64-Mo, à 20 mm de distance de la première coupe. La figure 106, qui représente la moyenne pour chaque gradient de composition, confirme que la microdureté, quel que soit le gradient analysé, est quasiment identique en tout point du mur.

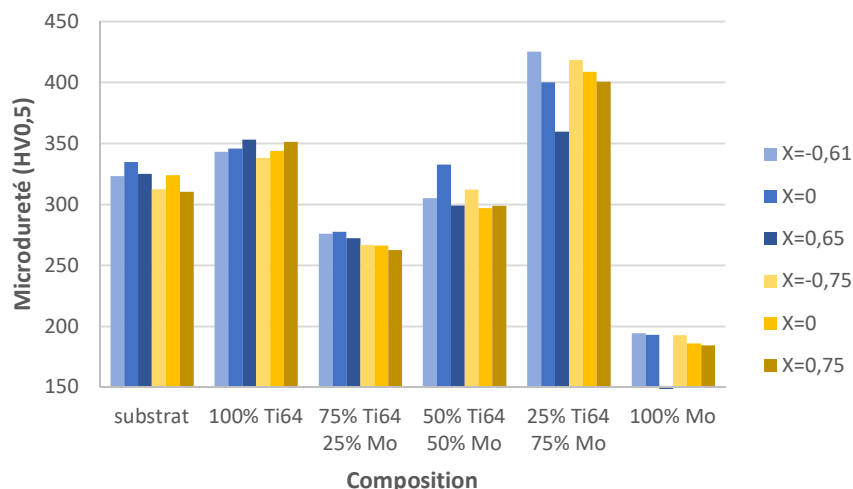


Figure 106: Moyenne de la microdureté pour chaque gradient de composition de l'alliage Ti64-Mo. En bleu : les analyses faites dans la première coupe ; en jaune : les analyses faites dans la seconde coupe.

#### ➤ L'alliage Ti-Nb

Les analyses de microdureté réalisées sur l'alliage Ti-Nb présentent un tout autre profil de variation, comme le montre la figure 107.

Le substrat en Ti64 présente une microdureté d'environ 350 HV. Les gradients composés de titane pur et de niobium pur possèdent respectivement une microdureté d'environ  $215 \pm 12$  HV et d'environ  $130 \pm 15$  HV (Syre, 1976).

Lorsque le niobium est introduit à hauteur de 26% où la phase  $\beta$  est dominante, la microdureté augmente à  $258 \pm 36$  HV. Lee et al. et Han et al. ont également observé une augmentation de la microdureté pour des teneurs de 27,5% Nb (Lee et al., 2002) et 15% Nb (Han et al., 2015) où la phase  $\beta$  est majoritaire. Les auteurs expliquent cette augmentation de microdureté par la présence d'une phase  $\omega$  qui conduit à un durcissement de l'alliage.

Pour des teneurs de niobium allant jusqu'à 100%, la microdureté diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur d'environ  $130 \pm 15$  HV.



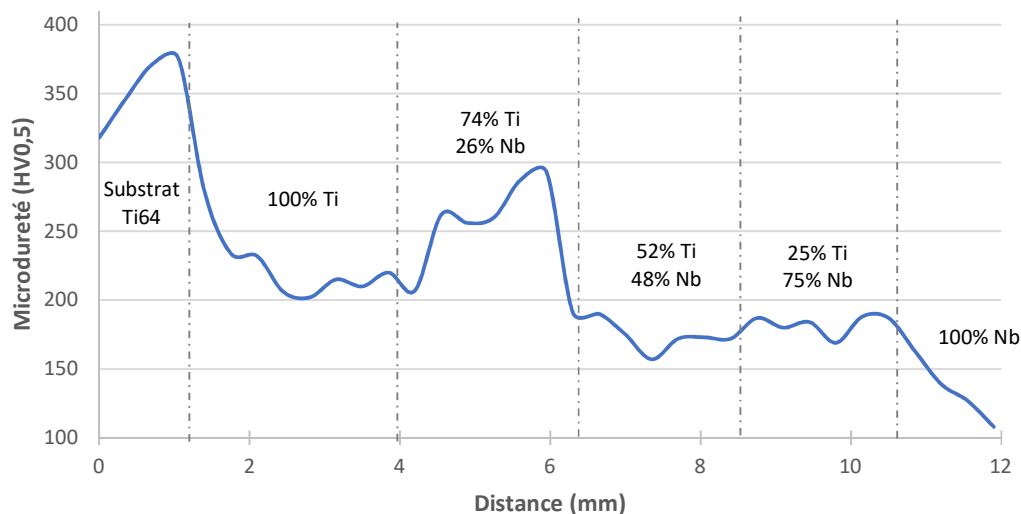


Figure 107: Variation de la microdureté dans l'alliage Ti-Nb.

#### 4.3.3.2 Tests de traction

##### ➤ L'alliage Ti64-Mo

Des tests de traction ont été réalisés afin de déterminer les propriétés mécaniques des alliages Ti64-Mo. La densité d'énergie étant trop faible pour fusionner correctement le molybdène, les murs contenant entre 50% et 100% de molybdène sont très friables après usinage et il s'est avéré impossible d'obtenir des éprouvettes de traction exploitables (casse des éprouvettes lors de la découpe jet d'eau). Aussi, aucune donnée n'a été obtenue pour ces trois compositions. Seuls deux murs de composition fixe ont donc été fabriqués : un mur 100% Ti64 et un mur contenant 25% Mo.

Les éprouvettes de traction ont été prélevées perpendiculairement à la direction de construction afin de comparer les résultats avec ceux de la littérature (illustration dans la figure 108). Les courbes contrainte-déformation sont présentées dans la figure 108 et les caractéristiques mécaniques sont résumées dans le tableau 14.

Lorsque le molybdène est introduit à hauteur de 25%, la résistance mécanique diminue à environ 810 MPa comparée au Ti64 pur qui présente une résistance mécanique d'environ 914 MPa. Vrancken et al., qui ont élaboré des alliages Ti64-ELI et Ti64-ELI+10Mo par procédé PBF-SLM, ont observé la même tendance bien que les valeurs soient supérieures (respectivement 1275 MPa et 925 MPa) (Vrancken et al., 2014).

Le module d'élasticité pour 25% Mo (77 GPa) est plus faible que celui de Ti64 pur (115 GPa) ce qui s'apparente à une pente moins marquée dans le domaine élastique.

L'allongement à la rupture du Ti64 est d'environ 11% et celle de l'alliage contenant 25% de molybdène est d'environ 9%. Toutefois, cette dernière valeur est une moyenne de trois mesures. Une analyse plus approfondie des courbes contrainte-déformation montre que deux essais conduisent à un allongement d'environ 3% à 5% et un essai fournit un allongement d'environ 21%. Vrancken et al. ont montrés que l'allongement à la rupture des alliages Ti64-ELI+10Mo (20,1±2%) est supérieur à celui des

alliages Ti64-ELI ( $7,3\pm 1,1\%$ ) du fait de la modification de la microstructure où la phase  $\beta$  devient dominante et est plus ductile que la phase  $\alpha'$  (Vrancken et al., 2014).

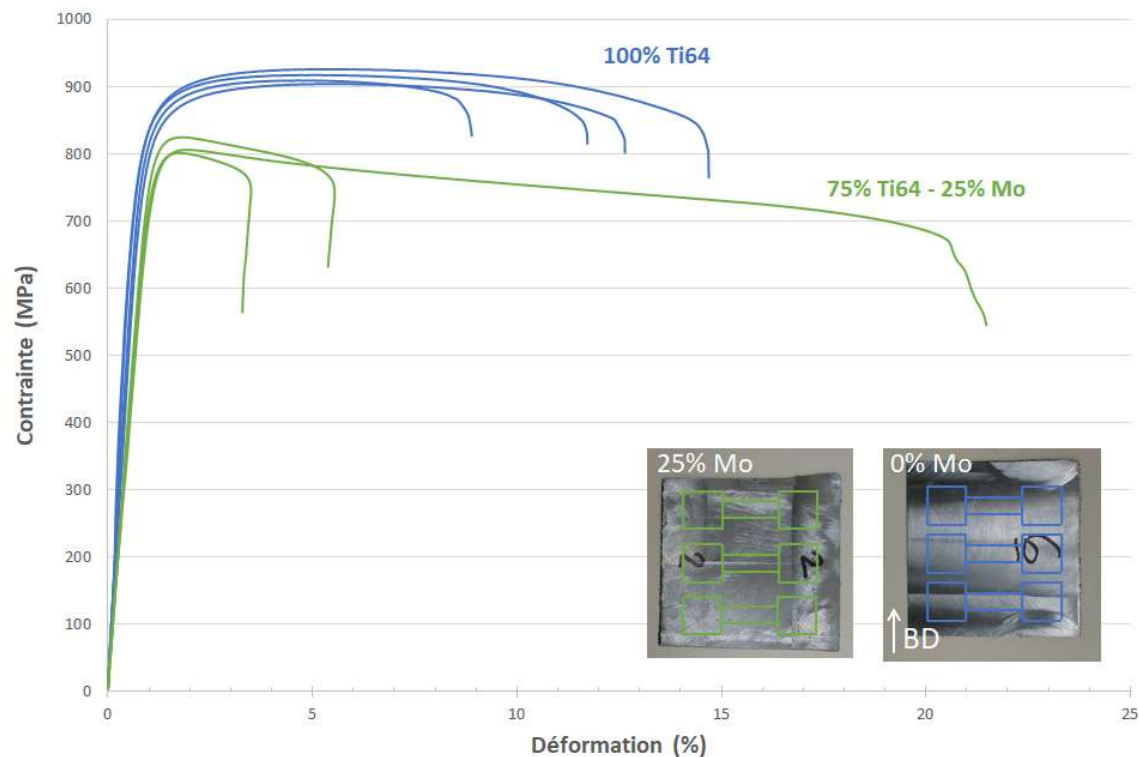


Figure 108: Courbes contrainte-déformation pour différentes teneurs en molybdène et sens de prélèvement des éprouvettes dans les échantillons.

Tableau 14 : Caractéristiques mécaniques issues des tests de traction pour différentes teneurs en molybdène. Ces résultats sont une moyenne de plusieurs essais réalisés pour chaque composition chimique.

	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_m$ (Mpa)	A%	E (GPa)	n
<b>100% Ti64</b>	807±12	914±10	11±3	115±15	0,3576±0,5054
<b>75% Ti64 - 25% Mo</b>	782±13	810±12	9±10	77±3	0,1262±0,0059

➤ L'alliage Ti-Nb

Des tests de traction ont également été effectués sur l'alliage Ti-Nb afin de déterminer les caractéristiques mécaniques pour différentes teneurs en niobium. A partir de la composition chimique de l'échantillon n°1, c'est-à-dire l'échantillon dans lequel le taux de niobium varie de 5%, 10%, 40%, 70% à 100%, quatre murs de composition chimique fixe ont été réalisés ainsi qu'un mur avec variation de composition. La densité d'énergie étant trop faible pour fusionner correctement le niobium, le mur contenant 100% Nb est très friable après usinage et il s'est avéré impossible d'obtenir des éprouvettes de traction exploitables pour cette composition.

Toutes les éprouvettes ont été prélevées dans la direction de construction des murs afin de pouvoir comparer avec les résultats obtenus dans la littérature. Les courbes contrainte-déformation sont présentées dans la figure 109 et les caractéristiques mécaniques sont résumées dans le tableau 15.

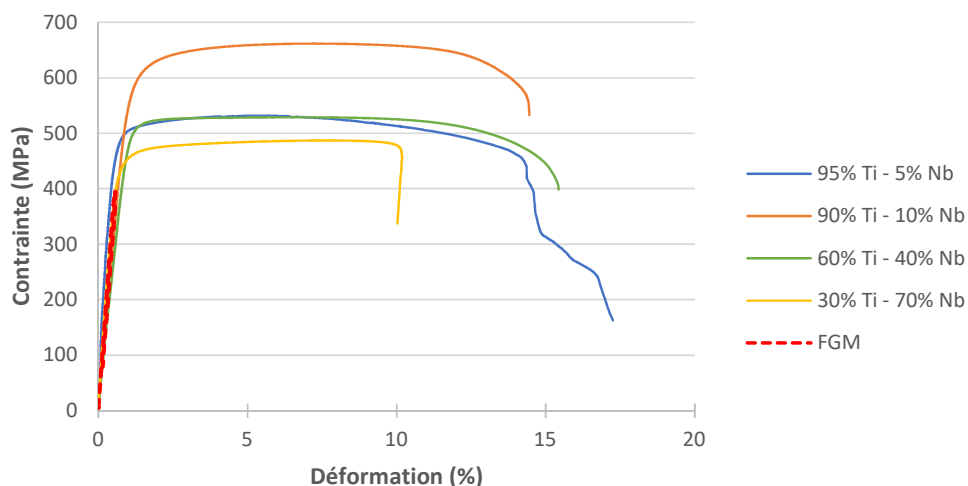


Figure 109: Courbes contrainte-déformation des alliages Ti-Nb

Tableau 15: Caractéristiques mécaniques issues des tests de traction pour différentes teneurs en niobium. Ces résultats sont une moyenne des quatre essais réalisés pour chaque composition chimique.

	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	$\sigma_m$ (Mpa)	A%	E (GPa)	n
<b>95% Ti - 5% Nb</b>	458±28	510±23	12±5	100±12	0,0712±0,0112
<b>90% Ti - 10% Nb</b>	551±20	630±22	11±7	77±10	0,0988±0,0088
<b>60% Ti - 40% Nb</b>	475±20	513±19	11±5	58±8	0,0685±0,0113
<b>30% Ti - 70% Nb</b>	426±17	480±4	10±4	70±7	0,0751±0,0110
<b>FGM</b>	-	383±16	-	76±2	-

Les résultats des tests de traction indiquent que l'augmentation du taux de niobium de 5% à 40% conduit à une diminution du module de Young de 100 GPa à 58 GPa. Une quantité plus importante entraîne une augmentation du module de Young (70 GPa). Chlebus et al. ont montré que le module d'élasticité de la phase  $\beta$  est le plus faible de toutes les phases du titane (Chlebus et al., 2011). L'ajout de niobium conduit à l'apparition et la stabilisation de la phase  $\beta$  dans les alliages Ti-Nb et donc à la réduction du module d'élasticité. Pour des teneurs élevées de niobium, la présence de nombreuses particules non fondues de niobium entraîne une augmentation du module d'élasticité (figure 110). L'estimation théorique du module d'élasticité serait de 37 GPa pour un alliage Ti25Nb (at%). L'évolution du module de Young est donc conforme à la littérature (Ikehata et al., 2004).

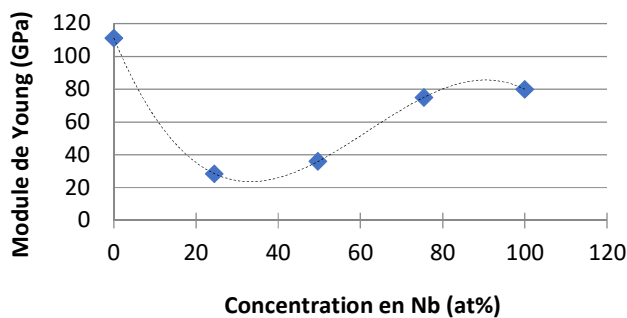


Figure 110: Evolution du module d'élasticité selon la concentration en niobium (Ikehata et al., 2004)

Kim et al. ont observé une diminution de la résistance mécanique lorsque la teneur en niobium augmente entre 20% et 26% (en at.%) (Kim et al., 2004). Ils expliquent ce résultat par une réorientation des variantes de martensites. Cette diminution de la résistance mécanique est également observée dans la présente étude pour un taux de niobium compris entre 10% et 70%.

Les analyses obtenues dans la présente étude mettent en évidence l'intérêt du secteur biomédical pour les alliages ayant un taux de niobium compris entre 38% et 40% en masse. Ces alliages possèdent un faible module d'élasticité dont la valeur est proche de celle de l'os cortical, et permet ainsi de réduire l'effet de « stress shielding ».

Les tests de traction réalisés sur les éprouvettes FGM montrent une rupture dans le domaine élastique, révélant la fragilité des échantillons à l'interface 30% Ti - 70% Nb / 100% Nb. Cette fragilité s'explique par le manque de liaison métallurgique entre les couches du gradient 100% Nb causé par une densité d'énergie trop faible.

#### 4.3.3.3 Essais d'indentation instrumentée sur l'alliage Ti-Nb

##### ➤ Intérêt de l'indentation instrumentée

L'indentation instrumentée est une autre technique permettant d'obtenir les propriétés mécaniques d'un matériau (module d'élasticité, résistance maximal, coefficient d'écrouissage, etc). Comme il n'est pas indispensable d'avoir des éprouvettes normalisées, cet essai s'avère particulièrement pertinente dans le cas de caractérisations de petits échantillons à gradients de composition, comme c'est le cas dans cette étude. De plus, contrairement à l'essai de traction où il est parfois difficile d'obtenir des éprouvettes du fait de la fragilité du matériau qui conduit à la casse de l'éprouvette lors de l'usinage ou de la découpe, l'indentation instrumentée permet d'accéder localement à toutes ces propriétés quelle que soit la composition du dépôt.

##### ➤ Résultats expérimentaux sur l'échantillon FGM

Les caractérisations par indentation instrumentée ont été effectuées au sein du laboratoire LGCGM de Rennes. Des essais ont été réalisés sur les deux faces de l'échantillon Ti-Nb dont la composition chimique varie par palier de 25%. Plusieurs indentations ont été effectuées sur le substrat (comme indiqué dans la figure 111) ainsi que deux indentations par composition chimique (une sur chaque face de l'échantillon).

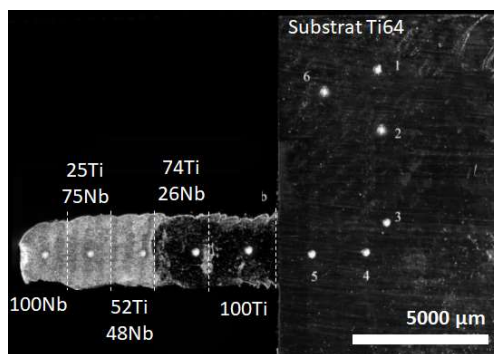


Figure 111: Positions des indentations réalisées sur le substrat et dans les cinq gradients de composition chimique de l'échantillon Ti-Nb. Indentation sur la face n°1.

Six indentations ont été réalisées sur le substrat. Les courbes  $F(h)$  correspondantes révèlent une évolution similaire au cours du chargement pour cinq des indentations (superposition des courbes durant cette période de chargement, comme indiqué dans la figure 112). L'essai n°5 montre cependant une courbe plus éloignée des autres, traduisant ainsi une résistance à la pénétration plus importante. Ce résultat est cohérent avec la position de la mesure, c'est-à-dire dans la zone affectée thermiquement.

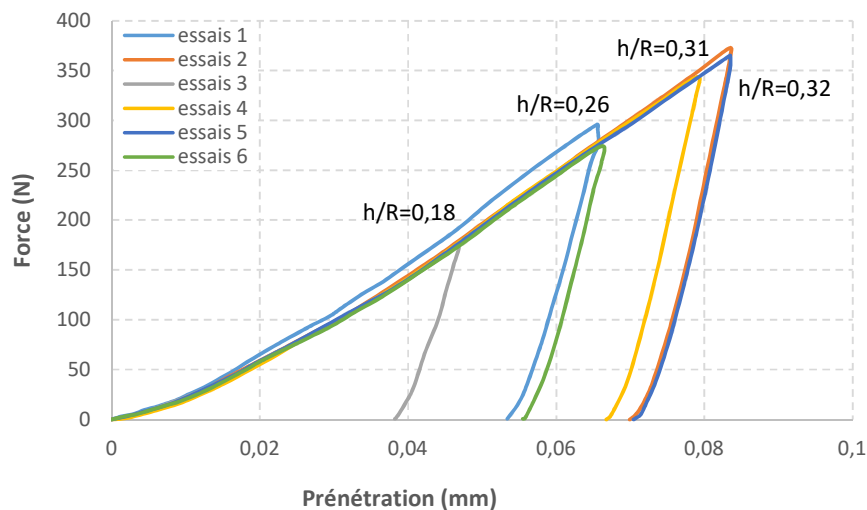


Figure 112: Courbes  $F(h)$  obtenues dans le substrat

Des indentations ont également été effectuées dans chacun des cinq gradients caractérisés par une composition chimique différente. Les résultats, présentés dans la figure 113a, montrent que les courbes  $F(h)$  ne se superposent pas et que la résistance à la pénétration est d'autant moins importante que le taux de niobium est élevé.

Une analyse plus approfondie dans la zone de chargement révèle toutefois que l'alliage contenant 0% Nb possède un comportement différent comparé à l'alliage contenant 48% Nb (figure 113b). En effet, jusqu'à 0,025 mm de pénétration, la courbe  $F(h)$  de l'alliage 0% Nb se trouve en dessous de la courbe  $F(h)$  de l'alliage contenant 48% Nb. Au-delà de 0,025 mm, la tendance s'inverse. Ceci indique que pour de faibles valeurs de pénétration, l'alliage 0% Nb possède une dureté plus faible que l'alliage 52% Ti - 48% Nb. En revanche, pour de fortes valeurs de pénétration, l'alliage contenant 0% Nb a une dureté plus élevée que l'alliage contenant 48% Nb. En considérant l'homogénéité de ces deux gradients de composition, le premier alliage semble donc plus écrouissable que le second.

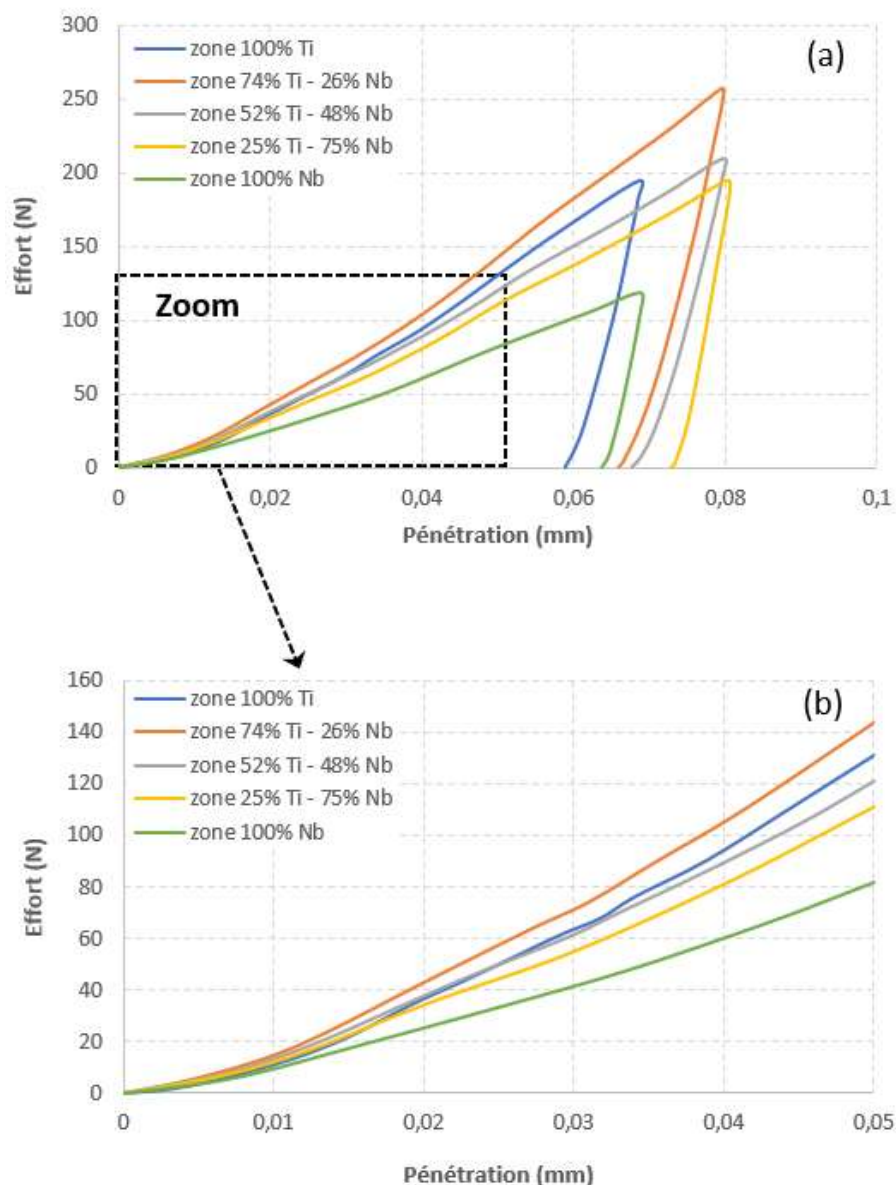


Figure 113: (a) Courbes  $F(h)$  obtenues dans les cinq gradients de composition chimique de l'échantillon Ti-Nb. (b) Zoom sur la période de chargement.

A partir des courbes d'indentation, la dureté et le module d'élasticité ont été calculés pour les cinq gradients de composition ainsi que pour le substrat.

Les duretés obtenues dans le substrat sont similaires, à l'exception de la mesure réalisée dans la zone affectée thermiquement où la valeur est plus élevée. Cela confirme l'observation de la courbe d'indentation vu précédemment. Le dépôt d'un cordon sur le substrat conduit donc à un gradient thermique dans ledit substrat, ce qui entraîne une augmentation de la dureté dans cette zone.

Les cinq gradients composant l'échantillon présentent une dureté inférieure à celle du substrat. La figure 114 montre que l'ajout de niobium entre 26% et 100% conduit à une diminution de la dureté. Ce résultat est quasiment similaire au profil de microdureté décrit précédemment (courbe en pointillée

sur la figure 114). Il peut être observé que la décroissance de la dureté obtenue par indentation entre 48% et 75% Nb n'est pas visible sur le profil de microdureté. Le fait que les indentations instrumentées ne soient pas systématiquement réalisées au centre des gradients mais à proximité des interfaces peut expliquer cette légère différence de profil entre macrodureté et microdureté.

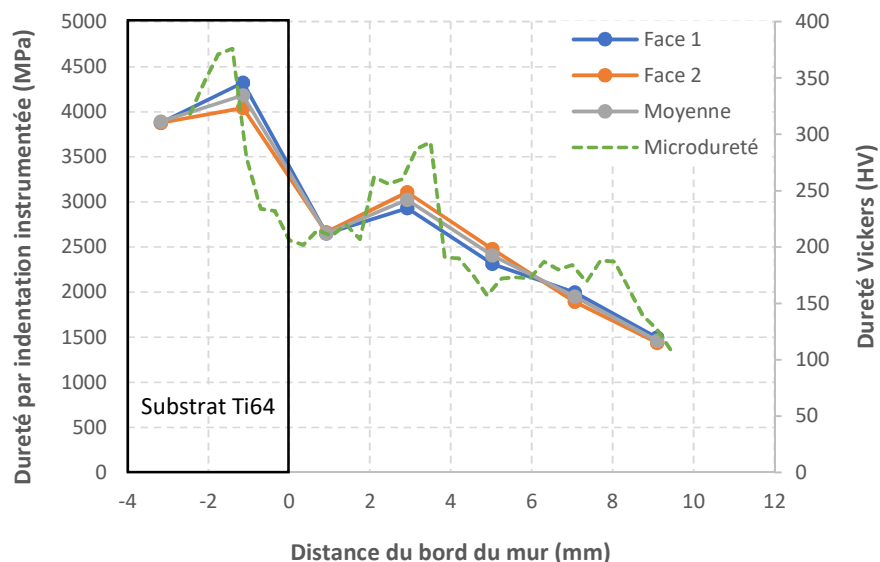


Figure 114: Evolution de la dureté par indentation instrumentée. Mesures sur les deux faces de l'échantillon Ti-Nb et moyenne de deux mesures. Comparaison avec la courbe obtenue avec un microduromètre Vickers (courbe en pointillée).

Les propriétés mécaniques issues des tests d'indentation instrumentée sont regroupées dans le tableau 16. Les résultats montrent que l'ajout de niobium entre 26% et 48% conduit à une diminution du module d'élasticité, tandis qu'un taux de niobium supérieur à 75% entraîne une élévation du module de Young. Cela est cohérent avec les analyses obtenues avec les tests de traction. De plus, les valeurs obtenues dans le substrat ainsi que dans les différents gradients sont proches de celles trouvées dans la littérature :  $E=115$  GPa pour le Ti64 déposé avec un procédé DED selon (Keist et Palmer, 2016),  $E=78$  GPa pour un alliage contenant 26% Nb selon (Hon et al., 2003) et  $E=104$  GPa pour le 100% Nb (Plansee).

Tableau 16: Propriétés mécaniques obtenues par indentation instrumentée sur l'alliage Ti-Nb

	Substrat Ti64	100% Ti	74% Ti 26% Nb	52% Ti 48% Nb	25% Ti 75% Nb	100% Nb
<b>Re (MPa)</b>	950±50	476±125	751±30	677±149	464±51	224±13
<b>Rm (MPa)</b>	1196±66	800±127	917±45	738±24	571±13	427±18
<b>E (GPa)</b>	118±5	90±5	79±5	73±2	92±5	100±2
<b>n</b>	0,1306	0,202	0,1264	0,0762	0,1029	0,1888

➤ Comparaison entre indentation instrumentée et tests de traction

Afin de comparer les caractéristiques mécaniques obtenues avec les deux techniques, c'est-à-dire les tests de traction et l'indentation instrumentée, il est important de comparer des échantillons de

mêmes compositions chimiques. C'est pourquoi les essais d'indentation instrumentée ont été refait sur les têtes des éprouvettes de traction avec les compositions 5%, 10%, 40% et 70% Nb. Bien que la surface des têtes d'éprouvette ait été en contact avec les mors de la machine de traction, il est considéré qu'il n'y a ni endommagement, ni plasticité lors du serrage des mors.

Les caractéristiques mécaniques obtenues grâce aux tests de traction et aux essais d'indentation instrumentée sont comparées dans la figure 115. Le module d'élasticité et la résistance mécanique pour 6% de déformation évoluent de manière similaire avec les deux techniques, bien qu'il y ait un écart entre les valeurs. En effet, le module de Young diminue lorsque le niobium est introduit à hauteur de 40% (figure 115a). Au-delà de 40% Nb, le module d'élasticité augmente. Il peut être observé que l'utilisation de l'indentation instrumentée conduit à un module d'Young supérieur à celui obtenu par traction. De plus, la figure 115b montre que l'évolution de la contrainte  $\sigma_m(6\%)$  en fonction de la teneur de niobium est similaire dans le cas de l'indentation et de la traction. La résistance augmente entre 5% et 10% Nb, puis diminue entre 10% et 40% Nb.

A noter que la dureté dépend principalement de la limite d'élasticité et de la façon dont le matériau s'écroute. Une limite d'élasticité et un écrouissage élevés conduiront à un matériau avec une dureté élevée. En revanche, une limite d'élasticité et un écrouissage faibles, conduiront à un matériau avec une faible dureté. La corrélation entre dureté et résistance en traction a déjà été démontrée dans la littérature. Tabor (Tabor, 2000) et Hernot et al. (Hernot et al., 2014) ont montré qu'il existe, pour des matériaux écrouissables, une corrélation entre la dureté Vickers et la contrainte calculée pour une déformation de l'ordre de 8%. Dao et al. (Dao et al., 2001) et Hernot et al. (Hernot et al., 2014) ont également montré que, pour la plupart des matériaux, la courbe d'indentation obtenue lors d'un essai réalisé avec un pénétrateur Vickers est corrélée à une contrainte correspondant à une déformation d'environ 3%. Dans le cas des alliages Ti-Nb étudiés, la déformation représentative se situe autour de 6%. C'est pour cette raison que la figure 115b représente l'évolution de la contrainte correspondant à une déformation de 6% en fonction de la teneur en niobium.

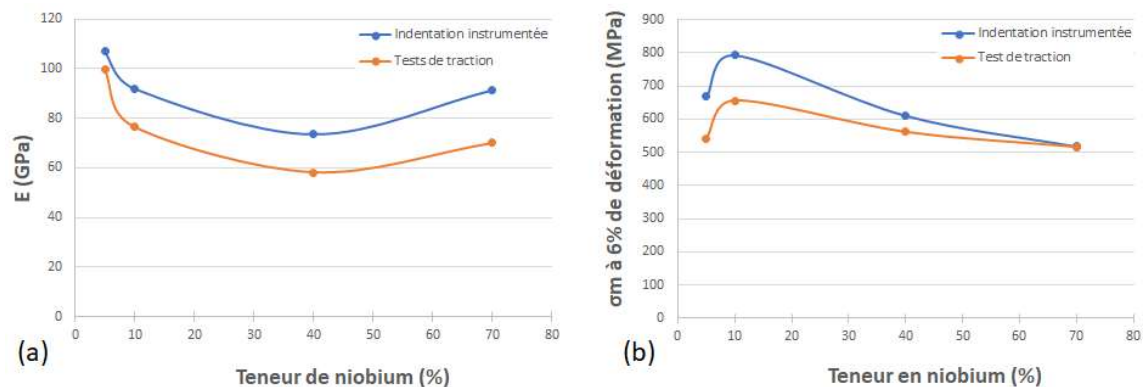


Figure 115: Comparaison du module d'élasticité et de la résistance mécanique pour une déformation de 6%. Valeurs obtenues par indentation instrumentée et tests de traction.

En regroupant les résultats obtenus par indentation instrumentée sur l'échantillon FGM où la teneur en niobium varie par palier de 25% et sur les têtes d'éprouvettes de traction où la composition varie de 5%, 10%, 40% et 70% en niobium, il apparaît une cohérence dans l'évolution du module d'élasticité et de la dureté (comme indiqué sur la figure 116), et ceci malgré les différences de forme et de dimension entre les deux types d'échantillon testés.



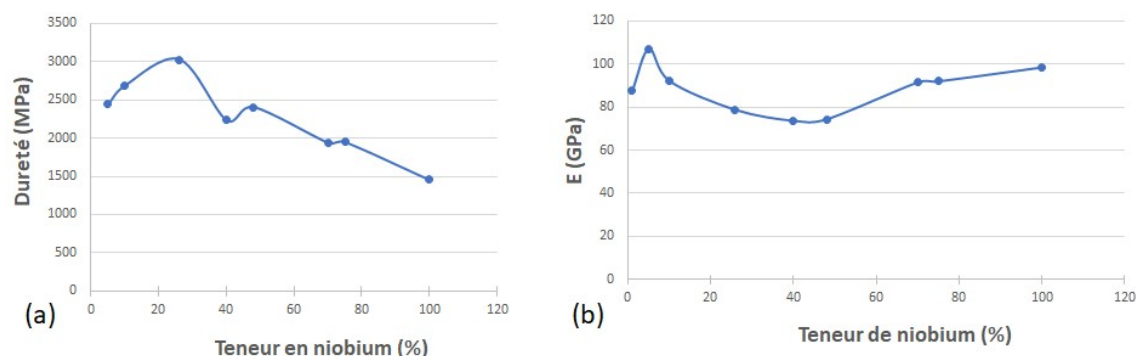


Figure 116: Evolution de la dureté et du module d'élasticité obtenus par indentation instrumentée. Valeurs obtenues à partir de l'échantillon FGM et des têtes d'éprouvettes de traction.

A partir des essais d'indentation instrumentée effectués sur l'échantillon FGM ainsi que sur les têtes d'éprouvette de traction, la loi L'Hollomon a été identifiée pour les différents gradients de compositions chimiques. Les résultats, présentés dans la figure 117, révèlent que la résistance mécanique augmente jusqu'à 26% de niobium, puis diminue jusqu'à 100% Nb. Il apparaît cependant, pour des teneurs équivalentes en niobium, que la résistance mécanique obtenue sur les têtes de traction est légèrement plus faible que celle obtenue sur l'échantillon FGM (exemple pour 40% et 48% Nb).

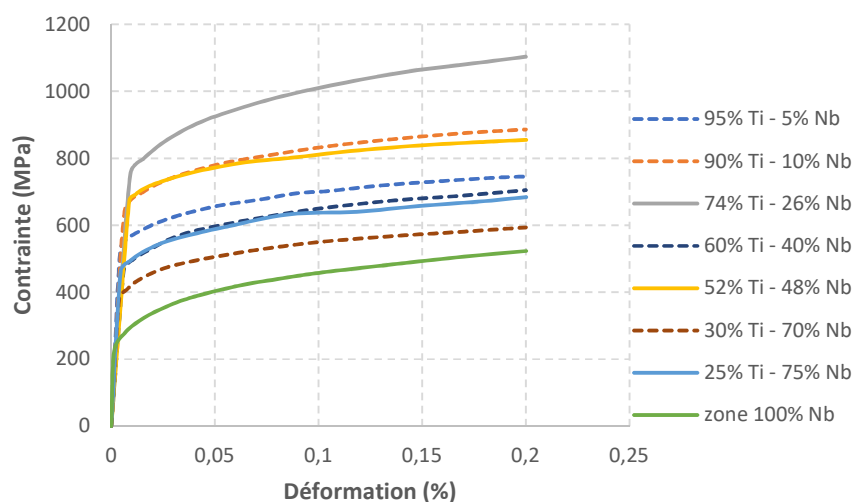


Figure 117: Lois identifiées par indentation instrumentée à partir de l'échantillon FGM (variation par palier de 25% ; courbes en traits pleins) et des têtes d'éprouvettes de traction (composition variant de 5%, 10%, 40% et 70% en niobium ; courbes en pointillées).

La figure 118 représente les lois d'écroissage obtenues par indentation et par traction. Comme mentionnée dans le chapitre 2, toutes les lois d'écroissage passant dans les enveloppes minimales et maximales peuvent être considérées comme « solution ». Du fait de l'hétérogénéité non négligeable du matériau, prouvé par une reproductibilité non parfaite dans le cas de l'indentation et de la traction, le domaine de confiance de la solution est relativement large. Hormis l'alliage contenant 70% Nb, les

essais d'indentation conduisent à la caractérisation d'un matériau plus résistant que celui caractérisé par traction.

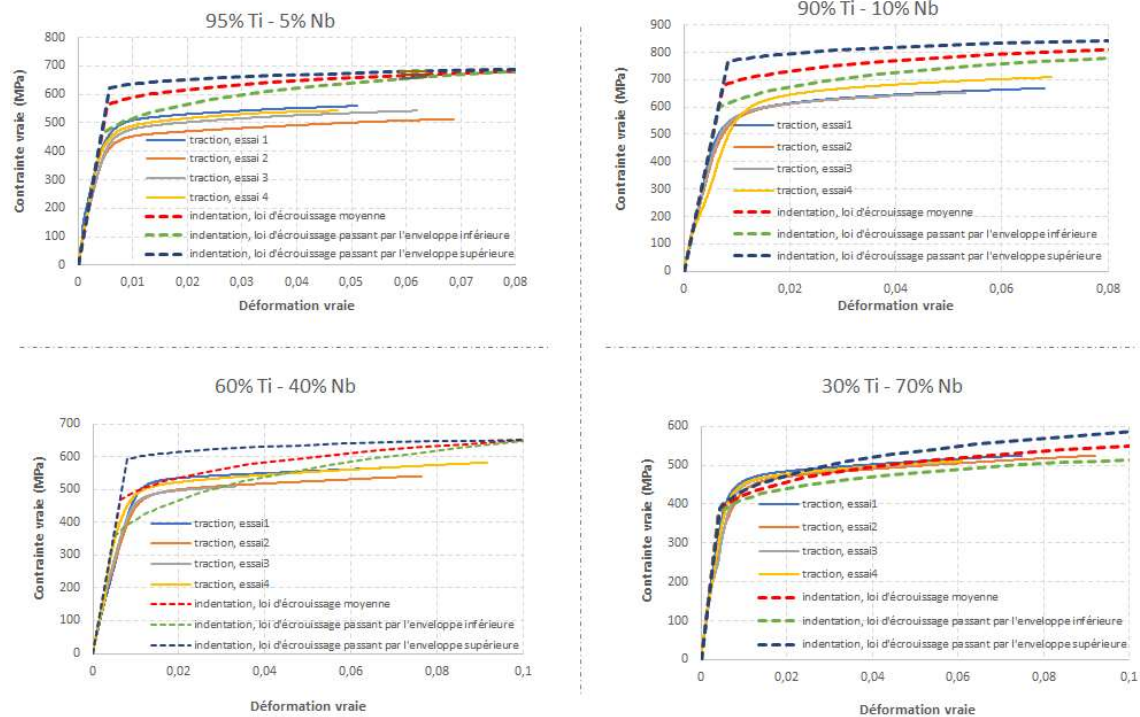


Figure 118: Comparaison entre lois d'écrouissage identifiées par indentation instrumentée et par traction uniaxiale

➤ Différence de comportement entre indentation et traction

La différence de comportement en traction et en indentation des alliages étudiés peut s'expliquer par l'hétérogénéité mécanique du matériau. En effet, si la résistance de la surface des éprouvettes de traction est supérieure à celle du cœur de l'éprouvette, un essai de dureté conduit à la caractérisation d'un matériau plus résistant que celui caractérisé par un test de traction.

Afin de vérifier la présence d'une hétérogénéité mécanique entre la surface et la section de l'éprouvette de traction, des essais de dureté ont été réalisés sur l'alliage 95%Ti-5%Nb. Cet alliage a été choisi car il présente l'écart le plus marqué entre les lois d'écrouissage obtenues par indentation et par traction (figure 118). Des essais ont ainsi été réalisés à la surface et dans les sections parallèles et perpendiculaires des échantillons de traction.

Les résultats, présentés dans la figure 119, montrent que la dureté de la surface (c'est-à-dire où ont été effectués les essais d'indentation) est légèrement supérieure à celles obtenues dans le cœur de l'échantillon de traction. Cette résistance plus élevée au niveau de la surface est davantage marquée pour les duretés sous charge de 500 g. Cela indique que l'augmentation de la résistance s'effectue dans une zone peu profonde.

L'augmentation de la résistance en surface peut donc expliquer en partie la différence de comportement entre les tests de traction et les essais d'indentation instrumentée sur les échantillons Ti-Nb étudiés. Cette augmentation étant faible et sur une zone en surface relativement restreinte, elle n'est peut-être pas la seule raison.

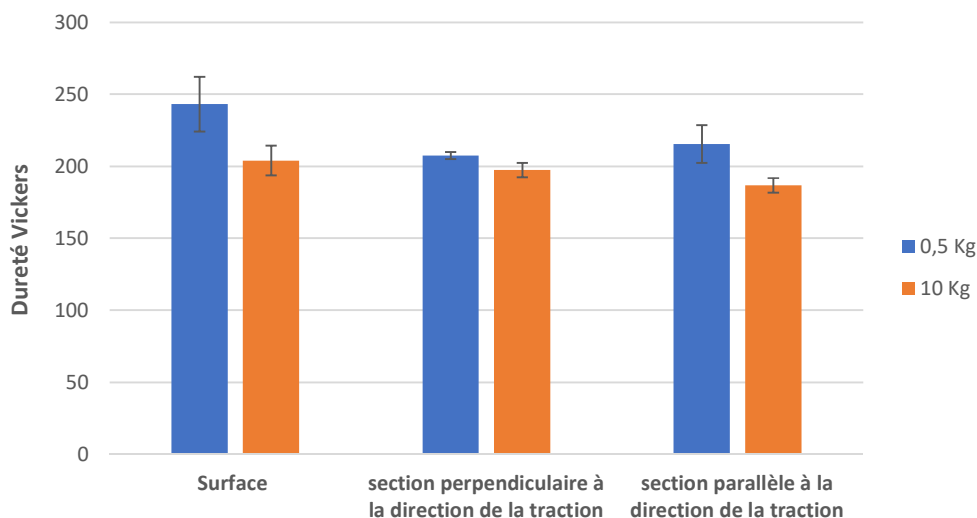


Figure 119: Dureté obtenue sur la surface et dans les sections parallèles et perpendiculaires à la direction de traction. Résultats pour des charges de 500 g et 10 kg.

Une explication pourrait être que le volume caractérisé par indentation est très différent de celui caractérisé en traction. Une étude récente sur des alliages Ti64 obtenus par procédé PBF-SLM montre que la courbe d'écouissage obtenue lors d'un test de traction dépend du volume de l'échantillon (Dzuga et al., 2018). Les auteurs expliquent que cette influence est due à une différence des rapports surface/volume, de l'historique thermique et du nombre de défauts dans les échantillons.

Des essais de traction sur des éprouvettes Ti-Nb de différentes dimensions pourraient être effectués afin d'examiner l'influence du volume caractérisé sur la loi d'écouissage obtenue.

L'anisotropie de la loi de comportement des alliages Ti-Nb pourrait également expliquer la différence de comportement en traction et en indentation. Un essai de traction uniaxiale conduit à un état de traction pur ou de traction-cisaillement selon l'orientation de la section considérée. En revanche, un essai d'indentation a pour conséquence l'introduction d'un champ de déformation plastique en traction et en compression selon l'orientation et la localisation de la section considérée. Une étude récente sur des alliages Ti64 obtenus par procédé PBF montre une anisotropie de la loi de comportement du matériau selon que les sollicitations sont en cisaillement ou en traction (Wilson-Heid et al., 2018). Les auteurs montrent également l'obtention de lois d'écouissage différentes selon que les contraintes sont appliquées dans les directions parallèles ou perpendiculaires à la direction de fabrication de la pièce.

#### ➤ Synthèse sur les essais d'indentation instrumentée

Ces analyses permettent de confirmer l'intérêt et la pertinence de l'indentation instrumentée pour la caractérisation des échantillons à gradients de compositions chimiques. En effet, les résultats obtenus par indentation instrumentée évoluent de façon similaire aux résultats obtenus à partir des tests de traction. Un écart est toutefois observé entre les deux techniques, ce qui peut s'expliquer par différentes raisons.

## 4.4 Influence des paramètres opératoires sur l'alliage Ti64-Mo

### 4.4.1 Adaptation de la puissance laser et de la granulométrie des poudres

Les différentes analyses réalisées sur l'alliage Ti64-Mo ont mis en évidence la présence de nombreuses particules non fondues de molybdène dans les dépôts mixtes. En vue de réduire la quantité d'infondus, les paramètres opératoires tels que la puissance laser et la granulométrie des poudres de molybdène ont été adaptés (tableau 17).

La poudre de molybdène, dont la granulométrie est de 45-75  $\mu\text{m}$ , a de nouveau été tamisée pour conserver uniquement les particules dont le diamètre est inférieur à 63  $\mu\text{m}$ .

Tableau 17: Paramètres opératoires testés en vue de réduire la quantité de particules non fondues de molybdène

Référence	Echantillon de référence	Adaptation des paramètres opératoires		
	N°1	N°2	N°3	N°4
<b>Puissance laser (W)</b>	1800	2000	1800	2000
<b>Granulométrie du Mo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	< 75	< 75	< 63	< 63

### 4.4.2 Résultats

#### ➤ Influence des paramètres opératoires sur la quantité d'infondus

Afin d'analyser l'influence des paramètres opératoires sur le taux d'infondus contenus dans les dépôts mixtes, des mesures de quantification par microscopie optique ont été réalisées sur les différents échantillons.

Les résultats sont présentés dans la figure 120 et comparés avec l'échantillon de référence (courbe bleue) dont l'analyse a été vue précédemment. La modification de la puissance laser et/ou de la granulométrie des poudres montre très nettement l'influence sur la quantité d'infondus présents dans les dépôts mixtes.

En effet, à puissance égale (exemple 1800 W), la diminution de la granulométrie de 75  $\mu\text{m}$  à 63  $\mu\text{m}$  entraîne une diminution du taux d'infondus. Toutefois, le profil de la courbe reste similaire à celui de l'échantillon de référence, c'est-à-dire que le taux de particules non fondues augmente considérablement avec l'ajout de molybdène (2,7% d'infondus pour 25% Mo et 12,4% d'infondus pour 75% Mo). Cependant, à puissance égale plus importante (exemple 2000 W), la diminution de la granulométrie de 75  $\mu\text{m}$  à 63  $\mu\text{m}$  a peu d'influence sur la quantité d'infondus.

De plus, à granulométrie constante (exemple 75  $\mu\text{m}$ ), l'augmentation de la puissance laser permet de diminuer considérablement la quantité d'infondus et l'évolution du taux d'infondus avec l'ajout de molybdène est beaucoup moins prononcé (environ 7% d'infondus pour 25% Mo et environ 10% d'infondus pour 75% Mo). Cependant, à granulométrie constante plus fine (exemple 63  $\mu\text{m}$ ), l'augmentation de la puissance laser a peu d'effet.

Ces analyses mettent en avant une forte interaction entre la puissance laser et la taille des particules. Il serait également intéressant d'utiliser une source laser plus puissante (> 2 kW) pour déterminer la densité d'énergie à partir de laquelle les dépôts mixtes de cette nature ne présentent aucun infondu.

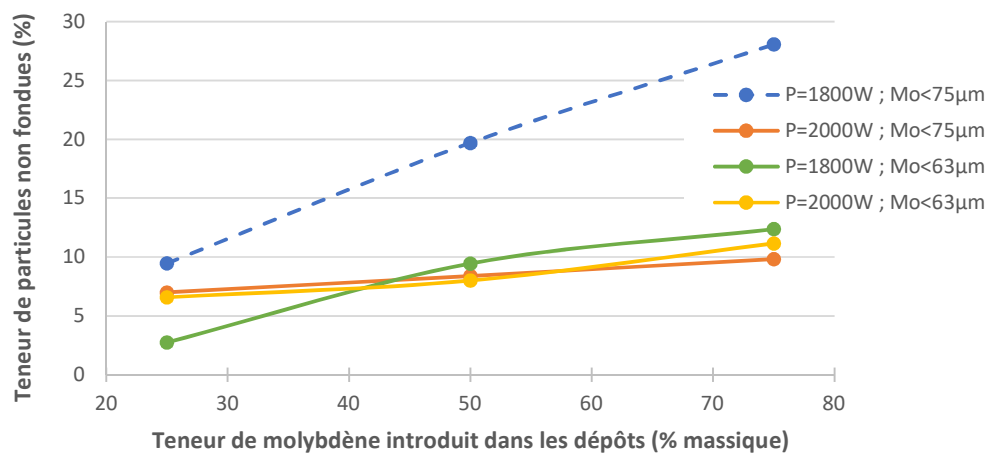


Figure 120: Teneur de particules non fondues de molybdène selon la composition chimique du gradient. Influence de la puissance laser et de la granulométrie des poudres. Comparaison avec l'échantillon de référence (courbe bleue).

#### ➤ Influence des paramètres opératoires sur les propriétés mécaniques

Des mesures de microdureté ont été réalisées sur l'un des échantillons dont les paramètres ont été optimisés et donc le taux d'infondu réduit. Ce choix a conduit à l'analyse de l'échantillon n°2 avec une puissance laser de 2000 W et une granulométrie de poudre de molybdène inférieure à 75 µm.

Les résultats révèlent un profil de microdureté identique à celui de l'échantillon de référence (cf. figure 105), bien que les valeurs soient supérieures d'environ 20 HV. Le taux d'infondu étant moins élevé, cela signifie que la teneur en molybdène comprise dans la matrice de l'échantillon est plus élevée et, par conséquent, le risque de créer des intermétalliques  $\text{Mo}_3\text{Al}$  est plus fort. Cette hypothèse expliquerait la hausse de microdureté observée dans l'échantillon n°2. De plus, le gradient contenant 75% Mo présente toujours une microdureté très élevée d'environ 450 HV.

#### ➤ Influence des éléments d'alliages sur le taux d'infondu et les propriétés mécaniques

Afin de valider l'hypothèse émise concernant la formation d'intermétallique  $\text{Mo}_3\text{Al}$  et les valeurs élevées pour le gradient contenant 75% Mo, des échantillons Ti-Mo ont été réalisés dans des conditions opératoires similaires, c'est-à-dire avec une puissance laser de 1800 W et 2000 W et une granulométrie de molybdène inférieure à 63 µm. Les échantillons comportent cinq gradients où la composition chimique varie par palier de 25%. En remplaçant le Ti64 par du titane pur, les éléments d'alliages Al et V sont supprimés ainsi que les risques de formation d'intermétalliques  $\text{Mo}_3\text{Al}$  (Kottcamp and Langer, 1992).

Les échantillons Ti-Mo présentent un taux d'infondu d'environ 5% pour 25% Mo et de 11% pour 50% Mo, soit des teneurs similaires à celles observées dans les échantillons Ti64-Mo obtenus avec des paramètres opératoires optimisés (tableau 18). Cependant, le gradient contenant 75% Mo présente

un taux d'infondus d'environ 25% proche de celui de l'échantillon de référence. Cette brusque augmentation pour 75% Mo reste aujourd'hui inexpliquée.

Tableau 18: Récapitulatif des paramètres opératoires testés sur deux alliages de nature différente. Taux d'infondus mesuré par microscopie optique dans les gradients mixtes contenant 25%, 50% et 75% de molybdène.

	Nature de l'alliage	Paramètres opératoires		Taux d'infondus (en %) selon la composition du gradient		
		Puissance laser (W)	Granulométrie molybdène (µm)	25% Mo	50% Mo	75% Mo
<b>Echantillon de référence</b>	Ti64-Mo	1800	75	9,5	19,7	28
<b>Influence des paramètres opératoires</b>	Ti64-Mo	2000	75	7	8,4	9,8
		1800	63	2,7	9,5	12,4
		2000	63	6,6	8	11,2
<b>Influence des éléments d'alliages</b>	Ti-Mo	1800	63	5,4	11	26,2
		2000	63	5	11,3	25,2

Les mesures de microdureté réalisées sur l'échantillon Ti-Mo sont illustrées dans la figure 121 et comparées à l'échantillon de référence. Les analyses révèlent un pic de microdureté pour 25% Mo qui n'existait pas pour l'alliage Ti64-Mo. De plus, le gradient contenant 75% Mo présente toujours un pic de microdureté avec une moyenne de 378 HV.

Ces résultats invalident l'hypothèse sur la formation d'intermétalliques  $Mo_3Al$  et posent une nouvelle question quant à la présence d'une augmentation de microdureté pour 25% Mo dans les alliages Ti-Mo.

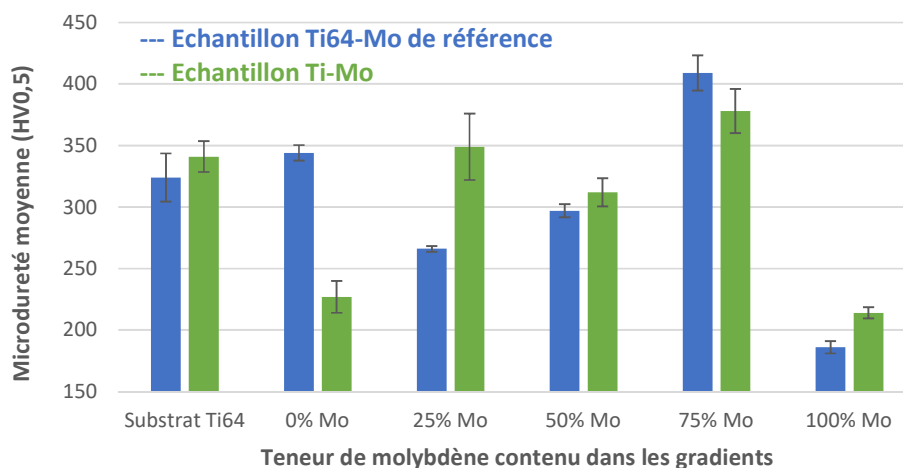


Figure 121 : Evolution de la microdureté le long de l'échantillon Ti64-Mo de référence et de l'échantillon Ti-Mo. Ces résultats mettent en évidence l'influence des éléments d'alliage Al et V sur l'évolution de la microdureté le long d'un échantillon à gradient de composition.

## Conclusion du chapitre 4

Le chapitre 4 a fait l'objet d'une étude approfondie sur deux alliages binaires à gradient de composition chimiques : l'alliage Ti64-Mo et l'alliage Ti-Nb. Dans les deux cas, l'ajout en élément d'alliage a été testé sur une gamme complète de 0% à 100% par palier de 25%.

D'une part, les analyses ont montré que l'ajout de molybdène ou de niobium conduit à une modification de la microstructure. Les dépôts contenant 50% et 75% de molybdène pour le premier alliage et 25% à 75% de niobium pour le second alliage, présentent une microstructure dendritique liée au refroidissement. Il a de plus été montré que l'ajout de molybdène ou de niobium à hauteur de 25% conduit à une stabilisation de la phase  $\beta$ , confirmant ainsi l'effet  $\beta$ -gène de ces deux éléments.

Les analyses cristallographiques ont révélé une modification de la forme des grains (colonnaires / équiaxes / colonnaires pour l'alliage Ti64-Mo ; équiaxes à colonnaires pour l'alliage Ti-Nb) ainsi qu'une évolution de la taille des grains (153-395  $\mu\text{m}$  de long et 47-113  $\mu\text{m}$  de large pour les grains colonnaires du gradient contenant 25% Mo, 5-60  $\mu\text{m}$  pour les grains équiaxes du gradient contenant 75% Mo ; grains équiaxes de diamètre 64  $\mu\text{m}$  pour 25% Nb, 90  $\mu\text{m}$  pour 50% Nb et 52  $\mu\text{m}$  pour 75% Nb). De plus la refusion successive des cordons a mis en évidence la présence de lignes de petits grains aux interfaces entre deux cordons.

Le choix de la stratégie de construction (dépôt d'un cordon ou de deux cordons de large) joue également un rôle sur la structure cristallographique de l'alliage. Il a en effet été montré que la fabrication d'un échantillon Ti64-Mo de deux cordons de large présente une zone de recouvrement composée de gros grains équiaxes due au phénomène de recristallisation.

D'autre part, la variation de composition chimique conduit à une évolution des propriétés mécaniques. L'alliage Ti64-Mo présente une augmentation de la microdureté entre 25% et 75% de molybdène. Les valeurs élevées atteintes pour 75% de molybdène (450 HV) sont particulièrement surprenantes et restent aujourd'hui inexplicables. L'alliage Ti-Nb présente quant à lui une diminution de la microdureté au fur et à mesure que le taux de niobium augmente.

L'ajout de niobium entre 5% et 40% conduit à une diminution du module de Young de 100 GPa à 58 GPa. Pour des valeurs supérieures à 40% Nb, le module d'élasticité augmente en raison de la présence de particules non fondues de niobium. L'alliage Ti64-Mo montre quant à lui une augmentation du module de Young entre 25% Mo (77 GPa) et 75% Mo (168 GPa). Toutefois, ces analyses sont à interpréter avec précaution du fait de la difficulté à obtenir certaines éprouvettes de traction.

Des essais d'indentation instrumentée ont permis de déterminer les lois de comportement de l'alliage Ti-Nb directement sur un échantillon à gradient de composition de petite dimension. Cette technique est particulièrement pertinente quant à la caractérisation des propriétés mécaniques de ces échantillons et aboutit à des profils similaires à ceux obtenus par traction sur des éprouvettes normalisées à composition fixe (illustrant le comportement d'un échantillon FGM).

Les dépôts mixtes des deux alliages présentent de nombreuses particules non fondues (nodules de molybdène dans l'alliage Ti64-Mo et nodules de niobium dans l'alliage Ti-Nb). La présence de ces infondues a été expliquée par la différence de température de fusion entre le titane (1670°C) et les éléments d'alliages (2468°C pour le niobium et 2617°C pour le molybdène). Une modification des paramètres opératoires, à savoir la puissance laser et la granulométrie des poudres, a permis de réduire considérablement le taux d'infondues dans les dépôts mixtes de l'alliage Ti64-Mo.

L'absence de particules non fondues dans les gradients 100% Mo et 100% Nb suggère que la différence de température de fusion entre les matériaux n'est pas la seule hypothèse. Un phénomène s'établit entre le titane et l'élément d'alliage (molybdène ou niobium) empêchant ainsi la fusion totale de l'élément d'alliage dont il est question.

La compréhension des phénomènes d'interaction laser/matière appliquée aux deux alliages étudiés sera présentée dans le chapitre 5 afin d'expliquer la présence de ces particules non fondues.



## CHAPITRE 5

# Phénomène d'interaction laser/matière expliquant la présence d'infondus dans les alliages étudiés

### 5.1 Introduction

L'élaboration d'alliages binaires à gradient de composition par injection différentielle a révélé la présence de particules partiellement fondues dans les dépôts mixtes, autrement dit les dépôts composés de titane et d'un élément réfractaire (molybdène ou niobium).

Une adaptation des paramètres opératoires, en particulier une augmentation de la puissance laser et une réduction de la granulométrie des poudres réfractaires, a été mise en place et a permis de réduire considérablement la quantité d'infondus dans les dépôts mixtes (cf. chapitre 4). Toutefois, ces infondus demeurent toujours présents.

Ce chapitre a pour but d'apporter des éléments de compréhension en vue d'expliquer la présence et l'origine de ces infondus. Pour cela, le principe de l'interaction laser/matière sera abordé afin d'appréhender les mécanismes mis en jeu. Plusieurs hypothèses seront ensuite définies et développées pour expliquer l'origine des infondus : un temps de vol trop court, une influence des propriétés optiques des matériaux et une densité d'énergie insuffisante pour fondre la totalité du matériau réfractaire. Ces éléments de réponses sont abordés de façon théorique et expérimentale.

## 5.2 Principe de l'interaction laser/matière et homogénéité des dépôts

### 5.2.1 Les différents types d'interaction

Les phénomènes d'interaction laser/matière peuvent être décomposés en deux catégories :

- L'interaction entre le laser et le matériau d'apport, c'est-à-dire les particules de poudres ;
- L'interaction entre le laser et le substrat.

Picasso et al. ont développé un modèle qui prend en considération ces deux phénomènes lors d'un dépôt avec apport de poudre latéral (Picasso and Hoadley, 1994).

Lors de leur interaction avec le laser, les particules de poudres peuvent atteindre leur point de fusion et fondre avant leur arrivée dans le bain liquide. Elles peuvent également être simplement échauffées lors de leur passage dans le faisceau laser et atteindre leur point de fusion au contact du bain liquide. Cela dépend de nombreux paramètres tels que le temps d'interaction laser/particule, la source laser ou encore la nature du matériau d'apport (Laurens et al., 1996).

De nombreux échanges ont lieu lors de l'interaction entre le laser et les particules de poudre (figure 122b) :

- Une partie de la puissance laser incidente est absorbée par les particules. Cela permet d'élever la température de la surface jusqu'au cœur de la particule. Une partie de cette puissance absorbée est ensuite dissipée par convection et rayonnement avec le milieu environnant ;
- Une partie de la puissance incidente est réfléchiée par les particules.

L'interaction entre le laser et le substrat conduit à des échanges similaires (figure 122c) :

- Une partie de la puissance transmise à travers le nuage de poudre permet de fondre localement le substrat pour créer le bain liquide dans lequel les particules simplement échauffées pourront fondre ;
- Une partie de la puissance transmise est dissipée par conduction, convection et rayonnement avec le milieu environnant ;
- Une partie de la puissance transmise est réfléchiée par le substrat.

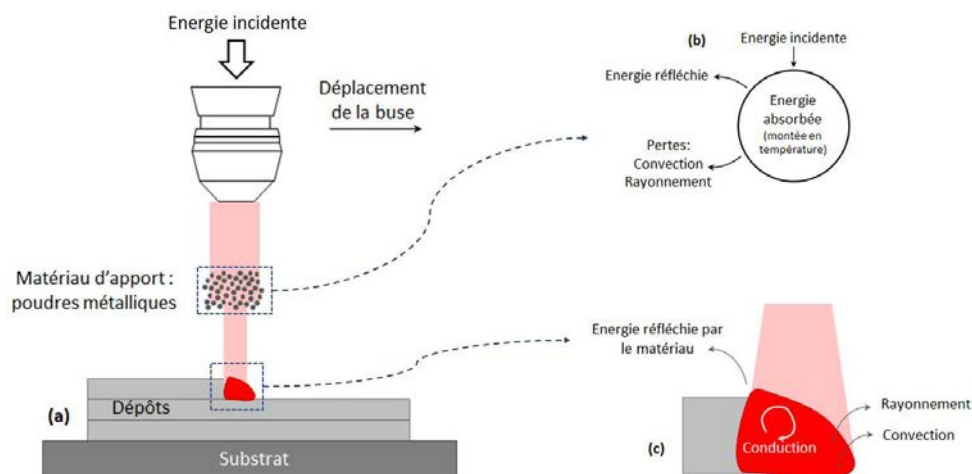


Figure 122: (a) Schéma général du principe de l'interaction laser/matière. (b) Interaction laser/particules (Lagain et al., 1987). (c) Interaction laser/substrat.

### 5.2.2 Etat des lieux des dépôts 100% matériaux réfractaires

Lors de l'étude des deux alliages binaires Ti64-Mo et Ti-Nb (cf. chapitre 4), les résultats ont mis en évidence la présence de nombreuses particules non fondues dans les dépôts mixtes, autrement dit dans les dépôts composés de deux matériaux. La figure 123 rappelle que le taux d'infondus augmente de 0% à 20% dans le cas de l'alliage Ti64-Mo, puis chute à 0% pour 100% Mo. Dans le cas de l'alliage Ti-Nb, le taux d'infondus augmente de 0% à 4% avant de chuter à 0% pour 100% Nb. Les analyses EDX ont notamment permis d'identifier ces particules comme étant des nodules résiduels de matériaux réfractaires (nodules de Mo dans le cas de l'alliage Ti64-Mo et nodules de Nb dans le second cas).

Toutefois, les dépôts contenant 100% de matériau réfractaire ne présentent aucune particule non fondue. Il est donc possible de fondre ces matériaux lorsqu'ils sont déposés seuls. Un phénomène apparaît entre le titane et l'élément d'alliage dans le cas des dépôts mixtes, engendrant ainsi la présence d'infondus.

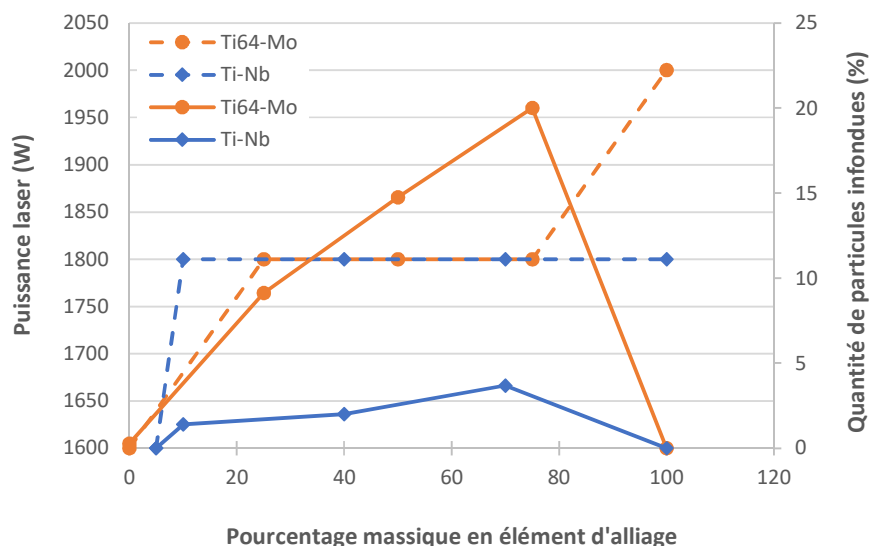


Figure 123: Taux d'infondus (traits pleins) et puissance laser (lignes en pointillées) en fonction de la teneur en élément d'alliage pour les deux alliages étudiés.

### 5.2.3 Hypothèses sur la présence d'infondus dans les alliages étudiés

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la présence des infondus observés dans les dépôts mixtes des deux alliages binaires :

- Un temps de vol trop court pour chauffer ou fondre les particules ;
- Des propriétés optiques particulièrement différentes pour chaque matériau qui influent sur la fusion des poudres ;
- Une densité d'énergie insuffisante pour fondre les particules.

Ces hypothèses sont développées et vérifiées dans la suite de ce chapitre.

### 5.2.4 Propriétés des matériaux étudiés

De nombreuses propriétés sont prises en compte dans les hypothèses exposées précédemment. Ces propriétés, présentées dans les tableaux 19 à 22, concernent à la fois les matériaux étudiés, le gaz inerte et le laser.

Tableau 19 : Propriétés physiques des matériaux étudiés (Combres, 2010; Maratray, 1992; Syre, 1976)

	Symbole	Unité	Nature du matériau		
			Titane	Molybdène	Niobium
Chaleur spécifique à l'état solide	$C_{ps}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	610	247	268
Chaleur spécifique à l'état liquide	$C_{pl}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	986	570	420
Température de fusion	$T_f$	K	1933	2933	2743
Chaleur latente de fusion	$\Delta H_f$	$J.kg^{-1}$	365000	290000	290000
Masse volumique	$\rho$	$kg.m^{-3}$	4430	10220	8570
Absorption à 980 $\mu m$	A	-	0,38634	0,37217	0,22512
Emissivité spectrale à l'état solide	$\epsilon_s$	-	0,58	0,55	0,67
Emissivité spectrale à l'état liquide	$\epsilon_l$	-	0,4	0,33	0,35
Conductivité thermique	k	$W.m^{-1}.K^{-1}$	16,7	137	52,3

Tableau 20 : Propriété du gaz inerte utilisé (argon)

	Symbole	Unité	Valeur
Masse volumique	$\rho_g$	$Kg.m^3$	1,784
Viscosité dynamique	$\mu$	$Kg.m^{-1}.s^{-1}$	$2,099.10^{-5}$
Conductivité thermique	k	$W.m^{-1}.K^{-1}$	0,036
Température	$T_g$	K	298,15

Tableau 21: Caractéristiques des poudres utilisées

	Symbole	Unité	Nature du matériau		
			Titane	Molybdène	Niobium
Débit massique de poudre choisit	$D_m$	$kg.s^{-1}$	$2,667.10^{-4}$	$3,333.10^{-4}$	$3,333.10^{-4}$
Diamètre moyen d'une particule	$D_{50}$	m	$8.10^{-5}$	$6.10^{-5}$	$5,6.10^{-5}$
Diamètre minimum d'une particule	$D_{min}$	m	$4,5.10^{-5}$	$4,5.10^{-5}$	$4,5.10^{-5}$
Diamètre maximum d'une particule	$D_{max}$	m	$1,1.10^{-4}$	$9.10^{-5}$	$6,3.10^{-5}$

Tableau 22 : Propriété du laser utilisé (laser à diodes de 2 kW)

	Symbole	Unité	Valeur
<b>Puissance fournie</b>	$P_f$	W	2000
<b>Diamètre du spot</b>	$\phi_L$	m	0,0006
<b>Demi-angle de divergence du faisceau</b>	$\alpha$	rad	0,22
<b>Distance buse/pièce</b>	WD	m	0,0125
<b>Section locale du faisceau</b>	$S_L$	m <sup>2</sup>	$2,8 \cdot 10^{-7}$

### 5.3 Temps de vol insuffisant

La première hypothèse testée pour identifier l'origine des particules non fondues est le temps de vol.

#### 5.3.1 Définition et calcul du temps de vol

➤ Définition, formules et hypothèse

Le temps de vol caractérise le temps mis par les particules pour parcourir la distance entre la sortie de la buse et la surface de travail constituée par le substrat. Ce temps de vol est défini par la formule suivante :

$$t_{vol} = \frac{WD}{V_0} \quad (1)$$

Où WD est la distance de travail, c'est-à-dire la distance entre la sortie de la buse et le substrat, et  $V_0$  est la vitesse des particules en sortie de buse.

La machine est configurée pour avoir une distance de travail de 12,5 mm. La vitesse des particules en sortie de buse est supposée égale à la vitesse du gaz porteur ( $V_g$ , le gaz neutre utilisé est de l'argon). Celle-ci dépend du débit volumique ( $Q=3$  L/min) et de la surface de passage du gaz ( $S$  en m<sup>2</sup>), telle que :

$$V_g = \frac{Q}{S} \quad (2)$$

Il convient donc de déterminer la surface de passage du gaz dans la chambre d'injection.

➤ Calcul de la surface de passage du gaz

La buse se caractérise par trois zones distinctes (Vetter, 1997), comme indiqué sur la figure 124 :

- **Zone 1** (points A-B) : cette zone correspond à la chambre de détente. Le volume y est constant et important, ce qui permet d'avoir des vitesses axiales importantes et par conséquent une bonne répartition des particules dans l'enceinte de la chambre. La surface de cette zone est la suivante :

$$S_z(AB) = S(AB) = \pi[(r_1 + r_2)^2 - r_1^2] \quad (3)$$

- **Zone 2** (points B-C) : il s'agit d'une zone d'étranglement où la vitesse du gaz s'accroît et entraîne les particules. La surface de cette zone s'exprime par :

$$S_z(BC) = \pi \left( (Z - l_4)^2 * \frac{(r_2 - r_3)^2}{l_3^2} + 2(Z - l_4) * r_1 * \frac{(r_2 + r_3)}{l_3} \right) \quad (4)$$

- **Zone 3** (points C-D) : cette zone est dimensionnée pour assurer la mise en forme du jet de poudre. Sa surface se calcule grâce à la formule suivante :

$$S_z(CD) = \pi * (r_{ext} - r_{int})^2 = \pi[(r_3 + Z * \tan\theta)^2 - (r_3 - r_4 + Z * \tan\theta)^2] \quad (5)$$

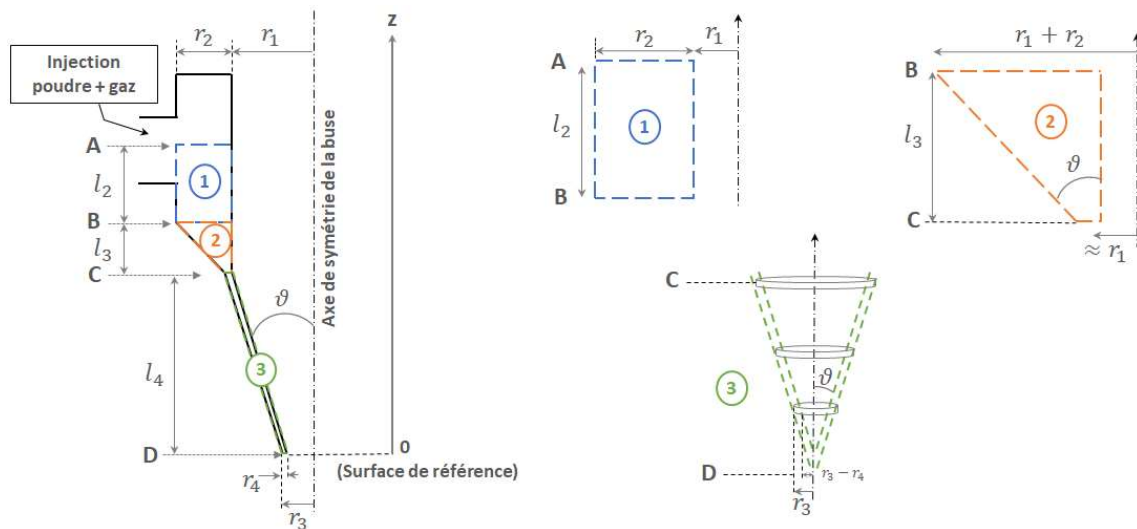


Figure 124: Schéma de la buse coaxiale et des trois zones de passage du gaz

Tableau 23: Caractéristiques de la buse utilisée

r1 (mm)	r2 (mm)	r3 (mm)	r4 (mm)	l1 (mm)	l2 (mm)	l3 (mm)	l4 (mm)	h (mm)	θ (°)	z <sub>BC</sub> (mm)	z <sub>CD</sub> (mm)
12,5	9,5	3,25	0,5	-	5,2	13,61	19,83	44	18	25	14

A partir des caractéristiques de la buse indiquées dans le tableau 23 et des équations (3) à (5), l'évolution de la surface de passage du gaz est représentée dans la figure 125.

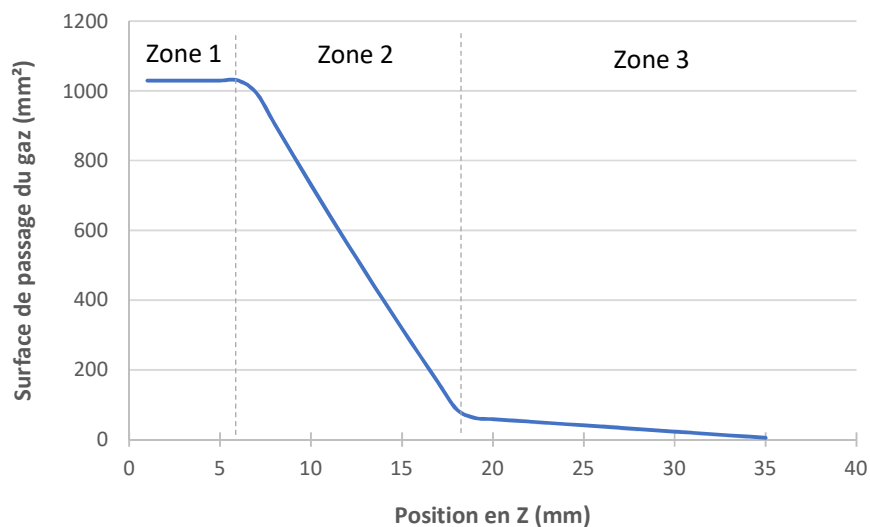


Figure 125: Surface de passage du gaz porteur à travers la buse coaxiale

➤ Temps de vol d'une particule

Connaissant l'évolution de la surface de passage du gaz porteur à travers la buse, il est possible de déterminer l'évolution de la vitesse du gaz et donc de déduire la vitesse des particules. La figure 126 indique que les particules ont une vitesse maximale d'environ 10 m/s en sortie de buse.

Grâce à l'équation (1), le temps de vol des particules est alors estimé à 1,22 ms.

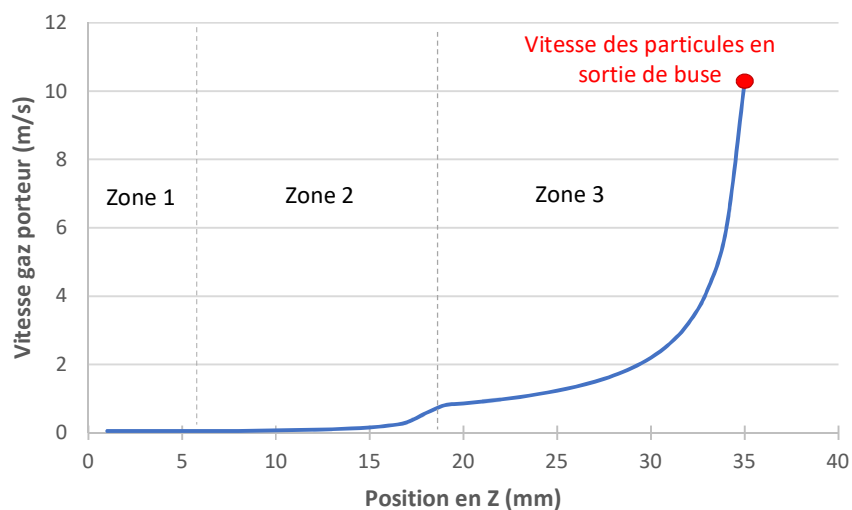


Figure 126: Vitesse du gaz porteur à travers la buse coaxiale

### 5.3.2 Détermination du temps de fusion d'une particule

Pour déterminer si le temps de vol est insuffisant et donc responsable de la présence de particules non fondues, il convient de déterminer le temps de fusion d'une particule.

#### ➤ Bilan thermique

Au cours de sa chute, la température d'une particule évolue sous l'effet de plusieurs phénomènes (Maisonneuve, 2008).

Une partie de la **puissance laser** est **absorbée** par la particule, ce qui se traduit par l'expression suivante :

$$P_{ab} = S_e * (1 - R) * \frac{P_f}{S_l} \quad (6)$$

Où  $S_e$  est la section efficace d'absorption de la particule telle que  $S_e = \pi * r_p^2$  et  $r_p$  le rayon de la particule ;  $1-R$  est le facteur d'absorption de la particule dans la longueur d'onde du laser ;  $P_f$  est la puissance fournie et  $S_l$  est la section locale du faisceau laser défini par  $S_l = \pi * [\tan(\alpha) * z + \frac{\phi_L}{2}]^2$ ,  $\phi_L$  étant le diamètre du spot laser en sortie de buse.

Une partie de la **chaleur** est **évacuée** par **convection** avec le gaz environnant, ce qui s'écrit :

$$P_{conv} = 4\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2 * h * (T_g - T) \quad (7)$$

Où  $D_p$  est le diamètre de la particule ;  $h$  est le coefficient de convection gaz/particule ;  $T_g$  est la température du gaz et  $T$  la température de la particule. Le coefficient  $h$  est quant à lui déterminé à partir de la conductivité thermique  $k$  du gaz tel que :

$$h = \frac{N_u * k}{D_p} \quad (8)$$

Le coefficient de Nusselt  $N_u$  s'exprime en fonction du nombre de Prandtl ( $Pr = \frac{\mu * Cp_g}{k}$ , avec  $\mu$  et  $Cp_g$  la viscosité dynamique et la chaleur spécifique du fluide) et du nombre de Reynolds  $Re$  (Hurevich et al., 2002) :

$$N_u = 2 + 0,66 * Re^{0,5} * Pr^{0,33} \quad \text{pour } Re \leq 2 \quad (9)$$

$$N_u = 1,05 * Re^{0,5} * Pr^{0,33} \quad \text{pour } 2 \leq Re \leq 400 \quad (10)$$

Le nombre de Reynolds s'exprime quant à lui de la façon suivante :

$$Re = |U - V_p| * \frac{(\rho_g * D_p)}{\mu} \quad (11)$$



Où  $U$  est la vitesse du gaz porteur ;  $V_p$  la vitesse de la particule ;  $\rho_g$  et  $\mu$  sont la masse volumique et la viscosité dynamique du gaz. Dans le cas présent, la vitesse des particules étant considérée comme égale à la vitesse du gaz porteur, le nombre de Reynolds est égale à 0. Ainsi, l'équation (8) peut s'écrire :

$$h = \frac{2 * k}{D_p} \quad (12)$$

Enfin, une partie de l'énergie est évacuée par rayonnement avec le milieu extérieur telle que :

$$P_{ray} = 4\pi \left(\frac{D_p}{2}\right)^2 * \epsilon * \sigma * (T_g^4 - T^4) \quad (13)$$

Où  $\epsilon$  est l'émissivité spectrale de la particule dans toutes les longueurs d'onde et  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma=5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ )

Le bilan thermique d'une particule est donc le suivant :

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D_p}{2}\right)^3 * \rho_p * C_{p_p} * \frac{dT}{dt} = P_{ab} - P_{conv} - P_{ray} \quad (14)$$

Où  $\rho_p$  et  $C_{p_p}$  désignent la masse volumique et la chaleur spécifique de la particule.

L'évolution de la température d'une particule s'exprime alors selon l'équation :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{D_p * \rho_p * C_{p_p}} \left( \frac{3}{2} A \frac{P_f}{S_L} - \frac{6 * N_u * k}{D_p} (T_g - T) - 6\epsilon * \sigma (T_g^4 - T^4) \right) \quad (15)$$

➤ Calcul du temps de montée en température

A partir de l'équation (15), il est possible de calculer le temps nécessaire à une particule pour atteindre sa température de fusion et ce quelle que soit la nature de la particule. Ce temps de montée en température s'exprime donc de la façon suivante :

$$t = \int_{T=T_0}^{T=T_f} \frac{1}{\frac{1}{D_p * \rho_p * C_{p_p}} \left( \frac{3}{2} A \frac{P_f}{S_L} - \frac{6 * N_u * k}{D_p} (T_g - T) - 6\epsilon * \sigma (T_g^4 - T^4) \right)} dT \quad (16)$$

Un programme Matlab a été créé pour résoudre l'équation (16). En considérant une particule mono-matériau, ses propriétés à l'état solide et son diamètre moyen, les temps de montée en température sont les suivants (tableau 24) :

Tableau 24: Temps de montée en température d'une particule selon la nature du matériau. Calcul pour un diamètre moyen.

Nature de la particule	Titane	Molybdène	Niobium
Temps de montée en température (ms)	0,09	0,1	0,1

- Calcul du temps de changement de phase

L'équation (16) indique le temps nécessaire à une particule pour atteindre sa température de fusion. A ce stade, la particule est échauffée mais est toujours dans un état solide. Pour passer à l'état liquide, la particule doit recevoir une énergie égale à son enthalpie de changement d'état ( $\Delta H_f$ ). Ainsi, le temps nécessaire à une particule pour changer de phase est défini par l'équation (17) et les résultats sont présentés dans le tableau 25 :

$$\Delta t_f = \frac{\frac{2}{3} \rho_p * D_p * \Delta H_f}{\frac{4 * N_u * k}{D_p} (T_g - T_f) + 4\varepsilon * \sigma (T_g^4 - T_f^4) + A \frac{P_f}{S_L}} \quad (17)$$

Tableau 25: Temps de changement de phase d'une particule selon la nature du matériau. Calcul pour un diamètre moyen.

Nature de la particule	Titane	Molybdène	Niobium
Temps de changement de phase (ms)	0,03	0,05	0,06

- Temps de fusion d'une particule

Le temps nécessaire à la fusion d'une particule est donc calculé en couplant les équations (16) et (17). Le tableau 26 indique les temps de fusion d'une particule de diamètre moyen selon la nature du matériau. Le temps de vol calculé précédemment est également rappelé dans le tableau 26.

Tableau 26: Temps de fusion d'une particule selon la nature du matériau. Calcul pour un diamètre moyen.

Nature de la particule	Titane	Molybdène	Niobium
Temps de fusion (ms)	0,1	0,1	0,2
Temps de vol (ms)	1,2	1,2	1,2

Le temps de fusion peut également être calculé en considérant le diamètre minimum et maximum de la particule. La figure 127 montre que le temps de fusion d'une particule de titane est d'autant plus élevé que le diamètre de la particule est important. Les mêmes conclusions sont faites pour une particule de molybdène et de niobium.

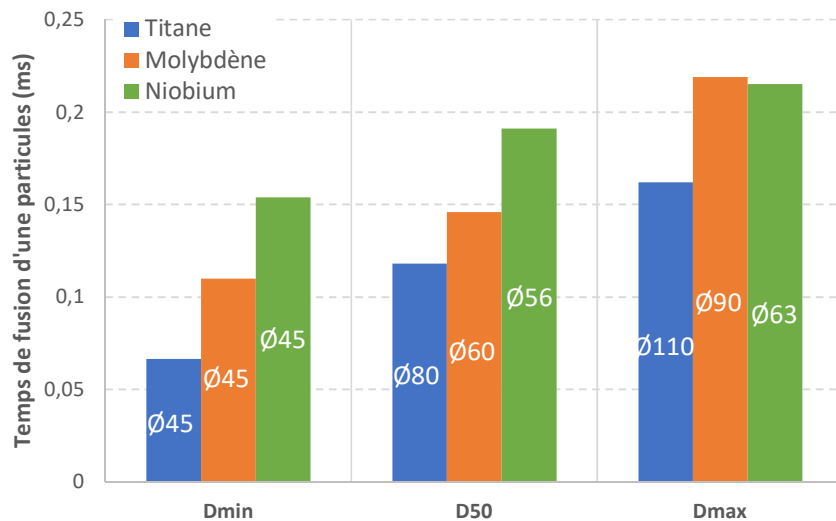


Figure 127: Temps de fusion d'une particule de titane, de molybdène et de niobium pour différents diamètres.

### 5.3.3 Comparaison et conclusion

Le tableau 26 indique que le temps nécessaire à la fusion d'une particule de titane est plus faible que pour une particule de molybdène ou de niobium, ce qui est cohérent avec la différence de température de fusion entre le titane et les matériaux réfractaires mis en œuvre dans cette étude. Cependant, le temps de fusion du niobium est supérieur à celui du molybdène alors que sa température de fusion est moins importante. Il apparaît donc que la température de fusion du matériau n'est pas le seul paramètre influant mais que les propriétés physiques des matériaux rentrent également en compte.

De plus, le temps de vol est largement supérieur au temps de fusion (quelle que soit la nature du matériau), ce qui signifie que les particules ont le temps nécessaire pour être homogène en température et qu'elles sont fondues avant leur arrivée dans le bain liquide. Pour que le temps de vol soit inférieur au temps de fusion et que les particules n'aient pas le temps d'être homogène en température, leurs diamètres devraient être de 850 μm pour du titane, 520 μm pour du molybdène et 370 μm pour du niobium.

Ces résultats montrent que le temps de vol n'est pas le paramètre responsable de la présence des infondus dans les dépôts mixtes. Ceci est cohérent avec le fait que les dépôts 100% matériau réfractaire ne présentent aucune particules infondues.

## 5.4 Influence des propriétés optiques des matériaux

La seconde hypothèse consiste à prendre en considération les propriétés optiques des matériaux et l'état dans lequel se trouve les particules.

#### 5.4.1 Absorption et émissivité des matériaux

##### ➤ Absorption

Lors de l'interaction entre le laser et le matériau d'apport, l'interaction du rayonnement a lieu avec les électrons libres au voisinage de la surface (Laurens et al., 1996). L'énergie fournie sera soit absorbée par le matériau d'apport, soit réfléchi et donc perdue. Il est alors possible de définir un facteur d'absorption ( $A$ ) qui est le rapport entre le flux absorbé et le flux incident. Ce facteur peut également être relié aux paramètres optiques de la surface tel que :

$$A = 1 - R = \frac{4 * n_{\lambda}}{(n_{\lambda} + 1)^2 + k_{\lambda}^2} \quad (18)$$

Où  $n_{\lambda}$  est l'indice de réfraction et  $k_{\lambda}$  est le coefficient d'extinction.

Le facteur d'absorption dépend de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du faisceau mais aussi de la température et de l'état de surface du matériau.

Connaissant le facteur d'absorption, il est alors possible de définir le facteur de réflexion ( $R$ ) de la façon suivante :

$$R = 1 - A \quad (19)$$

##### ➤ Emissivité

Lors des rayonnements dits thermiques, il est nécessaire de prendre en compte les transformations d'énergie interne en énergie radiative, autrement dit le phénomène d'émission (Matteï, 2005). Pour cela, il faut définir l'émissivité qui s'exprime comme le rapport entre le flux d'énergie émis par un corps à une température donnée et le flux d'énergie émis par un corps noir à même température.

La figure 128 représente l'évolution de l'émissivité normale spectrale en fonction de la température de rayonnement pour les trois matériaux étudiés. Les calculs sont pris en compte pour 684,5 nm car c'est l'unique valeur pour laquelle l'émissivité spectrale est disponible pour les trois matériaux étudiés et qui permet par conséquent une comparaison entre ces matériaux. Le point de fusion du Ti64 étant plus bas que celui du molybdène et du niobium, l'émissivité du Ti64 chute à l'état liquide avant celle des deux autres matériaux. Il peut également être noté que l'émissivité du molybdène chute à l'état liquide beaucoup plus rapidement que pour le Ti64 et le niobium où il faut entre 200 K et 400 K pour que les matériaux passent de l'état solide à l'état liquide.

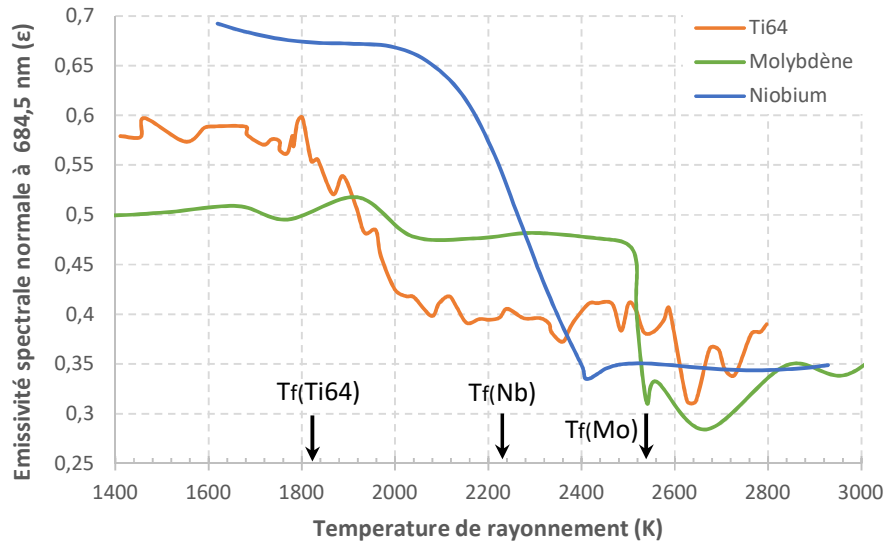


Figure 128: Emissivité normale spectrale en fonction de la température de rayonnement. Evolution pour le Ti64 (Boivineau et al., 2006), le molybdène (Cagran et al., 2004) et le niobium (Seiffter et al., 2001).

Dans le cas d'un métal, l'interaction avec l'onde incidente s'effectue sur quelques nanomètres de profondeur. La source de chaleur est déposée sur une certaine épaisseur, à savoir la profondeur de pénétration optique, puis la chaleur se diffuse dans le matériau (aspect thermique).

Le temps de thermalisation permet de déterminer le temps nécessaire pour que la température d'une particule soit homogène de la surface jusqu'au cœur. Ce temps s'exprime de la façon suivante :

$$\tau = \frac{D_p^2}{D} \quad (20)$$

Où  $D_p$  est le diamètre de la particule et  $D$  est la diffusivité thermique telle que  $D = \frac{k}{\rho * Cps}$  avec  $k$  la conductivité thermique,  $\rho$  la masse volumique et  $Cps$  la capacité calorifique massique. A noter que ces calculs sont des approximations.

La figure 129 représente le temps de thermalisation d'une particule selon sa nature, son diamètre et son état (solide ou liquide). Ce temps caractéristique est d'autant plus important que le diamètre de la particule est grand. De plus, le titane présente un temps de thermalisation plus élevé que le molybdène ou le niobium, ce qui s'explique par le fait que ce matériau possède la conductivité thermique la plus petite et la capacité thermique massique la plus élevée des trois matériaux.

La poudre de Ti64 possède un diamètre moyen d'environ 80  $\mu\text{m}$ , ce qui donne un temps de thermalisation de 1,04 ms. Les poudres de molybdène et de niobium possèdent quant à elles un diamètre moyen de 60  $\mu\text{m}$  et 56  $\mu\text{m}$ , respectivement, ce qui conduit à un temps de thermalisation de 0,07 ms et 0,13 ms.

Il apparaît que les particules de poudres de molybdène et de niobium sont homogènes en température quelle que soit leur diamètre et leur état (c'est-à-dire en prenant en compte les propriétés à l'état

solide ou à l'état liquide) car le temps de thermalisation est inférieur au temps de vol. Dans le cas du titane, le diamètre critique à partir duquel les particules n'ont pas le temps d'être homogène en température est de 90  $\mu\text{m}$  à l'état solide et de 70  $\mu\text{m}$  à l'état liquide.

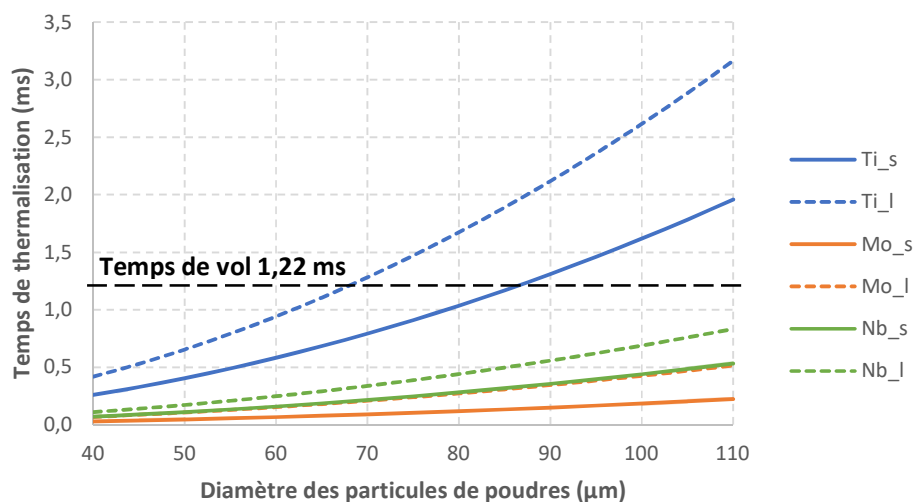


Figure 129: Evolution du temps de thermalisation selon le diamètre, la nature et l'état de la particule

#### 5.4.2 Calcul du temps de fusion selon l'état des particules

Les temps de fusion indiqués précédemment (tableau 26) ont été calculés en prenant en compte les propriétés des matériaux à l'état solide, en particulier la chaleur spécifique et l'émissivité spectrale. Afin de déterminer l'influence des propriétés optiques, le temps de fusion a été recalculé en prenant en compte les propriétés à l'état liquide, c'est-à-dire le cas extrême en terme de valeurs numériques. Les résultats sont présentés dans le tableau 27.

Le temps de fusion d'une particule, quelle que soit sa nature ou son diamètre, est plus important lorsque les propriétés sont prises à l'état liquide (par exemple 0,171 ms contre 0,118 ms pour une particule de titane de diamètre moyen). Le temps de fusion demeure néanmoins largement inférieur au temps de vol (1,22 ms).

Tableau 27: Temps de fusion (en ms) d'une particule selon ses propriétés optiques, son diamètre et la nature du matériau

	Propriétés à l'état solide			Propriété à l'état liquide		
	$D_{\min}$	$D_{50}$	$D_{\max}$	$D_{\min}$	$D_{50}$	$D_{\max}$
<b>Titane</b>	0,0665	0,118	0,162	0,0965	0,171	0,235
<b>Molybdène</b>	0,110	0,146	0,219	0,209	0,278	0,417
<b>Niobium</b>	0,154	0,191	0,215	0,213	0,265	0,297

### 5.4.3 Conclusion sur l'influence des propriétés des matériaux

Bien que le temps de fusion soit inférieur au temps de vol, et ce quel que soit l'état des particules, il apparaît dans la littérature que le facteur d'absorption du titane est supérieur à celui du molybdène et du niobium (cf. tableau 19).

De plus, dans le cas des dépôts mixtes, la figure 128 montre qu'une fois à l'état liquide, le titane réémet moins d'énergie que les particules de molybdène ou de niobium qui n'ont pas encore atteint leur point de fusion et qui sont donc encore à l'état solide. Le passage à l'état liquide du molybdène ou du niobium est plus tardif et est retardé par le passage à l'état liquide du titane. Tout se déroule comme si le titane liquide captait toute l'énergie en faisant écran au matériau réfractaire.

Le temps de vol étant très supérieur au temps de fusion, et ce même en considérant les propriétés à l'état liquide, les propriétés optiques des matériaux ne sont donc pas responsables de la présence des infondus dans les dépôts mixtes. Toutefois, l'effet écran du titane sur les matériaux réfractaires fournit une information importante.

## 5.5 Densité d'énergie insuffisante

La troisième hypothèse porte sur la densité d'énergie au cours de la fabrication. Plusieurs notions sont ici définies telles que l'atténuation du faisceau laser, le phénomène de diffraction ainsi que le phénomène d'évaporation des particules. Un bilan énergétique est également établi pour déterminer l'énergie absorbée par une particule et l'énergie nécessaire à la fusion d'une particule.

### 5.5.1 Bilan énergétique d'une particule

#### ➤ Energie absorbée par une particule

Au cours de sa chute, une particule de poudre qui passe à travers le faisceau laser est échauffée et accumule de l'énergie (Jouvard et al., 1997). Cela se traduit par l'expression suivante :

$$dq_{abs} = \frac{S_p}{S} * A * P_t(z) * dt \quad (21)$$

Où  $S_p$  est la section efficace de la particule ;  $S$  est la section du faisceau laser et dépend de  $z$  ;  $A$  est le facteur d'absorption de la particule ;  $P_t(z)$  est la puissance laser transmise à travers le nuage de poudre selon la formule  $P_t(z) = P_i * \exp(-\sigma * C(z)z)$  avec  $\sigma$  la section efficace d'absorption,  $P_i$  la puissance laser initiale et  $C(z)$  la concentration du nuage de poudre à la distance  $z$  ; le temps  $dt$  est fonction de l'épaisseur du nuage de poudre  $dz$  et de la vitesse de chute des particules  $v_p$  tel que  $dt = \frac{dz}{v_p}$ .

En faisant l'hypothèse que le faisceau laser est peu atténué à travers le nuage de poudre, c'est-à-dire que la puissance laser transmise  $P_t(z)$  est égale à la puissance incidente  $P_i$ , et en considérant que la vitesse de chute des particules est constante, l'énergie accumulée par une particule sur la distance buse/pièce WD peut alors s'écrire :

$$q_{abs} = \frac{S_p}{S} * A * \frac{P_i}{v_p} * WD \quad (22)$$

La figure 130 montre que l'énergie absorbée par une particule est d'autant plus élevée que son diamètre est important. De plus, pour un même diamètre, une particule de titane ou de molybdène absorbe environ 1,5 fois plus d'énergie qu'une particule de niobium.

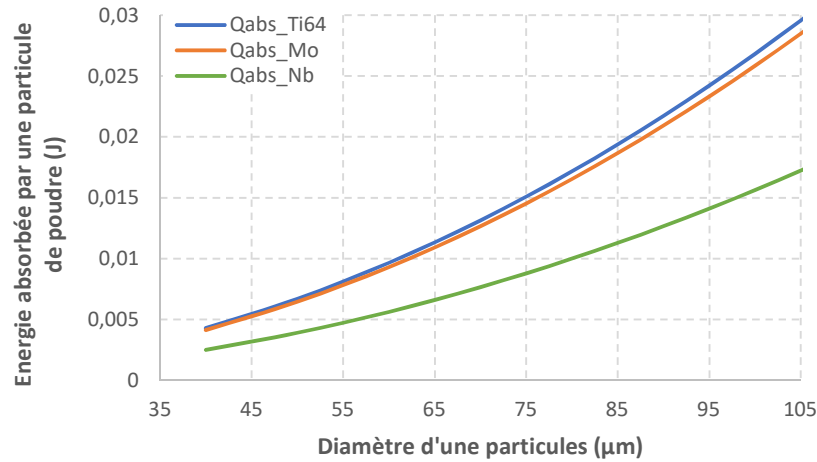


Figure 130: Energie absorbée selon le diamètre et la nature de la particule

➤ Energie nécessaire au chauffage d'une particule

L'énergie nécessaire pour chauffer la particule jusqu'à sa température de fusion se calcule de la façon suivante (Jouvard et al., 1997) :

$$q_{cha} = m_p * C_p * (T_f - T_{amb}) \quad (23)$$

Où  $m_p$  est la masse de la particule ;  $C_p$  est la chaleur spécifique ;  $T_f$  est la température de fusion et  $T_{amb}$  est la température ambiante.

La figure 131 montre que l'énergie nécessaire à la fusion de la particule est d'autant plus élevée que son diamètre est important. De plus, pour un même diamètre, une particule de molybdène nécessite environ 1,5 fois plus d'énergie pour atteindre sa température de fusion qu'une particule de titane, et une particule de niobium nécessite quant à elle 1,2 fois plus d'énergie qu'une particule de titane.



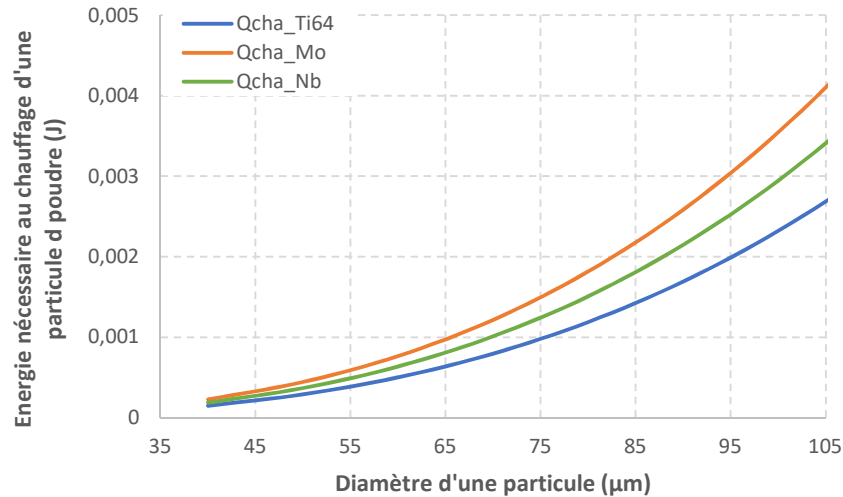


Figure 131: Energie nécessaire à la fusion d'une particule jusqu'à sa température de fusion (chaleur latente de fusion).

### 5.5.2 Atténuation du faisceau laser

L'énergie absorbée par le nuage de poudre conduit à une atténuation du faisceau laser (figure 132). Ce phénomène dépend du débit de poudre et influe sur l'énergie transmise au niveau de substrat. L'atténuation du faisceau est liée à la fois à l'absorption et à la diffusion (ici diffraction). L'action conjointe des deux phénomènes est appelée « extinction » (extinction = absorption + diffusion).

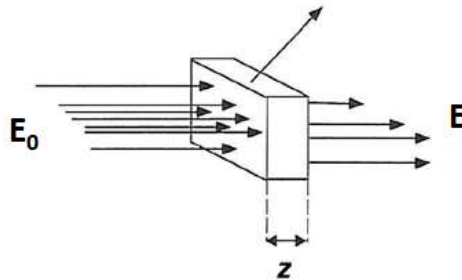


Figure 132: Atténuation du faisceau laser à travers le nuage de poudre (Vetter, 1997).

De nombreux auteurs s'accordent à dire que l'atténuation du faisceau laser suit une loi de Beer-Lambert définie de la façon suivante (Jouvard et al., 1997; Pelletier and Sallamand, 1995; Sankaré, 2007; Vetter, 1997) :

$$E = E_0 * \exp(-\beta z) \quad (24)$$

Où  $E_0$  est l'énergie incidente ;  $\beta$  est le coefficient d'atténuation défini par  $\beta = S_p * N_b$  avec  $S_p$  la section efficace de la particule et  $N_b$  la concentration volumique des particules ;  $z$  est l'épaisseur du nuage de poudre.

Le coefficient d'atténuation  $\beta$  est difficilement mesurable expérimentalement et les calculs sont particulièrement complexes. C'est pourquoi l'atténuation du faisceau laser est couramment déterminée de façon expérimentale.

Peyre et al. ont quantifié expérimentalement l'atténuation du faisceau laser à travers un nuage de poudre de Ti64 dont la granulométrie est comprise entre 25 et 45  $\mu\text{m}$  et une distance de travail de 5 mm. Les auteurs ont montré que la puissance laser transmise à travers le nuage de poudre diminue linéairement avec le débit massique de poudre et ce quel que soit la puissance incidente (Peyre et al., 2008). En se basant sur leurs travaux et en faisant l'hypothèse que leur observation est applicable à un laser de plus forte puissance (2000 W), l'atténuation du faisceau laser a donc été calculée lors de l'élaboration d'un dépôt de Ti64. La courbe verte de la figure 133, qui est une estimation numérique de la puissance transmise, indique dans le cas de cette étude que le faisceau laser est occulté de 22,5 % pour un débit massique de poudre de 20 g/min.

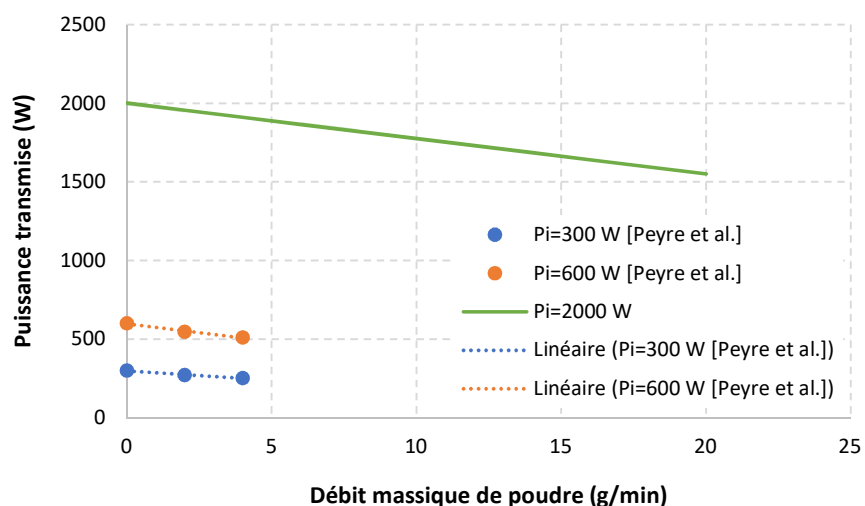


Figure 133: Détermination expérimentale (courbes bleue et orange) et numérique (courbe verte) de l'atténuation du faisceau laser à travers un nuage de poudre de Ti64 pour les puissances incidentes  $P_i=300\text{ W}$ ,  $P_i=600\text{ W}$  (Peyre et al., 2008) et  $P_i=20000\text{ W}$ .

Cependant, l'atténuation de faisceau laser dépend du matériau d'apport (en particulier la nature et la distribution granulométrique des poudres) et des conditions opératoires. Cette estimation ne peut donc pas être appliquée à un dépôt de molybdène ou de niobium, ni à un dépôt mixte. C'est pourquoi des mesures expérimentales ont été réalisées.

Les mesures d'atténuation d'un faisceau laser consistent à mesurer la puissance transmise à travers un nuage de poudre (figure 134). Pour cela, une lame d'air est positionnée à une certaine distance de la buse (en générale, la distance de travail). Lorsque la poudre s'écoule à travers la buse, la lame d'air chasse les poudres de leur trajectoire. Le calorimètre disposé sous la buse mesure alors la puissance laser transmise à travers le nuage.

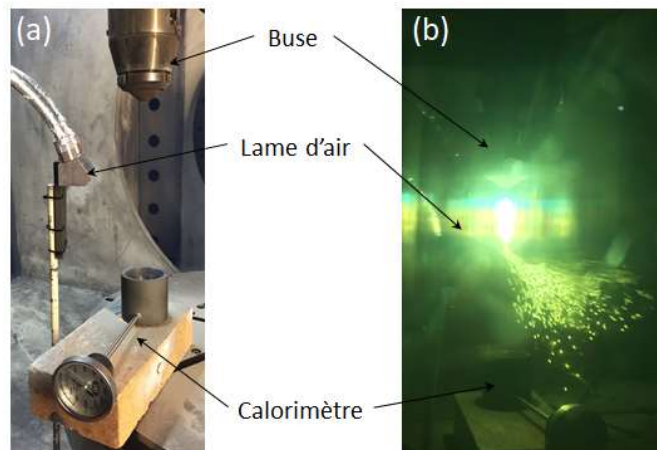


Figure 134: (a) Montage expérimental de l'atténuation du faisceau laser. (b) Mesure de l'atténuation du faisceau à travers un nuage de poudre de Ti64.

Les mesures d'atténuation du faisceau laser ont été effectuées sur des poudres de Ti64 (granulométrie 45-105  $\mu\text{m}$ ) et de molybdène (granulométrie 63-75  $\mu\text{m}$ ) ainsi que sur des mélanges Ti64/molybdène de différentes teneurs. Pour des raisons de facilité, les essais ont été réalisés sous air et avec une distance de travail de 100 mm. Les résultats sont présentés dans la figure 135.

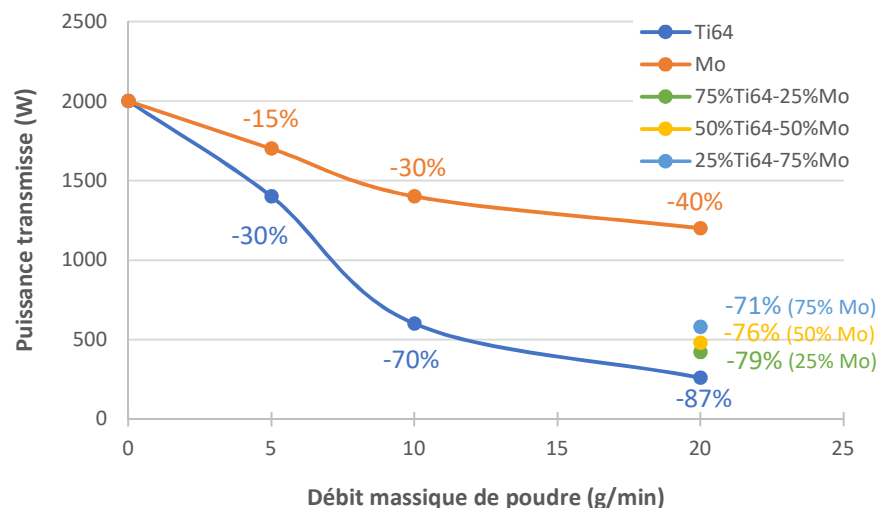


Figure 135: Mesures d'atténuation du faisceau laser sur les poudres de Ti64 et de molybdène et sur des mélanges Ti64/Mo. Puissance laser transmise au substrat selon différents débits massiques de poudre.

Il apparaît que l'atténuation du faisceau laser à travers le nuage de poudre de Ti64 ou de molybdène n'est pas linéaire, contrairement aux observations de Peyre et al. Il peut être observé que plus le débit massique de poudre est élevé, c'est-à-dire plus le nuage est dense, plus la puissance transmise au niveau du substrat est faible. De plus, la figure 135 montre que pour un même débit de poudre, le titane est beaucoup plus absorbant que le molybdène (par exemple, pour un débit de 20 g/min, le titane absorbe 1740 W tandis que le molybdène absorbe 800 W).

Les mesures effectuées sur les mélanges Ti64/molybdène sont cohérentes avec les observations précédentes. En effet, lorsque le mélange est riche en molybdène, l'atténuation du faisceau laser est moins importante (79% et 71% d'atténuation pour 25% et 75% de molybdène, respectivement).

A noter que les mesures d'atténuation du faisceau laser sont particulièrement élevées du fait que la distance de travail est supérieure aux conditions normales d'utilisation (100 mm contre 12,5 mm en temps normal). Pour une distance de travail adéquate de 12,5 mm, il y aura moins de particules entre la buse et le substrat, et par conséquent la puissance absorbée par les poudres sera moins importante.

L'atténuation du faisceau laser à travers un nuage de Ti64 et de molybdène a été recalculée grâce à la loi de Beer-Lambert pour une distance de travail de 100 mm. Ces valeurs théoriques, présentées dans la figure 136a, montrent que l'atténuation suit bien une loi exponentielle et ces valeurs sont cohérentes avec les mesures expérimentales. Ainsi, l'atténuation du faisceau a été estimée pour une distance de travail de 12,5mm, c'est-à-dire dans les conditions normales de travail (figure 136b). Comme cela été attendu, l'atténuation du faisceau laser est beaucoup moins importante pour une distance de travail plus petite. Quelle que soit la distance de travail, le Ti64 est plus absorbant que les matériaux réfractaires mis en œuvre dans ces travaux.

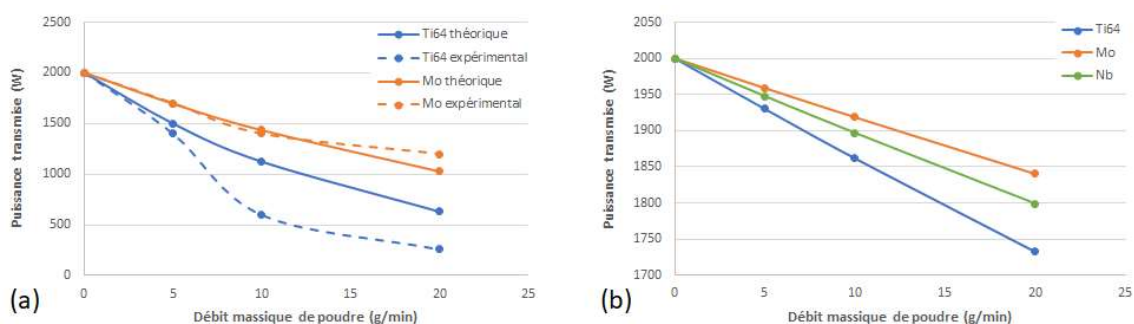


Figure 136: Atténuation du faisceau laser pour différents débits massiques de poudre de Ti64 et de molybdène pour une distance de travail de (a) 100 mm (comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales) et (b) 12,5 mm (valeurs théoriques selon la loi de Beer-Lambert).

Ces résultats théoriques et expérimentaux permettent de démontrer que l'atténuation du faisceau laser n'est pas linéaire mais suit une loi exponentielle, ce qui était attendu compte tenu de la dépendance exponentielle de l'expression  $P_t(z)$  (cf. équation 21). Les observations de Peyre et al., qui sont basées sur trois mesures de très faibles débits et pour une petite distance de travail, ne peuvent donc pas être généralisées.

Les analyses montrent qu'il y a bien une atténuation du faisceau laser à travers le nuage de poudre et que cette atténuation est beaucoup plus marquée lors de la mise en œuvre du Ti64. Cela signifie entre autres que le nuage de poudre de Ti64 est plus absorbant que celui de molybdène.

### 5.5.3 Diffraction du faisceau laser

L'interaction entre le faisceau laser et le nuage de poudre peut conduire à un phénomène de diffraction. Chaque particule peut donc interagir plusieurs fois avec le faisceau laser : d'une part avec

le faisceau incident et d'autre part avec les ondes diffusées par les particules voisines (figure 137). Cela conduit à augmenter l'énergie absorbée par une particule et ainsi réduire les pertes d'énergie due à la diffraction du laser.

Le nombre de diffraction dépend de la concentration du nuage de poudre, c'est-à-dire qu'elles seront d'autant plus nombreuses qu'il y a de particules. Dans le cas de faibles débits de poudre, le nuage de poudre est dilué et le phénomène peut être négligé (Pelletier and Sallamand, 1995).

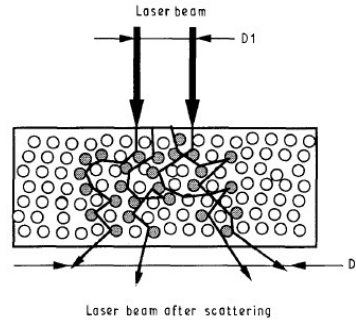


Figure 137: Schéma illustrant le phénomène de diffraction du faisceau laser à travers le nuage de poudre (Pelletier et al., 1993)

Dans le cadre de cette étude, le nombre de particules qui interagissent avec le faisceau laser entre la sortie de la buse et la surface de travail a été calculé afin de déterminer si la diffraction était négligeable ou devaient être prises en considération.

Afin de calculer le nombre de particules présentes dans le nuage de poudre, il est nécessaire de déterminer le débit massique de poudre s'écoulant à travers la buse (Maisonneuve, 2008) :

$$Dm = \frac{m}{t} \quad (25)$$

Où  $m$  est la masse de poudre s'écoulant pendant un temps  $t$  entre la sortie de la buse et la surface de travail. Ces entités sont définies selon les équations (26) et (27) où  $M_p$  est la masse d'une particule,  $N$  est le nombre de particule dans le nuage de poudre,  $dx$  est la distance entre la sortie de la buse et le substrat, et  $V_0$  est la vitesse supposée constante d'une particule :

$$m = M_p * dN \quad (26)$$

$$dt = \frac{dx}{V_0} \quad (27)$$

A partir des équations (25) à (27), il est possible de déduire :

$$dN = \frac{Dm}{M_p * V_0} dx \quad (28)$$

L'équation (28) permet ainsi de déterminer le nombre de particules présentes dans le nuage de poudre, sachant que ces particules sont sphériques ou quasiment sphériques :

$$N = \int_0^x \frac{Dm}{M_p * V_0} dx = \frac{Dm}{M_p * V_0} \int_0^{\frac{WD}{\cos\delta}} dx = \frac{3 * Dm * WD}{4\pi * r_p^3 * \rho_p * V_0 * \cos\delta} \quad (29)$$

Où  $\delta$  est le demi-angle de convergence du faisceau laser et  $\rho_p$  est la masse volumique d'une particule.

Tableau 28: Nombre de particules dans le nuage de poudre selon la nature des matériaux d'apport. Calcul pour un diamètre moyen, une distance de travail de 12,5 mm et un débit massique de 20 g/min.

Nature des matériaux d'apport	Titane	Molybdène	Niobium
Nombre de particules	359	369	541

#### 5.5.4 Phénomène d'évaporation et effet plume

Le dernier point abordé pour tenter de comprendre la présence de particules infondues est le phénomène d'évaporation de la matière. Ce phénomène qui conduit à la formation d'une plume, c'est-à-dire un corps lumineux composé de particules évaporées, est souvent observé lors du soudage métallique par laser.

##### ➤ Formation de la plume

Lors du soudage laser ou de la fabrication additive, l'utilisation de fortes densités d'énergie entraîne une température du bain de fusion relativement importante. Cette température peut excéder le point d'ébullition de la matière (DeRoy et al., 1991), ce qui conduit alors à un phénomène d'évaporation. Ce phénomène implique une transformation du métal liquide en vapeur à la surface du substrat et entraîne la formation de particules métalliques ultrafines qui sont projetées perpendiculairement au dépôt et dirigées vers le flux gazeux (Greses et al., 2004). Cette accumulation de particules ultrafines constitue la plume (figure 138).

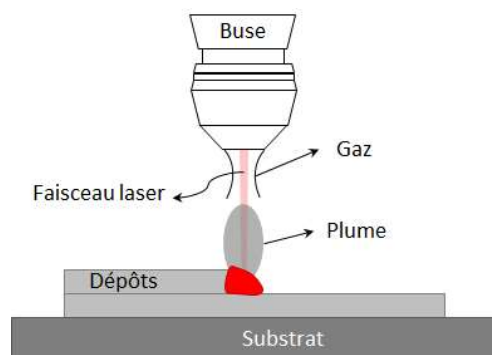


Figure 138: Illustration de la formation d'une plume

##### ➤ Caractérisation des particules ultrafines

Les particules ultrafines formées lors de l'évaporation de la matière se regroupent et se lient pour former des chaînes. Des auteurs ont caractérisé la morphologie, la structure cristallographique ainsi que la taille de ces particules ultrafines.

Dans le cas du titane, les particules ultrafines produites sous argon ont une forme sphérique, une taille moyenne inférieure à 22 nm et une phase  $\alpha$  hexagonale (Matsunawa et al., 1986). Dans le cas du molybdène et du niobium, les particules ultrafines produites sous argon ont une forme sphérique, une taille moyenne de 12 nm et 18 nm, respectivement, et possède une phase cubique centrée.

Greses et al. ont également observé que la majorité des particules ultrafines sont situées à proximité du bain fondu et que la concentration de ces particules diminue le long de la plume (autrement dit en s'éloignant de la surface de déposition) (Greses et al., 2004).

➤ Absorption d'énergie par la plume

La plume est définie comme un plasma haute température et haute densité possédant un indice de réfraction différent de son environnement (von Allmen, 1987). Elle n'est pas entièrement transparente et peut absorber une partie de l'énergie. En effet, les vapeurs qui se forment deviennent ionisées et absorbent une fraction de l'énergie laser incidente.

Pour de faibles vitesses de déposition, les particules ultrafines demeurent plus longtemps dans la plume, ce qui entraîne une augmentation de la densité de particules et augmente l'absorption d'énergie du faisceau incident (Greses et al., 2004). En revanche, lorsque la vitesse de dépôt augmente (ou lorsqu'un gaz inerte plus lourd est utilisé comme l'argon), la perte d'énergie à travers la plume est réduite.

La figure 139 montre l'intensité de la ligne de spectre du titane en utilisant un laser YAG. Il peut être noté que pour une faible densité d'énergie, l'intensité du spectre est plate. En revanche, pour une densité d'énergie plus importante, l'intensité du spectre augmente très rapidement juste après l'évaporation de la matière, puis chute malgré le fait que l'évaporation continue (Matsunawa and Ohnawa, 1991). La plume se trouve dans un état d'excitation au début du phénomène d'évaporation, ce qui n'est plus le cas après.

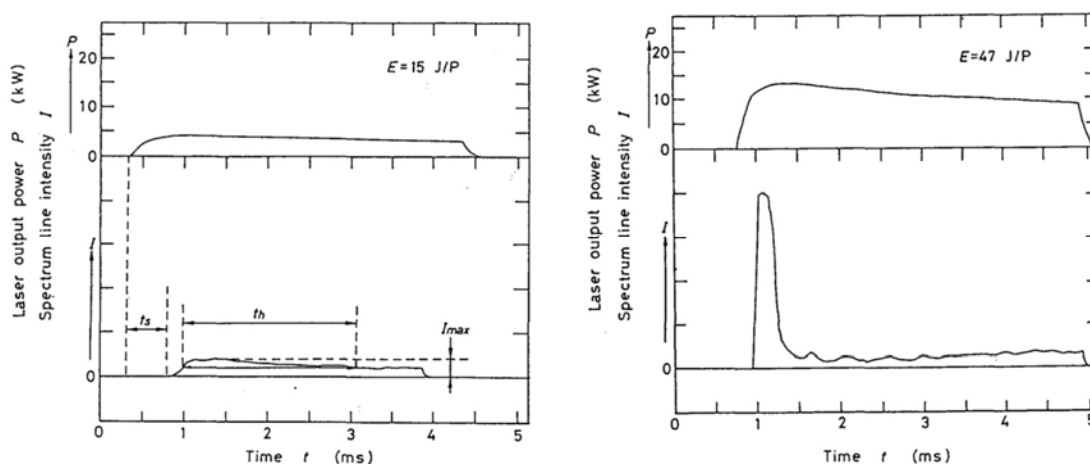


Figure 139: Spectre d'émission d'une plume de titane formée avec un laser YAG pour différentes densités d'énergie (Matsunawa and Ohnawa, 1991).

Les auteurs ont également mesuré la transmittance à travers la plume. Pour cela, ils ont réalisé une mesure expérimentale à l'aide d'un laser et d'une sonde laser qui est placée horizontalement et traverse la plume générée par le laser (figure 140). En face de la sonde laser se trouve un calorimètre permettant de mesurer l'atténuation du faisceau laser à travers la plume.

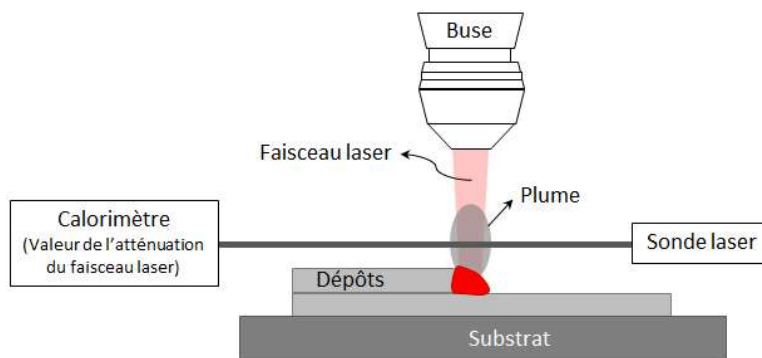


Figure 140: Schéma expérimentale de l'atténuation du faisceau laser à travers la plume grâce à l'utilisation d'une sonde laser

La figure 141 montre que la transmittance de la sonde laser chute rapidement lorsque le laser est activé et reste basse jusqu'à l'extinction du laser. Cela indique que le phénomène d'évaporation dure aussi longtemps que le laser est en fonctionnement. De plus, l'intensité de diffusion du faisceau laser augmente après le début de l'évaporation et chute lorsque la puissance laser incidente diminue. Ceci est causé par la formation des particules ultrafines dans la plume (Matsunawa and Ohnawa, 1991).

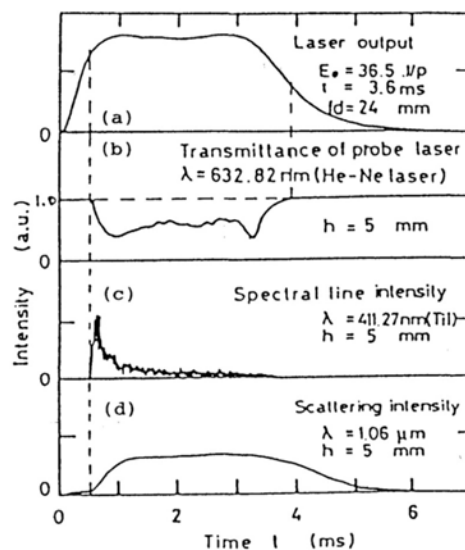


Figure 141: (a) Profil de la puissance en sortie d'un laser YAG, (b) transmittance de la sonde laser, (c) intensité de la ligne de spectre, et (d) intensité diffusée (Matsunawa and Ohnawa, 1991).

Matsunawa et al. ont montré qu'il existe deux mécanismes d'absorption d'énergie à travers la plume :

- Une absorption des photons par les électrons dans le plasma selon le phénomène de Bremsstrahlung inverse (c'est-à-dire l'interaction photon/électron). Ce mécanisme dépend entre autres de la température de la plume, de la densité du nombre d'électron et de la longueur d'onde du faisceau laser ;



- Une diffusion du faisceau par les particules ultrafines dans la plume par la dispersion de Mie. L'intensité de la diffusion de Mie dépend entre autres du volume de la particule et de la longueur d'onde du faisceau laser.

Les auteurs ont notamment démontré que la perte d'énergie à travers la plume dépend de la longueur d'onde du faisceau laser. Ainsi pour de grandes longueurs d'onde (par exemple 10,6  $\mu\text{m}$  dans le cas des lasers  $\text{CO}_2$ ), la perte d'énergie sera gouvernée par Bremsstrahlung inverse, c'est-à-dire que les photons sont absorbés lors de la collision des électrons avec les ions, tandis que pour de petites longueurs d'onde (par exemple 1,064  $\mu\text{m}$  dans le cas des lasers YAG), la perte d'énergie sera influencée par la diffusion de Mie (Matsunawa and Ohnawa, 1991).

Des auteurs s'accordent également sur le fait que le laser peut difficilement évaporer des matériaux ayant une forte réflexion lumineuse, une température de vaporisation élevée et/ou une forte conductivité thermique (Matsunawa et al., 1986). Ainsi, dans le cas des deux alliages binaires étudiés, il apparaît au vu des propriétés physiques rappelées dans le tableau 29 que le titane serait le matériau évaporé.

Tableau 29: Propriétés physiques des trois matériaux étudiés

	Titane	Molybdène	Niobium
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	1670	2617	2468
Température de vaporisation ( $^{\circ}\text{C}$ )	3287	4639	4744
Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	16,7	137	52,3

➤ Conséquence du phénomène d'évaporation

Le phénomène d'évaporation entraîne d'une part la présence de particules partiellement fondues dans les dépôts mixtes et d'autre part une différence entre la composition chimique visée dans le dépôt et la composition nominale obtenue.

La formation d'une plume et le fait que le titane soit un matériau plus absorbant que le molybdène conduit à une absorption de l'énergie incidente par la plume et les particules de titane. L'énergie restante et transmise aux particules de molybdène permet de fondre une partie de ces particules mais demeure insuffisante pour fondre la totalité. Cela conduit à la présence de particules partiellement fondues dans la matrice des dépôts mixtes et par conséquent à un taux de molybdène dans la matrice inférieur à la composition visée.

Afin de pallier ce problème, il pourrait être envisagé :

- Une adaptation simultanée de plusieurs paramètres opératoires tels que la puissance laser et la granulométrie des poudres (déjà testé et présenté dans le chapitre 4) ainsi que la vitesse de déposition et le débit massique de poudre ;
- Une stratégie de fabrication différente qui inclurait une étape de refusion après chaque couche déposée. Cette étape supplémentaire permettrait de fondre les éléments partiellement fondus présent dans la matrice et ainsi d'homogénéiser le dépôt.

Ce phénomène d'évaporation est l'hypothèse la plus plausible pour expliquer la présence d'infondus bien que cette hypothèse n'ait pas été vérifiée expérimentalement dans le cadre de cette thèse.

## Conclusion du chapitre 5

Plusieurs hypothèses ont été mises en avant pour tenter de comprendre l'origine des particules non fondues dans les dépôts mixtes des alliages binaires étudiés : un temps de vol trop court, une influence des propriétés optiques des matériaux et une densité d'énergie insuffisante.

Il a été montré que le temps de vol était suffisant pour permettre aux particules de poudres, quelle que soit leur nature, de fondre avant leur arrivée dans le bain liquide.

Les propriétés optiques des matériaux pourraient être un élément de réponse quant à la présence de nodules infondus dans les dépôts mixtes. En effet, une fois à l'état liquide, le titane réémet beaucoup moins d'énergie. Or, lorsque le titane a atteint sa température de fusion et se trouve à l'état liquide, le molybdène ou le niobium sont toujours à l'état solide du fait de leur point de fusion très supérieur à celui du titane.

Une fois à l'état liquide, le titane devient très absorbant et atteint rapidement sa température de vaporisation. Cela provoque la formation d'une plume très absorbante qui fait écran au matériau réfractaire.

Dans le cas des alliages étudiés mettant en œuvre du titane et un matériau réfractaire, l'explication la plus plausible pour justifier la présence de particules partiellement fondues de molybdène ou de niobium serait la formation d'une plume causée par l'évaporation du titane. Cette plume, fortement absorbante, ne laisserait pas passer suffisamment d'énergie pour fondre la totalité du matériau réfractaire.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse portent sur le développement de matériaux à gradients de fonctions par procédé de fabrication additive DED-CLAD® en utilisant une solution d'injection différentielle.

Proposés dans les années 1984, les FGM (acronyme anglais de « Functionally Graded Material ») ont pour objectif de former une barrière thermique et de réduire les fortes discontinuités des propriétés aux interfaces entre deux matériaux de nature différentes. Ces FGM consistent en une variation intentionnelle de la composition chimique, ce qui conduit à une évolution des propriétés microstructurales, mécaniques, chimiques et thermiques. Ces nouveaux matériaux sont particulièrement prisés dans le secteur aéronautique et spatial pour résister à la fois aux sollicitations thermiques et mécaniques (exemple des pales de turbines), mais également dans le secteur biomédical avec la possibilité de combiner les propriétés mécaniques et la biocompatibilité (exemple des implants dentaires).

L'état de l'art effectué dans le cadre de cette thèse a révélé que l'obtention de FGM se faisait selon trois méthodes : l'utilisation de poudres pré-alliées, l'emploi de poudres élémentaires pré-mélangées et plus récemment l'usage de l'injection différentielle à partir de poudres élémentaires. Un certain nombre d'alliages à gradients de compositions chimiques ont déjà été étudiés. Certaines associations de matériaux, comme par exemple les alliages titane-nickel, sont peu concluantes et révèlent l'apparition de fissures pour des teneurs de nickel dès 40% (à noter que l'apparition des fissures dépend à la fois de la composition chimique et de la géométrie de la pièce). En revanche, d'autres couples de matériaux conduisent à des résultats satisfaisant avec la fabrication de pièces saines et montrent une évolution des propriétés mécaniques suivant le gradient de composition chimique. C'est le cas des aciers inoxydables ou encore des alliages titane-matériaux réfractaires. De plus, certains auteurs ont mis en avant des voies d'amélioration pour l'obtention de pièces réputées difficiles à fabriquer de par leur problème de fissuration engendré par la formation de phases fragilisantes (par exemple les alliages titane-inox où se forment des intermétalliques FeTi et Fe<sub>2</sub>Ti). L'utilisation d'un matériau tampon pourrait constituer une réponse adéquate au vu des résultats obtenus.

Dans le cadre de cette thèse, les alliages binaires Ti64-Mo et Ti-Nb ont été choisis respectivement d'une part pour leur capacité à résister à des températures particulièrement élevées (cas des applications spatiales et aéronautiques) et d'autre part pour associer les propriétés mécaniques et la biocompatibilité (cas des applications biomédicales). L'état de l'art sur ces deux couples de matériaux a révélé la présence de particules non fondues mais ne met pas en évidence la présence de défauts ni de problèmes liés à la fabrication de la pièce.

Dans le cas des développements de ces multi-matériaux au sein d'IREPA LASER, trois outils ont été développés et mis en place sur le procédé DED-CLAD®. Le premier outil est un système d'alimentation en matériaux d'apport. Il est composé de deux distributeurs permettant le pilotage de la composition chimique de chaque poudre élémentaire. Le second outil est un cyclone conçu pour contrôler le débit de gaz en sortie de buse quel que soit le nombre d'éléments introduits. Il permet également d'homogénéiser le mélange des différents constituants en amont du dépôt. Le troisième outil est une buse de fabrication additive conçue pour résister à des températures élevées (notamment dans le cas des matériaux réfractaires à haut point de fusion). Ensemble, ces trois outils constituent le système d'injection différentielle. Une fois développé, le dispositif a été mis en place puis testé sur le procédé DED-CLAD®.

Afin de démontrer l'intérêt de l'injection différentielle dans la réalisation d'alliages à gradient de fonction, une étude préliminaire a été réalisée sur l'élaboration et la caractérisation d'un alliage Ti44Nb. Cet alliage a été obtenu de deux façons : la première en utilisant une poudre pré-alliée, la seconde en utilisant le système d'injection différentielle et en programmant la composition des deux éléments avec les teneurs souhaitées. Les échantillons obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation mécanique et microstructurale. Les résultats des analyses microstructurales ont montré que les deux échantillons sont constitués d'une phase beta. Leur microstructure présente des grains équiaxes sans orientation cristallographique spécifique dont le diamètre est compris entre 30 et 35  $\mu\text{m}$ . Les analyses mécaniques ont montré que les deux échantillons possèdent une microdureté (212 HV et 228 HV) et un module d'élasticité (60 GPa et 69 GPa) proches mais différentes. La différence majeure relevée sur les analyses de ces échantillons concerne l'allongement à la rupture. Il a en effet été montré que l'échantillon obtenu à partir de poudres pré-alliées avait un allongement à la rupture considérablement inférieur à celui de l'échantillon obtenu par injection différentielle (2% et 23% respectivement). Cet écart a été expliqué par le taux d'oxygène initialement contenu dans la poudre pré-alliée (taux d'oxygène deux fois plus élevé que dans les poudres élémentaires de titane et de niobium).

Cette étude préliminaire a permis de démontrer le bienfondé de l'approche « injection différentielle » par rapport à la mise en œuvre d'une poudre pré-alliée. Les propriétés mécaniques et microstructurales étant similaires, cette dernière présente un véritable atout économique. En effet, l'élaboration de poudres pré-alliées ayant une composition chimique spécifique représente un processus long et coûteux. De plus, l'utilisation de ce type de poudre implique un grand nombre d'opérations sur le procédé et pose des problèmes de recyclabilité. En revanche, le système d'injection différentielle fait intervenir des poudres élémentaires beaucoup moins coûteuses à élaborer et permet un contrôle de la composition chimique à chaque étape de la fabrication. Cette technique semble donc parfaitement adaptée à l'élaboration de multi-matériaux.

Suite à cette étude, deux alliages binaires (Ti64-Mo et Ti-Nb) avec variation de la composition chimique ont été réalisés puis caractérisés. Pour chaque couple, l'élément d'alliage a été ajouté par palier de 25wt.%. Les analyses ont révélé une modification de la microstructure le long des deux échantillons. En effet, lorsque l'échantillon contient 25% d'élément d'alliage, seule la phase beta est présente, conforme à l'effet bêta-gène connu du molybdène et du niobium. De plus, la microstructure évolue, allant d'une structure martensitique pour les dépôts 100% Ti64 et 100% Ti à une structure présentant des grains beta. L'ajout en élément d'alliage conduit également à une modification de la structure cristallographique des alliages. En effet, les gros grains colonnaires ayant une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  pour les dépôts 100% Ti64 deviennent équiaxes sans orientation cristallographique dès 25% de molybdène ou de niobium. Par ailleurs, une évolution de la taille des grains a été observée lors de l'ajout en élément d'alliage. Cela montre que l'évolution de la microstructure ne dépend que de la composition chimique et non du procédé. Il a par ailleurs été mis en évidence que la refusion partielle successive des couches entraîne la présence de ligne de petits grains aux interfaces entre deux cordons (phénomène de recristallisation). Les analyses mécaniques ont montré une modification des propriétés mécaniques selon la teneur en élément d'alliage. Bien que des similarités apparaissent entre les microstructures des deux alliages étudiés, le comportement mécanique s'avère différent. En effet, l'alliage Ti64-Mo présente une augmentation de la microdureté entre 25% (265 HV) et 75% (380 à 1450 HV) tandis que l'alliage Ti-Nb présente une diminution de la microdureté au fur et à mesure que la teneur en niobium augmente (258 HV pour 25% Nb et environ 130 HV pour 100% Nb). Il a également pu être observé que la modification de la composition chimique a une influence sur l'évolution du module d'élasticité. En effet, le module de Young diminue de 100 GPa à 58 GPa entre 5% et 40% de niobium, puis augmente pour des teneurs en élément d'alliage plus élevée. Cette évolution est conforme à celle observée dans la littérature sur différentes compositions d'alliages Ti-Nb obtenues par coulée. Dans le cas de l'alliage Ti64-Mo, les valeurs obtenues sont à prendre avec précaution au vu de la difficulté à obtenir les éprouvettes de traction très fortement chargée en molybdène (supérieur à 50% Mo).

Des essais de macro-dureté instrumentée ont également été réalisés sur les alliages Ti-Nb en vue d'obtenir les lois de comportement élasto-plastique du type Hollomon pour différentes teneurs en niobium. Les résultats ont notamment montré que le module d'élasticité et la dureté évoluent de façon similaire entre les tests de traction et les essais d'indentation instrumentée. L'évolution du coefficient d'écroutissage varie différemment entre les essais d'indentation et les tests de traction. Cela peut être lié à la direction de sollicitation qui est différente en traction uniaxiale et en compression. Cette technique offre la possibilité d'obtenir les caractérisations mécaniques grâce à une mesure locale et de s'affranchir des éprouvettes normalisées. L'indentation instrumentée se révèle donc être particulièrement pertinente et adaptée dans le cas de la caractérisation mécaniques des alliages à gradients de compositions chimiques.

La caractérisation microstructurale des alliages binaires Ti64-Mo et Ti-Nb a mis en évidence la présence de nombreuses particules partiellement fondus dans les dépôts mixtes (composés de titane et de matériau réfractaire, quelle que soit la teneur en élément d'alliage). Afin de réduire ou supprimer ces infondus, les paramètres opératoires ont été adaptés (augmentation de la puissance laser et réduction de la granulométrie des poudres réfractaires). Les résultats ont montré une diminution considérable du taux d'infondus dans les dépôts mixtes des alliages Ti64-Mo. Cependant, l'ajustement des paramètres opératoires ne permet pas de supprimer la totalité des infondus. En revanche, les dépôts 100% Mo et 100% Nb (c'est-à-dire composé uniquement de matériau réfractaire) ne présentent aucune particules infondues. Il est donc possible de fondre ce type de matériau à haut point de fusion.

Ces observations suggèrent qu'un phénomène apparaît entre le titane et le matériau réfractaire, et empêche la fusion complète de l'élément d'alliage.

Plusieurs hypothèses ont été mise en avant pour tenter d'expliquer l'origine des particules infondues de matériaux réfractaires. Les résultats ont démontré que le temps de vol est largement supérieur au temps de fusion, et ce quelle que soit la nature de la particule. De plus, les propriétés optiques des matériaux peuvent avoir une influence sur leur fusion. Bien que le temps de fusion (où les propriétés à l'état liquide sont prises en considération, notamment l'émissivité spectrale et la chaleur spécifique) reste inférieur au temps de vol, il apparaît un phénomène d'écrantage. En effet, une fois à l'état liquide, le titane devient beaucoup plus absorbant qu'à l'état solide, et par conséquent réémet moins d'énergie. Le passage à l'état liquide du molybdène et du niobium est plus tardif et est retardé par le passage du titane à l'état liquide. Les propriétés optiques sont donc un élément à prendre en considération. Enfin, la dernière hypothèse qui s'avère la plus probable est la formation d'une plume très absorbante au cours de la fabrication. Le titane liquide devient très absorbant et atteint rapidement sa température de vaporisation. Cela conduit à la formation d'une plume très absorbante qui fait écran au laser, empêchant la fusion complète de l'élément d'alliage et provoquant ainsi la présence de ces nodules infondus.

Les développements effectués sur le procédé DED-CLAD® au sein d'IREPA LASER ouvrent la voie à la fabrication d'alliages plus complexes tels que les alliages ternaires. Des essais préliminaires ont été effectués sur des alliages Ti64-Mo-IN718. L'intérêt de cette association de matériaux consiste principalement à réaliser un alliage titane-nickel. Or la combinaison de ces deux matériaux est bien connue de par les problèmes de fissuration engendrée par la formation de phases fragilisantes pour certaines teneurs en nickel (environ 38%, 55% et 78%, selon le diagramme de phase Ti-Ni). L'utilisation du molybdène comme matériau tampon pourrait permettre de résoudre cette problématique. Des investigations ont débuté pour caractériser la microstructure et les propriétés mécaniques de cet alliage ternaire qui cible le secteur de l'aéronautique.

# ANNEXE

## Descriptif succinct des différents procédés de fabrication additive

Les noms des procédés de fabrication additive sont aujourd'hui normalisés. Il faut distinguer les procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée nommés DED (Directed Energy Deposition) des procédés par fusion sur lit de poudres nommés PBF (Powder Bed fusion).

Parmi ces deux familles de procédés, il existe de nombreuses appellations. Cette annexe est un descriptif succinct des différents procédés mentionnés dans le chapitre 1.

### A. Procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée (DED)

Les procédés de fabrication additive par dépôts de poudres de type DED consistent à injecter des poudres métalliques dans une buse. Lors de leur passage à travers le faisceau laser, les poudres sont chauffées (voire même fondues) puis déposées sur le substrat. L'interaction laser/substrat conduit à la formation d'un bain liquide dans lequel les particules qui sont simplement chauffées lors de leur passage dans le faisceau laser vont terminer leur fusion. Ce bain liquide permet avant tout de créer une liaison métallurgique entre le métal déposé et le substrat (ou la dernière couche déposée).

Une machine de fabrication additive par dépôt de poudres est principalement composée d'une buse pouvant se déplacer suivant 5 axes, d'une source d'énergie focalisée coaxialement à la buse, d'un système d'alimentation en matériau d'apport et d'une commande numérique permettant de piloter la machine et ainsi fabriquer une pièce.

Il existe de nombreuses appellations pour les procédés par dépôts de matière : LMD (Laser Metal Deposition), LSF (Laser Solid Forming), LDMD (Laser Direct Metal Deposition), LD (Laser Deposition),

LENS™ (Laser Engineered Net Shaping) ou CLAD® (Construction Laser Additive Direct). Ces procédés reposent tous sur le principe décrit précédemment. Il peut toutefois être noté dans le cas du procédé LENS™ (dénomination commerciale) que la buse est équipée de quatre buses latérales en matériaux d'apport, et par conséquent de quatre distributeurs contenant chacun une poudre élémentaire (figure 142).

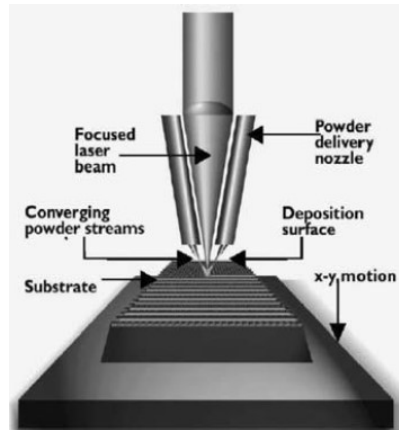


Figure 142: Schéma du procédé DED-LENS™ (Bandyopadhyay et al., 2009)

## B. Procédés par fusion sur lit de poudres (PBF)

Les procédés sur lit de poudres sont des procédés de fabrication additive qui utilisent des poudres métalliques comme matériau d'apport et un laser comme source d'énergie. La machine dispose d'une enceinte placée sous atmosphère contrôlée. La poudre est déposée puis étalée sur un plateau grâce à un rouleau (figure 143). L'épaisseur de chaque couche est contrôlée par le déplacement vertical du plateau. La laser va fondre les poudres pour former, couche après couche, la géométrie de la pièce. La trajectoire du laser ainsi que les paramètres opératoires sont renseignés en amont dans un programme lu par la machine de fabrication additive.

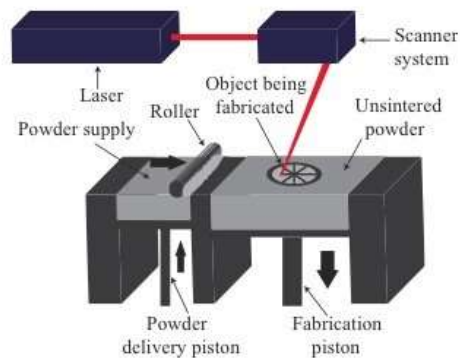


Figure 143: Principe de fonctionnement du procédé PBF-SLM



### C. Refusion à l'arc sous vide

Le procédé de refusion à l'arc sous vide (VAR, acronyme de « Vacuum Arc Remelting ») consiste à créer un arc électrique entre une électrode consommable et un lingot fondu. En effet, un arc électrique est produit par un courant continu entre l'électrode et le haut du lingot secondaire afin de chauffer suffisamment l'électrode et la fondre (figure 144) (Soller, 2006). Des gouttes de métal liquide tombe sur l'électrode et se solidifient au contact du creuset refroidit par eau.

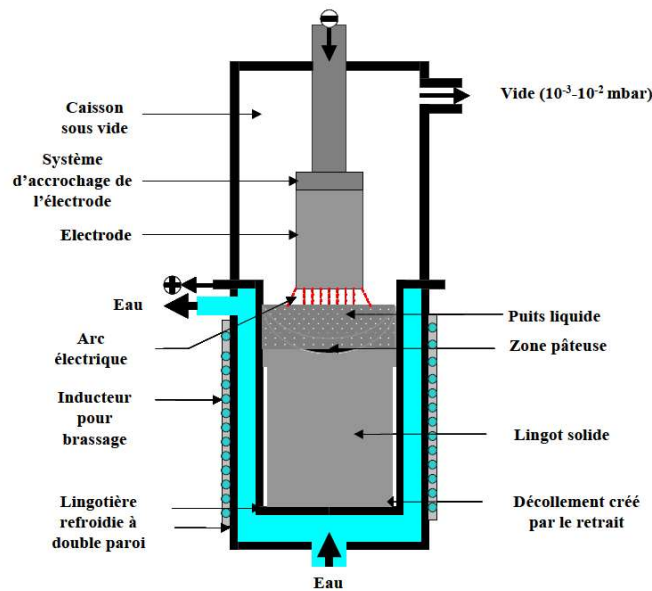


Figure 144: Schéma de fonctionnement du procédé de refusion à l'arc sous vide (Soller, 2006)

### D. Pulvérisation plasma

Le procédé de pulvérisation plasma consiste à introduire le matériau d'apport (présent sous forme de poudre) dans le jet d'une torche plasma (figure 145). Les poudres sont alors fondues puis déposées sur le substrat avant de se solidifier pour former le dépôt. Les gaz utilisés dans ce type de procédé pour le plasma et le transport des poudres sont des gaz inertes tels que l'argon ou l'hélium.

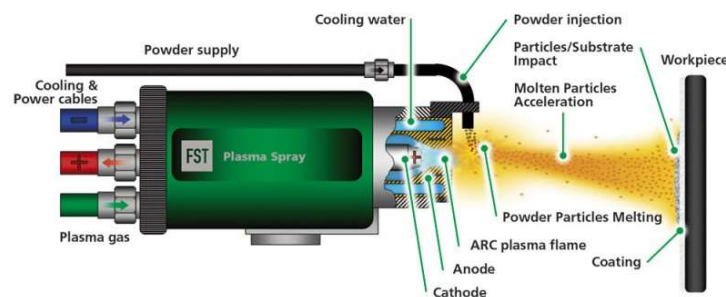


Figure 145: Illustration du procédé de pulvérisation plasma



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Al-Bermani, S.S., Blackmore, M.L., Zhang, W., and Todd, I. (2010). The Origin of Microstructural Diversity, Texture, and Mechanical Properties in Electron Beam Melted Ti-6Al-4V. *Metallurgical and Materials Transactions A* *41*, 3422–3434.

von Allmen, M. (1987). *Laser-Beam Interactions with Materials* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg).

Almeida, A., Gupta, D., Loable, C., and Vilar, R. (2012). Laser-assisted synthesis of Ti–Mo alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C* *32*, 1190–1195.

André, J.-C., Le Mehauté, A., and De Witte, O. (1986). Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle. Brevet FR 2 567 668 - A1.

Antonyamy, A.A., Meyer, J., and Prangnell, P.B. (2013). Effect of build geometry on the  $\beta$ -grain structure and texture in additive manufacture of Ti6Al4V by selective electron beam melting. *Materials Characterization* *84*, 153–168.

Argatov, I.I., Borodich, F.M., Epshtein, S.A., and Kossovich, E.L. (2017). Contact stiffness depth-sensing indentation: Understanding of material properties of thin films attached to substrates. *Mechanics of Materials* *114*, 172–179.

Bandyopadhyay, A., Krishna, B.V., Xue, W., and Bose, S. (2009). Application of Laser Engineered Net Shaping (LENS) to manufacture porous and functionally graded structures for load bearing implants. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* *20*, 29–34.

Barbier, D. (2009). Etude du comportement mécanique et des évolutions microstructurales de l'acier austénitique Fe-22Mn-0.6C à effet TWIP sous sollicitations complexes. Approches expérimentale et modélisation. Université Paul Verlaine.

Baudin, T. (2010). Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations. *Techniques de l'ingénieur* 25.

- Bertrand, E. (2011). Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme. Université européenne de Bretagne.
- Besse, M., Castany, P., and Gloriant, T. (2011). Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence. *Acta Materialia* 59, 5982–5988.
- Blackburn, M.J., and Feeney, J.A. (1970). Stress-induced transformations in Ti-Mo alloys. *Journal of the Institute of Metals* 99, 132–134.
- Blazy, P., and Jdid, E.-A. (1998). Métallurgie extractive - Pyrométallurgie. *Techniques de l'ingénieur* 1–25.
- Boivineau, M., Cagran, C., Doytier, D., Eyraud, V., Nadal, M.-H., Wilthan, B., and Pottlacher, G. (2006). Thermophysical Properties of Solid and Liquid Ti-6Al-4V (TA6V) Alloy. *International Journal of Thermophysics* 27, 507–529.
- Bontha, S. (2006). The Effect of Process Variables on Microstructure in Laser-Deposited Materials. Wright State University.
- Bulychev, S.I., Alekhin, V.P., Shorshorov, M.K., and Ternovskii, A.P. (1976). Mechanical properties of materials studied from kinetic diagrams of load versus depth of impression during microimpression. *Strength of Materials* 8, 1084–1089.
- Cagran, C., Wilthan, B., and Pottlacher, G. (2004). Normal Spectral Emissivity at a Wavelength of 684.5 nm and Thermophysical Properties of Solid and Liquid Molybdenum. *International Journal of Thermophysics* 25, 1551–1566.
- Carroll, B.E., Otis, R.A., Borgonia, J.P., Suh, J., Dillon, R.P., Shapiro, A.A., Hofmann, D.C., Liu, Z.-K., and Beese, A.M. (2016). Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition: Characterization and thermodynamic modeling. *Acta Materialia* 108, 46–54.
- Cazaux, J., and Despujols, J. (1992). Tomographie à rayons X. *Techniques de l'ingénieur* 17.
- Champin, B., and De Gélas, B.D. (1983). Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur* 1–22.
- Cheung, C. (2015). Characterization of Laser Deposited Ti-6Al-4V to Nb Gradient Alloys.
- Chlebus, E., Kuznicka, B., Kurzynowski, T., and Dybala, B. (2011). Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy produced by selective laser melting. *Materials Characterization* 62, 488–495.
- Chlebus, E., Kuźnicka, B., Dziedzic, R., and Kurzynowski, T. (2015). Titanium alloyed with rhenium by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A* 620, 155–163.
- Collins, P.C., Banerjee, R., Banerjee, S., and Fraser, H.L. (2003). Laser deposition of compositionally graded titanium–vanadium and titanium–molybdenum alloys. *Materials Science and Engineering: A* 352, 118–128.
- Combres, Y. (2010). Propriétés du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur* 1–16.
- Combres, Y. (2013). Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur* 1–26.

- Dao, M., Chollacoop, N., Van Vliet, K.J., Venkatesh, T.A., and Suresh, S. (2001). Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Materialia* 49, 3899–3918.
- DebRoy, T., Basu, S., and Mundra, K. (1991). Probing laser induced metal vaporization by gas dynamics and liquid pool transport phenomena. *Journal of Applied Physics* 70, 1313–1319.
- Dey, H.C., Ashfaq, M., Bhaduri, A.K., and Rao, K.P. (2009). Joining of titanium to 304L stainless steel by friction welding. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 5862–5870.
- Domack, M.S., and Baughman, J.M. (2005). Development of nickel-titanium graded composition components. *Rapid Prototyping Journal* 11, 41–51.
- Dubourg, L. (2002). Développement d'alliages de surface élaborés sous faisceau laser sur substrat aluminium : application au rechargement de surface. Université Louis Pasteur.
- Dzukan, J., Seifi, M., Prochazka, R., Rund, M., Podany, P., Konopik, P., and Lewandowski, J.J. (2018). Effects of thickness and orientation on the small scale fracture behaviour of additively manufactured Ti-6Al-4V. *Materials Characterization* 143, 94–109.
- El Cheick, H. (2012). Fabrication directe par laser. Analyse expérimentale de dépôts d'acier 316L sur acier bas carbone. Modélisation et simulation de la géométrie des dépôts et des champs thermiques induits. Université de Nantes.
- Elmay, W. (2013). Développement de nouveaux alliages de titane biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young.
- Elsayed, K. (2011). Analysis and Optimization of Cyclone Separators Geometry Using RANS and LES Methodologies. Vrije Universiteit Brussel.
- Fallah, V., Alimardani, M., Corbin, S.F., and Khajepour, A. (2010a). Impact of localized surface preheating on the microstructure and crack formation in laser direct deposition of Stellite 1 on AISI 4340 steel. *Applied Surface Science* 257, 1716–1723.
- Fallah, V., Corbin, S.F., and Khajepour, A. (2010b). Process optimization of Ti–Nb alloy coatings on a Ti–6Al–4V plate using a fiber laser and blended elemental powders. *Journal of Materials Processing Technology* 210, 2081–2087.
- Fallah, V., Corbin, S.F., and Khajepour, A. (2010c). Solidification behaviour and phase formation during pre-placed laser cladding of Ti45Nb on mild steel. *Surface and Coatings Technology* 204, 2400–2409.
- Fischer, M. (2017). Elaboration in situ d'alliages de titane et de structures architecturées par fabrication additive - Application aux dispositifs médicaux implantables. Université de Lorraine.
- Fischer, M., Joguet, D., Robin, G., Peltier, L., and Laheurte, P. (2016). In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloys by selective laser melting of element titanium and niobium mixed powders. *Materials Science and Engineering C* 62, 852–859.
- Fischer, M., Laheurte, P., Acquier, P., Joguet, D., Peltier, L., Petithory, T., Anselme, K., and Mille, P. (2017). Synthesis and characterization of Ti-27.5Nb alloy made by CLAD® additive manufacturing process for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* 75, 341–348.

- Freneaux, O., Poulet, J.B., Lepre, O., and Montavon, G. (1995). Coaxial nozzle for surface treatment by laser irradiation, with supply of materials in powder form.
- Funk, P.A., and Baker, K.D. (2013). Dust Cyclone Technology – A Literature Review. *17*, 12.
- Gäumann, M., Trivedi, R., and Kurz, W. (1997). Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification. *Materials Science and Engineering: A 226*, 763–769.
- Germain, L., Gey, N., Mercier, R., Blaineau, P., and Humbert, M. (2012). An advanced approach to reconstructing parent orientation maps in the case of approximate orientation relations: Application to steels. *Acta Materialia 60*, 4551–4562.
- Greses, J., Hilton, P.A., Barlow, C.Y., and Steen, W.M. (2004). Plume attenuation under high power Nd:yttrium–aluminum–garnet laser welding. *Journal of Laser Applications 16*, 9–15.
- Guillemot, G. (2004). Formation de structures de grains dans des Alliages a solidification dendritique - Modélisation couplée automates cellulaires et éléments finis.
- Hammeke, A.W. (1988). Laser spray nozzle and method.
- Han, M.-K., Kim, J.-Y., Hwang, M.-J., Song, H.-J., and Park, Y.-J. (2015). Effect of Nb on the Microstructure, Mechanical Properties, Corrosion Behavior, and Cytotoxicity of Ti-Nb Alloys. *Materials 8*, 5986–6003.
- Hernot, X., Moussa, C., and Bartier, O. (2014). Study of the concept of representative strain and constraint factor introduced by Vickers indentation. *Mechanics of Materials 68*, 1–14.
- Ho, W.F., Ju, C.P., and Chern Lin, J.H. (1999). Structure and properties of cast binary TiMo alloys. *Biomaterial 20*, 2115–2122.
- Hoadley, A.F.A., and Rappaz, M. (1992). A thermal model of laser cladding by powder injection. *Metallurgical Transaction B 23B*, 631–642.
- Hoadley, A.F.A., Rappaz, M., and Zimmermann, M. (1991). Heat-flow simulation of laser remelting with experimenting validation. *Metallurgical Transaction B 22B*, 101–109.
- Hofmann, D.C., Roberts, S., Otis, R., Kolodziejska, J., Dillon, R.P., Suh, J., Shapiro, A.A., Liu, Z.-K., and Borgonia, J.-P. (2014). Developing Gradient Metal Alloys through Radial Deposition Additive Manufacturing. *Scientific Reports 4*, 1–8.
- Hon, Y.-H., Wang, J.-Y., and Pan, Y.-N. (2003). Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *MATERIALS TRANSACTIONS 44*, 2384–2390.
- Hu, Y., Lin, X., Yu, X.B., Xu, J.J., Lei, M., and Huang, W.D. (2017). Effect of Ti addition on cracking and microhardness on Inconel 625 during the laser solid forming processing. *Journal of Alloys and Compounds 711*, 267–277.
- Hunt, J.D. (1984). Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering 65*, 75–83.
- Hurevich, V., Smurov, I., and Pawlowski, L. (2002). Theoretical study of the powder behavior of porous particles in a flame during plasma spraying. *Surface and Coatings Technology 151–152*, 370–376.

- Ikehata, H., Nagasako, N., Furuta, T., Fukumoto, A., Miwa, K., and Saito, T. (2004). First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys. *Physical Review B* 70.
- Jouvard, J.M., Grevey, D., Lemoine, F., and Vannes, A.B. (1997). Dépôts par projection de poudre dans un faisceau laser Nd:YAG : cas des faibles puissances. *Journal de Physique III* 7, 2265–2274.
- Keist, J.S., and Palmer, T.A. (2016). Role of geometry on properties of additively manufactured Ti-6Al-4V structures fabricated using laser based directed energy deposition. *Materials & Design* 106, 482–494.
- Khor, K.A., Gu, Y.W., and Dong, Z.L. (2000). Plasma Spraying of Functionally Graded Yttria Stabilized Zirconia/NiCoCrAlY Coating System Using Composite Powders. *Journal of Thermal Spray Technology* 9, 245–249.
- Kim, H.Y., Satoru, H., Kim, J.I., Hosoda, H., and Miyazaki, S. (2004). Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. *Materials Transactions* 45, 2443–2448.
- Kim, H.Y., Ikehara, Y., Kim, J.I., Hosoda, H., and Miyazaki, S. (2006). Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Materialia* 54, 2419–2429.
- Koizumi, M. (1997). FGM activities in Japan. *Composites Part B: Engineering* 28B, 1–4.
- Kottcamp, E.H., and Langer, E.L. (1992). *Alloy Phase Diagrams*.
- Lagain, P., Kechemair, D., and Bournot, P. (1987). Contribution aux traitements de surface avec apport de poudre par laser. *Le Journal de Physique Colloques* 48, C7-159-C7-162.
- Laurens, P., Dubouchet, C., and Kechemair, D. (1996). Application des lasers aux traitements de surface. *Techniques de l'ingénieur M1643V1*, 1–13.
- Lee, C.M., Ju, C.P., and Chern Lin, J.H. (2002). Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation* 29, 314–322.
- Lee, Y.S., Nordin, M., Babu, S.S., and Farson, D.F. (2014). Influence of fluid convection on weld pool formation in laser cladding. *Welding Journal* 93, 292s-300s.
- Li, W., Karnati, S., Kriewall, C., Liou, F., Newkirk, J., Brown Taminger, K.M., and Seufzer, W.J. (2017). Fabrication and characterization of a functionally graded material from Ti-6Al-4V to SS316 by laser metal deposition. *Additive Manufacturing* 14, 95–104.
- Lim, K.S., Kwon, S.B., and Lee, K.W. (2003). Characteristics of the collection efficiency for a double inlet cyclone with clean air. *Journal of Aerosol Science* 34, 1085–1095.
- Lin, D., Li, Q., Li, W., Zhou, S., and Swain, M.V. (2009). Design optimization of functionally graded dental implant for bone remodeling. *Composites Part B: Engineering* 40, 668–675.
- Lipton, J., Heinemann, W., and Kurz, W. (1984). Columnar to Equiaxed Transition (CET) in castings- Part 1: Determination of the CET from cooling curves. *Arch. Eisenhüttenwes* 55, 195–200.
- Long, M., and Rack, H. (1998). Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. *Biomaterials* 19, 1621–1639.

- Mahamood, R.M., and Akinlabi, E.T. (2015). Laser metal deposition of functionally graded Ti6Al4V/TiC. *Materials & Design* 84, 402–410.
- Maisonneuve, J. (2008). Fabrication directe de pièces aéronautiques en TA6V et IN718 : projection et fusion selective par laser. Mines ParisTech.
- Maitland, T., and Sitzman, S. (2006). Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples. In *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*, (Springer), pp. 41–75.
- Manivasagam, G., Dhinasekaran, D., and Rajamanickam, A. (2010). Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science* 2, 40–54.
- Maratray, F. (1992). Molybdène et alliages. *Techniques de l'ingénieur* 1–10.
- Matsunawa, A., and Ohnawa, T. (1991). Beam-plume interaction in laser materials processing. *Transactions of JWRI* 20, 9–15.
- Matsunawa, A., Katayama, S., Susuki, A., and Ariyasu, T. (1986). Laser production of metallic ultra-fine particles. *Transactions of JWRI* 15, 233–244.
- Mattei, S. (2005). Rayonnement thermique des matériaux opaques. *Techniques de l'ingénieur BE8210V1*, 1–23.
- Mazumder, J., and Singh, J. (1986). Laser surface alloying and cladding for corrosion and wear. *Laser Surface Treatment of Metals* 115, 297–307.
- McLachlan, D.R.C., Kruck, T.P., Lukiw, W.J., and Krishnan, S.S. (1991). Would decreased aluminum ingestion reduce the incidence of Alzheimer's disease? *CAN MED ASSOC J* 145, 793–804.
- McMahon, R.E., Ma, J., Verkhoturov, S.V., Munoz-Pinto, D., Karaman, I., Rubitschek, F., Maier, H.J., and Hahn, M.S. (2012). A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel–titanium and titanium–niobium shape memory alloys. *Acta Biomaterialia* 8, 2863–2870.
- Moussa, C., Hernot, X., Bartier, O., Delattre, G., and Mauvoisin, G. (2014a). Evaluation of the tensile properties of a material through spherical indentation: definition of an average representative strain and a confidence domain. *Journal of Materials Science* 49, 592–603.
- Moussa, C., Hernot, X., Bartier, O., Delattre, G., and Mauvoisin, G. (2014b). Identification of the hardening law of materials with spherical indentation using the average representative strain for several penetration depths. *Materials Science and Engineering: A* 606, 409–416.
- Muller, P. (2013). Fabrication additive de pieces multimatériaux. Ecole Centrale de Nantes (ECN)(ECN)(ECN)(ECN).
- Naebe, M., and Shirvanimoghaddam, K. (2016). Functionally graded materials: A review of fabrication and properties. *Applied Materials Today* 5, 223–245.
- Nag, S., Banerjee, R., and Fraser, H. (2007). A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials ☆. *Acta Biomaterialia* 3, 369–376.



- Niinomi, M. (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 1, 30–42.
- Nunes, R., Adams, J.H., Ammons, M., Avery, H.S., and Barnhurst, R.J. (1990). Properties and selection nonferrous alloys and special-purpose materials. *ASM Handbook* 2.
- Okamoto, H., Schlesinger, M.E., and Mueller, E.M. (1992). *Alloy Phase Diagrams* (ASM International).
- Olivier, W.C., and Pharr, G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement. *Journal of Materials Research* 7, 1564–1583.
- Pelletier, J.M., and Sallamand, P. (1995). Injection coaxiale de poudres sous faisceau laser pour la réalisation de revêtements : problèmes physiques associés. *Journal de Physique III* 5, 313–331.
- Pelletier, J.M., Sahour, M.C., Pilloz, M., and Vannes, A.B. (1993). Influence of processing conditions on geometrical features of laser claddings obtained by powder injection. *Journal of Materials Science* 28, 5184–5188.
- Peyre, P., Aubry, P., Fabbro, R., Neveu, R., and Longuet, A. (2008). Analytical and numerical modelling of the direct metal deposition laser process. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 025403.
- Picasso, M., and Hoadley, A.F.A. (1994). Finite element simulation of laser surface treatments including convection in the melt pool. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow* 4, 61–83.
- Plansee " <https://www.plansee.com/fr/materiaux/niobium.html>".
- Pokorny, J., and Pokorny, A. (1994). *Metallographie. Techniques de l'ingénieur* 46.
- Porter, D.A., and Easterling, K.E. (1993). *Phase transformations in metals and alloys* (London: Chapman & Hall).
- Pulugurtha, S.R. (2014). Functionally graded Ti6Si4V and Inconel 625 by laser metal deposition.
- Qian, X., and Dutta, D. (2003). Design of heterogeneous turbine blade. *Computer-Aided Design* 35, 319–329.
- Qian, T., Liu, D., Tian, X., Liu, C., and Wang, H. (2014). Microstructure of TA2/TA15 graded structural material by laser additive manufacturing process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 2729–2736.
- Reichardt, A., Dillon, R.P., Borgonia, J.P., Shapiro, A.A., McEnerney, B.W., Momose, T., and Hosemann, P. (2016). Development and characterization of Ti-6Al-4V to 304L stainless steel gradient components fabricated with laser deposition additive manufacturing. *Materials & Design* 104, 404–413.
- Ren, H.S., Liu, D., Tang, H.B., Tian, X.J., Zhu, Y.Y., and Wang, H.M. (2014). Microstructure and mechanical properties of a graded structural material. *Materials Science and Engineering: A* 611, 362–369.
- Robert, Y. (2007). Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif: caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associés à ce procédé. *École Nationale Supérieure des Mines de Paris*.

- Sankaré, S. (2007). Développement d'un procédé de fabrication rapide de composants mécaniques en alliages de titane par micro-rechargement laser.
- Savage, W.F., Nippes, E.F., and Miller, T.W. (1976). Microsegregation in 70Cu-30Ni Weld Metal. *Welding Journal* 55, 165s-173s.
- Schneider, M. (1998). Laser cladding with powder. Effect of some machining parameters on clad properties. Universiteit Twente.
- Seifter, A., Sachsenhofer, F., Krishnan, S., and Pottlacher, G. (2001). Microsecond Laser Polarimetry for Emissivity Measurements on Liquid Metals at High Temperatures-Application to Niobium. *International Journal of Thermophysics* 22, 1537–1547.
- Sgrott, O.L., Noriler, D., Wiggers, V.R., and Meier, H.F. (2015). Cyclone optimization by COMPLEX method and CFD simulation. *Powder Technology* 277, 11–21.
- Shah, K., Haq, I. ul, Khan, A., Shah, S.A., Khan, M., and Pinkerton, A.J. (2014). Parametric study of development of Inconel-steel functionally graded materials by laser direct metal deposition. *Materials & Design* 54, 531–538.
- Sing, S.L., Yeong, W.Y., and Wiria, F.E. (2016). Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt% tantalum: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* 660, 461–470.
- Soller, A. (2006). Refusion à l'arc sous vide du superalliage 718 : Modélisation du procédé et étude de la formation des "white spots." Université de Lorraine.
- Steen, W.M. (1998). *Laser material processing* (London: Springer).
- Steinemann, S.G. (1996). Metal implants and surface reactions. *Injury* 27, S/C16-S/C22.
- Surand, M. (2013). Étude du comportement viscoplastique en traction et en fluage de l'alliage TA6V de 20 à 600 degrés Celsius (partie 1). Université de Toulouse.
- Svanidze, E., Besara, T., Ozaydin, M.F., Tiwary, C.S., Wang, J.K., Radhakrishnan, S., Mani, S., Xin, Y., Han, K., Liang, H., et al. (2016). High hardness in the biocompatible intermetallic compound  $\beta$ -Ti3Au. *Science Advances* 2, e1600319-e1600319 (1-6).
- Syre, R. (1976). Niobium. *Techniques de l'ingénieur m553*, 1–7.
- Tabor, D. (2000). *The hardness of metals* (Oxford: Oxford University Press).
- Thoemmes, A., Bataev, I.A., Belousova, N.S., and Lazurenko, D.V. (2016). Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine. *New Materials and Technologies* 26–29.
- Tomashchuk, I., Grevey, D., and Sallamand, P. (2015). Dissimilar laser welding of AISI 316L stainless steel to Ti6–Al4–6V alloy via pure vanadium interlayer. *Materials Science and Engineering: A* 622, 37–45.
- Vetter, P.-A. (1997). Etude de l'interaction entre un faisceau laser de forte puissance et un écoulement de poudres - Applications à un rechargement de surface. Université Louis Pasteur.

- Vilar, R. (1999). Laser cladding. *Journal of Laser Applications* *11*, 64–79.
- Vrancken, B., Thijs, L., Kruth, J.-P., and Van Humbeeck, J. (2014). Microstructure and mechanical properties of a novel  $\beta$  titanium metallic composite by selective laser melting. *Acta Materialia* *68*, 150–158.
- Walker, P.R., LeBlanc, J., and Sikorska, M. (1989). Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin. *Biochemistry* *28*, 3911–3915.
- Wang, L. (2004). Theoretical study of cyclone design. Texas A&M University.
- Wang, Q., Han, C., Choma, T., Wei, Q., Yan, C., Song, B., and Shi, Y. (2017). Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting. *Materials & Design* *126*, 268–277.
- Watari, F., Yokoyama, A., Saso, F., Uo, M., and Kawasaki, T. (1997). Fabrication and properties of functionally graded dental implant. *Composites Part B: Engineering* 5–11.
- Wei, Q., Wang, L., Fu, Y., Qin, J., Lu, W., and Zhang, D. (2011). Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy. *Materials & Design* *32*, 2934–2939.
- Weisheit, A., Backes, G., and GmbH, E. (2001). Powder Injection: The Key to Reconditioning and Generating Components Using Laser Cladding. *Proceedings of International Congress on Advanced Materials* 1–8.
- Weiss, L., Acquier, P., Germain, L., and Fleury, E. (2016). Microtexture of Ti6Al4V Obtained by Direct Energy Deposition (DED) Process. *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium* 1305–1310.
- Wilson-Heid, A.E., Qin, S., and Beese, A.M. (2018). Anisotropic multiaxial plasticity model for laser powder bed fusion additively manufactured Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering: A* *738*, 90–97.
- Woo, K.D., Lee, H.B., Kim, I.Y., Shon, I.J., and Zhang, D.L. (2008). Microstructures and Mechanical Properties of Biocompatible Ti-42 wt.%Nb P/M Alloy. *Metals and Materials International* *14*, 327–333.
- Yao, Q., Sun, J., Xing, H., and Guo, W.-Y. (2007). Influence of Nb and Mo contents on phase stability and elastic property of beta-type Ti-X alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* *17*, 1417–1421.
- Zhang, W., Liu, Y., Wu, H., Song, M., Zhang, T., Lan, X., and Yao, T. (2015). Elastic modulus of phases in Ti-Mo alloys. *Materials Characterization* *106*, 302–307.
- Zhao, B., Shen, H., and Kang, Y. (2004). Development of a symmetrical spiral inlet to improve cyclone separator performance. *Powder Technology* *145*, 47–50.
- Zhou, Y.L., Niinomi, M., and Akahori, T. (2004). Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti-Ta alloys for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: A* *371*, 283–290.
- Zhu, Y., and Lee, K.W. (1999). EXPERIMENTAL STUDY ON SMALL CYCLONES OPERATING AT HIGH FLOWRATES. *Journal of Aerosol Science* *30*, 1303–1315.



# LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: ILLUSTRATION DES DIFFERENTES POSSIBILITES DE FGM AVEC LE PROCEDE DED-CLAD® .....	19
FIGURE 2: (A) MACROSTRUCTURE DE L'ECHANTILLON TA2 / TA15. (B) EVOLUTION DE LA MICRODURETE A L'INTERFACE TA2 / TA15 (QIAN ET AL., 2014) .....	20
FIGURE 3: (A) MICROSTRUCTURE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE DANS UNE COUPE LONGITUDINALE. (B) MORPHOLOGIE DES GRAINS A L'INTERFACE Ti-6Al-4V / Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si. (C) EVOLUTION DE LA MICRODURETE A L'INTERFACE Ti-6Al-4V / Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si (REN ET AL., 2014) .....	20
FIGURE 4: (A) MICROGRAPHIE ET (B) EVOLUTION DE LA MICRODURETE DE LONG D'UN REVETEMENT A 5 GRADIENTS NiCoCrAlY / YSZ (KHOR ET AL., 2000) .....	21
FIGURE 5: (A-E) EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES Ti/INCONEL 625 POUR 0% A 5% Ti. (F) FRACTION VOLUMIQUE EN PHASE LAVES POUR LES DIFFERENTS ALLIAGES (HU ET AL., 2017) .....	22
FIGURE 6: EVOLUTION DE LA MICRODURETE ET DE LA MICROSTRUCTURE D'ALLIAGES Ti-xV POUR DIFFERENTES TENEURS EN VANADIUM (COLLINS ET AL., 2003) .....	24
FIGURE 7: RESULTATS D'ANALYSES DE L'ALLIAGE Ti-xTa. (A-F) EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS CHIMIQUES. (G) FRACTION VOLUMIQUE DE LA PHASE A ET MICRODURETE VICKERS POUR DIFFERENTES TENEURS EN Ta. DEUX CONFIGURATIONS : ECHANTILLON TRAITE THERMIQUEMENT AVEC UN MAINTIEN A 900°C PENDANT 30 MIN PUIS REFROIDIT DANS LE FOUR ; ECHANTILLON TRAITE THERMIQUEMENT AVEC UN MAINTIEN A 900°C PENDANT 30 MIN PUIS REFROIDIT A L'AIR (NAG ET AL., 2007) .....	25
FIGURE 8: (1) COUPE TRANSVERSALE DE L'ECHANTILLON Ti-6Al-4V / TiC. (A-D) MICROSTRUCTURES DANS LES REGIONS RESPECTIVES A, B, C ET D INDIQUEES SUR LA FIGURE 8-1 (MAHAMOOD AND AKINLABI, 2015) .....	25
FIGURE 9: ECHANTILLON A GRADIENT DE COMPOSITION Ti6Al4V-INCONEL 718. (A) MUR, (B) BLOC, ET (C) PARTICULE NON FONDUE DE Ti6Al4V AU SEIN DE LA MICROSTRUCTURE DENDRITIQUE (DOMACK AND BAUGHMAN, 2005) .....	26
FIGURE 10: MICROSTRUCTURE D'UN DEPOT A GRADIENT DE COMPOSITION (A) 40 A 50% IN 625, ET (B) 60% IN 625 (PULUGURTHA, 2014) .....	26
FIGURE 11: (A) ECHANTILLON A GRADIENT DE COMPOSITION APRES DECOUPE TRANSVERSALE POUR ANALYSES. (B) EVOLUTION DE LA MICRODURETE ET VARIATIONS DES ELEMENTS Fe ET Ni LE LONG DU GRADIENT. (C) IMAGE BSE D'UNE FISSURE DANS LE GRADIENT 79% SS304L - 21% IN625. (D) CARTE EDS D'UNE ZONE FISSUREE REVELANT LA PRESENCE D'UNE PHASE Nb (CARROLL ET AL., 2016) .....	27
FIGURE 12: (A) SCHEMA DU PROCESSUS DE DEPOT ROTATIONNEL EMPLOYE POUR DEVELOPPER DES ALLIAGES A GRADIENTS DE COMPOSITION SUIVANT UNE DIRECTION RADIALE. (B) MICRODURETE ET MODULE D'ELASTICITE OBTENUS PAR NANOINDENTATION LE LONG DU GRADIENT ET DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS PAR DRX A PROXIMITE DU GRADIENT (HOFMANN ET AL., 2014) ...	28
FIGURE 13: CARTOGRAPHIE D'ORIENTATION EBSD IPF X SELON LA DIRECTION DE CONSTRUCTION (A) DANS LE DEPOT 100% Ti6Al4V, (B) A L'INTERFACE 25% V - 75% Ti6Al4V / 50% V - 50% Ti6Al4V, (C) A L'INTERFACE 50% V - 50% Ti6Al4V / 75% V -	

25% Ti6Al4V. (D) EVOLUTION DU MODULE D'ELASTICITE LE LONG DU GRADIENT. VALEURS OBTENUES PAR NANOINDENTATION (REICHARDT ET AL., 2016).....	29
FIGURE 14: (A) STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DU TITANE PUR (COMBRES, 2013). (B) TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE A (HC) ↔ B (CC).....	31
FIGURE 15: CLASSIFICATION DES ELEMENTS D'ALLIAGES DU TITANE ET EFFET SUR LE DIAGRAMME DE PHASE .....	32
FIGURE 16: DIAGRAMME PSEUDO-BINAIRE DES ALLIAGES DE TITANE (CHAMPIN AND DE GELAS, 1983).....	33
FIGURE 17: DIAGRAMME TRC DE L'ALLIAGE Ti6Al4V (COMBRES, 2013) .....	35
FIGURE 18: DIAGRAMME DE PHASE (A) Ti-MO ET (B) Ti-Nb (OKAMOTO ET AL., 1992) .....	37
FIGURE 19: EVOLUTION DE LA TEMPERATURE Ms SELON LA TENEUR EN NIOBIUM (KIM ET AL., 2006).....	37
FIGURE 20: SCHEMA D'UNE VARIANTE DE MARTENSITE. PLANS D'HABITAT ENTRE LES PHASES AUSTENITIQUES ET MARTENSITIQUES. .	38
FIGURE 21: FRACTION DE LA MARTENSITE TRANSFORMEE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. ....	38
FIGURE 22: (A-I) EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE D'UN ALLIAGE TITANE-MOLYBDENE POUR DIFFERENTES TENEURS EN MOLYBDENE (HO ET AL., 1999) .....	40
FIGURE 23: MICROGRAPHIES MONTRANT LA MICROSTRUCTURE ET LA REPARTITION DES ELEMENTS DANS UN DEPOT Ti-16%Mo (ALMEIDA ET AL., 2012) .....	40
FIGURE 24: MISE EN EVIDENCE DE NIOBIUM INFONDU ET DE PORES DANS LES ALLIAGES Ti-Nb POUR (A) CP Ti, (B) 25,5% Nb, (C) 39,3% Nb, (D) 61,3% Nb (WANG ET AL., 2017).....	42
FIGURE 25: VARIATION DE LA MICRODURETE EN FONCTION DE LA TENEUR EN MOLYBDENE. RESULTATS DE (A) (ALMEIDA ET AL., 2012) ET (B) (HO ET AL., 1999).....	43
FIGURE 26: VARIATION DU MODULE DE YOUNG EN FONCTION DE LA TENEUR EN MOLYBDENE POUR DES ALLIAGES BINAIRES Ti-Mo. RESULTATS DE (A) (ALMEIDA ET AL., 2012) ET (B) (ZHANG ET AL., 2015).....	43
FIGURE 27: EVOLUTION DE LA MICRODURETE POUR DIFFERENTES TENEURS EN NIOBIUM (LEE ET AL., 2002).....	44
FIGURE 28: SCHEMA DE PRINCIPE DU PROCEDE DED-CLAD® .....	46
FIGURE 29: REPRESENTATION DE LA MACHINE MAGIC.....	47
FIGURE 30: SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE SOURCE LASER .....	49
FIGURE 31: PROCEDE DE FABRICATION PAR PRE-DEPOT DE POUDRE .....	50
FIGURE 32: PROCEDE DE FABRICATION AVEC APPORT DE POUDRES LATERAL.....	51
FIGURE 33: PROCEDE DE FABRICATION AVEC APPORT DE POUDRES COAXIAL.....	52
FIGURE 34 : CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES D'UN CORDON VUE EN COUPE TRANSVERSALE.....	53
FIGURE 35: PROFILS TYPES DE CORDONS (VILAR, 1999).....	53
FIGURE 36: INFLUENCE DE LA VITESSE D'AVANCE DE LA BUSE ET DU DEBIT MASSIQUE DE POUDRE SUR LA GEOMETRIE D'UN CORDON. COUPE TRANSVERSALE DES DEPOTS POUR UNE PUISSANCE CONSTANTE DE 360 W (EL CHEICK, 2012).....	54
FIGURE 37: DISTRIBUTEUR DE POUDRE « DUO SPECIAL » DE MEDICOAT AG [SOURCE : GUIDE UTILISATEUR MEDICOAT AG] .....	58
FIGURE 38: (A) DISTRIBUTEUR DE POUDRE ET (B) UNITE DE DISTRIBUTION VUE EN COUPE [SOURCE : GUIDE UTILISATEUR MEDICOAT AG] .....	59
FIGURE 39: FORMATION (A) DE VOUTE ET (B) DE PAQUETS.....	60
FIGURE 40: COURBES DE COULABILITE DES POUDRES UTILISEES DANS CETTE THESE. ETALONNAGE SUR LES DEUX DISTRIBUTEURS. LA VITESSE DE ROTATION MAXIMALE DES PLATEAUX TOURNANTS EST DE 10 TR/MIN.....	60
FIGURE 41: TEMPS DE REPOSE DES DISTRIBUTEURS DE POUDRES POUR UN CYCLE DE FABRICATION COMPOSE DE TROIS ALLIAGES. LE TEMPS DE DEPOT DEPEND DE LA DIMENSION DE LA PIECE. ....	61
FIGURE 42: BUSE DE RECHARGEMENT COAXIALE BREVETEE PAR QUANTUM LASER CORPORATION EN 1988 (HAMMEKE, 1988) .....	61
FIGURE 43: BUSE DE RECHARGEMENT COAXIALE DEVELOPPEE PAR LE CENTRE CALFETMAT .....	62
FIGURE 44: BUSE COAXIALE DEVELOPPEE PAR IREPA LASER (FRENEAUX ET AL., 1995) .....	62
FIGURE 45: (A) BUSE ACTUELLE. (B) SOLUTION D'ADAPTATION DE LA BUSE POUR L'UTILISATION DE MATERIAUX REFRACTAIRES. (C) VUE EN COUPE DE LA PIECE INTEGRANT A LA FOIS LE CONE EXTERIEUR ET LA BAGUE DE FIXATION .....	63
FIGURE 46: (A) VUE EN COUPE DE LA NOUVELLE BUSE. (B) CIRCUIT DE REFROIDISSEMENT INTEGRE A LA BAGUE DE FIXATION. (C) MISE EN PLACE DE LA NOUVELLE BUSE SUR LA MACHINE MAGIC .....	64
FIGURE 47: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN CYCLONE SEPARATEUR.....	65
FIGURE 48: MODELISATION CAO DU MONTAGE CYCLONE/DEBITMETRE (A) SANS ET (B) AVEC CARTER. (C) FIXATION DU CARTER SUR LE CYCLONE. (D) ASSEMBLAGE FINAL.....	66
FIGURE 49: SCHEMA DE TROIS GEOMETRIES DE CYCLONE : (A) ENTREE TANGENTIELLE SIMPLE (MODELE A), (B) DOUBLE ENTREE SYMETRIQUE EN SPIRAL (MODELE B), (C) DOUBLE ENTREE SYMETRIQUE CONVERGENTE (MODELE C). (D) EFFICACITE GLOBALE DES TROIS CYCLONES SELON LA VITESSE D'ENTREE DES PARTICULES (ZHAO ET AL., 2004).....	67

FIGURE 50: CYCLONE A DOUBLE ORIFICE D'ENTREE (LIM ET AL., 2003) .....	67
FIGURE 51: (A) DIMENSION ET (B) SCHEMA DU MODELE LAPPLE .....	68
FIGURE 52: MODELISATIONS CAO (A) DE LA CHAMBRE, (B) DE L'ÉCHAPPEMENT, (C) DE LA SEPARATION ET (D) DU CYCLONE ASSEMBLE. (E) ASSEMBLAGE DU CYCLONE APRES USINAGE .....	69
FIGURE 53: DIAGRAMME D'ISHIKAWA DU CYCLONE POUR LE MELANGE DE POUDRE .....	70
FIGURE 54: SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME D'INJECTION DIFFERENTIELLE .....	70
FIGURE 55: CONFIGURATIONS D'INTEGRATION DU CYCLONE SUR LA MACHINE MAGIC. (A1-A2) SOLUTION CONDUISANT A DES PROBLEMES D'ÉCOULEMENT DES POUDRES. (B1-B2) SOLUTION AVEC FORT RISQUE DE COLLISION AVEC LE CHASSIS. (C) SOLUTION RETENUE.....	72
FIGURE 56: (A) SCHEMA DU MUR FGM Ti-Nb AVEC LES COMPOSITIONS VISEES. (B) REALISATION DE L'ÉCHANTILLON FGM Ti-Nb AVEC LE SYSTEME D'INJECTION DIFFERENTIELLE .....	73
FIGURE 57: ILLUSTRATION DE LA LOI DE BRAGG .....	76
FIGURE 58: (A) ACQUISITION (BAUDIN, 2010) ET (B) TRAITEMENT DU DIAGRAMME DE KIKUCHI.....	77
FIGURE 59: DISPOSITIF EXPERIMENTALE UTILISANT UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE. (A) VUE INTERIEURE D'UN MEB. (B) SCHEMA DE POSITIONNEMENT DE L'ÉCHANTILLON POUR UNE MESURE EBSD (BAUDIN, 2010) .....	78
FIGURE 60: PRINCIPE DE L'ESSAI DE MICRODURETE VICKERS .....	79
FIGURE 61: CONFIGURATIONS DES TESTS DE MICRODURETE. VUE TRANSVERSALE DE LA COMPOSITION 100% Ti6Al4V.....	80
FIGURE 62: (A) STRATEGIE DE CONSTRUCTION DES MURS ET DIMENSIONS DES EPROUVETTES DE TRACTION. (B) MUR A GRADIENT DE COMPOSITION CHIMIQUE. (C) MURS DE COMPOSITIONS FIXES POUR ILLUSTRER LE COMPORTEMENT DU MUR FGM .....	81
FIGURE 63: (A) BANC D'ESSAI D'INDENTATION. (B) ÉCHANTILLON Ti-Nb TESTE PAR INDENTATION. (C) COURBE CHARGE-DECHARGE OBTENUE PAR INDENTATION INSTRUMENTEE (OLIVIER ET PHARR, 1992).....	82
FIGURE 64: LOIS D'ÉCROUISSAGE ET DOMAINE DE CONFIANCE IDENTIFIES A PARTIR DE QUATRE COURBES D'INDENTATION EFFECTUES SUR UN ACIER 20MnB5. COMPARAISON AVEC LES COURBES DE TRACTION. (A) COURBE D'ÉCROUISSAGE COMPLETE. (B) ZOOM AUTOUR DES DEFORMATIONS ET CONTRAINTES REPRESENTATIVES (MOUSSA ET AL., 2014A).....	82
FIGURE 65: EXEMPLES D'APPLICATIONS DANS LE SECTEUR BIOMEDICAL : (A) IMPLANT DENTAIRE ET (B) PROTHESE DE HANCHE. ILLUSTRATIONS ISSUES DE (MULLER, 2013).....	86
FIGURE 66: (A) PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE EIGA (ELECTRODE INDUCTION GAS ATOMIZATION). (B) VUE DU SYSTEME EN FONCTIONNEMENT. ....	87
FIGURE 67: DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES POUDRES ELEMENTAIRES Ti PUR ET Nb PUR ET DES POUDRES PRE-ALLIEES Ti44Nb. .....	88
FIGURE 68: MORPHOLOGIE DES POUDRES ELEMENTAIRES DE TITANE PUR ET NIOBIUM PUR ET DE LA POUDRE PRE-ALLIEE Ti44Nb. ZOOM SUR LES SATELLITES DE LA POUDRES PRE-ALLIEE. OBSERVATIONS EFFECTUEES AU MICROSCOPE OPTIQUE ET AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	89
FIGURE 69: ÉCHANTILLON FABRIQUE A PARTIR DE POUDRES ELEMENTAIRES : UTILISATION DE L'INJECTION DIFFERENTIELLE.....	90
FIGURE 70: MESURES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE A TRAVERS TROIS CORDONS SUIVANT LA DIRECTION DE CONSTRUCTION DE L'ÉCHANTILLON REALISE (A) A PARTIR DE POUDRES PRE-ALLIEES ET (B) A PARTIR DE POUDRES ELEMENTAIRES (SYSTEME D'INJECTION DIFFERENTIELLE). (C) RESULTATS DE LA COMPOSITION NOMINALE DANS LES DEUX ÉCHANTILLONS.....	91
FIGURE 71: (A) ANALYSES DE L'ÉCHANTILLON REALISE PAR INJECTION DIFFERENTIELLE : IMAGES EN ELECTRONS SECONDAIRES. (B) ANALYSES CHIMIQUES PERMETTANT D'IDENTIFIER LA NATURE DES PARTICULES NON FONDUES. (C) PROFILS EDX MONTRANT LA TENEUR DES ELEMENTS EN PRESENCE EN DIFFERENTS POINTS DE MESURE. ....	92
FIGURE 72: (A) ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON REALISE A PARTIR DE POUDRES PRE-ALLIEES : IMAGE EN ELECTRONS SECONDAIRES. (B) PROFIL EDX MONTRANT LA NATURE DE L'INFONDU ET LA ZONE DE DILUTION AUTOUR DE LA PARTICULE NON FONDUE.....	93
FIGURE 73: REPARTITION DES NODULES DE NIOBIUM DANS L'ÉCHANTILLON REALISE (A) PAR INJECTION DIFFERENTIELLE ET (B) AVEC DES POUDRES PRE-ALLIEES. ANALYSES EDS REALISEES A L'INTERFACE MUR/SUBSTRAT : Ti EN ROUGE ET Nb EN BLEU. ....	93
FIGURE 74: DIFFRACTOGRAMMES DU SUBSTRAT ET DU DEPOT ELABORE A PARTIR DE POUDRES PRE-ALLIEES ET AVEC L'INJECTION DIFFERENTIELLE .....	94
FIGURE 75: MICROSTRUCTURES OBSERVEES DANS LE PLAN YZ. ÉCHANTILLON REALISE (A) A PARTIR DE POUDRES PRE-ALLIEE ET (B) AVEC L'INJECTION DIFFERENTIELLE. (C) IMAGERIE EN ELECTRONS RETRODIFFUSES AU SEIN DE L'ÉCHANTILLON REALISE AVEC L'INJECTION DIFFERENTIELLE .....	95
FIGURE 76: (A) MICROSTRUCTURES SELON LES CONDITIONS DE SOLIDIFICATION (LEE ET AL., 2014). (B) MODE DE CROISSANCE DENDRITIQUE COLONNAIRE (SAVAGE ET AL., 1976). ....	96

FIGURE 77: CARTOGRAPHIES EBSD EN IPF Y (DANS LE PLAN YZ) DE L'ÉCHANTILLON RÉALISÉ (A) À PARTIR DE POUDRES PRÉ-ALLIÉES ET (B) AVEC L'INJECTION DIFFÉRENTIELLE. (C) TRIANGLE STANDARD DES ORIENTATIONS. LES FLECHES PRÉSENTENT DANS LES DEUX GRAINS B(111) CORRESPONDENT AUX PROFILS DE DESORIENTATION ILLUSTRÉS DANS LA FIGURE 78.....	97
FIGURE 78: PROFILS DE DESORIENTATION AU SEIN D'UN GRAIN B(111).....	97
FIGURE 79: (A) COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION DE L'ALLIAGE Ti44Nb ÉLABORÉ À PARTIR DE POUDRES PRÉ-ALLIÉES ET PAR INJECTION DIFFÉRENTIELLE. (B) SCHEMA DE PRÉLEVEMENT DES ÉPROUVETTES DE TRACTION. IL PEUT ÊTRE NOTÉ UNE FORTE DISPARITÉ DU COMPORTEMENT ENTRE LES ÉPROUVETTES A, B, C ET D. ....	98
FIGURE 80: EXEMPLES D'APPLICATIONS DANS LE SECTEUR AÉROSPATIAL : (A) SUPPORT DE FIXATION DE LA NASA ET (B) PALE DE TURBINE. ILLUSTRATIONS ISSUES DE (MULLER, 2013).....	102
FIGURE 81: MORPHOLOGIE DES QUATRE MATÉRIAUX D'APPORT UTILISÉS POUR LA FABRICATION D'ÉCHANTILLONS À GRADIENTS DE COMPOSITIONS CHIMIQUES : Ti64, Mo, Ti PUR ET Nb. ....	103
FIGURE 82: DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DES MATÉRIAUX D'APPORT UTILISÉS POUR LA FABRICATION D'ALLIAGES À GRADIENTS DE COMPOSITIONS CHIMIQUES .....	103
FIGURE 83: ANALYSES EDS DE L'ALLIAGE Ti64-Mo. DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS AUX INTERFACES ENTRE LES CINQ GRADIENTS DE COMPOSITION CHIMIQUE : Ti (ROUGE), Mo (BLEU FONCÉ), Al (TURQUOISE) ET V (VERT).....	106
FIGURE 84: ANALYSES DE LA COMPOSITION DE L'ALLIAGE Ti64-Mo. (A-E) VARIATION DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES AUX INTERFACES ENTRE DEUX GRADIENTS DE COMPOSITION : Ti (ROUGE), Mo (BLEU FONCÉ), Al (BLEU CLAIR) ET V (VERT). (F-J) POSITION DES MESURES. ....	107
FIGURE 85: ANALYSES EDS DE L'ALLIAGE Ti-Nb À L'INTERFACE 100% Ti / 75% Ti - 25% Nb. (A) IMAGE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES. CARTOGRAPHIE CHIMIQUE (B) Ti+Nb, (C) Ti ET (D) Nb.....	108
FIGURE 86: ANALYSES EDS DANS LE DÉPÔT 25% Ti64 - 75% Mo : (A1) VARIATION DES ÉLÉMENTS Ti, Mo, V ET AL LE LONG DE LA MICROSTRUCTURE DENDRITIQUE, (A2) POSITION DE LA MESURE. ANALYSES EDS DANS LE DÉPÔT 60% Ti64 - 40% Mo : (B1) IMAGE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES, (B2) RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS Ti ET Mo AU SEIN DE LA MICROSTRUCTURE AVEC PRÉSENCE DE Mo INFONDU.....	109
FIGURE 87: (A) ÉVOLUTION DU TAUX DE PARTICULES NON FONDUES SELON LA TENEUR EN MOLYBDÈNE DANS LES CINQ GRADIENTS. (B) ÉVOLUTION DE LA PUISSANCE LASER AU COURS DE LA CONSTRUCTION DE L'ÉCHANTILLON.....	110
FIGURE 88: RÉPARTITION SPATIALE DES PARTICULES NON FONDUES DE MOLYBDÈNE DANS LES GRADIENTS CONTENANT 0% À 50% DE MOLYBDÈNE. ANALYSES TOMOGRAPHIQUES.....	111
FIGURE 89: (A) IDENTIFICATION DES ZONES D'ANALYSES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE. (B) QUANTIFICATION DES PARTICULES NON FONDUES PAR CLASSES DE DIAMÈTRES. (C) DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DE LA POUDRE DE MOLYBDÈNE ET DES INFONDUS DANS LES TROIS ZONES MIXTES. ....	111
FIGURE 90: DISTRIBUTION DES PARTICULES NON FONDUES DE NIOBIUM LE LONG DE L'ÉCHANTILLON. ANALYSES TOMOGRAPHIQUES. ....	112
FIGURE 91: QUANTIFICATION DES PARTICULES NON FONDUES DANS L'ALLIAGES Ti-Nb SELON LA TENEUR DE NIOBIUM INTRODUIT..	113
FIGURE 92: DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE Ti64-Mo OBTENUS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X. (*) PHASE A, (o) PHASE A', (□) PHASE B ET (Δ) PHASE Mo. ....	114
FIGURE 93: ÉVOLUTION DU PARAMÈTRE DE MAILLE CC EN FONCTION DE LA TENEUR EN MOLYBDÈNE. ....	115
FIGURE 94: DIFFRACTOGRAMMES DE L'ALLIAGE Ti-Nb OBTENUS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X. (*) PHASE A, (o) PHASE A', (□) PHASE B ET (◇) PHASE Nb.....	116
FIGURE 95: PARAMÈTRE DE MAILLE DE L'ÉCHANTILLON Ti-Nb SELON LA TENEUR EN NIOBIUM.....	116
FIGURE 96: (O) MACROSTRUCTURE DE L'ÉCHANTILLON À GRADIENT DE COMPOSITION Ti64-Mo. (1-5) MICROSTRUCTURES POUR LES GRADIENTS CONTENANT 0%, 25%, 50%, 75% ET 100% DE MOLYBDÈNE. ATTENTION À LA DIFFÉRENCE D'ÉCHELLE.....	117
FIGURE 97: MICROSTRUCTURES DANS LES GRADIENTS CONTENANT (A) 0% Nb, (B) 26% Nb, (C) 48% Nb, (D) 75% Nb ET 100% Nb .....	118
FIGURE 98: (A) MICROSTRUCTURE DE L'ÉCHANTILLON Ti64-Mo OBTENUE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE. CARTOGRAPHIES D'ORIENTATION OBTENUES PAR EBSD AUX INTERFACES ENTRE DIFFÉRENTS GRADIENTS DE COMPOSITIONS CHIMIQUES : (B1-B2) MESURE AVANT ET APRÈS RECONSTRUCTION DE LA PHASE B À L'INTERFACE 100% Ti64 / 75% Ti64 – 25% Mo, (C-E) MESURES DE TROIS INTERFACES DIFFÉRENTES. (F) TRIANGLE STANDARD DES ORIENTATIONS. ....	120
FIGURE 99: CARTOGRAPHIE MULTIPLE D'UN ALLIAGE Ti64-Mo OU LA TENEUR EN MOLYBDÈNE VARIE PAR PALIER DE 20% ENTRE LE SUBSTRAT ET LE SOMMET DE L'ÉCHANTILLON.....	121
FIGURE 100: (A) STRATÉGIE DE CONSTRUCTION DE L'ÉCHANTILLON : CINQ COUCHES POUR CHAQUE COMPOSITION. (B) CARTOGRAPHIE EBSD À L'INTERFACE 65% Ti64 - 35% Mo / 40% Ti64 - 60% Mo D'UN ÉCHANTILLON FAISANT DEUX CORDONS DE LARGE. ....	121



FIGURE 101: (A) CARTOGRAPHIE EBSD DE TROIS INFONDUS PRESENTS DANS LE DEPOT 50% Ti64 - 50% Mo. (B) PROFILS DE DESORIENTATION A TRAVERS DEUX INFONDUS. ....	122
FIGURE 102: CARTOGRAPHIES D'ORIENTATION OBTENUES PAR EBSD AU CŒUR DES DIFFERENTS GRADIENTS DE L'ALLIAGE Ti-Nb. (A1-A2) MESURES AVANT ET APRES RECONSTRUCTION DE LA PHASE B DANS LE DEPOT 100% Ti, (B-E) MESURES DANS LES DEPOTS CONTENANT 26% Nb, 48% Nb, 75% Nb ET 100% Nb. ....	123
FIGURE 103: (A) CARTOGRAPHIE CHIMIQUE MONTRANT LA ZONE DE DILUTION A L'INTERFACE 100% Ti / 74% Ti - 26% Nb. (B) IMAGERIE EN ELECTRONS RETRODIFFUSES DE LA ZONE EBSD ANALYSEE. (C) CARTOGRAPHIE EBSD ETENDUE DANS LE GRADIENT 74% Ti - 26% Nb. LES LIGNES EN POINTILLEES DANS LES FIGURES A ET B REPRESENTENT LES CORDONS SOUMIS A LA DILUTION. ....	124
FIGURE 104: CARTOGRAPHIE EBSD ETENDUE DANS LE GRADIENT 100% Nb. ....	124
FIGURE 105: VARIATION DE LA MICRODURETE DANS L'ALLIAGE Ti64-MO. TROIS FILIATIONS SONT REALISEES LE LONG DE L'ECHANTILLON ....	125
FIGURE 106: MOYENNE DE LA MICRODURETE POUR CHAQUE GRADIENT DE COMPOSITION DE L'ALLIAGE Ti64-MO. EN BLEU : LES ANALYSES FAITES DANS LA PREMIERE COUPE ; EN JAUNE : LES ANALYSES FAITES DANS LA SECONDE COUPE. ....	126
FIGURE 107: VARIATION DE LA MICRODURETE DANS L'ALLIAGE Ti-Nb. ....	127
FIGURE 108: COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION POUR DIFFERENTES TENEURS EN MOLYBDENE ET SENS DE PRELEVEMENT DES EPROUVETTES DANS LES ECHANTILLONS. ....	128
FIGURE 109: COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION DES ALLIAGES Ti-Nb ....	129
FIGURE 110: EVOLUTION DU MODULE D'ELASTICITE SELON LA CONCENTRATION EN NIOBIUM (IKEHATA ET AL., 2004). ....	129
FIGURE 111: POSITIONS DES INDENTATIONS REALISEES SUR LE SUBSTRAT ET DANS LES CINQ GRADIENTS DE COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON Ti-Nb. INDENTATION SUR LA FACE N°1. ....	130
FIGURE 112: COURBES F(H) OBTENUES DANS LE SUBSTRAT. ....	131
FIGURE 113: (A) COURBES F(H) OBTENUES DANS LES CINQ GRADIENTS DE COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ECHANTILLON Ti-Nb. (B) ZOOM SUR LA PERIODE DE CHARGEMENT. ....	132
FIGURE 114: EVOLUTION DE LA DURETE PAR INDENTATION INSTRUMENTEE. MESURES SUR LES DEUX FACES DE L'ECHANTILLON Ti-Nb ET MOYENNE DE DEUX MESURES. COMPARAISON AVEC LA COURBE OBTENUE AVEC UN MICRODUROMETRE VICKERS (COURBE EN POINTILLEE). ....	133
FIGURE 115: COMPARAISON DU MODULE D'ELASTICITE ET DE LA RESISTANCE MECANIQUE POUR UNE DEFORMATION DE 6%. VALEURS OBTENUES PAR INDENTATION INSTRUMENTEE ET TESTS DE TRACTION. ....	134
FIGURE 116: EVOLUTION DE LA DURETE ET DU MODULE D'ELASTICITE OBTENUS PAR INDENTATION INSTRUMENTEE. VALEURS OBTENUES A PARTIR DE L'ECHANTILLON FGM ET DES TETES D'EPROUVETTES DE TRACTION. ....	135
FIGURE 117: LOIS IDENTIFIEES PAR INDENTATION INSTRUMENTEE A PARTIR DE L'ECHANTILLON FGM (VARIATION PAR PALIER DE 25%) ET DES TETES D'EPROUVETTES DE TRACTION (COMPOSITION VARIANT DE 5%, 10%, 40% ET 70% EN NIOBIUM). ....	135
FIGURE 118: COMPARAISON ENTRE LOIS D'ECROUISSAGE IDENTIFIEES PAR INDENTATION INSTRUMENTEE ET PAR TRACTION UNIAXIALE ....	136
FIGURE 119: DURETE OBTENUE SUR LA SURFACE ET DANS LES SECTIONS PARALLELES ET PERPENDICULAIRES A LA DIRECTION DE TRACTION. RESULTATS POUR DES CHARGES DE 500 G ET 10 KG. ....	137
FIGURE 120: TENEUR DE PARTICULES NON FONDUES DE MOLYBDENE SELON LA COMPOSITION CHIMIQUE DU GRADIENT. INFLUENCE DE LA PUISSANCE LASER ET DE LA GRANULOMETRIE DES POUDRES. COMPARAISON AVEC L'ECHANTILLON DE REFERENCE (COURBE BLEU). ....	139
FIGURE 121 : EVOLUTION DE LA MICRODURETE LE LONG DE L'ECHANTILLON Ti64-MO DE REFERENCE ET DE L'ECHANTILLON Ti-MO. CES RESULTATS METTENT EN EVIDENCE L'INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE AL ET V SUR L'EVOLUTION DE LA MICRODURETE LE LONG D'UN ECHANTILLON A GRADIENT DE COMPOSITION. ....	140
FIGURE 122: (A) SCHEMA GENERAL DU PRINCIPE DE L'INTERACTION LASER/MATIERE. (B) INTERACTION LASER/PARTICULES (LAGAIN ET AL., 1987). (C) INTERACTION LASER/SUBSTRAT. ....	144
FIGURE 123: TAUX D'INFONDUS (TRAITS PLEINS) ET PUISSANCE LASER (LIGNES EN POINTILLEES) EN FONCTION DE LA TENEUR EN ELEMENT D'ALLIAGE POUR LES DEUX ALLIAGES ETUDIES. ....	145
FIGURE 124: SCHEMA DE LA BUSE COAXIALE ET DES TROIS ZONES DE PASSAGE DU GAZ. ....	148
FIGURE 125: SURFACE DE PASSAGE DU GAZ PORTEUR A TRAVERS LA BUSE COAXIALE. ....	149
FIGURE 126: VITESSE DU GAZ PORTEUR A TRAVERS LA BUSE COAXIALE. ....	149
FIGURE 127: TEMPS DE FUSION D'UNE PARTICULE DE TITANE, DE MOLYBDENE ET DE NIOBIUM POUR DIFFERENTS DIAMETRES. ....	153
FIGURE 128: EMISSIVITE NORMALE SPECTRALE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RAYONNEMENT. EVOLUTION POUR LE Ti64 (BOIVINEAU ET AL., 2006), LE MOLYBDENE (CAGRAN ET AL., 2004) ET LE NIOBIUM (SEIFTER ET AL., 2001). ....	155

FIGURE 129: ENERGIE ABSORBEE SELON LE DIAMETRE ET LA NATURE DE LA PARTICULE.....	158
FIGURE 130: ENERGIE NECESSAIRE A LA FUSION D'UNE PARTICULE JUSQU'A SA TEMPERATURE DE FUSION (CHALEUR LATENTE DE FUSION). .....	159
FIGURE 131: ATTENUATION DU FAISCEAU LASER A TRAVERS LE NUAGE DE POUVRE (VETTER, 1997). ....	159
FIGURE 132: DETERMINATION EXPERIMENTALE (COURBES BLEUE ET ORANGE) ET NUMERIQUE (COURBE VERTE) DE L'ATTENUATION DU FAISCEAU LASER A TRAVERS UN NUAGE DE POUVRE DE Ti64 POUR LES PUISSANCES INCIDENTES $P_i=300\text{ W}$ , $P_i=600\text{ W}$ (PEYRE ET AL., 2008) ET $P_i=20000\text{ W}$ . ....	160
FIGURE 133: (A) MONTAGE EXPERIMENTALE DE L'ATTENUATION DU FAISCEAU LASER. (B) MESURE DE L'ATTENUATION DU FAISCEAU A TRAVERS UN NUAGE DE POUVRE DE Ti64. ....	161
FIGURE 134: MESURES D'ATTENUATION DU FAISCEAU LASER SUR LES POUVRES DE Ti64 ET DE MOLYBDENE ET SUR DES MELANGES Ti64/Mo. PUISSANCE LASER TRANSMISE AU SUBSTRAT SELON DIFFERENTS DEBITS MASSIQUES DE POUVRE. ....	161
FIGURE 135: ATTENUATION DU FAISCEAU LASER POUR DIFFERENTS DEBITS MASSIQUES DE POUVRE DE Ti64 ET DE MOLYBDENE POUR UNE DISTANCE DE TRAVAIL DE (A) 100 MM (COMPARAISON ENTRE LES VALEURS THEORIQUES ET EXPERIMENTALES) ET (B) 12,5 MM (VALEURS THEORIQUES SELON LA LOI DE BEER-LAMBERT). ....	162
FIGURE 136: SCHEMA ILLUSTRANT LE PHENOMENE DE DIFFRACTION DU FAISCEAU LASER A TRAVERS LE NUAGE DE POUVRE (PELLETIER ET AL., 1993).....	163
FIGURE 137: ILLUSTRATION DE LA FORMATION D'UNE PLUME.....	164
FIGURE 138: CARACTERISTIQUES OPTIQUES D'UNE PLUME DE TITANE FORMEE AVEC UNE LASER YAG POUR DIFFERENTES DENSITES D'ENERGIE (MATSUNAWA AND OHNAWA, 1991). ....	165
FIGURE 139: SCHEMA EXPERIMENTALE DE L'ATTENUATION DU FAISCEAU LASER A TRAVERS LA PLUME GRACE A L'UTILISATION D'UNE SONDE LASER.....	166
FIGURE 140: (A) PROFIL DE LA PUISSANCE EN SORTIE D'UN LASER YAG, (B) TRANSMITTANCE DE LA SONDE LASER, (C) INTENSITE DE LA LINE DE SPECTRE, ET (D) INTENSITE DIFFUSEE (MATSUNAWA AND OHNAWA, 1991).....	166
FIGURE 141: SCHEMA DU PROCEDE DED-LENS <sup>TM</sup> (BANDYOPADHYAY ET AL., 2009).....	174
FIGURE 142: PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PROCEDE PBF-SLM.....	174
FIGURE 143: SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU PROCEDE DE REFUSION A L'ARC SOUS VIDE (SOLLER, 2006).....	175
FIGURE 144: ILLUSTRATION DU PROCEDE DE PULVERISATION PLASMA.....	175

# LISTES DES TABLEAUX

TABLEAU 1: PROPRIETES MECANIQUES DES ALLIAGES Ti-RE PRODUITS PAR PBF-SLM (CHLEBUS ET AL., 2015).....	23
TABLEAU 2: PROPRIETES PHYSIQUES DU TITANE (COMBRES, 2010) .....	32
TABLEAU 3: PROPRIETES PHYSIQUES DU MOLYBDENE (MARATRAY, 1992) .....	36
TABLEAU 4: PROPRIETES PHYSIQUES DU NIOBIUM (SYRE, 1976) .....	36
TABLEAU 5 : PHASES ET STRUCTURES CRISTALLINES D'ALLIAGES BINAIRES Ti-MO POUR DIFFERENTES TENEURS EN MOLYBDENE (ALMEIDA ET AL., 2012; HO ET AL., 1999; ZHANG ET AL., 2015) .....	39
TABLEAU 6: PHASES ET STRUCTURES CRISTALLINES D'ALLIAGES BINAIRES Ti-Nb POUR DIFFERENTES TENEURS EN NIOBIUM (ELMAY, 2013; LEE ET AL., 2002; WANG ET AL., 2017).....	41
TABLEAU 7 : MODULE D'ELASTICITE POUR DIFFERENTES TENEURS EN NIOBIUM ET DIFFERENTS PROCEDES DE FABRICATION (ELMAY, 2013; FISCHER ET AL., 2017; WANG ET AL., 2017).....	44
TABLEAU 8: PARAMETRES OPERATOIRES TESTES .....	90
TABLEAU 9: MOYENNES DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES ISSUES DES ESSAIS DE TRACTION .....	98
TABLEAU 10: DOSAGES D'OXYGENE EFFECTUE DANS LES POUDRES ET DANS LES ECHANTILLONS APRES FABRICATION .....	99
TABLEAU 11: RECHERCHE PARAMETRIQUE POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS CHIMIQUES DE L'ALLIAGE Ti64-MO ET PARAMETRES RETENUS POUR L'ELABORATION D'UN ECHANTILLON A GRADIENT DE COMPOSITION.....	104
TABLEAU 12: RECHERCHE PARAMETRIQUE POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS CHIMIQUES DE L'ALLIAGE Ti-Nb ET PARAMETRES RETENUS POUR L'ELABORATION DE DEUX ECHANTILLONS A GRADIENT DE COMPOSITION .....	105
TABLEAU 13: COMPOSITIONS PROGRAMMEES ET COMPOSITIONS MESUREES DANS LES CINQ GRADIENTS DE L'ALLIAGE Ti-Nb .....	108
TABLEAU 14 : CARACTERISTIQUES MECANIQUES ISSUES DES TESTS DE TRACTION POUR DIFFERENTES TENEURS EN MOLYBDENE. CES RESULTATS SONT UNE MOYENNE DE PLUSIEURS ESSAIS REALISES POUR CHAQUE COMPOSITION CHIMIQUE.....	128
TABLEAU 15: CARACTERISTIQUES MECANIQUES ISSUES DES TESTS DE TRACTION POUR DIFFERENTES TENEURS EN NIOBIUM. CES RESULTATS SONT UNE MOYENNE DES QUATRE ESSAIS REALISES POUR CHAQUE COMPOSITION CHIMIQUE. ....	129
TABLEAU 16: PROPRIETES MECANIQUES OBTENUES PAR INDENTATION INSTRUMENTEE SUR L'ALLIAGE Ti-Nb .....	133
TABLEAU 17: PARAMETRES OPERATOIRES TESTES EN VUE DE REDUIRE LA QUANTITE DE PARTICULES NON FONDUES DE MOLYBDENE .....	138
TABLEAU 18: RECAPITULATIF DES PARAMETRES OPERATOIRES TESTES SUR DEUX ALLIAGES DE NATURE DIFFERENTES. TAUX D'INFONDUS MESURE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DANS LES GRADIENTS MIXTES CONTENANT 25%, 50% ET 75% DE MOLYBDENE.....	140
TABLEAU 19 : PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX ETUDIES (COMBRES, 2010; MARATRAY, 1992; SYRE, 1976) .....	146
TABLEAU 20 : PROPRIETE DU GAZ INERTE UTILISE (ARGON) .....	146
TABLEAU 21: CARACTERISTIQUES DES POUDRES UTILISEES.....	146
TABLEAU 22 : PROPRIETE DU LASER UTILISE (LASER A DIODES DE 2 kW) .....	147
TABLEAU 23: CARACTERISTIQUES DE LA BUSE UTILISEE .....	148
TABLEAU 24: TEMPS DE MONTEE EN TEMPERATURE D'UNE PARTICULE SELON LA NATURE DU MATERIAU. CALCUL POUR UN DIAMETRE MOYEN.....	152

TABLEAU 25: TEMPS DE CHANGEMENT DE PHASE D'UNE PARTICULE SELON LA NATURE DU MATERIAU. CALCUL POUR UN DIAMETRE MOYEN.....	152
TABLEAU 26: TEMPS DE FUSION D'UNE PARTICULE SELON LA NATURE DU MATERIAU. CALCUL POUR UN DIAMETRE MOYEN. ....	152
TABLEAU 27: TEMPS DE FUSION (EN MS) D'UNE PARTICULE SELON SES PROPRIETES OPTIQUES, SON DIAMETRE ET LA NATURE DU MATERIAU.....	156
TABLEAU 28: NOMBRE DE PARTICULES DANS LE NUAGE DE POUVRE SELON LA NATURE DES MATERIAUX D'APPORT. CALCUL POUR UN DIAMETRE MOYEN, UNE DISTANCE DE TRAVAIL DE 12,5 MM ET UN DEBIT MASSIQUE DE 20 G/MIN. ....	164
TABLEAU 29: PROPRIETES PHYSIQUES DES TROIS MATERIAUX ETUDIES .....	167



## Résumé

Depuis 1984, les matériaux à gradients de fonction (FGM) permettent de former une barrière thermique et réduire les fortes discontinuités des propriétés entre deux matériaux de nature différente. Ces multi-matériaux, qui consistent en une variation intentionnelle de la composition chimique entraînant par conséquent une modification des propriétés microstructurales, chimiques, mécaniques et thermiques, permettent de lisser la distribution des contraintes thermiques. L'élaboration *in situ* de ces alliages sur mesure est rendu possible grâce à l'utilisation de procédés de fabrication additive tel que le procédé par dépôt de poudres DED-CLAD®. Ces procédés connaissent un essor considérable depuis les années 1980 et sont idéaux dans la fabrication de FGM. Dans le cadre de cette thèse CIFRE, des développements techniques ont été effectués pour adapter le procédé DED-CLAD® et permettre la réalisation de FGM. Grâce à plusieurs collaborations industrielles, une étude complète a été réalisée sur les alliages titane-molybdène et titane-niobium. Ces alliages permettent dans le premier cas de réaliser des pièces résistantes à de fortes sollicitations thermiques (secteur spatial), et dans le second cas d'associer les propriétés mécaniques et la biocompatibilité (secteur biomédical). L'originalité de cette thèse repose sur l'étude d'un gradient complet, c'est-à-dire que l'ajout en élément d'alliage varie de 0% à 100%. En effet, les études reportées dans la littérature ne font pas mention des alliages titane-matériaux réfractaire pour des taux élevés en élément réfractaire. Les analyses microstructurales (DRX, structure cristallographique par EBSD, microstructure), chimique (EDS) et mécanique (microdureté, tests de traction et essais d'indentation instrumentée) ont mis en évidence une évolution des propriétés le long du gradient de composition. La caractérisation mécanique des échantillons par indentation instrumentée s'est par ailleurs révélée particulièrement pertinente dans les cas de ces multi-matériaux.

## Abstract

Since 1984, the Functionally Graded Material (FGM) allow to create a thermal barrier and to reduce the strong discontinuities of properties between two materials of different composition. These multi-materials, whose consist of an intentional variation in the chemical composition and, consequently, modify the microstructural, chemical, mechanical and thermal properties, lead to a smooth distribution of the thermal stress. The *in-situ* development of these custom-made alloys is made possible by the use of additive manufacturing processes such as the DED-CLAD® powder deposition process. These processes have grown substantially since the 1980s and are optimal for the manufacture of FGM. During this industrial thesis, technical developments have been carried out to adapt the DED-CLAD® process and to allow the manufacturing of FGM. Thanks to two industrial collaborations, a full study was carried out on titanium-molybdenum and titanium-niobium alloys. These alloys make it possible, in the first case, to produce parts resistant to strong thermal stress (space sector), and in the second case to combine mechanical properties and biocompatibility (biomedical sector). The originality of this thesis rests on the study of a complete gradient, that is the addition in alloy element varied from 0% to 100%. In fact, studies reported in the literature do not mention titanium-refractory material for high levels of refractory element. Microstructural (XRD, crystallographic analysis by EBSD technique), chemical (EDS) and mechanical (microhardness, tensile test and instrumented indentation) analyses revealed an evolution of the properties along the chemical gradient. The mechanical characterization of the sample by instrumented indentation has also proved particularly relevant in the case of these multi-material.