



HAL
open science

Elaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé de fusion sélective par laser

E. Vasquez

► **To cite this version:**

E. Vasquez. Elaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé de fusion sélective par laser. Matériaux. INSA Rennes, 2019. Français. NNT: . tel-04016779

HAL Id: tel-04016779

<https://hal.science/tel-04016779v1>

Submitted on 6 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES RENNES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Science des Matériaux

Par

Elodie VASQUEZ

Elaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé de fusion sélective par laser

Influence des paramètres opératoires et des caractéristiques de la poudre sur les propriétés des matériaux élaborés

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 12 Novembre 2019

Thèse N°19ISAR 17 / D19 - 17

Unité de recherche : UMR 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Frédéric CHRISTIEN

Professeur des Universités, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Frédéric PRIMA

Professeur des Universités, Chimie ParisTech

Composition du Jury :

Florence PETTINARI-STURMEL - Présidente du jury

Professeur des Universités, Université Paul Sabatier

Frédéric CHRISTIEN - Rapporteur

Professeur des Universités, Ecole des Mines de Saint-Etienne

Frédéric PRIMA - Rapporteur

Professeur des Universités, Chimie ParisTech

Marc THOMAS - Examineur

Chercheur HDR, ONERA

Philippe CASTANY - Directeur de thèse

Maître de Conférences HDR, INSA de Rennes

Pierre-François GIROUX - Encadrant

Ingénieur chercheur, CEA Saclay

Fernando LOMELLO - Co-encadrant

Ingénieur chercheur, CEA Saclay

Intitulé de la thèse :

Elaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé de fusion sélective par laser

Influence des paramètres opératoires et des caractéristiques de la poudre sur les propriétés des matériaux élaborés

Elodie VASQUEZ

En partenariat avec :



Document protégé par les droits d'auteur

« Il faut apprendre à innover comme on apprend à marcher... en prenant le risque de tomber »

Alain le Méhauté - 2014

Remerciements

Cette étude a été effectuée au Commissariat à l’Energie Atomique, dans le Service de Recherche de Métallurgie Appliquée, au sein du Laboratoire de Technologies des Matériaux Extrêmes et en étroite collaboration avec le Laboratoire de l’Ingénierie des Surfaces et Lasers.

Tout d’abord, je tiens à remercier Philippe Castany d’avoir dirigé cette thèse. Il m’a guidé et soutenu tout au long de cette aventure. Sa disponibilité et ses conseils avisés ont été un réel atout pour mener à bien mes travaux. Merci également de m’avoir initié à la microscopie électronique en transmission. Ce fut un réel plaisir de pouvoir travailler avec lui.

Je remercie également Pierre-François Giroux et Fernando Lomello, pour la confiance et l’autonomie qu’ils m’ont accordées. Leur apport scientifique et leurs conseils m’ont permis de mener à bien cette étude, tout en me permettant de mener mes travaux selon mes initiatives.

J’aimerais également remercier l’ensemble des membres du jury pour l’intérêt qu’ils ont porté à mes travaux. Merci à Florence Pettinari-Sturmel pour m’avoir fait l’honneur de présider ce jury. Merci à mes rapporteurs, Frédéric Prima et Frédéric Christien, pour avoir accepté de relire ma thèse et pour leurs commentaires pertinents. Merci enfin à Marc Thomas pour son rôle d’examineur. Merci à tous pour vos questions et remarques pertinentes le jour de ma soutenance.

Je remercie Laurence Portier, chef du Service de Recherche de Métallurgie Appliquée et Cédric Sauder, chef du Laboratoire de Technologies des Matériaux Extrêmes, de m’avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

J’aimerais également remercier Hicham Maskrot, chef du Laboratoire de l’Ingénierie des Surfaces et Lasers, d’avoir toujours agi comme si j’étais un membre à part entière de son équipe. Merci d’avoir cru en moi, de m’avoir poussé à donner le meilleur de moi-même, de m’avoir soutenu et d’avoir fait en sorte que je puisse réaliser mes travaux dans les meilleures conditions.

Je remercie également Frédéric Schuster et Laurence Rancœur pour leurs intérêts scientifiques et leurs appuis afin de mener à bien mes travaux de thèse.

J’aimerais également remercier Laurent Chaffron. Il m’a accompagné tout au long de ces trois années de thèse par ses conseils, son soutien, sa bienveillance envers moi et lors de mon petit accident de parcours.

Je tiens à remercier tous ceux qui m’ont aidé dans la réalisation de mes travaux, que ce soit en me formant à l’utilisation des appareils ou en réalisant des caractérisations pour m’aider à avancer dans mes travaux. Un énorme merci à Joël Ribis pour son implication dans ma thèse et son aide précieuse à la réalisation des clichés MET. Merci à Benoît Arnal pour la réalisation des lames FIB d’excellente qualité. Merci à Matthieu Nussbaum, mon stagiaire, pour la réalisation d’échantillons. Merci à Cédric Sauder, Guillaume Loupias et Stéphane Lebras pour leurs aides dans la réalisation des essais de traction. Merci à Gilles Vaux pour son aide, son soutien et son partage de l’amour de la BaG. Merci à Eric Bouaravong pour les broyages réalisés et tous les services rendus (des plus scientifiques (ATD et BET) au dépannage de chaise de bureau). Merci à James Braun pour les services rendus en métallo et pour son soutien. Merci à Christophe Lorrette de m’avoir formé pour les essais de compression. Merci à Jérôme Varlet

et Cécile Blanc pour les dépannages de MEB. Merci à Agathe Faivre pour la gestion du laboratoire métallographique. Merci à Nicolas Lochet et Aurélien Jankowiak pour m'avoir formé aux mesures de densité. Merci à Daniel Nunes, Frédéric Bondiguel et Marc Ronfard-Haret pour tous les petits services rendus (laminage, découpe des plateaux, reprise au tour...). Merci à Olivier Hercher pour ses conseils en SLM et son aide à la découpe des plateaux. Merci à Michel Tabarant pour les analyses de composition chimique. Merci à Françoise Barcelot pour ses conseils en traitement de données EBSD. Merci à Nicolas Aychet pour son expertise en fabrication additive polymère et Pascal Aubry pour son expertise en projection laser.

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire de Technologies des Matériaux Extrêmes et du Laboratoire de l'Ingénierie des Surfaces et Lasers. Merci pour tous les bons moments partagés ensemble autour d'un café et de toutes sortes de petites douceurs. Merci pour votre accueil et votre bonne humeur quotidienne. Merci à tous les thésards, postdoctorantes et stagiaires qui m'ont accompagné au cours de ces 3 ans : Aziz dont l'aide et le soutien ont été primordial, Léna, Emilien, Clémentine M., Clémentine F., Frédérique, Esther, Valentin, Romain, Vincent, Tanguy, Anthony, Louis, Gauthier, Anaïs, Edouard, Luisa...

Merci à toutes les licornes atomiques ainsi qu'à nos coachs. Se retrouver sur le terrain après une journée où rien ne voulait fonctionner était salvateur ! Merci pour tous ces bons moments de partage et de joie.

Enfin j'aimerais remercier mes parents qui ont toujours cru en moi et m'ont fait confiance dans mes choix d'orientation. Votre amour et votre soutien ont été une source de motivation sans faille. Merci également à Clément de partager ma vie, de me soutenir et surtout de m'avoir fait tenir pendant la période de rédaction.

Sommaire

Introduction	13
Chapitre 1 – Etude bibliographique	17
1.1. Développement des aciers renforcés par dispersion d’oxydes (Aciers ODS)	18
1.1.1. Réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium.....	18
1.1.2. Renforcement par dispersion d’oxydes	20
1.1.3. Méthodes de consolidation de la poudre	26
1.1.4. Morphologie et texture des grains d’aciers ODS à 14 % de chrome.....	27
1.1.5. Nature de la précipitation au sein des aciers ODS	29
1.1.6. Propriétés mécaniques des aciers ODS à 14 % de chrome.....	32
1.2. Fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre.....	38
1.2.1. Généralités sur la fabrication additive	38
1.2.2. Principe de fonctionnement du procédé de fusion sélective par laser	41
1.2.3. Principaux paramètres opératoires.....	42
1.2.4. Définition de la densité d’énergie.....	43
1.2.5. Microstructures de solidification.....	44
1.2.6. Revue de l’influence des paramètres opératoires	45
1.2.7. Revue de l’influence des caractéristiques de la poudre	53
1.3. Elaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser.....	57
1.3.1. Généralités.....	57
1.3.2. Cas particulier des aciers ODS	59
1.3.3. Suivi de la précipitation après fusion laser.....	62
1.3.4. Comparaison avec le soudage.....	63
1.4. Synthèse bibliographique.....	63
Chapitre 2 – Matériaux et Techniques expérimentales	65
2.1. Synthèse des matériaux.....	66
2.1.1. Nuance de poudre utilisée.....	66
2.1.2. Equipement de fusion sélective par laser.....	66
2.1.3. Définition de la nomenclature utilisée.....	67
2.2. Techniques de caractérisation des poudres et mesures de densité.....	68
2.2.1. Granulométrie laser.....	68
2.2.2. Coulabilité.....	68
2.2.3. Mesures de la densité absolue à l’aide d’un pycnomètre à hélium.....	69

2.2.4. Mesures du taux d'oxygène dans les particules des poudres.....	69
2.2.5. Mesures de surface spécifique par la méthode BET	70
2.2.6. Analyses thermiques	70
2.2.7. Mesures de densité par pesée hydrostatique.....	71
2.3. Techniques de caractérisations microstructurales.....	71
2.3.1. Microscopie optique	71
2.3.2. Microscopie électronique à balayage	72
2.3.3. Diffraction des rayons X.....	72
2.3.4. Microscopie électronique en transmission	72
2.4. Techniques de caractérisations du comportement mécanique	74
2.4.1. Essais de dureté	74
2.4.2. Mesure du module de Young par excitation de vibration par impulsion.....	74
2.4.3. Essais de compression.....	75
2.4.4. Essais de traction.....	75

Chapitre 3 – Optimisation des paramètres opératoires du procédé de fusion sélective par laser pour l'élaboration d'aciers ODS 77

3.1. Optimisation de la densité.....	78
3.1.1. Choix de la stratégie de balayage.....	78
3.1.2. Influence des paramètres opératoires sur la densité.....	81
3.1.3. Influence de l'épaisseur de la couche de poudre sur la densité	88
3.1.4. Rugosité des matériaux.....	89
3.1.5. Bilan.....	90
3.2. Influence des paramètres opératoires sur la microstructure	90
3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des grains ...	90
3.2.2. Influence des paramètres opératoires sur la texture des matériaux	96
3.2.3. Etude de la précipitation	98
3.2.4. Bilan.....	108
3.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés mécaniques	109
3.3.1. Influence des paramètres opératoires et des traitements thermiques sur la dureté des matériaux.....	109
3.3.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en traction	111
3.3.3. Influence des paramètres opératoires sur le module de Young	117
3.3.4. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en compression.....	117
3.3.5. Bilan.....	119
3.4. Synthèse du chapitre	119

Chapitre 4 – Optimisation du choix de la poudre d’acier ODS à utiliser pour le procédé de fusion sélective par laser	121
4.1. Présentation des poudres étudiées	122
4.1.1. Caractérisation de la poudre brute de broyage.....	122
4.1.2. Comparaison entre des poudres broyées et des poudres issues de l’atomisation	123
4.1.3. Sphéroïdisation de poudre d’acier ODS par torche plasma.....	125
4.2. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la coulabilité et sur la conductivité thermique	132
4.2.1. Comparaison des valeurs de densités apparentes et de densités tapées	132
4.2.2. Estimation de la densité apparente du lit de poudre	133
4.2.3. Comparaison de la coulabilité des poudres	136
4.2.4. Comparaison de la surface spécifique des poudres	138
4.2.5. Comparaison des propriétés thermiques des poudres	139
4.2.6. Bilan.....	143
4.3. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la densité des matériaux élaborés	143
4.3.1. Effet de la granulométrie des particules de poudre sur la densité.....	143
4.3.2. Effet de la morphologie des particules de poudre sur la densité.....	144
4.3.3. Effet de la sphéroïdisation sur la densité	145
4.3.4. Bilan.....	146
4.4. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la microstructure des matériaux élaborés	147
4.4.1. Comparaison de la morphologie des grains.....	147
4.4.2. Comparaison de la précipitation.....	149
4.4.3. Bilan.....	154
4.5. Comparaison des propriétés mécaniques des aciers Fe-14Cr et des aciers ODS	154
4.5.1. Comparaison de la dureté des matériaux	154
4.5.2. Comparaison des propriétés en traction	155
4.5.3. Comparaison du module de Young.....	157
4.5.4. Bilan.....	158
4.6. Synthèse du chapitre.....	158
Chapitre 5 - Discussion.....	161
5.1. Proposition d’un mécanisme de formation des précipités au cours de la fusion sélective par laser.....	162
5.1.1. Rappels bibliographiques pour le cas des aciers ODS conventionnels	162

5.1.2. Proposition d'un mécanisme de formation des nano-oxydes au cours de la fusion sélective par laser	167
5.2. Influence de la composition chimique de la poudre sur les microstructures de solidification	172
5.2.1. Eléments de bibliographie	172
5.2.2. Observations expérimentales de l'influence des éléments d'alliage	175
5.2.3. Application aux aciers ODS	177
5.3. Synthèse du chapitre	179
Conclusion	181
Perspectives	184
Annexe A – Conditions opératoires testées	187
Annexe B – Analyses de texture par DRX.....	192
Annexe C – Données complémentaires pour les essais de traction	197
Annexe D - Correction des courbes de compression.....	200
Références.....	201

Introduction

Le changement climatique et la transition énergétique sont parmi les plus grandes préoccupations du XXI^{ème} siècle. La demande en énergie ne cesse d'augmenter, faisant croître la production de gaz à effet de serre. La production d'électricité et de chaleur est d'ailleurs le premier émetteur de gaz à effet de serre dans le monde [IPCC 2014]. Le développement d'énergies alternatives (éolien, solaire, géothermie...) constitue une voie prometteuse mais ne peut pas, à lui seul, répondre aux besoins en énergie. L'énergie nucléaire constitue, de par ses faibles rejets en gaz à effet de serre, une solution incontournable pour pallier aux intermittences et aux faibles rendements des moyens de production renouvelables. Le GIEC inclut d'ailleurs l'énergie nucléaire dans tous ses scénarios permettant de limiter le réchauffement global à 1,5 °C [IPCC 2018]. Cependant, cette technologie reste également associée à des risques opérationnels et à des problématiques de gestion des déchets et de prolifération.

Dans le but de garantir la sûreté, la non-prolifération, une utilisation optimisée des ressources et une gestion améliorée des déchets, les recherches se sont focalisées sur les réacteurs nucléaires à fission de Génération IV. Parmi les six concepts de réacteurs retenus dans le cadre du Forum International Génération IV créé en 2000, les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na) constituent la voie principalement étudiée en France. Les conditions de fonctionnement de ces réacteurs sont bien plus sévères que celles des réacteurs actuels. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux capables de résister à des températures élevées (jusqu'à 650 °C pour les matériaux de cœur et bien plus en condition accidentelle) et à de fortes doses d'irradiation (supérieures à 150 dpa) [Zinkle and Busby 2009].

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes ou aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sont actuellement des matériaux candidats pour constituer les gaines des futurs RNR-Na. Ils sont constitués d'une matrice ferritique ou ferrito-martensitique, renforcée par une distribution d'oxydes nanométriques Y-Ti-O visant à améliorer les propriétés mécaniques en fluage. L'introduction de nano-oxydes réfractaires, stables en température, induit un effet d'obstacles au glissement des dislocations et permet de piéger les défauts d'irradiation [Kishimoto et al. 2007; Yamamoto et al. 2007]. Cette microstructure spécifique confère au matériau une bonne tenue en fluage et une résistance à l'irradiation prometteuse [Boutard et al. 2016].

Une dispersion homogène des oxydes dans la matrice métallique est indispensable à l'obtention d'une microstructure et d'un comportement mécanique isotropes du matériau. Actuellement, l'élaboration par fonderie ne permet pas d'obtenir une dispersion de renforts suffisamment homogène au sein de la matrice puisque les oxydes ont tendance à s'agglomérer dans le bain de métal liquide [McKimpson and O'Donnell 1994]. La fabrication par métallurgie des poudres est aujourd'hui la voie privilégiée d'élaboration des aciers ODS [Suryanarayana 2001].

Ce procédé se déroule en deux étapes principales : une étape de broyage d'une poudre d'acier Fe-14Cr-1W avec de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ et de l'hydruure de titane TiH₂, suivie par une étape de dégazage et une étape de consolidation réalisée par compaction isostatique à

chaud ou par extrusion à chaud. Le broyage permet de répartir les atomes d'yttrium, de titane et d'oxygène de manière homogène dans la matrice métallique. Les renforts Y-Ti-O de taille nanométrique vont alors germer et croître lors des phases de dégazage et de consolidation de la poudre broyée. Cette méthode d'élaboration comporte plusieurs étapes successives et les moyens de consolidation par compaction isostatique à chaud ou par extrusion ne permettent pas de réaliser des pièces à géométrie complexe, limitant de ce fait les applications potentielles des aciers ODS.

Les procédés de fabrication additive sont en plein essor depuis quelques années. Ils permettent d'élaborer des pièces couche par couche à partir d'un modèle numérique 3D. Des designs difficilement fabricables, voire impossibles à élaborer par des procédés conventionnels, peuvent ainsi être obtenus. La mise en forme des aciers ODS à l'aide de ces procédés est une voie particulièrement intéressante pour diversifier la géométrie des composants réalisables et élargir la gamme des applications potentielles de ces matériaux.

Parmi les procédés de fabrication additive, la fusion sélective par laser permet d'élaborer des pièces métalliques à partir de poudre. Ce procédé se caractérise par une grande liberté de conception tout en conservant une bonne précision géométrique des pièces fabriquées.

Ce travail de thèse vise à étudier les potentialités du procédé de fusion sélective par laser pour élaborer des aciers ODS denses présentant une fine dispersion d'oxydes Y-Ti-O répartie de manière homogène dans le matériau. Ces recherches contribuent également à la compréhension globale des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser.

Dans le cadre de ces travaux, une optimisation des paramètres opératoires (vitesse de balayage du laser, puissance du laser, épaisseur du lit de poudre...) ainsi qu'une optimisation du choix des caractéristiques de la poudre (granulométrie, coulabilité...) ont été menées afin d'obtenir un matériau dense. Ces paramètres ont été étudiés pour comprendre l'influence du procédé de fabrication et des caractéristiques de la poudre sur les propriétés finales du matériau consolidé (densité, microstructure et propriétés mécaniques).

Organisation du manuscrit

Le premier chapitre présente le contexte de cette étude. Une présentation générale des aciers renforcés par dispersion d'oxydes est réalisée afin d'avoir un aperçu du mode d'élaboration de ces matériaux, de leur microstructure complexe et de leurs propriétés mécaniques. Une présentation des concepts de fabrication additive et plus particulièrement du procédé de fusion sélective par laser est également réalisée. L'influence des paramètres opératoires et des caractéristiques de la poudre sur les propriétés finales des matériaux est présentée ainsi qu'un aperçu des spécificités liées à l'élaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser.

Le deuxième chapitre présente les moyens d'élaboration et l'ensemble des techniques de caractérisations (chimiques, microstructurales, mécaniques...) utilisés dans ces travaux.

Le troisième chapitre se focalise sur l'influence des paramètres opératoires sur la densité, la microstructure et les propriétés mécaniques des aciers ODS élaborés par fusion sélective par

laser. Des recommandations sont proposées afin d'élaborer un matériau dense à la microstructure et aux propriétés mécaniques optimisées.

Le quatrième chapitre traite de l'influence des caractéristiques des poudres sur les propriétés finales des matériaux. Le traitement des poudres d'aciers ODS par torche plasma est également étudié.

Enfin, le dernier chapitre propose une discussion sur les mécanismes de formation des précipités au sein des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser ainsi que sur l'influence de la composition chimique des poudres sur les microstructures de solidification.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Développement des aciers renforcés par dispersion d’oxydes (Aciers ODS).....	18
1.1.1. Réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium.....	18
1.1.2. Renforcement par dispersion d’oxydes	20
1.1.3. Méthodes de consolidation de la poudre	26
1.1.4. Morphologie et texture des grains d’aciers ODS à 14 % de chrome.....	27
1.1.5. Nature de la précipitation au sein des aciers ODS	29
1.1.6. Propriétés mécaniques des aciers ODS à 14 % de chrome.....	32
1.2. Fabrication additive par fusion sur lit de poudre.....	38
1.2.1. Généralités sur la fabrication additive	38
1.2.2. Principe de fonctionnement du procédé de fusion sélective par laser	41
1.2.3. Principaux paramètres opératoires.....	42
1.2.4. Définition de la densité d’énergie.....	43
1.2.5. Microstructures de solidification.....	44
1.2.6. Revue de l’influence des paramètres opératoires	45
1.2.7. Revue de l’influence des caractéristiques de la poudre	53
1.3. Elaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser....	57
1.3.1. Généralités.....	57
1.3.2. Cas particulier des aciers ODS	59
1.3.3. Suivi de la précipitation après fusion laser.....	62
1.3.4. Comparaison avec le soudage.....	63
1.4. Synthèse bibliographique	63

Ce chapitre a pour but de présenter les aciers renforcés par dispersion d'oxydes, en insistant sur leurs modes d'élaboration, leurs microstructures et leurs propriétés mécaniques. Les méthodes conventionnelles de consolidation de ces matériaux comportent plusieurs étapes successives et ne permettent pas de réaliser des pièces à géométrie complexe. La mise en forme des aciers renforcés par dispersion d'oxydes à l'aide du procédé de fusion sélective par laser est une voie particulièrement intéressante visant à diversifier la géométrie des composants réalisables afin d'élargir la gamme d'applications de ces matériaux. Ce procédé est décrit en détail dans ce chapitre.

1.1. Développement des aciers renforcés par dispersion d'oxydes (Aciers ODS)

1.1.1. Réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium

Une coopération internationale, mise en place en 2000 dans le cadre du forum international Génération IV, a décidé de développer une 4^{ème} génération de réacteurs nucléaires à fission. Ces nouveaux systèmes doivent garantir la sûreté, la non-prolifération, une utilisation optimisée des ressources et une gestion améliorée des déchets. Parmi l'ensemble des technologies de réacteurs, six ont été présélectionnées en 2002 : les réacteurs à neutrons rapides à caloporteur gaz (Gas-cooled fast reactor system, GFR), sodium (Sodium-cooled fast reactor system, SFR) ou alliage de plomb (Lead-cooled fast reactor system, LFR) ; les réacteurs à très haute température refroidis à l'hélium (Very high temperature system, VHTR) ; les réacteurs à eau supercritique (Supercritical water-cooled reactor system, SCWR) et les réacteurs à sels fondus (Molten salt reactor system, MSR).

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes ou acier ODS (Oxide Dispersion Strengthened) sont des matériaux envisagés comme matériaux de cœur pour les réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na). Ces réacteurs constituent la voie principalement étudiée en France parmi les 6 concepts de réacteurs de 4^{ème} génération. Comparés aux réacteurs actuels, les RNR-Na devraient permettre de produire plus d'électricité (à partir de la même quantité d'uranium), d'exploiter toutes les ressources en uranium et de transmuter les actinides mineurs, isotopes à durée de vie longue, en isotopes à durée de vie courte. Les déchets de ces réacteurs se limiteraient aux produits de fission et retrouveraient le niveau de radioactivité de l'uranium naturel en environ 300 ans (contre actuellement 10 000 ans avec la voie de recyclage actuelle des déchets des réacteurs de génération II et III) [CEA 2010].

Le combustible nucléaire d'un RNR-Na est constitué d'un mélange à 80 % d'uranium 238 (^{238}U) et à 20 % de plutonium 239 (^{239}Pu). Dans le cœur du réacteur, les neutrons fissionnent les atomes de ^{239}Pu . Cette réaction dégage de la chaleur, génère des produits de fission et émet de nouveaux neutrons qui vont casser à leur tour d'autres atomes de ^{239}Pu et ainsi de suite. Une réaction en chaîne se met en place. Parallèlement, les atomes non-fissiles d' ^{238}U capturent des neutrons et se transforment en ^{239}U qui décroît au bout de quelques jours en atomes fissiles de ^{239}Pu . La perte de ^{239}Pu est donc compensée par la transformation des atomes d' ^{238}U [Cretté 2005].

L' ^{238}U représente plus de 99 % de l'uranium naturel alors que l' ^{235}U , actuellement utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, en représente moins de 1%. Les RNR-Na permettent donc

une utilisation optimisée du minerai d'uranium. De plus, le recyclage du combustible utilisé des réacteurs actuels permettrait de fabriquer du combustible pour les RNR-Na.

La transmutation de ^{238}U fertile en ^{239}Pu fissible nécessite l'application d'un flux neutronique dit « rapide ». L'utilisation d'un fluide caloporteur n'interagissant pas avec les neutrons est donc indispensable. C'est pour cette raison que le sodium est utilisé comme fluide caloporteur des RNR-Na, et non plus de l'eau comme dans les réacteurs de Générations II et III [Ganier 2016]. Le sodium présente en effet l'avantage de rester liquide jusqu'à 900 °C , d'avoir un faible pouvoir de capture neutronique et une bonne capacité à transporter la chaleur produite par les assemblages combustibles.

Le principe de fonctionnement d'un réacteur RNR-Na est présenté en figure 1.1. Dans le cœur du réacteur, une pompe envoie du sodium froid (370 °C) entre les assemblages combustibles. Le sodium se réchauffe grâce à la chaleur dégagée par les réactions de fission jusqu'à atteindre 550 °C en sortie de cœur de réacteur [Zinkle and Was 2013]. Sa chaleur est extraite du circuit primaire par un échangeur liquide-liquide dans lequel circule le sodium du circuit secondaire. Une fois réchauffé, le sodium du circuit secondaire traverse un échangeur sodium-azote. L'azote, sous pression, se détend dans les turbines du turbogénérateur pour les faire tourner et produire de l'électricité.

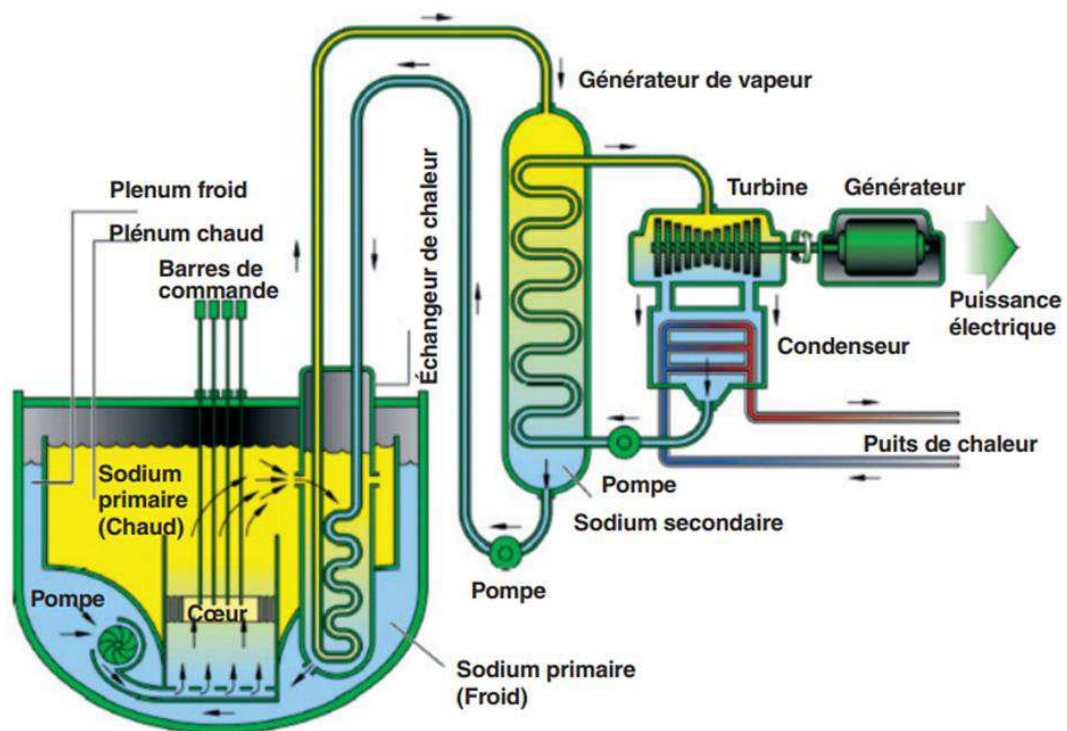


Figure 1.1 – Schéma de fonctionnement d'un Réacteur nucléaire à Neutrons Rapides refroidis au Sodium (RNR-Na) [Bonin 2014].

1.1.2. Renforcement par dispersion d'oxydes

Cahier des charges des matériaux de cœur

Le combustible des RNR-Na est introduit dans le cœur sous la forme de pastilles empilées au sein de gaines composant les aiguilles combustibles. Constituant la première barrière de confinement, ces gaines sont des tubes longs de plusieurs mètres, de faible épaisseur et de petit diamètre. Ce type d'architecture est similaire à celui utilisé actuellement dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), avec des gaines en zirconium. Les températures de fonctionnement des REP se situent autour des 300-350 °C et les doses d'irradiation subies par la gaine sont largement inférieures à 50 déplacements par atome (dpa) [Zinkle and Busby 2009].

Les conditions de fonctionnement des RNR-Na sont bien plus sévères que celles des réacteurs actuels. Les matériaux des RNR-Na doivent être capables d'opérer à des températures élevées (jusqu'à 650 °C pour les matériaux de cœur et bien plus en condition accidentelle) et sous de très fortes doses d'irradiation (supérieures à 150 dpa) [Zinkle and Busby 2009]. Au regard des températures et des doses d'irradiation visées, les alliages de zirconium ne pourront plus être utilisés. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux matériaux capables de résister à ces conditions extrêmes. Dans cette optique, les aciers ODS sont actuellement des matériaux candidats pour constituer les gaines de ces réacteurs. Dans le cadre de cette étude, l'usage d'acier ODS pour d'autres composants des RNR-Na est également envisagé.

Le choix des aciers ODS

Les matériaux des réacteurs RNR-Na doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques à températures élevées, une bonne résistance à la corrosion et un gonflement limité sous irradiation. Parmi les aciers, les alliages austénitiques (316L, AIM1) présentent de bonnes propriétés mécaniques en température. Cependant, le gonflement de ces alliages devient trop important pour des doses d'irradiations supérieures à 100 dpa, comme le montre la figure 1.2 [Yvon and Carré 2009].

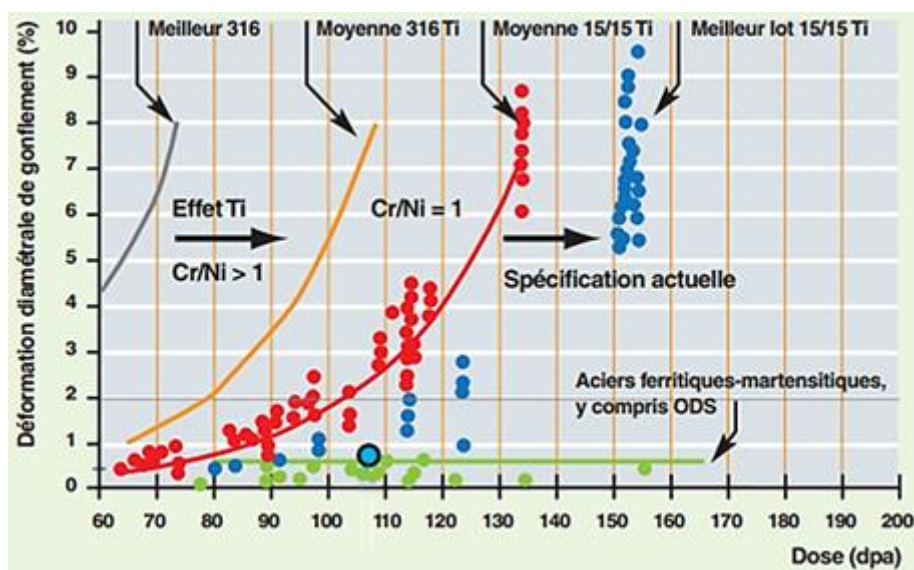


Figure 1.2 – Evolution du taux de gonflement (en %) des gaines du réacteur à neutrons rapides PHÉNIX en fonction de la dose d'irradiation reçue (en dpa) [Boutard et al. 2016].

Au contraire, les aciers ferritiques ou ferrito-martensitiques présentent une forte résistance au gonflement du fait de leur structure cristallographique de type cubique centrée. Cependant, la résistance mécanique de ces aciers à haute température est relativement modeste (notamment en fluage). Pour améliorer le comportement mécanique de ces nuances, l'introduction de renforts sous forme d'une dispersion d'oxydes de taille nanométrique a été mise en œuvre et étudiée.

La présence de ces oxydes de taille nanométrique vise à obtenir de meilleures propriétés mécaniques à haute température avec notamment un comportement amélioré en fluage. Les déformations d'un matériau sont, en effet, gouvernés en grande partie par le mouvement des dislocations. L'introduction de nano-oxydes réfractaires, stables en température, induit un effet d'obstacle au glissement des dislocations. En considérant un mécanisme de franchissement des nano-oxydes par les dislocations de type Orowan, plus la distance entre les obstacles est réduite, plus le mouvement des dislocations est ralenti et donc plus le renforcement est efficace. Il convient donc d'élaborer un matériau contenant des nano-oxydes les plus fins et répartis de manière la plus homogène possible.

Une dispersion homogène des oxydes dans la matrice métallique est également indispensable à l'obtention d'une microstructure et d'un comportement mécanique isotrope du matériau. Les techniques d'élaboration impliquant le passage par une étape de fusion ne sont donc pas recommandées pour l'élaboration des aciers ODS. En effet, la fusion entraîne un grossissement des précipités et leur répartition hétérogène au sein de la matrice, ceux-ci ayant tendance à s'agglomérer dans le bain de métal liquide [McKimpson and O'Donnell 1994]. La fabrication des aciers ODS par métallurgie des poudres (et notamment par mécanosynthèse) est aujourd'hui la voie privilégiée d'élaboration des aciers ODS [Suryanarayana 2001].

Broyage à haute énergie ou mécanosynthèse

La mécanosynthèse est un procédé permettant de broyer une poudre pré-alliée d'acier avec des poudres d'oxydes. Cette technique permet de disperser les oxydes de manière homogène dans la matrice métallique. Les poudres sont placées dans un conteneur avec des billes métalliques, sous atmosphère contrôlée. L'ensemble est mis en mouvement, soit par rotation de la cuve (cas du broyeur à boulets, figure 1.3a), soit par rotation d'un axe vertical à bras (cas de l'attriteur).

La poudre subit de grandes déformations plastiques au cours du broyage à travers les chocs répétés entre les billes, les particules de poudres et les parois du conteneur. Les particules de poudre vont successivement se déformer, se fracturer et se ressouder sous les impacts (figure 1.3b). Pour une durée de broyage suffisamment longue, un équilibre s'établit entre les phases de collage et de fracture. Les nombreuses déformations subies par la poudre au cours du broyage altèrent la structure cristalline et induisent de nombreux défauts, lacunes, interstitiels et dislocations qui facilitent la diffusion. Il existe donc des échanges de matière permanents entre les surfaces nouvellement créées des particules de poudre mises en contact. Ce phénomène entraîne l'insertion des éléments de renforts dans la matrice métallique [Gaffet et al. 1999; Ramar et al. 2007].

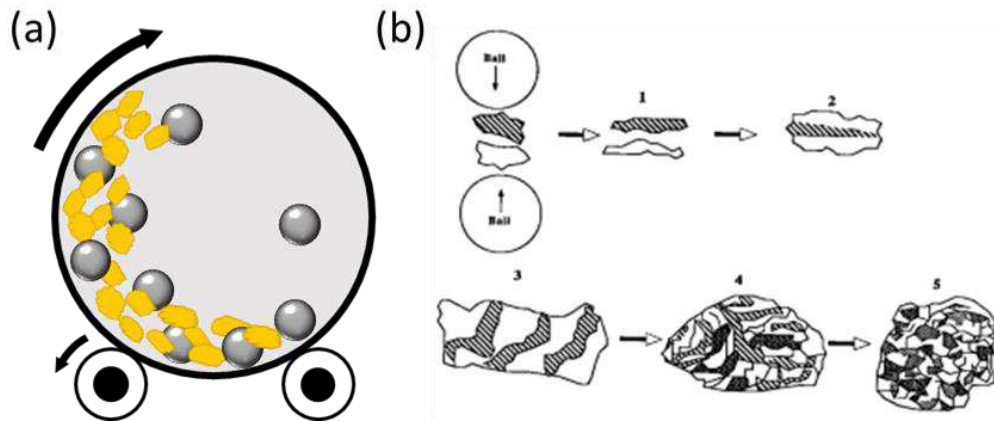


Figure 1.3 – (a) Schéma de fonctionnement d'un broyeur à boulets [Couvrat 2011] et (b) Schéma de l'évolution de la microstructure des poudres au cours du broyage [Gaffet et al. 1999].

Nature des renforts

Le choix des renforts doit assurer une bonne tenue mécanique en température mais aussi une bonne résistance aux irradiations. Les premières études portant sur la mécanosynthèse montrent que l'ajout d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) permet une amélioration significative des propriétés mécaniques [Benjamin 1970]. Ces oxydes sont parmi les matériaux les plus stables thermodynamiquement. Fischer montre qu'une fraction volumique de 1 % d'oxydes dans la matrice conduit au meilleur compromis entre résistance au fluage et ductilité. Il constate également que l'ajout de titane permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques en température notamment grâce à la formation d'oxydes mixtes Y-Ti-O [Fischer 1978].

Les oxydes mixtes Y-Ti-O, et plus particulièrement les oxydes en phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$, sont les oxydes recherchés au sein des aciers ODS. Ces oxydes sont stables en température et sous irradiation. Ils servent notamment de puits pour les défauts d'irradiation tout en continuant d'assurer leur rôle de renfort [Kishimoto et al. 2007; Yamamoto et al. 2007]. Le titane est souvent ajouté en excès par rapport à l'yttrium afin de favoriser la croissance des oxydes mixtes Y-Ti-O par rapport aux oxydes d'yttrium. Zhong et al. montrent notamment que l'ajout de titane en excès par rapport à l'yttrium limite le grossissement des particules en température [Zhong et al. 2015].

L'ajout de titane, et donc la formation d'oxydes Y-Ti-O, conduit également à de meilleures propriétés mécaniques. Ukai et al. montrent que la composition optimale en éléments renforçant pour l'acier Fe-12Cr-2W est de 0,3 % massique de Ti et de 0,24 % massique d' Y_2O_3 [Ukai et al. 2002]. Cependant, un ajout trop important de titane (0,5 % massique contre 0,3 % massique) conduit à la formation d'oxydes de titane TiO_2 grossiers (50 – 500 nm) aux joints de grains qui dégradent les propriétés mécaniques [Oksiuta and Baluc 2009]. La teneur en titane doit donc être choisie judicieusement. He et al. élaborent des aciers Fe-13,5Cr-2W-0,3 Y_2O_3 avec 0 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 % massique de titane. Ils montrent que les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour une teneur en titane de 0,3 % massique grâce à un affinement des oxydes lié à la présence de titane [He et al. 2012].

Les aciers ODS modernes sont depuis renforcés par de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , le plus souvent à une teneur comprise entre 0,25 et 0,35 % massique. Le titane provient soit de la

poudre pré-alliée d'acier, soit de poudre de renforts (TiH_2 ou TiO_2) introduite avec la poudre d'oxyde Y_2O_3 au cours du broyage dans des proportions proches de 0,3 % massique. L'ajout de titane sous forme de poudre de renforts permet un meilleur contrôle de la teneur finale en titane et une répartition plus homogène du titane au sein des particules de poudre. Les travaux de Wang et al. montrent que les propriétés mécaniques d'un acier ODS renforcé par 0,5 et 1 % massique de TiH_2 sont supérieures à celles d'un acier ODS où le titane provient de la poudre pré-allié [Wang et al. 2017]. Enfin l'usage d'hydrure de titane (plutôt que d'oxyde de titane) permet de ne pas incorporer d'oxygène en excès, ce qui a un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des aciers ODS [Ohtsuka et al. 2004].

Microstructure des poudres broyées

La poudre obtenue après broyage est constituée de particules de poudre de morphologie non sphérique. La microstructure de ces poudres est rarement étudiée du fait des difficultés de préparation d'échantillons de poudre et de la nécessité d'utiliser des moyens de caractérisations à l'échelle nanométrique. De plus, la présence de nombreux défauts au sein des particules de poudre ne facilite pas les observations microstructurales.

Cayron et al. ont effectué des observations sur une poudre broyée d'acier Eurofer 97 (Fe-9Cr-1W-0,1C avec 0,2 ou 1 % d' Y_2O_3). Les grains des particules de poudre sont difficiles à distinguer sur les clichés MET de par leur taille nanométrique et la forte densité de dislocations. Les auteurs détectent cependant des grains fins de 5 à 20 nm avec une structure lamellaire, comme le montrent les figures 1.4a-c. La présence d'oxyde d'yttrium n'est pas détectée [Cayron et al. 2004].

Kishimoto et al. ont étudié un acier ODS Fe-14Cr-3W-0,4Ti préparé avec 0,25 % d'oxyde d'yttrium. Ils observent également au sein des particules de poudre des grains texturés à la morphologie aplatie. Les grains sont mesurés entre 25 et 50 nm pour le petit côté et entre 50 et 200 nm pour le côté long (figure 1.4d).

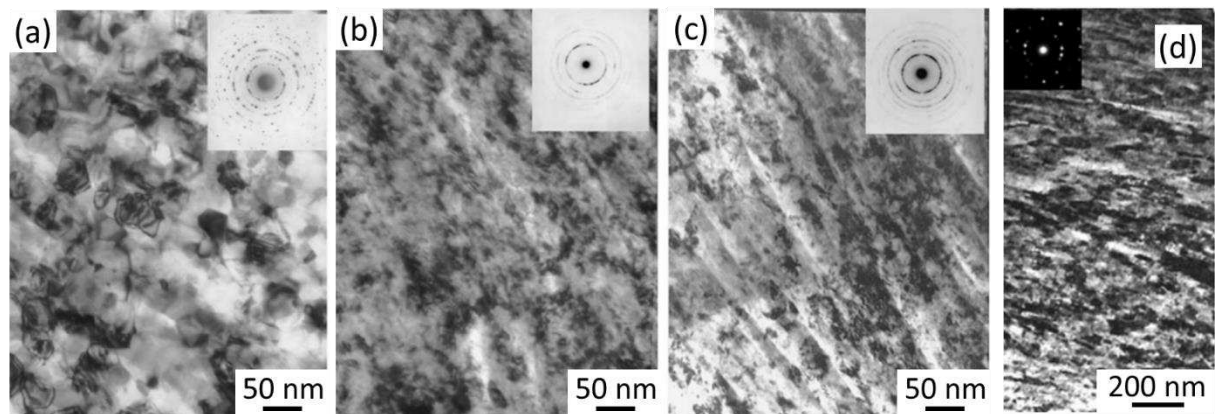


Figure 1.4 – Images MET en champ clair d'une poudre d'acier Eurofer 97 broyée 80 h sous argon en broyeur à boulets avec (a) aucun renfort ; (b) 0,2 % d' Y_2O_3 ; (c) 1 % d' Y_2O_3 [Cayron et al. 2004] et (d) image MET en champ clair d'une poudre d'acier ODS Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,25 Y_2O_3 broyée 8 h sous argon [Kishimoto et al. 2004].

Mécanismes de formation des nano-oxydes

Les mécanismes de dispersion des renforts, le plus souvent de l'oxyde d'yttrium, au sein de la matrice au cours du broyage sont liés aux cycles de fracturation et de soudage des particules. Ces mécanismes font actuellement l'objet de discussions dans la littérature. Tous les auteurs s'accordent sur la non détection des oxydes dans les particules de poudre à l'issue du broyage. Ils expliquent cela par deux mécanismes différents.

Le premier mécanisme repose sur la dissolution des oxydes d'yttrium dans la matrice métallique. Okuda et al. considèrent que les oxydes initiaux d' Y_2O_3 se dissolvent pendant le broyage. Les atomes d'yttrium et d'oxygène passeraient en solution solide dans la matrice, malgré la très faible limite de solubilité de ces éléments dans le fer. Ce phénomène serait rendu possible par un couplage fort entre l'oxygène et les lacunes créées au cours du broyage. L'étape de consolidation à chaud permettrait ensuite de faire précipiter les oxydes mixtes Y-Ti-O de taille nanométrique [Okuda and Fujiwara 1995]. Dans ce cas, le titane provient de la poudre pré-alliée d'acier. Des observations plus récentes vont également dans ce sens [Cayron et al. 2004; Alinger et al. 2004].

Le deuxième mécanisme repose sur l'incorporation des oxydes d'yttrium et des oxydes de titane sous forme de clusters nanométriques amorphes de quelques atomes (probablement inférieur à 1 nm) au sein de la matrice. La violence des chocs entre les particules de poudre et les billes permettrait l'addition de ces oxydes à la matrice métallique sans que ceux-ci ne soient en solution solide. Des auteurs identifient en effet la présence d'amas nanométriques Y-Ti-O au sein des particules de poudre à l'issue du broyage [Brocq et al. 2010; Brocq et al. 2011; Williams et al. 2013a].

Plus récemment, E. Simondon a développé une nouvelle méthode de fabrication d'aciers ODS. La première étape consiste à synthétiser les oxydes en phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ sous forme de poudre [Simondon et al. 2018]. Puis cette poudre d'oxyde est broyée avec la poudre d'acier afin d'incorporer les renforts à la matrice. L'analyse de la poudre broyée ainsi obtenue révèle la présence d'oxydes d'yttrium et de titane, de taille nanométrique répartis de manière homogène au sein des particules de poudre. Les distributions de l'yttrium et du titane au sein de la matrice sont liées, comme le montre la figure 1.5. Leurs pics de concentration sont généralement associés à un pic d'oxygène. Ces travaux suggèrent que les éléments de structure $Y_2Ti_2O_7$ restent associés au cours du broyage. Il serait donc possible d'introduire des particules de taille nanométrique au sein de la matrice de fer lors du broyage [Simondon 2018].

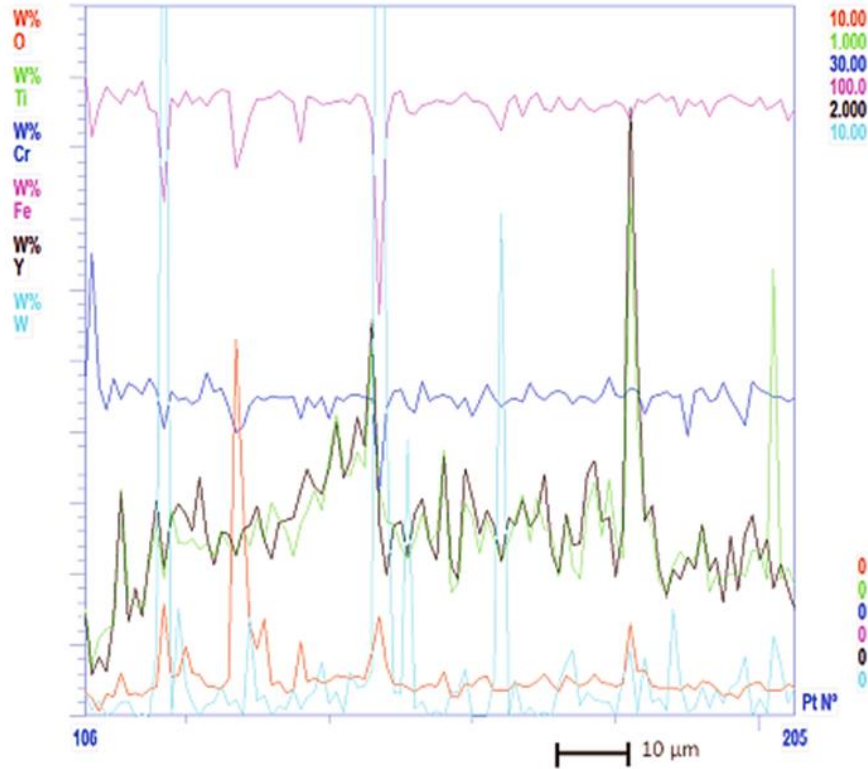


Figure 1.5 – Mesures linéaires des éléments Fe, Cr, W, Y, Ti et O par microsonde de Castaing réalisées sur un grain de poudre broyée d'acier Fe-14Cr-0,5Y₂Ti₂O₇ [Simondon 2018].

Les différentes nuances

Historiquement, de nombreuses nuances d'acier ODS ont été élaborées et étudiées. Elles sont toutes définies par une matrice de fer contenant entre 9 et 20 % de chrome ainsi qu'une faible teneur en carbone. Ces aciers ont une structure cubique centrée et peuvent être classés en deux catégories :

- les aciers ferritiques, qui contiennent plus de 12 % de chrome,
- les aciers ferrito-martensitiques, qui contiennent entre 9 et 12 % de chrome.

Les nuances ferrito-martensitiques présentent une transformation de phase $\alpha \leftrightarrow \gamma$ autour de 850 °C (température variable selon la teneur en éléments alphas). Au-dessus de cette température, le matériau présente une phase austénitique γ de structure cubique à faces centrées (CFC). Si le matériau subit une trempe depuis cette température, il passe de la phase γ à la phase martensitique α' de structure tétragonale centrée. Cette transformation de phase, avec réorganisation de la structure, permet d'effacer une partie de l'histoire thermomécanique du matériau. Cela facilite la mise en forme des matériaux en réduisant la texture morphologique provenant du filage [Toualbi et al. 2012].

Cette transformation de phase représente cependant un inconvénient en conditions incidentelles ou accidentelles. Pour une augmentation temporaire en température (au-dessus de la température de transformation de phase), le passage de la phase α' à la phase γ , de structure CFC, provoque une augmentation de volume et une sensibilité accrue au gonflement.

La faible teneur en chrome de ces nuances réduit également leur résistance à la corrosion et ne permet pas de retraiter les gaines combustibles après usage. Celles-ci sont en effet immergées dans des bains d'acide afin de dissoudre le combustible usagé et de le séparer de la gaine métallique (procédé PUREX) [Gwinner et al. 2012].

Les nuances ferritiques, grâce à leur teneur en chrome plus élevée, ont une meilleure résistance à la corrosion et permettent le retraitement des gaines combustibles. Ces nuances conservent leur structure ferritique de la température ambiante à leurs températures de fusion.

Pour cette étude, un acier ferritique à 14 % de chrome renforcé par 0,3 % massique d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et 0,3 % massique d'hydrure de titane (TiH_2) est choisi. Cette nuance présente un bon retour d'expérience et a été largement étudiée au cours du programme ODISSEE [Boutard et al. 2014].

1.1.3. Méthodes de consolidation de la poudre

A l'issue du broyage, les éléments renforçants sont dispersés dans la matrice métallique. Les étapes ultérieures de traitements thermiques et de consolidation de la poudre permettent de faire germer les oxydes et d'obtenir un matériau massif. Différentes techniques industrielles peuvent être employées : l'extrusion à chaud, la compaction isostatique à chaud (CIC) ou le frittage flash (SPS – Spark Plasma Sintering).

L'extrusion à chaud est particulièrement adaptée à la réalisation de produits longs (barres, tubes...). Pour cela, la poudre est placée dans un conteneur cylindrique avant d'être soumise à un traitement de dégazage. Le conteneur est ensuite extrudé, avec une filière dont le diamètre est en adéquation avec celui de la pièce à obtenir. Le conteneur assure le maintien de la poudre et permet d'accommoder les fortes déformations plastiques subies par le matériau lors de la traversée de la filière [Pernot 1993]. L'extrusion est effectuée à des températures de l'ordre de 1000 à 1100 °C. Ces hautes températures entraînent une diffusion des éléments chimiques du conteneur vers le matériau extrudé, notamment une contamination en carbone dans le cas des aciers ODS [Olier et al. 2013]. L'extrusion à chaud est la méthode privilégiée pour l'élaboration d'aciers ODS puisque ceux-ci sont pour le moment envisagés pour constituer les tubes des gaines combustibles des RNR-Na. La gamme de fabrication typique des barres d'aciers ODS au CEA est présentée en figure 1.6.

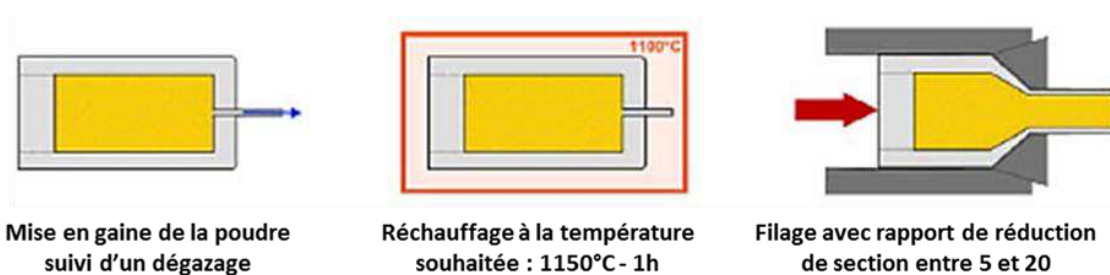


Figure 1.6 – Gamme de fabrication typique d'une barre d'acier ODS au CEA [Couvrat 2011].

La compaction isostatique à chaud consiste à appliquer un traitement thermique sous pression isostatique à une gaine remplie de poudre pendant plusieurs heures. Ce procédé

permet d'élaborer des pièces pesant de 500 g à 30 T avec des séries de 1 à 20 000 pièces [Rigal 2017].

Le frittage flash (ou SPS) consiste à appliquer une forte pression uniaxiale sur la poudre tout en appliquant une série d'impulsion de 3 ms de courant continu de forte intensité. Cette technique permet de fritter la poudre en un temps très court [Estournes 2006]. La taille des matériaux fabricable par ce procédé reste limitée à des composants de faible dimension.

1.1.4. Morphologie et texture des grains d'aciers ODS à 14 % de chrome

Le choix du procédé d'élaboration des aciers ODS influence significativement la microstructure finale des matériaux.

Acier ODS élaboré par filage

La microstructure typique d'un acier ODS filé est constituée de grains allongés dans la direction de l'extrusion, comme le montre la figure 1.7. Steckmeyer et al. observent deux types de grains dans les aciers ODS Fe-14Cr-1W-0,26Ti-0,3Y₂O₃ filé à 1100 °C [Steckmeyer et al. 2010] :

- des grains allongés (de quelques micromètres de long pour plusieurs centaines de nanomètre de large) et,
- des grains équiaxes de taille plus faible.

Ce type de microstructure est commune à tous les aciers ODS ferritiques obtenus par filage [Brandes et al. 2012]. Ces grains allongés possèdent un rapport de forme élevé qui peut atteindre dix [Alamo et al. 2004].

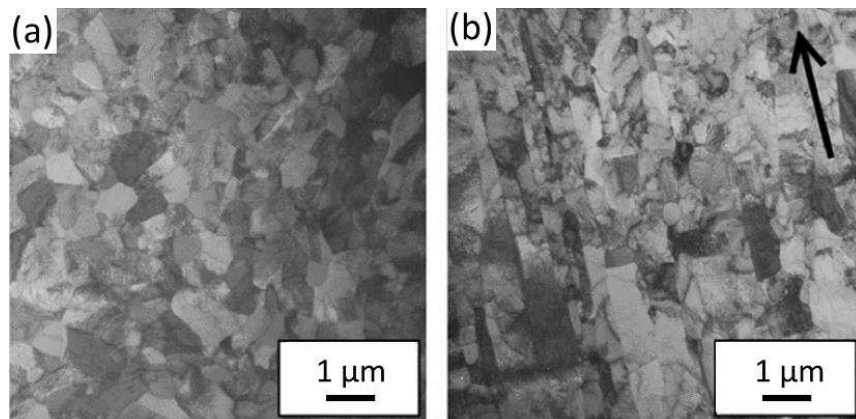


Figure 1.7 – Images MET prises en champ clair de la microstructure d'un acier ODS Fe-14Cr-1W-0,26Ti-0,3Y₂O₃ filé à 1100 °C (a) perpendiculairement à la direction d'extrusion et (b) parallèlement à la direction d'extrusion (représentée par la flèche noire) [Steckmeyer et al. 2010].

García-Junceda et al. montrent que le filage induit une texture cristallographique <110> parallèle à la direction de filage, comme le montre la figure 1.8 [García-Junceda et al. 2012]. M. Couvrat montre que les précipités jouent un rôle sur la croissance des grains dès l'étape de

montée en température de la gaine, avant le filage [Couvrat 2011]. Les précipités germent lors la mise en température de la gaine (1150 °C – 1 h). Leur présence ralentit la croissance des grains et permet de conserver une microstructure fine en épinglant les joints de grains [Nagini et al. 2017].

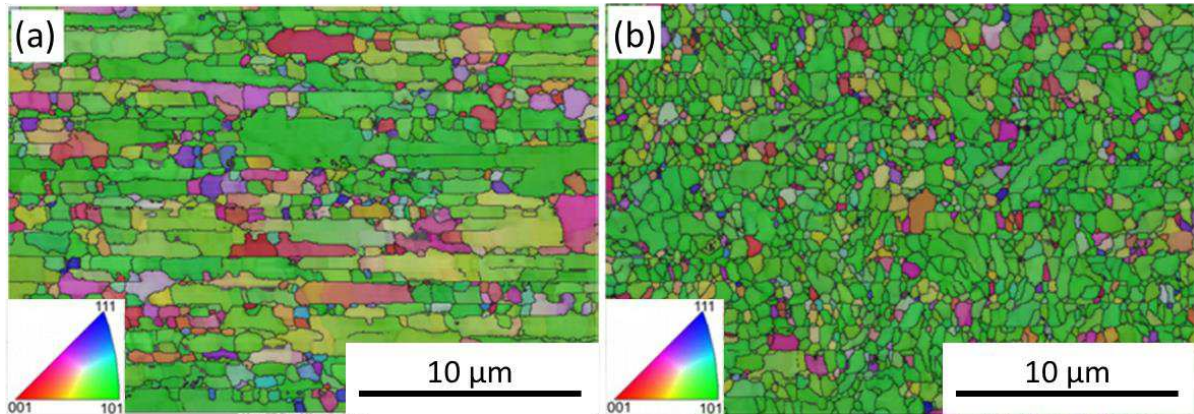


Figure 1.8 – Cartographie EBSD d'un acier ODS Fe-14Cr-1W-0,4Ti-0,3Y₂O₃ filé à 1100 °C (a) suivant la direction de filage et (b) perpendiculairement à la direction de filage [García-Junceda et al. 2012].

Acier ODS élaboré par compaction isostatique à chaud

La compaction isostatique à chaud conduit à l'obtention de grains équiaxes, comme le montre la figure 1.9. Les grains ont des diamètres compris entre 200 nm pour les plus petits à quelques micromètres pour les plus gros. Zhao et al. expliquent que cette distribution bimodale de grains peut être attribuée à des hétérogénéités engendrées au cours du broyage. Certaines particules de poudre subissent plus de chocs que d'autres au cours du broyage. Ces particules, ayant stockées plus d'énergie, vont promouvoir le grossissement des grains lors du frittage. La présence des nano-oxydes permet cependant de limiter leur croissance et de stabiliser les grains non-recristallisés [Zhao et al. 2017]. Ce procédé d'élaboration n'induit pas de texture particulière lors de la croissance des grains [Eiselt et al. 2016].

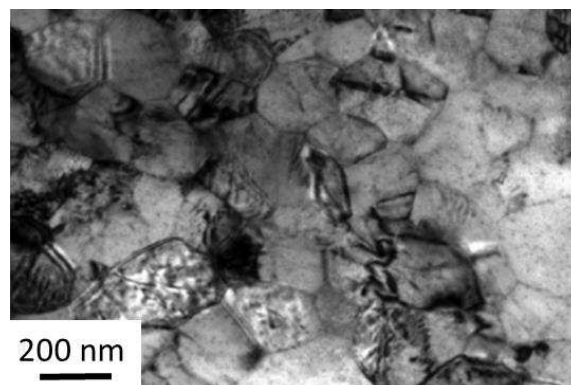


Figure 1.9 – Image MET en champ clair de la microstructure d'un acier ODS Fe-14Cr-2W-0,2V-0,07Ta-0,3Ti-0,3Y₂O₃ obtenu par compaction isostatique à chaud (1150 °C pendant 3 h sous une pression de 150 Mpa) [Zhao et al. 2017].

Acier ODS élaboré par frittage flash

La microstructure des aciers ODS obtenus par frittage flash présente une structure de grains bimodale : des petits grains ayant un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et des grains plus gros avec un diamètre pouvant aller jusqu'à 30 μm (figure 1.10). La structure ne présente pas de texture particulière [Boulmat et al. 2014; Mouawad et al. 2015]. Ce procédé induit une microstructure similaire à celle observée dans les aciers ODS obtenus par compaction isostatique à chaud avec une taille de grains légèrement plus importante.

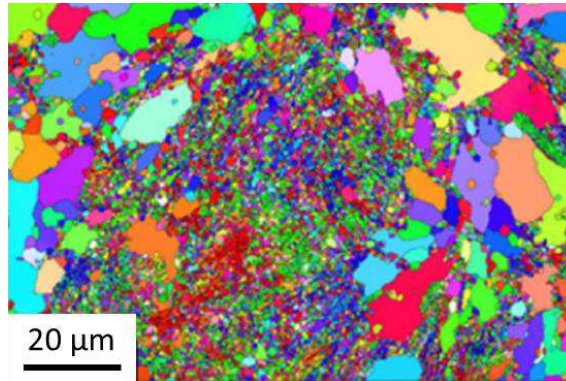


Figure 1.10 – Cartographie EBSD de la microstructure d'un acier ODS Fe-14Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ obtenu par frittage flash à 1150 °C [Mouawad et al. 2015].

1.1.5. Nature de la précipitation au sein des aciers ODS

Les tailles et les densités de précipités au sein des aciers ODS varient selon la composition du matériau, le procédé d'élaboration et les éventuels traitements thermiques subits par le matériau. La nature des renforts reste cependant similaire entre ces différentes conditions.

Les nuances d'acier ODS les plus récentes présentent une majorité de précipités nanométriques d'oxydes mixtes Y-Ti-O inférieurs à 5 nm [Miller et al. 2006; Wu et al. 2012]. Ces précipités ne sont cependant pas les seuls à germer au sein des aciers ODS. Les travaux de Sakasegawa et al. mettent en évidence la présence d'oxydes de titane et d'oxydes d'aluminium plus volumineux [Sakasegawa et al. 2009a].

Oxydes mixtes d'yttrium et de titane

Les oxydes mixtes d'yttrium et de titane en phase pyrochlore Y₂Ti₂O₇, sont les oxydes recherchés au sein de la matrice. Comme évoqué précédemment, il s'agit d'oxyde très stable en température et sous irradiation. Ces oxydes sont les renforts le plus souvent rencontrés dans les aciers ODS et sont le plus souvent de taille inférieure à 5 nm (figure 1.11) [Couvrat 2011; Ribis and De Carlan 2012].

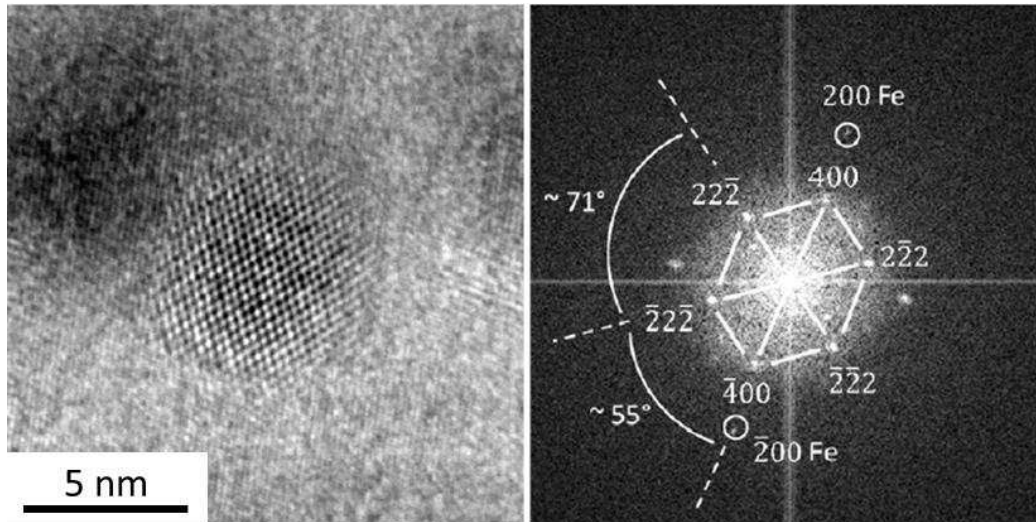


Figure 1.11 – Image MET en haute résolution d'un oxyde en phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$ et sa transformée de Fourier associée [Ribis and De Carlan 2012].

D'autres types d'oxydes sont également présents au sein des aciers ODS comme des oxydes de type Y_2TiO_5 ou d'autres oxydes Y-Ti-O non stœchiométriques [Menut 2016]. Tous ces oxydes se forment majoritairement au sein des grains et ont des tailles inférieures à 35 nm. Chinnappan et al. calculent, par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les enthalpies de formation des différents oxydes mixtes qu'il est possible de former au sein des aciers ODS. Ils montrent que les enthalpies de formation des oxydes Y_2O_3 , Y_2TiO_5 et $Y_2Ti_2O_7$ sont les plus faibles parmi celles présentées en figure 1.12 [Chinnappan 2014]. Ces résultats expliquent l'observation récurrente de $Y_2Ti_2O_7$ et de Y_2TiO_5 dans la matrice des aciers ODS.

Ces oxydes mixtes, et notamment $Y_2Ti_2O_7$, sont très stables thermiquement. Miller et al. montrent qu'aucun grossissement des oxydes n'est observé après un traitement thermique de 24h à 1300 °C [Miller et al. 2005]. Les précipités n'ont tendance à grossir légèrement que pour des températures supérieures à 1300 °C [Zhong et al. 2012].

Les oxydes mixtes Y-Ti-O, et notamment $Y_2Ti_2O_7$, présentent également une bonne résistance aux irradiations particulièrement s'ils sont de petites tailles. Lescoat et al. ont suivi le comportement des oxydes Y-Ti-O en analyse MET in situ d'un acier ODS Fe-18Cr-1W-0,3Ti-0,6Y₂O₃ irradié aux ions à 500°C. Ils constatent que les oxydes inférieurs à 5 nm sont toujours présents après une irradiation jusqu'à 45 dpa. Les plus gros oxydes (> 20 nm) sont les plus affectés et présentent de nombreux défauts après irradiation [Lescoat et al. 2012]. Šćepanović et al. constatent, après une triple irradiation aux ions à 600°C jusqu'à 30 dpa sur des aciers ODS Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃, que la composition chimique des oxydes n'est pas affectée par les irradiations. Par contre, leur taille tend à augmenter légèrement, principalement pour les oxydes de taille initiale inférieure à 5 nm. De petites bulles, liées à l'irradiation, sont aussi observées dans la matrice ou associées aux oxydes [Šćepanović et al. 2016].

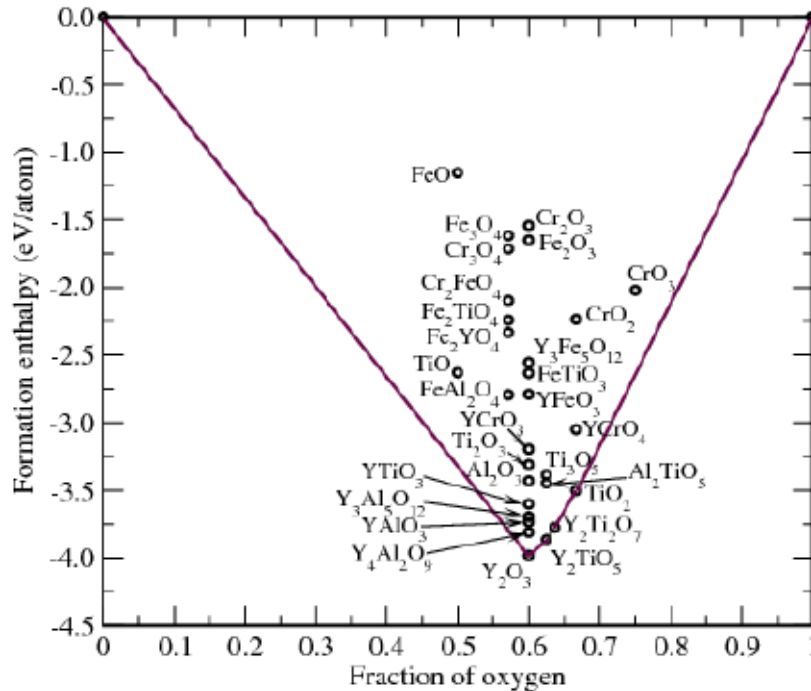


Figure 1.12 – Calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité des enthalpies de formation des oxydes les plus couramment observés dans les aciers ODS [Chinnappan 2014].

Autres types de précipités

La population de précipités au sein des aciers ODS ne se limite pas aux oxydes mixtes Y-Ti-O. Les autres types de précipités qui se forment sont des oxydes de titane, des oxydes d'aluminium et des carbures. Ces précipités sont de taille nettement supérieure aux oxydes mixtes Y-Ti-O et vont d'environ 50 nm à quelques microns. Ces gros précipités ont tendance à favoriser l'endommagement du matériau. Ils sont donc indésirables au sein des aciers ODS.

La formation d'oxydes de titane TiO_2 est particulièrement favorisée lors d'un excès de titane par rapport à la proportion d'yttrium [Sakasegawa et al. 2009a]. La taille de ces oxydes est de l'ordre de la centaine de nanomètre. Ces oxydes s'alignent préférentiellement le long des joints de grains, comme le montre la figure 1.13. Cette répartition pourrait provenir d'une oxydation du titane à la surface des particules de poudre au cours du broyage [Sakasegawa et al. 2006]. Les oxydes de titane peuvent représenter des sites préférentiels d'endommagement en traction ou en fluage [Steckmeyer et al. 2010]. Ils ont également un rôle néfaste sur la ductilité des matériaux [Kasada et al. 2011].

Pour les anciennes nuances d'acier ODS, l'aluminium était incorporé volontairement afin d'améliorer la résistance à corrosion. Cet ajout conduisait à la formation d'oxydes mixtes Al-Y-O ou Al-Y-Ti-O renforçant la matrice [Kasada et al. 2007; Chen et al. 2014]. Cependant la présence d'aluminium conduisait également à la formation de gros précipités d'oxydes d'aluminium, de taille micrométrique, nuisant aux propriétés mécaniques [Kasada et al. 2007; Steckmeyer 2012]. L'aluminium ne fait désormais plus partie de la composition des nuances d'acier ODS mais peut encore être présent en faible proportion dans les poudres issues de l'atomisation (sous forme de contamination) [Sakasegawa et al. 2009b].

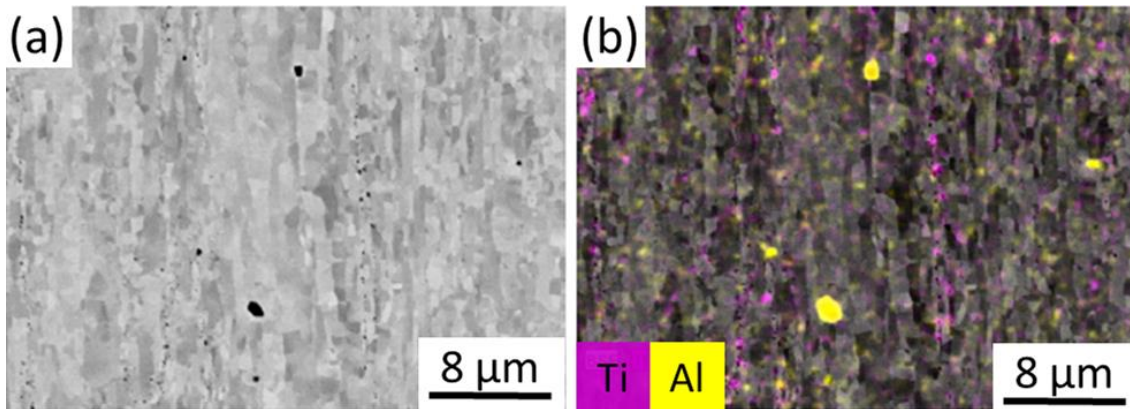


Figure 1.13 – (a) Image MEB-SE d'un acier ODS filé Fe-14Cr-1W-0.26Ti-0.3Y₂O₃ et (b) cartographies élémentaires obtenues par analyses EDX révélant la présence de titane et d'aluminium aux joints de grains [Steckmeyer 2012].

Des carbures micrométriques de chrome et/ou de fer de type $M_{23}C_6$ et des carbures de titane TiC sont également observés dans les aciers ODS et se situent principalement aux joints de grains [Olier et al. 2013; Rouffié et al. 2014]. Le carbone nécessaire à la formation de ces carbures provient d'une contamination par les éléments du broyeur lors de la mécanosynthèse. Ces carbures nuisent aux propriétés mécaniques des aciers ODS et sont donc indésirables [Klueh et al. 2005].

1.1.6. Propriétés mécaniques des aciers ODS à 14 % de chrome

Propriétés mécaniques en traction

La présence de nano-oxydes dans les aciers ODS à 14 % de chrome permet d'améliorer la limite d'élasticité de ces alliages en comparaison des nuances non renforcées. McClintock et al. comparent un acier ODS Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,3Y₂O₃ avec un acier ferritique de même composition. Les deux alliages sont obtenus par filage et élaborés dans les mêmes conditions. La figure 1.14a montre que l'acier ODS 14YWT présente une limite d'élasticité de 1500 MPa à température ambiante, ce qui est nettement supérieure à celle de l'acier non renforcé (800 MPa pour l'alliage 14WT). Par contre, le renforcement par dispersion d'oxydes nuit à la ductilité des matériaux. La résistance mécanique maximale des aciers ODS est souvent très proche de la limite d'élasticité, ce qui révèle une faible capacité d'écrouissage de ces matériaux. Une diminution de l'allongement à rupture de 5 à 10 % de l'acier ODS par rapport à la nuance non renforcée est d'ailleurs visible sur la figure 1.14b [McClintock et al. 2009].

Les aciers ODS présentent également de bonnes propriétés mécaniques en traction à haute température. Entre la température ambiante et 400 °C, la figure 1.14 montre que la limite d'élasticité diminue légèrement tandis que l'allongement total à rupture varie peu. Au-delà de 400 °C, la limite d'élasticité diminue plus rapidement. Elle reste tout de même supérieure à 400 MPa à 700 °C pour les aciers ODS à 14 % de chrome. L'allongement total à rupture augmente rapidement au-delà de 400 °C jusqu'à atteindre quasiment 20 % autour des 600/700 °C. Les allongements totaux des nuances renforcées restent néanmoins inférieurs à ceux des nuances non renforcées.

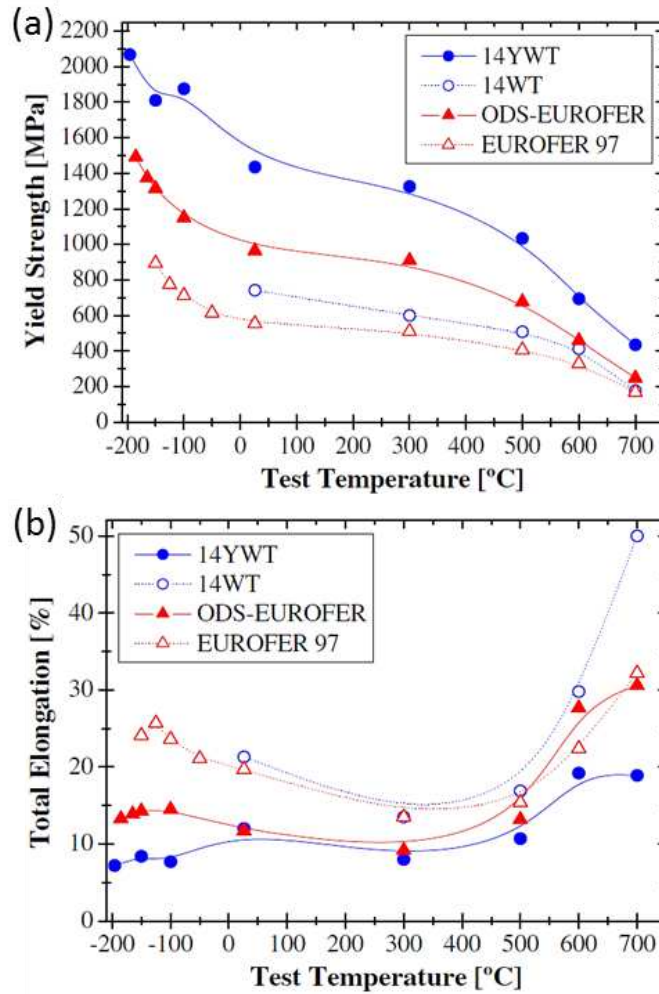


Figure 1.14 – Evolution (a) de la limite d'élasticité et (b) de l'allongement total à rupture lors d'essais de traction à différentes températures pour des nuances d'aciers ODS filés à 9% de Cr (ODS-Eurofer et Eurofer 97 pour la nuance non renforcée) et à 14 % de chrome (14YWT et 14WT pour la nuance non renforcée) [McClintock et al. 2009].

Les aciers ODS filés présentent une forte anisotropie de comportement. Cette caractéristique est liée à l'allongement des grains selon la direction d'extrusion et à la texturation induite par le filage. Steckmeyer et al. montrent que les propriétés mécaniques sont dégradées lorsque le matériau est sollicité dans la direction transverse à la direction de filage (figure 1.15). La résistance mécanique est en effet de 1350 MPa à température ambiante pour une sollicitation longitudinale et chute à 1200 MPa lors d'une sollicitation transverse. Cette valeur de résistance mécanique reste élevée et supérieure à celle d'un acier non renforcé. L'allongement total à rupture est particulièrement impacté par la direction de sollicitation. Une diminution de 20 % est constatée à 600 °C lors du passage d'une sollicitation longitudinale à une sollicitation transverse [Steckmeyer et al. 2012]. Ces observations sont en accord avec celles de Garcia-Junceda et al. qui constatent que l'anisotropie de comportement observée concerne principalement la ductilité des matériaux. Elle diminue de 70 % à température ambiante et de 50 % à 700 °C lorsque le matériau est sollicité dans la direction transverse plutôt que dans la direction longitudinale [García-Junceda et al. 2012].

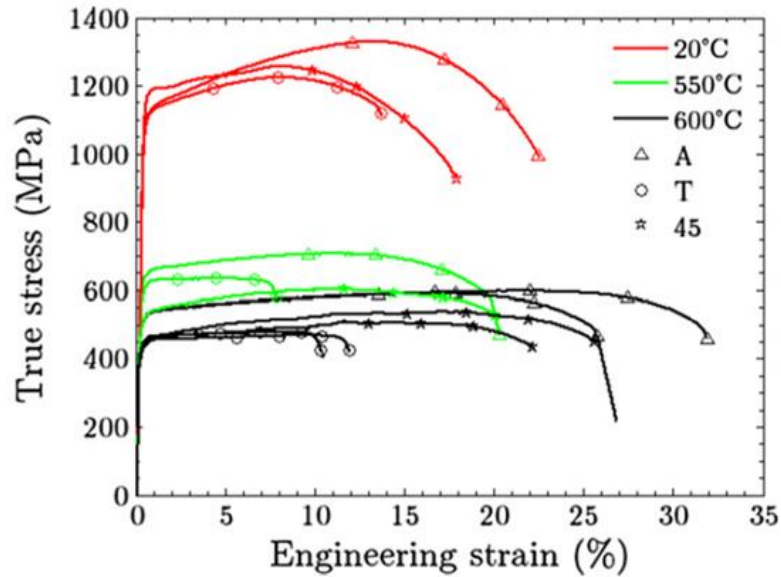
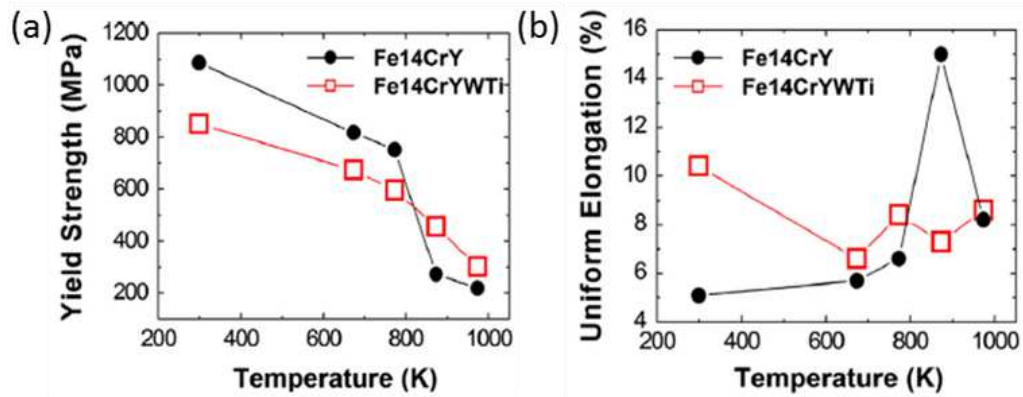


Figure 1.15 – Courbes de traction pour trois directions de sollicitations : axiale (A), transverse (T) et pivotée de 45 ° (45) par rapport à la direction d’extrusion pour un acier ODS filé Fe-14Cr-1W-0,26Ti-0,3Y₂O₃ [Steckmeyer et al. 2012].

Les aciers ODS élaborés par compaction isostatique à chaud présentent également de bonnes propriétés mécaniques en traction, similaires à celles obtenues après filage. Auger et al. élaborent des aciers ODS Fe-14Cr-0,3Y₂O₃ et Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ par CIC pendant 2 h à 1100 °C. Ils constatent que la nuance ne contenant pas de titane présente de meilleures propriétés mécaniques que celle en contenant pour des températures inférieures à 550 °C, comme le montre la figure 1.16a,b. La tendance s’inverse pour des températures plus élevées. La nuance Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ présente une limite d’élasticité de 1100 MPa à température ambiante [Auger et al. 2013]. Cette valeur est inférieure à celle observée par McClintock et al. mais similaire à celle obtenue par Steckmeyer et al. dans le cas d’aciers ODS filés.

Les aciers ODS obtenus par frittage flash possèdent également de bonnes propriétés mécaniques en traction. Li et al. élaborent des aciers ODS Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ par SPS. Ils obtiennent une limite d’élasticité de 1400 MPa à température ambiante (figure 1.16c) ce qui est équivalent aux valeurs des aciers ODS filés [Li et al. 2017]. Les aciers ODS élaborés par SPS ne présentent pas d’anisotropie de comportement du fait de leur structure de grains équiaxe. Boulnat et al. élaborent des aciers ODS Fe-14Cr-1W-0,3TiH₂-0,15Y₂O₃ par frittage flash avec une pression uniaxiale de 76 MPa à 1100 °C. Ils obtiennent une limite d’élasticité de 975 MPa à température ambiante indépendamment du sens de sollicitation (longitudinal ou transverse). Cette isotropie de comportement est conservée en température que ce soit pour la limite d’élasticité ou l’allongement totale à rupture [Boulnat et al. 2013].

Acier ODS Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ élaboré par CIC



Acier ODS Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ élaboré par SPS

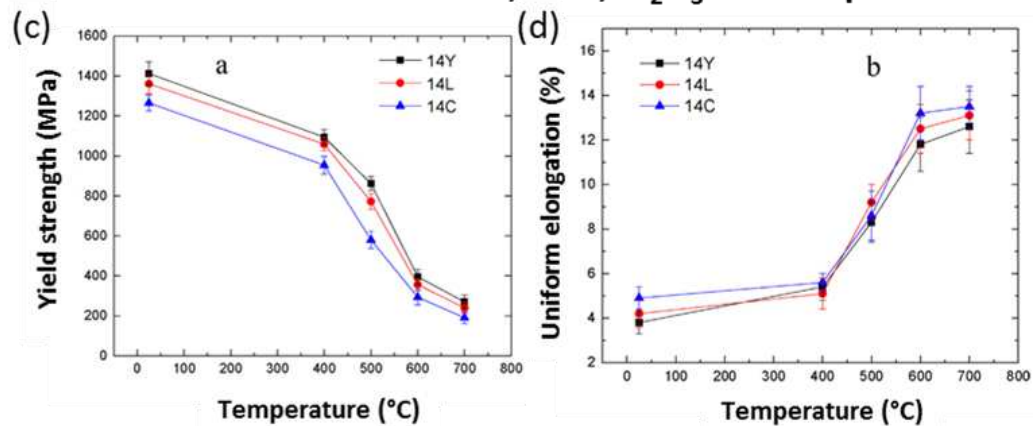


Figure 1.16 – Evolution (a,c) de la limite d'élasticité et (b,d) de l'allongement total lors d'essais de traction à différentes températures pour des nuances d'acier ODS Fe-14Cr-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ obtenu par CIC (a,b) et par SPS (c,d) [Auger et al. 2013; Li et al. 2017b].

Les variations des propriétés mécaniques en traction qui peuvent être observées entre ces différentes études sont principalement liées aux différences de composition chimique des matériaux et aux éventuels traitements thermiques réalisés. Dadé et al. comparent pour une même nuance d'acier ODS, un matériau élaboré par CIC et un matériau élaboré par filage puis recuit. Ces deux matériaux présentent des propriétés mécaniques proches : une limite d'élasticité à 1085 MPa pour le matériau obtenu par CIC contre 1182 MPa pour le matériau filé [Dadé et al. 2017]. Les auteurs attribuent la légère supériorité des propriétés mécaniques du matériau filé à sa texturation dans le sens du filage qui est également la direction de sollicitation.

Propriétés mécaniques en fluage

Les aciers ODS possèdent également de bonnes propriétés en fluage. Alamo et al. élaborent des aciers ODS Fe-14Cr-1Ti-0,25Y₂O₃ (MA957) par filage et étudient leurs propriétés en fluage. Ils constatent que pour des temps à rupture supérieurs à 10 000 h, les aciers ODS présentent des propriétés en fluage supérieures à celle d'aciers ferrito-martensitiques conventionnels ou d'aciers austénitiques stabilisés au titane, comme le montre la figure 1.17 [Alamo et al. 2004].

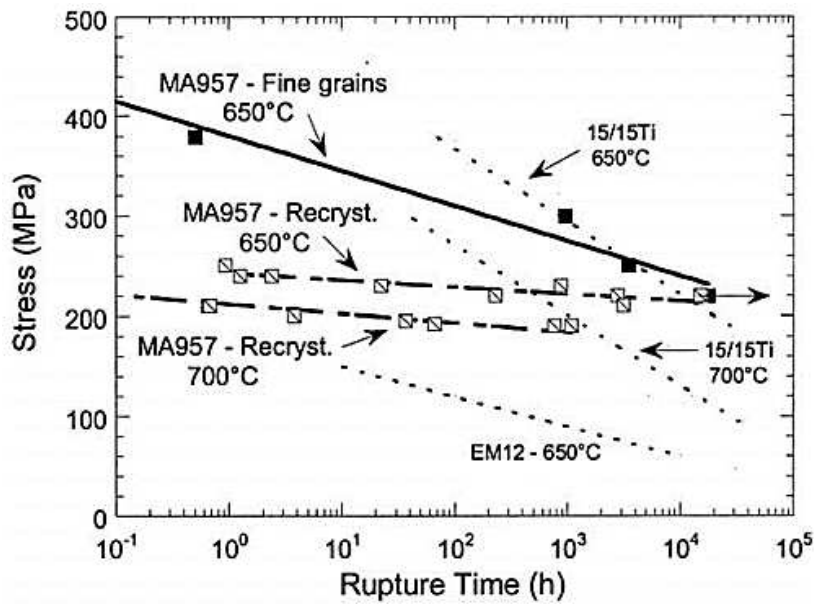


Figure 1.17 – Propriétés en fluage d'un acier ODS Fe-14Cr-1Ti-0,25Y₂O₃ filé obtenu avec des grains fins ou recristallisés (après déformation à froid) et comparaison avec un acier austénitique stabilisé au titane (15/15Ti) et un acier ferrito-martensitique Fe-9Cr-2Mo-V-Nb (EM12) [Alamo et al. 2004].

Ukai et al. élaborent différentes nuances d'acier ODS par filage à 1150 °C et comparent leurs propriétés en fluage. La figure 1.18a montre la différence de comportement d'une gaine entre une sollicitation bi-axiale (de pression interne) et une sollicitation uni-axiale (dans la direction de filage). Une anisotropie importante de comportement est constatée pour la nuance ferritique à cause de sa structure de grains allongés dans le sens du filage. Malgré cette anisotropie, les propriétés en fluage de la nuance ferritique sont supérieures à celles de la nuance martensitique [Ukai et al. 1993].

Salmon-Legagneur et al. constatent également une anisotropie de comportement entre le sens longitudinal et transverse sur des aciers ODS Fe-14Cr-1W-0.3Ti-0.3Y₂O₃ élaborés par filage à 1150 °C (figure 1.18b). Ils attribuent cela à une plus grande facilité de propagation des fissures inter-granulaires dans le sens d'allongement des grains [Salmon-Legagneur et al. 2018].

Klueh et al. comparent les propriétés mécaniques en traction et en fluage de plusieurs nuances d'aciers ODS. Ils constatent que les nuances présentant les meilleures propriétés mécaniques en traction et en fluage sont celles disposant d'une distribution homogène d'oxydes nanométriques Y-Ti-O (< 5 nm). Les nuances ayant les moins bonnes propriétés mécaniques sont celles renforcées uniquement par des précipités Y₂O₃ de taille plus importante (10 à 40 nm) que les oxydes mixtes Y-Ti-O [Klueh et al. 2005]. L'obtention d'aciers ODS avec une distribution de nano-oxydes la plus fine et la plus homogène possible constitue donc un objectif majeur.

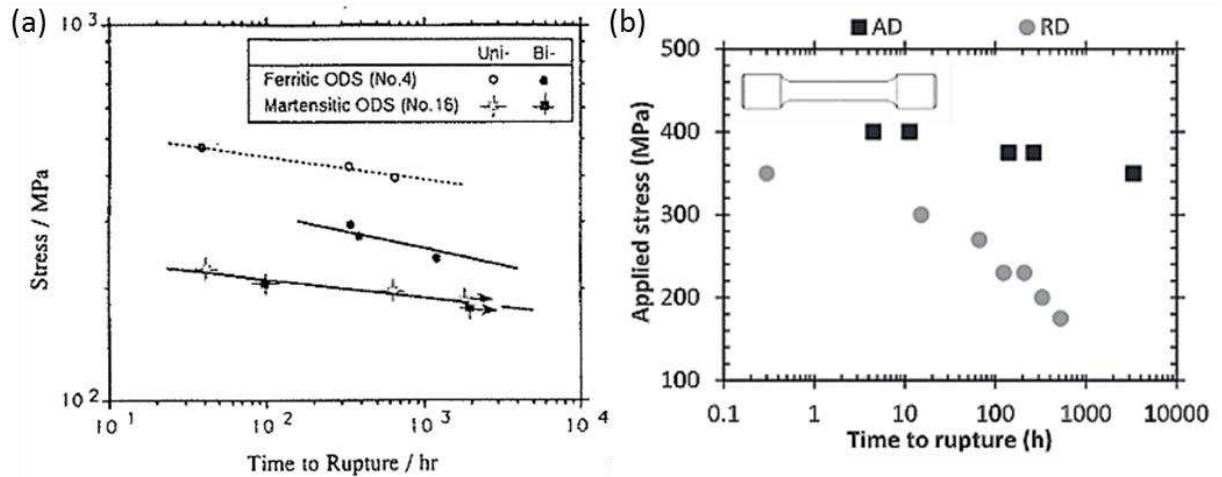


Figure 1.18 – (a) Comparaison du fluage uniaxial et biaxial (pression interne) d'un acier ODS ferritique Fe-13Cr-2,65W-0,55Ti-0,5Y₂O₃ et d'un acier ODS martensitique (Fe-10Cr-1,44W-0,45Ti-1Y₂O₃) à 650 °C [Ukai et al. 1993] et (b) courbes de fluage à 270 MPa d'un acier ODS Fe-14Cr-1W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ selon la direction axiale (AD) ou transverse (RD) à la direction de filage [Salmon-Legagneur et al. 2018].

Pour conclure, les aciers ODS sont d'excellents candidats pour les réacteurs de 4^{ème} génération. Ces matériaux présentent de bonnes propriétés mécaniques en traction et en fluage grâce à une distribution homogène d'oxydes nanométriques et à leur taille de grains majoritairement sub-micrométriques. Leur élaboration est réalisée par métallurgie des poudres via une étape de mécanosynthèse suivie d'une consolidation à chaud de la poudre (par filage, CIC ou frittage flash). Selon le procédé de consolidation de la poudre, la microstructure présente soit des grains allongés dans le sens du filage, soit des grains équiaxes. Dans tous les cas, le contrôle de la microstructure des aciers ODS est indispensable et implique une maîtrise complète des procédés de fabrication.

La mise en forme des aciers ODS reste complexe et nécessite de nombreuses étapes pour obtenir la pièce finale. Les procédés de fabrication additive, actuellement en plein développement, offrent de nouvelles possibilités pour l'élaboration de ces matériaux et pourraient faciliter leur mise en forme.

1.2. Fabrication additive par fusion laser sur lit de poudre

1.2.1. Généralités sur la fabrication additive

Historique de la fabrication additive

Dès les années 1860, la photosculture permet la reproduction d'un objet 3D à partir de photographies de celui-ci sous plusieurs angles. Mais c'est au début des années 1980 que la fabrication additive commence réellement. Tout démarre avec le japonais Hideo Kodama qui met au point un système de création, couche par couche, d'objets 3D en plastique par polymérisation de matière liquide (de la résine polymère) par un rayonnement ultra-violet. Il dépose son brevet trop tard pour pouvoir en bénéficier. Entre temps, 3 français, Alain Le Méhauté, Olivier de Witte et Jean-Claude André développent un système équivalent et déposent un brevet en 1984. Faute de soutien financier de leur société, ce brevet est abandonné au profit du brevet de l'américain Chuck Hull, déposé 3 semaines après celui des français. Cette découverte marque le développement de la stéréolithographie entraînant le développement des méthodes de prototypage rapide [Petar 2017]. Il ne faudra ensuite que quelques années pour développer de nouveaux procédés et pouvoir « imprimer » du métal.

Contexte industriel de ces dernières années

La fabrication additive (FA) définit l'ensemble des procédés permettant de fabriquer une pièce couche par couche, par ajout de matière, à partir d'un modèle numérique 3D [NF EN ISO/ASTM 52900 2017]. Trois types d'usage de la fabrication additive peuvent être distingués : le prototypage rapide, l'outillage rapide pour par exemple la réalisation de moules et la fabrication directe permettant d'obtenir directement une pièce répondant aux caractéristiques fonctionnelles. Le défi aujourd'hui consiste à fabriquer en série des pièces fonctionnelles apportant une amélioration en terme de cadence et de finitions [Rapport PIPAME 2017].

La FA est en croissance permanente et l'année 2017 est marquée par une hausse importante de l'impression 3D métallique. 1768 machines de fabrication additive métallique ont été vendues cette année-là contre 983 en 2016, soit une augmentation de 80 % [Rapport Wohlers 2018]. 2018 voit également l'augmentation du nombre de matériaux qu'il est possible d'imprimer. Les revenus générés par l'impression 3D de métal augmentent d'au moins 40 % chaque année depuis déjà 5 ans [Rapport Wohlers 2019]. Ces statistiques révèlent une forte volonté d'industrialiser la fabrication additive à grande échelle.

Avantages et limites de la fabrication additive

La fabrication additive présente de nombreux avantages :

- **Liberté de conception** : Les pièces étant conçues couche par couche, il est possible d'accéder à des géométries non réalisables par d'autres procédés, de limiter l'usinage des pièces imprimées, de repenser la conception des pièces pour alléger les structures (optimisation topologique, voir figure 1.19) et d'imaginer de nouvelles fonctionnalités [Vayre et al. 2012]. De plus, des pièces nécessitant précédemment plusieurs assemblages peuvent être réalisées en une seule fois. Ceci permet de gagner du temps de fabrication mais surtout d'éviter les problèmes d'assemblages (rupture au niveau des soudures...).

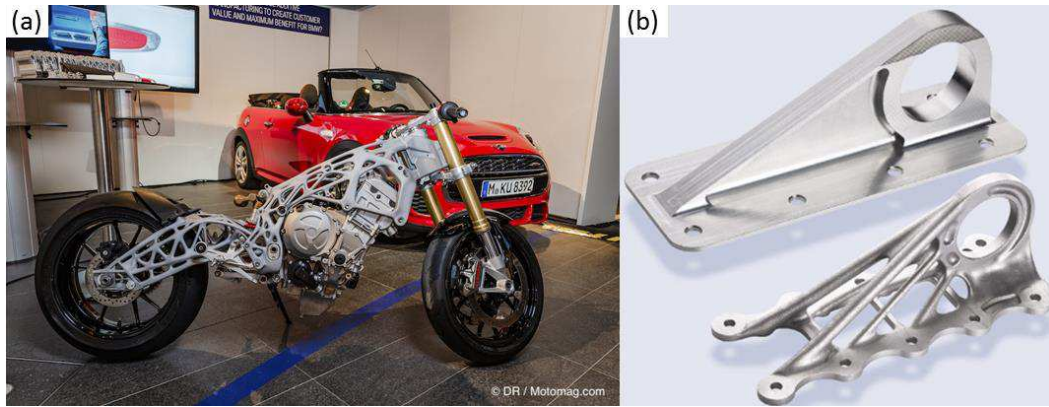


Figure 1.19 – Exemple de réalisation avec optimisation topologique : (a) Ossature complète d'une moto BMW S 1000 RR (@Motomagazine, mai 2018) et (b) support d'aile d'Airbus A350 XWB (avant et après optimisation) (@Airbus Operations).

- **Flexibilité** : La FA permet de produire des pièces en petites séries de manière rapide sans outillage. Aucun moule ou outil de coupe ne sont nécessaires à la production des pièces. La matière est créée et mise en forme simultanément [Niaki et al. 2019]. De plus, les pièces sont réalisées à la demande sans qu'il soit nécessaire de les stocker.
- **Développement de nouveaux matériaux** : La FA permet de réaliser des structures à porosités contrôlées. Cette capacité est particulièrement utile dans le domaine médical afin de réaliser des implants permettant une meilleure intégration osseuse qu'un implant massif [Kelly et al. 2019]. Il est également possible d'élaborer des matériaux à gradients de composition [Li et al. 2017a] et d'accéder à de nouvelles microstructures, souvent plus fines que celles obtenues par les procédés conventionnels ce qui conduit à une amélioration des propriétés mécaniques [DebRoy et al. 2018].
- **Personnalisation** : La FA permet de produire des pièces adaptées à la demande du client sans surcoût par rapport à une fabrication en série [Attaran 2017]. Cette possibilité est notamment beaucoup utilisée dans le secteur médical pour la réalisation de prothèses ou d'implants sur mesure (figure 1.20) [Bertol et al. 2010; Galante et al. 2019]

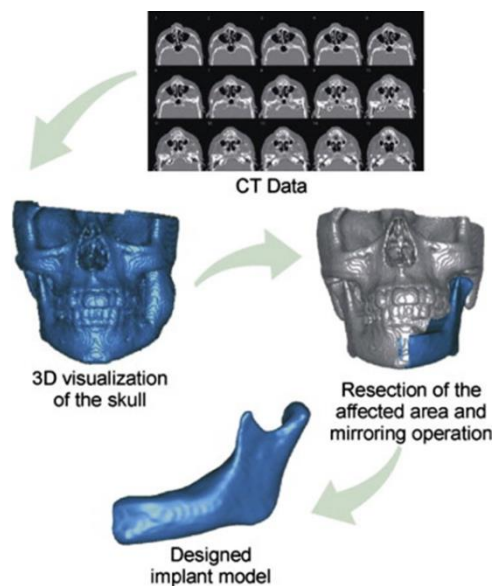


Figure 1.20 – Exemple de modélisation d'un implant maxillo-facial [Bertol et al. 2010].

- **Efficacité énergétique** : La FA permet de générer moins de déchets en évitant l'usinage des pièces, de réaliser des géométries optimisées permettant d'alléger les structures et de réaliser des économies de matière [Ford and Despeisse 2016]. De plus, les poudres non transformées peuvent être réutilisées plusieurs fois [Slotwinski et al. 2014].

Bien que des pièces réalisées en fabrication additive soient déjà industrialisées et commercialisées, le développement de la FA doit faire face à certaines limitations pour permettre la production en série de pièces fonctionnelles :

- **Etat de surface** : L'état de surface des pièces en fin de fabrication est souvent plus rugueux que celui obtenu avec les procédés conventionnels [Boschetto et al. 2017]. La rugosité des pièces tend toutefois à diminuer considérablement et ne nécessite pas toujours de post-traitement selon le procédé employé.
- **Post-traitements** : A l'issu d'une élaboration, il est nécessaire de détacher la pièce du plateau de fabrication, de retirer les supports de fabrication, de reconditionner la poudre (tamisage, étuvage), de réaliser d'éventuels traitements thermiques de détensionnement ou de la compaction isostatique à chaud pour éliminer les porosités résiduelles. Toutes ces étapes nécessitent du temps et peuvent représenter jusqu'à 20 à 30 % du temps de production. Les différents post-traitements représentent un coût important sur le prix final des pièces élaborés, comme le montre la figure 1.21.

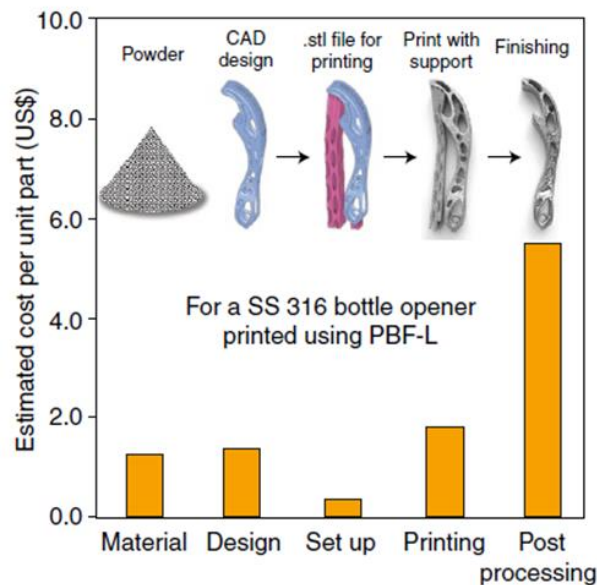


Figure 1.21 – Estimation des coûts de chacune des étapes nécessaires à la réalisation d'un décapsuleur en acier 316L par procédé de fusion sélective par laser [DebRoy et al. 2019].

- **Productivité** : La vitesse de fabrication n'est pas encore suffisante pour répondre à des besoins industriels. L'impression d'une pièce prend de plusieurs heures à plusieurs jours. Le rapport PIPAME précise qu'il sera nécessaire d'atteindre des cadences à 80 cm³ par heure pour permettre l'industrialisation des procédés de FA. Le volume maximal des pièces reste également encore limité. Cependant les constructeurs développent de nouvelles machines équipées de plusieurs lasers avec des chambres d'élaboration toujours plus grandes [Rapport PIPAME 2017].
- **Maitrise des poudres** : Tous les alliages ne sont pas disponibles sous forme de poudre et tous ne peuvent pas être imprimés. Le cuivre absorbe par exemple peu le rayonnement

laser et sa mise en forme par FA reste difficile [Jadhav et al. 2019]. Le problème majeur réside dans la variabilité qui peut exister entre plusieurs lots de poudre ou fournisseurs d'une même nuance en terme de composition chimique et de morphologie [Boisselier and Sankaré 2012; Baitimerov et al. 2018]. La manipulation des poudres nécessite également la mise en place d'équipements de sécurité spécifiques.

- **Certification des pièces** : Les spécifications que les pièces élaborées par FA doivent respecter sont à définir. La certification du produit final ne suffit pas. Il est nécessaire de certifier un couple poudre/machine. Or les machines sont en constante évolution, tout comme les logiciels, et il devient difficile, voire impossible pour le moment de certifier une pièce sur le long terme [Rapport PIPAME 2017].

1.2.2. Principe de fonctionnement du procédé de fusion sélective par laser

Le procédé de fusion sélective par laser est apparu au début des années 1990. Il est appelé en anglais Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) selon la nouvelle réglementation et anciennement Selective Laser Melting (SLM). Ce procédé consiste à élaborer une pièce couche par couche par fusion laser d'un lit de poudre métallique, comme le montre la figure 1.22.

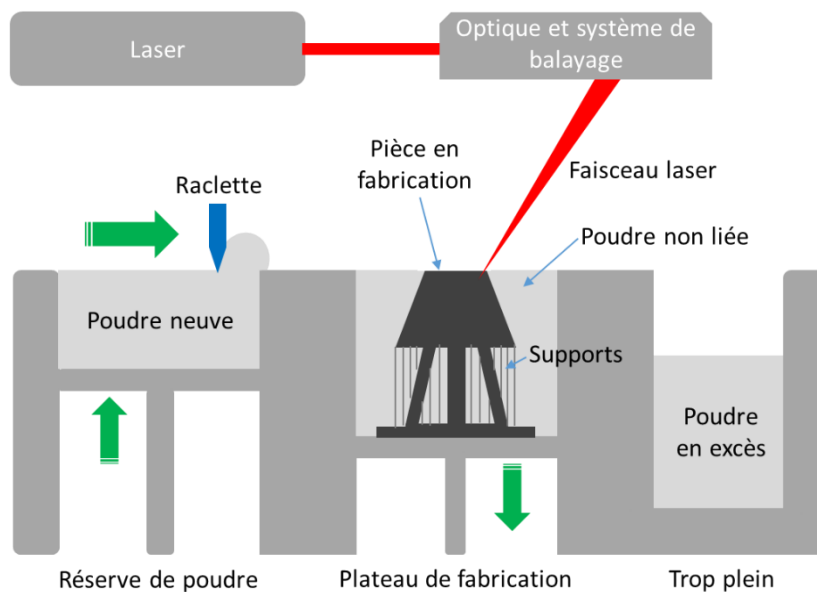


Figure 1.22 – Schéma de fonctionnement du procédé de fusion sélective par laser.

La première étape consiste à modéliser en 3D la pièce souhaitée par conception assistée par ordinateur (CAO). Des supports de fabrication (sous forme de grille ou structure « lattice ») sont générés par le logiciel afin de solidariser les pièces au plateau de fabrication, dissiper la chaleur, diminuer les contraintes et maintenir les parties non-supportées. Ces supports devront être retirés par la suite. La pièce est ensuite découpée en tranches, générant ainsi une succession de plans 2D empilés selon la direction d'élaboration. Un fichier STL (Standard Tessellation Language) est généré.

L'élaboration a ensuite lieu sous atmosphère contrôlée d'argon ou d'azote afin d'éviter l'oxydation des pièces. A chaque couche, un racleur ou un rouleau étale une fine épaisseur de

poudre puis le laser balaie la surface de la poudre sélectivement selon les informations fournies par le fichier STL. Une fois la couche terminée, le plateau de fabrication descend de la hauteur d'une épaisseur de couche afin de permettre le dépôt d'une nouvelle couche de poudre. Il existe plusieurs systèmes de délivrement de la poudre. Elle est soit disposée dans un cylindre à côté du cylindre de fabrication (Figure 1.22), soit disposée dans un conteneur placé au-dessus du rouleau. Dans le deuxième cas, de la poudre s'écoule dans le rouleau à chaque couche.

Les lasers utilisés sont en général des lasers à fibres Nd :YAG de longueur d'onde 1064 nm, avec un faisceau de type Gaussien et utilisés en mode continu (ou plus rarement en mode pulsé). Les puissances de ces lasers sont comprises entre 50 et 1000 watts. Certaines machines sont équipées de plusieurs lasers pour diminuer les temps de production. Les diamètres des faisceaux lasers sont compris entre 30 et 100 μm . Le déplacement du faisceau laser sur le plateau est assuré par deux miroirs en rotation et peut atteindre des vitesses allant jusqu'à 5 m.s^{-1} [Pillot 2016].

La gamme de matériaux qu'il est possible d'élaborer par fusion sélective par laser est assez large : aciers inoxydables, aciers maraging, superalliages à base nickel, alliages de cobalt chrome, alliages de titane, alliages d'aluminium [Pillot 2016]. Les matériaux mis en œuvre sont généralement commercialisés par les constructeurs de machine bien que des poudres issues d'autres sources puissent être utilisées. Le coût de la poudre est important. Par exemple, la poudre de titane (Ti-6Al-4V) est vendue par les constructeurs de machine aux environs de 500 € le kilo et le kilo de poudre d'acier 316L est lui vendu autour des 100 € le kilo. Ces prix tendent néanmoins à baisser.

1.2.3. Principaux paramètres opératoires

La première étape d'optimisation des conditions de l'élaboration réside dans le placement et l'orientation de la pièce sur le plateau de fabrication. Les pièces sont préférentiellement orientées de biais par rapport à la direction du racleur afin de limiter son endommagement. Il faut également positionner la pièce de manière à ce que tous les supports puissent être retirés facilement par des outils conventionnels. De plus, les pièces placées proches de l'entrée de gaz seront mieux protégées de l'oxydation et des projections de poudre fondue générées par l'élaboration des pièces voisines.

Une fois ces principes de construction respectés, plusieurs paramètres opératoires peuvent être modifiés par l'opérateur :

- **La puissance du laser (P)** : Elle varie le plus souvent entre 50 et 1000 watts.
- **La vitesse de balayage (V)** : Il s'agit de la vitesse à laquelle le laser balaie la surface de la poudre pour la faire fondre. Elle varie le plus souvent entre 300 et 1600 mm.s^{-1} .
- **La distance inter-cordons (HD pour *Hatch Distance*)** : Il s'agit de l'espacement entre deux cordons adjacents. Cette valeur doit être choisie pour permettre un recouvrement minimal entre ces deux cordons et est souvent autour des 100 μm .
- **L'épaisseur du lit de poudre (T pour *Thickness*)** : Elle varie entre 20 et 100 μm et est souvent proche de 30 μm .
- **La stratégie de balayage** : Il s'agit du motif dessiné par le laser pour balayer toute la surface de la poudre. Cette stratégie peut être simple (balayage dans toute la largeur de la pièce) ou en damier (balayage par petites zones carrées). L'angle de rotation de ce motif entre deux couches successives est variable et est souvent compris entre 45 et 90 °.

- **Le taux d'oxygène** : L'opérateur peut fixer un taux d'oxygène maximal contenu dans la chambre d'élaboration au-delà duquel aucune fusion n'a lieu.

1.2.4. Définition de la densité d'énergie

La définition d'un paramètre énergétique permettant de relier la grande variété de paramètres opératoires est indispensable. Ce paramètre doit faciliter la comparaison de travaux issus de différents auteurs tout en conservant une signification physique pertinente. Différentes formulations sont proposées dans la littérature :

- **La densité d'énergie linéique (E_l)** : Ce terme est défini par analogie au soudage comme étant le rapport entre la puissance du laser (P) et la vitesse de balayage (V) et s'exprime en $J.mm^{-1}$ [Krauss and Zaeh 2013; Yi et al. 2019].

$$E_l = \frac{P}{V} \quad (1)$$

- **La densité d'énergie surfacique (E_s)** : Ce terme est défini comme étant le rapport entre la puissance du laser et le produit entre la vitesse de balayage et la distance inter-cordon (HD) et s'exprime en $J.mm^{-2}$ [Carter et al. 2016].

$$E_s = \frac{P}{V \times HD} \quad (2)$$

- **La densité d'énergie volumique (E_v)** : Ce terme est défini comme étant le rapport entre la puissance du laser et le produit entre la vitesse de balayage, de l'épaisseur du lit de poudre (T) et la distance inter-cordons [Fayazfar et al. 2018; Nguyen et al. 2019]. Il s'exprime en $J.mm^{-3}$. Dans certaines études, la distance inter-cordons est remplacée par le diamètre du faisceau laser (D) pour le calcul de E_v .

$$E_v = \frac{P}{V \times T \times HD} \quad (3)$$

Une définition plus locale de ce terme existe. Dans ce cas, il est défini comme étant le rapport entre la puissance du laser et le produit entre la vitesse de balayage et la surface du faisceau laser (S) [Liu et al. 2015].

$$E_{locale} = \frac{P}{V \times S} = \frac{4 \times P}{\pi \times V \times D^2} \quad (4)$$

La densité d'énergie volumique E_v est souvent utilisée lorsque la distance inter-cordon ou l'épaisseur du lit de poudre intervient dans l'étude. Ce terme facilite l'étude de l'influence de chacun des paramètres opératoires classiquement utilisés. Cependant ce paramètre est celui qui a le moins de sens physique car l'épaisseur du lit de poudre ne représente pas la profondeur réelle de la zone fondue [Carter et al. 2016]. La densité d'énergie volumique locale E_{locale} est plus pertinente physiquement mais peu pratique pour réaliser une étude paramétrique.

Pour une même configuration machine (c'est à dire un diamètre de faisceau laser défini), il est préférable d'utiliser E_v pour comparer différentes pièces réalisées. En effet, imaginons que la distance inter-cordon soit modifiée, dans ce cas, E_{locale} reste constante et E_v diminue quand la distance inter-cordons augmente. Entre une distance de 50 μm et une distance de 250 μm , le recouvrement entre les cordons change considérablement. Or plus le recouvrement entre deux cordons est important, plus le matériau reçoit d'énergie localement [Yang et al. 2017]. Ce paramètre paraît donc indispensable à intégrer dans la définition de la densité d'énergie.

De même, si la puissance du laser est répartie sur un faisceau laser de 30 μm ou de 60 μm de diamètre, le matériau ne recevra pas la même quantité d'énergie. Il est donc également indispensable de considérer ce paramètre. Or il est impossible d'intégrer ces 2 paramètres dans la même équation car ils servent tous deux à définir la répartition latérale de l'énergie.

Finalement, la formulation de la densité d'énergie comme outil standard de contrôle du procédé n'est pas encore validée. De nombreuses études représentent la densité des matériaux élaborés en fonction de la densité d'énergie utilisée mais ces études n'utilisent pas toutes la même définition de la densité d'énergie et il est donc compliqué d'établir des règles entre l'évolution de la densité des matériaux et la densité d'énergie appliquée qui puissent être transposées d'un matériau à l'autre et d'une machine à une autre.

Il devient nécessaire de mettre en place un paramètre normalisé pour comparer les différentes études entre elles. Fayazfar et al. proposent de normaliser la densité d'énergie par une estimation de la différence d'enthalpie entre la température ambiante et la température de fusion du matériau [Fayazfar et al. 2018]. De plus, la densité d'énergie ne prend pas en compte la stratégie de balayage utilisée alors que ce paramètre influe aussi sur les propriétés finales du matériau [Thijs et al. 2010; Sun et al. 2018].

1.2.5. Microstructures de solidification

La microstructure finale des matériaux élaborés par fusion sélective par laser dépend de la fusion et de la solidification du bain de métal liquide. Les grains croissent perpendiculairement aux bords du bain de fusion. Or la morphologie du bain de fusion dépend du choix des paramètres opératoires. Il peut être de forme semi-circulaire ou très fin et profond (bain en Keyhole) en fonction de la densité d'énergie transmise à la poudre pour la fondre [DebRoy et al. 2018]. Le bain de fusion est en générale bien plus long que profond ce qui oriente la croissance des grains préférentiellement selon la direction d'élaboration (figure 1.23).

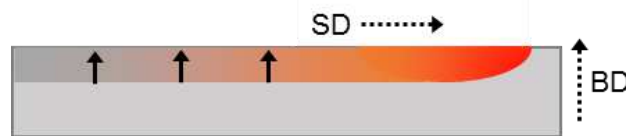


Figure 1.23 – Schéma représentant la croissance de grains colonnaires induite par un bain de fusion long et peu profond (BD : direction d'élaboration ; SD : Direction de balayage).

L'historique thermique du matériau a lui une grande influence sur la taille de grains et sur la texture des matériaux. Le gradient thermique (G) et la vitesse de solidification (R) sont les 2 paramètres influant sur les microstructures de solidification. Le rapport $\frac{G}{R}$ détermine le mode de solidification (cellulaire ou dendritique par exemple) et donc influe sur la morphologie des grains. Une valeur élevée de ce rapport entraîne la formation de sous-structures planaires ou cellulaires alors qu'une valeur basse de ce rapport entraîne la formation de sous-structures équiaxes ou dendritiques, comme le montre la figure 1.24 [Kou 2002]. Le produit $G \times R$

détermine la taille des microstructures de solidification et donc la taille de grains. Une augmentation de ce produit conduit à un affinement de la microstructure.

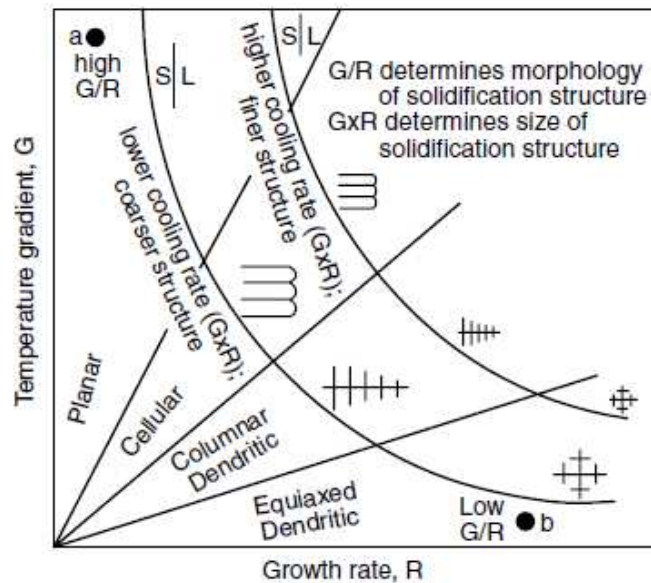


Figure 1.24 – Influence du gradient thermique (G) et du taux de croissance (R) sur la taille et la morphologie des grains [Kou 2002].

En FA, une quantité importante de chaleur est délivrée localement et brièvement pour fondre la poudre. Puis ce flux de chaleur se déplace très rapidement, obligeant la matière à se solidifier quasi instantanément ce qui entraîne un affinement de la microstructure [Herzog et al. 2016]. La vitesse de refroidissement est typiquement de l'ordre de $10^5 - 10^6 \text{ K.s}^{-1}$ pour le procédé de fusion sélective par laser [DebRoy et al. 2018]. Pour tous les types d'acier classiquement élaborés par fusion sélective par laser, les microstructures obtenues sont donc plus fines que celles qui sont obtenues par fonderie ou par forgeage. Cette caractéristique est spécifique au cycle thermique que le matériau subit au cours de son élaboration. L'affinement de la microstructure conduit à une amélioration des propriétés mécaniques des pièces élaborés par FA en comparaison avec le forgeage ou la fonderie [Nguyen et al. 2019]. La répétition de ce cycle thermique couche après couche entraîne une croissance colonnaire des grains selon la direction d'élaboration. Le plus fort gradient thermique s'oriente selon la direction d'élaboration ce qui induit une texturation des matériaux selon cette direction [Herzog et al. 2016].

1.2.6. Revue de l'influence des paramètres opératoires

Il n'existe aucune étude sur l'élaboration d'acier ferritique Fe-14Cr par procédé de fusion sélective par laser dans la littérature. Mais de nombreuses études existent sur les aciers austénitiques (304 et 316L par exemple) et quelques-unes sur des aciers duplex (aciers austéno-ferritiques) ou maraging. Ces études seront utilisées pour étudier l'influence des paramètres opératoires du procédé sur les propriétés finales des matériaux élaborés par procédé de fusion sélective par laser.

L'acier 316L fait partie des premiers matériaux étudiés largement en FA car de bonnes densités proche de 100 % ont rapidement été atteintes. Kamath et al. étudient l'influence de la variation de la puissance laser et de la vitesse sur la densité finale des matériaux. Ils élaborent des matériaux avec des puissances laser comprises entre 150 et 400 W et avec des vitesses de balayage comprises entre 500 et 1800 mm.s⁻¹ (pour une distance inter-cordons de 150 µm et une stratégie de balayage en îlot de 5 x 5 mm). Ils constatent que plus la puissance laser utilisée est élevée, plus la gamme de vitesse permettant d'élaborer des matériaux denses (> 99%) est large, comme le montre la figure 1.25 [Kamath et al. 2014]. La densité des matériaux tend à diminuer à plus forte vitesse de balayage à cause d'une fusion insuffisante de la poudre lors du passage du laser. Ces travaux confirment ceux de Simchi et al. sur le frittage par laser de différentes poudres à base fer [Simchi and Pohl 2003; Simchi 2006]. Ils constatent également dans leurs travaux qu'au-delà d'une certaine valeur de densité d'énergie (200 J.mm⁻³), la densité des matériaux diminue.

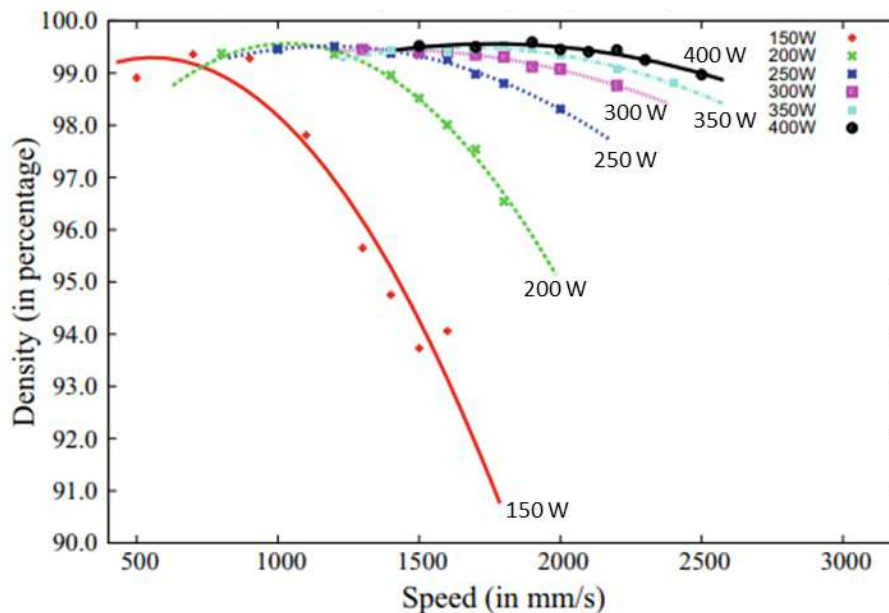


Figure 1.25 – Influence de la vitesse de balayage et de la puissance laser sur la densité d'aciers 316L élaborés par fusion sélective par laser [Kamath et al. 2014].

La figure 1.26 illustre l'interaction entre la puissance et la vitesse de balayage sur la morphologie du bain de fusion. A faible densité d'énergie linéique (figure 1.26a), le bain de métal liquide est visqueux. Cela conduit à la formation de surfaces non planes favorisant la formation de porosités. En augmentant la densité d'énergie linéique (figure 1.26b), la température maximale atteinte par le bain de métal liquide augmente et le bain devient moins visqueux. Ceci permet d'obtenir des surfaces planes et des matériaux denses. Si le densité d'énergie linéique devient légèrement trop importante et donc si le bain de métal liquide devient trop fluide (figure 1.26c), de la matière s'accumule à l'arrière du bain et crée des bosses altérant l'état de surface. Une densité d'énergie linéique excessive conduit à l'évaporation de métal liquide (figure 1.26d). Ce manque de matière n'est pas comblé et conduit à la formation de cordons de lasage interrompus et à la formation de porosités [Dai and Gu 2015].

La puissance laser et la vitesse de balayage constituent 2 paramètres importants qui nécessitent d'être choisis conjointement.

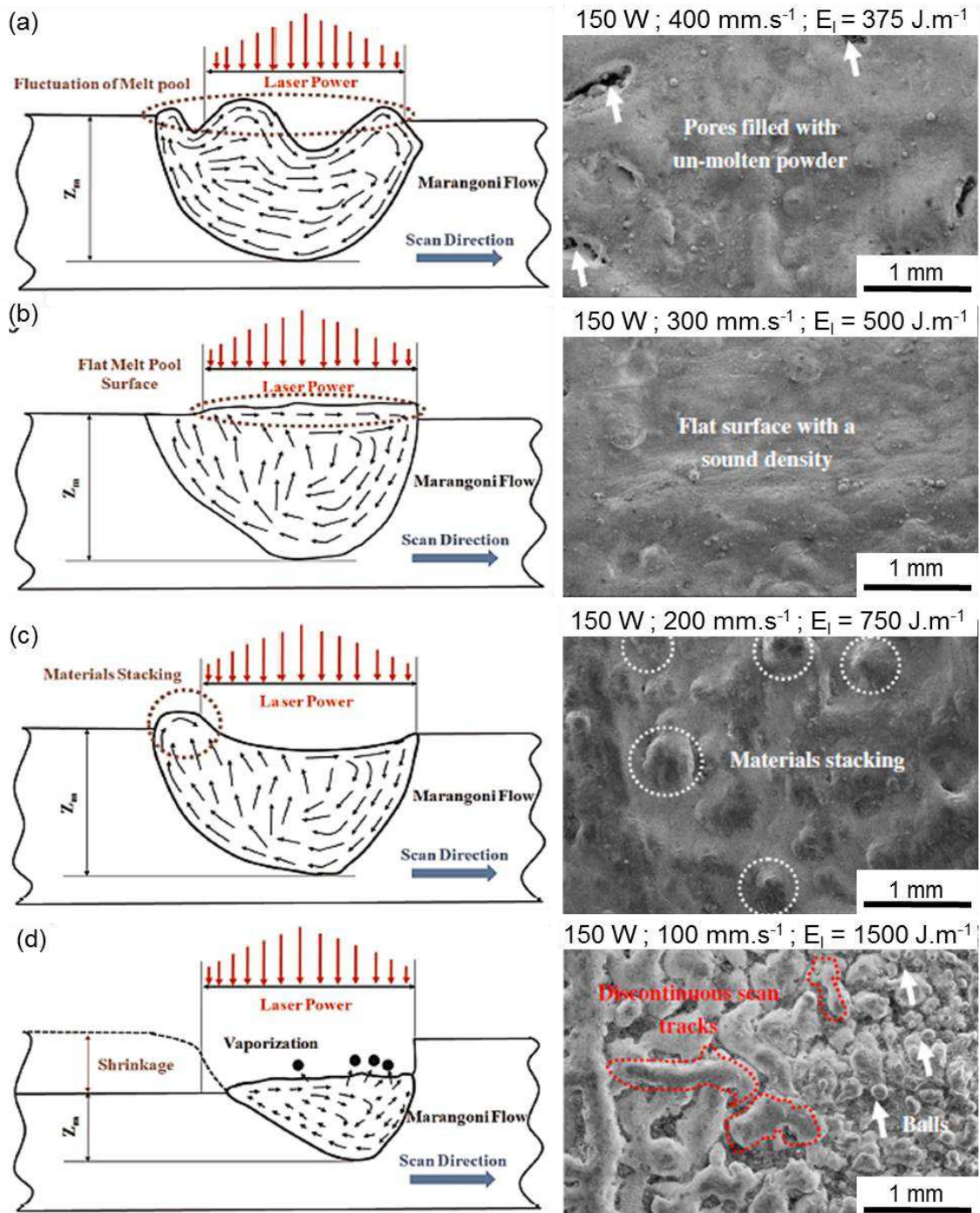


Figure 1.26 – Schémas représentant la morphologie des bains de fusion et images MEB-SE de l'état de surface des matériaux élaborés en fonction de la densité d'énergie linéique appliquée (a) 375 J.m⁻¹, (b) 500 J.m⁻¹, (c) 750 J.m⁻¹ et (d) 1500 J.m⁻¹ [d'après Dai and Gu 2015].

A forte densité d'énergie, donc à puissance laser élevée et à vitesse de balayage faible, le mode de fusion laser passe d'un mode de conduction à un mode appelée « Keyhole ». Dans un mode de conduction, le bain de métal liquide est arrondi alors que dans un mode Keyhole, le bain de fusion est très profond ce qui entraîne la formation de porosités, comme le montre la figure 1.27. Ces porosités résultent de l'évaporation du métal liquide formant des bulles de gaz qui restent piégées dans le matériau lors du refroidissement rapide.

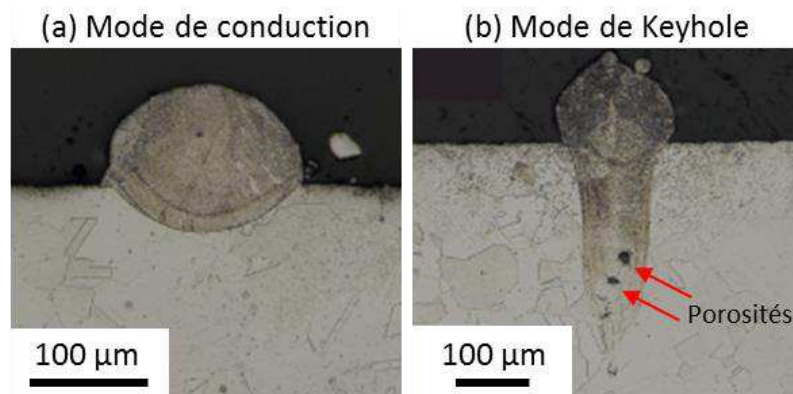


Figure 1.27 – Coupes métallographiques montrant la forme d'un bain de fusion (a) issu d'un mode de fusion laser par conduction et (b) issu d'un mode de fusion laser par Keyhole [King et al. 2014].

Cherry et al. identifient une valeur de densité d'énergie volumique optimale ($105 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$) pour laquelle la densité des matériaux élaborés est maximale [Cherry et al. 2015]. Ils expliquent qu'en dessous de cette valeur, la fusion incomplète de la poudre entraîne la formation de cordons de lasage instables conduisant à la formation de porosités. Des gouttes de métal liquide se forment au lieu d'un cordon continu (figure 1.28). Ce phénomène est expliqué plus en détail dans les travaux de Gu et Shen ainsi que dans les travaux de Li et al [Gu and Shen 2009; Li et al. 2012]. Li et al expliquent que la mouillabilité du métal liquide dépend de la température maximale atteinte. Plus celle-ci est élevée et plus la tension de surface du métal liquide est abaissée conduisant à une meilleure mouillabilité du métal liquide. Gu et Shen observent aussi ce phénomène à très forte densité d'énergie à cause des projections de métal liquide qui ont lieu.

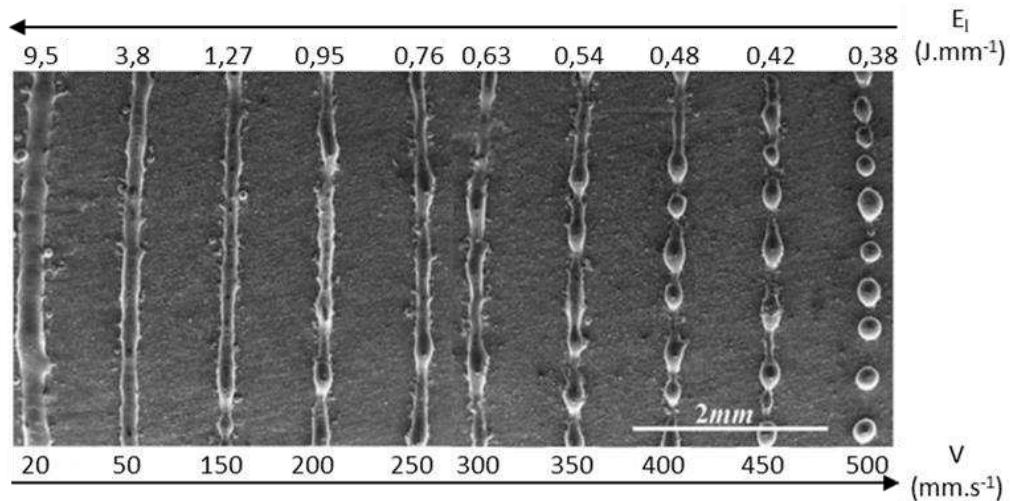


Figure 1.28 – Image MEB-SE de cordons de lasage obtenus à différentes densités d'énergie linéiques mettant en évidence la formation de gouttes de métal liquide à faible densité d'énergie linéique [Li et al. 2012].

Zhang et al. se basent sur les travaux de Cherry et al. pour élaborer des matériaux en 316L par procédé de fusion sélective par laser [Zhang et al. 2017]. Ils utilisent la valeur optimale de 100 J.mm^{-3} comme densité d'énergie volumique de référence. Ils montrent qu'en délivrant entre 70 % et 130 % de cette énergie, il est possible d'élaborer des matériaux avec des densités supérieures à 99 %. Dans cette gamme d'énergie, les propriétés mécaniques sont optimales et la résistance en fatigue n'est pas atténuée par les porosités résiduelles. Il existe donc une gamme de paramètres opératoires pour laquelle la densité et les propriétés mécaniques sont maximisées.

Sun et al. confirment ces observations. Ils travaillent à puissance laser constante (380 W) et à densité d'énergie volumique quasi-constante (autour des 101 J.mm^{-3}). Ils modifient uniquement la vitesse de balayage (entre 625 et 3000 mm.s^{-1}) et la distance inter-cordons (entre 25 et $120 \mu\text{m}$) [Sun et al. 2016]. Ils obtiennent des densités comprises entre 99,1 et 99,25 % pour tous les échantillons élaborés car ils accompagnent chaque augmentation de la vitesse de balayage par une diminution de la distance inter-cordons.

Il existe une valeur seuil de la densité d'énergie volumique au-delà de laquelle il est possible d'obtenir des matériaux denses grâce à la formation de cordons de lasage continus.

Pour une valeur précise de densité d'énergie volumique, plusieurs couples de paramètres opératoires peuvent être appliqués. Bertoli et al. montrent que pour une même valeur de densité d'énergie volumique, supérieure à la valeur seuil, des cordons de lasage non uniformes peuvent être obtenus à forte puissance laser et à forte vitesse de balayage, comme le montre la figure 1.29 [Bertoli et al. 2017]. Dans ce cas, la densité des matériaux diminue.

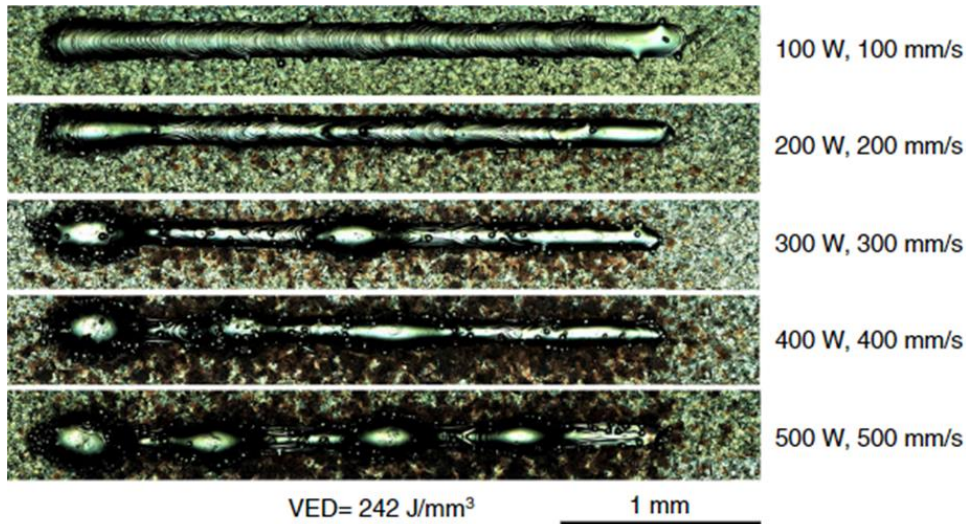


Figure 1.29 – Images optiques de cordons de lasage réalisés à densité d'énergie volumique constante ($242 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$) mais avec différents couples puissance-vitesse [Bertoli et al. 2017].

Finale­ment, la densité d'énergie optimale est une condition nécessaire à l'obtention de matériaux denses mais pas suffisante. Ce paramètre ne prend pas en compte la complexité des phénomènes physiques mis en jeu lors de la fusion de la poudre métallique. Or ce sont ces phénomènes physiques qui dictent la morphologie des cordons de lasage. Les paramètres de lasage doivent donc être adaptés pour permettre la formation de cordons continus et l'obtention de densités supérieures à 99 % (même si la densité d'énergie est supérieure à la valeur seuil).

Les études sur l'acier à outils H13 ou l'acier maraging 300 suivent les mêmes tendances d'évolution de la densité des matériaux en fonction de la densité d'énergie volumique [Fayazfar et al. 2018]. Dans le cas des aciers duplex, le choix des paramètres opératoires influence également la proportion d'austénite pouvant se former. Le refroidissement très rapide imposé par le passage rapide du laser sur la poudre favorise la formation de ferrite. Hengsbach et al. obtiennent par exemple 99 % de ferrite à l'issue de l'élaboration d'acier duplex UNS S31803 DS par fusion sélective par laser. Seul un traitement thermique à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ permet ensuite de former 34 % d'austénite [Hengsbach et al. 2017].

La puissance et la vitesse sont deux paramètres opératoires importants mais ils ne sont pas les seuls à influencer les propriétés finales des matériaux. Le choix de la distance inter-cordons influence particulièrement la rugosité de surface des pièces élaborées. Une diminution de la distance inter-cordons entraîne une diminution de la rugosité de surface, comme le montre la figure 1.30 [Simchi and Pohl 2003].

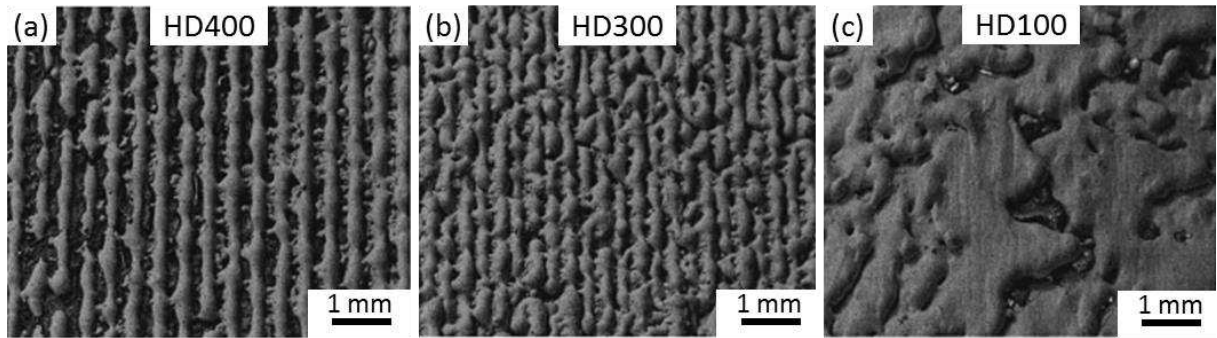


Figure 1.30 – Images MEB-SE de la surface de matériaux élaborés à partir de poudre de fer par frittage sélectif par laser selon différentes distances inter-cordons [Simchi and Pohl 2003].

Peu d'études analysent l'effet de ce paramètre sur la densité des matériaux. Nakamoto et al. observent que la densité des aciers élaborés augmente lorsque la distance inter-cordons diminue [Nakamoto et al. 2009]. Cependant Bai et al. montrent que si la distance inter-cordons diminue trop, le recouvrement entre deux cordons de lasage adjacents devient trop important conduisant à un mode de fusion laser par Keyhole, ce qui diminue la densité des matériaux. Cette distance ne doit pas non plus être trop grande pour éviter de laisser de la poudre non fondue entre les deux cordons de lasage [Bai et al. 2017].

La distance inter-cordons doit être choisie de manière à permettre un recouvrement suffisant mais pas excessif entre les différents cordons de lasage.

L'épaisseur du lit de poudre est également un paramètre opératoire à choisir judicieusement. Une augmentation de l'épaisseur de la couche de poudre nécessite l'application d'une forte densité d'énergie pour fondre la totalité de la couche de poudre. La figure 1.31 montre que pour les plus fines épaisseurs de couche ($< 50 \mu\text{m}$), toutes les conditions opératoires permettent d'obtenir des cordons de lasage continus. Au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur du lit de poudre, la quantité d'énergie nécessaire à l'obtention de cordons de lasage stables augmente. Lorsque cette quantité d'énergie est insuffisante pour fondre la totalité de la couche de poudre, les cordons deviennent irréguliers (formation de gouttelettes de métal liquide) [Yadroitsev and Smurov 2010].

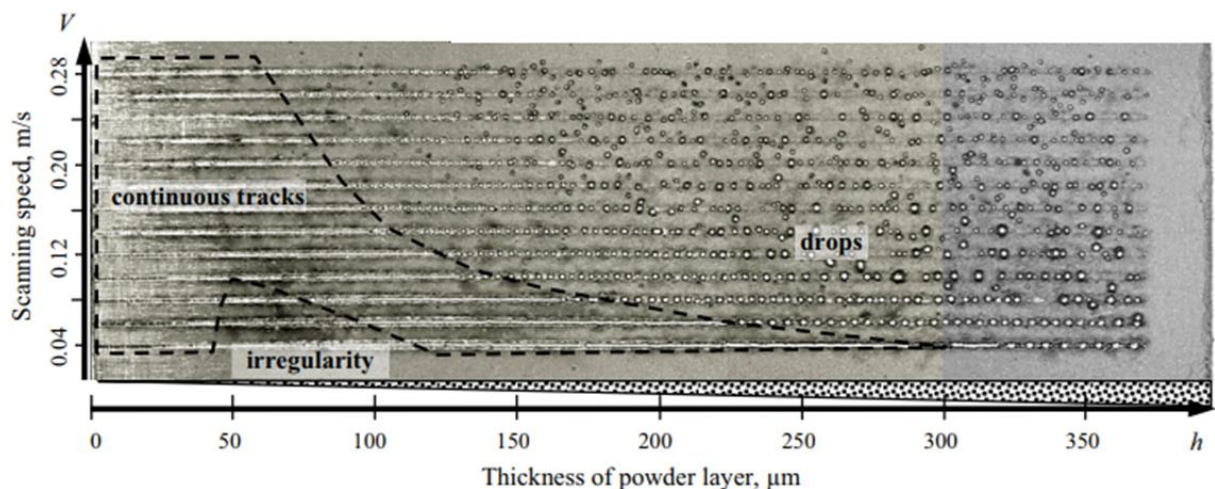


Figure 1.31 – Influence de la vitesse de balayage et de l'épaisseur du lit de poudre (pour une puissance laser de 50 W) sur des cordons de lasage en 316L [Yadroitsev and Smurov 2010].

Kempen et al. montrent que la densité des matériaux élaborés diminue lorsque la vitesse de balayage augmente et ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de l'épaisseur du lit de poudre. Le passage d'une vitesse de balayage de 100 à 600 mm.s⁻¹ entraîne ainsi une chute de 8 % de densité pour une épaisseur de couche de 30 µm et une chute de 22 % de densité pour une épaisseur de couche de 60 µm [Kempen et al. 2011].

Une augmentation de l'épaisseur de la couche de poudre entraîne une restriction de la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses.

Différentes stratégies de balayage peuvent être utilisées pour fondre la poudre. Les deux stratégies les plus utilisées sont la stratégie de balayage simple et la stratégie en damier. La stratégie de balayage simple consiste à balayer toute la largeur de la pièce avec des vecteurs parallèles unidirectionnels ou bidirectionnels (figure 1.32a). La stratégie en damier consiste à diviser la surface de la pièce en plusieurs zones de plus petites dimensions que la largeur de la pièce (souvent de 5 x 5 mm). Une alternance des traits lasers de 90 ° entre « les cases blanches et les cases noires » est souvent appliquée (figure 1.32b). L'angle de rotation de ce motif entre deux couches successives est souvent de 67 ° ou de 90 ° pour la stratégie simple et de 90 ° pour la stratégie en damier.

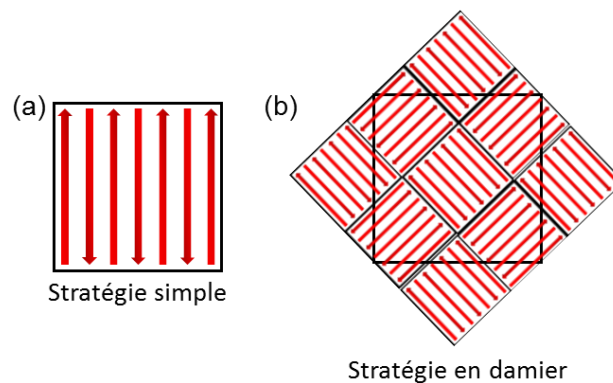


Figure 1.32 – Schéma des deux principales stratégies de balayage utilisées en fusion sélective par laser : (a) stratégie simple avec des vecteurs bidirectionnels et (b) stratégie en damier avec alternance des traits lasers entre les cases.

Bien que le choix de la stratégie de balayage n'influe pas sur le calcul de la densité d'énergie, ce paramètre joue également sur les propriétés finales des matériaux. Suryawanshi et al. comparent l'influence de ces deux stratégies de balayage sur les propriétés mécaniques des matériaux en acier 316L. Ils utilisent une stratégie simple avec des vecteurs unidirectionnels et une stratégie en damier avec des vecteurs unidirectionnels alternés de 90 ° entre chaque case. Ils obtiennent de meilleures propriétés mécaniques avec la stratégie en damier. Cependant les 2 types de stratégie conduisent à une anisotropie de comportement mécanique entre la direction d'élaboration et la direction transverse à cette direction [Suryawanshi et al. 2017].

Guan et al. utilisent une stratégie de balayage simple avec des vecteurs unidirectionnels et testent différents angles de rotation entre 2 couches successives (de 90 à 150 °) lors de l'élaboration d'aciers 304. Une rotation du motif de 105 ° permet d'obtenir la meilleure limite d'élasticité et la meilleure résistance mécanique par rapport aux autres angles de rotation. Avec

cet angle de rotation, il faut 24 couches avant de revenir au premier motif. Ce grand nombre de couches permet de diminuer l'anisotropie de comportement mécanique [Guan et al. 2013].

La stratégie de lasage peut également influencer la croissance des grains ainsi que leur texture. Wan et al. utilisent une stratégie de balayage simple avec des vecteurs bidirectionnels sans rotation du motif ou avec une rotation du motif de 90° entre chaque couche pour élaborer de l'Inconel 718 (alliage base nickel). Sans rotation du motif, le plus fort gradient thermique s'oriente selon une seule direction qui est la direction de balayage. Les grains croissent selon la direction d'élaboration et selon ce gradient thermique. Dans le cas d'une rotation du motif de 90° entre chaque couche, l'orientation du plus fort gradient thermique change à chaque couche tout comme l'orientation préférentielle de croissance des grains, ce qui entraîne la formation d'une texture cristallographique cubique [Wan et al. 2018].

Thijs et al. observent également ce phénomène sur leurs matériaux en Ti-6Al-4V élaborés par fusion sélective par laser. Les grains de leurs matériaux s'inclinent légèrement selon la direction de balayage à chaque couche [Thijs et al. 2010]. Sun et al. réussissent à contrôler la texturation de leurs matériaux en modifiant la stratégie de balayage. Une forte texturation selon la direction d'élaboration $\langle 001 \rangle$ est développée dans le cas d'une stratégie de balayage simple avec des vecteurs bidirectionnels. Sans rotation du motif, cette texturation n'est visible que selon la direction de balayage. Dans le cas d'une rotation de 67° du motif, une texture de fibre se développe, comme le montre la figure 1.33.

La stratégie de balayage influe sur la direction de croissance des grains et peut induire une texturation préférentielle.

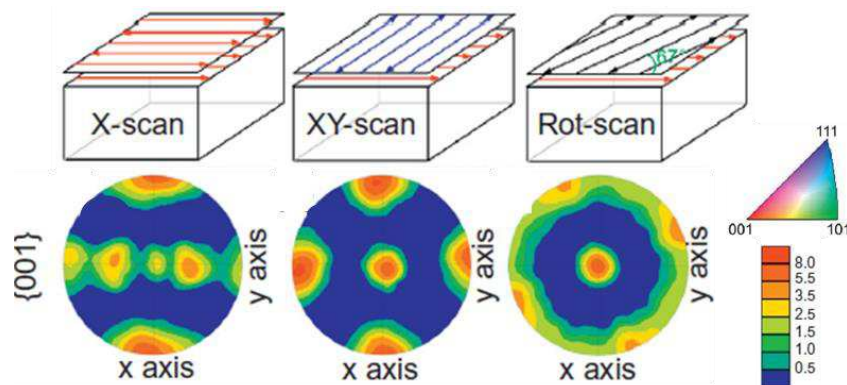


Figure 1.33 – Figure de pôle montrant la texturation de matériaux en Ni-25%at.Mo en fonction de la stratégie de balayage appliquée [adapté à partir de Sun et al. 2018].

1.2.7. Revue de l'influence des caractéristiques de la poudre

Le procédé le plus courant pour obtenir de la poudre métallique est l'atomisation. Ce procédé permet d'obtenir des poudres sphériques par pulvérisation en fines gouttelettes d'un filet de métal en fusion exposé à un jet de gaz ou à un jet d'eau à haute pression. Les poudres couramment utilisées pour les procédés de FA sont issues de ce procédé et ont des diamètres médians (d_{50}) compris entre 15 et 45 μm [Yadroitsev et al. 2010].

Plusieurs caractéristiques des particules de poudre peuvent interférer avec les propriétés des matériaux élaborés par fusion sélective par laser : leur morphologie, leur distribution de taille et leur composition chimique. Pour étudier l'influence de la morphologie des particules de poudre sur la densité finale des matériaux, les études existantes comparent le comportement de poudres atomisées sous eau et sous gaz. Les particules de poudre atomisées sous gaz sont en effet de morphologie plus sphérique que les particules de poudre atomisées sous eau (figure 1.34) et contiennent généralement moins d'oxygène. Cette meilleure sphéricité des particules conduit à l'obtention de matériaux plus denses lorsqu'ils sont élaborés à partir de particules de poudres atomisées sous gaz plutôt que sous eau [Li et al. 2010]. Karapatis et al. expliquent que les particules de poudre de morphologie sphérique conduisent à la formation de couches de poudre plus denses et donc à l'élaboration de matériaux plus denses que ceux élaborés à partir de particules de poudre de morphologie non sphérique [Karapatis et al. 1999].

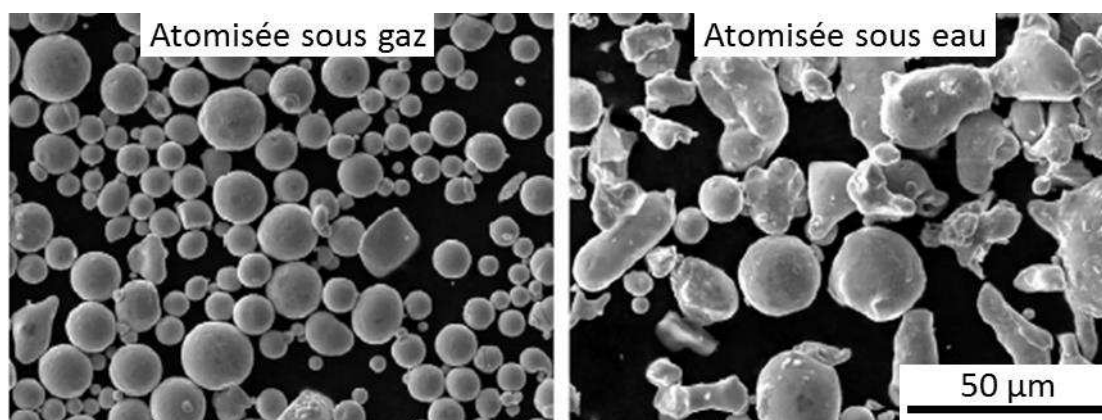


Figure 1.34 – Images MEB-SE comparant la morphologie de particules de poudre atomisées sous gaz et sous eau [Li et al. 2010].

Cacace et al. comparent des poudres d'acier 316L atomisées sous gaz et sous eau avec pour chaque type, un lot de poudre fine ($d_{50} \sim 36 \mu\text{m}$) et un lot de poudre grossière ($d_{50} = 76 \mu\text{m}$ (sous eau) et $d_{50} = 99 \mu\text{m}$ (sous gaz)). Ils obtiennent avec les poudres atomisées sous gaz des densités supérieures à celles obtenues à partir de poudre atomisée sous eau. Ils constatent également que les lots de poudre grossière donnent de meilleures densités pour une épaisseur de couche de poudre de $50 \mu\text{m}$ alors que les lots de poudres fines apportent de meilleures densités pour une épaisseur de couche de poudre à $100 \mu\text{m}$. Ils expliquent, qu'à faible vitesse de balayage et pour une épaisseur de $50 \mu\text{m}$, l'énergie transmise aux particules de poudre fines devient suffisante pour évaporer du métal liquide ce qui réduit la densité des matériaux. Au contraire, les particules de poudre grossières remplissent l'épaisseur de la couche de poudre sans avoir à s'empiler les unes avec les autres et sont moins sensibles à l'évaporation. Par contre, pour une épaisseur de $100 \mu\text{m}$, des vides sont laissés entre les plus grosses particules de poudre ce qui conduit à la formation de porosité [Cacace et al. 2017].

La distribution de taille des particules de poudre est également un paramètre important à prendre en compte. McGeary montre que des particules de poudre de diamètres différents se compactent mieux que des particules de poudres ayant toutes le même diamètre (95,1 % contre 62,5 % de la densité théorique) [McGeary 1961]. Il est en effet nécessaire d'avoir une

proportion de fines particules de poudre pour combler les vides laissés entre les plus grosses particules de poudre. Karapatis et al. recommandent d'avoir 30 % de particules de poudre fine (au moins dix fois plus petites que les plus grosses particules de poudre) [Karapatis et al. 1999]. Cependant leur étude est réalisée avec des couches de poudre de 500 μm . Le pourcentage nécessaire de particules fines est probablement inférieur à ce qu'ils ont trouvé pour des couches de poudres inférieures à 100 μm , ce qui est en accord avec les observations de Cacace et al..

Afin de déterminer une distribution de taille de particules de poudre idéale pour les procédés de FA, il est nécessaire d'étudier séparément le comportement des plus grosses particules de poudre ($> 150 \mu\text{m}$) et des plus fines particules de poudre ($< 10 \mu\text{m}$) [Sutton et al. 2017]. Liu et al. comparent 2 lots de poudre d'acier 316L provenant de deux fournisseurs différents. Les 2 lots de poudre ont un diamètre médian d'environ 28 μm mais l'un des lots de poudres contient un nombre plus important de particules de poudre très fines ($< 10 \mu\text{m}$). Ils observent que les matériaux élaborés avec ce lot de poudre possèdent de meilleures densités (pour des vitesses de balayage supérieure à 200 mm.s^{-1}) et un état de surface moins rugueux que les matériaux élaborés à partir du lot ne contenant pas de particules de poudre très fines [Liu et al. 2011].

Spierings et al. comparent également 3 lots de poudre d'acier 316L avec différentes distributions de taille des particules : 6 – 31 ; 20 – 41 ; 15 – 60 μm . Ils obtiennent de meilleures densités avec les poudres contenant le plus de particules fines. Ils expliquent cela par un éventuel manque d'énergie pour fondre les plus grosses particules de poudre ainsi que par la capacité des plus fines particules de poudre à combler les vallées se formant entre deux cordons de lasage adjacents [Spierings and Levy 2009; Spierings et al. 2011].

La présence de particules de poudre très fines (< 10 et même $< 5 \mu\text{m}$) peut également nuire à la coulabilité des poudres en favorisant l'agglomération entre particules [Feng and Hays 2003]. Dans le cas de poudres d'alliage base nickel (Inconel 625), Pleass et Johti montrent qu'il est impossible d'étaler sur le plateau de fabrication une poudre très fine ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 9 \mu\text{m}$) [Pleass and Johti 2018]. Ces particules de poudre ont aussi tendance à s'évaporer plus facilement sous l'effet du laser.

Bien que des règles générales semblent se détacher de toutes ces études, l'influence de la taille et de la morphologie des particules de poudre dépend aussi du choix des paramètres opératoires. Irrinki et al. utilisent 4 lots de poudre d'acier 17-4 PH : une poudre atomisée sous gaz ($d_{50} = 13 \mu\text{m}$) et 3 poudres atomisées sous eau ($d_{50} = 17, 24$ et $43 \mu\text{m}$) sous 4 jeux de paramètres opératoires ($E_v = 64, 80, 84$ et 104 J.mm^{-3}). La différence de taille et/ou de morphologie entre les particules de poudre se fait particulièrement ressentir à faible densité d'énergie mais peut être compensée par une plus forte densité d'énergie. La poudre atomisée sous gaz permet d'élaborer des matériaux présentant des densités et des propriétés mécaniques supérieures aux matériaux élaborés à partir des poudres atomisées sous eau pour de faibles densités d'énergie volumique (64, 80, 84 J.mm^{-3}), comme le montre la figure 1.35. Par contre à 104 J.mm^{-3} , les poudres atomisées sous eau (avec des granulométries plus grossières) permettent également d'obtenir de bonnes densités et des propriétés mécaniques supérieures à celles obtenues avec la poudre atomisée sous gaz [Irrinki et al. 2016].

Pour conclure, les particules de poudre de morphologie sphérique permettent d'obtenir des densités supérieures à celles obtenues avec des particules de poudres non sphériques, notamment pour des densités d'énergie modérées à faibles. La

présence de particules de poudre fine améliore la densité des matériaux élaborés et diminue la rugosité de surface alors que la présence de plus grosses particules de poudre semble avoir un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques. La présence de particules de poudre trop fine ($< 10 \mu\text{m}$) doit être évitée pour limiter les phénomènes d'agglomération de poudre dégradant la mise en couche de la poudre.

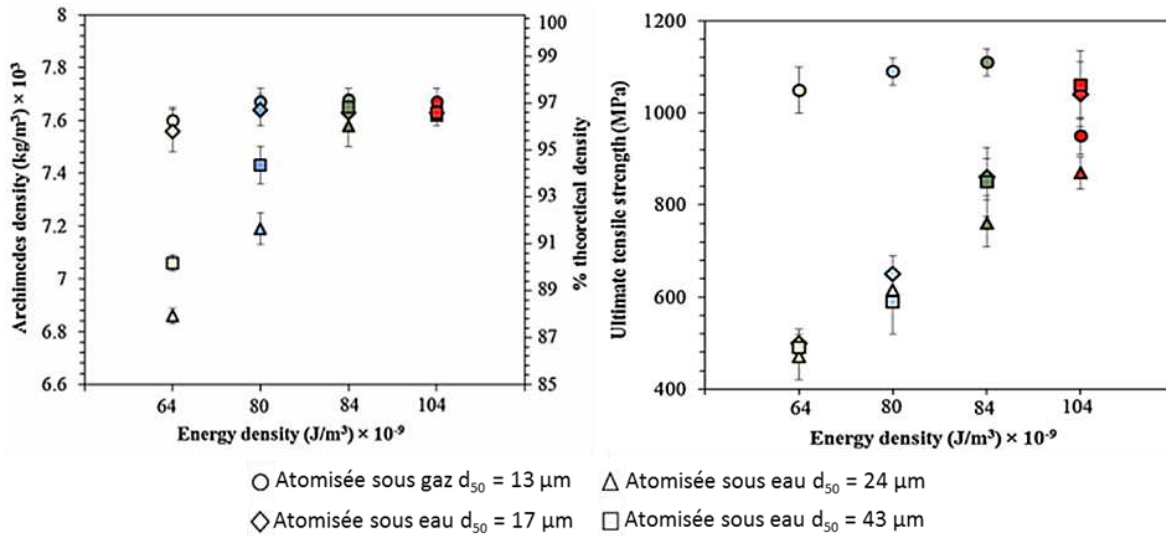


Figure 1.35 – Evolution de la densité et de la résistance mécanique d'aciers 17-4 PH élaborés par fusion sélective par laser à différentes densités d'énergie volumique et avec 4 lots de poudre différents [Irrinki et al. 2016].

Le choix de l'épaisseur du lit de poudre doit aussi être fait en accord avec la granulométrie de la poudre utilisée et pas seulement avec le choix des paramètres opératoires. Lorsque l'épaisseur de la couche de poudre est supérieure à la taille des plus grosses particules de poudre, toutes les particules sont étalées sur le plateau de fabrication. Par contre, si l'épaisseur de la couche de poudre est plus faible que la taille des plus grosses particules de poudre, alors le passage du racleur favorise la déposition des plus fines particules [Bourell and Abd-Elghany 2012; Sutton et al. 2017].

La figure 1.36 illustre ce phénomène : la présence de grosses particules dans le lit de poudre entraîne la formation de vide autour de ces particules qui ne sont pas comblés. En réduisant l'épaisseur du lit de poudre, seules les plus fines particules de poudre restent en place et ces particules se compactent plus facilement. Il faut tout de même choisir une épaisseur de poudre minimale supérieure à deux ou trois fois le diamètre des plus petites particules de poudre pour éviter les problèmes liés à l'agglomération des particules [Meier et al. 2019].

Finalement, le choix de l'épaisseur du lit de poudre doit être fait en accord avec la distribution de taille des particules de poudre pour obtenir des couches de poudre les plus denses possibles et avec le choix des paramètres opératoires afin de pouvoir fondre la totalité de l'épaisseur du lit de poudre.

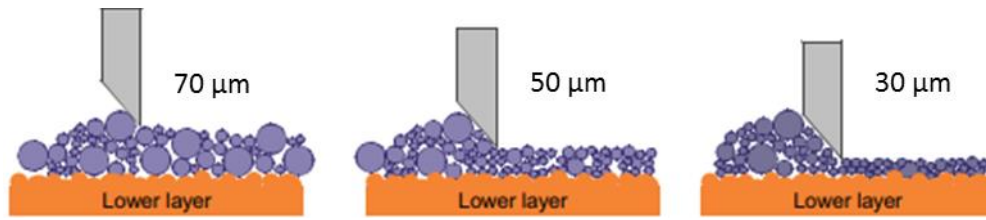


Figure 1.36 – Schémas représentant l'influence de l'épaisseur du lit de poudre sur la densité de la couche de poudre en fonction de son épaisseur [Bourell and Abd-Elghany 2012].

La composition chimique de la poudre, et notamment la présence d'éléments d'alliage en plus ou moins grande proportion, peut avoir une influence sur le comportement de la poudre lors de sa fusion par le laser. Ces effets sont notamment bien connus dans le cadre du soudage mais pas encore suffisamment documentés pour les procédés de FA. Kruth et al. expliquent que l'ajout de phosphore de fer (F_3P) abaisse le point de fusion du fer à $1048^{\circ}C$ grâce à la formation d'un eutectique. Des matériaux denses peuvent ainsi être obtenus à plus faible densité d'énergie. L'ajout de phosphore permet aussi de diminuer la tension de surface du bain de métal liquide ce qui améliore l'état de surface des matériaux élaborés et limite les projections de métal liquide [Kruth et al. 2004].

Rombouts et al. étudient le comportement d'une poudre de fer pur à laquelle ils ajoutent quelques pourcents en masse de carbone, de silicium ou de titane. Ils constatent que la présence de carbone favorise la formation de porosités sphériques dû à la formation de bulles de gaz de monoxyde de carbone CO ou de dioxyde de carbone CO_2 qui restent piégées. Le silicium et le titane forment facilement des oxydes et des carbures qui déstabilisent le bain de fusion (notamment en l'élargissant) [Rombouts et al. 2006].

L'influence de ces éléments d'alliage sur les microstructures de solidification, même en faible quantité, représente un frein à l'industrialisation de la FA et à la certification des pièces. Il est nécessaire d'étudier plus en détail le rôle de ces éléments sur la physique du bain de fusion.

1.3. Elaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser

1.3.1. Généralités

L'élaboration de composites à matrice métallique par fusion sélective par laser est en plein développement. Dadbakhsh et al. proposent une revue des deux types de mécanismes qui peuvent être mis en jeu : un mécanisme « ex-situ » et un mécanisme « in-situ » [Dadbakhsh et al. 2019]. Pour le mécanisme « ex-situ », la poudre constituant la matrice métallique est mélangée aux poudres de renforts. Les poudres de renforts doivent être nanométriques et le mélange initial doit être le plus homogène possible. En effet, la répartition des poudres de renforts dans le mélange influe sur la répartition finale des renforts dans la matrice métallique. Ce mécanisme est principalement utilisé pour élaborer des composites à matrice métallique renforcés par des carbures (TiC , SiC) ou des oxydes (Al_2O_3 , Mg_2AlO_4) lorsqu'il est possible de

se procurer les renforts sous forme de poudre nanométrique et lorsqu'il est possible de bien les disperser dans la poudre métallique.

La microstructure finale des matériaux, et notamment la taille des renforts dans la matrice, dépend des paramètres opératoires choisis lors de l'élaboration. La figure 1.37 montre qu'à faible densité d'énergie linéique, le bain de métal liquide est visqueux et ne permet pas une bonne distribution des atomes de renforts (figure 1.37a et 1.37b). Une densité d'énergie linéique trop importante conduira par contre à un grossissement des renforts (figure 1.37d). Le choix des paramètres opératoires est difficile à optimiser puisque la présence de renforts dans le bain de métal liquide modifie aussi sa viscosité.

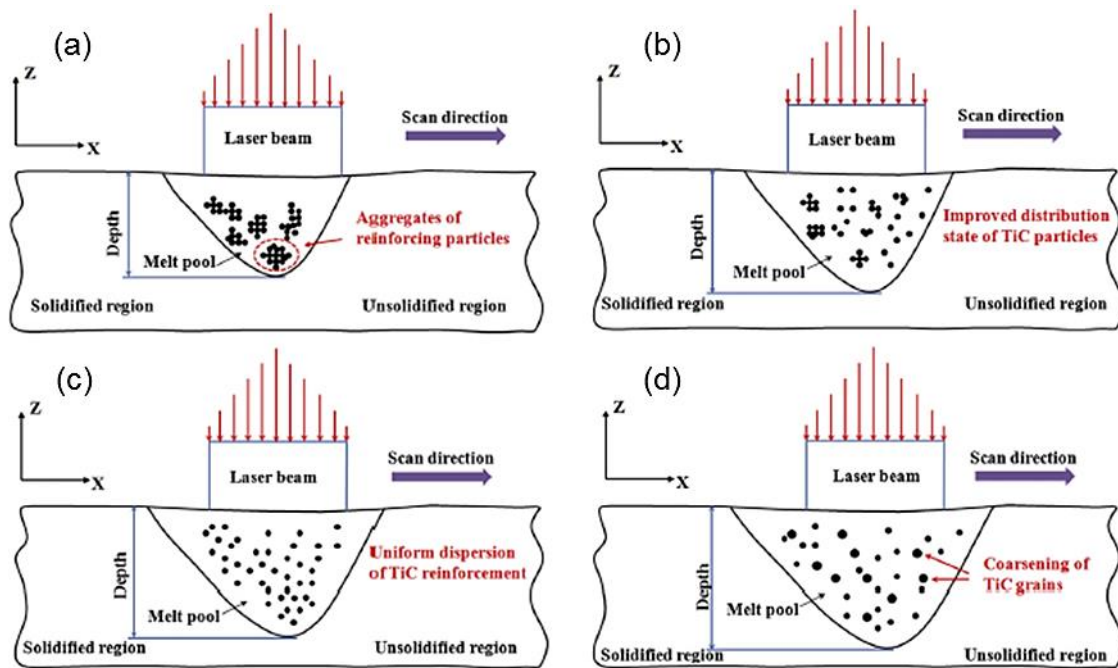


Figure 1.37 – Schéma représentant la dispersion des carbures de titane dans une matrice d'aluminium pour différentes densités d'énergie linéique : (a) 250 J.m^{-1} ; (b) 500 J.m^{-1} ; (c) 667 J.m^{-1} et (d) 1000 J.m^{-1} [Yuan et al. 2015].

Le mécanisme « in-situ » est souvent préféré pour l'élaboration de composites à matrice métallique puisqu'il permet d'obtenir une distribution de renforts homogène au sein de la matrice métallique. Les renforts sont le plus souvent dispersés au sein de la matrice métallique par broyage (souvent moins intense que dans le cas de la mécanosynthèse). Il s'agit de la phase de décomposition. Puis les différents atomes constitutifs de la particule de renfort diffusent dans la matrice lors de la fusion de la poudre par le laser (phase de diffusion). Une réaction chimique a ensuite lieu pour former la particule de renfort (phase de recombinaison). Cette réaction chimique peut être suffisamment exothermique pour perturber la physique du bain en fusion et modifier sa morphologie.

Dans le cas des aciers ODS, la mécanosynthèse permet d'obtenir une dispersion homogène des renforts au sein de la matrice métallique. La fusion de la poudre par le

laser doit permettre à ces éléments de se recombinaer pour former les oxydes sans leur laisser le temps de s'agglomérer.

1.3.2. Cas particulier des aciers ODS

Elaboration par fusion sélective par laser

A ce jour, un nombre limité de références traitant de l'élaboration des aciers ODS par fusion sélective par laser est publié. La majeure partie de ces travaux porte sur une nuance d'acier ODS contenant de l'aluminium, élément induisant une modification significative du comportement mécanique de ces aciers par rapport à la nuance étudiée dans le cadre de ce travail de thèse.

Walker et al. élaborent des aciers ODS-PM2000 ($\text{Fe-19Cr-5,5Al-0,5Ti-0,5Y}_2\text{O}_3$) par fusion sélective par laser. Ils tamisent la poudre avant utilisation pour obtenir un diamètre médian des particules de poudre de $32\ \mu\text{m}$. Ils montrent qu'il est possible d'obtenir un acier ODS avec une distribution relativement fine d'oxydes de diamètre moyen compris entre 50 et 60 nm. Ils obtiennent des grains colonnaires de $100\ \mu\text{m}$ de long, comme le montre la figure 1.38a. Les temps de chauffe et de refroidissement très rapides limitent la coalescence des nano-renforts. Ils observent qu'une puissance laser trop faible induit un effritement des pièces consolidées et que la variation de la vitesse de balayage a un impact plus important que la variation de la puissance laser sur la taille des précipités d'oxydes obtenus dans les matériaux consolidés [Walker et al. 2009].

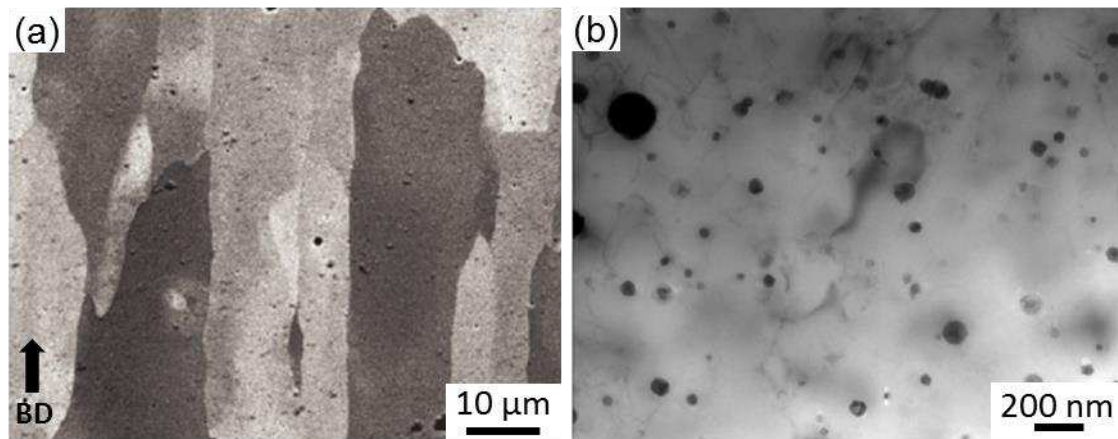


Figure 1.38 – (a) Image MEB de la microstructure [Walker et al. 2009] et (b) image MET en champ clair de la précipitation d'oxydes [Boegelein et al. 2015] au sein d'un acier ODS PM-2000 élaboré par fusion sélective par laser (BD : building direction).

Boegelein et al. élaborent également des aciers ODS-PM2000 par fusion sélective par laser qu'ils obtiennent avec une taille de grains micrométrique et des précipités d'oxydes de l'ordre de 25 nm de diamètre (figure 1.38b). Les résultats montrent que les grains sont orientés préférentiellement selon la direction d'élaboration ce qui induit une anisotropie de comportement mécanique. Le tableau 1.2 rassemble les données obtenues dans ces travaux. Il

est à noter que les auteurs utilisent des éprouvettes de petites dimensions par rapport à la taille de grains [Boegelein et al. 2015].

Sur les matériaux bruts d'élaboration, la limite d'élasticité et le module de Young selon la direction d'élaboration sont supérieurs aux valeurs obtenues selon la direction transverse. Cette différence entre les deux directions est d'environ 53 MPa pour la limite d'élasticité. Le matériau extrudé de référence présente la même anisotropie de comportement avec une différence de 57 MPa entre les deux directions de sollicitation. L'allongement total à rupture est nettement supérieur selon le sens d'élaboration en comparaison au sens transverse (7 – 11 % contre 2%). La rupture est fragile selon le sens transverse à la direction d'élaboration et ductile selon le sens d'élaboration. Un recuit d'une heure à 1200°C des matériaux élaborés permet d'atteindre, à température ambiante, des propriétés mécaniques proche de celles obtenues sur un acier ODS PM2000 conventionnel recristallisé [Boegelein et al. 2015].

Le procédé de fusion sélective par laser permet d'élaborer des aciers ODS présentant une distribution homogène d'oxydes. Ces précipités ont des diamètres plus importants que ceux observés dans les aciers ODS conventionnels. La taille de grains de ces matériaux est également bien plus importante que celle des aciers ODS conventionnels. Ces matériaux présentent néanmoins de bonnes propriétés mécaniques, supérieures à un matériau non renforcé.

Tableau 1.1 – Propriétés mécaniques d'un acier ODS PM-2000 élaboré par fusion sélective par laser (L-PBF) selon la direction de sollicitation et comparaison avec un acier ODS extrudé [Boegelein et al. 2015].

Matériau		Rp _{0,2} (MPa)	E (GPa)	A _t % (%)
Acier ODS par L-PBF // sens d'élaboration	brut	405	165	10,5
	recuit	467	155	7
Acier ODS par L-PBF ⊥ sens d'élaboration	brut	500	205	2
	recuit	467	180	2
Acier ODS extrudé // sens d'extrusion	brut	800	170	/
	recristallisé	500	180	8
Acier ODS extrudé ⊥ sens d'extrusion	brut	857	195	/
	recristallisé	/	210	/

Boegelein et al. caractérisent également plus précisément les oxydes formés au cours de l'élaboration des matériaux. Sur les matériaux bruts d'élaboration, les précipités sont polycristallins et riches en yttrium, en aluminium et en oxygène mais contiennent aussi du titane, du chrome et du fer. 25 à 30 % de l'yttrium initialement présent dans le matériau se retrouve sous forme de scories à la surface des matériaux. Après un recuit d'une heure à 1200 °C, la distribution de taille des particules devient bimodale avec un pic à 10 – 15 nm et un autre à 30 – 50 nm. Cette augmentation du nombre de précipités plus fins provient du fait que de l'yttrium reste en solution solide dans les matériaux après élaboration. Après recuit, les précipités deviennent monocristallins et ne contiennent plus que de l'yttrium, de l'oxygène et de

l'aluminium. Le titane, le chrome et le fer diffusent dans la matrice pendant le traitement thermique [Boegelein et al. 2016].

Elaboration par d'autres procédés à lit de poudre

Hunt et al. utilisent un procédé similaire, le frittage sélectif par laser, pour consolider un acier ODS-MA956 de composition Fe-(18,5 à 21,5)Cr-(3,75 à 5,75)Al-(0,2 à 0,6)Ti-(0,3 à 0,7)Y₂O₃. Ils obtiennent des matériaux avec une densité pouvant atteindre 97% de celle d'un acier ODS MA-956 forgé et une résistance maximale à la traction de 65% celle d'un acier ODS MA-956 forgé. Ils attribuent cette perte de résistance mécanique à des agglomérations de nanoparticules d'yttrium [Hunt et al. 2015].

Gao et al. utilisent un faisceau d'électrons plutôt qu'un laser pour fondre les couches de poudre d'un acier ODS Fe-18Cr-2W-0,5Ti-0,3Y₂O₃. La poudre de fer pré-alliée est broyée pendant 6 heures avec des poudres de Ti, de W et de Y₂O₃ nanométriques. Ils réussissent à conserver une morphologie de poudre sphérique à l'issue du broyage et obtiennent une distribution homogène d'oxydes d'yttrium de 25 nm de diamètre moyen au sein des matériaux consolidés. Ces matériaux possèdent de bonnes propriétés mécaniques notamment lorsqu'ils sont sollicités selon la direction d'élaboration et donc selon le sens colonnaire des grains (R_m = 1368 MPa selon la direction d'élaboration et 1031 MPa selon la direction transverse) [Gao et al. 2016].

Elaboration par projection laser

En projection laser, la poudre n'est pas étalée en couche mais est directement projetée à travers le faisceau laser pour que les particules de poudre entrent en fusion. Euh et al. utilisent ce procédé pour élaborer des aciers ODS Fe-13,8Cr-0,45Si-0,21Mn-0,2Ti-0,3Y₂O₃. Ils observent majoritairement des oxydes mixtes Y-Ti-O de 45 nm de diamètre moyen mais aussi de plus gros oxydes de plus de 200 nm de diamètre enrichis en Ti, Si ou W. Ils constatent également que la taille des oxydes et leur agglomération dépend principalement du choix de la puissance laser et pas de la vitesse de déplacement de la buse. Les oxydes ont en effet pour diamètre moyen : 45 nm à 150 W et 8 mm.s⁻¹, 50 nm à 150 W et 16 mm.s⁻¹ et 110 nm à 200 W et 8 mm.s⁻¹. Les aciers ODS élaborés par projection laser ont également des grains nettement plus gros (100 à 200 μm) que ceux d'un acier ODS conventionnel (possédant des grains sub-micrométriques) [Euh et al. 2017].

Arkhurst et al. élaborent des aciers ODS Fe-14Cr-2W-0,35Ti-0,3Y₂O₃. Ils constatent qu'en effectuant un recuit d'une heure à 1100 °C de la poudre avant consolidation, les matériaux présentent des grains plus gros (38 μm de diamètre) que les matériaux élaborés à partir des poudres non traitées thermiquement (dont les grains font 28 μm de diamètre). Ils expliquent que le recuit à 1100 °C permet de faire germer des oxydes Y-Ti-O au sein de la matrice. Ces oxydes ne se dissolvent pas dans le bain en fusion mais grossissent. Aucun oxyde nanométrique n'est donc présent pour ralentir la croissance des grains. Ils observent d'ailleurs peu d'oxydes nanométriques dans les matériaux élaborés par projection laser en comparaison avec les aciers ODS conventionnels [Arkhurst et al. 2017].

1.3.3. Suivi de la précipitation après fusion laser

Les procédés de fusion sont généralement déconseillés pour l'élaboration d'aciers ODS car ils ne permettent pas d'obtenir une dispersion de renforts suffisamment homogène au sein de la matrice : les oxydes ont en effet tendance à s'agglomérer dans le bain de métal liquide.

Chang et al. étudient la stabilité des nanoparticules d'Y-Ti-O au sein d'un acier ODS (Fe-14,4Cr-1,8W-0,3Ti-0,1Mn-0,05C-0,5Y₂O₃) après fusion de la poudre par laser (puissance de 45 W avec un diamètre de faisceau laser de 500 μm). La poudre utilisée pour leur étude est obtenue après broyage sous argon pendant 40h. Ils constatent que lors de la fusion par le laser, les oxydes croissent rapidement car la température atteinte par la poudre est supérieure à celle atteinte lors de processus conventionnels de mise en forme des poudres d'acier ODS. Les oxydes formés ont des tailles comprises entre 30 et 150 nm et sont dispersés de manière homogène dans la zone fusionnée. Les précipités sont identifiés par MET comme étant des oxydes en phase pyrochlore Y₂Ti₂O₇. Ils sont entourés de carbures de chrome et de bulles d'argon piégées lors du broyage. Ces bulles d'argon ont tendance à favoriser l'agglomération des nanoparticules [Chang et al. 2015].

Tatlock et al. s'intéressent également au devenir des précipités formés dans des aciers ODS-PM2000 après consolidation par fusion sélective par laser. Ils constatent que les matériaux bruts de FA contiennent de nombreux oxydes ayant des tailles et des orientations variées (figure 1.39a). Ces oxydes se composent également de titane et de fer. La présence de ces phases mixtes proviendrait des refusions successives des oxydes qui favoriseraient l'enrichissement en fer et en titane des précipités. Après un traitement thermique d'une heure à 1200°C, la taille de certains précipités augmente et de nouveaux précipités germent, ce qui permet de supposer que la teneur en yttrium en solution solide est non nulle après consolidation. La majorité des oxydes ont une structure de type YAM (Y₄Al₂O₉) et leur composition chimique se caractérise par l'absence de fer et de titane, éléments initialement présents (figure 1.39b). Ces observations sont en accord avec celles de Boegelein et al. précédemment décrites. A l'issue de ces transformations, les oxydes restent stables même si les échantillons sont exposés à haute température pendant de longues durées [Tatlock et al. 2016].

Ces premières études sur l'évolution des précipités sont encourageantes et montrent que grâce aux temps de fusion et de refroidissement très courts des procédés de FA, les aciers ODS peuvent être mis en forme par fusion sélective par laser.

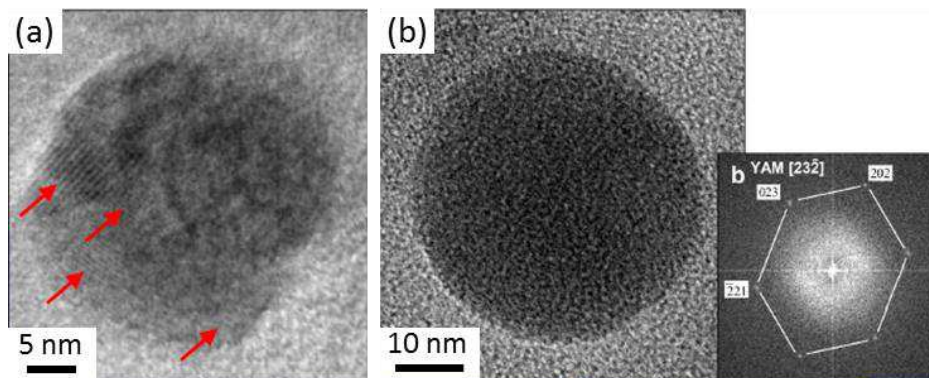


Figure 1.39 – Images MET en champ clair d'oxydes contenus dans un acier ODS PM2000 consolidé par fusion sélective par laser (a) avant traitement thermique et (b) après 1 h à 1200 °C [Tatlock et al. 2016].

1.3.4. Comparaison avec le soudage

Pour mieux comprendre comment il est possible de retenir une fine distribution d'oxydes au sein de la matrice métallique, il est intéressant de comparer le procédé de fusion sélective par laser au soudage. Ces 2 procédés présentent en effet de nombreuses similitudes comme l'utilisation d'une source de chaleur mobile qui entraîne le déplacement de la zone de fusion. Contrairement au soudage, le procédé de fusion sélective par laser met en jeu un temps d'exposition à la chaleur très court, une faible zone affectée thermiquement et des vitesses de refroidissement très élevées.

La figure 1.40 compare les cycles thermiques mis en jeu lors de plusieurs passes de soudage à l'arc d'acier à haute résistance faiblement alliée (figure 1.40a) et lors de la fusion sélective par laser d'acier 316L (figure 1.40b). Les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de 10^1 à 10^3 K.s⁻¹ pour le soudage à l'arc [Rodrigues et al. 2019] et de l'ordre de 10^5 à 10^6 K.s⁻¹ pour la fusion sélective par laser [DebRoy et al. 2018]. Cette vitesse de refroidissement élevée limite considérablement le grossissement des oxydes au passage de la première couche. Seules les fusions successives des couches de poudre peuvent entraîner le grossissement des précipités en venant réchauffer une partie déjà solidifiée du matériau.

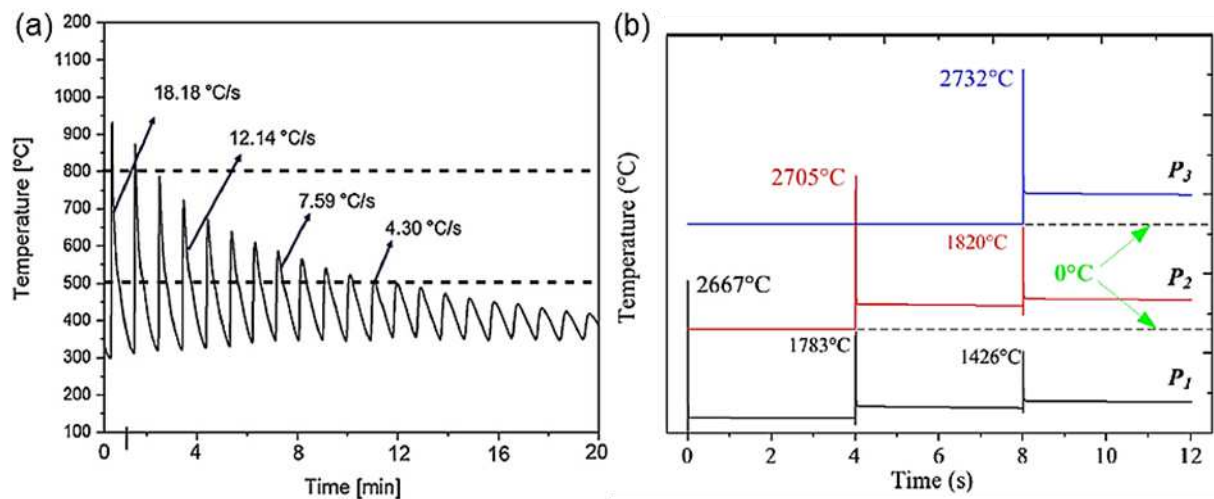


Figure 1.40 – Graphique représentant les cycles thermiques mis en jeu (a) en soudage à l'arc [Rodrigues et al. 2019] et (b) en fusion sélective par laser (P_1 , P_2 , P_3 correspondent aux couches successives) [Liu et al. 2018].

1.4. Synthèse bibliographique

Les aciers ODS sont élaborés par métallurgie des poudres via une étape de mécanosynthèse suivie d'une consolidation à chaud de la poudre (par filage, CIC ou frittage flash). Cette deuxième étape doit permettre la formation d'une distribution homogène et fine de nano-oxydes dans la matrice métallique. La présence de ces nano-oxydes limite la propagation des joints de grain et permet de retenir une microstructure fine avec une taille de grains inférieure au micron. La tenue mécanique élevée des aciers ODS, notamment en fluage, et leur bonne résistance aux irradiations résulte de cette microstructure fine et de la présence des nano-oxydes.

La mise en forme des aciers ODS reste complexe et nécessite de nombreuses étapes pour obtenir la pièce finale. Les procédés de fabrication additive, actuellement en plein développement, offrent de nouvelles possibilités pour l'élaboration de ces matériaux et pourraient faciliter leur mise en forme. Le procédé de fusion sélective par laser est notamment largement employé pour l'élaboration d'alliages métalliques à partir de poudre, le plus souvent issue de l'atomisation.

De nombreux travaux se focalisent sur l'influence des paramètres opératoires sur les microstructures et les propriétés mécaniques des matériaux élaborés. Bien que des tendances se dessinent entre toutes ces études, l'élaboration de nouveaux matériaux par FA nécessite à nouveau d'optimiser les paramètres opératoires. En effet, le choix des paramètres opératoires dépend également des caractéristiques de la poudre et de la machine utilisée.

Les études concernant l'élaboration de composites à matrice métallique (MMCs) par fusion sélective par laser étaient très limitées au début de ces travaux, en 2016. Depuis, avec la maîtrise croissante du procédé sur les alliages standards, le nombre de publication concernant l'élaboration de MMCs par FA augmente. L'élaboration de MMCs par FA présente deux défis majeurs : la nécessité d'obtenir des matériaux denses et l'obtention d'une microstructure présentant une distribution homogène de renforts.

L'application du procédé de fusion sélective par laser aux aciers ODS permettra d'enrichir la base de données des matériaux « imprimables » et de renforcer les précédentes études sur l'influence des caractéristiques de la poudre sur les propriétés finales des matériaux élaborés. Dans cette optique, ces travaux devront répondre aux questions suivantes :

- Peut-on utiliser de la poudre broyée avec le procédé de fusion sélective par laser ?
- Quelles sont les conséquences de la non-sphéricité des particules de poudre sur leur coulabilité et sur les propriétés finales des matériaux ?
- Est-il possible de retenir une distribution fine et homogène de nano-oxydes après fusion sélective par laser ?

La microstructure des aciers ODS conventionnels est complexe et son influence sur les propriétés mécaniques n'est pas encore bien maîtrisée. La comparaison de ces matériaux à ceux obtenus après fusion sélective par laser pourrait apporter de nouvelles connaissances sur le comportement des aciers ODS et permettre d'identifier les caractéristiques microstructurales indispensables à l'optimisation du comportement mécanique des aciers ODS.

Chapitre 2

Matériaux et Techniques expérimentales

2.1. Synthèse des matériaux	62
2.1.1. Nuance de poudre utilisée.....	62
2.1.2. Equipement de fusion sélective par laser.....	62
2.1.3. Définition de la nomenclature utilisée.....	63
2.2. Techniques de caractérisation des poudres et mesures de densité.....	64
2.2.1. Granulométrie laser.....	64
2.2.2. Coulabilité.....	64
2.2.3. Mesures de la densité absolue à l'aide d'un pycnomètre à hélium.....	65
2.2.4. Mesures du taux d'oxygène dans les particules des poudres.....	65
2.2.5. Mesures de surface spécifique par la méthode BET.....	66
2.2.6. Analyses thermiques.....	66
2.2.7. Mesures de densité par pesée hydrostatique.....	67
2.3. Techniques de caractérisations microstructurales	67
2.3.1. Microscopie optique.....	67
2.3.2. Microscopie électronique à balayage.....	68
2.3.3. Diffraction des rayons X.....	68
2.3.4. Microscopie électronique en transmission.....	68
2.4. Techniques de caractérisations du comportement mécanique.....	70
2.4.1. Essais de dureté	70
2.4.2. Mesure du module de Young par excitation de vibration par impulsion.....	70
2.4.3. Essais de compression	71
2.4.4. Essais de traction.....	71

2.1. Synthèse des matériaux

2.1.1. Nuance de poudre utilisée

Dans le cadre de cette étude, une nuance de poudre d'acier ODS, Fe-14Cr-1W-0.3Y₂O₃-0.3TiH₂ (%massique), est étudiée. Elle est synthétisée par la société Mecachrome sur la plateforme MATPERF, à l'aide d'un broyeur à boulets sous atmosphère d'hydrogène. Elle est fabriquée à partir d'une poudre pré-alliée atomisée par la société Nanoval (Fe-14Cr-1W), à laquelle est ajoutée 0.3% en masse d'oxydes d'yttrium et 0.3% en masse d'hydruure de titane. Les broyages sont réalisés par lots de 15 kg. Chaque lot de poudre a été caractérisé afin de s'assurer de la bonne reproductibilité du procédé et de pouvoir comparer les matériaux élaborés à partir de lots de poudre différents.

La composition chimique de la poudre après broyage a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). L'analyse sur le premier lot de poudre donne les résultats suivants (en % massique) : du fer, $14,4 \pm 0,4$ de chrome, $0,95 \pm 0,03$ de tungstène, $0,31 \pm 0,01$ d'yttrium, $0,28 \pm 0,01$ de titane, $0,24 \pm 0,01$ de manganèse et $0,17 \pm 0,01$ de nickel. Ces résultats sont en accords avec les mesures du fournisseur.

2.1.2. Equipement de fusion sélective par laser

L'élaboration des matériaux est réalisée sur une machine Trumpf TruPrint série 1000. Cette machine est équipée d'un laser d'une puissance de sortie de 200 W utilisant une fibre dopée à l'ytterbium (longueur d'onde à 1064 nm). La puissance maximale réellement applicable à la poudre est de 175 W. Le diamètre du faisceau laser est de 55 μm .

La gamme de paramètres opératoires utilisée dans cette étude est la suivante :

- puissance du laser comprise entre 75 et 175 W,
- vitesse de balayage comprise entre 30 et 675 mm.s⁻¹,
- distance inter-cordons comprise entre 50 et 350 μm .

L'épaisseur du lit de poudre est fixée à 50 μm . D'autres valeurs d'épaisseur de couche ont été testées pour étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés finales des matériaux élaborés. A chaque couche, la surface de la pièce à réaliser est balayée dans toute sa largeur par le faisceau laser dans un sens puis le cordon voisin est scanné dans l'autre sens et ainsi de suite jusqu'à recouvrir toute la surface du matériau, comme le montre la figure 2.1. La couche suivante sera balayée de la même manière après rotation du motif de balayage de 90°. D'autres stratégies de balayage ont également été testées et seront détaillées dans le chapitre 3.

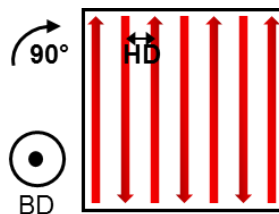


Figure 2.1 - Stratégie de balayage principalement utilisée dans cette étude.

Toutes les élaborations sont réalisées sous atmosphère inerte. Un balayage d'argon est maintenu dans la chambre jusqu'à obtenir un taux d'oxygène inférieur à 100 ppm, valeur seuil en dessous de laquelle le processus de fusion de la poudre peut débuter. De l'argon est réinjecté dans la chambre à chaque fois que le taux d'oxygène dépasse cette valeur limite fixée à 100 ppm.

Les matériaux élaborés sont consolidés sous la forme de pavés de dimensions 10 x 10 x 15 mm. Toutes les caractérisations qui seront présentées dans la suite de ce manuscrit sont réalisées sur des échantillons n'ayant subi aucun post-traitement avant analyse.

2.1.3. Définition de la nomenclature utilisée

Les échantillons sont désignés en fonction des paramètres opératoires utilisés pour leur élaboration de la manière suivante : $P_x V_y HD_z$ avec x, y, z , les valeurs de puissance, de vitesse et de distance inter-cordons respectivement appliquées. Un matériau élaboré avec une puissance de 175 W, une vitesse de balayage de 100 mm.s⁻¹ et une distance inter-cordons de 195 μm est donc désigné selon P175V100HD195.

Lorsque ce n'est pas explicitement spécifié, les échantillons sont élaborés selon un état de référence défini par :

- une épaisseur de couche de 50 μm,
- la stratégie de balayage décrite en figure 2.1,
- l'utilisation d'une poudre d'acier ODS tamisée à 80 μm.

Lorsque l'un de ces paramètres est modifié, le changement est indiqué entre parenthèses à la suite de la notation précédente. Le tableau 2.1 rassemble toutes les notations utilisées par la suite pour décrire les conditions d'élaboration de chaque matériau le plus précisément possible.

Tableau 2.1 – Signification des termes utilisés dans la nomenclature (par défaut, les échantillons sont élaborés avec la poudre d'acier ODS tamisée à 80 μm et avec une épaisseur de couche de 50 μm).

Désignation	Signification
P_x	Puissance laser de x Watts
V_y	Vitesse de balayage de y mm.s ⁻¹
HD_z	Distance inter-cordons de z μm
I45, I60 ou I90	Stratégie de balayage en îlots de 4 x 4 mm avec une rotation du motif de 45, 60 ou 90 ° entre chaque couche
S45 ou S60	Stratégie de balayage simple (Figure 2.1) avec une rotation du motif de 45 ou 60 ° entre chaque couche
PM	Poudre d'acier pré-alliée brute d'atomisation (sans ajout de Y ₂ O ₃ et de TiH ₂)
B	Poudre d'acier ODS brute de broyage
T u	Poudre tamisée à u μm
E v	Épaisseur du lit de poudre de v μm
P	Poudre traitée par torche plasma

2.2. Techniques de caractérisation des poudres et mesures de densité

La morphologie, la granulométrie et la coulabilité de chaque poudre utilisée dans la suite de cette étude sont analysées et quantifiées.

2.2.1. Granulométrie laser

Les distributions granulométriques des poudres sont mesurées par granulométrie laser sur un appareil Horiba Partica LA-950. Ce dispositif permet de mesurer des diamètres de particules de poudre allant de 0,01 à 3000 μm . Les mesures sont réalisées en voie sèche. Les particules de poudres sont dispersées par un flux d'air à une pression de 1 bar. A l'issue de la mesure, la distribution granulométrique de la poudre est définie à l'aide de trois valeurs spécifiques : le premier décile d_{10} , la médiane d_{50} et le dernier décile d_{90} .

La granulométrie laser est basée sur la diffraction de la lumière et suit les lois de la théorie de Fraunhofer. Ainsi, les particules de poudre sont assimilées à des sphères et diffractent avec la même efficacité indépendamment de leur taille. Lorsque le faisceau laser éclaire une particule de poudre, des franges de diffraction apparaissent. Selon l'angle de diffraction mesuré par l'appareil, il est possible de déterminer la taille des particules de poudre. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. Les particules des poudres d'acier ODS n'étant pas sphériques, la mesure de leur diamètre par granulométrie laser est moins précise que celle effectuée sur des particules de poudres de morphologie sphérique.

2.2.2. Coulabilité

La coulabilité d'une poudre désigne son aptitude à s'écouler librement. Elle ne peut pas s'exprimer en une seule mesure mais en un ensemble de paramètres descriptifs en rapport direct avec les caractéristiques physiques de la poudre. Chacun de ces paramètres ne doit pas être utilisé seul mais, en combinant ces différents paramètres, il est possible de comparer le comportement de deux poudres face à l'écoulement.

La densité apparente des poudres (d_{ap}), c'est-à-dire le rapport entre la masse de poudre (m) nécessaire pour remplir un réceptacle de volume (V) lorsque la poudre est versée sans être tassée, est mesurée à l'aide d'un débitmètre de Hall à entonnoir selon la norme ASTM B212. Cet appareil permet aussi de mesurer le débit d'écoulement de 50 g de poudre à travers le cône de Hall présentant un orifice de 2,54 mm de diamètre.

La densité tapée des poudres (d_{tap}), c'est-à-dire le rapport entre la masse de poudre (m) et le volume (V) occupé par la poudre après l'avoir tassée au maximum, est mesurée à l'aide d'un appareil Densitap ETD-20 de chez Granuloshop qui suit les standards USP.

Plusieurs indicateurs sont utilisés pour comparer la coulabilité de différents lots de poudre. La largeur de la distribution de taille des particules (ou *span* en anglais) (S) est défini comme étant le rapport de l'intervalle de diamètre entre le premier décile d_{10} et le dernier décile d_{90} sur la médiane d_{50} :

$$S = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}} \quad (1)$$

Plus cette valeur est petite, plus la distribution granulométrique est resserrée [Engeli et al. 2016].

Le ratio d’Hausner (H) qualifie la fluidité d’une poudre lors de son écoulement. Il est défini comme étant le rapport entre la densité tapée et la densité apparente :

$$H = \frac{d_{\text{tap}}}{d_{\text{ap}}} \quad (2)$$

Les poudres présentant un ratio d’Hausner inférieur à 1,25 sont considérées comme des poudres présentant un bon écoulement et les poudres présentant un ratio d’Hausner supérieur à 1,4 sont considérées comme des poudres cohésives [Abdullah and Geldart 1999].

L’angle d’avalanche correspond à l’angle maximal que prend la poudre mise en rotation par un tambour tournant à vitesse contrôlée avant de s’effondrer et de créer un éboulement. Cet angle est mesuré par un appareil Revolution de chez Mercury Scientific Inc. Un volume de 100 cm³ de poudre est inséré dans le tambour dont les bases sont transparentes et une caméra permet de suivre le comportement des poudres lorsque le tambour est en rotation. Un angle d’avalanche faible signifie que la poudre s’écoule de manière fluide.

2.2.3. Mesures de la densité absolue à l’aide d’un pycnomètre à hélium

La densité absolue des poudres est mesurée à l’aide d’un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 fourni par Micrometrics. La détermination de la densité se fait à partir du volume de gaz déplacé par l’échantillon au cours de l’analyse. L’appareil est constitué de deux compartiments de volume connu. L’échantillon de poudre de masse m est placé dans un compartiment de volume V_1 . De l’hélium est ensuite injecté dans ce même compartiment puis est détendu dans le deuxième compartiment de volume V_2 . Les pressions observées lors du remplissage du compartiment contenant l’échantillon (P_1) et lors de la détente du gaz (P_2) permettent de remonter au volume de l’échantillon de poudre (V_{ech}) à partir de la loi de Boyle-Mariotte :

$$P_1 \times (V_1 - V_{\text{ech}}) = P_2 \times (V_1 + V_2 - V_{\text{ech}}) \quad (3)$$

La densité de l’échantillon est ensuite obtenue en divisant la masse m de l’échantillon par le volume V_{ech} mesuré de l’échantillon. Comme l’hélium occupe les pores laissés entre les particules de poudres, la densité absolue de la poudre est déterminée avec une grande précision. Des purges sont préalablement réalisées avant les analyses pour éliminer toute impureté qui pourrait être contenue dans les compartiments. Les mesures de volume sont ensuite répétées 50 fois pour augmenter la précision de l’analyse.

2.2.4. Mesures du taux d’oxygène dans les particules des poudres

Le taux d’oxygène des poudres est mesuré par la méthode de fusion sous gaz inerte à l’aide d’un appareil EMGA 820 AC fourni par Horiba. L’échantillon de poudre est placé dans un creuset en graphite. Ce creuset est ensuite chauffé rapidement par un four à impulsion. L’oxygène contenu dans l’échantillon réagit avec le graphite du creuset et est extrait sous forme de monoxyde et de dioxyde de carbone. Ces deux composés sont quantifiés par un détecteur à infrarouge non dispersif afin de déterminer la concentration d’oxygène extraite au sein des particules de poudre.

2.2.5. Mesures de surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique d'un matériau représente sa surface totale par unité de masse et est exprimée en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. La surface spécifique des poudres est mesurée à l'aide de la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) à l'aide d'un appareil TriStar II fourni par Micromeritics. Cette technique consiste à déterminer la quantité de molécules de diazote qui s'adsorbent en surface des particules de poudre.

2.2.6. Analyses thermiques

Analyse thermogravimétrique différentielle (ATD-ATG)

L'analyse thermogravimétrique différentielle permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage ainsi que de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon à analyser et une référence inerte. Les températures caractéristiques des phénomènes physiques que l'échantillon subit lors de son chauffage peuvent ainsi être identifiées (fusion, transitions de phase, oxydation...) [Wirth et al. 2014].

Les analyses sont réalisées sur un appareil TAG 24 fourni par Setaram. Deux cycles de chauffe de 20 à 1550 °C sont appliqués avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le calorimètre est constitué de 2 cellules : une cellule de référence (souvent un creuset vide) et une cellule de mesure (contenant l'échantillon à analyser). L'appareil est conçu pour maintenir les 2 cellules à la même température pendant le cycle de chauffe. La mesure de différence de flux de chaleur entre l'échantillon à analyser et la référence permet de remonter aux transformations physiques que l'échantillon subit lors de l'augmentation de la température. Si l'échantillon absorbe de la chaleur, alors la réaction est endothermique (réaction de fusion par exemple). Et si l'échantillon transmet de la chaleur, alors la réaction est exothermique (réaction d'oxydation par exemple). Les analyses DSC permettent de déterminer des valeurs calorifiques telles que la chaleur de fusion et les enthalpies de réaction d'oxydation, en plus des températures caractéristiques de ces phénomènes physiques [Grenet and Legendre 2010].

Les analyses calorimétriques différentielles à balayage sont réalisées sur un appareil MHTC 96 fourni par Setaram. Lors des mesures, 2 cycles de chauffe de 20 à 1300 °C sont appliqués avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique d'une poudre peut être mesurée par la méthode de la source plane transitoire (*Hot Disk* en anglais). La sonde Hot Disk comporte un motif conducteur qui se présente sous la forme d'une double spirale gravée sur une fine feuille de nickel (Figure 2.2a). Cette spirale est isolée électriquement par un revêtement isolant en Kapton ou en Mica. Pour mesurer la conductivité thermique des poudres, la sonde est placée entre deux échantillons de cette poudre (Figure 2.2b). Une puissance constante est fournie au matériau sur un temps limité afin de générer une augmentation de température de 1 à 3 °C. La sonde Hot Disk est utilisée à la fois comme source de chaleur et comme capteur de température. Les caractéristiques de l'élévation de température, liées à l'évolution de la résistance électrique de

la sonde, permettent de déterminer la conductivité thermique de la poudre analysée [Krapez 2007].

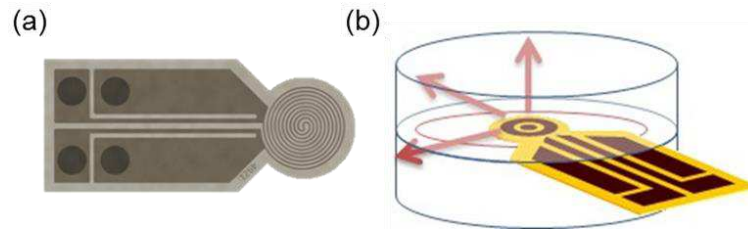


Figure 2.2 – (a) Schéma d'une sonde Hot Disk avec isolation en Mica et (b) Schéma du principe expérimental de la méthode [source ®Thermoconcept].

Les mesures sont réalisées par le laboratoire Thermoconcept pour 4 températures : 23, 300, 550 et 800 °C à l'aide d'une sonde en Kapton de 6,403 mm de rayon et de 2 sondes en Mica de 6,631 mm et de 9,710 mm de rayon.

2.2.7. Mesures de densité par pesée hydrostatique

Les mesures de densité des échantillons sont réalisées par pesée hydrostatique. Chaque mesure est répétée deux fois et est réalisée sur les cubes bruts d'élaboration (préalablement nettoyés et séchés). La densité d'un échantillon est déterminée à partir du principe de la poussée d'Archimède. La méthode repose sur 3 pesées : une pesée sèche de l'échantillon (M1), une pesée de l'échantillon immergé dans un liquide (M2), une pesée humide de l'échantillon (M3). La pesée humide est particulièrement utile pour les échantillons présentant des porosités ouvertes (donc pour les échantillons rugueux). Elle permet de corriger la quantité d'eau qui s'est imprégnée dans les pores externes de l'échantillon lors de la pesée sous eau. Cela évite de surestimer la densité de l'échantillon. Cependant cette étape rend la mesure dépendante de l'opérateur [Pennings and Grellner 1989]. Une fois les 3 pesées réalisées, la densité de l'échantillon (d) peut être obtenue grâce à la formule (4) où ρ_{eau} est la densité du liquide dans lequel l'échantillon est immergé ($\rho_{\text{eau}} = 0.99786$ à 22°C) :

$$d = \frac{\rho_{\text{eau}} \times M1}{M3 - M2} \quad (4)$$

Toutes les mesures de densité sont comparées à celle d'une barre filée, dense à 100% d'acier ODS Fe-14Cr-1W-0,3Y₂O₃-0,3TiH₂ d'une densité de $7,751 \pm 0,001$ g.cm⁻³. La précision des mesures de densité obtenues avec cette méthode est estimée à $\pm 0,6$ %.

2.3. Techniques de caractérisations microstructurales

2.3.1. Microscopie optique

L'état de surface des échantillons élaborés est observé à l'aide d'un microscope Leica Z16 AP0A. Les échantillons sont également étudiés en coupe pour analyser la répartition des porosités dans les échantillons les moins denses à l'aide d'un microscope optique Axio Imager 2 fourni par Zeiss. Ce même appareil est utilisé pour mesurer la taille de grains des matériaux.

Dans ce cas, les échantillons sont préalablement attaqués chimiquement à l'aide de l'attaque de Kallings n°2. Cette solution d'attaque est constituée de 2,5 g de dichlorure de cuivre, de 50 mL d'acide chlorhydrique et de 50 mL d'éthanol. Plus de 100 grains, choisis aléatoirement, sont mesurées dans différentes zones de l'échantillon pour déterminer la taille moyenne des grains.

2.3.2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des particules de poudre ainsi que la microstructure des poudres ou des matériaux élaborés sont observées par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil JEOL 7000F, équipé d'un canon à émission de champ. L'imagerie en électrons rétrodiffusés a été particulièrement utilisée. Les observations ont toutes été réalisées avec une tension de 15 kV et à une distance de travail de 10 mm.

Le microscope électronique à balayage (MEB) est équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) et d'un système d'analyse EBSD (Electron BackScatter Diffraction) de chez Bruker.

L'EBSD est une technique d'analyse très utilisée en métallurgie pour la caractérisation de la microstructure locale des matériaux polycristallins. Dans le cadre de cette étude, elle a été utilisée pour déterminer l'orientation cristallographique des grains. L'indexation est réalisée numériquement par le logiciel ESPRIT de chez Bruker et par le logiciel JTEX. Les analyses EBSD ont été réalisées avec une tension de 20 kV, une intensité de 4 nA et à une distance de travail de 16 mm. Les cartographies d'orientation ont été réalisées avec un pas de mesure de 1,34 μm .

2.3.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse des phases en présence dans un matériau cristallin. Cette technique repose sur la loi de Bragg. Un faisceau de rayons X incident sur un cristal diffracte si sa longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire du cristal. La mesure de l'angle et de l'intensité du rayonnement diffracté permet de déterminer les dimensions de la maille cristalline ainsi que son groupe d'espace afin de l'identifier.

Dans ce travail de thèse, les analyses DRX sont utilisées pour étudier la texture des matériaux à l'aide d'un diffractomètre D8-Discover fourni par Bruker. Ces analyses permettent d'obtenir une mesure de la texture de l'échantillon plus globale que les analyses EBSD.

2.3.4. Microscopie électronique en transmission

La nature des renforts est étudiée plus précisément par microscopie électronique en transmission (MET). L'échantillon analysé doit être suffisamment mince (de l'ordre de la centaine de nanomètres maximum) pour être transparent aux électrons émis par le canon.

Les échantillons sont réalisés à l'aide de différentes techniques :

- **polissage électrolytique** : l'échantillon est d'abord aminci jusqu'à 100 μm d'épaisseur par polissage manuel à l'aide d'un appareil MiniMET 1000 fourni par Buehler. 2 à 3 disques de

3 mm de diamètre sont extraits de cet échantillon. Chaque disque est affiné par un double jet d'électrolyte (solution contenant 90 % d'éthanol absolu et 10 % d'acide perchlorique à 70 %) à une température de - 10 °C jusqu'au percement de l'échantillon. Les bords du trou sont alors suffisamment fins pour être transparents aux électrons. Les échantillons présentant initialement des microporosités ne sont pas affinés de manière satisfaisante par cette technique et sont préparés de préférence par faisceau d'ions focalisés (ainsi que les échantillons provenant de poudres).

- **faisceau d'ions focalisés (FIB)** : un prélèvement est réalisé au centre de l'échantillon avec un microscope HELIOS NANOLAB 650 fourni par FEI équipé d'une colonne électronique et d'une colonne ionique au galium. Un dépôt de platine est préalablement réalisé en surface des échantillons afin de minimiser l'irradiation par les ions galium. Ces prélèvements sont ensuite collés sur des grilles en cuivre « Omniprobe » et affinés sous une tension de 30 kV jusqu'à une épaisseur d'environ 100 nm. Des opérations de finitions à des tensions de 5 kV puis de 2 kV sont réalisées dans le microscope. Une dernière opération de finition est réalisée au polisseur ionique PIPS II à une tension de 0,5 kV.

Il existe plusieurs modes d'observations en MET. La majeure partie des observations est réalisée en champ clair à une tension d'accélération de 200 kV à l'aide d'un microscope JEOL 2100 situé à l'Université de Rennes. Des clichés de diffraction des précipités sont également réalisés. Les distances inter-réticulaires ainsi que les angles entre les plans sont mesurés sur ces clichés puis comparés aux structures cristallographiques possibles des précipités afin de les identifier. Des analyses EDX sont effectuées sur ces mêmes précipités à l'aide d'un détecteur EDX de chez Oxford couplé au microscope.

De l'imagerie élémentaire EFTEM (Energy Filtered TEM) est effectuée sur un microscope JEOL 2100 localisé au CEA-Saclay. Sur ce même microscope, de l'holographie électronique simplifiée est réalisée. L'holographie mesure le déphasage de l'onde électronique lors de sa traversée de l'échantillon. Ce déphasage est sensible aux paramètres structuraux et chimiques de l'échantillon comme par exemple la nature et la position des atomes. Cette méthode nécessite normalement un MET spécifique. Il est cependant possible d'obtenir des résultats similaires en terme de résolution spatiale en utilisant des séries focales. Pour cela, plusieurs clichés d'une même zone sont réalisés à différentes mises au point afin de modifier le chemin optique des électrons. En analysant un cliché sous-focalisé et sur-focalisé, il est possible d'identifier des zones où les électrons n'interagissent pas de la même manière. Par exemple, s'ils traversent un trou, ils ne seront pas accélérés par la matière et une chute sera visible sur la cartographie de phase.

Certains précipités sont aussi caractérisés en haute résolution (HR) à l'aide d'un microscope JEOL 2010F. Ce mode d'imagerie fournit une représentation de la structure cristallographique de l'échantillon à l'échelle atomique. Il faut pour cela que l'échantillon soit très fin et observé à fort grandissement avec une illumination parallèle [Williams and Carter 2009]. Les images MET-HR sont analysées via le logiciel Digital Micrograph par leurs transformées de Fourier (FFT) qui s'apparentent à des clichés de diffraction. Les distances entre les spots et les angles sont mesurés et comparés aux structures cristallographiques possibles des nano-renforts.

2.4. Techniques de caractérisations du comportement mécanique

2.4.1. Essais de dureté

Pour les mesures de dureté Vickers, le pénétrateur est constitué d'une pointe diamant en forme de pyramide à base carrée. L'angle entre les 2 faces opposées est de 136°. La dureté Vickers HV est obtenue selon la formule (5) où F est la charge d'essai en N, g l'accélération de la pesanteur en $m.s^{-2}$, et d le diamètre de l'empreinte en mm :

$$HV = \frac{2F \times \sin(136/2)}{g \times d^2} \quad (5)$$

La charge utilisée doit être adaptée à l'échantillon afin d'obtenir un diamètre de l'empreinte plus grand que 0,4 mm mais inférieur au deux tiers de l'épaisseur de l'échantillon. Chaque empreinte doit être espacée d'au moins 4 fois la longueur de sa diagonale du bord des échantillons et chaque empreinte doit être espacée de 2,5 fois la longueur de sa diagonale des autres empreintes [NF EN ISO 6507-1 2018].

Des mesures de dureté Vickers sous force réduite sont réalisées à une charge de 9,8 N (1000 g) à l'aide d'un appareil Durascan de chez Struers. Cinq filiations de 34 mesures sont réalisées dans toute la largeur des échantillons dans le sens d'élaboration. La valeur de dureté indiquée est alors la moyenne des 170 mesures et est déterminée avec un intervalle de confiance à 95 %.

2.4.2. Mesure du module de Young par excitation de vibration par impulsion

Le module de Young (E) des échantillons est déterminé par excitation de vibrations par impulsion. Le principe de la mesure repose sur l'enregistrement de l'onde de vibration qui se propage au sein du matériau après qu'il ait reçu un choc ponctuel. La fréquence de résonance est ensuite déterminée par transformée de Fourier et permet de remonter au module de Young. Le module est calculé numériquement par le logiciel selon la formule (6) où L, l, e sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, m la masse de l'éprouvette, f la fréquence de flexion et T un facteur correctif [NF EN ISO 12680-1 2007] :

$$E = 0.9465 \times \left(\frac{m \times f^2}{l}\right) \times \left(\frac{L^3}{e^3}\right) \times T \quad (6)$$

Les essais sont réalisés sur un appareil IMCE RFDA Professional. Les éprouvettes étudiées se présentent sous la forme de barres rectangulaires de dimensions 40 x 12 x 2 mm. Deux éprouvettes sont prélevées au cœur de barres rectangulaires de dimensions 45 x 16 x 10 mm. Les barres rectangulaires sont usinées de manière à avoir soit la direction d'élaboration (BD) parallèle au sens long des éprouvettes, soit la direction d'élaboration parallèle à l'épaisseur des éprouvettes, comme le montre la figure 2.3.

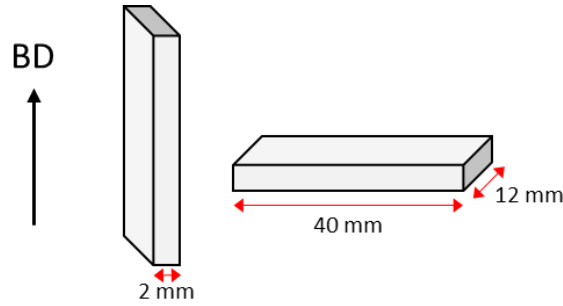


Figure 2.3 – Epreuves pour les essais de mesures du module de Young par excitation de vibration par impulsion.

2.4.3. Essais de compression

Les essais de compressions sont conduits sur une machine Shimadzu AGS-X. L'éprouvette est compressée entre deux plateaux plans. La force exercée par la machine et le déplacement de la traverse sont relevés. L'essai est poursuivi jusqu'à 60 % de compression. Les courbes sont ensuite rectifiées pour s'affranchir de la raideur de la machine. Pour cela, la courbe représentant la force en fonction du déplacement est recalée sur une pente élastique en utilisant le module de Young mesuré par excitation de vibration par impulsion.

Les éprouvettes sont de forme cylindrique avec un diamètre d de 9 mm et une hauteur H de 18 mm. Elles sont prélevées au cœur de barreaux cylindriques de dimensions initiales ($d = 9,7$ mm et $H = 25$ mm) élaborés par procédé de fusion sélective par laser. La direction d'élaboration est parallèle au sens long des éprouvettes.

2.4.4. Essais de traction

Les essais de traction sont réalisés sur une machine INSTRON 4204. Un extensomètre est mis en place pour suivre la déformation de l'éprouvette. Les essais sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques dont les dimensions sont données en figure 2.4. Les éprouvettes sont prélevées sur des barreaux cylindriques de dimensions initiales ($d = 10$ mm et $H = 40$ mm), élaborés par procédé de fusion sélective par laser. La direction d'élaboration est parallèle au sens long des éprouvettes.

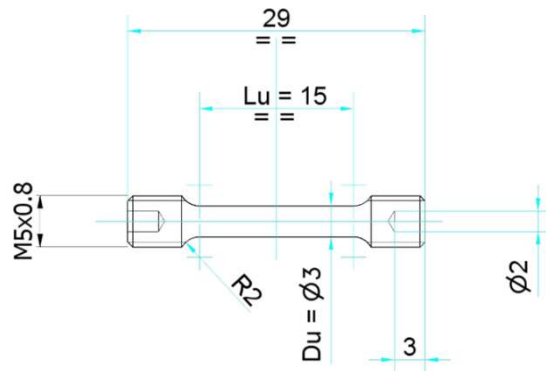


Figure 2.4 – Epreuve de traction cylindrique.

Chapitre 3

Optimisation des paramètres opératoires du procédé de fusion sélective par laser pour l'élaboration d'aciers ODS

3.1. Optimisation de la densité	74
3.1.1. Choix de la stratégie de balayage	78
3.1.2. Influence des paramètres opératoires sur la densité.....	81
3.1.3. Influence de l'épaisseur de la couche de poudre sur la densité.....	88
3.1.4. Rugosité des matériaux	89
3.1.5. Bilan.....	90
3.2. Influence des paramètres opératoires sur la microstructure	90
3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des grains ...	90
3.2.2. Influence des paramètres opératoires sur la texture des matériaux.....	96
3.2.3. Etude de la précipitation	98
3.2.4. Bilan.....	108
3.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés mécaniques.....	109
3.3.1. Influence des paramètres opératoires et des traitements thermiques sur la dureté des matériaux.....	109
3.3.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en traction.....	111
3.3.3. Influence des paramètres opératoires sur le module de Young.....	117
3.3.4. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en compression.....	117
3.3.5. Bilan.....	119
3.4. Synthèse du chapitre	119

Article publié associé à ce chapitre :

VASQUEZ, E., GIROUX, P.-F., LOMELLO, F., CHNIOUEL, A., MASKROT, H., SCHUSTER, F., CASTANY, P. 2019. Elaboration of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr stainless steel by selective laser melting, *J. Mater. Process. Technol.*, 267, 403-413.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la densité et la microstructure des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Pour cela, des matériaux sont élaborés à différentes :

- stratégies de balayage,
- puissances du laser,
- vitesses de balayage,
- distances inter-cordons,
- épaisseurs du lit de poudre.

L'annexe A regroupe l'ensemble des conditions opératoires testées au cours de ce travail de thèse.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre, à l'exception des essais réalisés à une vitesse de balayage de 675 mm.s^{-1} , proviennent d'élaborations réalisées avec de la poudre tamisée à $80 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les plus grosses particules de poudre pouvant affecter la qualité de l'étalement de la poudre.

3.1. Optimisation de la densité

Dans le cadre de cette étude, l'optimisation des paramètres opératoires est menée afin d'obtenir un matériau aussi dense que possible.

3.1.1. Choix de la stratégie de balayage

Afin de sélectionner la meilleure stratégie de balayage à appliquer pour fusionner une zone donnée du lit de poudre, plusieurs motifs sont testés. Ces différentes stratégies sont réalisées avec des paramètres opératoires non-optimisés (P150V675HD90(B)), ce qui explique la présence de nombreuses porosités au sein des matériaux.

Influence du choix du motif de balayage sur la densité

La figure 3.1 présente les différents motifs de lasage testés ainsi que la densité et la répartition des porosités au sein des matériaux consolidés avec ces stratégies. Le matériau le plus dense est obtenu avec une stratégie de balayage simple utilisant des vecteurs bidirectionnels et une rotation du motif de 90° entre chaque couche (figure 3.1a).

Lorsque le motif de lasage est constitué de carrés concentriques (du centre vers l'extérieur) pour fusionner la poudre, de nombreuses porosités sont créées principalement dans la partie centrale du matériau (figure 3.1c). Ce phénomène est sûrement lié à un apport de chaleur trop important dans le centre de la pièce conduisant à de l'évaporation de métal liquide [King et al. 2014].

L'utilisation d'une stratégie en damier conduit à l'obtention de matériaux légèrement moins denses que ceux élaborés avec une stratégie de balayage simple (figures 3.1d-h). Une diminution de 1 à 6 % de la densité est constatée entre ces 2 modes de balayage en fonction de la dimension des cases et de leur ordre de lasage. Il peut exister des problèmes de recouvrement entre les différentes cases du damier, entraînant la présence de porosités à chaque couche. Pour limiter cet effet, la distance inter-cordons peut être réduite. Le fait de relaser une plus grande partie des cordons de lasage permet de lisser la surface de chaque case et ainsi d'améliorer les jonctions entre chaque case (figure 3.2).


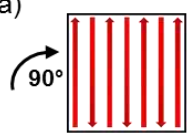
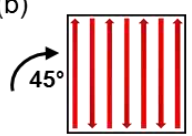




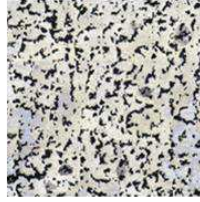
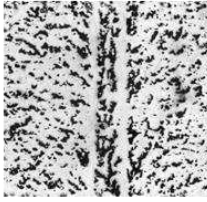

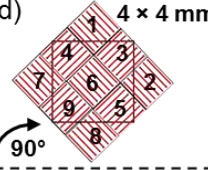
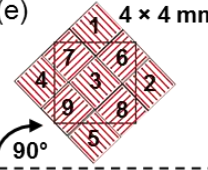
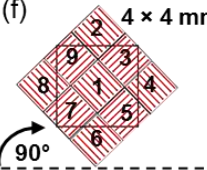




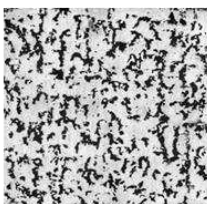

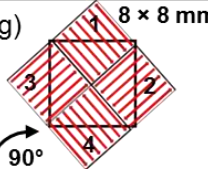
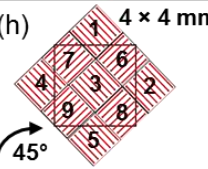
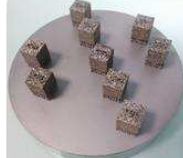



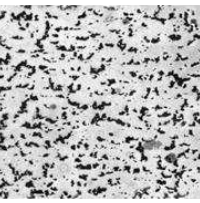

Stratégie de balayage BD 	(a) 	(b) 	(c) 
Densité (%)	89,5 ± 0,4	86,4 ± 0,3	85,9 ± 0,5
Micrographie optique de la répartition des porosités BD  2 mm  ↑			
Stratégie de balayage BD 	(d) 	(e) 	(f) 
Densité (%)	88,6 ± 0,4	87,7 ± 0,8	83,7 ± 0,6
Micrographie optique de la répartition des porosités 2 mm  ↑ BD 			
Stratégie de balayage BD 	(g) 	(h) 	Plateau de fabrication 
Densité (%)	86,1 ± 0,4	86,1 ± 0,8	
Micrographie optique de la répartition des porosités 2 mm  ↑ BD 			

Figure 3.1 – Densité relative et micrographies optiques des matériaux élaborés avec différentes stratégies de balayage selon P150V675HD90(B).

Lorsqu'une stratégie en damier est utilisée, les dimensions de chaque case et leur ordre de fusion influent également sur la densité des matériaux élaborés. Une stratégie en damier employant des cases de 8×8 mm entraîne une diminution de la densité de 2,5 % par rapport à des cases de 4×4 mm. Ce résultat peut s'expliquer par la grande dimension des cases par rapport à la surface du matériau élaboré ($10 \times 10 \times 10$ mm). A chaque couche, la surface du matériau est créée à partir de la fusion de portions de case et jamais à partir d'une case entière

(figure 3.1g). Ce phénomène a pour effet de maximiser les problèmes de recouvrement entre les cases.

Lorsque les cases sont fusionnées les unes à la suite des autres (figure 3.1f), une perte de 4 à 5 % de densité est constatée. Un surplus de chaleur est probablement créé entre deux cases adjacentes. De l'évaporation de métal liquide pourrait avoir lieu ce qui accentuerait les problèmes de recouvrement entre les cases [King et al. 2014]. Les porosités semblent d'ailleurs orientées préférentiellement selon la direction d'élaboration lorsque les cases sont fusionnées les unes après les autres (figure 3.1f).

Influence de l'angle de rotation du motif entre chaque couche sur la densité

Plusieurs angles de rotation du motif de balayage sont testés avec la stratégie de balayage simple et celle en damier. Selon P150V675HD90(B), une rotation du motif de 45° (au lieu de 90°) entre chaque couche entraîne une diminution de la densité de 3 % pour la stratégie simple et de 1,6 % pour la stratégie en damier (figures 3.1b et 3.1h). Il est donc préférable de ne pas diminuer l'angle de rotation du motif entre chaque couche. Ce résultat est en contradiction avec certains résultats de la littérature. Notamment Guan et al. expliquent qu'un grand nombre de couches avant de réinitialiser le motif de balayage permet d'éliminer plus facilement les défauts de fabrication ce qui améliore la densité des matériaux [Guan et al. 2013]. Or, dans ce travail de thèse, il faut 4 couches pour revenir au motif initial avec une rotation du motif de 90° et 8 couches avec une rotation du motif de 45°. La densité devrait donc être améliorée en diminuant l'angle de rotation du motif.

Pour la stratégie en damier, deux distances inter-cordons sont imposées (195 et 100 μm) afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la densité des matériaux. La figure 3.2 montre que lorsque la distance inter-cordons est réduite, la densité des matériaux est améliorée. Le recouvrement entre les différentes cases est, dans ce cas, amélioré ce qui réduit le nombre de porosités présentes entre les cases (indiquées par les flèches rouges en figure 3.2).

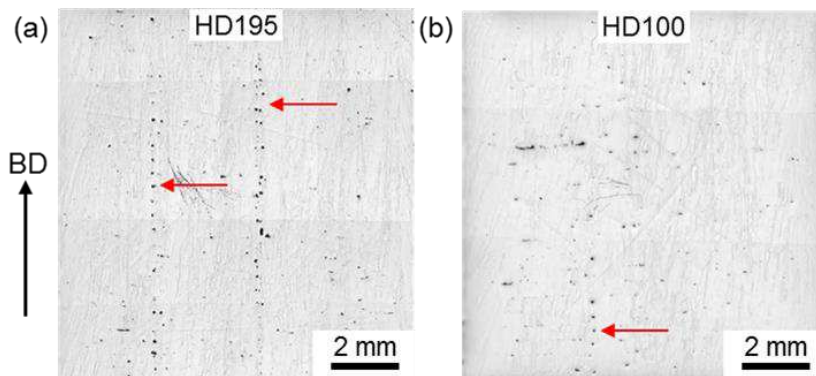


Figure 3.2 – Micrographies optiques d'aciers ODS élaborés avec une stratégie de lasage en damier et (a) une distance inter-cordons de 195 μm et (b) une distance inter-cordons de 100 μm (P175V100).

Pour approfondir l'étude de l'influence de la rotation du motif sur la porosité des matériaux, d'autres conditions opératoires sont appliquées : la puissance laser est fixée à 175 W et la vitesse de balayage à 100 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. La distance inter-cordons est de 195 μm pour la

stratégie de balayage simple et de 100 μm pour la stratégie en damier. La figure 3.3a présente l'évolution de la densité des matériaux pour les deux stratégies étudiées en fonction de l'angle de rotation du motif entre chaque couche.

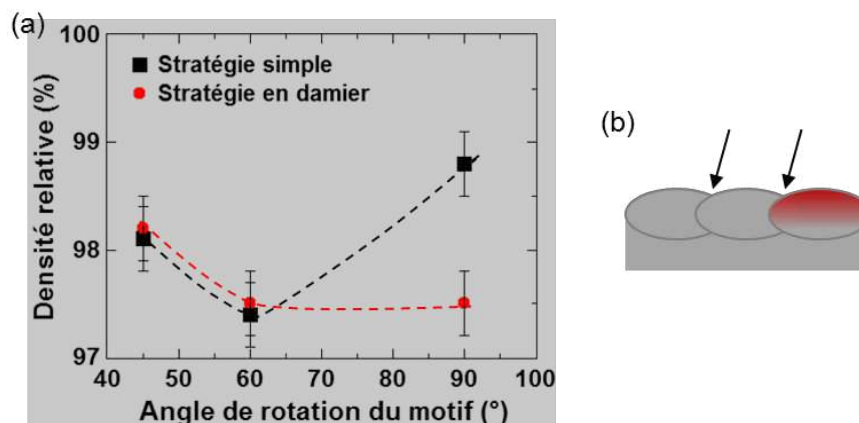


Figure 3.3 – (a) Evolution de la densité relative des matériaux en fonction de l'angle de rotation du motif de balayage pour une stratégie simple (P175V100HD195(B)) et en damier (P175V100HD100(B)) et (b) schéma représentant les vallées laissées entre les cordons.

Pour la stratégie simple, une rotation du motif de 90° entre chaque couche donne les meilleurs résultats en matière de densité (99,2 % à 90° contre 97,4 % à 60° et 98,1 % à 45°). Lorsque deux cordons adjacents sont fusionnés, une vallée peut être créée entre ces cordons (figure 3.3b). Si ce léger creux laissé entre les deux cordons n'est pas compensé, des porosités sont créées dans le matériau [Guan et al. 2013]. Il est alors probable que lorsque le motif pivote de 90° entre chaque couche, ces vallées soient effacées plus efficacement par la réalisation de cordons perpendiculaires aux vallées précédemment créées.

Pour la stratégie en damier, une rotation du motif de 45° entre chaque couche donne une densité de 98,2 % alors qu'une rotation du motif de 60 ou 90° donne une densité de 97,5 %. Cette stratégie de balayage est donc peu sensible à la variation de l'angle de rotation du motif. L'effet de l'angle de rotation du motif est sûrement minimisé par le fait que la machine impose un léger décalage latéral (en X et en Y) du motif de balayage à chaque couche aidant à effacer les vallées créées entre chaque case et cordon.

Ces résultats démontrent que la stratégie de balayage permettant d'obtenir la densité la plus élevée correspond à une stratégie simple avec une rotation du motif de 90° entre chaque couche. Les résultats qui suivent sont donc issus de matériaux élaborés avec cette stratégie de balayage.

3.1.2. Influence des paramètres opératoires sur la densité

Etude sur des mono-cordons de lasage

Afin d'identifier une gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des cordons de lasage continus, une première épaisseur de couche de poudre est étalée à l'aide du racleur sur le plateau de fabrication. L'épaisseur de cette première couche ne peut pas être contrôlée

précisément et est comprise entre 50 et 100 μm . Des cordons de 30 mm de long sont ensuite réalisés à différentes puissances (entre 50 et 175 W) et à différentes vitesses de balayage (entre 100 et 600 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Les cordons fabriqués à faible puissance laser (50 et 75 W) et à vitesse de balayage élevée (600 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) n'ont pas adhérents au plateau de fabrication.

Pour les faibles puissances laser, les cordons sont discontinus, indépendamment de la vitesse appliquée. La figure 3.4 présente les micrographies optiques des cordons de lasage réalisés pour des densités d'énergie linéique comprises entre 0,17 et 1,75 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$. Lorsque la densité d'énergie linéique est inférieure à 0,6 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$, les cordons ont une largeur comprise entre 80 et 120 μm et présentent de nombreuses discontinuités (indiquées par les flèches rouges sur la figure 3.4). Les discontinuités proviennent d'un manque de fusion. L'énergie transmise à la poudre n'est certainement pas suffisante pour fusionner toute l'épaisseur de la couche de poudre.

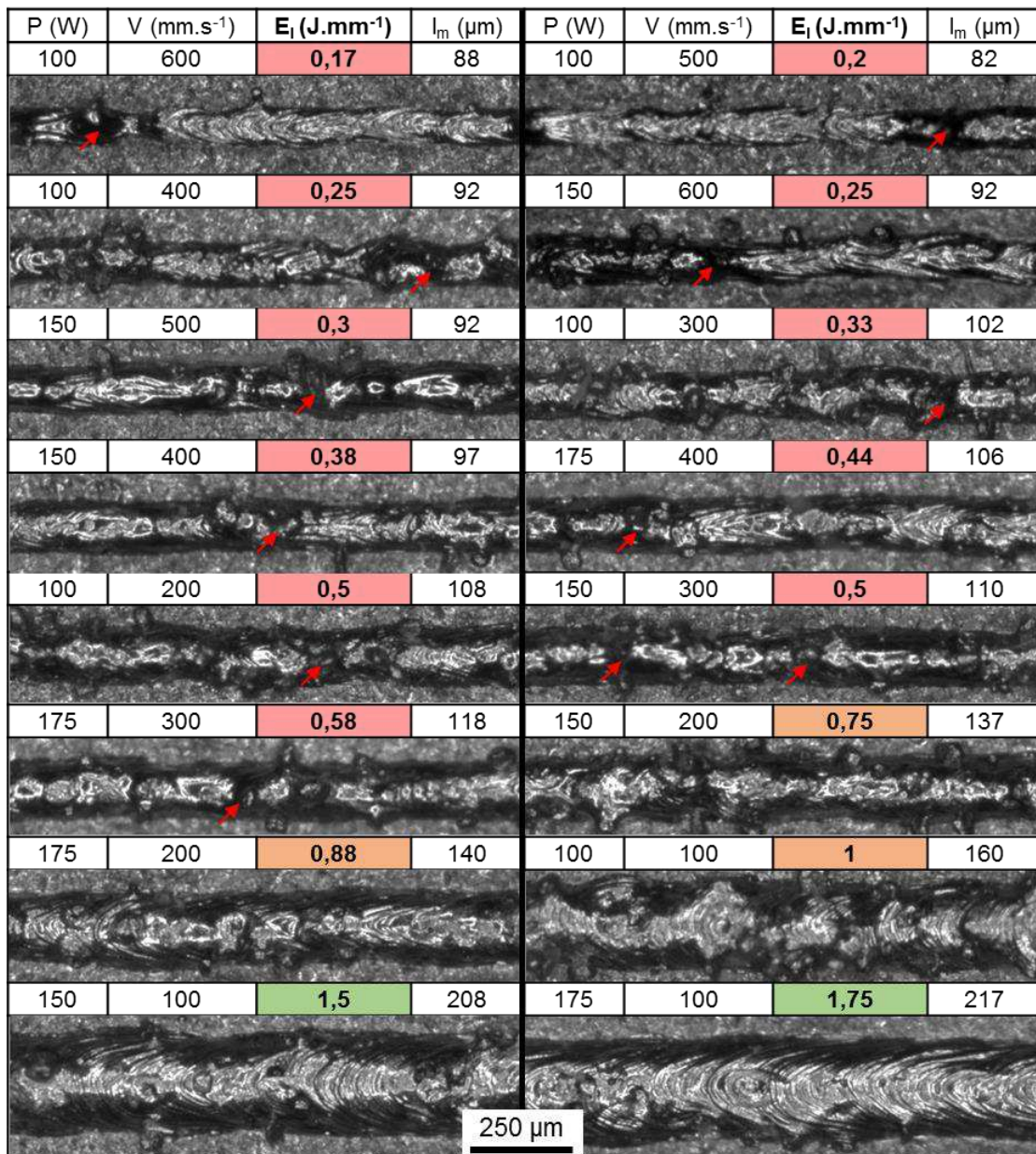


Figure 3.4 – Micrographies optiques des cordons de lasage réalisés selon différentes puissances laser et vitesses de balayage (l_m : largeur moyenne mesurée des cordons). Les flèches rouges indiquent des discontinuités dans le cordon.

Entre $0,75$ et 1 J.mm^{-1} , les cordons s'élargissent et deviennent de plus en plus réguliers. Au-delà de 1 J.mm^{-1} , les cordons sont continus et homogènes sur toute leur longueur. Les conditions opératoires P150V100 et P175V100 sont identifiées comme les plus prometteuses pour obtenir des matériaux denses. A P175V100, le mono-cordon a une largeur moyenne de $217 \mu\text{m}$.

Etude sur des matériaux massifs

Des cubes de $10 \times 10 \times 15 \text{ mm}$ sont réalisés avec une épaisseur du lit de poudre fixée à $50 \mu\text{m}$. En se basant sur les conditions opératoires optimisées, identifiées lors de la réalisation des mono-cordons, des essais sont réalisés avec différentes valeurs de distances inter-cordons, choisies proches de la valeur de la largeur mesurée pour le mono-cordon. Les densités des matériaux élaborés à P175V100HD163, P175V100HD195, P175V100HD217 et P175V100HD239 sont respectivement de $97,8 \%$, $98,1 \%$, $98,4 \%$ et $97,8 \%$. Ces quatre valeurs de densités sont donc équivalentes (puisque les valeurs de densités sont précises à $\pm 0,6 \%$).

La largeur du mono-cordon mesurée précédemment est une valeur minimale de la largeur réelle du cordon de lasage. Il est, en effet, probable que l'épaisseur de la couche de poudre étalée manuellement soit plus proche de $100 \mu\text{m}$ que de $50 \mu\text{m}$. Lorsque que la poudre est étalée par la machine et lorsqu'un grand nombre de couche est étalée, l'épaisseur d'une couche est bien de $50 \mu\text{m}$. Ceci conduit à la fabrication de cordons plus larges que le précédent mono-cordon. Ce phénomène explique pourquoi toutes les distances inter-cordons testées conduisent à l'élaboration de matériaux de densités équivalentes. Une distance inter-cordons de $195 \mu\text{m}$ est choisie comme valeur de référence pour l'étude de l'influence de la puissance et de la vitesse de balayage sur la densité des matériaux. Avec cette distance inter-cordons, il existe un chevauchement suffisant entre deux cordons adjacents, limitant la formation de vallées entre les cordons.

La figure 3.5 présente l'évolution de la densité des matériaux en fonction de la variation de la puissance laser, de la vitesse de balayage et de la distance inter-cordons. Comme le montre la figure 3.5a, une augmentation de la puissance laser entraîne une augmentation de la densité. Pour des valeurs supérieures à $150 - 175 \text{ W}$, la densité semble atteindre un plateau à 98% . Si la puissance du laser est élevée alors une plus grande quantité d'énergie est transférée à la poudre permettant de fondre toute l'épaisseur de la couche de poudre. Ce phénomène a pour effet d'augmenter la densité en minimisant la formation de porosités grâce à l'obtention de cordons de lasage continus [Cherry et al. 2015].

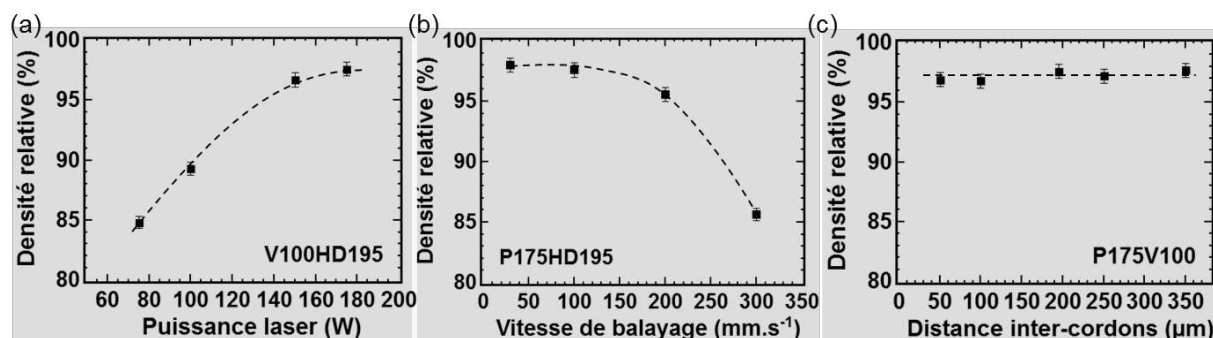
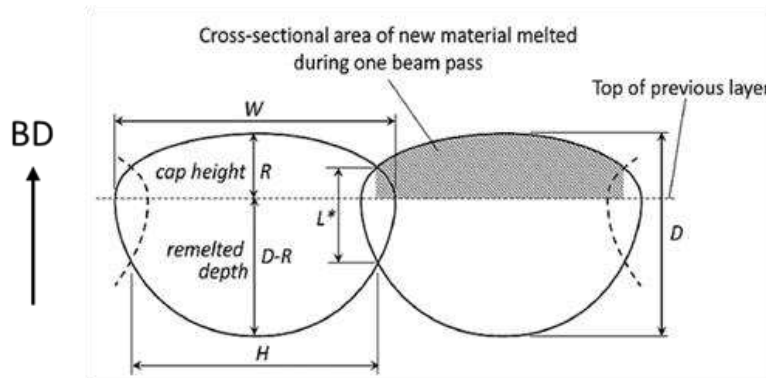


Figure 3.5 – Influence (a) de la puissance laser, (b) de la vitesse de balayage et (c) de la distance inter-cordons sur la densité relative des matériaux élaborés.

La figure 3.5b montre qu'une diminution de la vitesse de balayage entraîne une augmentation de la densité des matériaux. Lorsque la vitesse de balayage est inférieure à 100 mm.s^{-1} , la densité semble se stabiliser à 98 %. Lorsque la vitesse de balayage du laser diminue, l'énergie reçue localement par la poudre est plus importante et permet d'assurer la fusion complète du lit de poudre évitant ainsi la formation de porosités. Cependant, la vitesse de balayage ne doit pas être trop faible pour éviter d'augmenter le temps d'élaboration des matériaux. Une vitesse comprise entre 100 et 200 mm.s^{-1} s'avère être le meilleur compromis entre temps d'élaboration et densité des matériaux.

La figure 3.5c montre que la variation de la distance inter-cordons n'impacte pas significativement la densité des matériaux sur la gamme de paramètres testés. Tang et al. expliquent que si la distance inter-cordons imposée est supérieure à la largeur d'un cordon de lasage, des vides sont créés entre les cordons. Ces vides conduisent soit à la formation de porosités, soit sont comblés par la fusion des couches suivantes. Ce phénomène dépend de la profondeur de re-fusion de la couche précédente et du positionnement des futurs cordons, comme le montre la figure 3.6 [Tang et al. 2017]. Il est donc probable que, dans cette étude, la largeur des cordons de lasage soit du même ordre de grandeur que la plus grande valeur de distance inter-cordon testée ($350 \mu\text{m}$).

(a) $HD < \text{Melt-pool width}$



(b) $HD > \text{Melt-pool width}$

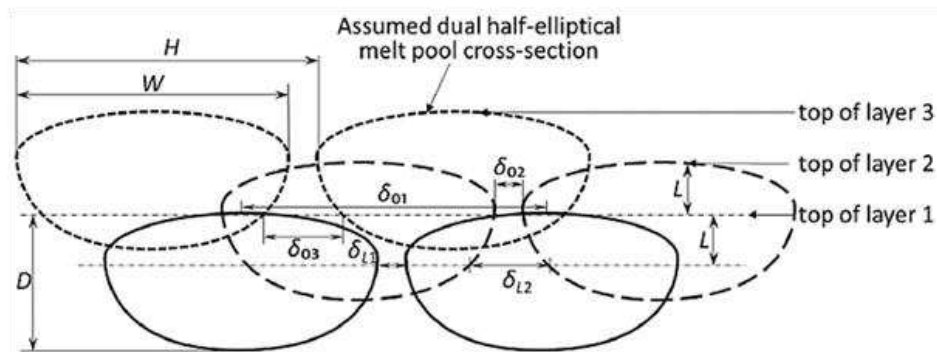


Figure 3.6 – Schéma représentant la disposition des bains de fusion lorsque la distance inter-cordons est (a) inférieure ou (b) supérieure à la largeur d'un cordon [Tang et al. 2017].

Une estimation de la largeur réelle d'un cordon obtenu selon P175V100HD195 est réalisée à partir des micrographies optiques du matériau élaboré. Après une attaque acide de Kalling n°2, des bains de fusion sont visibles sur les micrographies. Leur largeur moyenne est estimée entre 250 et 300 μm et leur profondeur est de l'ordre de 60 à 70 μm . Les largeurs des bains de fusion mesurées sur les micrographies optiques peuvent être sous-estimées à cause du recouvrement possible entre deux bains adjacents. Les profondeurs des bains peuvent également être sous-estimées car ces valeurs n'ont pas pu être mesurées sur la dernière couche fusionnée.

Finalement, aucune des distances inter-cordons testées n'a engendré la formation de vides entre les cordons. Une large gamme de distance inter-cordons peut être utilisée sans impacter la densité des matériaux, comme le montre la figure 3.5. Le choix d'une distance inter-cordons assez grande permet de minimiser le temps d'élaboration des matériaux. Cependant, si la distance inter-cordons devient trop importante, l'espace laissé entre deux cordons voisins entraîne la formation de porosités dans le matériau final. Il est donc important d'adapter le choix de la distance inter-cordons en fonction du choix de la puissance laser et de la vitesse de balayage, et donc en fonction de la largeur du cordon formé. Ceci permet d'assurer un recouvrement suffisant et d'éviter la formation de porosités.

La figure 3.7 présente l'effet des paramètres opératoires sur la répartition des porosités.

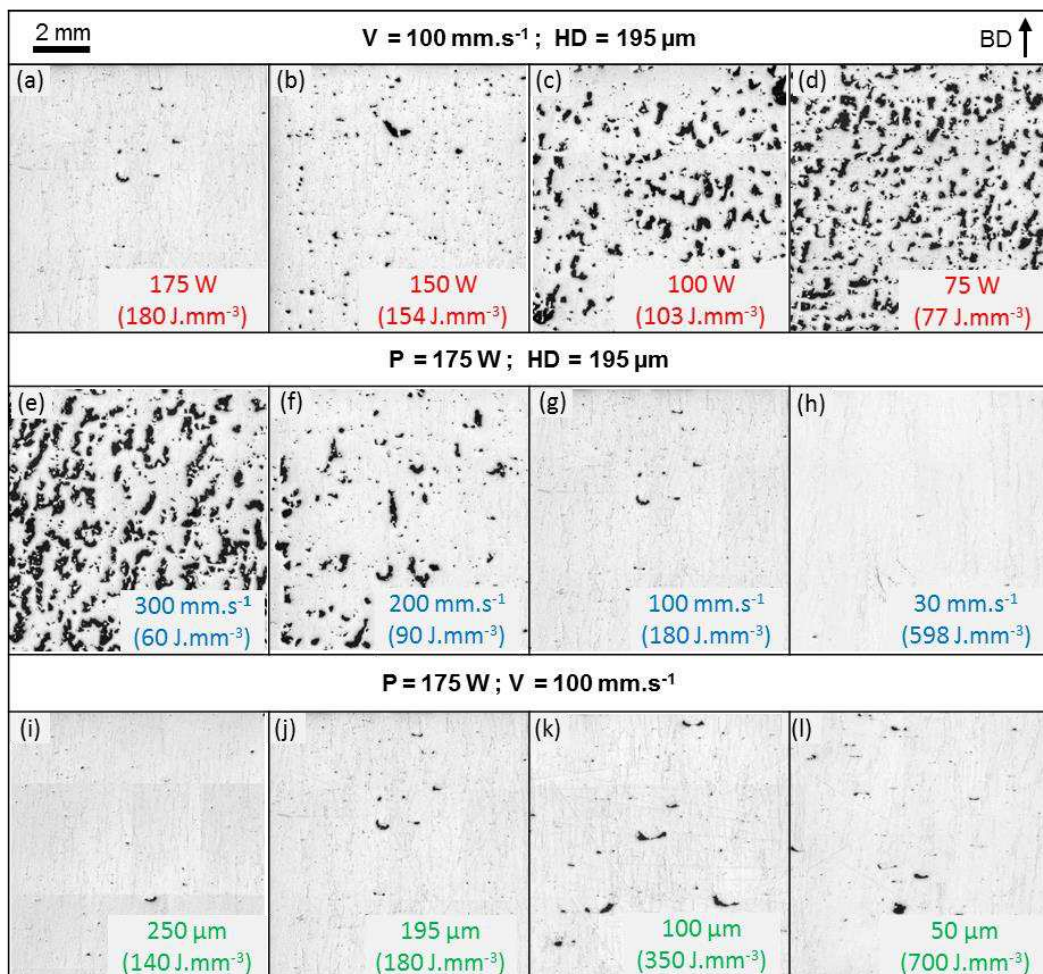


Figure 3.7 – Micrographies optiques montrant l'influence des paramètres opératoires sur la répartition des porosités : (a-d) influence de la puissance laser ; (e-h) influence de la vitesse de balayage et (i-l) influence de la distance inter-cordons.

Une diminution de la puissance laser ainsi qu'une augmentation de la vitesse de balayage entraînent la formation de nombreuses porosités (figure 3.7c-f). Ces porosités sont principalement orientées selon la direction d'élaboration des matériaux et sont attribuées à un manque de fusion de la poudre. Les échantillons les plus poreux sont obtenus pour des densités d'énergie volumiques inférieures à 110 J.mm^{-3} . Cette valeur correspond à l'énergie minimale à transmettre à la poudre pour la faire fusionner sur toute son épaisseur et ainsi minimiser les porosités.

Les échantillons élaborés à différentes distances inter-cordons sont élaborés à des densités d'énergie volumiques supérieures à 140 J.mm^{-3} et sont donc peu poreux. Les quelques porosités contenues dans ces échantillons sont principalement orientées selon la direction transverse à la direction d'élaboration des matériaux (figure 3.7i-l). Les échantillons contenant le plus grand nombre de ce type de porosités sont ceux élaborés à 350 et 700 J.mm^{-3} et donc avec les valeurs de distances inter-cordons les plus faibles (100 et $50 \mu\text{m}$). Dans ce cas, le recouvrement entre deux cordons adjacents deviendrait trop important. De l'évaporation de métal liquide pourrait avoir lieu et conduirait à la formation de fissure de solidification [Bai et al. 2017].

Etude à densité d'énergie linéique constante et à densité d'énergie volumique constante

Afin de mieux comprendre le rôle de la distance inter-cordons sur la densité des matériaux, des échantillons sont élaborés à densité d'énergie linéique constante ($E_l = 1,75 \text{ J.mm}^{-1}$) pour différentes valeurs de distances inter-cordons. Trois couples de puissance laser et de vitesse de balayage sont testés (P175V100 ; P150V86 et P70V40), pour des distances inter-cordons de 50, 100, 195 et $350 \mu\text{m}$. Les résultats obtenus sont présentés en figure 3.8.

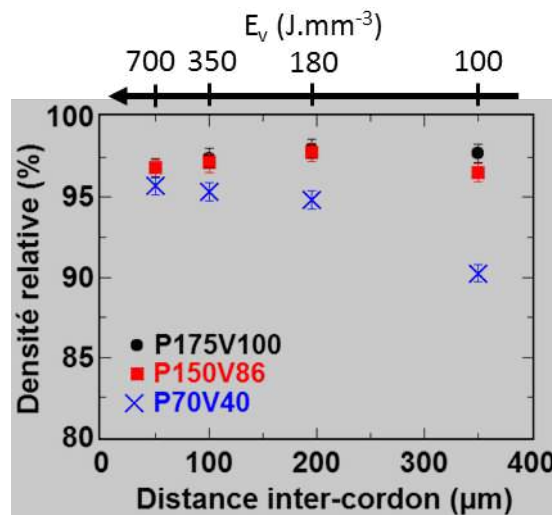


Figure 3.8 – Evolution de la densité relative des matériaux élaborés à densité d'énergie linéique constante ($E_l = 1,75 \text{ J.mm}^{-1}$) en fonction de la distance inter-cordons.

Pour les couples P175V100 et P150V86, la densité des matériaux est relativement constante à 97,5 % quelle que soit la distance inter-cordons fixée. Par contre, à P70V40, la densité des échantillons diminue lorsque la distance inter-cordons augmente et donc lorsque la densité d'énergie volumique diminue. Ce résultat montre, qu'à plus faible puissance laser, il

est nécessaire de fournir une quantité d'énergie supérieure à 110 J.mm^{-3} pour maximiser la densité des matériaux. A 70 W, la densité d'énergie volumique minimale à fournir pour obtenir des matériaux denses est par exemple d'au moins 350 J.mm^{-3} . La largeur d'un cordon ne dépend donc pas seulement du rapport $\frac{P}{V}$ mais aussi du choix de la puissance laser. En effet si celle-ci est faible, le lit de poudre ne peut pas être fusionné dans sa totalité.

Lorsque la puissance du laser est faible ou lorsque la vitesse de balayage est rapide, une diminution de la distance inter-cordons a un effet bénéfique sur la densité des matériaux, comme le montre le tableau 3.1. En effet, une puissance inférieure à 100 W ou une vitesse de balayage supérieure à 300 mm.s^{-1} entraîne la formation de cordons discontinus (figure 3.4). Le fait de réduire la distance inter-cordons pour augmenter le recouvrement entre deux cordons adjacents permet d'effacer certaines discontinuités des cordons en les re-fusionnant. Cela a pour effet d'améliorer la densité des matériaux [Attar et al. 2018].

Tableau 3.1 – Influence de la distance inter-cordons à vitesse de balayage rapide ou à puissance laser faible sur la densité relative des matériaux consolidés.

P (W)	V (J.mm^{-1})	HD (μm)	Densité relative (%)
175	300	195	85,7
175	300	49,5	94,3
175	300	38,5	95,2
100	100	195	89,3
100	100	80	97,3

D'autres élaborations sont effectuées à densité d'énergie volumique constante ($E_v = 180 \text{ J.mm}^{-3}$) mais avec des paramètres opératoires différents. Les matériaux élaborés avec cette densité d'énergie volumique ne présentent pas tous la même densité relative, comme le montre la figure 3.9a. Ces résultats sont en accord avec les observations de Bertoli et al. qui montrent que des mono-cordons élaborés à densité d'énergie volumique constante avec différents couples puissance-vitesse ne sont pas tous continus [Bertoli et al. 2017].

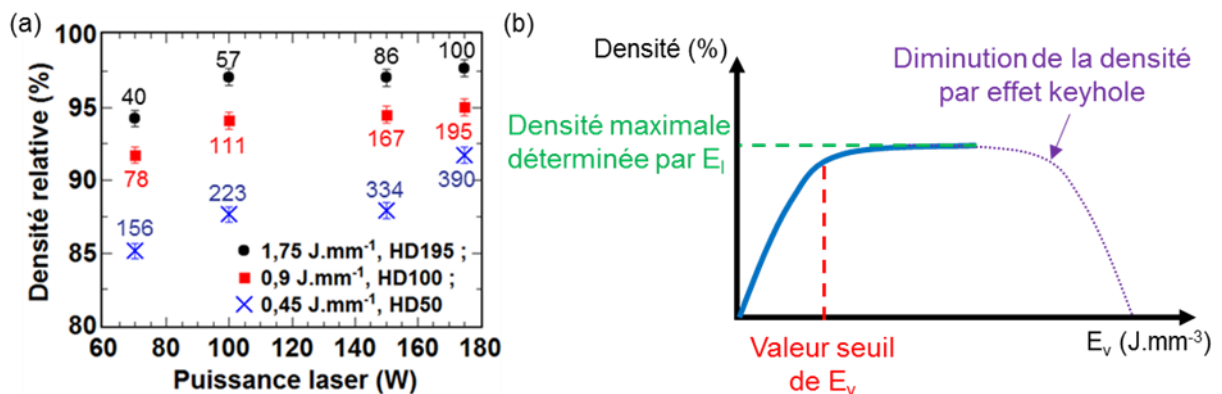


Figure 3.9 – (a) Evolution de la densité relative des matériaux élaborés à densité d'énergie volumique constante ($E_v = 180 \text{ J.mm}^{-3}$) pour différents couples de paramètres opératoires (les vitesses de balayages (en mm.s^{-1}) correspondent aux nombres indiqués à proximité des points de mesure) et (b) Schéma bilan de l'influence de E_1 et E_v sur la densité des matériaux.

Les matériaux les plus denses sont élaborés avec les valeurs de densité d'énergie linéique les plus élevées. Une densité d'énergie linéique de $1,75 \text{ J.mm}^{-1}$ permet d'atteindre une densité maximale de 97/98 % (dans ces conditions, et notamment avec une puissance maximale applicable de 175 W). Cette valeur de densité maximale chute respectivement à 95 % et à 92 % lorsque des densités d'énergie linéiques de $0,9 \text{ J.mm}^{-1}$ et de $0,45 \text{ J.mm}^{-1}$ sont utilisées.

Pour une valeur fixée de densité d'énergie linéique, l'augmentation de la puissance du laser entraîne une augmentation de la densité, malgré l'augmentation concomitante de la vitesse de balayage. **Enfin, la densité d'énergie linéique détermine la densité maximale qu'il est possible d'obtenir au-delà d'une certaine valeur de densité d'énergie volumique, elle-même déterminée par le choix des paramètres opératoires (notamment la puissance laser et la vitesse de balayage)** (figure 3.9b). Il existe également une valeur maximale de densité d'énergie volumique à ne pas dépasser pour éviter l'évaporation de métal liquide et donc une diminution de densité par effet Keyhole [King et al. 2014].

3.1.3. Influence de l'épaisseur de la couche de poudre sur la densité

Afin d'étudier l'influence du choix de l'épaisseur du lit de poudre sur la densité, des matériaux sont élaborés avec des épaisseurs de couche variant de 30 à 100 μm pour différentes conditions opératoires. La figure 3.10a montre qu'à P175V100HD195, la densité relative des matériaux ne varie pas significativement et atteint près de 98,6 % pour des épaisseurs de couche de 30 à 80 μm . Sur cette gamme d'épaisseur du lit de poudre, les matériaux sont élaborés à une densité d'énergie volumique supérieure à la valeur seuil déterminée précédemment de 110 J.mm^{-3} et sont par conséquent denses.

Une baisse de 1 % de la densité est visible pour une épaisseur de couche de 100 μm (selon P175V100HD195). Pour cette épaisseur, la densité d'énergie volumique est de 90 J.mm^{-3} , ce qui est inférieure à la valeur limite pour obtenir des matériaux denses.

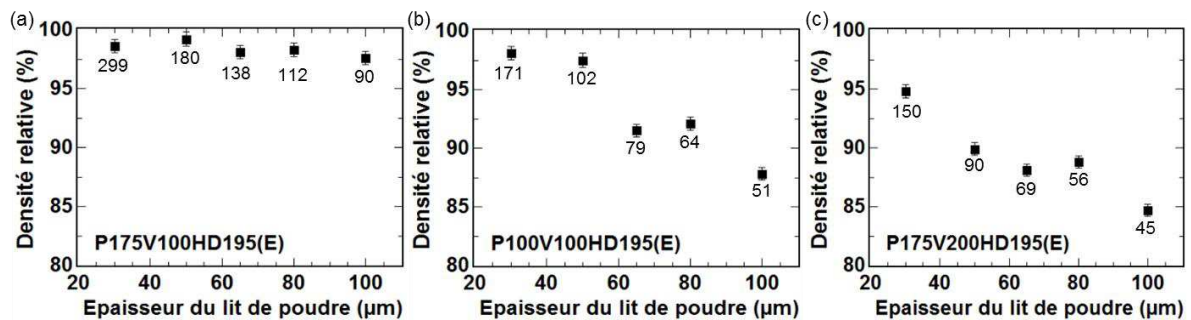


Figure 3.10 – Evolution de la densité des matériaux élaborés en fonction de l'épaisseur du lit de poudre pour des élaborations effectuées selon (a) P175V100HD195 ; (b) P100V100HD195 et (c) P175V200HD195 (les densités d'énergie volumique (en J.mm^{-3}) correspondent aux nombres indiqués sous les points de mesure).

L'effet de l'épaisseur de la couche de poudre est plus important à puissance laser faible ou à vitesse de balayage modérée à rapide. Dans ces conditions opératoires, l'énergie transmise à la poudre devient insuffisante pour fusionner la totalité de l'épaisseur du lit de poudre si celui-

ci est trop épais. Selon P100V100HD195, une chute de la densité de 6 à 10 % est observée à partir de 65 μm d'épaisseur de couche (figure 3.10b). Dans ces conditions opératoires, une puissance laser de 100 W ne permet pas de fusionner toute l'épaisseur de poudre lorsque celle-ci est épaisse ($> 50 \mu\text{m}$).

Pour les échantillons élaborés selon P175V200HD195, la densité relative des matériaux diminue lorsque l'épaisseur de la couche de poudre augmente (figure 3.10c). Bien qu'une puissance laser élevée de 175 W soit utilisée, la vitesse de balayage est suffisamment rapide pour que la chaleur du faisceau laser ne puisse pas diffuser sur toute l'épaisseur de la couche de poudre. En effet, lorsque le faisceau laser entre en contact avec le lit de poudre, de nombreuses réflexions du laser ont lieu entre les différentes particules de poudre. Et plus la couche de poudre est épaisse, plus le nombre de réflexions est important, empêchant le faisceau d'atteindre toutes les particules de poudre [Fischer et al. 2003]. Si le faisceau laser se déplace rapidement (ici à $200 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), il n'a alors pas le temps de fusionner toute l'épaisseur du lit de poudre. Par conséquent, les densités obtenues à cette vitesse ($200 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) sont inférieures à celles obtenues à puissance laser faible (100 W). L'augmentation de la vitesse de balayage impacte donc plus fortement la densité des matériaux qu'une diminution de la puissance laser.

Choisir d'étaler des couches de poudre épaisses ($> 50 \mu\text{m}$) permet de gagner du temps lors de l'élaboration des matériaux. En contrepartie, cela réduit la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses.

3.1.4. Rugosité des matériaux

Les matériaux élaborés sont rugueux, comme le montre la figure 3.11. La face supérieure des échantillons a une rugosité d'environ $5 \mu\text{m}$ et les faces latérales ont une rugosité d'environ $22 \mu\text{m}$. Sur les faces latérales, des particules de poudres partiellement fondues s'agrègent aux bords des échantillons (figure 3.11b). Ce phénomène est lié à la granulométrie de la poudre. Le diamètre médian des particules de poudre utilisées dans cette étude est de $65 \mu\text{m}$, ce qui est plus élevé que celui des poudres classiquement utilisées en fabrication additive (dont le diamètre médian est plutôt inférieur à $40/50 \mu\text{m}$) [Yadroitsev et al. 2010].

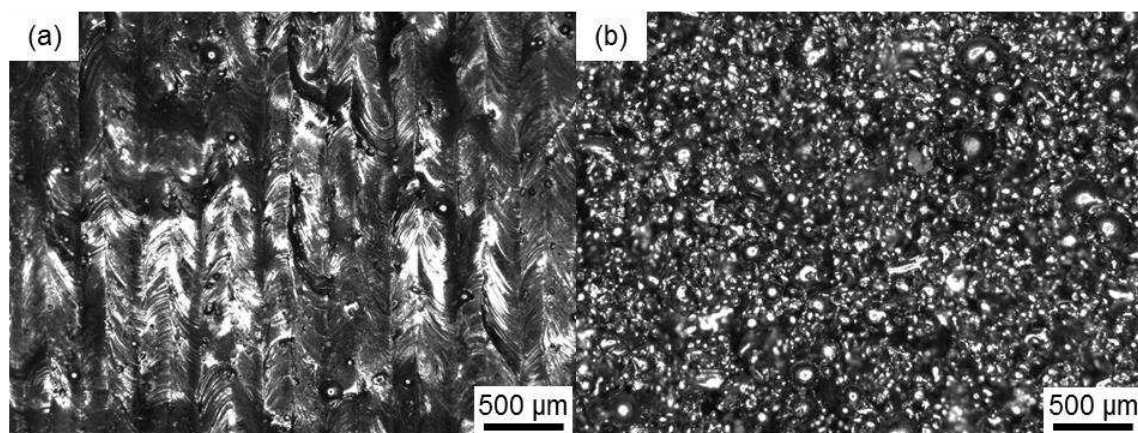


Figure 3.11 – Micrographies optiques de l'état de surface d'un acier ODS élaboré selon P175V100HD195 : (a) vue de la surface et (b) vue d'une face latérale.

La densité des matériaux est mesurée par pesée hydrostatique sur les échantillons bruts de fabrication. La rugosité en surface des échantillons influe sur les mesures de densité en surestimant la masse humide des échantillons. Lorsque des mesures de densité sont réalisées sur des échantillons dont la surface a été polies, les valeurs de densités obtenues sont de 1 à 2 % supérieures à celles mesurées sur les échantillons rugueux.

3.1.5. Bilan

Les résultats montrent qu'il est nécessaire de travailler à puissance laser élevée (supérieure à 175 W) et à vitesse de balayage faible (inférieure à 100 mm.s⁻¹) pour obtenir des matériaux denses (avec la poudre et la machine utilisées dans cette étude). Ces conditions permettent d'obtenir des cordons de lasage continu. Le choix de la puissance et de la vitesse détermine la densité d'énergie linéique transmise à la poudre. Cette valeur influe sur la densité maximale que les matériaux peuvent atteindre. Pour une densité d'énergie linéique de 1,75 J.mm⁻¹, les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude sont denses à 98 %.

La distance inter-cordons doit être choisie en fonction de la largeur d'un cordon de lasage, dont la valeur est liée à la puissance et à la vitesse de balayage. Globalement, l'utilisation d'une distance inter-cordons réduite ou d'une épaisseur de couche de poudre fine permet d'élargir la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses. Cependant, cela augmente considérablement les temps d'élaboration. Un choix de paramètres opératoires selon P175V100HD195 est le meilleur compromis entre densité et rapidité d'élaboration.

3.2. Influence des paramètres opératoires sur la microstructure

3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la taille et la morphologie des grains

Les aciers ODS élaborés par procédé de fusion sélective par laser possèdent des grains colonnaires allongés selon le sens d'élaboration des matériaux, comme le montre la figure 3.12. Les grains font plusieurs centaines de micromètres de long et plusieurs dizaines de micromètres de large. Ils sont de taille bien supérieure à ce qui peut être observé dans les aciers ODS conventionnels où les grains sont de taille inférieure au micromètre [García-Junceda et al. 2012]. Les grains des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser sont bien plus longs que la profondeur mesurée des bains de fusion (60 – 70 µm) et s'étendent en moyenne sur 5 couches.

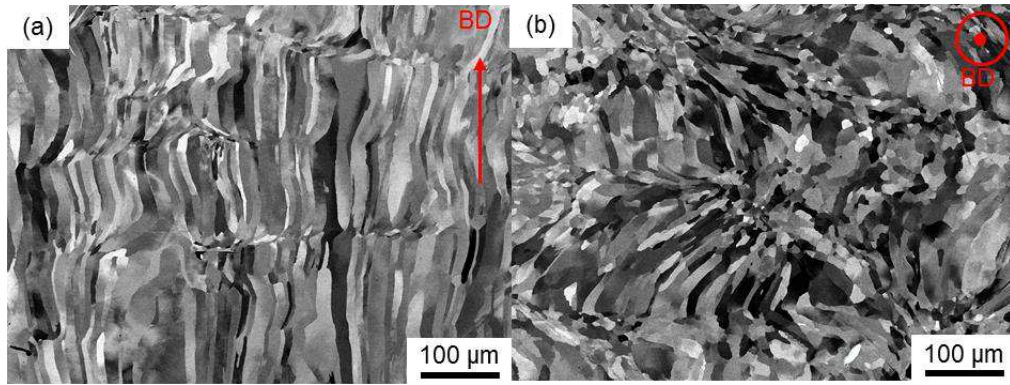


Figure 3.12 – Images MEB - BSE de la microstructure d'un acier ODS élaboré selon P175V100HD195 prises (a) selon la direction d'élaboration (BD) et (b) selon la direction transverse à la direction d'élaboration.

Les grains se développent perpendiculairement aux bords du bain de fusion [DebRoy et al. 2018]. Or, dans cette étude, les bains de fusion sont larges d'au minimum $250\ \mu\text{m}$ et peu profonds ($60 - 70\ \mu\text{m}$). Une croissance colonnaire des grains est donc favorisée. De plus, au passage du laser, un fort gradient thermique est imposé au matériau. La répétition de ce gradient couche après couche entraîne la croissance des grains à travers les différentes couches [Herzog et al. 2016].

Pour tous les types d'acier classiquement élaborés par fusion sélective par laser, les microstructures des matériaux sont plus fines que celles obtenues par fonderie ou par forgeage grâce à la vitesse de refroidissement très rapide imposée en FA [Herzog et al. 2016]. Cependant dans cette étude, les grains des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser sont de tailles plus importantes que celle des aciers ODS élaborés selon les méthodes conventionnelles de consolidation (extrusion à chaud, frittage par CIC ou SPS). Cette différence s'explique par le fait que, dans les méthodes conventionnelles de consolidation, la température de fusion du matériau n'est pas atteinte. Il serait donc préférable de comparer la microstructure des aciers ODS élaborés par fabrication additive avec des aciers ODS élaborés par fonderie. Or ces matériaux ne sont pas fabriqués par cette technique.

Effet de la puissance laser, de la vitesse de balayage et de la distance inter-cordons sur la microstructure des matériaux élaborés

La figure 3.13 présente la microstructure d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires. La comparaison des microstructures des figures 3.13a et 3.13b montre que le passage d'une puissance laser de $175\ \text{W}$ à une puissance laser de $100\ \text{W}$ entraîne un affinement de la microstructure. De même, l'augmentation de la vitesse de balayage de 100 à $300\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ entraîne également un affinement de la microstructure (figure 3.13a et 3.13c).

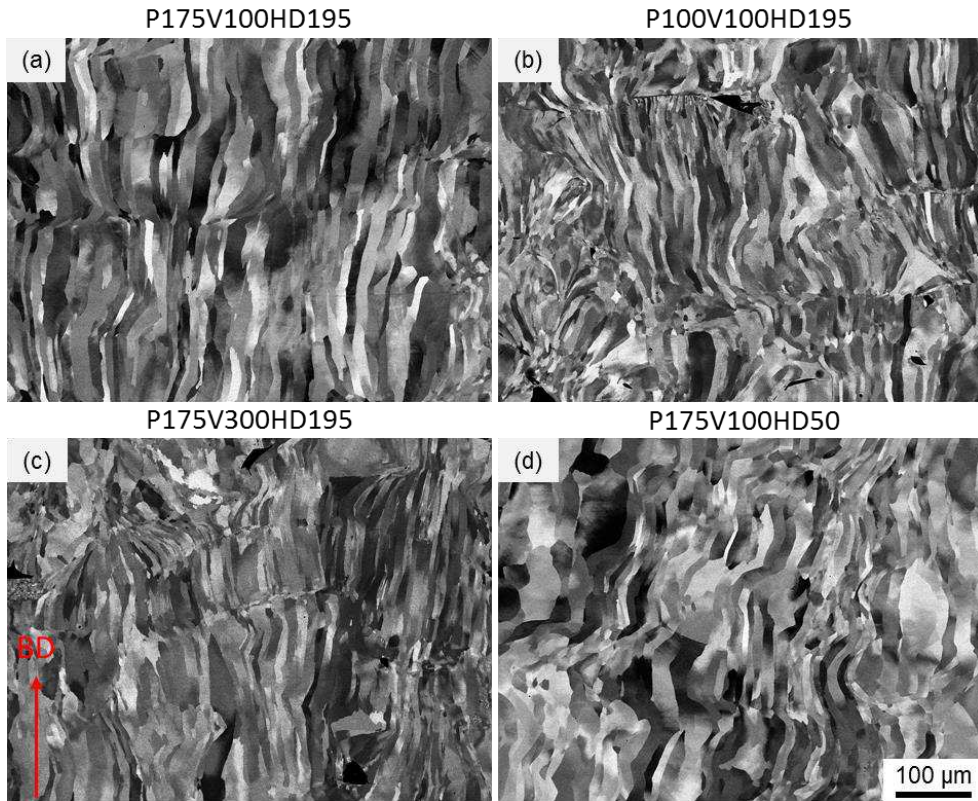


Figure 3.13 – Images MEB – BSE de la microstructure d'aciers ODS élaborés selon (a) P175V100HD195 ; (b) P100V100HD195 ; (c) P175V300HD195 et (d) P175V100HD50.

Une modification des paramètres opératoires influe sur la densité d'énergie volumique transmise à la poudre (Chapitre 1, équation (3)). Par exemple, une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la densité d'énergie volumique et donc de l'énergie transmise à la poudre pour la faire fondre. La température maximale atteinte par le matériau est dans ce cas moins importante. Shi et al. mesurent une température maximale de 2700 °C lors de l'élaboration à P150V100HD50 d'un alliage de nickel (Inconel 718) renforcé par des carbures de titane. Cette température chute à 1500 °C quand les matériaux sont élaborés à P75V100HD50. De même, les températures maximales atteintes à P125V100HD50 et à P125V300HD50 sont respectivement de 2300 °C et 2100°C [Shi et al. 2016].

Une modification de la puissance laser ou de la vitesse de balayage influe également sur la vitesse de refroidissement, \dot{T} (en $K.s^{-1}$), décrite par l'équation (1) :

$$\dot{T} \sim \frac{2 \times \Pi \times \lambda}{A \times E_l} (T_s - T_{pièce}) \quad (1)$$

avec λ , la conductivité thermique ; A l'absorptivité ; T_s , la température de solidus et $T_{pièce}$ la température de la pièce [Yadroitsev et al. 2013]. La vitesse de refroidissement augmente quand la densité d'énergie linéique diminue (donc quand la puissance laser diminue ou quand la vitesse de balayage augmente). Or un refroidissement rapide entraîne un affinement de la microstructure [Herzog et al. 2016]. Une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne donc un affinement de la microstructure.

Le passage d'une distance inter-cordons de 195 à 50 μm entraîne un grossissement des grains (figure 3.13a et 3.13d). La diminution de la distance inter-cordons augmente le taux de

recouvrement latéral entre deux cordons adjacents. Ainsi, le matériau reçoit localement de l'énergie lors du passage du laser formant le cordon n et lors de la formation du cordon voisin ($n+1$). La matière se solidifie une première fois puis elle est refondue en partie. Les grains se forment donc lors de la solidification du cordon n et grossissent lors de la solidification du cordon ($n+1$).

La taille de grains est mesurée à l'aide de micrographies optiques après attaque acide (Kalling n°2) des échantillons. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2. Selon P175V100HD195, les grains mesurent en moyenne 31 μm de large et 495 μm de long. La largeur moyenne des grains varie très peu lorsque la puissance laser est diminuée à 100 W ou la vitesse de balayage augmentée à 300 mm.s^{-1} . Les affinements visibles de la microstructure à 100 W et à 300 mm.s^{-1} sont uniquement liés à la diminution de la longueur des grains. Celle-ci est en moyenne de 226 μm à P100V100HD195 et de 336 μm à P175V300HD195. Une augmentation de la vitesse de balayage ou une diminution de la puissance laser induit donc une diminution de la longueur des grains.

Tableau 3.2 – Evolution de la taille des grains en fonction du choix des paramètres opératoires.

P (W)	V (mm.s^{-1})	HD (μm)	Densité relative (%)	Largeur des grains (μm)	Longueur des grains (μm)
175	100	195	97,5	31 \pm 3	495 \pm 60
100	100	195	89,3	27 \pm 2	226 \pm 32
175	300	195	85,7	26 \pm 3	336 \pm 60
175	100	50	96,9	43 \pm 4	411 \pm 47
Acier ODS extrudé [García-Junceda et al. 2012]			100	0,1 à 3	3 à 9

Le laser doit, pour fusionner la totalité de la couche de poudre, diffuser à travers cette couche et donc se réfléchir entre les particules de poudre [Fischer et al. 2003]. A vitesse de balayage élevée (300 mm.s^{-1}), le faisceau laser se déplace rapidement limitant le nombre de réflexions possible et à puissance laser faible (100 W), l'énergie s'affaiblit rapidement au fur et à mesure des réflexions. Ce phénomène entrainerait la « re-fusion » d'un plus petit volume de matière de la précédente couche par rapport aux conditions opératoires P175V100HD195. Or le fait de moins « re-fusionner » la précédente couche limite la croissance colonnaire des grains et expliquerait la diminution de la longueur des grains observée.

Selon P175V100HD50, les grains mesurent en moyenne 43 μm de large et 411 μm de long. Une diminution de la distance inter-cordons induit donc une augmentation de 12 μm de la largeur moyenne des grains et une diminution de 84 μm de leur longueur moyenne par rapport au matériau élaboré à P175V100HD195. Vu la dispersion élevée des mesures de longueurs des grains, il peut être considéré que la diminution de la distance inter-cordons influence de manière significative uniquement la largeur des grains.

Selon P175V100HD50, la densité d'énergie linéique transmise à la poudre est identique à celle transmise selon P175V100HD195. L'épaisseur de poudre fusionnée est donc similaire entre ces deux gammes de conditions opératoires. Ceci explique pourquoi la longueur des

grains des matériaux élaborés selon P175V100HD50 et selon P175V100HD195 sont semblables.

En revanche, le taux de recouvrement entre deux cordons adjacents augmente lorsque la distance inter-cordons diminue. Le taux de recouvrement est d'environ 85 % selon P175V100HD50 (contre environ 35 % selon P175V100HD195). Le fait de « re-fusionner » une plus grande partie du précédent cordon entraîne un élargissement des grains (de 12 μm en passant d'une distance inter-cordons de 195 à 50 μm). Les grains se forment à la première solidification et s'élargissent ensuite lors du 2^{ème} passage du laser.

Des aciers ODS sont également élaborés selon P100V50HD100. La microstructure des matériaux est présentée en figure 3.14. Ces conditions opératoires ont été choisies afin d'affiner la microstructure des matériaux (en travaillant à 100 W) tout en conservant une densité supérieure à 95 %. Les matériaux obtenus sont d'ailleurs denses à 98 %. La diminution conjointe de la vitesse de balayage (de 100 à 50 mm.s^{-1}) et de la distance inter-cordons (de 195 à 100 μm) a effectivement permis de conserver une densité élevée malgré l'utilisation d'une puissance laser de 100 W. La taille de grains obtenue est alors intermédiaire entre celle des matériaux élaborés selon P175V100HD195 et P100V100HD195. L'effet d'un paramètre opératoire sur la microstructure dépend aussi du choix des autres paramètres opératoires.

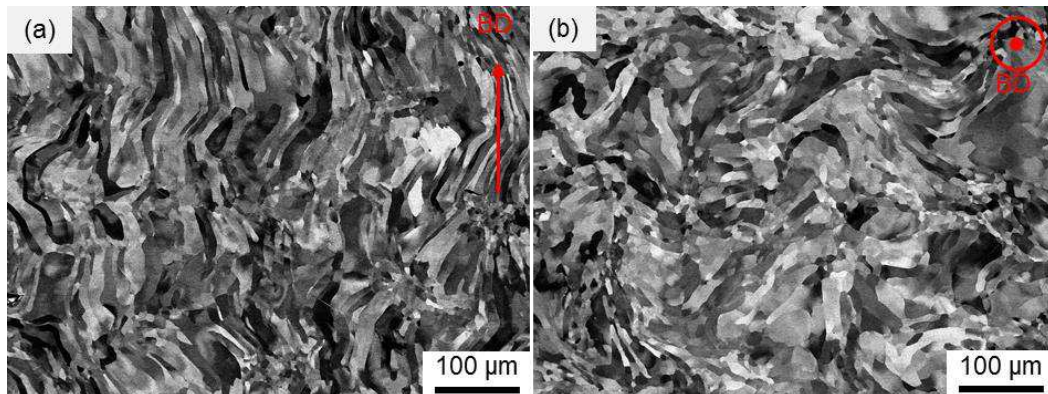


Figure 3.14 – Images MEB – BSE de la microstructure d'aciers ODS élaborés selon P100V50HD100 : (a) selon la direction d'élaboration et (b) selon la direction transverse.

Stabilité de la microstructure en température

Différents traitements thermiques sont réalisés pour étudier la stabilité de la microstructure en température. Après un traitement thermique de 3 heures à 1100 °C, aucune modification significative de la taille de grains est constatée sur les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser, comme le montre les figures 3.15a et 3.15b. Ce phénomène est similaire à ce qui est observé sur les aciers ODS conventionnels. Les recuits après filage sont généralement des traitements thermiques d'une heure à 1100 °C et n'induisent pas de modification significative de leur microstructure [Ding et al. 2015; Shen et al. 2017].

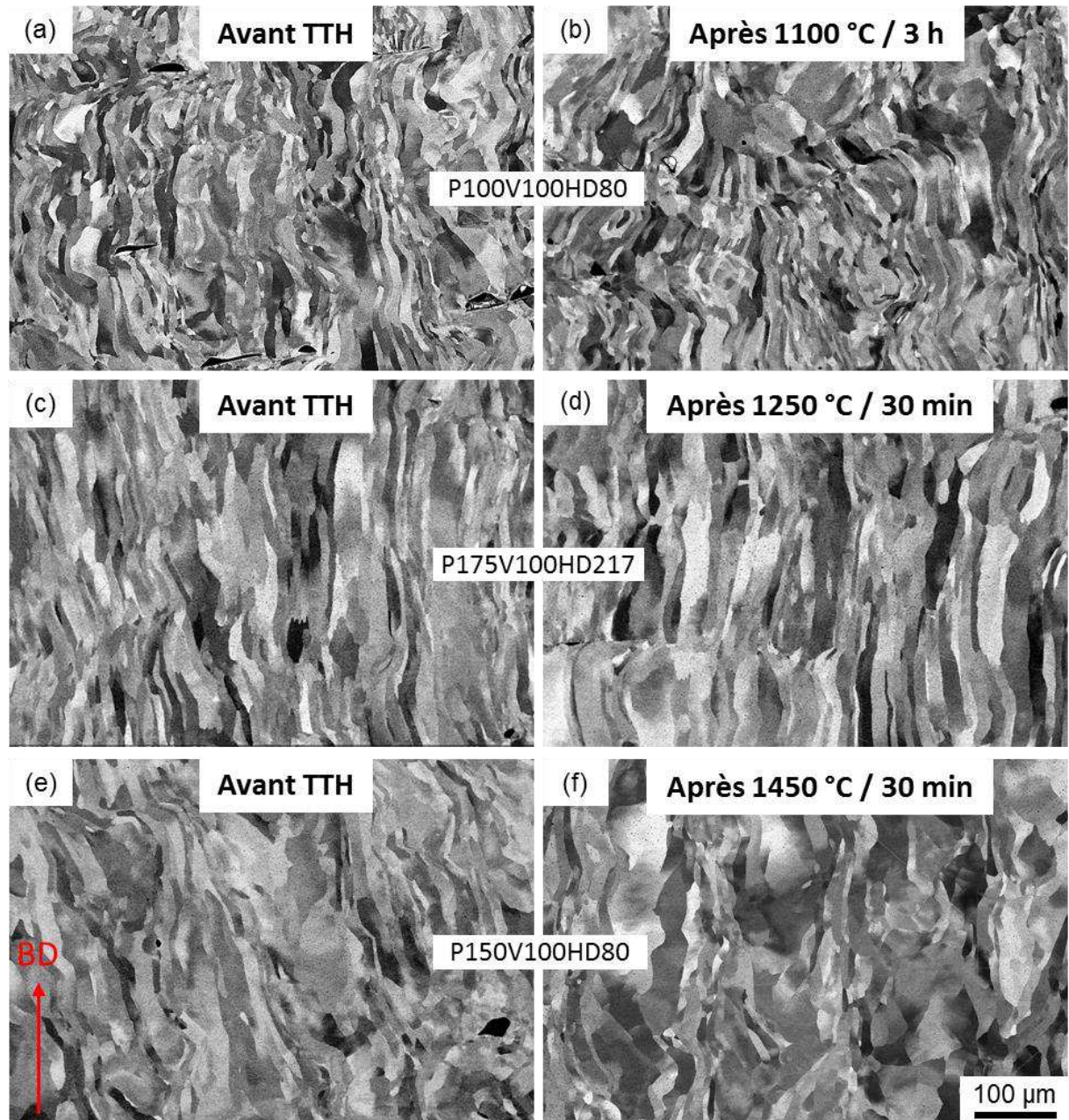


Figure 3.15 – Images MEB – BSE de la microstructure d’aciers ODS avant et après différents traitements thermiques.

A l’issue d’un traitement thermique de 30 minutes à 1250 °C, aucune variation de la morphologie des grains n’est observée. Cependant, une légère croissance de la taille de grains est perceptible (figures 3.15c et 3.15d). Dans le cas des aciers ODS conventionnels, les grains grossissent dès 1150 °C et de manière de plus en plus prononcée lorsque la température des recuits augmente [Xu et al. 2019]. C’est également ce qui est observé dans le cas des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Un grossissement des grains est en effet observé après un traitement thermique de 30 minutes à 1450 °C (figures 3.15e et 3.15f).

La compaction isostatique à chaud pourrait être un moyen de densifier les matériaux à l’issue de leur élaboration par fusion sélective par laser. Un essai de compaction isostatique à

chaud est réalisé sur un acier ODS élaboré selon P100V100HD100(I0). Cet échantillon présente initialement de nombreuses porosités alignées selon la direction d'élaboration (figure 3.16a). Ce résultat est lié au choix de la stratégie de balayage en damier sans rotation du motif entre chaque couche. Des porosités sont laissées systématiquement entre chaque case. Cet échantillon est traité pendant 3 heures à 1100 °C sous une pression de 180 MPa. La figure 3.16b montre que le nombre de porosités présentes dans le matériau a nettement diminué. Un gain de 1 à 2 % de densité est ainsi constaté après CIC. Ce post-traitement est donc un moyen de densifier les matériaux.

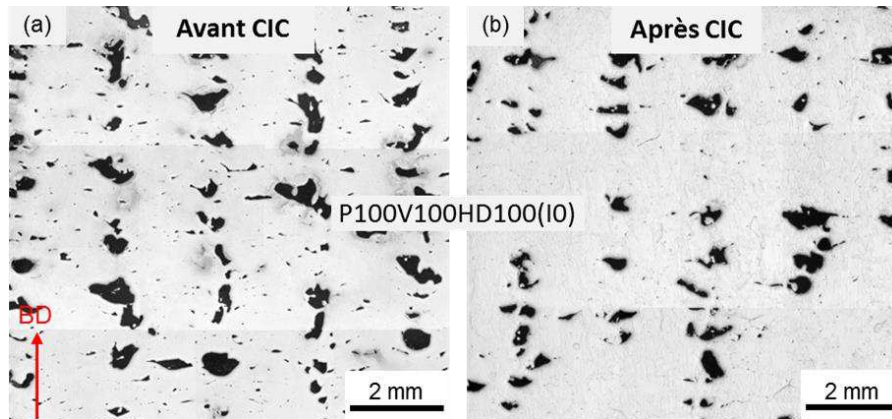


Figure 3.16 – Micrographies optiques présentant la répartition des porosités présentes au sein d'un acier ODS élaboré à P100V100HD100(I0) (a) avant et (b) après compaction isostatique à chaud (1100 °C, 3 h, 180 MPa).

3.2.2. Influence des paramètres opératoires sur la texture des matériaux

Des analyses EBSD sont réalisées sur des aciers ODS élaborés avec différentes gammes de paramètres opératoires. La figure 3.17 montre que la texture cristallographique des matériaux dépend fortement du choix des paramètres opératoires. La texture des matériaux élaborés par fusion sélective par laser dépend, en effet, de l'orientation du plus haut gradient thermique mais aussi de la forme du bain de fusion puisque les grains croissent perpendiculairement aux bords du bain de fusion [DebRoy et al. 2018].

Lorsqu'une plus forte densité d'énergie est transmise au matériau, en diminuant la vitesse ou en augmentant la puissance laser par exemple, un important flux de chaleur est transmis au matériau. Ce flux génère la formation d'un bain de fusion profond qui refond au moins une partie de la couche précédente. Ce phénomène favorise la croissance des grains à travers plusieurs couches et leur texturation selon la direction d'élaboration [AlMangour et al. 2017].

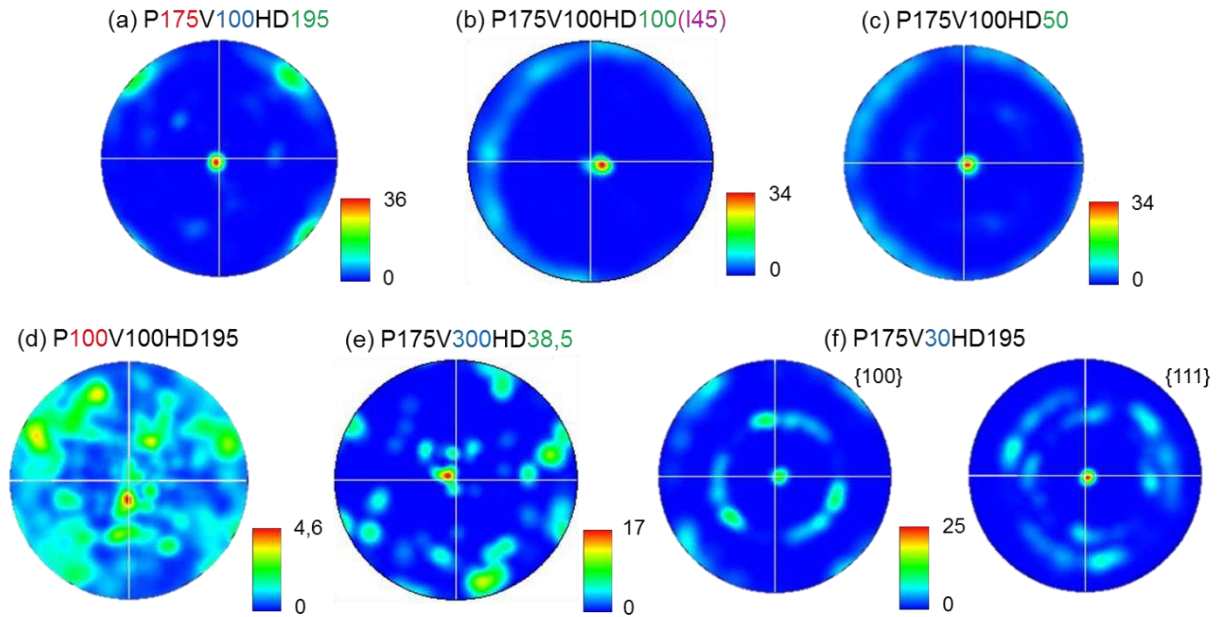


Figure 3.17 – Figures de pôle $\{100\}$ d’aciers ODS élaborés selon (a) P175V100HD195 ; (b) P175V100HD100(I45) ; (c) P175V100HD50 ; (d) P100V100HD195 ; (e) P175V300HD38,5 et (f) P175V30HD195 (la direction d’élaboration des matériaux est au centre des figures de pôle).

Selon P175V100HD195, une forte texturation selon $\langle 001 \rangle$ est visible (figure 3.17a). Cette direction correspond à la direction d’élaboration des matériaux mais aussi à la direction de croissance rapide pour une structure cubique centrée d’une matrice métallique [Kou 2002]. Si le matériau est élaboré avec une stratégie de balayage en damier, alors une texture de fibre est développée selon $\langle 001 \rangle$ (figure 3.17b). La rotation du motif de 45° entre les différentes cases mais aussi entre les couches modifie légèrement l’orientation du plus fort gradient thermique. Ce gradient thermique n’est plus parallèle à la direction d’élaboration mais s’incline légèrement par rapport à cette direction en fonction la case qui est en train d’être fusionnée, ce qui induit une texture de fibre.

La distance inter-cordons n’influence pas la texture des matériaux de manière significative (figure 3.17c). La densité d’énergie linéique transmise à la poudre est constante pour une distance inter-cordons de 50 à 195 μm . Ceci implique que la largeur et la profondeur du bain de fusion ne sont pas modifiées. La direction de croissance des grains n’est donc pas modifiée. En revanche, le fait de re-fusionner le précédent cordon induit une texture de fibre, similaire à celle observée sur le matériau élaboré avec une stratégie en damier.

Selon P100V100HD195, la texture des matériaux selon la direction $\langle 001 \rangle$ est considérablement réduite par rapport au matériau élaboré à P175V100HD195 (figure 3.17d). Ce résultat peut s’expliquer par le fait qu’à P100V100HD195, une plus faible densité d’énergie volumique est transmise à la poudre. Le gradient thermique selon la direction d’élaboration est moins prononcé et donc induit une diminution de la texturation des matériaux.

Selon P175V300HD38,5, la texturation des matériaux selon la direction $\langle 001 \rangle$ est également diminuée par rapport au matériau élaboré selon P175V100HD195 (figure 3.17e). Il est à noter que cette cartographie EBSD est réalisée sur un matériau élaboré avec une plus

faible distance inter-cordons pour limiter les porosités. Selon P175V30HD195, la vitesse est très lente. Dans ce cas, la vitesse de refroidissement devient suffisamment lente pour que les grains s’orientent selon la direction $\langle 111 \rangle$ qui est la direction dense d’une structure cubique centrée (figure 3.17f).

La texturation des matériaux est également étudiée par diffraction des rayons X. Ces analyses permettent d’étudier un plus grand nombre de grains que les cartographies EBSD. En effet, les cartographies EBSD sont effectuées sur 0,856 mm². Les grains étant de grandes dimensions, cette surface ne permet d’étudier la texture que d’environ 3 grains dans la longueur et d’environ 30 à 40 grains dans la largeur. En DRX, le faisceau fait plusieurs millimètres de diamètre, ce qui permet d’analyser un nombre de grains plus important que par EBSD et donc d’avoir une vision plus globale de la texture des matériaux. Les données obtenues en DRX, présentées en annexe B, confirment les résultats issus des analyses EBSD. Ces résultats montrent que le nombre de grains analysés par EBSD est suffisant pour obtenir une analyse représentative de l’échantillon.

3.2.3. Etude de la précipitation

Caractérisations de la précipitation d’un acier ODS élaboré par fusion sélective par laser

Une répartition homogène de précipités est observée dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Aucune ségrégation préférentielle aux joints de grains n’est observée (figure 3.18a). Les observations effectuées par MEB montrent que le diamètre moyen de ces précipités est de 95 nm. Les images MEB ne permettent pas d’analyser les précipités de tailles inférieures à 30 nm. Les analyses EDX sur ces précipités révèlent qu’ils sont riches en yttrium, en titane et en oxygène (figure 3.18b).

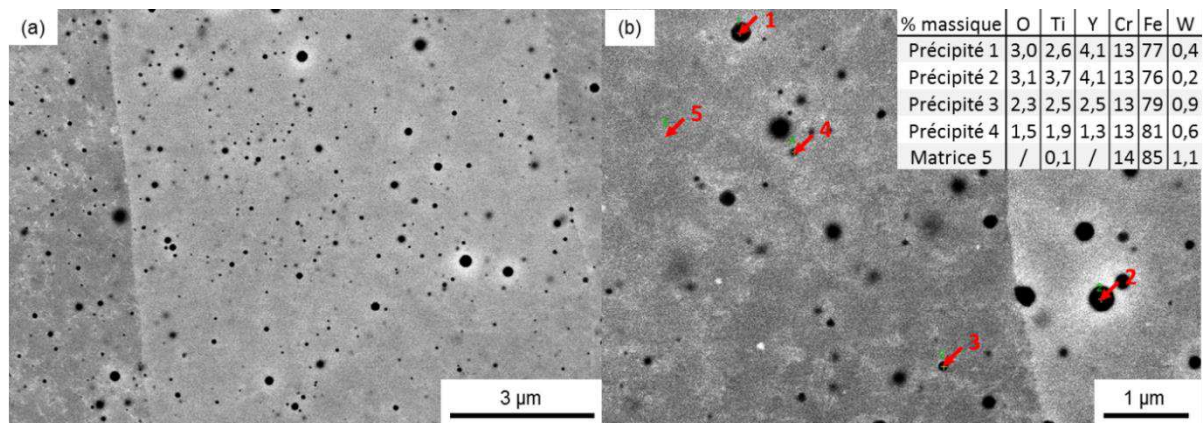


Figure 3.18 – Images MEB-BSE (a) de la répartition et (b) analyses EDX de la précipitation formée au sein d’un acier ODS élaboré par fusion sélective par laser selon P175V100HD195.

Une caractérisation plus fine de ces oxydes est réalisée au MET. Ces analyses montrent que des oxydes plus fins, inférieurs à 10 nm, sont également présents dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser, comme le révèlent les clichés de la figure 3.19. Le diamètre moyen des oxydes mesurés au MET est de 20 nm. Malgré les différentes étapes de

fusion de la matrice au cours du procédé de fabrication, les aciers ODS conservent la présence d'une dispersion fine d'oxydes dans la matrice (figure 3.19c). Toutefois, certains oxydes coalescent au cours des différents cycles thermiques induits par les fusions successives et conduisent à la formation des plus gros oxydes visibles au MEB (pouvant aller jusqu'à 300 nm de diamètre).

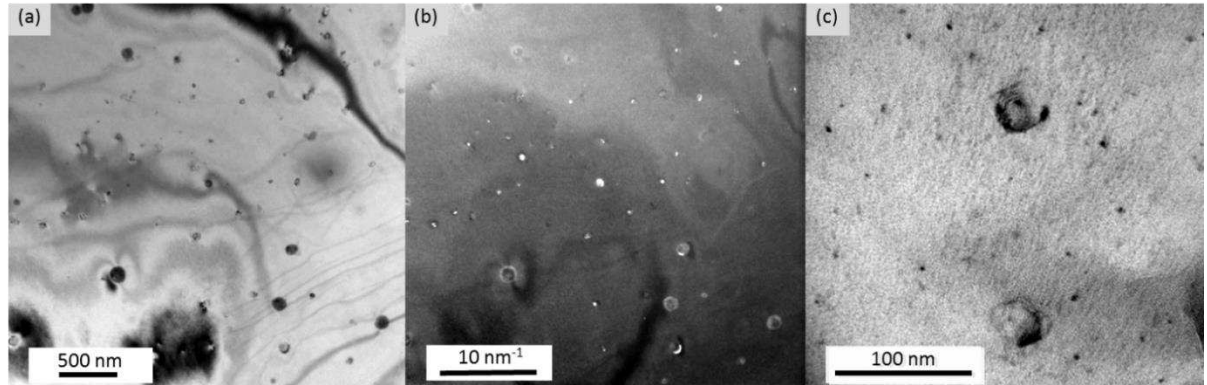


Figure 3.19 – Images MET prises (a) en champ clair et (b) en champ sombre de la précipitation présente au sein d'un acier ODS élaborés selon P175V300HD38,5 et (c) image MET en champ clair de la précipitation contenue dans un acier ODS élaboré selon P175V100HD50 par procédé de fusion sélective par laser.

Les analyses EDX réalisées au MET confirment que les précipités sont riches en oxygène, en titane et en yttrium. L'yttrium et le titane sont présents dans des proportions équivalentes pour les précipités 1 et 2 de la figure 3.20. Le précipité 3 contient deux fois plus de titane que d'yttrium. Les oxydes recherchés dans les aciers ODS sont des oxydes en phase pyrochlore et de stœchiométrie $Y_2Ti_2O_7$ [Zhang et al. 2016]. Dans ces oxydes, l'yttrium et le titane sont contenus dans des proportions identiques. Ces oxydes ne sont cependant pas les seuls à se former au sein des aciers ODS [Simondon 2018].

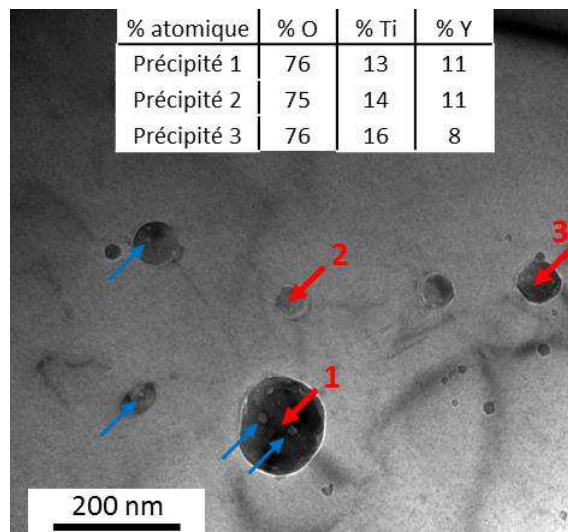


Figure 3.20 – Analyses EDX réalisées au MET de la précipitation observée au sein d'un acier ODS élaboré par procédé de fusion sélective par laser selon P175V300HD38,5 (Les flèches bleues révèlent la présence de contrastes différents dans les précipités).

La nature des précipités est identifiée plus précisément à l'aide de clichés de diffraction, présentés en figure 3.21. Les deux précipités analysés font 90 nm de diamètre. Sur le cliché de diffraction du précipité 1, des distances inter-réticulaires moyennes de 0,585 nm et de 0,186 nm sont mesurées. Ces distances sont cohérentes avec la distance inter-réticulaire de 0,582 nm pour la famille de plans $\{111\}$ et avec la distance inter-réticulaire de 0,178 nm pour la famille de plans $\{044\}$ de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$. Cet oxyde a une structure cubique et le cliché de diffraction présente des spots d'intensités plus faibles typiques des points de sur-structure des structures de type pyrochlore [Badjeck et al. 2015]. Sur le cliché de diffraction du précipité 2, des distances inter-réticulaires moyennes de 0,367 nm et 0,236 nm sont mesurées. Ces distances peuvent correspondre à la distance inter-réticulaire de 0,351 nm de la famille de plans $\{210\}$ de l'oxyde YTi_2O_6 et à la distance inter-réticulaire de 0,236 nm de la famille de plans $\{112\}$ de l'oxyde YTi_2O_6 . Ces deux oxydes font partie des oxydes stables rencontrés dans les aciers ODS [Dumont et al. 2014].

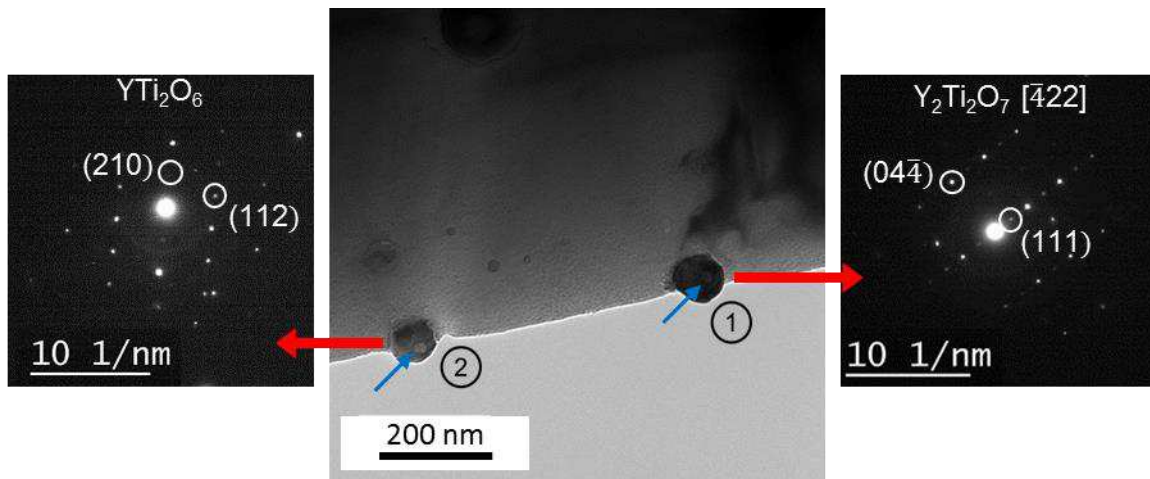


Figure 3.21 – Image MET et clichés de diffraction de deux oxydes, identifiés comme étant $Y_2Ti_2O_7$ (précipité 1) et YTi_2O_6 (précipité 2), présents dans un acier ODS élaboré par fusion sélective par laser selon P175V300HD38,5 (les flèches bleues révèlent la présence de contrastes différents dans les précipités).

Des analyses en microscopie électronique à haute résolution sont également réalisées. Le précipité, illustré en figure 3.22a, a un diamètre de 90 nm. Il est donc de la même taille que ceux analysés précédemment par diffraction. Cet oxyde possède une structure cubique à faces centrées comme le montre le losange visible sur la transformée de Fourier (figure 3.22b). Des distances inter-réticulaires moyennes de 0,57 nm et de 0,16 nm sont mesurées. Ces distances sont cohérentes avec la distance inter-réticulaire de 0,582 nm pour la famille de plans $\{111\}$ de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$ et avec la distance inter-réticulaire de 0,178 nm pour la famille de plans $\{044\}$ de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$.

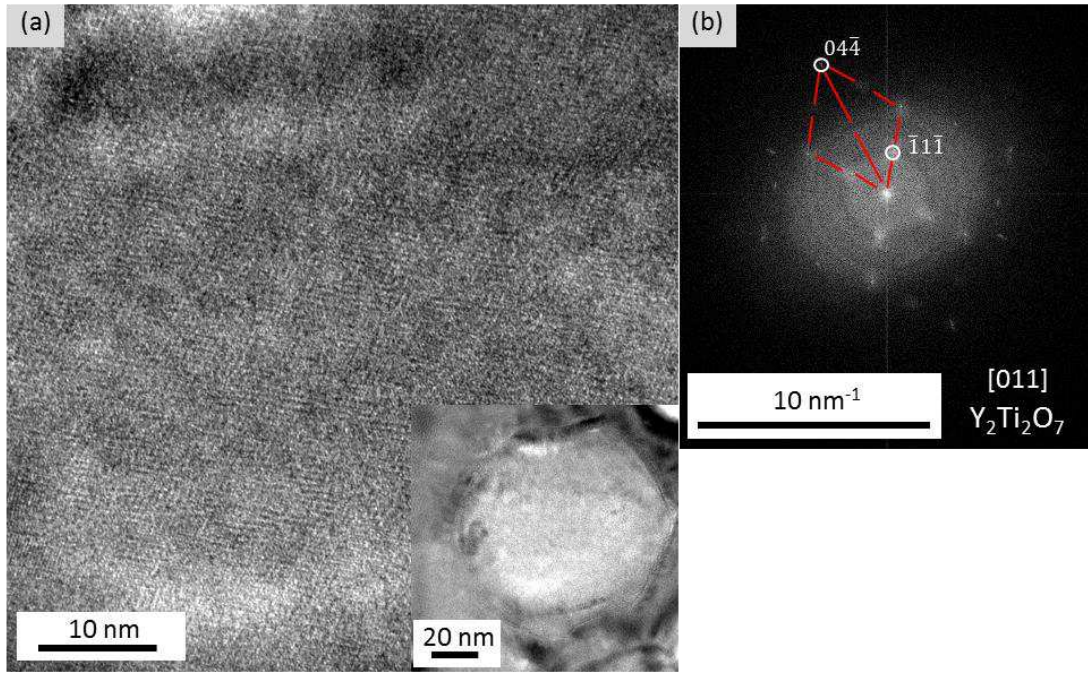


Figure 3.22 – Image MET (a) prise en haute résolution et (b) la transformée de Fourier qui lui est associée d'un oxyde en phase pyrochlore présent dans un acier ODS élaboré par fusion sélective par laser selon P175V100HD195.

Inclusions micrométriques

Des inclusions sont également présentes au sein des porosités de formes irrégulières, comme le montre la figure 3.23a. Ces inclusions ont une taille de plusieurs dizaines de micromètres. Des analyses EDX sur ces inclusions révèlent qu'elles sont riches en yttrium, en titane et en oxygène (figure 3.23b). La teneur en yttrium est de 71 %m dans ces inclusions ce qui est très supérieur aux teneurs en titane et en oxygène qui sont respectivement de 5 et 22 %m. Ce type d'inclusion pourrait soit provenir de l'agglomération de plusieurs précipités, soit être issues d'oxydes d'yttrium ayant faiblement réagi au cours du broyage.

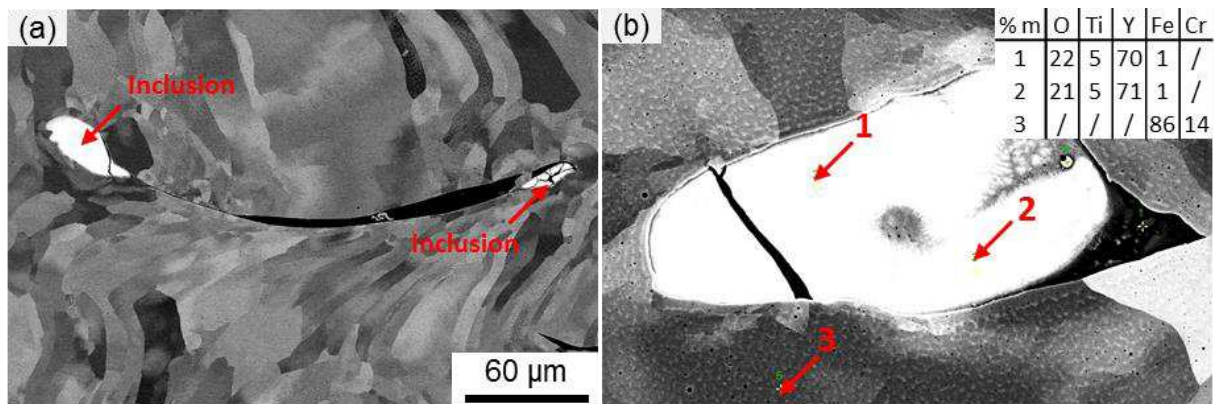


Figure 3.23 – Images MEB – BSE (a) d'inclusions présentes au sein de porosités et (b) analyses EDX sur une inclusion

Identification des contrastes blancs

Sur les figures 3.20, 3.21 et 3.24, des contrastes plus clairs (indiqués par des flèches bleues) sont observés dans les oxydes. Ces contrastes grossissent avec la taille des oxydes. Des analyses EDX sont réalisées sur un contraste de diamètre supérieur au volume d'analyse afin d'étudier séparément la nature chimique de la structure observée en contraste blanc et l'oxyde. Les mesures montrent une chute du signal de l'yttrium et du titane dans la zone correspondant au contraste blanc (figure 3.24b). Aucun autre élément n'est détecté. Les contrastes blancs pourraient donc être des cavités.

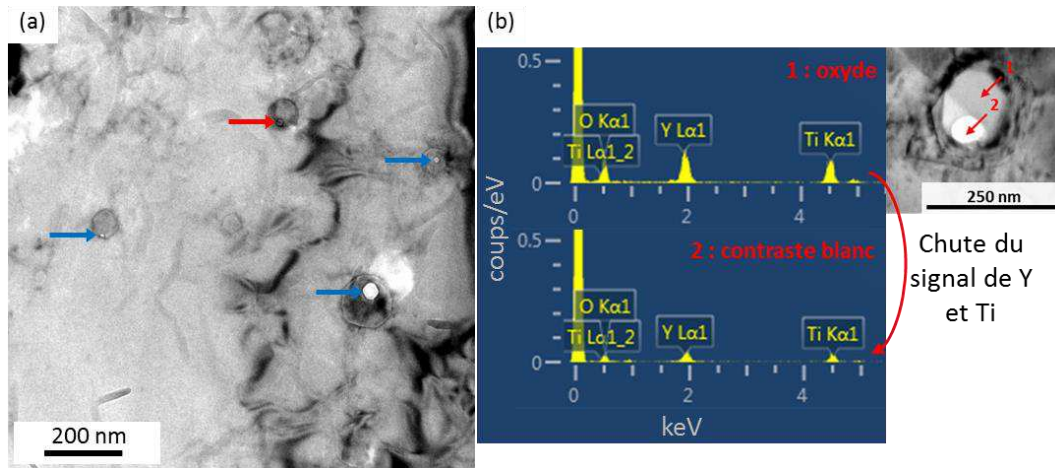


Figure 3.24 – (a) Image MET prise en champ clair de la précipitation d'un acier ODS élaboré par fusion sélective par laser selon P175V100HD195 (les flèches bleues révèlent la présence de contrastes différents dans les précipités et la flèche rouge montre une boucle de dislocation) et (b) analyses EDX réalisées sur un oxyde et sur son contraste blanc (P100V100HD195).

Des cartographies EFTEM sont réalisées afin de valider cette hypothèse (figure 3.25). Il est à noter que l'yttrium n'est ici pas détectable en EFTEM car au seuil L de l'yttrium, le signal est très faible et au seuil N, le signal est superposé aux pertes par plasmon [Certain et al. 2010]. Ces analyses révèlent que les précipités ne contiennent ni fer ni chrome. Dans la zone correspondant au contraste blanc, aucun élément n'est détecté. La cartographie d'épaisseur effectuée révèle une diminution du rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et le libre parcours moyen des électrons ($\frac{t}{\lambda}$) dans la zone correspondant au contraste blanc. Ces analyses laissent supposer, une nouvelle fois, que les contrastes blancs observés dans les particules seraient des cavités. Dans l'exemple de la figure 3.25a, cette cavité est probablement complètement percée. Il est toutefois rare d'observer des cavités au sein d'oxyde mixte Y-Ti-O et particulièrement au sein d'oxyde en phase pyrochlore. Des bulles de gaz peuvent être accolées aux oxydes mais ne sont jamais présentes au sein de l'oxyde [Chang et al. 2015]. Il est intéressant de se demander si le procédé de fusion sélective par laser pourrait permettre la formation de défauts (cavité, bulle de gaz...) au sein d'un oxyde mixte Y-Ti-O.

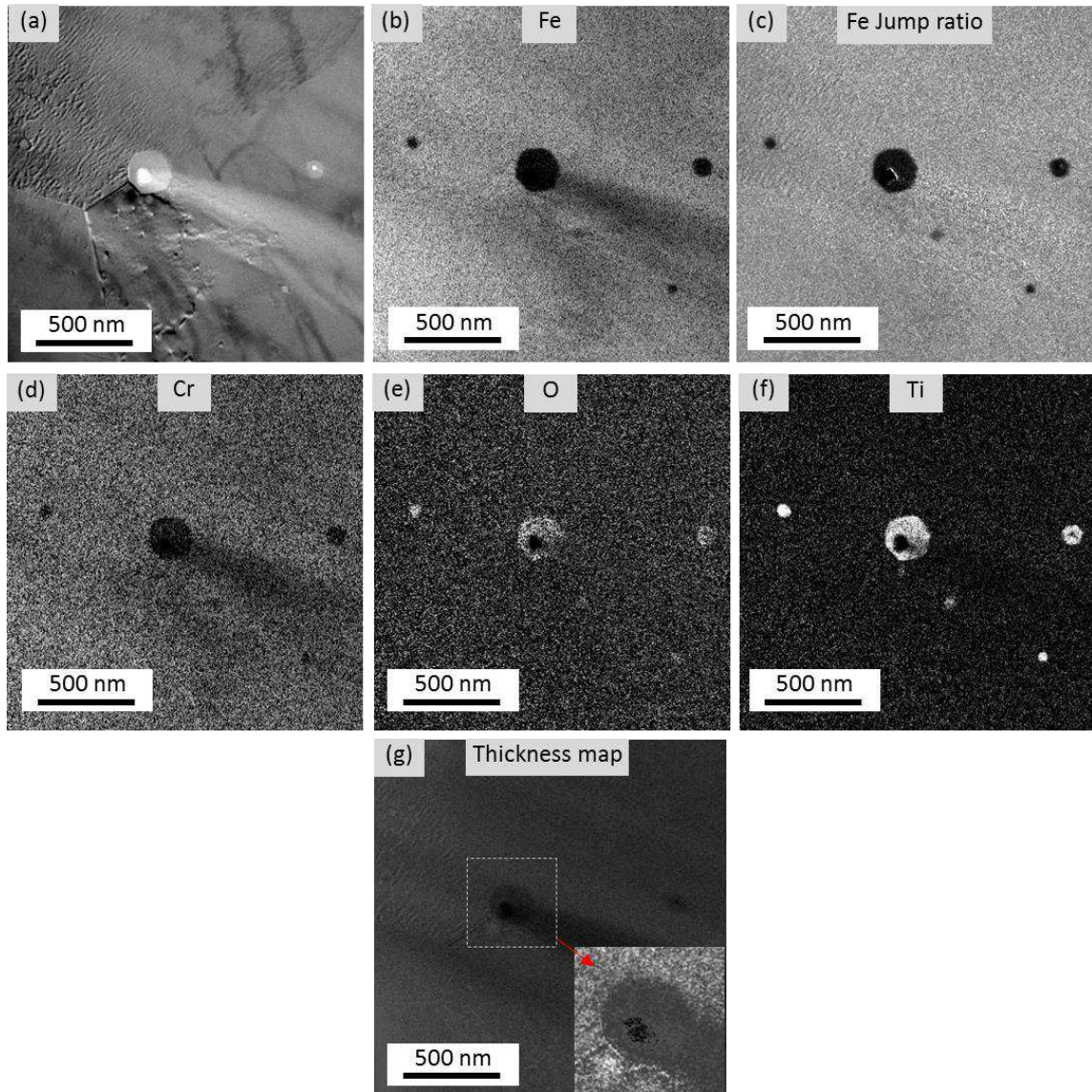


Figure 3.25 – Cartographies EFTEM : (a) image zero-loss, (b) carte élémentaire du Fe à 2 fenêtres, (c) carte élémentaire du Fe à 3 fenêtres, (d) carte élémentaire du Cr, (e) carte élémentaire de l'O, (f) carte élémentaire du Ti et (g) cartographie d'épaisseur

La présence de ces cavités au sein des oxydes pourrait être un indicateur fort des mécanismes de formation des précipités au cours de la fusion sélective par laser. Il est donc important de valider la nature de ces contrastes blancs. Pour cela, une approche simplifiée d'holographie électronique est réalisée par acquisition de série focale. La figure 3.26 présente les résultats obtenus sur un oxyde présentant un contraste blanc en son centre. La comparaison des clichés MET de cette particule en focalisé, sous-focalisé et sur-focalisé montre l'existence de contrastes de Fresnel, suggérant une modification du potentiel électromagnétique induit par cet objet au sein du précipité (figures 3.26a-c).

L'holographie électronique confirme cette modification de potentiel en montrant que la phase de l'onde électronique chute à cet endroit, suggérant une baisse du potentiel électromagnétique. Cette baisse peut être due à une chute du nombre d'atome vue par les électrons, ce qui est cohérent avec une cavité (figure 3.26d). Une mesure d'épaisseur par

EFTEM montre une chute d'épaisseur au niveau de la zone correspondant au contraste blanc (figure 3.26e). Toutes les analyses réalisées sur ces contrastes blancs tendent donc vers le fait qu'il s'agit de cavités. Il faut désormais savoir d'où proviennent ces cavités et comment elles peuvent se former au sein des oxydes. Les mécanismes de formations des précipités seront discutés en détail dans le chapitre 5.

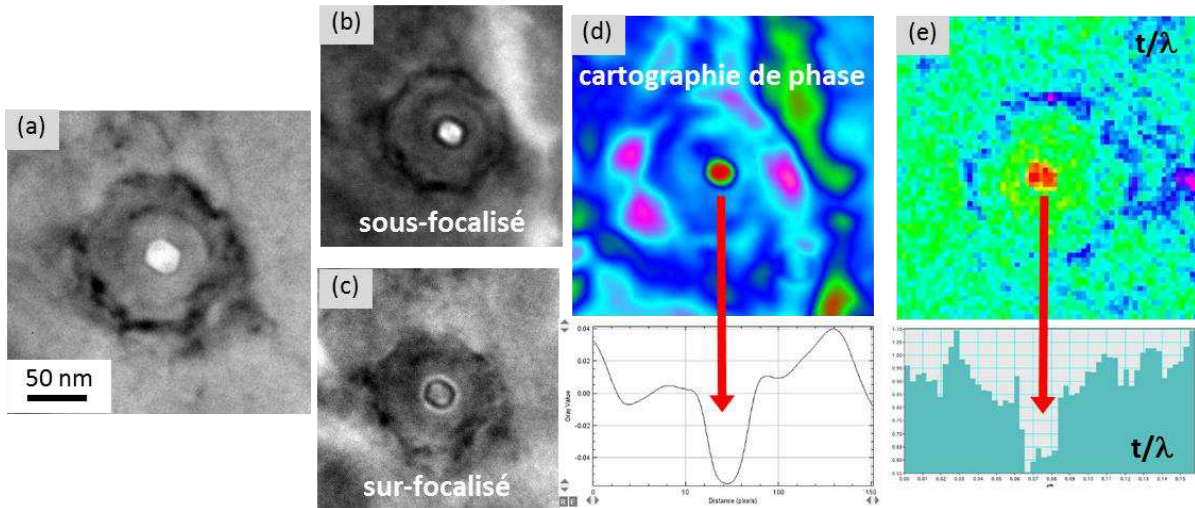


Figure 3.26 – Images MET en champ clair d'un oxyde présentant un contraste blanc (a) focalisé ; (b) sous-focalisé ; (c) sur-focalisé ; (d) la cartographie de phase qui lui est associée ainsi que le diagramme d'évolution de la phase et (e) la cartographie d'épaisseur qui lui est associée et le diagramme d'évolution de t/λ .

Comparaison avec les aciers ODS conventionnels

Dans les aciers ODS conventionnels, la taille des oxydes mixtes Y-Ti-O est le plus souvent inférieure à 10 nm [Zhao et al. 2017]. D'autre part, les plus gros précipités observés peuvent atteindre des tailles micrométriques et sont le plus souvent des oxydes de titane ou des carbures [Sakasegawa et al. 2009a; Olier et al. 2013].

Dans les aciers ODS conventionnels, les travaux de Sakasegawa et al. montrent également que la nature des oxydes tend à être corrélée à leur taille (figure 3.27). Les oxydes de tailles inférieures à 15 nm sont plutôt des oxydes mixtes Y-Ti-O en sous stœchiométrie (par rapport à la phase pyrochlore) alors que les oxydes de tailles comprises entre 15 et 35 nm sont majoritairement des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ en phase pyrochlore. Les plus gros oxydes sont soit des oxydes de titane, d'aluminium ou des agrégats d'oxydes mixtes Y-Ti-O. Ces oxydes nuisent aux propriétés mécaniques des aciers ODS en se formant préférentiellement aux joints de grains.

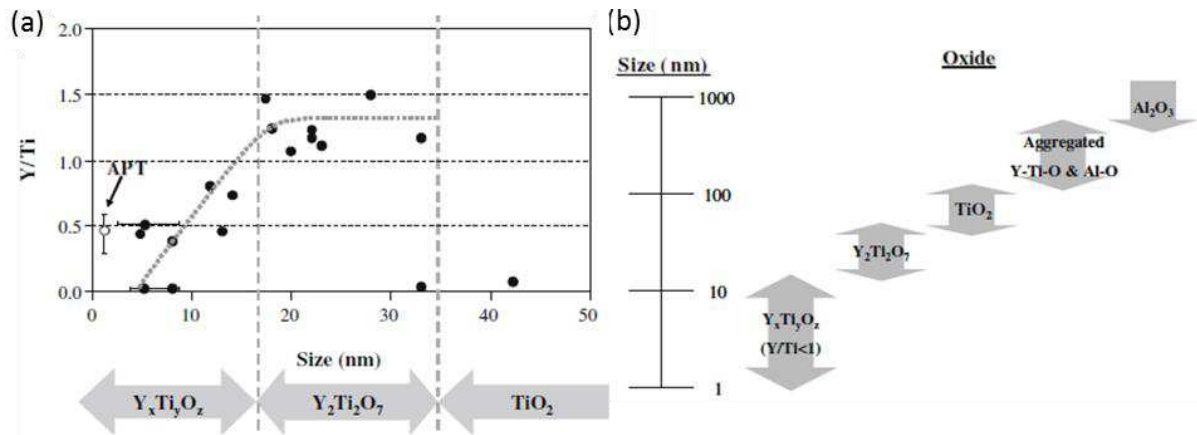


Figure 3.27 – Corrélation (a) entre le ratio Y/Ti et la nature des oxydes et (b) entre la taille des oxydes et la nature des oxydes [Sakasegawa et al. 2009a].

La précipitation contenue dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser est légèrement différente de celle contenue dans les aciers ODS conventionnels. Bien que l'on retrouve les mêmes types d'oxydes mixtes Y-Ti-O, aucun précipité de type carbure ou oxyde de titane n'est observé dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Les observations montrent également que la taille des oxydes n'a pas d'influence significative sur leur nature chimique.

Tous les oxydes analysés dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser sont riches en yttrium et en titane. La stœchiométrie des oxydes varie d'un précipité à l'autre, indépendamment de leurs tailles. Par exemple, les précipités de la figure 3.21 font tous les deux 90 nm de diamètre mais sont de natures différentes. Aucune corrélation entre la taille et la nature chimique des oxydes présents dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser n'est observée.

Les oxydes observés ont un diamètre plus élevé que les oxydes présents dans les aciers ODS conventionnels. Cette différence est probablement liée aux multiples fusions et cycles thermiques subis par le matériau au cours du procédé qui permettraient aux oxydes de s'agglomérer lors des refusions.

Effet des paramètres opératoires sur la précipitation

A partir de plusieurs clichés MET en champ clair, les diamètres de plusieurs dizaines d'oxydes (entre 44 et 135 en fonction de l'échantillon) sont mesurés sur chacun des échantillons d'aciers ODS élaborés selon différentes conditions opératoires. Les diamètres moyens de ces précipités sont présentés dans le tableau 3.3.

Pour les conditions opératoires P175V100HD195, P100V100HD195 et P175V300HD195, les oxydes mesurés ont une taille moyenne d'environ 20 nm. L'échantillon élaboré selon P175V100HD50 présente des précipités de plus petite taille, avec un diamètre moyen d'environ 14 nm. Lors des observations MET, un nombre moins important d'oxydes volumineux était présent. Ce résultat peut soit provenir de l'échantillonnage, soit plus vraisemblablement des conditions opératoires choisies comme cela sera discuté dans la partie 3.3.2.

Tableau 3.3 – Diamètres moyens des précipités contenus dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser à différentes conditions opératoires.

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	Diamètre moyen au MET (nm)
175	100	195	21 ± 7
100	100	195	19 ± 6
175	300	195	21 ± 8
175	100	50	14 ± 4

Stabilité de la précipitation en température

Des traitements thermiques sont réalisés sur des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. La figure 3.28 présente l'état de la précipitation au sein des matériaux avant et après les traitements thermiques réalisés.

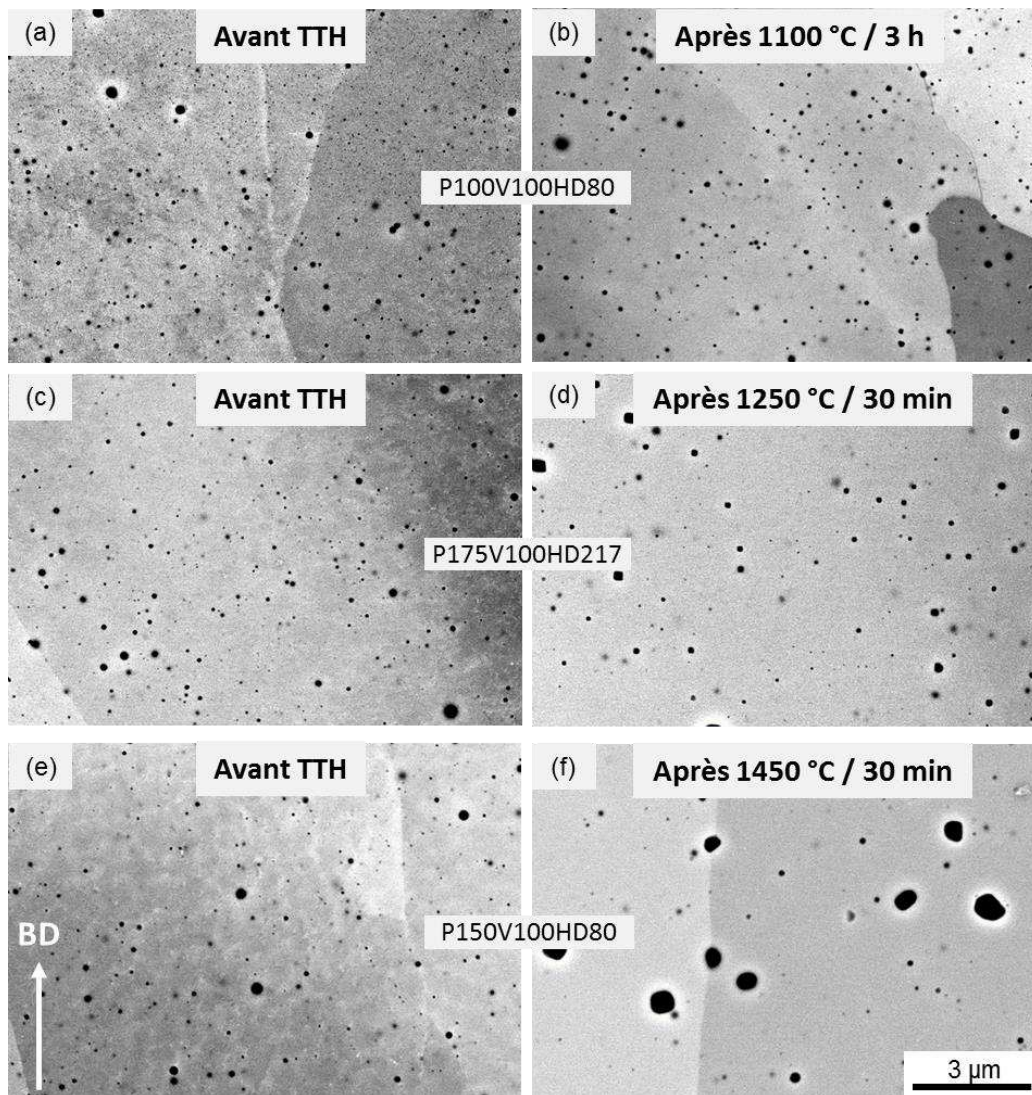


Figure 3.28 – Images MEB – BSE de la précipitation contenue dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser avant et après différents traitements thermiques.

Un recuit de 3 heures à 1100 °C n'influe pas sur la taille des précipités (figure 3.28a et 3.28b). Ce résultat est en accord avec ce qui est observé dans les aciers ODS conventionnels. Les précipités sont stables en température et ne grossissent que pour des températures supérieures à 1300 °C [Miller et al. 2005; Zhong et al. 2012].

Après un recuit de 30 minutes à 1250 °C, les précipités ont légèrement grossi. De nombreux précipités prennent une forme cubique (figure 3.28c et 3.28d). Les analyses EDX sur ces oxydes cubiques confirment la présence de titane et d'yttrium.

Un traitement thermique de 30 minutes à 1450 °C impacte fortement la précipitation contenue dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. La taille des précipités augmente considérablement au cours de ce traitement (figure 3.28e et 3.28f). Les analyses EDX sur ces précipités révèlent une diminution significative de la teneur en yttrium (jusqu'à des teneurs inférieures à 2 %m) alors qu'une forte teneur en titane (entre 10 et 25 %m) est détectée. Le titane étant plus mobile que l'yttrium dans la matrice, il se pourrait que du titane resté en solution solide vienne enrichir les oxydes lors du recuit.

A l'issue du traitement de compaction isostatique à chaud, réalisé à 1100 °C pendant 3 heures sous une pression de 180 MPa, sur un acier ODS élaboré à P100V100HD100(I0), la précipitation est analysée à l'aide d'observations MEB et d'analyses EDX. Les résultats sont présentés en figure 3.29. Il a été vu précédemment que cet essai permet de densifier le matériau sans impacter significativement la taille de grains des matériaux. Par contre, les oxydes grossissent fortement au cours de ce traitement.

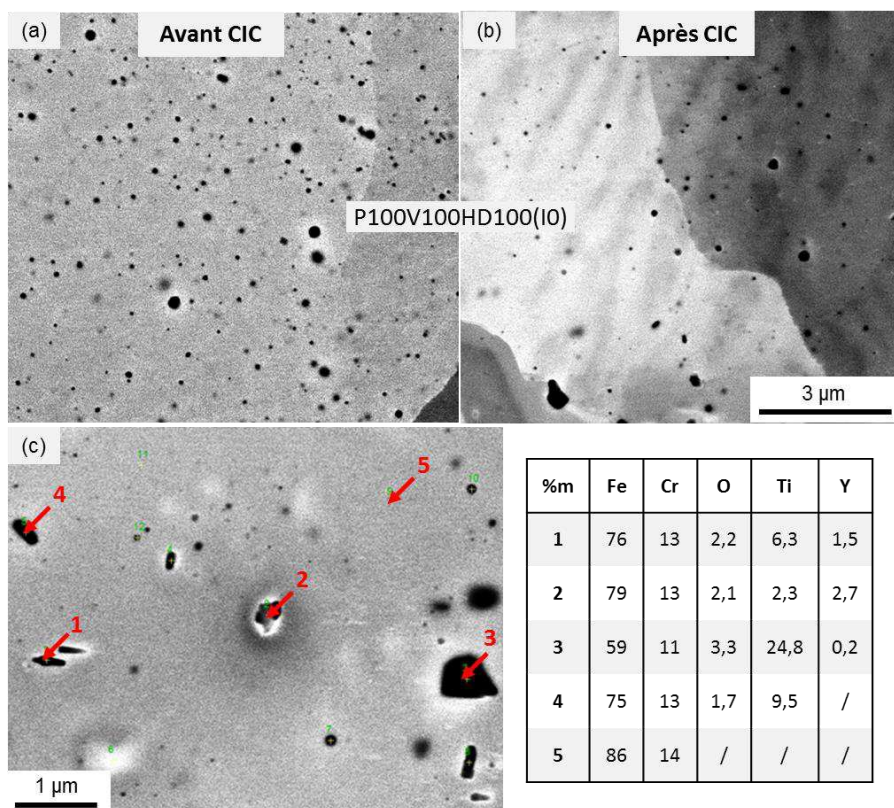


Figure 3.29 – Images MEB – BSE de la précipitation présente au sein d'un acier ODS élaboré selon P100V100HD100(I0) (a) avant post-traitement, (b) après compaction isostatique à chaud (1100 °C, 3 h, 180 MPa) et (c) analyses EDX de ces précipités.

Les analyses EDX montrent que la composition chimique des oxydes est également modifiée au cours du traitement. L'oxygène et l'yttrium ne sont détectés qu'en faible proportion à l'issue de la CIC alors que la teneur en titane augmente fortement. Sur les spectres EDX, le pic du carbone est aussi plus élevé au niveau de ces précipités que dans la matrice. Cependant la quantification du carbone en EDX n'est pas fiable et des mesures par la méthode de fusion sous gaz inerte sont nécessaires pour confirmer ces observations. Le résistor et le porte-échantillon de la CIC utilisés pour ce traitement sont en graphite. Il pourrait donc y avoir contamination de l'échantillon en carbone au cours du traitement ce qui conduirait à la formation de carbures de titane.

3.2.4. Bilan

Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent des grains colonnaires d'environ 30 μm de large pour environ 350 μm de long. La taille de grains dépend du choix des paramètres opératoires. Une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la longueur des grains alors qu'une diminution de la distance inter-cordons entraîne une augmentation de leurs largeurs.

Les matériaux élaborés sont très texturés selon la direction d'élaboration $\langle 001 \rangle$. Une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution importante de la texture, alors que la distance inter-cordons n'a pas d'influence sur la texture des matériaux. L'usage d'une vitesse de balayage lente (30 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) induit une texturation selon la direction $\langle 111 \rangle$ correspondant à la direction dense d'une structure cubique centrée. Une stratégie de balayage en damier crée une texture de fibre selon la direction d'élaboration $\langle 001 \rangle$.

Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent une dispersion fine et homogène d'oxydes mixtes Y-Ti-O de taille comprise entre quelques nanomètres et 300 nm. Les observations révèlent la présence de nombreux oxydes $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en phase pyrochlore mais aussi d'oxydes YTi_2O_6 . Il est également probable que d'autres stœchiométries d'oxydes mixtes Y-Ti-O (comme Y_2TiO_5) soient présentes. La nature chimique des oxydes n'est pas corrélée à leur taille contrairement à ce qui a été observé dans les aciers ODS conventionnels. Dans une très grande majorité des oxydes, les observations montrent la présence de contrastes blancs au sein des particules, identifiés comme étant des cavités. Une modification de la puissance laser ou de la vitesse de balayage n'a pas d'influence significative sur la taille des oxydes. Une diminution de la distance inter-cordons tend à faire diminuer le diamètre moyen des oxydes les plus petits (visibles au MET).

3.3. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés mécaniques

3.3.1. Influence des paramètres opératoires et des traitements thermiques sur la dureté des matériaux

Quelques généralités

Plusieurs caractéristiques peuvent influencer la dureté des matériaux : la densité de dislocations, les contraintes internes, la densité de précipités, la taille de grains... Dans le cadre de cette étude, les travaux se focaliseront sur l'effet de la taille de grains sur la dureté. En effet, les joints de grains constituent des freins aux déplacements des dislocations. Ce phénomène est traduit par l'effet Hall-Petch qui lie la limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) au diamètre moyen des grains (d) :

$$R_{p0,2} = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

avec σ_0 une constante regroupant les durcissements par solution solide, par les précipités et par la densité de dislocations et k une constante (de l'ordre de 20 pour une structure cubique centrée) [Murry and Lévêque 2015].

Dans le cas de grains colonnaires, le diamètre moyen des grains de l'équation (1) est une approximation. En fonction du sens de sollicitation des matériaux, la longueur ou la largeur moyenne des grains est à privilégier pour représenter le diamètre moyen.

Evolution de la micro-dureté

La micro-dureté Vickers est mesurée sur des aciers ODS élaborés selon différentes conditions opératoires. Les mesures sont réalisées dans la direction d'élaboration des matériaux et dans la direction transverse. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 – Evolution de la micro-dureté des matériaux en fonction du choix des paramètres opératoires.

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	Densité relative (%)	E_t (J.mm ⁻¹)	Micro-dureté (HV)	
					// BD	\perp BD
175	100	195	97,5	1,75	189 \pm 1	178 \pm 2
100	100	195	89,3	1	175 \pm 3	169 \pm 4
175	300	195	85,7	0,58	170 \pm 3	171 \pm 5
175	100	50	96,9	1,75	173 \pm 1	159 \pm 3
Acier ODS extrudé [García-Junceda et al. 2012]			100	/	362 \pm 6	392 \pm 4

L'échantillon le plus dur est celui élaboré selon P175V100HD195, qui correspond aux conditions opératoires permettant d'obtenir les matériaux les plus denses. Généralement, une augmentation de la densité relative des matériaux entraîne une augmentation de la dureté des matériaux élaborés par FA [DebRoy and Zuback 2018]. Cependant, une augmentation de la

densité relative est corrélée à un changement de paramètres opératoires et donc à une modification des cycles thermiques subis par le matériau. Cela induit des modifications microstructurales (notamment de la taille de grains) et très probablement une variation des contraintes internes. Or ces 2 paramètres influencent la dureté des matériaux.

Thijs et al. montrent une corrélation entre la micro-dureté de leurs matériaux et la densité d'énergie volumique appliquée plutôt qu'avec la densité de leurs matériaux. Leurs résultats montrent qu'une augmentation de la densité d'énergie (en diminuant la vitesse de balayage ou la distance inter-cordons) induit une augmentation de la micro-dureté [Thijs et al. 2010]. Dans ce travail ce thèse, le matériau fabriqué selon P175V100HD195 est élaboré avec la plus forte densité d'énergie linéique ($1,75 \text{ J.mm}^{-1}$).

Les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195 sont moins durs que le matériau fabriqué selon P175V100HD195. Ils présentent des duretés respectives de 175 et 170 HV alors que le matériau élaboré selon P175V100HD195 a une dureté de 189 HV. Ces matériaux sont également moins denses et élaborés avec des densités d'énergie linéiques respectives de 1 et $0,58 \text{ J.mm}^{-1}$.

La taille de grains des matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195 est plus fine que celle du matériau fabriqué selon P175V100HD195. Bien que la largeur des grains soit similaire entre ces matériaux élaborés à ces 3 conditions opératoires (entre 26 et $31 \mu\text{m}$ de large), les grains des matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195 présentent des longueurs de grains respectives de 226 et de $336 \mu\text{m}$, nettement inférieures à celle des grains du matériau fabriqué selon P175V100HD195 qui est de $495 \mu\text{m}$.

Selon l'équation (1), une diminution de la taille de grain doit entraîner une augmentation de la micro-dureté. Pourtant, les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195 sont moins durs que le matériau fabriqué selon P175V100HD195. Ce résultat est probablement lié au fait que l'affinement de la microstructure a lieu uniquement selon la longueur des grains. La micro-dureté d'un matériau est en effet mesurée à partir du diamètre de l'empreinte laissé par le pénétrateur dans le matériau. Cette empreinte est en moyenne de $100 \mu\text{m}$ de diamètre lors des analyses réalisées sur les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. La longueur des grains est de taille supérieure au diamètre de l'empreinte et ne peut donc pas influencer la dureté.

La diminution de micro-dureté observée sur les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195 pourrait être liée à de plus faibles contraintes internes dans ces matériaux puisqu'ils sont élaborés à des densités d'énergie linéique plus faibles ($0,58$ et 1 J.mm^{-1}) que celle du matériau fabriqué selon P175V100HD195.

Une diminution de la distance inter-cordons de 195 à $50 \mu\text{m}$ induit une diminution de la micro-dureté de 16 HV. Cette diminution de distance inter-cordons s'accompagne d'une augmentation de la largeur des grains. Le matériau élaboré selon P175V100HD50 possède des grains larges de $43 \mu\text{m}$ alors que le matériau élaboré selon P175V100HD195 a des grains larges de $31 \mu\text{m}$. Cet élargissement des grains impacte la micro-dureté puisque la largeur des grains est inférieure au diamètre des empreintes laissées par le pénétrateur.

Ces résultats sont en accords avec ceux de Yang et al. qui constatent également une diminution de la micro-dureté de leur alliage TiAl/TiB2 quand la distance inter-cordons diminue [Yang, Y. et al. 2017]. La modification de la distance inter-cordons ne modifie pas la

densité d'énergie linéique. En revanche, le fait de re-fusionner le cordon adjacent précédemment créé pourrait agir comme un recuit. Ce phénomène entraînerait une diminution des contraintes internes conduisant également à une diminution de la dureté.

La dureté des matériaux est également mesurée dans la direction transverse. Pour les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195, la dureté ne varie pas entre la direction d'élaboration et la direction transverse. Par contre, pour les matériaux élaborés à P175V100HD195 et à P175V100HD50, la dureté diminue respectivement de 11 et de 14 HV entre la direction d'élaboration et la direction transverse. Cette diminution de la micro-dureté n'est pour le moment pas expliquée.

Des mesures de micro-dureté sont aussi réalisées sur des matériaux avant et après les différents traitements thermiques. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.5. Une diminution de 31 à 37 HV est mesurée pour tous les échantillons à l'issue des traitements. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution des contraintes internes au cours du traitement.

Tableau 3.5 – Evolution de la micro-dureté des matériaux après différents traitements thermiques.

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	Micro-dureté (HV)	
			Avant TTH	Après TTH
100	100	80	186 ± 2	154 ± 1 (1100 °C / 3 h)
175	100	217	192 ± 1	156 ± 1 (1250 °C / 30 min)
150	100	80	181 ± 2	144 ± 1 (1450 °C / 30 min)

La dureté d'un acier forgé est comprise entre 120 et 200 HV [Charles et al. 2009; Dongsheng et al. 2016]. Arkhurst et al. mesurent une dureté de 155 HV pour leur substrat en Fe-14Cr de composition similaire à l'acier de cette étude [Arkhurst Barton Mensah 2017]. Les aciers ODS conventionnels présentent par contre des duretés supérieures à celles des aciers non renforcés. Un acier ODS extrudé présente une dureté de 362 ± 6 HV dans la direction de filage et une dureté de 392 ± 4 HV dans la direction transverse [García-Junceda et al. 2012]. Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent donc des duretés similaires à celles d'un acier forgé et sont moins durs que les aciers ODS conventionnels. Ce phénomène est probablement lié à leur plus grande taille de grains.

3.3.2. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en traction

Des essais de traction sont réalisés sur des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires. La déformation des échantillons est mesurée à l'aide d'un extensomètre. Les courbes conventionnelles de traction sont présentées en figure 3.30. Le tableau 3.8 présente les valeurs de modules de Young (E), de limites d'élasticité (R_{p0,2}), de résistances mécaniques (R_m), d'allongements à la rupture (A) et d'allongements

uniformément répartis (A_r) en traction. Et les faciès de rupture sont présentés en figure 3.31. L'annexe C présente l'ensemble des résultats obtenus en traction. Le tableau 3.8 présente les valeurs de modules de Young (E), de limites d'élasticité ($R_{p0,2}$), de résistances mécaniques (R_m), d'allongements à la rupture (A) et d'allongements uniformément répartis (A_r) en traction.

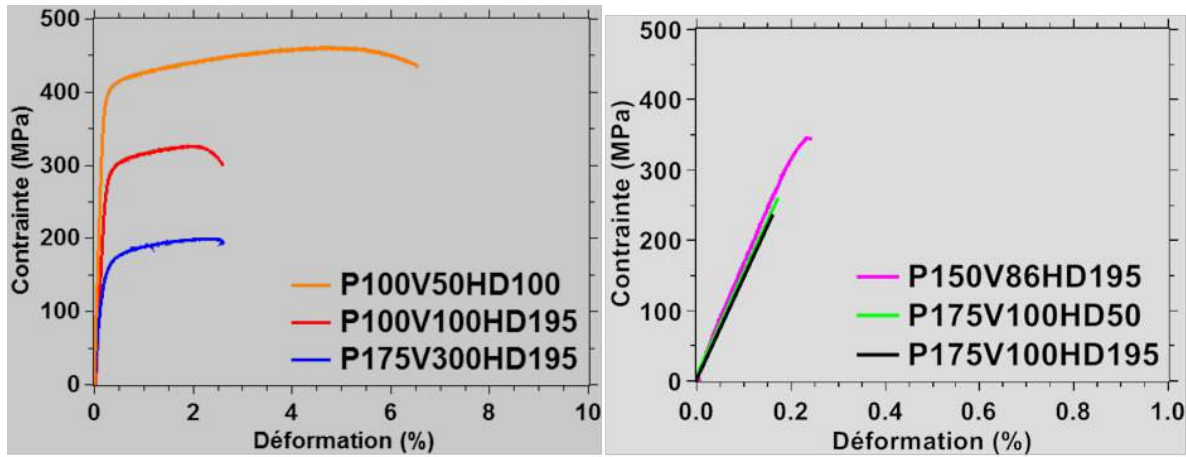


Figure 3.30 – Courbes de traction d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires.

Tableau 3.8 – Modules de Young, limites d'élasticité et allongements en traction d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser à différentes conditions opératoires. (* densités obtenues sur des matériaux polis en surface)

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	d* (%)	E (GPa)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)	A _r (%)
175	100	195	99,5	142 ± 8	/	207 ± 58	/	/
100	100	195	94	141 ± 15	295 ± 19	321 ± 25	2,2 ± 1,1	2,2 ± 1,2
175	300	195	85	108 ± 13	185 ± 7	204 ± 16	1,9 ± 0,6	/
175	100	50	100	138 ± 52	/	250 ± 48	/	/
100	50	100	99,5	195 ± 24	392 ± 49	447 ± 26	9 ± 5	6 ± 3
150	86	195	99	164 ± 7	/	342 ± 6	/	/
Acier ODS filé [Steckmeyer 2012]			100	/	1100	1300	23	/

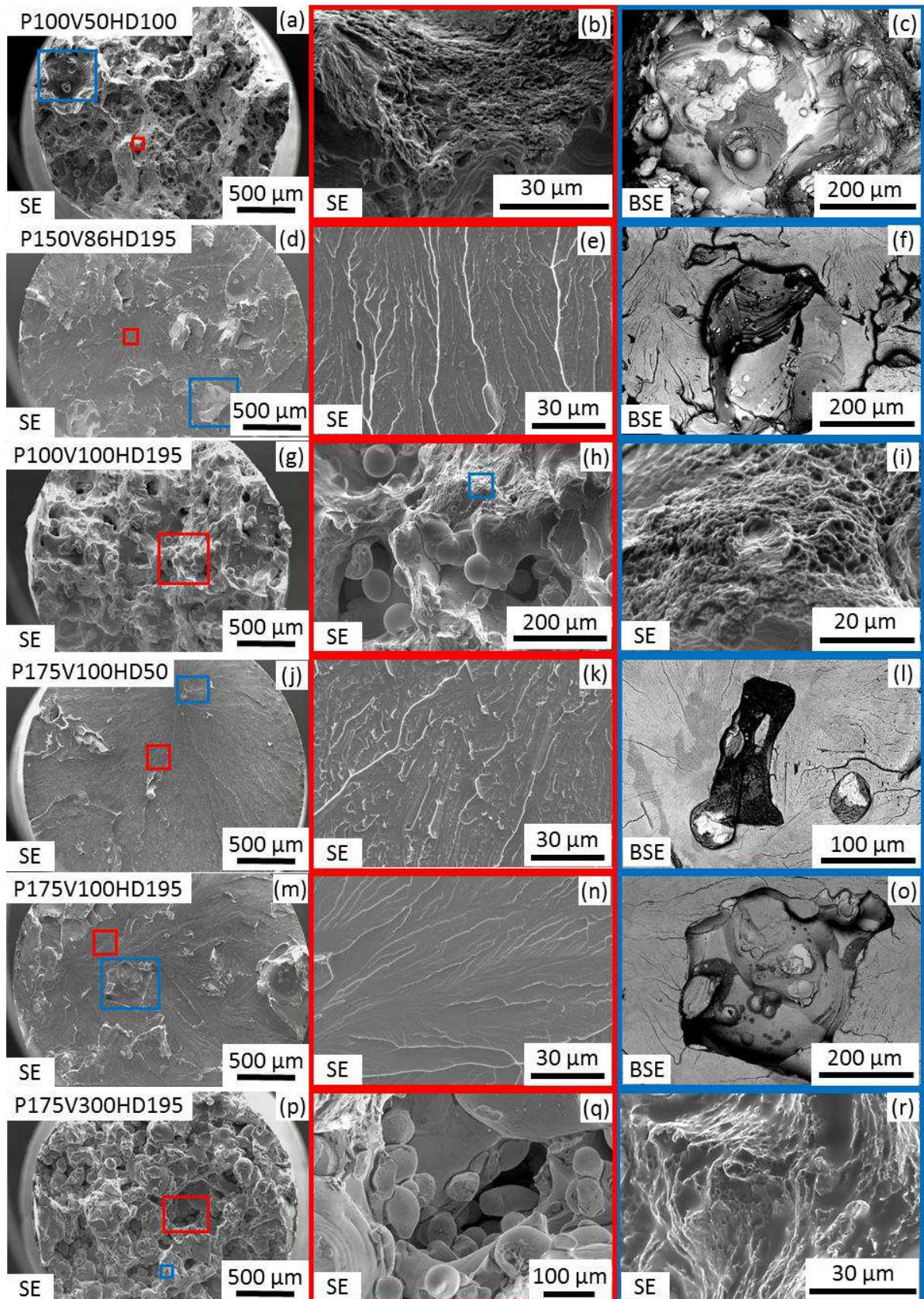


Figure 3.31 – Faciès de rupture en traction, réalisés au MEB, d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires.

Les figures 3.30 et 3.31 montrent que les matériaux élaborés selon P100V50HD100, P100V100HD195 et P175V300HD195 présentent une rupture ductile alors que les matériaux élaborés à P150V86HD195, P175V100HD50 et P175V100HD195 présentent une rupture fragile. Les matériaux rompant de manière fragile sont pourtant denses à plus de 99 %. Ces résultats montrent qu'obtenir un matériau dense à plus de 99 % par fusion sélective par laser ne garantit pas d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes en traction.

Les matériaux élaborés selon P150V86HD195, P175V100HD50 et P175V100HD195 présentent des résistances mécaniques respectives de 342, 250 et 207 MPa ainsi que des modules de Young respectifs de 164, 138 et 142 GPa. Sur les faciès de rupture de ces 3 matériaux, des inclusions micrométriques riches en yttrium, en titane et en oxygène sont visibles (figure 3.31f, 3.31l, 3.31o). Des analyses EDX sont réalisées sur ces inclusions et sont présentées en figure 3.32. La teneur en yttrium de ces inclusions est comprise entre 36 et 67 %m et est nettement supérieure à celle en titane et en oxygène dont les teneurs respectives sont de 4 à 19 %m et de 16 à 31 %m. Ces inclusions sont sûrement similaires à celles observées précédemment dans les porosités de formes irrégulières (figure 3.23).

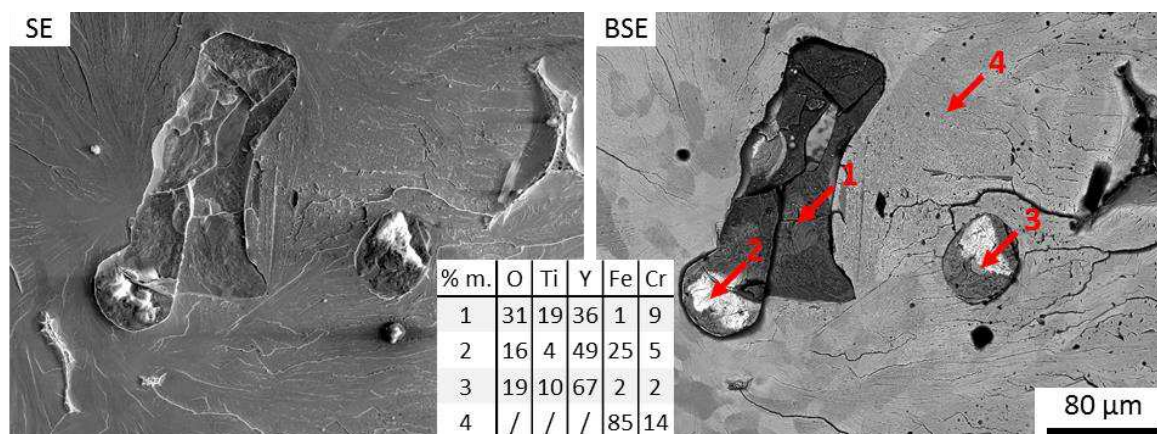


Figure 3.32 – Analyses EDX sur des inclusions visibles sur les faciès de rupture des aciers ODS élaborés selon P175V100HD50.

Ces trois échantillons sont élaborés avec une densité d'énergie linéique de 1,75 J.mm⁻¹. Cependant, les inclusions observées sur les faciès de rupture des matériaux élaborés selon P150V86HD195 sont de tailles comprises entre 4 et 20 µm alors que les inclusions des matériaux élaborés selon P175V100HD195 sont de tailles comprises entre 25 et 60 µm. La formation de ces inclusions est donc favorisée à forte puissance (175 W). Les inclusions des matériaux élaborés selon P175V100HD50 sont de tailles comprises entre 40 et 150 µm et sont donc de tailles plus importantes que les inclusions des deux autres échantillons. Le fait de refusionner environ 85 % du précédent cordon avec une distance inter-cordon de 50 µm favoriserait l'agglomération des précipités. La formation des inclusions est également favorisée à faible distance inter-cordons (50 µm).

Les matériaux élaborés selon P100V50HD100, P100V100HD195 et P175V300HD195 présentent des résistances mécaniques respectives de 447, 321 et 204 MPa ainsi que des allongements à rupture respectifs de 9 ; 2,2 et 1,9 %. Les matériaux élaborés selon

P100V50HD100 sont denses à 99,5 % alors que les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et P175V300HD195 présentent de nombreuses porosités et ne sont denses qu'à 94 et 85 %. La présence de ces porosités est à l'origine d'un allongement à rupture et d'une résistance mécanique plus faible que pour les conditions P100V50HD100, présentant les meilleures propriétés mécaniques. Ce résultat est en accord avec les travaux de Liverani et al. qui montrent que les allongements à rupture en traction d'aciers 316L élaborés par fusion sélective par laser à 150 W sont supérieurs d'environ 10 % à ceux obtenues avec des matériaux élaborés à 100 W. Ils expliquent cette amélioration par une augmentation de la densité de 98,5 (à 100 W) à 99,9 % (à 150 W) [Liverani et al. 2017].

Sur les faciès de rupture des matériaux élaborés selon P100V100HD195 et P175V300HD195, et plus particulièrement au cœur des porosités, des particules de poudre sont visibles (figure 3.31h et 3.31q). La présence de particules de poudre non fondues sur les faciès de rupture est d'ailleurs souvent reportée dans la littérature [Casati et al. 2016; Liverani et al. 2017; Lee et al. 2019]. Cependant les particules de poudre broyées ne sont pas sphériques alors que celles visibles au cœur des porosités le sont. Ces particules ne sont donc pas simplement des particules de poudre broyées non fusionnées. Il pourrait s'agir de particules de poudre partiellement fusionnées par le laser. Sous l'effet de la chaleur, les particules se seraient sphéroïdisées. Ces particules pourraient aussi provenir de projections de métal liquide solidifiées en vol.

Sur les matériaux élaborés selon P100V100HD195 et P175V300HD195, les inclusions sont en quantité significativement plus faible et de plus petites dimensions. Ces matériaux sont également moins texturés et donc exposés à des gradients thermiques moins importants lors de l'élaboration. Ces conditions opératoires semblent limiter significativement la formation d'inclusions de taille micrométrique, ce qui confirme ce qui a été observé précédemment.

Sur ces matériaux, la présence de cupules, liées à la ductilité des matériaux, est visible entre les zones poreuses (figure 3.31i et 3.31r). La figure 3.33 montre que ces cupules cohabitent avec les inclusions. Le matériau rompt là où les plus grosses inclusions sont présentes.

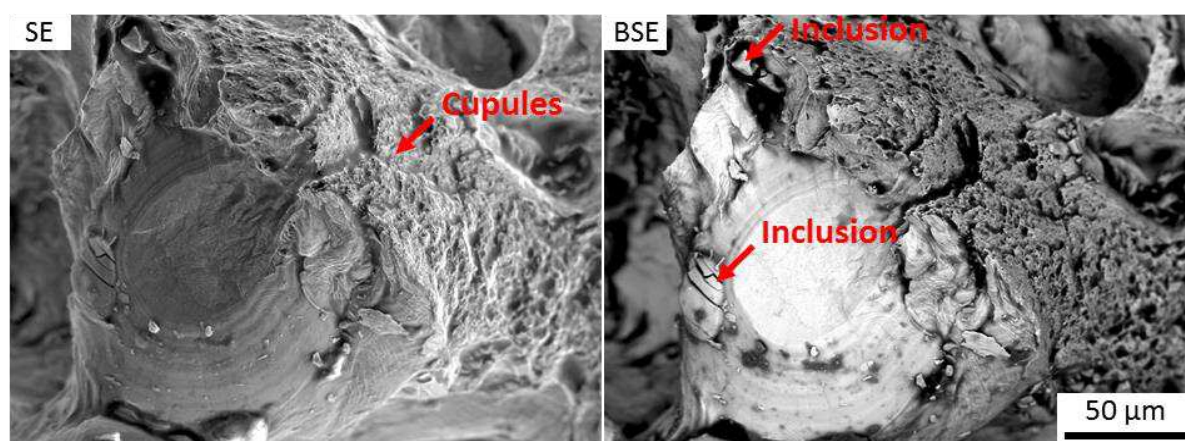


Figure 3.33 – Images MEB – SE et MEB – BSE réalisées sur la même zone d'un faciès de rupture d'un acier ODS élaboré selon P175V300HD195.

Les matériaux présentant une rupture ductile sont élaborés avec des densités d'énergie linéique de 0,6 ; 1 et 2 J.mm⁻¹. Or les matériaux rompant de manière fragile sont tous élaborés avec une densité d'énergie linéique de 1,75 J.mm⁻¹, ce qui est très proche de la densité d'énergie linéique utilisée pour les conditions opératoires donnant les meilleures propriétés mécaniques. De même, les matériaux ductiles sont élaborés à des densités d'énergie volumique de 60 ; 103 et 400 J.mm⁻³ alors que les matériaux fragiles sont élaborés à 180 et 700 J.mm⁻³. Les densités d'énergie linéique et volumique utilisées pour l'élaboration des matériaux ne semblent donc pas être corrélées aux propriétés mécaniques en traction des matériaux.

La diminution de la puissance laser et/ou l'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de la densité des matériaux mais permet d'obtenir un comportement ductile. La présence de porosités n'est pas le facteur influençant le plus les propriétés mécaniques en traction. L'affinement de la microstructure à plus faible puissance laser (100 W) ou à vitesse de balayage plus élevée (300 mm.s⁻¹) pourrait également avoir un rôle bénéfique sur les propriétés mécaniques en traction.

Dans la littérature, l'augmentation de la densité est privilégiée pour améliorer les propriétés mécaniques [Olakanmi et al. 2015; Liverani et al. 2017]. Cependant, dans cette étude, les conditions opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses nécessitent de travailler à puissance laser élevée (supérieure à 150 W) et à vitesse de balayage faible (inférieure à 100 mm.s⁻¹). Une diminution de la distance inter-cordons (inférieure à 100 µm) permet également de densifier les matériaux lorsqu'une puissance faible (100 W) ou une vitesse de balayage élevée (300 mm.s⁻¹) est utilisée. Cependant ces conditions opératoires sont également celles favorisant la formation des inclusions. Ce phénomène explique pourquoi les matériaux les plus denses ne sont pas forcément ceux présentant les meilleures propriétés mécaniques.

La comparaison des propriétés mécaniques en traction obtenues sur des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser et celles obtenues sur un acier ODS extrudé à chaud montre que la résistance mécanique maximale qu'il est possible d'atteindre selon P100V50HD100 (447 MPa) est très inférieure à celle atteinte sur un acier ODS conventionnel élaboré par extrusion à chaud (1300 MPa) (cf. chapitre 1, figure 1.15). L'allongement à rupture (9 %) des échantillons élaborés selon P100V50HD100 est également inférieur à celui des aciers ODS conventionnels (18 %) (cf. chapitre 1, figure 1.15). Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser contiennent des porosités résiduelles et ont une taille de grains nettement supérieure à celle des aciers ODS conventionnels. Ces deux phénomènes sont à l'origine des pertes en propriétés mécaniques en traction.

Dans le cas des aciers ODS élaborés par extrusion à chaud, la poudre est d'abord préchauffée entre 1000 et 1100 °C avant d'être filée à chaud. Au cours de ce préchauffage, les nanoprecipités d'oxydes germent lors de la montée en température [Couvrat 2011; Nagini et al. 2017]. Leur présence limite alors la croissance des grains au cours du filage et permet de stabiliser la microstructure. Les aciers ODS conventionnels se caractérisent ainsi par une taille de grains inférieure à 1 µm [Steckmeyer 2012]. Cette microstructure conduit à la bonne tenue mécanique en traction des matériaux, comme l'ont constaté plusieurs auteurs [Das et al. 2017; Nagini et al. 2017; Aydogan et al. 2019].

Lorsque les aciers ODS sont élaborés par fusion sélective par laser, le passage par la fusion du matériau entraîne la formation concomitante des précipités d'oxydes et des grains du matériau. De plus, certaines zones sont fusionnées et recuites plusieurs fois, ce qui entraîne le grossissement des grains.

3.3.3. Influence des paramètres opératoires sur le module de Young

Le module de Young des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires est mesuré par excitation de vibration par impulsion. Les mesures sont réalisées dans la direction d'élaboration des matériaux et dans la direction transverse. Les résultats des mesures sont présentés dans le tableau 3.9. Les modules de Young mesurés lors des essais de traction sont également rappelés dans le tableau 3.9. Ils sont similaires à ceux mesurés par excitation de vibration par impulsion selon la direction d'élaboration

Tableau 3.9 – Modules de Young mesurés par excitation de vibration par impulsion d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires.

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	E _{traction} (GPa)	E (GPa) // BD	E (GPa) ⊥ BD
175	100	195	142 ± 8	155 ± 2	197 ± 1
100	100	195	141 ± 15	161 ± 2	206 ± 2
175	300	195	108 ± 13	119 ± 2	172 ± 4
175	100	50	138 ± 52	171 ± 6	194 ± 1

Les quatre échantillons étudiés présentent un module de Young dans la direction transverse supérieur de 23 à 45 GPa à celui dans la direction d'élaboration des matériaux. Les matériaux présentent donc une anisotropie élastique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Boegelein et al. qui élaborent des aciers ODS-PM2000 par fusion sélective par laser. Les modules de Young des matériaux élaborés selon la direction transverse sont supérieurs d'environ 30 GPa à ceux des matériaux élaborés selon la direction d'élaboration [Boegelein et al. 2015].

Ces différences de modules de Young observées entre la direction d'élaboration (qui est suivant la direction $\langle 001 \rangle$) et la direction transverse sont en accord avec l'anisotropie élastique du module de Young pour un monocristal de ferrite. Cantara et al. montrent que le module de Young de la ferrite est de 160 GPa selon la direction $\langle 001 \rangle$ et de 260 GPa selon la direction $\langle 111 \rangle$ [Cantara et al. 2019]. Cette caractéristique explique pourquoi le module de Young dans la direction d'élaboration des aciers ODS est inférieur à celui dans la direction transverse.

3.3.4. Influence des paramètres opératoires sur les propriétés en compression

Des essais de compression sont réalisés sur des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires. Au cours des essais de compression, les éprouvettes se déforment verticalement jusqu'à environ 20 % de déformation avant de flamber progressivement. La figure 3.34a présente une photographie des échantillons avant et après l'essai de compression.

Les essais de compression sont réalisés sans extensomètre. Les courbes sont corrigées de la déformation du bâti en considérant qu'il se déforme de façon élastique linéaire. L'annexe D présente plus en détail la correction appliquée. Les courbes corrigées de compression sont présentées en figure 3.3b jusqu'à 5 % de déformation. Et les valeurs des limites d'élasticité mesurées en compression sont présentées dans le tableau 3.10.

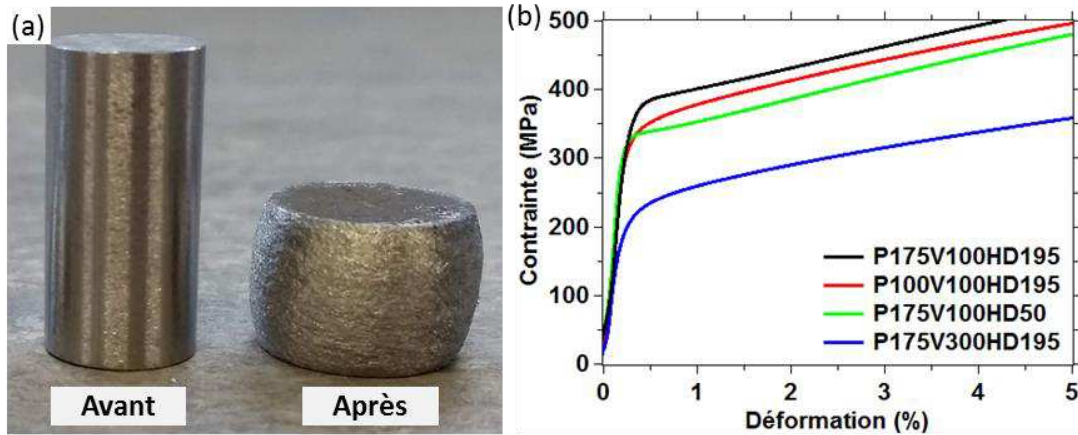


Figure 3.34 – (a) Photographie des éprouvettes de compression avant et après essai et (b) courbes de compression d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires.

Tableau 3.10 – Limites d'élasticité en compression d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires.

P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (μm)	d (%)	R _{p0,2} (MPa)
175	100	195	99,5	383 ± 8
100	100	195	95	358 ± 13
175	300	195	88	233 ± 25
175	100	50	99,9	342 ± 4

L'échantillon élaboré selon P100V100HD195 est dense à 95 % et a une limite d'élasticité de 358 MPa. Les matériaux élaborés selon P175V100HD195 et selon P175V100HD50 sont denses à 99,5 et 99,9 % et présentent des limites d'élasticité respectives de 383 et 342 MPa. L'échantillon élaboré selon P100V100HD195 présente donc une limite d'élasticité similaires à ces conditions opératoires. La perte de 5 % en densité lors de l'utilisation d'une puissance laser à 100 W (contre 175 W) n'influe pas sur les propriétés en compression. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors des essais de traction.

Par contre, l'échantillon élaboré selon P175V300HD195 est dense à 88 % et présente une limite d'élasticité de 233 MPa. Cette fois-ci la perte de 12 % de densité influe sur les propriétés mécaniques en compression puisque cet échantillon est celui résistant le moins à la compression. La présence de porosités n'affecterait la limite d'élasticité en compression qu'en

dessous d'une certaine valeur de densité. Au-delà de ce seuil de densité, ce sont d'autres caractéristiques microstructurales qui prédominent sur les propriétés en compression.

Les courbes des matériaux élaborés selon P175V100HD195 et selon P175V100HD50 présentent peu d'écroûissage en comparaison aux courbes des matériaux élaborés selon P100V100HD195 et selon P175V300HD195. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus en traction où les matériaux élaborés selon P175V100HD195 et selon P175V100HD50 ne présentent pas de déformation plastique.

3.3.5. Bilan

Les matériaux les plus denses, c'est-à-dire ceux élaborés selon P175V100HD195 et P175V100HD50, ne sont pas ceux présentant les meilleures propriétés mécaniques en traction. Les conditions opératoires permettant de densifier les matériaux sont aussi celles conduisant à la formation d'inclusions riches en yttrium, en titane et en oxygène. La présence de ces inclusions nuit aux propriétés mécaniques en traction des matériaux et entraîne un comportement fragile.

Une diminution de la puissance (100 W) ou une augmentation de la vitesse de balayage (300 mm.s⁻¹) entraîne une diminution de la densité de 6 à 15 % et un affinement de la microstructure en comparaison aux matériaux élaborés selon P175V100HD195. Malgré la diminution de densité, ces matériaux présentent un comportement ductile avec des propriétés mécaniques supérieures en traction et en compression (uniquement pour le matériau élaboré selon P100V100HD195) à celles observées sur les matériaux plus denses. La présence d'inclusions de plus petites dimensions et l'affinement de la microstructure ont un impact prédominant sur les propriétés mécaniques en traction par rapport à l'effet de la baisse de densité.

3.4. Synthèse du chapitre

Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent des grains colonnaires allongés et texturés selon la direction d'élaboration $\langle 001 \rangle$. Le choix des paramètres opératoires influence la microstructure des matériaux. Une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne la formation de grains moins longs et une diminution de la texturation des matériaux selon la direction $\langle 001 \rangle$. Une diminution de la distance inter-cordons entraîne une augmentation de la largeur des grains mais n'influence pas leur texture.

Des oxydes mixtes Y-Ti-O, de tailles comprises entre quelques nanomètres et 300 nm, sont répartis de manière homogène au sein des grains des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Il s'agit soit d'oxydes $Y_2Ti_2O_7$ en phase pyrochlore, soit d'autres oxydes mixtes Y-Ti-O (comme YTi_2O_6 ou YTi_2O_5 par exemple). Une modification de la puissance laser ou de la vitesse de balayage n'a pas d'influence significative sur la taille des oxydes.

L'obtention de matériaux denses nécessite de fournir une quantité minimale de densité d'énergie volumique. La valeur maximale de densité des matériaux est ensuite fixée par la densité d'énergie linéique. Cependant, avoir un matériau dense ne garantit pas d'obtenir des propriétés mécaniques en traction satisfaisantes.

La gamme de paramètres opératoires P175V100HD195 est identifiée comme le meilleur compromis entre densité et rapidité d'élaboration. Mais ces conditions opératoires conduisent à une rupture fragile des aciers élaborés.

Une gamme de paramètre opératoire selon P100V50HD100 permet d'obtenir des matériaux denses et de maximiser les propriétés mécaniques en traction. Ces propriétés restent cependant en dessous de celles obtenues avec un acier ODS fabriqué de manière conventionnelle. **Une diminution du taux de renforts incorporé lors du broyage pourrait limiter la formation des inclusions micrométriques nuisant aux propriétés mécaniques.**

Chapitre 4

Optimisation du choix de la poudre d'acier ODS à utiliser pour le procédé de fusion sélective par laser

4.1. Présentation des poudres étudiées	122
4.1.1. Caractérisation de la poudre brute de broyage.....	122
4.1.2. Comparaison entre des poudres broyées et des poudres issues de l'atomisation	123
4.1.3. Sphéroïdisation de poudre d'acier ODS par torche plasma.....	125
4.2. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la coulabilité et sur la conductivité thermique	132
4.2.1. Comparaison des valeurs de densités apparentes et de densités tapées	132
4.2.2. Estimation de la densité apparente du lit de poudre	133
4.2.3. Comparaison de la coulabilité des poudres	136
4.2.4. Comparaison de la surface spécifique des poudres	138
4.2.5. Comparaison des propriétés thermiques des poudres	139
4.2.6. Bilan.....	143
4.3. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la densité des matériaux élaborés.....	143
4.3.1. Effet de la granulométrie des particules de poudre sur la densité.....	143
4.3.2. Effet de la morphologie des particules de poudre sur la densité.....	144
4.3.3. Effet de la sphéroïdisation sur la densité	145
4.3.4. Bilan.....	146
4.4. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la microstructure des matériaux élaborés	147
4.4.1. Comparaison de la morphologie des grains.....	147
4.4.2. Comparaison de la précipitation.....	149
4.4.3. Bilan.....	154
4.5. Comparaison des propriétés mécaniques des aciers Fe-14Cr et des aciers ODS	154
4.5.1. Comparaison de la dureté des matériaux	154
4.5.2. Comparaison des propriétés en traction	155
4.5.3. Comparaison du module de Young.....	157
4.5.4. Bilan.....	158
4.6. Synthèse du chapitre	158

Article en cours associé à ce chapitre :

VASQUEZ, E., GIROUX, P.-F., LOMELLO, F., NUSSBAUM, M., MASKROT, H., SCHUSTER, F., CASTANY, P. Investigation of the effect of powder characteristics on production of Oxide Dispersion Strengthened Fe-14Cr Steel by laser powder bed fusion, soumis à *Powder Technology*

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence des caractéristiques de la poudre sur la densité et la microstructure des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Pour cela, plusieurs caractéristiques sont étudiées :

- la granulométrie
- la morphologie des particules de poudre
- la composition chimique de la poudre.

4.1. Présentation des poudres étudiées

4.1.1. Caractérisation de la poudre brute de broyage

A l'issue du broyage, les particules de poudre ne sont pas sphériques, comme le montre la figure 4.1a. Elles présentent des porosités internes (figure 4.1b) liées aux phénomènes successifs de fragmentations et de colmatages qui ont lieu lors du broyage. Les porosités internes des particules de poudre peuvent engendrer la présence de porosités dans le matériau consolidé [Sun et al. 2015]. La figure 4.1a révèle également une large distribution de taille et la présence de particules de poudre de taille relativement élevée.

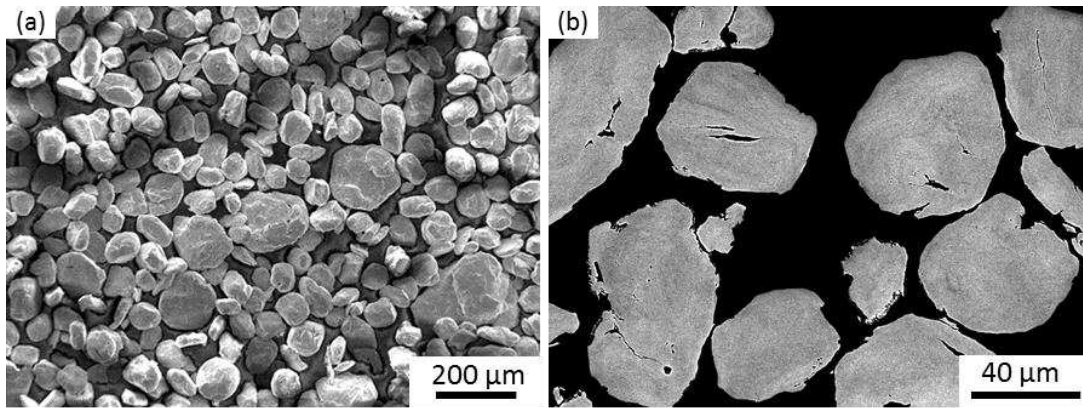


Figure 4.1 – Images MEB-BSE (a) de la poudre brute de broyage et (b) de la poudre brute de broyage, enrobée et polie.

La poudre est broyée par lot de 15 kg. Six lots de poudre broyée ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Les particules de poudre prélevées et observées dans les six lots de poudre ont toutes la même morphologie. Le tableau 4.1 présente les mesures de granulométrie des particules prélevées dans chacun des lots de poudre. Les mesures montrent que la granulométrie des particules varie très peu d'un lot à l'autre. Le diamètre médian des particules de poudre est en moyenne de 72 μm . La densité absolue de la poudre brute de broyage est de 7,89 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui est en accord avec la densité théorique du fer qui est de 7,874 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [Lide 2003].

Tableau 4.1 – Granulométrie des différents lots de poudre brute de broyage (l'incertitude sur les mesures est de l'ordre de 2 μm).

N° de lot	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
1	47	69	108
2	50	73	112
3	48	69	103
4	52	76	115
5	49	72	110
6	48	72	110

4.1.2. Comparaison entre des poudres broyées et des poudres issues de l'atomisation

Afin d'étudier l'influence de la granulométrie des particules de poudre sur les propriétés finales des matériaux élaborés, la poudre brute de broyage est tamisée à 80 μm et à 63 μm afin d'éliminer les particules de poudre les plus volumineuses. Les diamètres médians des particules de poudre à l'issue de ces tamisages sont présentés dans le tableau 4.2 et sont respectivement de 65 μm et 59 μm . Le fait de tamiser la poudre broyée d'acier ODS permet d'obtenir des lots de poudre avec des particules de taille plus homogène, comme le montre la figure 4.2. Dans la suite de ce chapitre, la poudre brute de broyage est appelée poudre B et les poudres broyées tamisées à 80 μm et 63 μm sont appelées BT80 et BT63 respectivement.

Tableau 4.2 – Comparaison de la granulométrie des différentes poudres étudiées.

Poudre		Nomenclature	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)
Acier ODS	Brute de broyage	B	49	71	106
	Tamisée à 80 μm	BT80	48	65	89
	Tamisée à 63 μm	BT63	44	59	81
Fe-14Cr	Brute d'atomisation	PM	32	54	95
	Tamisée à 30 μm	PMT30	10	16	26

Afin d'étudier l'influence de la morphologie des particules de poudre sur les propriétés finales des matériaux élaborés, la poudre pré-alliée d'acier, issue de l'atomisation et utilisée comme poudre-mère pour les broyages, est consolidée par fusion sélective par laser. Cette poudre est utilisée brute d'atomisation et après avoir été tamisée à 30 μm . Dans la suite de ce chapitre, la poudre pré-alliée d'acier est appelée poudre PM et PMT30 lorsqu'elle a été préalablement tamisée à 30 μm . La poudre PMT30 permet de comparer le comportement d'une poudre proche de celles couramment utilisées avec le procédé de fusion sélective par laser à celui des poudres d'aciers ODS.

La poudre pré-alliée d'acier est constituée de particules de poudre de morphologie sphérique (figure 4.2g-h). Le diamètre médian des particules de poudre est de 54 μm pour la poudre PM et de 16 μm pour la poudre PMT30 (tableau 4.2).

La teneur en oxygène de ces poudres est mesurée par la méthode de fusion sous gaz inerte. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3. La poudre pré-alliée d'acier contient 1326 ± 7 ppm d'oxygène à l'issue de l'atomisation. La poudre broyée contient 1711 ± 32 ppm d'oxygène, soit environ 450 ppm d'oxygène en plus que la poudre pré-alliée. Ce résultat est en partie lié à un ajout d'oxygène au cours du broyage, notamment par l'intermédiaire de Y_2O_3 mais pourrait aussi être en partie lié à une contamination des poudres lors du broyage ou à de l'oxydation en surface des particules.

Tableau 4.3 – Teneur en oxygène des particules de poudre.

Poudre	O ₂ (ppm)
B	1711 ± 32
BT80	1720 ± 8
BT63	1784 ± 22
PM	1326 ± 7
PMT30	1069 ± 7

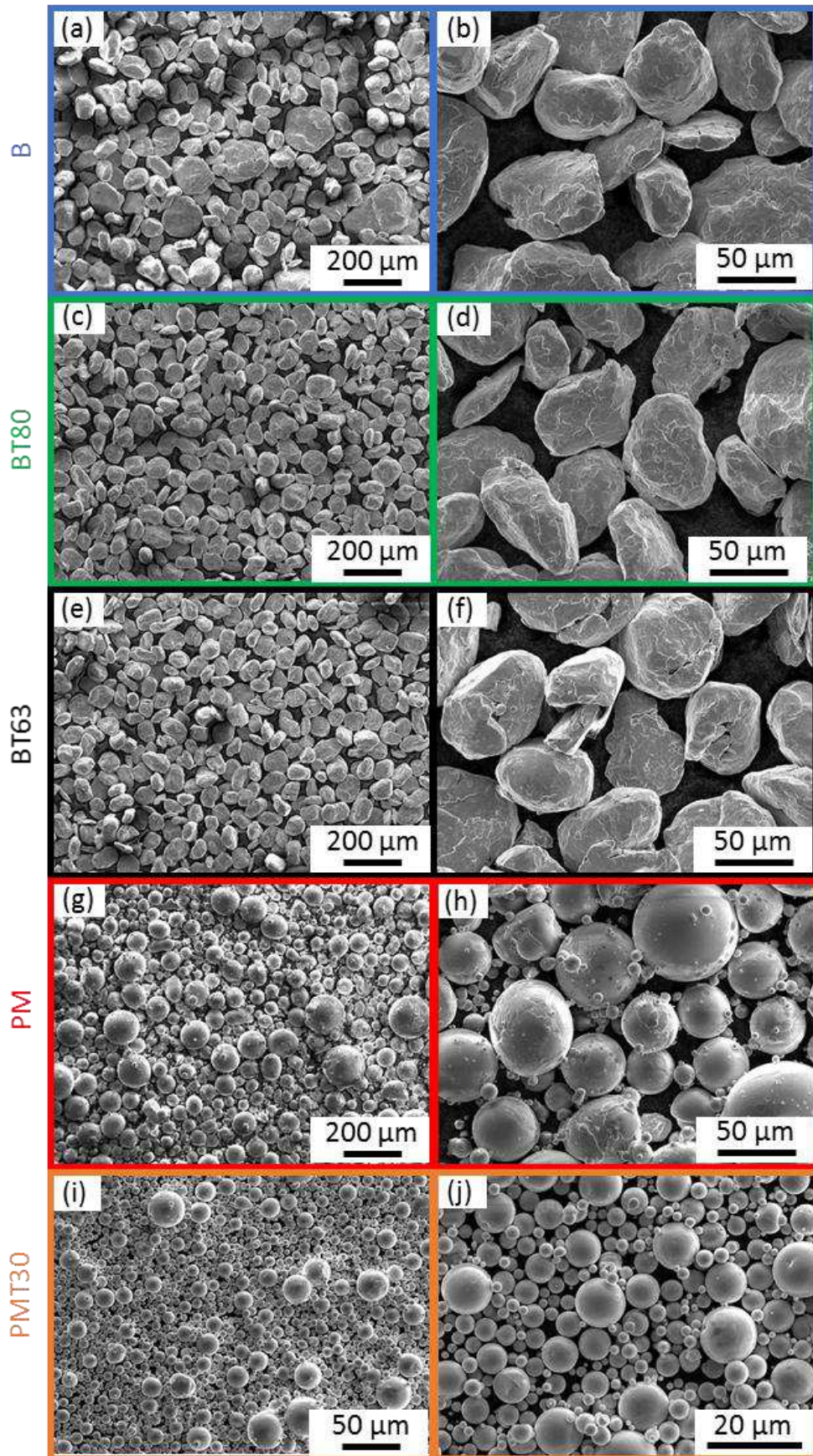


Figure 4.2 – Images MEB des différentes poudres étudiées.

4.1.3. Sphéroïdisation de poudre d'acier ODS par torche plasma

De la poudre issue des lots 2 et 3 d'acier ODS a été sphéroïdisée par torche plasma afin d'étudier l'influence de la morphologie des particules de poudre indépendamment de leur composition chimique sur les propriétés finales des matériaux. La poudre pré-alliée d'acier, issue de l'atomisation, ne contient en effet ni yttrium ni titane. La sphéroïdisation a été réalisée à partir de la poudre brute de broyage. Dans la suite de ce chapitre, la poudre brute de broyage traitée par torche plasma est désignée par la notation BP.

Présentation de la torche plasma

Les essais de sphéroïdisation ont été réalisés sur la plateforme Nanosynthèse située à Orléans. L'installation est équipée d'une torche plasma PL50 fabriquée par Tekna, comme l'illustre la figure 4.3. Il s'agit d'une torche à couplage inductif. Ce type de dispositif permet d'éviter la contamination des poudres en n'utilisant pas d'électrode. Une bobine à induction, reliée à un générateur haute fréquence, génère un champ magnétique alternatif, qui crée ensuite un champ électrique toroïdal dans l'épaisseur de peau de la torche. Les électrons ainsi accélérés entrent en collision avec les ions neutres du gaz plasmagène injecté, et forment un plasma [Fauchais 2017].

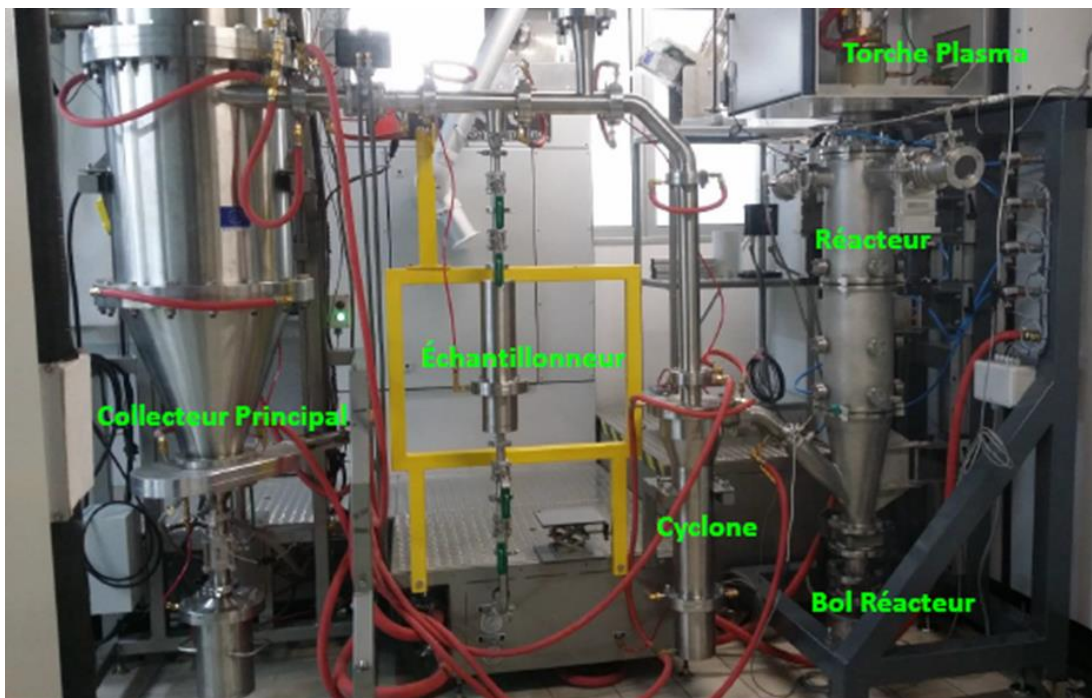


Figure 4.3 – Photo de la torche plasma de la plateforme nanosynthèse d'Orléans (© K. Abdelkebir).

La tête de la torche plasma, illustrée en figure 4.4a, est constituée d'un tube de confinement en céramique refroidi par de l'eau circulant à grande vitesse le long de sa paroi externe. Le refroidissement est indispensable pour protéger le tube de l'important flux thermique généré par le plasma. A l'intérieur du tube de confinement, un gaz plasmagène, l'argon, aussi appelé gaz central, est injecté. Pour protéger la paroi interne du tube de confinement, un autre gaz,

appelée gaz de gainage, est introduit en vortex le long de la paroi interne du tube de confinement grâce à un tube intermédiaire en quartz placé à l'intérieur du tube de confinement. L'injection de la poudre d'acier, est réalisée à l'aide d'une sonde refroidie par eau. Les poudres sont injectées directement au cœur du plasma. Lors du contact avec le plasma, les poudres sont chauffées en vol et fondues. Les particules de poudre refroidissent ensuite lors de leur chute dans le réacteur et prennent une morphologie sphérique afin de minimiser la tension de surface (figure 4.4b).

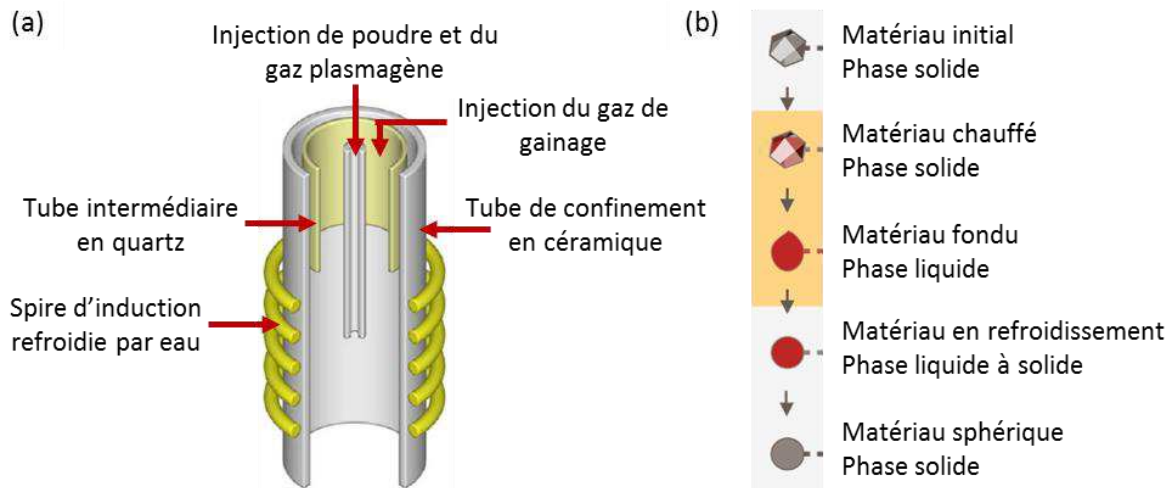


Figure 4.4 – (a) Schéma de l'intérieur de la torche plasma [Kim et al. 2010] et (b) évolution de la morphologie des particules de poudre en cours de traitement plasma (®Tekna).

Choix des conditions opératoires

Plusieurs conditions opératoires sont à fixer par l'opérateur lors du traitement de poudre par torche plasma. Ces conditions impactent la morphologie et la microstructure des particules de poudre. Les principaux paramètres utilisés sont :

- **Le débit et la nature du gaz central** (gaz plasmagène) : le gaz plasmagène choisi est l'argon et son débit a été fixé à $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.
- **Les débits et la nature des gaz de gainage** : l'argon est souvent le gaz de gainage principal et est ajouté à fort débit dans la torche (entre 40 et $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), d'autres gaz peuvent être injectés en plus de cet argon comme l'hélium, l'azote ou l'hydrogène (avec des débits inférieurs à $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces gaz aident à stabiliser le plasma et à augmenter l'efficacité du procédé. En effet, l'hydrogène, l'hélium et l'azote ont une bonne conductivité thermique et permettent un meilleur transfert de chaleur entre le gaz et les particules de poudre. L'hydrogène est souvent préféré car il permet de travailler en milieu réducteur et ainsi de limiter l'oxydation en surface des particules de poudre. Dans le cadre de cette étude, différentes combinaisons ont été testées.
- **La puissance de la torche** : les puissances testées dans le cadre de cette étude varient de 22 à 60 kW .
- **Le débit d'injection de la poudre** : il doit être adapté au matériau traité et à la quantité de poudre à traiter. Les débits testés dans le cadre de cette étude varient de 12 à $40 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$. La hauteur de la sonde d'injection dans la torche plasma doit aussi être contrôlée car elle détermine le temps de séjour des particules de poudre au sein du plasma. Dans le cadre de cette étude, la sonde d'injection est placée à environ deux-tiers de la hauteur de la tête de la torche.

- **La pression au sein du réacteur lors du traitement** : cette pression doit être basse (inférieure à 27,6 kPa) pour faciliter l'ionisation de l'argon et former le plasma. Après formation du plasma, cette pression peut être modifiée lors du traitement des particules de poudre. Il est à noter qu'à basse pression, les particules de poudre ont tendance à traverser le plasma plus rapidement qu'à haute pression. Les essais ont été réalisés entre 20,6 et 96,6 kPa dans le cadre de cette étude.

Plusieurs combinaisons de paramètres opératoires ont été testées.

L'ensemble des essais réalisés est présenté dans le tableau 4.4. La figure 4.5 présente des observations MEB réalisées sur différents lots de poudre traités par torche plasma. Seuls les conditions opératoires des essais 3, 4, 12, 13, 14, 17 et 18 permettent de sphéroïdiser l'ensemble des particules de poudres traitées. Ces images révèlent également que l'impact du traitement plasma sur la morphologie des particules les plus volumineuses est faible. Le tamisage de la poudre d'acier ODS est donc à envisager avant le traitement plasma. Des débris issus du traitement plasma sont également visibles à certaines conditions opératoires (Figure 4.5, essai 15).

Tableau 4.4 – Conditions opératoires testées pour la sphéroïdisation des poudres d'acier ODS.

Essai n°	Débit d'injection de la poudre (g.min ⁻¹)	Puissance de la torche plasma (kW)	Pression du réacteur (kPa)	Débit des gaz de gainage (L.min ⁻¹)			Proportion de particules de poudre sphériques (% en nombre)
				Ar	He	H ₂	
1	21	22	20,6	100	0	0	< 5 %
2	21	31	34,5	100	0	4	~ 30 %
3	29	25	41,4	100	10	0	~ 80/90%
4	12	25	41,4	100	10	0	90 %
5	40	60	96,6	100	10	0	~ 70 %
6 et 7	40	60	96,6	100	30	0	~ 10 %
8	29	60	68,9	80	30	0	~ 40 %
9	29	60	41,4	80	30	0	~ 20 à 30 %
10	29	60	96,6	80	30	0	~ 70 %
11	29	60	41,4	100	10	0	~ 70 %
12, 13 et 14	12	25	41,4	100	10	0	90 %
15	12	60	41,4	100	10	0	~ 30/40 %
16	25	60	41,4	100	10	0	~ 60 %
17	15	40	68,9	60	40	0	100 %
18	15	40	68,9	80	0	20	90 à 100 %
19	15	35	68,9	80	0	20	~ 30 %

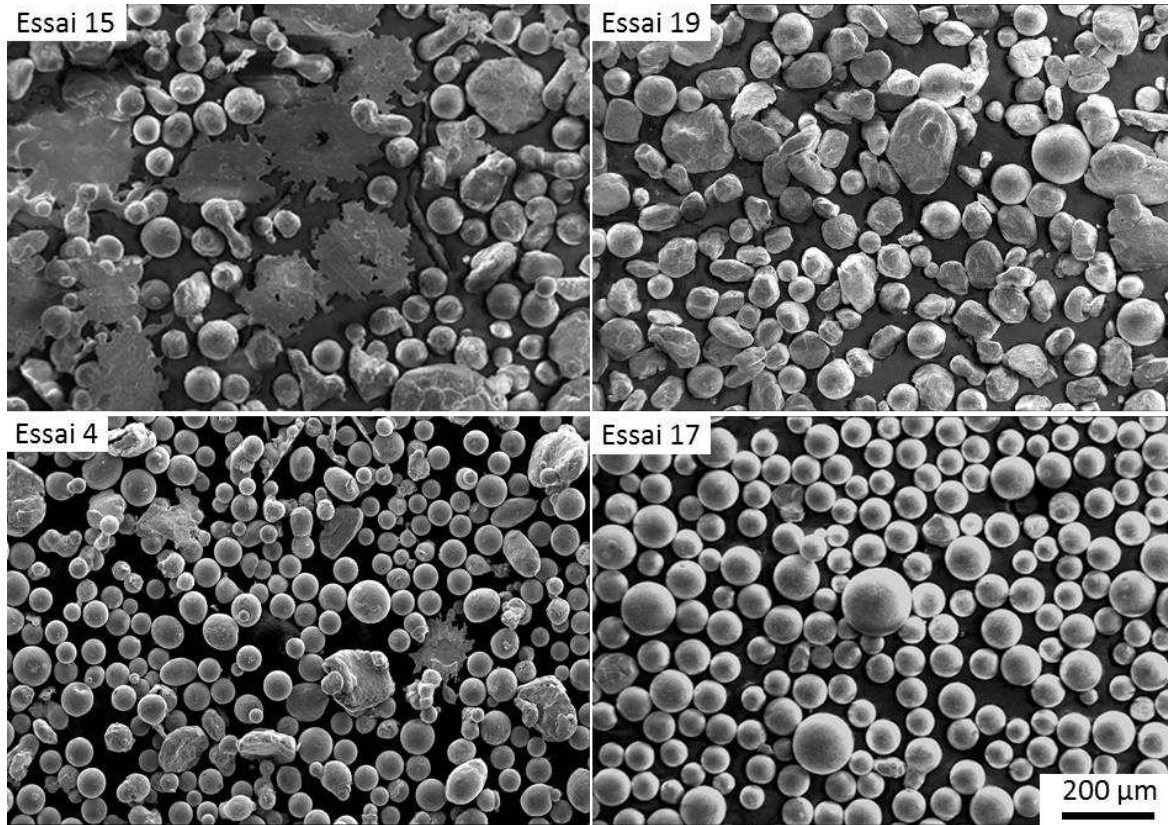


Figure 4.5 – Images MEB en électrons secondaires de différents lots de poudre d’acier ODS traités par torche plasma selon différentes conditions opératoires.

Les essais permettant d’obtenir au moins 90 % de particules de poudre sphériques sont les essais réalisés à basse puissance (inférieure à 40 kW) et à bas débit d’injection de poudre (inférieur à 15 g.min⁻¹). Les essais 4, 12, 13 et 14 montrent que les essais sont répétables. La comparaison des essais 8, 9 et 10 montre que le passage d’une pression de 41,4 kPa à une pression de 96,6 kPa dans le réacteur permet d’améliorer le rendement de sphéroïdisation d’environ 45 %. Ajouter de l’hélium à 30 L.min⁻¹ comme gaz de gainage (en complément de 80 à 100 L.min⁻¹ d’argon) diminue l’efficacité du traitement comme le montrent les essais 5, 6, 7 et les essais 9 et 11. Or l’essai 17 est réalisé avec 40 L.min⁻¹ d’hélium et 60 L.min⁻¹ d’argon et permet la sphéroïdisation de toutes les particules de poudre. L’effet des gaz de gainage dépend donc aussi du choix des autres conditions opératoires.

Caractérisation des poudres broyées puis traitées par torche plasma

Les poudres issues des essais donnant le plus haut rendement en terme de sphéroïdisation sont analysées en détail au MEB et au MET. L’analyse des particules de poudre révèle la présence d’oxyde à leur surface, comme le montre la figure 4.6. Des analyses EDX sont réalisées sur cet oxyde de surface. Il est riche en l’yttrium, en titane et en silicium. Cependant la nature de cet oxyde n’a pas pu être déterminée précisément du fait de sa faible épaisseur et de l’imprécision des analyses EDX liée à la sphéricité des particules de poudre.

Quasiment toutes les particules de poudre présentent une zone, visible en surface, où de l’yttrium majoritairement (51 %m), du titane (19 %m) et de l’oxygène (21 %m) ont ségrégué. Ces zones de ségrégation sont identifiées par les flèches jaunes sur la figure 4.6.

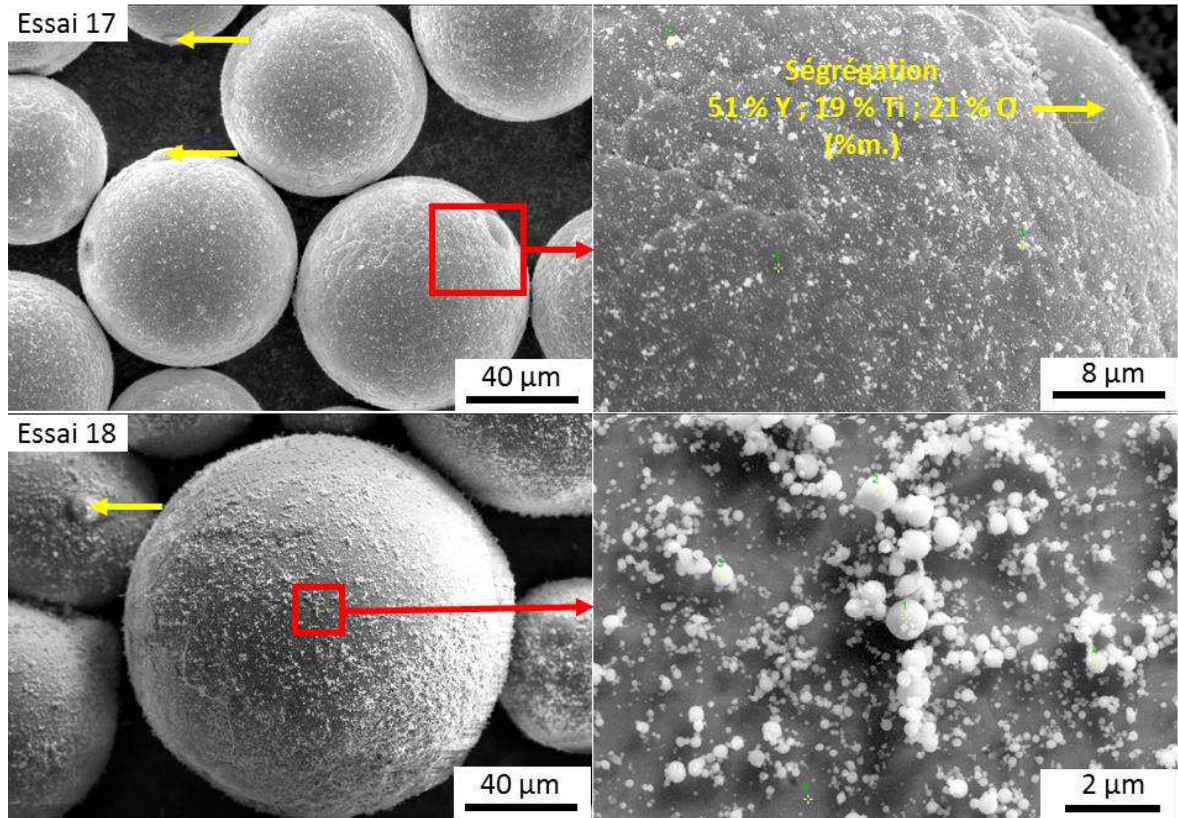


Figure 4.6 – Images MEB en électrons secondaires des oxydes présents en surface des poudres d'acier ODS traitées par plasma (les flèches jaunes mettent en évidence les ségrégations riches en yttrium, en titane et en oxygène).

L'intérieur des particules de poudre est également observé. La figure 4.7a présente la microstructure des particules de poudre à l'issue du traitement par torche plasma. La matrice des particules de poudre BP a recristallisé et différents grains sont visibles au sein des particules. Les particules de poudre contiennent également des précipités répartis de manière homogène au sein des grains. Les analyses EDX sur ces précipités montrent qu'il s'agit d'oxydes riches en titane et en yttrium (figure 4.7b). La taille de ces oxydes varie de quelques nanomètres (figure 4.7c) à quelques centaines de nanomètres.

L'identification d'un de ces précipités est réalisée à l'aide de clichés de diffraction réalisés au MET (figure 4.7d). Ce précipité fait 110 nm de diamètre. Sur le cliché de diffraction du précipité, une distance inter-réticulaire moyenne de 3,03 nm est mesurée. Cette distance est cohérente avec la distance inter-réticulaire de 2,91 nm pour la famille de plans {222} de l'oxyde $Y_2Ti_2O_7$. Des spots de sur-structure, d'intensités plus faibles, sont également visibles, ce qui est typique des structures de type pyrochlore [Badjeck et al. 2015]. L'analyse de clichés de diffraction à différents angles d'inclinaison de l'échantillon confirme également qu'il s'agit bien d'une structure cubique en phase pyrochlore.

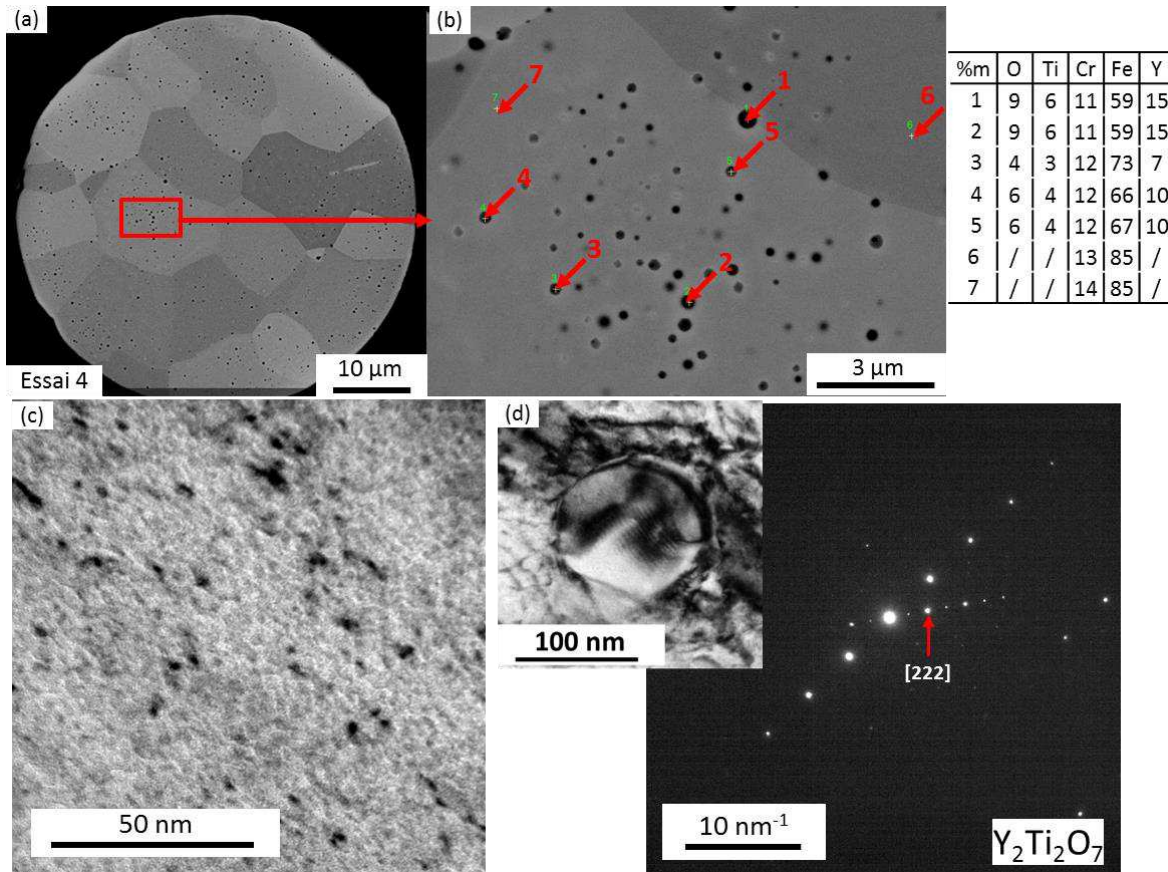


Figure 4.7 – Vue en coupe d’une particule de poudre d’acier ODS traitée par torche plasma (issue de l’essai 4) : (a) Image MEB en électrons secondaires ; (b) analyses EDX des précipités visibles au cœur de cette particule de poudre ; (c) image MET en champ clair de précipités nanométriques et (d) image MET en champ clair d’un précipité et cliché de diffraction associé qui a été indexé comme un oxyde en phase pyrochlore $Y_2Ti_2O_7$.

L’exposition aux hautes températures dans le plasma, bien que très courte, a donc permis la germination d’oxydes mixtes Y-Ti-O au sein des particules (figure 4.7) ainsi que des ségrégations riches en yttrium, en titane et en oxygène à la surface des particules de poudre (figure 4.6). Ces ségrégations sont très probablement du même type que les inclusions micrométriques visibles dans les porosités de formes irrégulières (cf. chapitre 3). Ce résultat montre que ces inclusions ont tendance à se former lors d’une exposition à une forte température.

Traitement d’un lot de 1 kg de poudre d’acier ODS

Les conditions opératoires de l’essai 18 ont été choisies pour réaliser un traitement par torche plasma sur une quantité de poudre plus importante (environ 1 kg). Cependant, le débit d’injection de poudre n’a pas pu être maintenu à $15 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ suite à un dysfonctionnement du distributeur. Le débit d’injection de poudre a alors atteint $40 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ au cours du traitement. Dans ces conditions, toutes les particules de poudre n’ont donc pas été sphéroïdisées, comme le montre la figure 4.8a. Le diamètre médian des particules de la poudre BP obtenue est de $70 \mu\text{m}$, ce qui est proche du diamètre médian des particules de la poudre B ($71 \mu\text{m}$). Le traitement par torche plasma ne modifie donc pas la distribution de taille des particules de poudre.

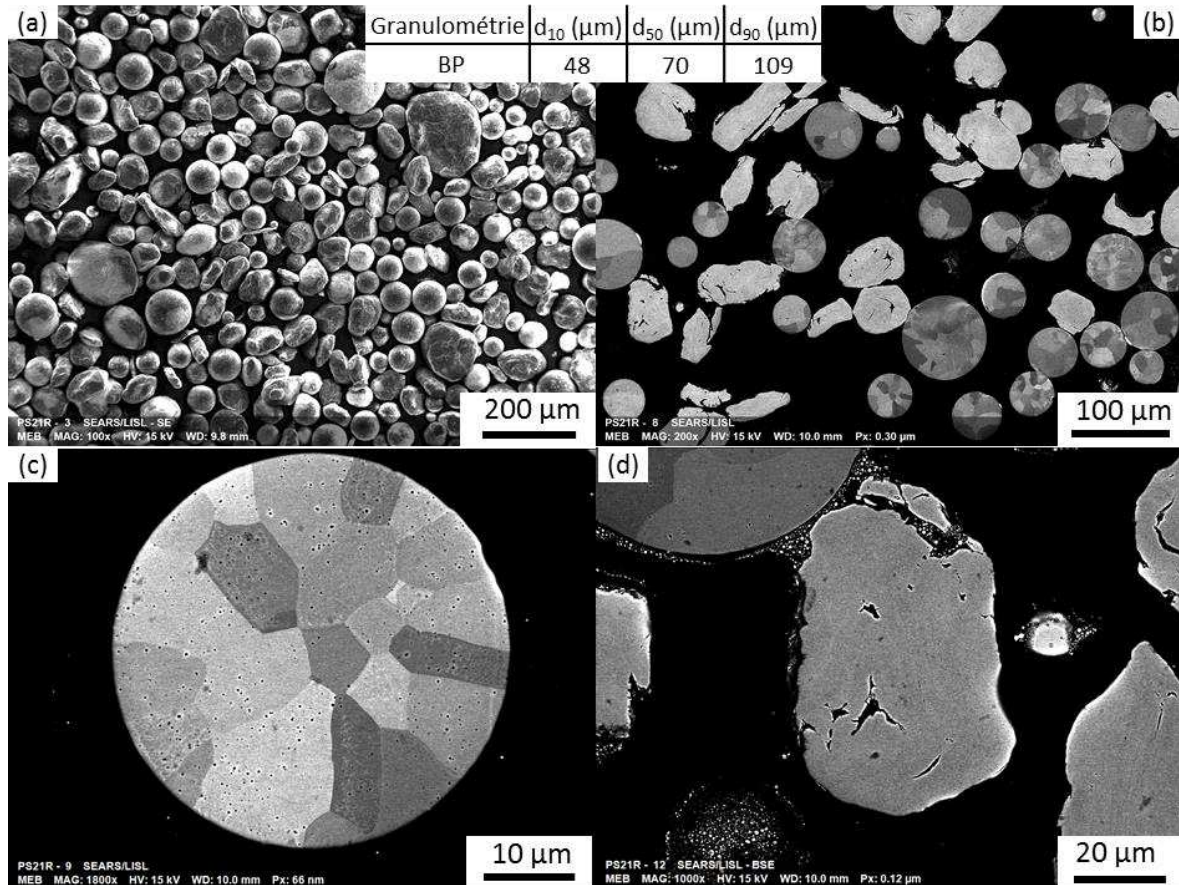


Figure 4.8 – Images MEB du lot de poudre d'acier ODS traité par torche plasma en quantité plus importante : (a) vue de la morphologie des particules, (b) vue de la microstructure des particules de poudre avec (c) zoom sur une particule de morphologie sphérique et (d) zoom sur une particule de morphologie non sphérique.

L'observation de la microstructure des particules de poudre, présentée en figure 4.8b-d, montre que les particules de morphologie non sphérique n'ont pas recristallisé et ne présentent pas d'oxydes mixtes d'yttrium et de titane (figure 4.8d). L'état microstructural des particules de poudre non sphériques n'a pas changé significativement. Seule environ la moitié des particules de la poudre BP ont été effectivement traitées par torche plasma.

Les particules de poudre sphériques (et donc effectivement traitées par torche plasma) sont recristallisées et contiennent des oxydes mixtes d'yttrium et de titane (figure 4.8c). Ces oxydes sont répartis de manière homogène au sein des grains. La taille de ces oxydes, mesurée au MEB, varie de trente nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Cette poudre n'a pas été analysée par MET et la présence d'oxydes de taille inférieure à trente nanomètres n'a donc pas pu être vérifiée.

Ce lot de poudre BP est utilisé pour les analyses de coulabilité et la consolidation par fusion sélective par laser.

4.2. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la coulabilité et sur la conductivité thermique

4.2.1. Comparaison des valeurs de densités apparentes et de densités tapées

Le tableau 4.5 présente les résultats des mesures de densité et de coulabilité réalisées sur les poudres étudiées. Les poudres B, BT80 et BT63 présentent des densités apparentes respectives de $3,7 \text{ g.cm}^{-3}$, $3,6 \text{ g.cm}^{-3}$ et $3,6 \text{ g.cm}^{-3}$. Aucune différence significative n'est observée entre la poudre brute de broyage et les poudres broyées tamisées à 80 et à 63 μm . La présence de grosses particules de poudre relativement aplaties n'a donc pas d'impact significatif sur la compacité de la poudre.

Tableau 4.5 – Bilan des mesures de densités apparentes (d_{ap}), de densités tapées (d_{tap}) et de largeur de la distribution de taille des particules.

Poudre	d_{ap} (g.cm^{-3})	d_{tap} (g.cm^{-3})	Largeur de distribution
B	3,7	4,7	0,8
BT80	3,6	4,3	0,6
BT63	3,6	4,4	0,6
PM	4,3	4,9	1,2
PMT30	4,2	5,1	1
BP	4	4,7	0,9

Les poudres PM et PMT30 ont des densités apparentes de $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$ et $4,2 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement. Aucune différence significative de densité n'est observée entre ces deux poudres. Les poudres broyées (B, BT80 et BT63) ont des densités apparentes inférieures aux poudres issues de l'atomisation (PM, PMT30). Ce résultat peut être lié, d'une part, à la morphologie non sphérique des particules de poudre broyées, et d'autre part, à l'absence de particules de poudre plus fines (notamment inférieures à 40 μm) pour les poudres broyées qui limite la compacité. Des vides sont alors laissés entre les plus grosses particules de poudre sans que de plus fines particules ne puissent venir les combler [Tan et al. 2017].

Les densités tapées des poudres B, BT80 et BT63 sont respectivement de 4,7 ; 4,3 et $4,4 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces poudres présentent également des largeurs de distribution comprises entre 0,6 et 0,8. La distribution granulométrique des poudres broyées est donc étroite. Les poudres broyées ont des densités tapées supérieures à leurs densités apparentes. La morphologie non sphérique des particules de poudre broyée n'empêche pas les particules de se réarranger et de se compacter (malgré une distribution de taille des particules étroite).

Plus particulièrement, les poudres BT80 et BT63 présentent des densités tapées inférieures à celle de la poudre B puisque leurs distributions de taille sont plus étroites que celle de la poudre B, comme le montre la figure 4.9. Ces résultats sont en accord avec les observations de McGearry qui montre que des particules de poudre de diamètres différents se compactent mieux que des particules de poudres ayant toutes le même diamètre (95,1 % contre 58 % de la densité théorique) [McGeary 1961].

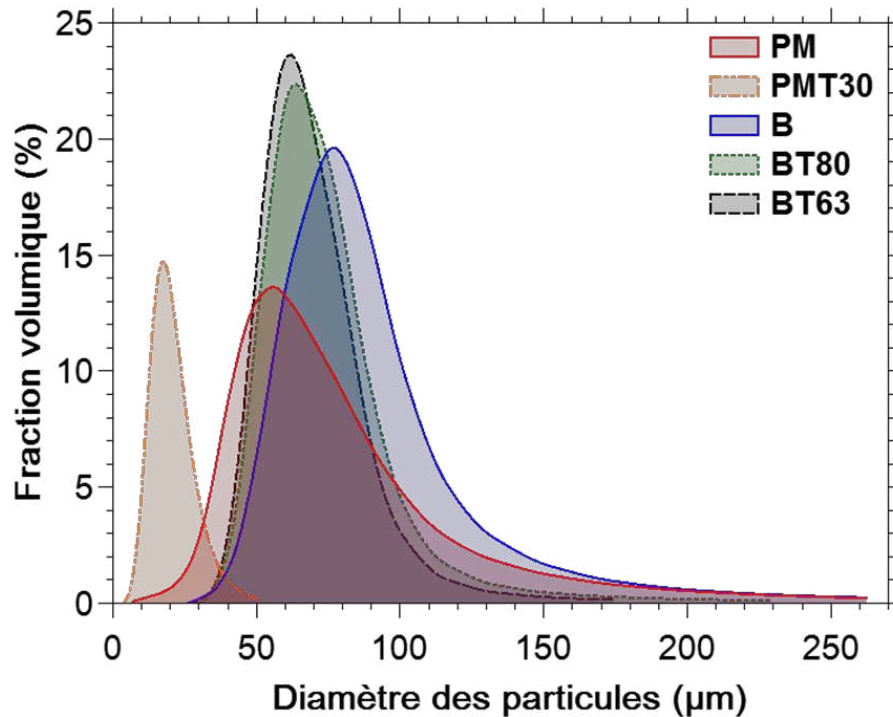


Figure 4.9 – Distributions granulométriques des poudres étudiées.

Les poudres PM et PMT30 ont des densités tapées de 4,9 et 5,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et des largeurs de distribution de 1,2 et 1 respectivement. La distribution de taille des particules de poudre est plus large pour la poudre PM que pour les poudres broyées, comme le montre la figure 4.9. Les densités tapées des poudres issues de l'atomisation sont supérieures aux densités tapées des poudres broyées. La présence de particules de poudre fines ainsi qu'une distribution de taille élargie des poudres issues de l'atomisation sont à l'origine de cette compacité plus élevée.

La poudre broyée d'acier ODS traitée par torche plasma (BP) présente une densité apparente de 4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et une densité tapée de 4,7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées pour la poudre brute de broyage B. Seule la densité apparente est légèrement plus élevée. La présence d'environ 50 % de particules de poudres sphériques est à l'origine de l'augmentation de cette valeur dans la compacité des particules de poudre.

4.2.2. Estimation de la densité apparente du lit de poudre

Lors de la consolidation de la poudre par fusion sélective par laser, la poudre est étalée sur le plateau de fabrication à l'aide d'un racleur. Pour estimer la densité apparente du lit de poudre, la poudre est étalée par couches successives de 50 μm d'épaisseur sur le plateau de fabrication. Les contours d'un cube sont alors consolidés progressivement. Finalement, la poudre étalée mais non consolidée au sein de ce cube est récupérée et pesée, comme l'illustre la figure 4.10. Les dimensions du cube sont mesurées précisément à l'aide d'un pied à coulisse. La densité apparente du lit de poudre est ainsi calculée en divisant la masse de poudre recueillie par le volume interne du cube.

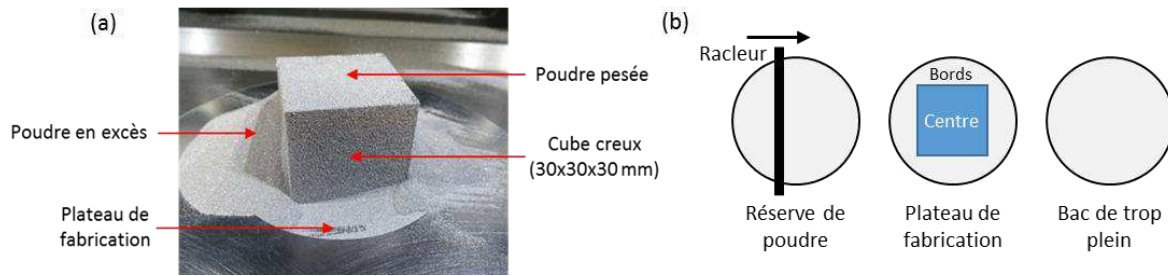


Figure 4.10 – (a) Photo d'un cube creux rempli de poudre servant à estimer la densité apparente du lit de poudre et (b) schéma représentant les différentes zones où la poudre est étalée.

Les valeurs ainsi obtenues de densité apparente du lit de poudre sont présentées dans le tableau 4.6. Les poudres B, BT80 et BT63 se caractérisent par des densités apparentes du lit de poudre de 4, 4 et 3,8 g.cm⁻³ respectivement. Les densités apparentes du lit de poudre sont comprises entre les valeurs de densités apparentes et les valeurs de densités tapées car le racleur exerce une pression sur les particules de poudre en les étalant ce qui les tasse légèrement.

Tableau 4.6 – Bilan des mesures de densités apparentes du lit de poudre ($d_{ap \text{ lit de poudre}}$).

Poudre	$d_{ap \text{ lit de poudre}}$ (g.cm ⁻³)
B	4
BT80	4
BT63	3,8
PM	4,5
PMT30	4,2
BP	Non mesurée

Les poudres PM et PMT30 présentent des densités apparentes du lit de poudre de 4,5 et 4,2 g.cm⁻³. Les poudres issues de l'atomisation permettent donc d'étaler des couches de poudre plus denses que celles obtenues avec les poudres broyées. Le passage du racleur ne permet pas de combler la différence de compacité entre les particules de poudre broyée et les particules de poudre issue de l'atomisation.

La poudre PMT30 présente une valeur de densité apparente du lit de poudre égale à la valeur de densité apparente. Cette poudre est la seule à ne pas être tassée par le racleur. Lorsque les plus fines particules de poudre sont mises en mouvement par le racleur, elles sont probablement soumises à des phénomènes de friction entre particules. Les particules de poudre fines (inférieures à 10 µm) sont, en effet, les plus sensibles aux forces d'attraction de type Van der Waals et à des phénomènes d'agglomération [Tan et al. 2017]. De plus, les particules de la poudre PMT30 sont de dimensions inférieures à l'épaisseur des couches (50 µm) ce qui explique pourquoi le racleur ne les tasse pas.

La valeur de la densité apparente du lit de poudre de la poudre PMT30 reste supérieure aux valeurs obtenues avec les poudres broyées (qui sont légèrement tassées par le racleur). Ceci est aussi probablement lié à l'épaisseur des couches de poudre étalées qui est de 50 μm . Cette valeur est nettement supérieure au d_{90} de la poudre PMT30 ce qui permet d'étaler toutes les particules de poudre sur le plateau malgré les frictions entre particules. La densité apparente du lit de poudre dépend donc également de l'épaisseur de couche choisie.

Il serait intéressant de réaliser ces expériences avec des couches de poudre de 80 ou de 100 μm pour étudier l'influence de l'épaisseur de couche sur la densité apparente du lit de poudre. Les poudres broyées ayant un diamètre médian supérieur à 50 μm , leur étalement pourrait être amélioré avec des couches de poudre plus épaisses (supérieures à 50 μm). Cependant, Choi et al. ont réalisé une expérience similaire avec des poudres d'aciers 316L et constatent que la densité apparente du lit de poudre est indépendante de l'épaisseur du lit de poudre [Choi et al. 2017]. Il serait alors intéressant de voir si la morphologie des particules de poudre a une influence sur ces observations.

Han et al. montrent que lors de l'étalement de la première couche de poudre, 85 % des particules de poudre sont expulsées vers le bac de trop plein lorsque l'épaisseur du lit de poudre (30 μm) est inférieure au diamètre médian (35 μm) des particules de poudre étalées. Cependant, à partir de la 3^{ème} couche de poudre, la force de compression exercée par le racleur sur la poudre devient quasiment indépendante de l'épaisseur du lit de poudre. Les espaces laissés entre les particules de poudre étalées lors des précédentes couches deviennent suffisants pour permettre d'étaler de plus en plus de particules de poudre sur le plateau de fabrication [Han et al. 2019]. Ce phénomène explique pourquoi les poudres B, BT80 et BT63, de diamètres médians compris entre 59 et 71 μm , peuvent être étalées alors que l'épaisseur de couche est fixée à 50 μm .

Des mesures de granulométrie sur les poudres déposées sur le plateau de fabrication, au bord et au centre (figure 4.10b), et sur les poudres envoyées dans le bac de trop plein sont réalisées à l'issue des expériences de mesures de densités apparentes du lit de poudre. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.7. Pour les poudres B et PM, les diamètres médians des particules de poudre contenues dans le bac de trop plein sont respectivement de 6 et 5 μm plus élevés que les diamètres médians des particules déposées au centre du plateau de fabrication. Dans ce cas, les plus grosses particules de poudre sont donc préférentiellement envoyées dans le bac de trop plein.

Tableau 4.7 – Granulométrie des poudres contenues sur le plateau de fabrication et dans le bac de trop plein.

Poudre	Bords du plateau de fabrication			Centre du plateau de fabrication			Bac de trop plein		
	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
B	50	72	107	49	71	105	52	77	126
BT80	47	64	90	46	63	88	47	64	89
PM	32	55	102	29	49	86	32	54	96

Aucune différence de granulométrie n'est par contre observée pour la poudre BT80 entre les particules de poudre déposées sur le plateau de fabrication et dans le bac de trop plein. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le tamisage à 80 μm a déjà permis d'extraire les particules de poudre les plus volumineuses. Pour l'épaisseur de couche testée, aucune différence de granulométrie n'est donc observée entre les particules de poudre déposées sur le plateau de fabrication et dans le bac de trop plein lorsque la distribution granulométrique de la poudre est réduite.

Dans le cas de la poudre PM, les particules de poudre déposées sur les bords du plateau de fabrication ont un diamètre médian de 55 μm . Cette valeur est supérieure de 6 μm au diamètre médian des particules déposées au centre du plateau de fabrication. Les particules de poudre de taille plus importante sont donc préférentiellement étalées sur les bords du plateau de fabrication.

4.2.3. Comparaison de la coulabilité des poudres

La coulabilité des différentes poudres est étudiée et comparée. Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 – Comparaison des ratio d'Hausner et des essais de coulabilité (coulabilité de Hall et mesure de l'angle d'avalanche) réalisés sur les différentes poudres étudiées.

Poudre	Coulabilité de Hall (s/50g)	Angle d'avalanche ($^{\circ}$)	Ratio d'Hausner
B	21	36	1,27
BT80	19	46	1,19
BT63	18	49	1,22
PM	18	33	1,14
PMT30	Ne s'écoule pas	41	1,21
BP	19	/	1,18

La coulabilité de Hall de la poudre brute de broyage, c'est-à-dire le temps nécessaire pour que 50 g de poudre s'écoulent à travers un cône dont l'orifice fait 2,54 mm de diamètre, est mesurée à 21 s. Les poudres BT80 et BT63 présentent des coulabilités de Hall de 19 et 18 s respectivement. Ces poudres s'écoulent plus rapidement que la poudre B à travers le cône de Hall. Ces résultats sont probablement liés au fait que les poudres BT80 et BT63 présentent une proportion de particules de poudre de taille supérieure à 100 μm nettement moins importante que la poudre B, comme le montre la figure 4.9. La présence de grosses particules de poudre (supérieures à 100 μm) peut partiellement obstruer l'orifice du cône et ralentir l'écoulement de la poudre.

La poudre PM présente une coulabilité de Hall de 18 s, c'est à dire identique à celle des poudres BT80 et BT63. Le fait d'avoir des particules de poudre avec une largeur de distribution granulométrique étroite améliore l'écoulement de la poudre. Plusieurs études, comparées par Vock et al., montrent en effet que la coulabilité des poudres est améliorée lorsque la largeur de

distribution de taille des particules diminue [Vock et al. 2019]. Une largeur de distribution étroite favorise donc l'écoulement des particules de poudre.

La poudre PMT30 ne s'écoule pas à travers l'orifice du cône de Hall. Ce résultat peut être lié au fait que les particules de poudre fines (inférieures à 10 μm) sont sujettes à des phénomènes d'agglomération, obstruant l'orifice du cône. Le poids est souvent la principale force entraînant l'écoulement des particules de poudre [Pleass and Jothi 2018]. Mais dans le cas de particules de poudre fines, le poids n'est plus la force prépondérante et d'autres forces, comme les forces de friction, les forces de Van Der Waals..., sont aussi à prendre en compte. Ce phénomène explique pourquoi la poudre PMT30 ne s'écoule pas à travers le cône de Hall. La présence de particules de poudre fines (inférieures à 10 μm) ne favorise donc pas l'écoulement des poudres.

La poudre BP ne s'écoule pas à travers le cône de Hall à cause de la présence de quelques débris de sphéroïdisation bloquant l'écoulement. Après élimination de ces débris, l'écoulement est spontané. Cette poudre présente alors une coulabilité de Hall similaire aux poudres broyées tamisées (19 s) malgré une granulométrie identique à la poudre B (diamètres médians respectifs de 70 et 71 μm). La présence d'environ 50 % de particules de poudre sphériques a donc un effet bénéfique sur la coulabilité de Hall, équivalent au tamisage. D'autre part, la présence d'oxyde en surface des particules de poudre ne semble pas avoir d'influence sur leur écoulement.

Les poudres BT80 et BT63 possèdent la même valeur de coulabilité de Hall que la poudre PM. Selon ce seul critère, ces trois poudres devraient donc présenter la même coulabilité et ainsi s'étaler de la même façon. Pourtant la poudre PM permet d'obtenir des couches de poudre plus denses que les poudres BT80 et BT63. De même, la poudre PMT30 ne s'écoule pas à travers le cône de Hall et s'étale pourtant sur le plateau de fabrication. Les conditions opératoires de ce test ne sont donc pas représentatives de ce qui se passe pendant la fusion sélective par laser. Puisque les poudres y sont étalées par un racleur et n'ont pas à s'écouler à travers un orifice. L'usage de ce seul paramètre pour comparer l'étalement de poudre n'est donc pas adapté au fonctionnement de la machine. Ce résultat est en accord avec les observations de Spierings et al. qui considèrent que le faible diamètre de l'orifice du cône est trop restrictif et que cette méthode n'est pas applicable pour comparer l'étalement des poudres utilisées en fabrication additive [Spierings et al. 2016].

Les poudres B, BT80 et BT63 présentent respectivement des angles d'avalanche de 36, 46 et 49°. Un angle d'avalanche faible signifie que la poudre s'écoule de manière fluide. Selon ce critère, les poudres BT80 et BT63 s'écoulent moins bien que la poudre B. La poudre B contient de grosses particules de poudre qui favorisent la mise en mouvement des particules sous l'action de leur poids. En tamisant cette poudre, et donc en éliminant les particules les plus volumineuses, les angles d'avalanche des poudres BT80 et BT63 augmentent car les particules sont moins entraînées par leurs poids.

Les poudres PM et PMT30 possèdent respectivement des angles d'avalanche de 33° et 41°. L'angle d'avalanche de la poudre PMT30 est supérieur de 8° à celui de la poudre PM et supérieur de 5° à celui de la poudre B. Les particules des poudres PM et B sont principalement soumises à la force de pesanteur alors que pour les particules de la poudre PMT30, le poids n'est plus la force prédominante.

Les poudres BT80 et BT63 présentent un angle d'avalanche supérieur de 5 à 8° à celui de la poudre PMT30. Ces poudres s'écoulent donc de manière moins fluide que la poudre PMT30. Or puisqu'elles contiennent de plus grosses particules de poudre, les poudres BT80 et BT63 devraient avoir un angle d'avalanche inférieur à celui de la poudre PMT30. Ce résultat montre que les interactions liées à la morphologie des particules de poudre ont également une influence significative sur la coulabilité des poudres. Il existe moins d'entrelacements entre des particules de poudre de morphologie sphérique dont la surface est lisse qu'entre des particules de poudre broyées. La morphologie des particules de poudre impacte donc également la mise en mouvement des particules et donc leur capacité à s'écouler.

La poudre B possède un angle d'avalanche très proche de celui de la poudre PM (36°). Ce résultat est lié à la présence de grosses particules de poudre qui favorisent la mise en mouvement des particules sous l'action de leurs poids. L'utilisation unique de l'angle d'avalanche conduirait donc à conclure que les poudres PM et B ont des coulabilités similaires. Or la poudre PM permet d'étaler des couches de poudre plus denses que la poudre B. La mesure de l'angle d'avalanche ne peut donc pas non plus être utilisée comme seul critère pour évaluer les performances d'une poudre dans le procédé de fusion sélective par laser.

Toutes les poudres étudiées possèdent un ratio d'Hausner inférieur à 1,25 à l'exception de la poudre B dont le ratio d'Hausner vaut 1,27. Les poudres présentant un ratio d'Hausner inférieur à 1,25 sont considérées comme des poudres présentant un bon écoulement et les poudres présentant un ratio d'Hausner supérieur à 1,4 sont considérées comme des poudres cohésives [Abdullah and Geldart 1999]. Selon ce critère, toutes ces poudres présentent un bon écoulement. Il est effectivement possible d'étaler ces poudres dans une machine de fusion sélective par laser. Ce critère semble donc être le plus adapté des critères testés.

Il n'est toutefois pas évident de corrélérer la valeur de ce paramètre avec la densité apparente du lit de poudre. La poudre BT80 possède un ratio d'Hausner de 1,19. Cette valeur est comprise entre le ratio d'Hausner de la poudre PM (1,14) et celui de la poudre PMT30 (1,21). Pourtant, la densité apparente du lit de poudre de la poudre BT80 est inférieure à celles des poudres PM et PMT30. L'utilisation d'un seul paramètre pour étudier la coulabilité d'une poudre est insuffisante. Spierings et al. ainsi que Schulze concluent sur le fait que le ratio d'Hausner n'est pas adapté pour évaluer les performances des poudres utilisées en fabrication additive [Spierings et al. 2016; Schulze 2008].

Finalement, toutes ces techniques permettant de mesurer la coulabilité de poudres, bien que couramment utilisées, ne s'avèrent pas adaptées à évaluer la capacité des poudres à être utilisées pour la fabrication additive.

4.2.4. Comparaison de la surface spécifique des poudres

Des mesures de surfaces spécifiques sont réalisées par adsorption de diazote à la surface d'échantillons de poudre de masses connues selon la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9 – Comparaison de la surface spécifique des poudres étudiées.

Poudre	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
B	0,0141 ± 0,0021
BT80	0,0301 ± 0,0016
PM	0,0196 ± 0,0011
BP	0,0329 ± 0,0024

La poudre B est la poudre présentant la surface spécifique la plus faible avec 0,0141 m².g⁻¹. La poudre BT80 présente une surface spécifique de 0,0301 m².g⁻¹. Le fait de tamiser la poudre B à 80 µm a permis d'obtenir une poudre avec des particules présentant une surface spécifique deux fois plus élevée que celle de la poudre B. Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de particules de poudre de diamètre supérieur à 100 µm pour la poudre BT80. La surface spécifique dépend en effet du diamètre des particules de poudre. Elle augmente quand le diamètre des particules de poudre diminue [Lowell et al. 2004]. Minimiser le nombre de particules de poudre volumineuses permet donc d'augmenter la surface spécifique des poudres.

La poudre BP présente une surface spécifique de 0,0329 m².g⁻¹, ce qui est deux fois plus élevée que la surface spécifique de la poudre B. Ces deux poudres présentent pourtant des distributions granulométriques similaires. La présence de particules de poudre sphériques induit une diminution de la surface spécifique par rapport à une poudre composée uniquement de particules non sphériques. En effet, une particule sphérique présente un rapport minimum entre sa surface et son volume par rapport à une particule non sphérique [Lowell et al. 2004]. La présence d'environ 50 % de particules de poudre de morphologie sphérique devrait donc diminuer la surface spécifique de la poudre BP. Ce n'est pourtant pas ce qui est observé. Mais les particules de la poudre BP sont également oxydées en surface. La présence d'oxyde en surface a alors pour effet d'augmenter la surface spécifique des poudres en créant des interstices où les molécules d'azote peuvent s'adsorber et c'est pour cela que la poudre BP présente une surface spécifique supérieure à la poudre B.

La poudre PM présente une surface spécifique de 0,0196 m².g⁻¹, supérieure à celle de la poudre B qui est de 0,0141 m².g⁻¹. Dans ce cas, il est probable que deux phénomènes soient en concurrence : la présence de particules de poudre fines augmente la surface spécifique de la poudre PM par rapport à la poudre B mais la morphologie sphérique des particules de poudre PM diminue sa surface spécifique par rapport à la poudre B. Cette hypothèse expliquerait la faible différence observée entre les surfaces spécifiques de ces deux poudres.

4.2.5. Comparaison des propriétés thermiques des poudres

Des analyses thermogravimétriques différentielles (ATD) sont réalisées sur la poudre pré-alliée d'acier (PM) et sur la poudre d'acier ODS tamisée à 63 µm (BT63). Ces deux poudres possèdent des diamètres médians similaires (54 et 59 µm). La poudre BT63 possède néanmoins une distribution granulométrique plus resserrée que la poudre PM et contient de l'yttrium et du titane.

Les analyses ATD sont réalisées à des températures comprises entre 20 °C et 1550 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹. A la fin du premier cycle, trente minutes d'attente sont appliquées à 20 °C avant de redémarrer un second cycle identique. Ce second cycle thermique est appliqué à la poudre pour mimer les fusions successives du procédé de fusion sélective par laser et ainsi vérifier si la poudre se comporte de la même manière lors de la première et de la deuxième fusion. Les courbes issues des analyses ATD sont présentées en figure 4.11.

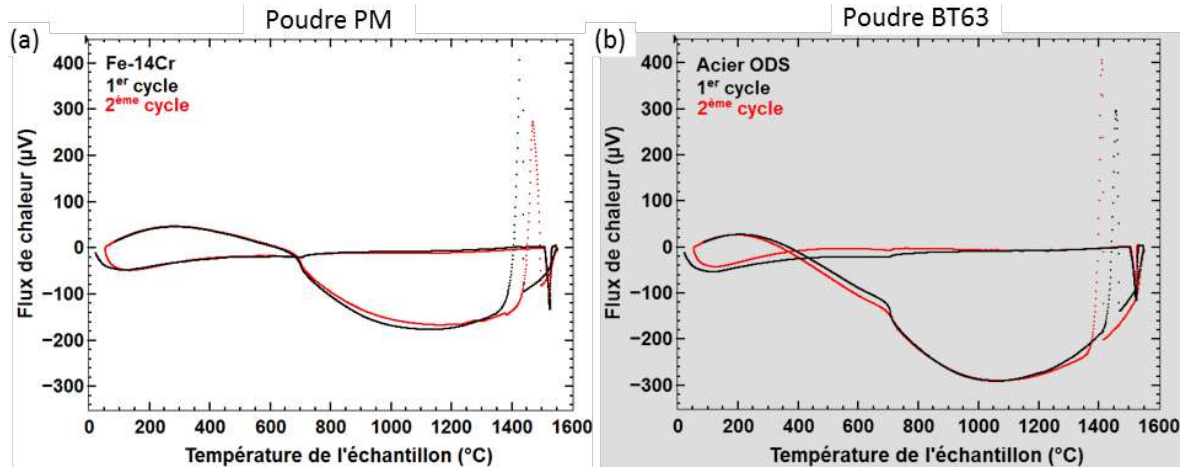


Figure 4.11 – Courbes des analyses thermogravimétriques différentielles réalisées (a) sur la poudre pré-alliée d'acier (PM) et (b) sur la poudre d'acier ODS broyée et tamisée à 63 µm (BT63).

Sur les courbes de la poudre PM, un pic endothermique est visible à 705 °C lors de la montée en température. Ce pic correspond au point de Curie, c'est à dire la température à laquelle un matériau ferromagnétique devient paramagnétique. Un autre pic endothermique est visible à 1527 °C : il s'agit du point de fusion des particules de poudre. Lors de la descente en température et donc lors du refroidissement de la poudre, un pic exothermique est visible à 1427 °C. Il correspond à la solidification de la poudre. Les 2 cycles donnent des résultats identiques.

Les analyses ATD sur la poudre BT63 donnent des résultats similaires à ceux obtenus avec la poudre PM. Deux pics endothermiques sont visibles à 705 °C et à 1525 °C correspondant respectivement au point de Curie et au point de fusion de la poudre, lors de la montée en température. Un pic exothermique à 1458 °C est également visible au refroidissement correspondant à la solidification de la poudre. Les 2 cycles de chauffe donnent aussi des résultats identiques.

Des analyses calorimétriques différentielles (DSC) sont également réalisées sur ces deux poudres à des températures comprises entre 20 °C et 1300 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹. Deux cycles de chauffe sont effectués pour se rapprocher des conditions vécues par le matériau en fusion sélective par laser. La comparaison des courbes issues du 1^{er} cycle de chauffe pour la poudre PM et la poudre BT63 est présentée en figure 4.12.

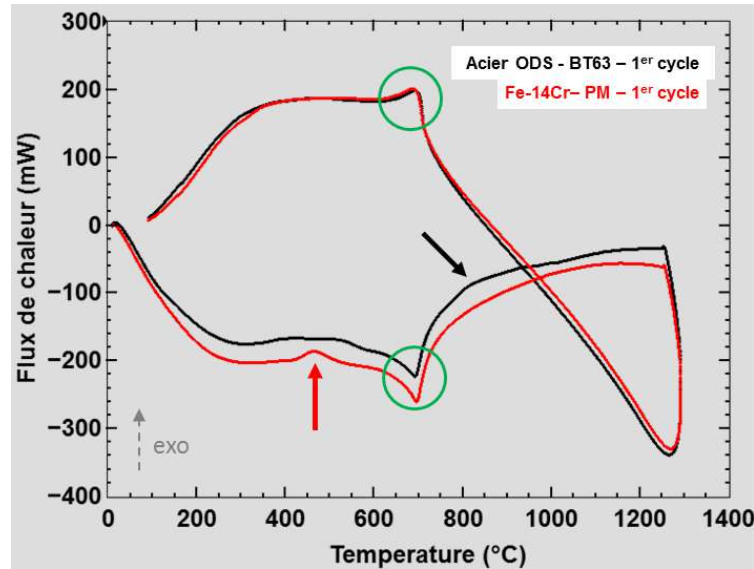


Figure 4.12 – Comparaison des analyses calorimétriques différentielles réalisées sur la poudre pré-alliée d'acier (PM) et sur la poudre d'acier ODS tamisée à 63 µm (BT63).

Lors de la montée en température, les courbes des poudres PM et BT63 présentent des pics endothermiques respectivement visibles à 695 et 694 °C. Il s'agit des points de curie des matériaux. Lors de la descente en température, deux autres pics exothermiques sont visibles à 690 et 697 °C respectivement pour les poudres PM et BT63. Il s'agit des températures à laquelle les matériaux retrouvent leur aimantation permanente. Ces 4 pics sont identifiés par les deux cercles verts sur la figure 4.12. Ces résultats sont en accord avec ceux des analyses ATD.

Pour la courbe de la poudre PM (courbe rouge), un pic exothermique est visible à 465 °C (identifié par la flèche rouge, figure 4.12). Ce pic est visible exclusivement lors du premier cycle de chauffe et pourrait correspondre au passage de la phase ($\sigma+\alpha$) à la phase α d'après le diagramme de phase de l'alliage Fe-Cr [Massalski et al. 1986]. L'enthalpie de ce pic est mesurée à $-5,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce pic n'est pas visible sur la courbe de la poudre BT63. Cette transformation de phase pourrait être supprimée par le broyage ou par la présence d'yttrium et de titane.

La courbe de la poudre BT63 présente une bosse aux alentours de 800 °C lors du premier cycle de chauffe (flèche noire, figure 4.12). L'enthalpie de cette bosse est mesurée à $-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce pic pourrait correspondre à la formation des oxydes mixtes Y-Ti-O. Wen et al. observent également un pic exothermique à 975 °C sur les analyses DSC de poudre d'acier ODS Fe-14Cr-3W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ qu'ils attribuent à la formation des oxydes [Wen et al. 2012].

La conductivité thermique des poudres PM, B et BT63 est mesurée par la méthode de la source plane transitoire pour différentes températures. Les résultats sont présentés sur la figure 4.13.

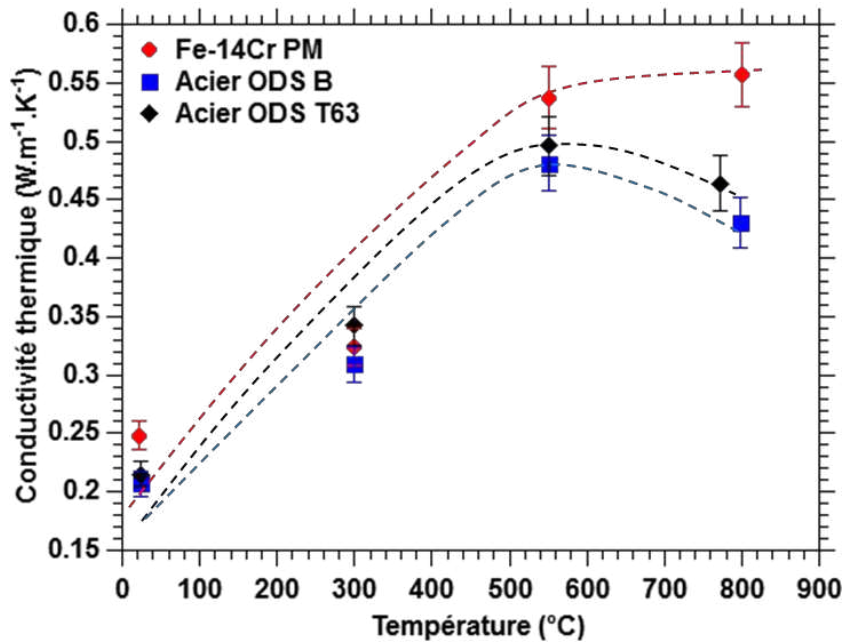


Figure 4.13 – Comparaison des conductivités thermiques des poudres PM, B et BT63 à différentes températures.

A température ambiante, la poudre PM présente une conductivité thermique de $0,248 \pm 0,012 W.m^{-1}.K^{-1}$, plus élevée que la conductivité thermique des poudres B et BT63 qui sont respectivement de $0,207 \pm 0,010$ et $0,215 \pm 0,011 W.m^{-1}.K^{-1}$. Ce résultat montre que l'empilement plus compact de la poudre PM par rapport aux poudres B et BT63 ($4,3 g.cm^{-3}$ contre $3,7$ et $3,6 g.cm^{-3}$) permet une meilleure conduction de la chaleur car il existe plus de zones de contact entre les particules de poudre pour transmettre la chaleur [Rombouts et al. 2004; Alkahari et al. 2012]. La conductivité thermique de la poudre PM augmente avec la température jusqu'à un palier vers $800^{\circ}C$. La conductivité thermique est à cette température de $0,557 \pm 0,028 W.m^{-1}.K^{-1}$.

La conductivité thermique des poudres d'acier ODS augmente avec la température jusqu'à $550^{\circ}C$ puis chute légèrement vers $800^{\circ}C$. Les conductivités thermiques de la poudre B et de la poudre BT63 sont respectivement de $0,430 \pm 0,022 W.m^{-1}.K^{-1}$ (à $797^{\circ}C$) et de $0,464 \pm 0,023 W.m^{-1}.K^{-1}$ (à $773^{\circ}C$). La chute de conductivité thermique observée autour de $800^{\circ}C$ pourrait être corrélée à la formation exothermique des oxydes mixtes Y-Ti-O. Il est à noter que les mesures n'ont pas pu être effectuées exactement à $800^{\circ}C$ à cause des limitations de l'appareil.

Les conductivités thermiques des poudres B et BT63 présentent une évolution de la conductivité thermique similaire avec l'augmentation de la température. La poudre BT63 présente néanmoins des conductivités thermiques légèrement supérieures à celles de la poudre B. Cette différence pourrait être liée à la distribution granulométrique resserrée et à l'absence de grosses particules de poudre de la poudre BT63.

4.2.6. Bilan

L'étude de la coulabilité d'une poudre nécessite l'utilisation de plusieurs tests. Il faut que les méthodes de caractérisation utilisées se rapprochent le plus possible de la façon dont la poudre est utilisée dans le procédé de fabrication additive. L'indicateur de coulabilité à privilégier dépend donc de la manière dont la poudre est étalée dans la machine. Dans le cas d'une poudre contenue dans une réserve puis poussée par un racleur, le ratio d'Hausner permet de savoir si la poudre pourra être étalée. Mais si la poudre doit préalablement s'écouler à travers un entonnoir pour remplir le réservoir du racleur de poudre, la mesure de la coulabilité de Hall pourrait s'avérer pertinente.

Les propriétés thermiques des poudres atomisées et broyées présentent des similitudes : les points de Curie sont équivalents ainsi que les températures de fusion. La formation d'oxydes mixtes Y-Ti-O vers 800 °C entraînent un dégagement de chaleur et une baisse de la conductivité thermique des poudres broyées.

4.3. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la densité des matériaux élaborés

Afin d'étudier l'influence de la coulabilité des poudres étudiées sur la densité, des échantillons d'aciers ODS sont élaborés par fusion sélective par laser selon différentes conditions opératoires à partir des différentes poudres étudiées.

4.3.1. Effet de la granulométrie des particules de poudre sur la densité

Des échantillons sont élaborés par fusion sélective par laser à partir de la poudre d'acier ODS brute de broyage (B) et de cette même poudre tamisée à 80 μm (BT80) et à 63 μm (BT63). Les densités des matériaux consolidés sont présentées en figure 4.14.

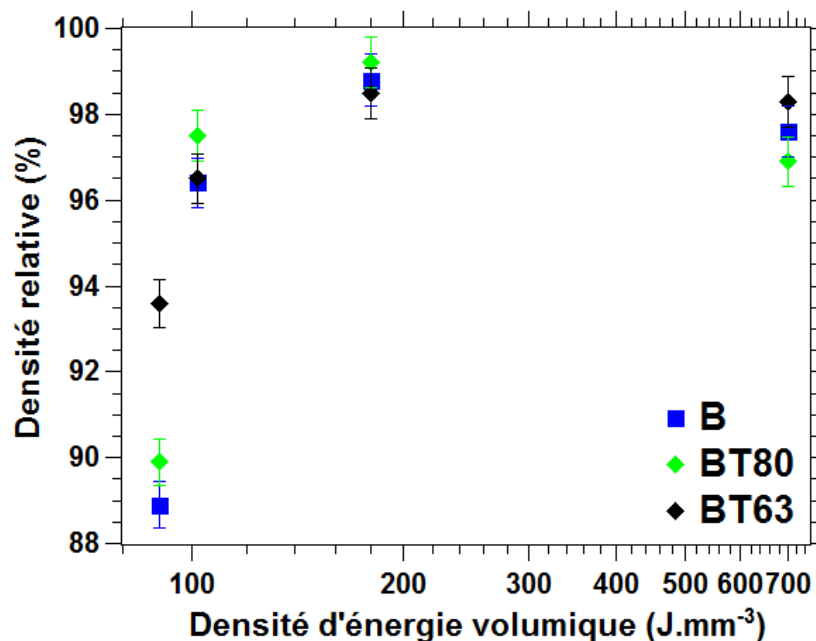


Figure 4.14 – Comparaison des densités d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser à partir d'une poudre brute de broyage (B), tamisée à 80 μm (BT80) et tamisée à 63 μm (BT63).

Pour des densités d'énergie volumique supérieures à 100 J.mm^{-3} , les densités des matériaux élaborés avec les trois poudres sont similaires. La différence de granulométrie impacte significativement la densité des matériaux uniquement à 90 J.mm^{-3} . Pour cette valeur de densité d'énergie volumique, plus la poudre est fine, plus les matériaux sont denses. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les poudres BT80 et BT63 comportent moins de particules de poudre de diamètres supérieurs à $80 \mu\text{m}$ que la poudre B (cf. figure 4.9). En effet, les grosses particules de poudre nécessitent plus d'énergie pour être fondues complètement et leur présence diminue la conductivité thermique des poudres. Ces résultats sont en accord avec les observations de Irinki et al. qui constatent, après consolidation de différents lots de poudre d'acier 17-4PH, que la différence de taille et de morphologie entre les particules de poudre n'impacte la densité des matériaux uniquement pour les plus basses valeurs de densités d'énergie [Irinki et al. 2016].

4.3.2. Effet de la morphologie des particules de poudre sur la densité

Des échantillons sont élaborés par fusion sélective par laser à partir de la poudre pré-alliée d'acier brute d'atomisation (PM), de cette même poudre tamisée à $30 \mu\text{m}$ (PMT30) et à partir de la poudre broyée d'acier ODS tamisée à $63 \mu\text{m}$ (BT63). Les poudres PM et BT63 ont des diamètres médians respectifs de 54 et $59 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont assez proches pour caractériser l'effet de la morphologie des particules de poudre, quasi indépendamment de la granulométrie des particules. La poudre PM possède cependant une proportion de particules de poudre inférieures à $50 \mu\text{m}$ plus importante que la poudre BT63 (cf. figure 4.9).

Les densités des matériaux élaborés à partir de ces trois poudres selon différentes conditions opératoires sont présentées en figure 4.15.

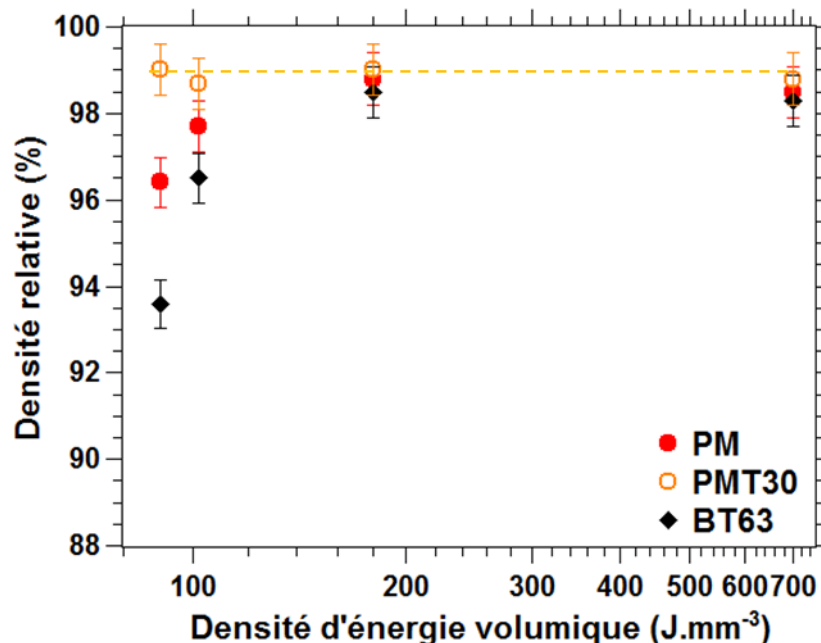


Figure 4.15 – Comparaison de la densité des matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d'acier atomisée (PM), tamisée à $30 \mu\text{m}$ (PMT30) et à partir de la poudre broyée d'acier ODS tamisée à $63 \mu\text{m}$ (BT63).

La poudre PMT30 permet l'obtention de matériaux denses à environ 99 %, indépendamment de la valeur de densité d'énergie volumique utilisée. L'utilisation de particules de poudre de diamètre inférieur à 30 μm permet ainsi d'élargir la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses. Ce résultat explique pourquoi l'utilisation de poudre fine (dont le diamètre des particules de poudre est compris entre 10 et 50 μm) est généralement privilégiée pour le procédé de fusion sélective par laser [Yadroitsev et al. 2010].

Les échantillons élaborés à partir des poudres PM et PMT30 sont respectivement plus denses de 3 et 5,5 % à 90 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ et plus denses de 1 et 2,2 % à 102 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ que ceux élaborés à partir de la poudre BT63. L'utilisation de particules de poudre sphériques permet donc d'obtenir des matériaux plus denses que ceux élaborés à partir de particules de poudre non sphériques pour des valeurs de densités d'énergie volumique inférieures à 110 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de particules de poudre fines (inférieures à 50 μm) pour la poudre PM par rapport à la poudre BT63. Pour des densités d'énergie volumique supérieures à 110 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, la différence de morphologie entre les particules de poudre n'impacte pas la densité des matériaux.

4.3.3. Effet de la sphéroïdisation sur la densité

Des échantillons sont élaborés par fusion sélective par laser à partir de la poudre d'acier ODS brute de broyage (B) et de cette même poudre traitée par torche plasma (BP). Ces deux poudres ont des distributions granulométriques identiques mais environ la moitié des particules de la poudre BP sont de morphologie sphérique. Les densités des matériaux élaborés à partir de ces deux poudres sont présentées en figure 4.16.

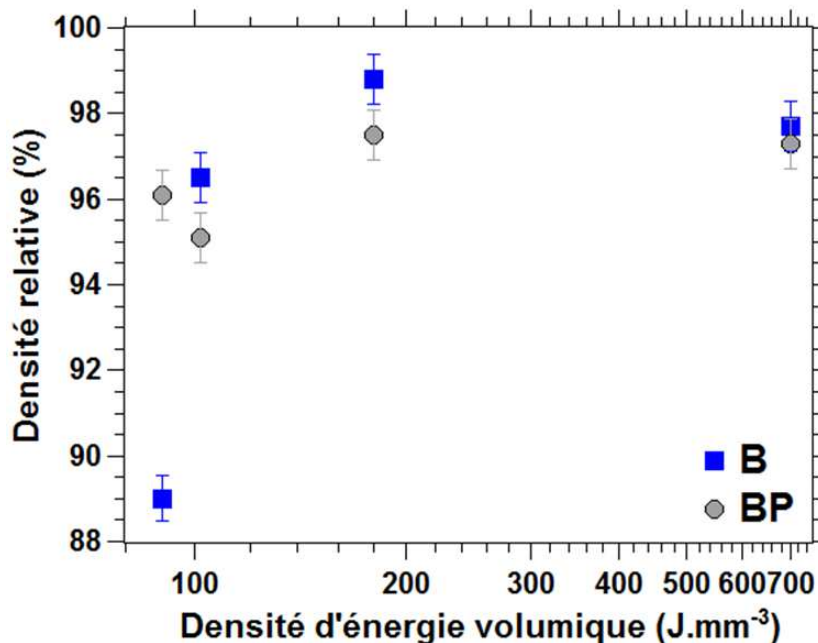


Figure 4.16 – Comparaison des densités d'aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser à partir d'une poudre brute de broyage (B) et d'une poudre brute de broyage traitée par torche plasma (BP).

Pour des valeurs de densités d'énergie volumique de 102 J.mm^{-3} et 180 J.mm^{-3} , les matériaux élaborés à partir de la poudres B présentent respectivement des densités de 96,5 % et de 98,8 %. A ces valeurs de densités d'énergie volumique, les matériaux élaborés à partir de la poudres BP présentent respectivement des densités de 95,1 % et 97,5 %, ce qui est très légèrement inférieur aux densités des matériaux élaborés à partir de la poudre B. A 700 J.mm^{-3} , les matériaux élaborés à partir des poudres B et BP présentent respectivement des densités de 97,7 % et 97,3 %. Finalement, pour des densités d'énergie volumique supérieures à 100 J.mm^{-3} , le fait d'avoir une proportion importante de particules de poudre sphériques suite au traitement plasma n'impacte pas la densité des matériaux. Cette observation est en accord avec ce qui a été vu précédemment.

Pour une densité d'énergie volumique de 90 J.mm^{-3} , les échantillons élaborés à partir de la poudre BP sont plus denses de 7 % par rapport à ceux élaborés à partir de la poudre B. Ils atteignent une densité équivalente à celle obtenue avec la poudre PM (malgré l'absence de particules avec un diamètre inférieur à $50 \mu\text{m}$). La présence d'oxyde en surface des particules permet d'augmenter la surface spécifique des particules de la poudre BP, ce qui augmente l'absorption du laser par les particules de poudre [Simchi 2004; Rubenchik et al. 2015]. Ce phénomène explique donc pourquoi la poudre BP permet d'élaborer des matériaux denses à faible densité d'énergie volumique (90 J.mm^{-3}). De plus, les échantillons élaborés à partir de la poudre BP présentent une densité quasiment constante à 96,5 % sur toute la plage de paramètres opératoires testés. La sphéroïdisation des particules de poudre broyées apparaît donc comme un excellent moyen d'étendre la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses.

4.3.4. Bilan

L'utilisation de particules de poudre fines (dont le diamètre est compris entre 10 et $50 \mu\text{m}$) et de morphologie sphérique permet d'obtenir des matériaux denses sur une large gamme de paramètres opératoires.

La morphologie des particules de poudre n'impacte la densité des matériaux que pour des densités d'énergie volumique inférieures à 110 J.mm^{-3} . A 90 et 103 J.mm^{-3} , l'utilisation de particules de poudre de morphologies sphériques augmente la densité des matériaux par rapport à des particules de poudre de morphologies non sphériques mais de granulométrie proche.

La granulométrie des particules de poudre n'impacte la densité des matériaux élaborés que pour des densités d'énergie volumique inférieures à 100 J.mm^{-3} . A 90 J.mm^{-3} , l'utilisation de particules de poudre de $59 \mu\text{m}$ de diamètre médian augmente la densité des matériaux par rapport à des particules de poudre de $71 \mu\text{m}$ de diamètre médian.

La présence d'oxyde en surface des particules de poudre broyées traitées par torche plasma améliore l'absorption du laser et permet d'obtenir des matériaux denses à 96,1 % à faible densité d'énergie volumique (90 J.mm^{-3}).

4.4. Influence de la granulométrie et de la morphologie des particules de poudre sur la microstructure des matériaux élaborés

4.4.1. Comparaison de la morphologie des grains

La microstructure des matériaux élaborés à partir des poudres étudiées est comparée. Les images MEB correspondantes sont présentées en figure 4.17.

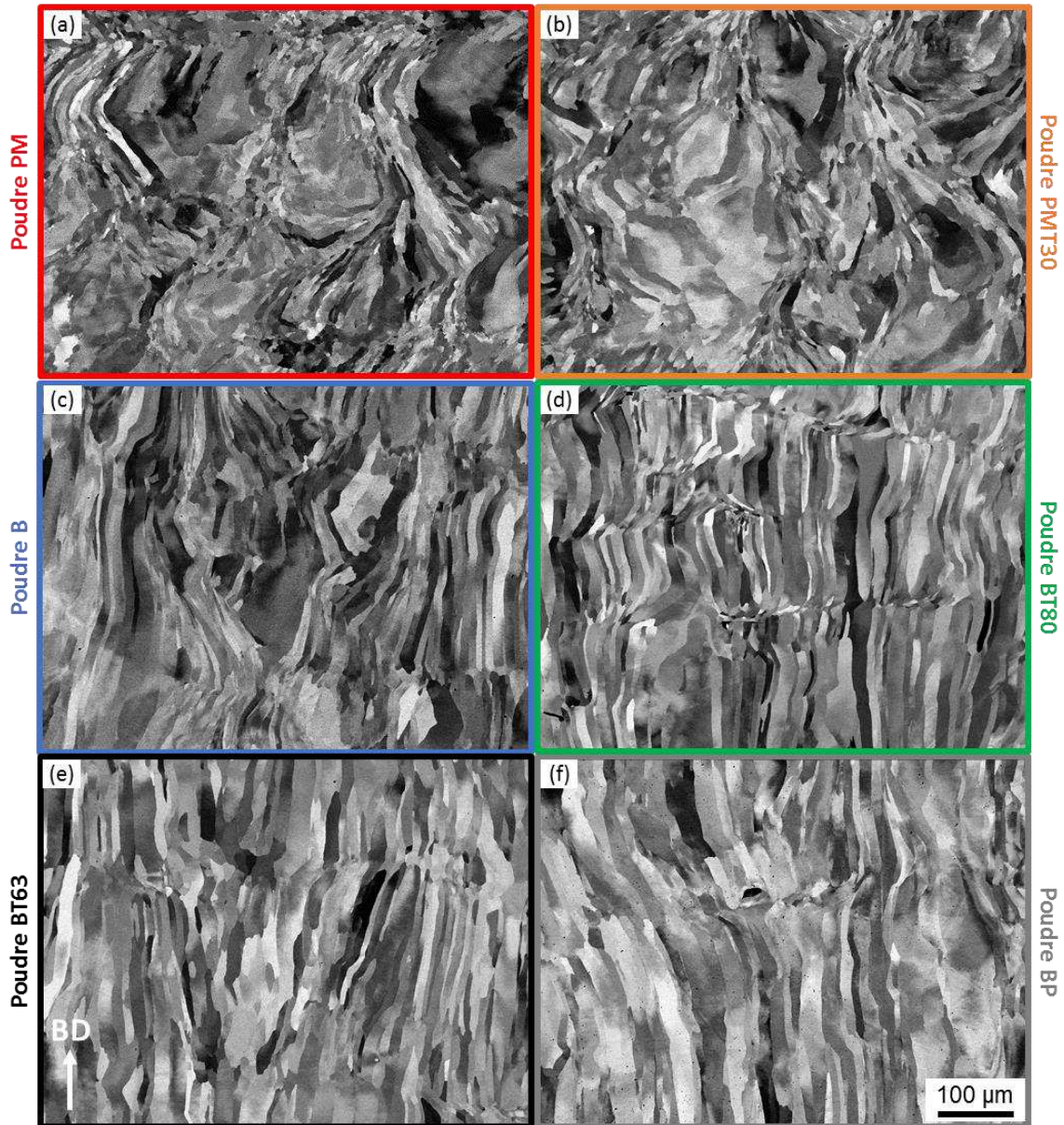


Figure 4.17 – Images MEB - BSE de la microstructure des matériaux élaborés selon P175V100HD195 à partir (a) de la poudre PM, (b) de la poudre PMT30, (c) de la poudre B, (d) de la poudre BT80, (e) de la poudre BT63 et (f) de la poudre BP.

Les matériaux élaborés à partir des poudres d'acier ODS (B, BT80, BT63 et BP) présentent des grains colonnaires orientés uniquement selon la direction d'élaboration. Les matériaux

élaborés à partir des poudres pré-alliées d'acier (PM et PMT30) présentent des grains colonnaires moins ordonnés que ceux issus des poudres d'acier ODS et quelques grains équiaxes.

La poudre BP comporte à la fois des particules de poudre de morphologies sphériques et non sphériques. Et les matériaux élaborés à partir de cette poudre ont des grains colonnaires orientés uniquement selon la direction d'élaboration. La morphologie des particules de poudre ne semble donc pas avoir d'impact significatif sur la structure des grains.

Afin de vérifier l'effet de la morphologie des particules de poudre sur la morphologie des grains, la poudre PM a été broyée sans ajout de renfort. Cette poudre est désignée par la notation PMB et a une composition chimique identique à la poudre PM. La poudre PMB est ainsi composée de particules de poudre de morphologie non sphérique comme le montrent les figures 4.18a et 4.18b. Les particules de la poudre PMB ont un diamètre médian de $83\ \mu\text{m}$ et sont de granulométrie plus grossière que les particules de la poudre PM dont le diamètre médian est de $54\ \mu\text{m}$. Des échantillons sont élaborés à partir de la poudre PMB. Leur microstructure est présentée en figure 4.18c. La morphologie des grains est identique à ce qui a pu être observé sur les matériaux élaborés à partir de la poudre PM et PMT30. La morphologie des particules de poudre n'a donc pas d'influence sur la structure des grains.

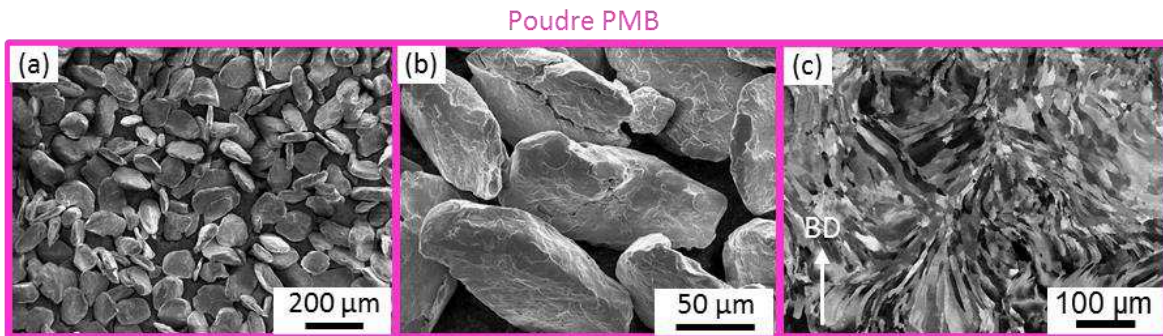


Figure 4.18 – Images MEB – SE (a) et (b) des particules de la poudre PMB et (c) image MEB – BSE de la microstructure des matériaux élaborés à partir de cette poudre selon P175V100HD195.

Les microstructures des matériaux élaborés à partir des poudres PM, PMB et BT63 selon la direction transverse à la direction d'élaboration des matériaux sont présentées en figure 4.19. Pour les matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMB, deux types de grains se distinguent : des grains de petites dimensions entre des grains plus larges. Ce phénomène rend possible la distinction des différents cordons de lasage.

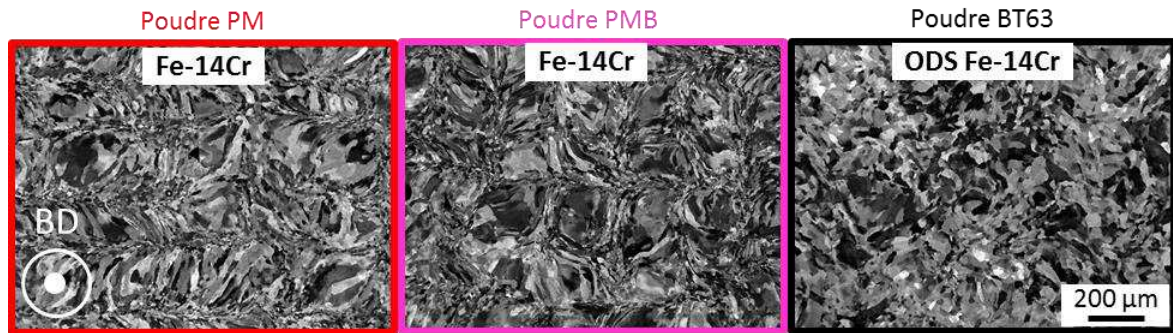


Figure 4.19 – Images MEB – BSE de la microstructure selon la direction transverse à la direction d’élaboration des matériaux fabriqués selon P175V100HD195 à partir des poudres PM, PMB et BT63.

Les matériaux élaborés à partir des poudres d’acier ODS ne présentent pas ce type de microstructure. Les grains sont de taille homogène et il est impossible de distinguer les différents cordons de lasage. Les structures de grains entre des matériaux élaborés à partir de poudre pré-alliée d’acier ou à partir de poudre d’acier ODS sont donc différentes. La microstructure des matériaux élaborés par fusion sélective par laser pourrait être influencée par des différences de composition chimique. Les poudres pré-alliées d’acier ne contiennent en effet ni yttrium ni titane, contrairement aux poudres d’aciers ODS.

La microstructure des matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d’acier est similaire à celle observée en métallurgie du soudage. Des grains colonnaires se forment sur les bords du bain de fusion et des grains équiaxes se forment au centre du bain. Ce phénomène est lié à des différences de gradient thermique et de vitesse de solidification entre le centre du bain et les bords du bain [Arata et al. 1974; ASM International 1997]. La solidification des bords et du centre des bains de fusion des poudres PM et PMB ne s’effectue donc pas de la même manière et conduit à l’obtention de deux types de grains.

Lors du soudage d’alliage ODS Fe-Cr-Al, il a été constaté que de faibles teneurs en hafnium, en niobium ou en tantale (entre 0,5 et 2 %m) empêche la formation de grains équiaxes dans le centre du bain de soudage [Gessinger 1984]. La présence d’yttrium et/ou de titane pourrait également avoir un rôle similaire dans le cadre de la fusion sélective par laser.

4.4.2. Comparaison de la précipitation

La précipitation des matériaux élaborés à partir des différentes poudres étudiées est observée et étudiée à différentes échelles. Les images MEB correspondantes sont présentées en figure 4.20.

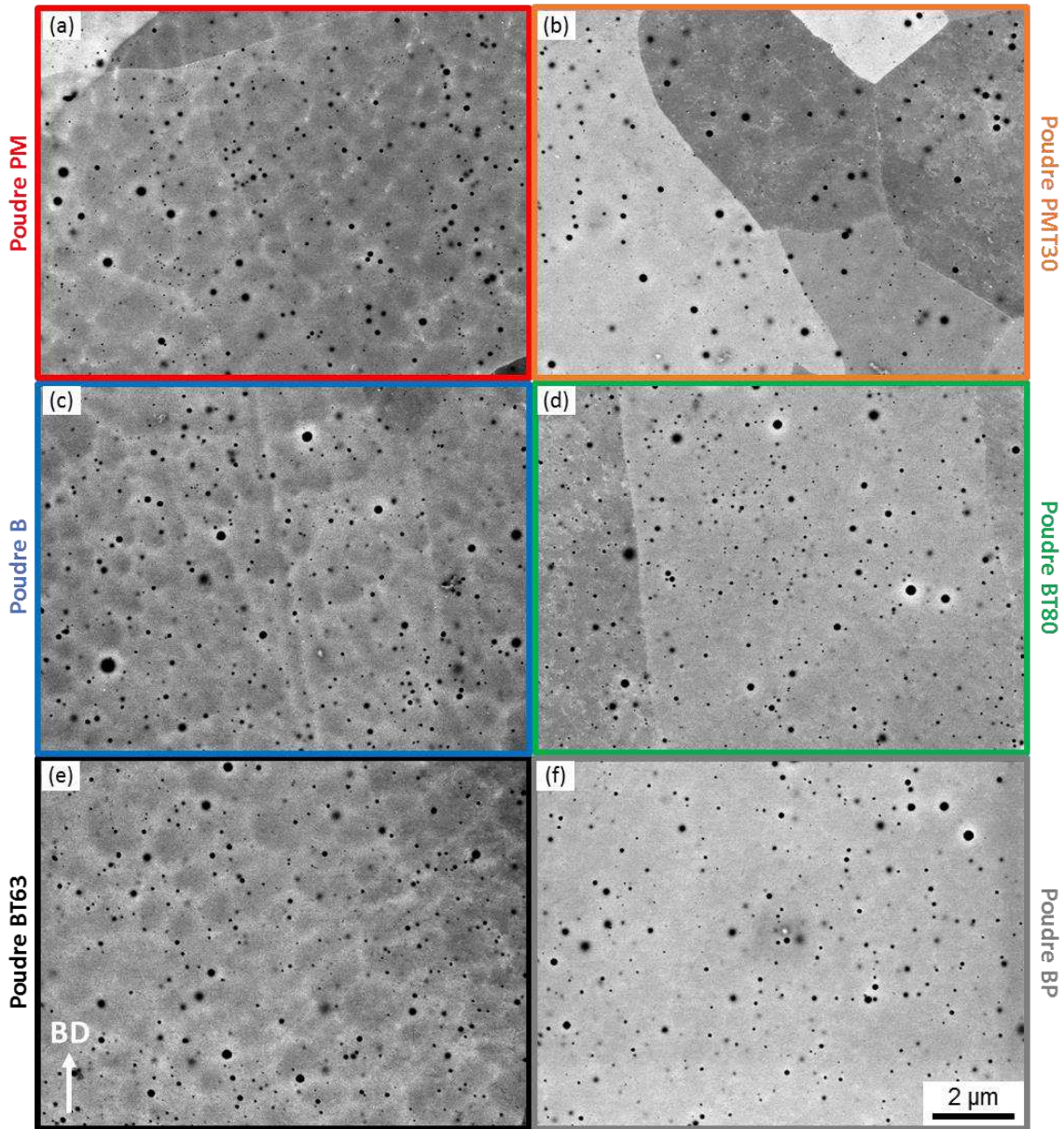


Figure 4.20 – Images MEB – BSE de la précipitation des matériaux élaborés selon P175V100HD195 à partir (a) de la poudre PM, (b) de la poudre PMT30, (c) de la poudre B, (d) de la poudre BT80, (e) de la poudre BT63 et (f) de la poudre BP.

La précipitation des matériaux élaborés à partir de la poudre BT80 est présentée en détail dans le chapitre 3. La précipitation des matériaux élaborés à partir des poudres B et BT63 est de même nature que celle des matériaux élaborés à partir de la poudre BT80. Ces matériaux présentent une dispersion fine d'oxydes mixtes Y-Ti-O de quelques nanomètres à 300 nm de diamètre. Ces oxydes sont répartis de manière homogène au sein des grains.

Les matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMT30 présentent également des précipités. Des analyses MET sont réalisées afin d'identifier plus précisément la nature de ces précipités. La figure 4.21 présente ces résultats sur deux types de précipités représentatifs.

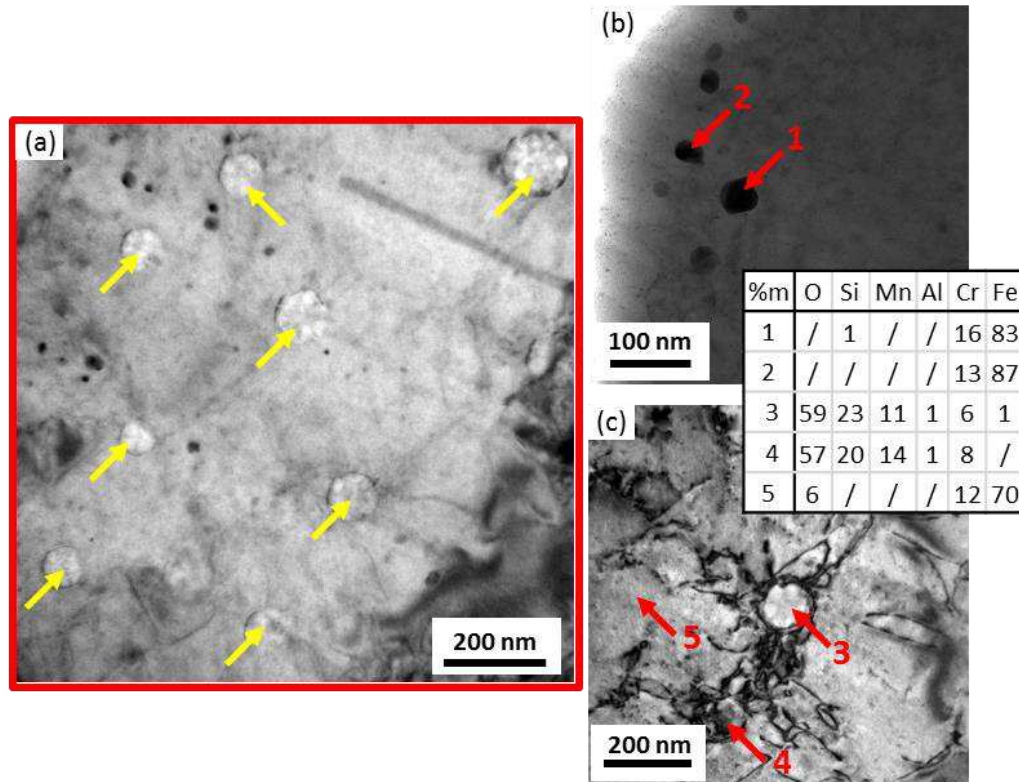


Figure 4.21 – Observations MET en champ clair de la précipitation présente au sein des matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d’acier par fusion sélective par laser selon P175V100HD195 : (a) vue d’ensemble, (b) et (c) analyses EDX.

Les précipités sphériques désignés par les flèches jaunes sur la figure 4.21a correspondent à des oxydes riches en silicium (20 à 23 %m) et en manganèse (11 à 14 %m) (figure 4.21c, pointés 3 et 4). Ces précipités diffractent très peu et leur phase n’a pas pu être déterminée.

D’autres précipités plus sombres et de forme plutôt cubique sont également observés au sein des échantillons élaborés à partir de la poudre PM (figure 4.21b). Ces précipités sont riches en chrome (13 à 16 %m) et en fer (83 à 87 %m). Des clichés de diffraction sont réalisés à différents angles d’inclinaisons de l’échantillon sur le précipité de la figure 4.22a. Ce précipité est du même type que ceux analysés par EDX (figure 4.20b) et les résultats sont présentés en figures 4.22b et 4.22c.

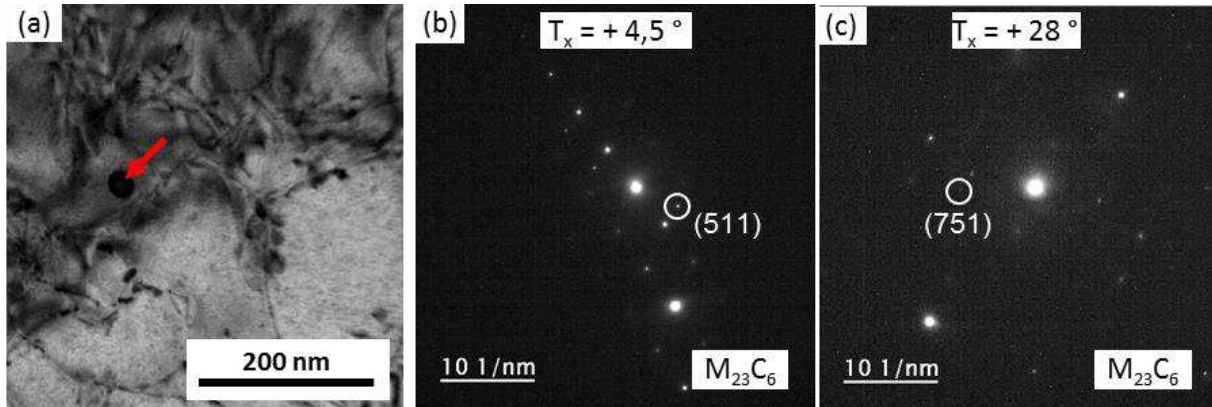


Figure 4.22 – (a) Image MET en champ clair d'un précipité et les clichés de diffraction correspondant (b) à $+4,5^\circ$ et (c) à $+28^\circ$ d'angle d'inclinaison.

Sur le cliché de diffraction de la figure 4.22b, une distance inter-réticulaire moyenne de 0,205 nm est mesurée. Cette distance est cohérente avec la distance inter-réticulaire correspondant aux familles de plans $\{511\}$ d'un carbure de chrome ou de fer de type $M_{23}C_6$ (0,200 nm) [Bowman et al. 1972]. Il est à noter que les paramètres de maille des carbures de chrome et de fer sont très proches. Sur le cliché de diffraction de la figure 4.22c, une distance inter-réticulaire moyenne de 0,125 nm est mesurée. Cette distance est cohérente avec la distance inter-réticulaire correspondant aux familles de plans $\{751\}$ d'un carbure de chrome ou de fer de type $M_{23}C_6$ (0,123 nm) [Bowman et al. 1972]. L'angle entre ces plans est mesuré à 26° pour un angle théorique de 24° entre les plans $\{751\}$ et $\{511\}$. Sur un autre cliché de diffraction provenant du même précipité, la famille de plans $\{442\}$ a pu être identifiée à partir des distances inter-réticulaires, ce qui a aussi été confirmé par les angles mesurés entre ces différents plans qui sont tous cohérents avec les valeurs théoriques. Ce précipité sombre analysé est donc probablement un carbure de type $(Fe,Cr)_{23}C_6$.

Les échantillons élaborés par fusion sélective par laser à partir de la poudre pré-alliée d'acier comportent donc des oxydes riches en silicium et en manganèse ainsi que des carbures. Les oxydes ont une taille comprise entre 60 et 200 nanomètres alors que les carbures sont de plus petites dimensions (entre 5 et 50 nanomètres). La figure 4.21c montre la présence de dislocations uniquement autour des oxydes et pas autour des carbures. Ces oxydes riches en silicium et en manganèse ainsi que ces carbures ne sont pas détectés dans les aciers ODS. La présence d'yttrium et de titane favorise donc la croissance d'oxydes mixtes et empêche la formation d'autres types de précipités. Le carbone resterait en solution ou serait piégé dans les joints de grains dans le cas des aciers ODS.

La précipitation dans les aciers élaborés à partir de la poudre BP est également étudiée. La figure 4.23 présente les différents types de précipités qu'il est possible d'observer au sein des matériaux élaborés à partir de cette poudre.

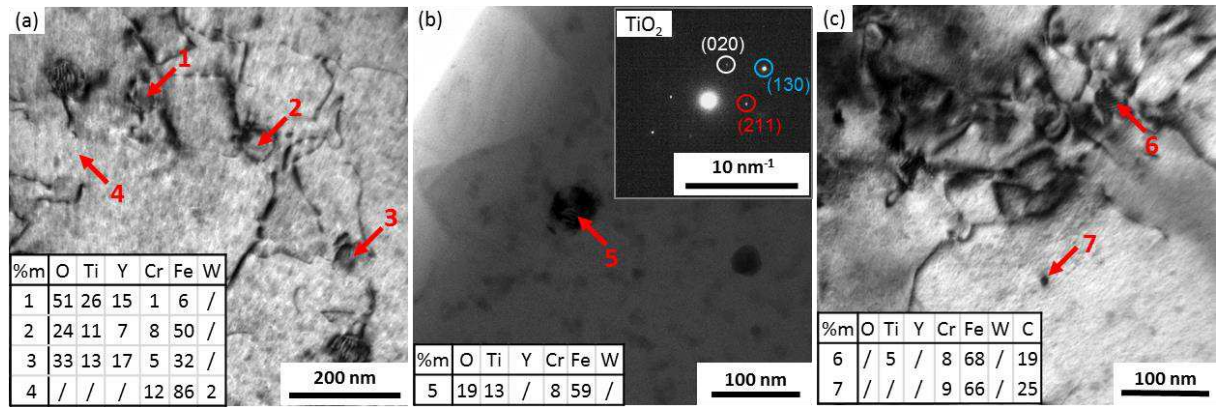


Figure 4.23 – Observations MET de la précipitation observée au sein des matériaux élaborés à partir de la poudre BP : (a) image en champ clair et analyses EDX d'une zone contenant des oxydes mixtes Y-Ti-O ; (b) analyses EDX et cliché de diffraction d'un précipité identifié comme étant un oxyde de titane (TiO₂) et (c) image en champ clair et analyses EDX de précipités riches en fer, en chrome et en carbone.

Dans plusieurs zones, des oxydes mixtes Y-Ti-O sont observés (figure 4.23a). Dans ces zones, la précipitation est identique à celle observée dans les matériaux élaborés à partir des poudres B, BT80 et BT63.

Dans d'autres zones d'observation, l'yttrium n'est pas détecté au sein des précipités analysés. Le titane y est quelque fois détecté. Par exemple, le précipité n°5 présenté sur la figure 4.23b est riche en titane et en oxygène. Sur le cliché de diffraction correspondant, des distances inter-réticulaires moyennes de 0,265, 0,279 et 0,166 nm sont mesurées. Ces distances sont cohérentes avec les distances inter-réticulaires de 0,273 ; 0,290 et 0,169 nm pour les familles de plans {200} ; {121} et {013} du dioxyde de titane en phase brookite (TiO₂) respectivement. Il pourrait également s'agir d'un dioxyde de titane en forme rutile mais les distances inter-réticulaires mesurées sont plus proches de celles de la phase brookite.

A proximité de ce type d'oxydes, d'autres précipités, comme les précipités 6 et 7 sur la figure 4.23c, s'apparentent plutôt à des carbures. Le précipité 6 est en effet riche en titane et en carbone. Et le précipité 7 est riche en fer, en chrome et en carbone. Ces précipités sont donc vraisemblablement des carbures, mais ils n'ont pas pu être identifiés plus précisément car ils ne diffractent pas.

La présence de ces différentes zones en matière de nature de précipitation pourrait provenir du fait que seules les particules de poudres de morphologie sphérique contiennent des oxydes mixtes Y-Ti-O après traitement plasma. La fusion de ces particules conduirait à la formation de zones riches en carbures et en oxydes de titane. Ce phénomène serait en partie lié à la ségrégation d'yttrium observée à la surface des particules de la poudre BP (figure 4.6). Au contact du laser sur ces zones, l'yttrium pourrait s'évaporer. Ces zones seraient donc appauvries en yttrium ce qui favorise la formation d'oxydes de titane.

Les particules de poudre broyées traitées par torche plasma ayant conservé leur morphologie non sphérique ne contiennent pas d'oxydes mixtes Y-Ti-O avant consolidation. La fusion de ces particules conduirait à la formation des zones contenant des oxydes mixtes

Y-Ti-O, similaires à ce qui est observé dans les matériaux élaborés à partir de poudre d'acier ODS non traitée par torche plasma.

4.4.3. Bilan

La morphologie des particules de poudre n'impacte pas la structure de grains des matériaux élaborés par fusion sélective par laser. Par contre, une faible variation de la composition chimique (0,3 %m d'yttrium et 0,3 %m de titane) induit à la fois une modification de la structure de grains et de la précipitation.

Les matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d'acier contiennent des oxydes riches en silicium et en manganèse ainsi que des carbures de fer et de chrome alors que seul des oxydes riches en titane et en yttrium sont observés dans les aciers ODS.

La ségrégation d'yttrium en surface des particules de poudre traitées par torche plasma entraîne la formation d'oxydes de titane et de carbures dans les zones appauvries en yttrium.

4.5. Comparaison des propriétés mécaniques des aciers Fe-14Cr et des aciers ODS

4.5.1. Comparaison de la dureté des matériaux

La micro-dureté Vickers est mesurée sur des échantillons d'aciers Fe-14Cr élaborés à partir des poudres PM et PMT30 et sur des aciers ODS élaborés à partir de la poudre BT80. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 – Comparaison de la micro-dureté mesurée selon la direction d'élaboration (// BD) ou selon la direction transverse (\perp BD) entre un acier Fe-14Cr et un acier ODS élaborés par fusion sélective par laser selon P175V100HD195.

Poudre	Densité relative (%)	Micro-dureté (HV)	
		// BD	\perp BD
PM	98,8	180 \pm 1	182 \pm 2
PMT30	99	183 \pm 1	189 \pm 4
BT80	97,5	189 \pm 1	178 \pm 2

Selon la direction d'élaboration, les matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMT30 présentent des duretés respectives de 180 et 183 HV alors que les matériaux élaborés à partir de la poudre BT80 ont une dureté de 189 HV. Les aciers ODS sont de 6 à 9 HV plus durs que les aciers Fe-14Cr. Cette différence indique que la présence d'oxydes mixtes Y-Ti-O au sein des aciers ODS a une influence relativement faible sur leur dureté. La présence d'oxydes riches

en silicium et de carbures au sein des aciers Fe-14Cr pourrait jouer le même rôle que les oxydes mixtes Y-Ti-O sur la dureté et ainsi masquer leur effet sur la dureté.

Selon la direction transverse à la direction d'élaboration, les matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMT30 présentent des duretés respectives de 182 et 189 HV alors que les matériaux élaborés à partir de la poudre BT80 ont une dureté de 178 HV. Les matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMT30 sont respectivement plus durs de 4 et 11 HV que les matériaux élaborés à partir de la poudre d'acier ODS.

La dureté des matériaux élaborés à partir des poudres PM et PMT30 ne varie pas significativement entre la direction d'élaboration et la direction transverse. Les aciers Fe-14Cr non renforcés présentent donc des duretés similaires entre la direction d'élaboration et la direction transverse contrairement aux aciers ODS pour lesquels une diminution de dureté de 11 HV est observée entre les deux directions de sollicitation. Ce résultat s'explique par la différence de structure de grains observée entre les deux matériaux. Les aciers ODS présentent en effet des grains colonnaires conduisant à une microstructure homogène selon la direction transverse (figure 4.19) alors que les aciers Fe-14Cr présentent des grains de petites dimensions confinés entre des grains plus larges (de taille similaire à celle des aciers ODS). La présence de grains plus fins serait à l'origine de la non diminution de la micro-dureté observée dans le sens transverse pour les aciers Fe-14Cr non renforcés.

4.5.2. Comparaison des propriétés en traction

Des essais de traction sont réalisés sur des matériaux élaborés à partir de la poudre PM par fusion sélective par laser selon P175V100HD195. Le tableau 4.11 compare les valeurs de modules de Young (E), de limites d'élasticité ($R_{p0,2}$), de résistances mécaniques maximales (R_m), d'allongements à la rupture (A) et d'allongements uniformément répartis (A_r) en traction d'aciers Fe-14Cr et d'aciers ODS élaborés selon P175V100HD195 et selon P100V50HD100. La comparaison des courbes conventionnelles de traction des aciers Fe-14Cr et des aciers ODS est présentée en figure 4.24.

Tableau 4.11 – Comparaison des modules de Young, limites d'élasticité et allongements en traction entre un acier Fe-14Cr et un acier ODS élaborés par fusion sélective par laser selon P175V100HD195 (* densités obtenues sur des matériaux polis en surface).

Paramètres opératoires	Poudre	d* (%)	E (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	A_r (%)
P175V100HD195	PM	99,7	260 ± 14	520 ± 8	553 ± 6	21 ± 8	4 ± 1
P175V100HD195	BT80	99,5	142 ± 8	/	207 ± 58	/	/
P100V50HD100	BT80	99,5	195 ± 24	392 ± 49	447 ± 26	9 ± 5	6 ± 3

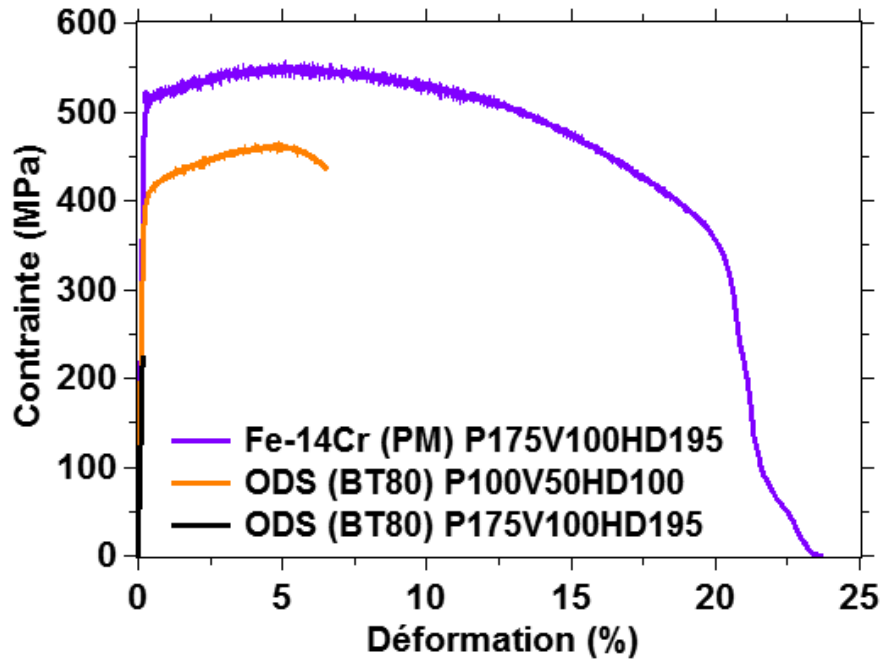


Figure 4.24 – Comparaison des propriétés mécaniques en traction d'un acier Fe-14Cr non renforcé et d'aciers ODS Fe-14Cr élaborés par fusion sélective par laser.

Les aciers Fe-14Cr non renforcés, élaborés selon P175V100HD195, se caractérisent par un comportement ductile alors que les aciers ODS Fe-14Cr présentent un comportement de type fragile lorsqu'ils sont élaborés selon les mêmes conditions opératoires. La figure 4.24 montre également que les matériaux élaborés à partir de la poudre PM selon P175V100HD195 présentent une limite d'élasticité, une résistance mécanique maximale et un allongement supérieur à ceux de l'acier ODS élaboré selon P100V100HD50, présentant les meilleures propriétés mécaniques obtenues pour les aciers ODS dans le cadre de cette étude.

La figure 4.25 présente les faciès de rupture des matériaux élaborés à partir de la poudre PM. Ils sont principalement constitués de cupules, liées à la rupture ductile du matériau. Aucune inclusion ou particule de poudre non fondue n'a été observée sur ces faciès contrairement à ce qui a été vu précédemment pour les aciers ODS (cf. chapitre 3, paragraphe 3.3.2). L'absence d'inclusion micrométrique est à l'origine du meilleur comportement mécanique observé pour les échantillons élaborés à partir de la poudre PM par rapport aux aciers ODS (élaborés à partir de la poudre BT80).

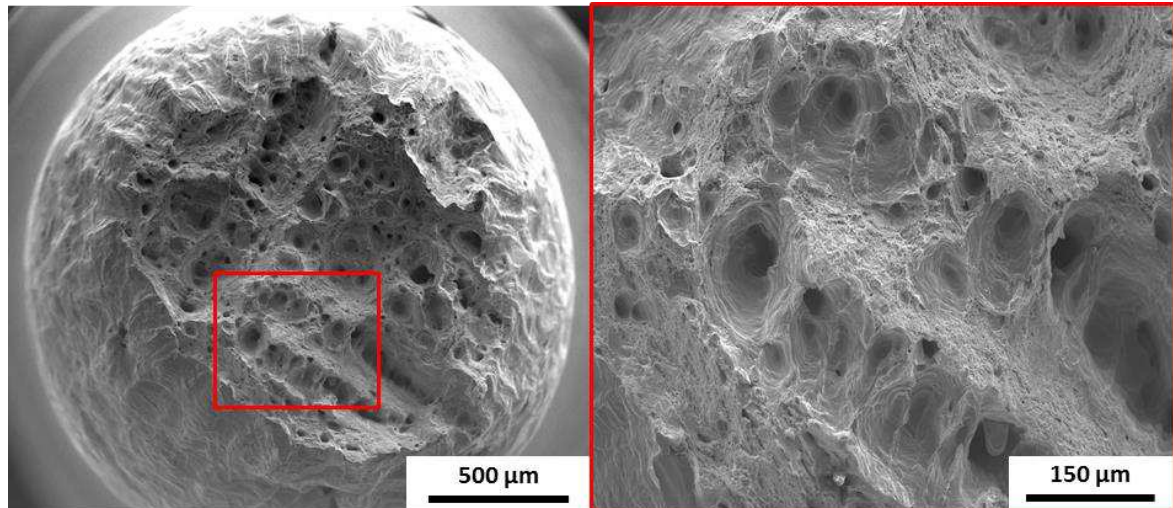


Figure 4.25 – Faciès de rupture en traction, réalisés au MEB – SE, d’un acier Fe-14Cr non renforcé élaboré par fusion sélective par laser selon P175V100HD195 à partir de la poudre PM.

4.5.3. Comparaison du module de Young

Les modules de Young des échantillons élaborés à partir de la poudre pré-alliée d’acier (PM) et de la poudre d’aciers ODS (BT80) sont mesurés par excitation de vibrations par impulsions. Les mesures sont réalisées dans la direction d’élaboration des matériaux et dans la direction transverse. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.12.

Tableau 4.12 – Comparaison des modules de Young mesurés selon la direction d’élaboration ($//$ BD) ou selon la direction transverse (\perp BD) entre un acier Fe-14Cr et un acier ODS élaborés par fusion sélective par laser selon P175V100HD195.

Poudre	Densité relative (%)	Module de Young (GPa)	
		$//$ BD	\perp BD
PM	98,8	272 ± 4	227 ± 10
BT80	97,5	155 ± 2	197 ± 1

Les matériaux élaborés à partir de la poudre PM présentent un module de Young de 272 GPa alors que les matériaux élaborés à partir de la poudre BT80 ont un module de Young de 155 GPa dans la direction d’élaboration des matériaux. Ces modules de Young sont similaires à ceux mesurés lors des essais de traction.

Les modules de Young des échantillons sont également mesurés dans la direction transverse à la direction d’élaboration. L’échantillon élaboré à partir de la poudre PM présente un module de Young de 227 GPa alors que le matériau élaboré à partir de la poudre BT80 présente un module de Young de 197 GPa selon cette direction. Les aciers Fe-14Cr et les aciers ODS présentent donc une anisotropie de comportement selon la direction de sollicitation.

Les aciers Fe-14Cr présentent un module de Young dans la direction d'élaboration supérieur de 45 GPa à celui mesuré dans la direction transverse alors que les aciers ODS présentent un module de Young dans la direction d'élaboration inférieur de 42 GPa à celui mesuré dans la direction transverse. Ces deux matériaux ont donc une anisotropie de comportement qui ne varie pas dans le même sens. Il faudrait analyser la texture des aciers Fe-14Cr pour essayer de comprendre l'origine de cette différence.

4.5.4. Bilan

Les aciers ODS présentent des propriétés mécaniques en traction moins bonnes que celles d'un acier Fe-14Cr non renforcé. La présence d'oxydes mixtes Y-Ti-O de taille nanométrique ne permet pas d'améliorer les propriétés mécaniques. Ce résultat peut s'expliquer par la prépondérance de la dégradation de la résistance en traction engendrée par la présence d'inclusions et potentiellement de différentes modifications de la microstructure (taille de grains, composition chimique...).

Les matériaux élaborés à partir des poudres PM et BT80 présentent une anisotropie de comportement mécanique. Les matériaux élaborés à partir de la poudre PM ont des modules de Young dans la direction d'élaboration plus élevés que ceux mesurés dans la direction transverse, alors que les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent des modules de Young dans la direction d'élaboration moins élevés que ceux mesurés dans la direction transverse.

4.6. Synthèse du chapitre

Il existe plusieurs indicateurs de coulabilité pour étudier la capacité d'une poudre à s'écouler. Cependant, tous ces tests, qu'ils s'agissent de la mesure de la coulabilité de Hall, du ratio d'Hausner ou de la mesure de l'angle d'avalanche, ne permettent pas de prédire précisément le comportement des poudres au sein du procédé de fusion sélective par laser. Les conditions expérimentales propres à ces essais sont trop éloignées du mode d'écoulement de la poudre au cours du procédé de fusion sélective par laser.

L'effet des caractéristiques de la poudre sur les propriétés finales du matériau dépend du choix des paramètres opératoires. Lorsque la poudre reçoit suffisamment d'énergie pour être fusionnée sur toute l'épaisseur de la couche déposée, la morphologie et la granulométrie des particules de poudre n'ont pas d'influence significative sur la densité des matériaux.

La composition chimique des poudres utilisées est un paramètre primordial. La présence de certains éléments, même en faible proportion (par exemple 0,3 %m en yttrium et 0,3 %m en titane dans le cadre de cette étude), a une influence significative sur les microstructures de solidification. La présence de ces éléments entraîne le passage d'une microstructure constituée de grains colonnaires peu ordonnés et de quelques grains équiaxes à la présence exclusive de grains colonnaires orientés uniquement selon la direction d'élaboration. La présence de ces éléments permet également de ne former que des oxydes mixtes Y-Ti-O au sein des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser.

Le traitement par torche plasma des poudres broyées d'acier ODS permet de sphéroïdiser les particules et de faire germer les nano-précipités au sein des particules de poudre. La

présence d'oxyde en surface des particules de poudre traitées augmente la surface spécifique des particules de poudre, ce qui a pour effet d'améliorer l'absorption du laser et donc d'élargir la gamme de paramètres opératoires permettant d'élaborer des matériaux denses. Cependant, le traitement par torche plasma entraîne également la ségrégation d'yttrium en surface des particules de poudre qui conduit à la formation de zones appauvries en yttrium dans les matériaux consolidés. La précipitation d'oxydes de titane et de carbures a alors lieu dans ces zones. Une diminution des taux de renforts et une optimisation des paramètres opératoires de la torche plasma pourraient permettre d'éviter les phénomènes de ségrégation en yttrium observés en surface des particules de poudre.

Les aciers ODS présentent des propriétés mécaniques en traction moins bonnes que celles d'un acier Fe-14Cr non renforcé. Ceci est dû à la formation d'inclusions micrométriques qui ont une influence prédominante sur les propriétés mécaniques. Une diminution des taux de renforts pourrait limiter l'apparition de ces inclusions.

Chapitre 5

Discussion

5.1. Proposition d'un mécanisme de formation des précipités au cours de la fusion sélective par laser	162
5.1.1. Rappel bibliographique pour le cas des aciers ODS conventionnels	162
5.1.2. Proposition d'un mécanisme de formation des nano-oxydes au cours de la fusion sélective par laser	167
5.2. Influence de la composition chimique de la poudre sur les microstructures de solidification	172
5.2.1. Eléments de bibliographie	172
5.2.2. Observations expérimentales de l'influence des éléments d'alliage	175
5.2.3. Application aux aciers ODS	177
5.3. Synthèse du chapitre	179

5.1. Proposition d'un mécanisme de formation des précipités au cours de la fusion sélective par laser

Le chapitre 3 a mis en évidence la présence de cavités au sein d'oxydes mixtes Y-Ti-O (cf. chapitre 3, paragraphe 3.2.3). Ces cavités sont probablement un indicateur fort des mécanismes de formation des précipités au sein des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. Ces mécanismes sont discutés dans ce chapitre.

5.1.1. Rappels bibliographiques pour le cas des aciers ODS conventionnels

Etat à l'issue du broyage

Les atomes d'yttrium et de titane présents dans les poudres broyées sont à l'origine de la formation des oxydes lors de la consolidation de la poudre. Cependant, les caractéristiques microstructurales de ces grains de poudre broyée sont encore peu connues.

A ce jour, deux grandes hypothèses concernant les caractéristiques microstructurales des grains de poudre après broyage sont discutées :

1. les atomes d'yttrium et d'oxygène (et de titane lorsqu'il est ajouté sous forme de poudre de renforts) passent en solution solide dans la matrice malgré les très faibles limites de solubilité de ces éléments. L'insertion en solution solide serait rendue possible par un couplage fort entre l'oxygène et les lacunes créées au cours du broyage [Okuda and Fujiwara 1995],
2. les oxydes d'yttrium (et de titane le cas échéant) sont incorporés à la matrice sous forme de clusters amorphes de quelques atomes (de taille probablement inférieure à 1 nm). La violence des chocs entre les particules de poudre et les billes permettrait l'addition de ces oxydes à la matrice métallique sans que ceux-ci ne soient en solution solide. Des auteurs identifient en effet la présence d'amas nanométriques Y-Ti-O au sein des particules de poudre à l'issue du broyage [Brocq et al. 2010; Brocq et al. 2011; Williams et al. 2013a].

Ces deux hypothèses sont soutenues par plusieurs arguments. Cependant, la caractérisation des poudres broyées à une échelle d'observation fine est complexe et ne permet pas, à ce jour, de privilégier une hypothèse par rapport à l'autre.

Des simulations Monte-Carlo montrent que les clusters d'oxydes d'yttrium sont stabilisés par la présence de titane et de lacunes [Posselt et al. 2014]. Barnard et al. montrent également que ce sont les clusters d'oxydes de titane et d'oxydes d'yttrium qui sont les plus stables dans la matrice plutôt que des clusters mixtes Y-Ti-O [Barnard et al. 2015].

Plus récemment, E. Simondon élabore des aciers ODS suivant une gamme de fabrication alternative à la gamme de fabrication conventionnelle. Les oxydes de type $Y_2Ti_2O_7$ sont d'abord obtenus par un premier broyage des poudres de renforts (Y_2O_3 et TiO_2). Après recuit, ces oxydes sont ajoutés à la matrice métallique lors d'un second broyage. Après consolidation par filage, elle observe la présence d'oxydes mixtes Y-Ti-O en phase pyrochlore qui sont, soit complètement cristallisés, soit biphasés avec une partie amorphe et une partie cristallisée. Des oxydes mixtes Y-Ti-O de nature différente sont également présents. Ces observations montrent que les oxydes introduits se fragmentent, s'amorphisent et/ou subissent des modifications de stœchiométrie et de phase pendant le broyage pour former des particules de natures chimiques et de structures différentes [Simondon 2018].

Les études les plus récentes s'accordent donc sur la présence de clusters amorphes sub-nanométriques qui seraient des complexes de type « Y-O », « Ti-O » ou « Y-Ti-O ».

Mécanismes de formation des oxydes dans les aciers ODS conventionnels

À l'issue du broyage, les éléments renforçants sont dispersés dans la matrice métallique. Les étapes ultérieures de traitements thermiques et de consolidation de la poudre permettent de faire germer les oxydes et d'obtenir un matériau massif. L'extrusion à chaud est la méthode privilégiée pour l'élaboration d'aciers ODS. Pour cela, la poudre est placée dans un conteneur cylindrique avant d'être soumise à un traitement de dégazage. Le conteneur est ensuite extrudé à une température comprise entre 1000 et 1100 °C.

He et al. effectuent des recuits sur des poudres d'aciers ODS. Ils montrent que la germination des oxydes se produit à partir de 600 °C et que l'élévation de la température de recuit induit une diminution de la fraction volumique de nano-oxydes et une augmentation du diamètre des oxydes [He et al. 2017]. Deschamps et al. montrent quant à eux que la précipitation des renforts commence dès 300 °C [Deschamps et al. 2016].

La germination des oxydes mixtes Y-Ti-O dans les aciers ODS conventionnels est donc thermiquement activée. Elle a lieu majoritairement pendant le dégazage de la gaine puis pendant l'extrusion à chaud.

Sakasegawa et al. étudient la stabilité des oxydes contenus dans un acier ODS Fe-14Cr-1Ti-0,25Y₂O₃ lors d'un recuit d'une heure à 1200 °C. À l'issue de l'étape d'extrusion à chaud, des oxydes mixtes Y-Ti-O de taille inférieure à 30 nm sont présents au sein des matériaux ainsi que des oxydes de titane (TiO₂) de taille plus importante (plusieurs centaines de nanomètres). Après recuit, les oxydes mixtes grossissent et peuvent atteindre jusque 45 nm de diamètre. Les auteurs constatent que la concentration en yttrium des nano-oxydes augmente avec leur taille. Ils observent également la présence d'une coquille enrichie en yttrium autour des oxydes de titane qui grossit après recuit. La diffusion de l'yttrium permettrait en effet la croissance de cette coquille et donc aux oxydes de titane de croître. **Ces travaux montrent que la diffusion de l'yttrium joue un rôle majeur dans la formation et la croissance des oxydes.** Le mécanisme de formation des oxydes qu'ils proposent est résumé en figure 5.1 [Sakasegawa et al. 2011].

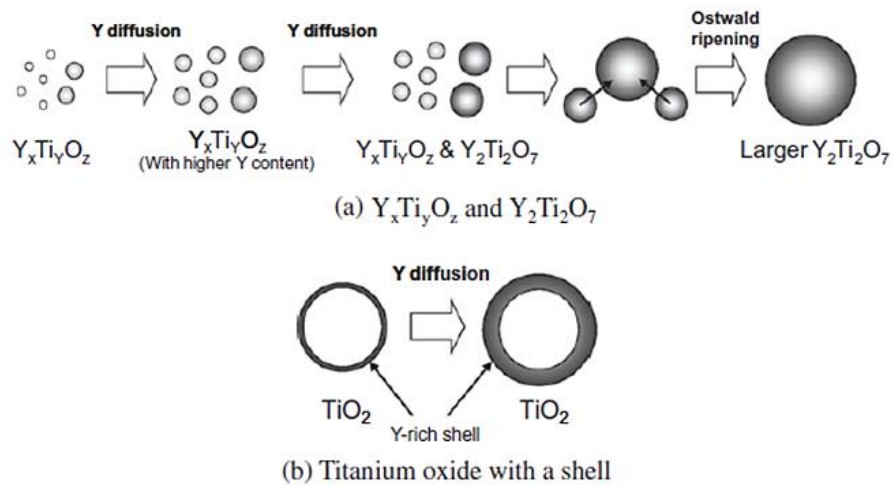


Figure 5.1 – Mécanisme de formation des oxydes Y-Ti-O et TiO₂ proposé par Sakasegawa et al. [Sakasegawa et al. 2011].

E. A. Marquis observe plutôt une couronne riche en chrome avec un cœur enrichi en yttrium pour les oxydes se formant au sein d'aciers ODS Fe-12Cr-0,25Y₂O₃ et Fe-14Cr-0,9Ti-0,25Y₂O₃. L'oxyde d'yttrium Y₂O₃ est très stable mais pourrait avoir une énergie de germination élevée. **La formation d'une coquille de chrome autour de l'oxyde favoriserait sa croissance en abaissant l'énergie d'interface entre l'oxyde et la matrice** [Marquis 2008]. La présence de cette structure cœur/coquille est également observée dans le cadre d'autres études [Williams et al. 2013b; Hong et al. 2019].

Hsiung et al. se basent sur cette structure cœur/coquille pour établir un autre mécanisme de formation des oxydes. Ils considèrent que les oxydes d'yttrium se fractionnent dès le début du broyage. Puis ces fragments s'agglomèrent et s'amorphisent en se mélangeant avec les éléments constituant la matrice métallique pour former des amas de type M-Y-O (avec M = Fe, Cr, Al, W ou Ti selon la composition initiale de l'acier) en fin de broyage. Les amas de taille inférieure à 2 nm restent amorphes alors que les autres cristallisent pendant l'étape de consolidation. **Au cours de la cristallisation des amas M-Y-O, les solutés contenus dans les amas mais ne participant pas à la réaction d'oxydation, comme le fer et le chrome par exemple, se retrouvent autour de l'oxyde formé.** La taille de cette coquille dépend donc de la taille de l'oxyde, puisque plus l'oxyde est de diamètre important, plus il y a eu de soluté utilisé pour la formation de l'amas. Ce mécanisme est résumé en figure 5.2 [Hsiung et al. 2010].

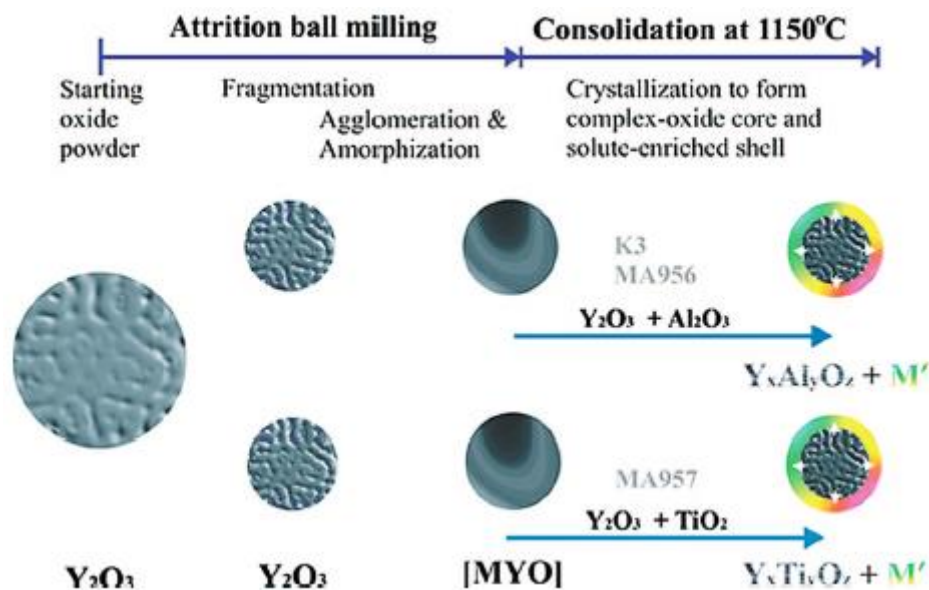


Figure 5.2 – Mécanisme de formation des oxydes Y-Ti-O proposé par Hsiung et al. [Hsiung et al. 2010].

Les deux mécanismes présentés précédemment ont été établis à partir d'observations expérimentales. D'autres mécanismes sont également proposés à partir de calculs théoriques afin de comprendre la formation des nano-oxydes Y-Ti-O à l'échelle atomique. Hin et Wirth réalisent des simulations Monte Carlo sur l'évolution de la précipitation de systèmes Fe-Y-O et Fe-Ti-O pendant un traitement thermique allant de 300 à 850 °C. Pour chacun des systèmes, ils constatent d'abord la formation d'un oxyde métastable de type Fe₂O₃ qui se transforme ensuite en un oxyde d'yttrium ou de titane. L'oxygène étant en position interstitielle, il diffuse

plus rapidement que l'yttrium et le titane. Il forme donc d'abord un oxyde avec le fer qui est remplacé progressivement par du titane ou de l'yttrium au cours du recuit [Hin and Wirth 2011].

Fu et al. effectuent des simulations *ab initio* pour comprendre la grande solubilité observée de l'oxygène dans le fer ainsi que les premiers stades de la formation d'amas Y-Ti-O. Ils constatent que l'oxygène présente une grande affinité avec les lacunes. Si les lacunes pré-existent dans la matrice (ce qui est le cas puisque des lacunes sont créées en excès par le broyage mécanique), la formation d'une paire lacune-oxygène nécessite une énergie relativement faible (tableau 5.1). La présence de ces paires O-lacune favorise alors les réactions avec les atomes d'yttrium et de titane, qui ont tous les deux une forte affinité avec l'oxygène, et permet ainsi la formation des premiers amas Y-Ti-O [Fu et al. 2007].

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Jiang et al. En effet, ces derniers considèrent que la formation des amas Y-Ti-O peut avoir lieu sans la présence de lacunes. Selon eux, les lacunes s'éliminent rapidement au cours de la consolidation de la poudre par des interactions avec des dislocations ou en formant des cavités bien avant la formation des premiers amas. Les amas peuvent alors se former grâce aux interactions attractives O-Ti et O-Y [Jiang et al. 2009].

C. Barouh regroupe les énergies de liaison des différentes paires soluté-soluté et lacune-soluté déterminées par calculs *ab initio* par différents auteurs [Fu et al. 2007; Jiang et al. 2009; Murali et al. 2010; Claisse and Olsson 2013; Posselt et al. 2014]. Ces énergies de liaisons sont présentées dans le tableau 5.1. L'énergie de liaison des paires lacune-Y et lacune-O est de 1,45 eV alors que l'énergie de liaison Y-O est de -0,28 eV. Ceci montre que les paires lacune-Y et lacune-O sont attractives alors qu'une paire Y-O est répulsive. L'atome de titane présente des liaisons Ti-O et Ti-lacune d'énergies équivalentes (0,26 et 0,27 eV). Il peut former facilement des liaisons à la fois avec l'oxygène et les lacunes [Barouh 2015].

Tableau 5.1 – Energies de liaison des paires soluté-soluté et lacune-soluté (une énergie de liaison positive signifie que la paire est attractive) [Barouh 2015].

Configuration de la paire	Energie de liaison (eV)	
	Avec le 1 ^{er} voisin	Avec le 2 ^{ème} voisin
Y-Y	-0,20 ; -0,05	0,00 ; 0,05
Ti-Ti	-0,29	-0,15
O-O	-0,66	-0,44
Y-Ti	-0,28	-0,15
O-Y	-0,28	0,85
O-Ti	0,27	0,55
Lacune-Y	1,45	0,26
Lacune-Ti	0,26	0,16
Lacune-O	1,45	0,60

Chacune de ces études théoriques s'appuie sur des mesures expérimentales fondées sur la détermination des temps de vie des positrons. Cette technique permet de détecter la présence de lacunes soit sous forme de cavités microscopiques, soit sous forme d'amas lacunaires à l'échelle atomique. Le positron s'annihile lorsqu'il interagit avec les électrons des atomes. Son temps de vie, c'est-à-dire la probabilité qu'il s'annihile, est directement lié au volume libre contenu dans l'échantillon. Lors de l'annihilation du positron, deux photons gamma sont émis. C'est cette énergie qui est détectée pour mesurer les temps de vie.

A l'aide de cette technique, Xu et al. étudient la formation de lacunes dans un acier ODS conventionnel ($\text{Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,25Y}_2\text{O}_3$) et dans un acier non renforcé de même composition chimique, broyé sans oxyde d'yttrium. Ils constatent que des amas de lacunes sont uniquement observés dans le cas de l'acier ODS [Xu et al. 2009]. Ces résultats sont en accord avec les observations de Fu et al. qui considèrent que les lacunes sont nécessaires à la stabilisation des nano-oxydes [Fu et al. 2007].

Mock et Albe montrent également que la diffusion de l'yttrium est facilitée par la présence de lacunes et s'effectue préférentiellement par saut entre le 1^{er} voisin lacunaire et le 3^{ème} voisin lacunaire. La structure cristalline est énergétiquement plus stable lorsque l'yttrium est entouré par deux lacunes comme le montre la figure 5.3 [Mock and Albe 2017]. L'yttrium est en effet de taille trop importante par rapport à la maille de fer. Son insertion au sein de la maille ferritique crée des compressions locales du réseau autour de lui qui peuvent être compensées par la présence de lacunes et ainsi favoriser sa mise en solution.

Les lacunes pourraient donc jouer un rôle sur la formation et la stabilisation des oxydes mixtes Y-Ti-O au sein des aciers ODS conventionnels.

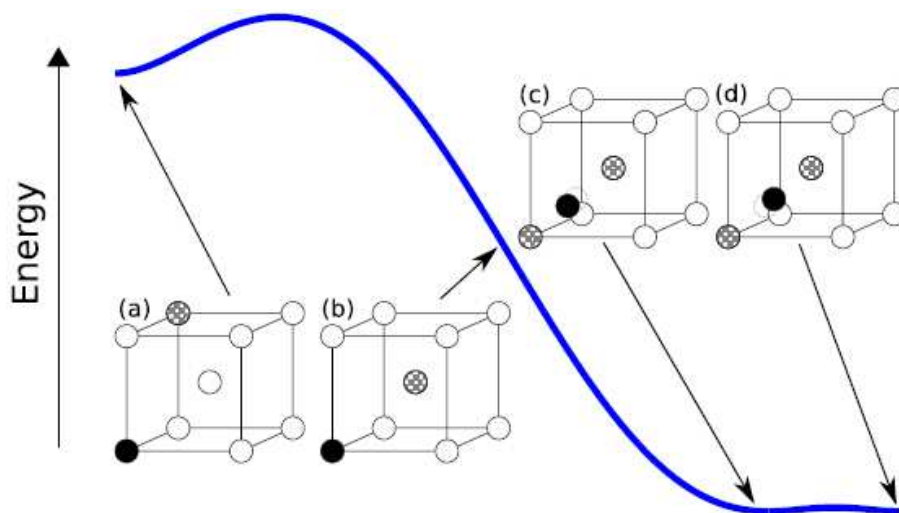


Figure 5.3 – Positions possibles pour les atomes d'yttrium (en noir) et les lacunes (en gris et blanc) dans un réseau cubique centré de fer (en blanc) et variation relative de l'énergie des différentes structures (courbe bleue) [Mock and Albe 2017].

Selon les calculs de Mastrikov et al., les lacunes tendent à s'accumuler et à former des clusters dans la matrice de fer [Mastrikov et al. 2018]. Ortega et al. observent d'ailleurs en plus des amas de lacunes, des cavités stabilisées par la présence des nano-oxydes à haute

température. Lors d'un recuit à 1100 °C, seules les cavités présentes aux interfaces oxyde/matrice perdurent alors que celles dispersées dans la matrice de fer disparaissent [Ortega et al. 2008]. Ces résultats sont en accord avec les calculs de Jiang et al. qui considèrent que les lacunes s'agglomèrent en cavités plutôt que de favoriser la stabilisation des nano-oxydes [Jiang et al. 2009].

Ces études contradictoires ne permettent pas de trancher pour un mécanisme de formation précis. Mais elles peuvent servir de pistes de réflexion pour le cas de la fusion sélective par laser.

5.1.2. Proposition d'un mécanisme de formation des nano-oxydes au cours de la fusion sélective par laser

Les gradients de température mis en jeu par le procédé de fusion sélective par laser sont très différents de ceux appliqués au cours de l'élaboration des aciers ODS conventionnels. En effet, contrairement aux procédés conventionnels, le procédé de fusion sélective par laser implique une fusion de la poudre pour aboutir au matériau consolidé. La poudre est donc chauffée très rapidement jusqu'à des températures entraînant la fusion du métal. Le bain de métal liquide se solidifie ensuite rapidement lors du refroidissement (de l'ordre de 10^5 à 10^6 K.s⁻¹). Ces variations rapides de température et d'état de la matière favorisent donc probablement les mécanismes hors-équilibre pour la formation des précipités.

La formation des oxydes étant thermiquement activée, il peut être envisagé que certains oxydes ou simplement les premiers germes de cristaux d'oxydes se forment pendant la mise en température de la poudre à l'approche du laser mais avant la transition solide/liquide de la structure métallique. Cependant, les temps de chauffe sont, dans ce cas, très nettement inférieurs aux temps de chauffe habituellement appliqués dans les procédés conventionnels et ne sont probablement pas en adéquation avec les cinétiques de formation des précipités qui reposent sur la diffusion des espèces.

Dans le cas où certains de ces clusters viendraient à cristalliser pendant la mise en température de la poudre (au préchauffage, à l'approche du laser), les oxydes pourraient :

- soit se dissoudre dans le bain de métal liquide si la température atteinte par le bain dépasse la température de fusion des oxydes,
- soit rester dans le bain de métal liquide. Dans ce cas, ils peuvent s'agglomérer, se disperser de manière homogène ou croître en fonction du choix des paramètres opératoires, comme l'explique Yuan et al. dans leurs travaux sur une matrice d'aluminium renforcée par des carbures de titane (cf. chapitre 1, figure 1.37) [Yuan et al. 2015]. Les carbures de titane ont une température de fusion de 3073 °C, supérieure à la température maximale du bain [Krinitcyn et al. 2019]

Les températures de fusion des oxydes $Y_2Ti_2O_7$ en phase pyrochlore et Y_2TiO_5 sont respectivement estimées à 2112 °C et 1662 °C selon les calculs de Dholakia et al. [Dholakia et al. 2018]. Liu et al. calculent la température atteinte par le bain de fusion d'un alliage d'acier en 316L élaboré par fusion sélective par laser selon P150V100 à 2667 °C au premier passage du laser [Liu et al. 2018]. **Les températures de fusion des oxydes mixtes Y-Ti-O peuvent donc être largement atteintes par le bain de métal liquide.** Il est donc probable que ceux-ci se dissolvent s'ils venaient à cristalliser pendant la mise en température de la poudre.

Lors de l'élaboration de composites à matrice métallique par un mécanisme in-situ, les espèces diffusent dans le bain de métal liquide puis les renforts se forment lors du refroidissement du bain de métal liquide, comme l'explique Dadbakhsh et al. [Dadbakhsh et al. 2019]. **La formation des oxydes mixtes Y-Ti-O a donc majoritairement lieu lors du refroidissement du bain de métal liquide.**

Les oxydes formés dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser ne sont pas entourés d'une couronne riche en chrome. Les cartographies EFTEM ne révèlent pas non plus la présence de fer ou de chrome dans ces oxydes. Le mécanisme proposé par Hsiung et al. ne s'applique donc pas à ce procédé [Hsiung et al. 2010]. En revanche, la diffusion de l'yttrium pourrait jouer un rôle, comme l'explique Sakasegawa et al. [Sakasegawa et al. 2011].

Diffusion des espèces par mécanisme lacunaire

Des cavités sont observées au sein des oxydes présents dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser (figure 5.4a). La taille de ces cavités augmente avec la taille des oxydes, comme le montre la figure 5.4b. Ces cavités sont probablement issues d'un regroupement de lacunes. Le broyage introduit en effet de nombreux défauts, et en particulier de nombreuses lacunes dans les particules de poudre. La fusion sélective par laser introduit également des défauts dans le matériau et favorise notamment la formation d'amas de lacunes [Lejček et al. 2019]. **Dans ce cadre, il peut être envisagé que la formation des oxydes soit basée sur la diffusion des espèces par un mécanisme lacunaire.**

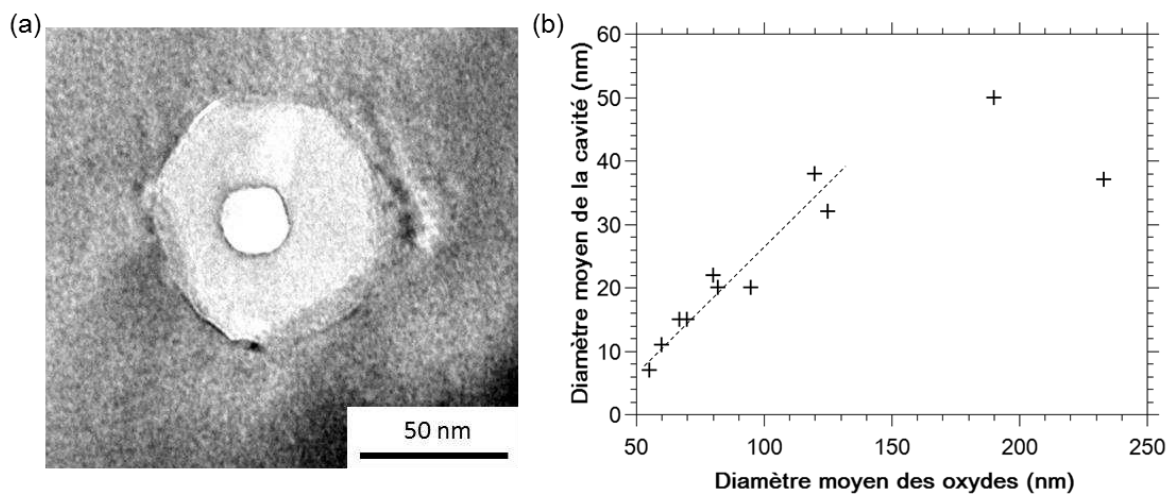


Figure 5.4 – (a) Image MET d'un précipité contenant une cavité et (b) corrélation entre le diamètre des oxydes et le diamètre de la cavité associée à chacun de ces oxydes observés par MET dans les aciers consolidés par fusion sélective par laser.

Les atomes d'yttrium et de titane ont des énergies de liaison attractives avec les atomes d'oxygène mais aussi avec les lacunes (tableau 5.1). Les atomes d'yttrium interagissent d'ailleurs beaucoup plus avec les lacunes qu'avec les atomes d'oxygène. Claisse et Olsson montrent également que la présence de lacunes augmente les énergies de liaison des amas Y-Ti-O [Claisse and Olsson 2013]. **La diffusion des espèces via les lacunes favoriserait et stabiliserait la formation des oxydes mixtes Y-Ti-O au sein de la matrice métallique.**

Mastrikov et al. montrent par leurs calculs que la combinaison de l'yttrium avec 2 lacunes constitue le premier bloc pour la formation de liaisons Y-O. L'yttrium diffuse d'ailleurs plus rapidement en s'associant à une lacune plutôt qu'avec un atome d'oxygène. Ils constatent également que la diffusion d'yttrium le long de la direction $\langle 100 \rangle$ s'effectue avec une énergie d'activation faible de 0,45 eV [Mastrikov et al. 2018]. **La diffusion de l'yttrium est donc facilitée par la présence de lacunes.**

C. Barouh montre dans le cadre de sa thèse que les interactions « lacune-Y-O » et « lacune-Ti-O » sont attractives et qu'elles permettent de former des amas de « lacune-Y-O_n » ou de « lacune-Ti-O_n » stables. Ces amas favorisent ensuite l'agglomération des atomes d'oxygène. De plus, les amas « lacune-Y » et « lacune-Ti » sont stables énergétiquement jusqu'à 4 lacunes. Les amas « lacune-Y » sont d'ailleurs plus stables en température que les amas « Y-O ».

Cependant C. Barouh démontre également que lorsque le nombre de lacunes augmente, la mobilité du titane et de l'yttrium diminue à cause de la formation de plus gros amas contenant plusieurs lacunes et plusieurs atomes d'yttrium ou de titane. Et ceci a principalement lieu lorsque la concentration en lacunes devient supérieure à celle en yttrium et en titane [Barouh 2015]. **Ces amas, une fois ancrés dans la matrice, constitueraient donc les premières bases des oxydes mixtes Y-Ti-O.**

Les oxydes mixtes Y-Ti-O se formeraient donc grâce à la diffusion des espèces par mécanisme lacunaire. Cependant ce mécanisme n'est probablement pas le seul à entrer en jeu. La figure 5.4b montre qu'un oxyde de 230 nm de diamètre possède une cavité de diamètre équivalent à celle d'un oxyde de 120 nm de diamètre. Si la diffusion avait uniquement lieu par mécanisme lacunaire, la cavité de cet oxyde devrait être de taille plus importante. **L'yttrium et le titane diffusent probablement aussi en s'appariant directement avec l'oxygène.**

Mécanisme de formation des cavités au sein des oxydes mixtes Y-Ti-O

Les lacunes permettraient aux espèces de se rencontrer. Il faut désormais comprendre ce que deviennent ces lacunes et savoir si elles peuvent être à l'origine des cavités observées au sein des oxydes.

Dans le cas des aciers ODS conventionnels, les cavités qui sont observées dans les matériaux apparaissent le plus souvent après irradiation. Ces bulles se retrouvent dans la matrice de fer ou aux interfaces oxyde/matrice [Šćepanović et al. 2016]. Lorsque les cavités se forment après la précipitation des oxydes, elles sont localisées uniquement aux interfaces oxyde/matrice. **Ainsi, les cavités ne sont pas mobiles au sein des oxydes.** Pour qu'une cavité soit localisée au sein d'un oxyde en phase pyrochlore, il faut qu'elle se forme au même moment que l'oxyde ou directement au sein de la structure de l'oxyde.

La structure d'un oxyde $Y_2Ti_2O_7$ en phase pyrochlore est complexe, comme illustré en figure 5.5. Le groupe d'espace de cet oxyde est le groupe $Fd\bar{3}m$. L'yttrium occupe les sites 16d $(1/2, 1/2, 1/2)$, le titane occupe les sites 16c $(3/8, 3/8, 3/8)$ et l'oxygène occupe les sites 48f $(x, 1/8, 1/8)$ et 8b $(3/8, 3/8, 3/8)$ [Dholakia et al. 2018]. L'énergie de formation d'un défaut de Frenkel, c'est-à-dire la création d'un atome en interstitiel et d'une lacune, au sein de cette structure est élevée. Li et Kowalski l'estiment à 2,14 eV avec leurs calculs et Panero et al. l'estiment à 3,783 eV [Li and Kowalski 2018; Panero et al. 2004]. Il est donc probablement coûteux en énergie de laisser des lacunes dans la structure. Ce phénomène favoriserait la formation de cavités afin d'éliminer les lacunes.

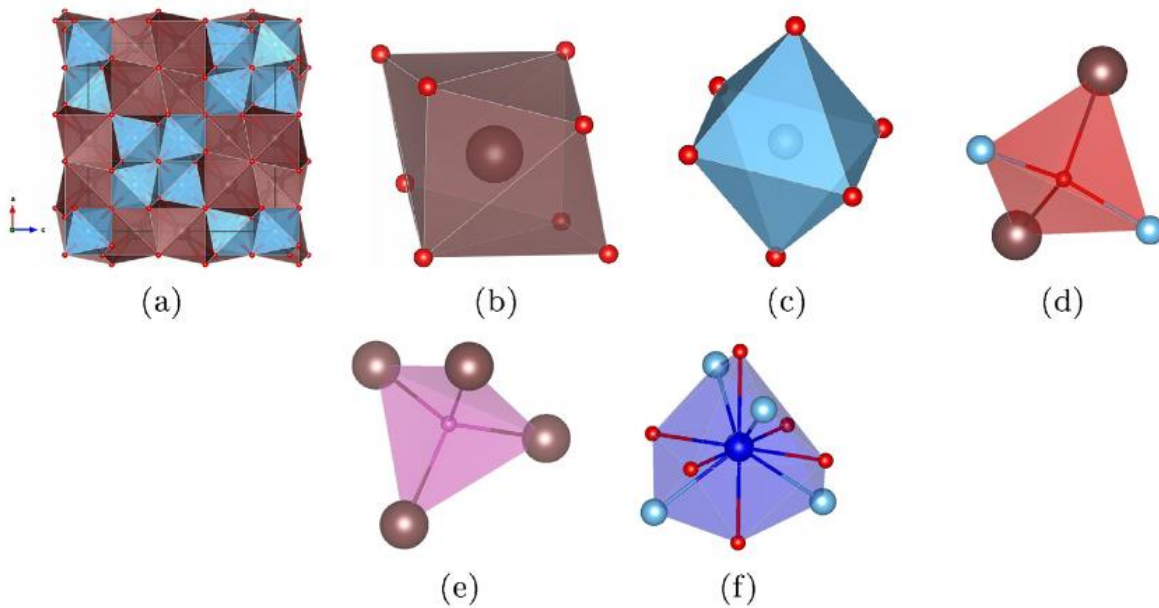


Figure 5.5 – (a) Structure pyrochlore, (b) polyèdre Y_2O_8 , (c) polyèdre TiO_6 , (d) un premier site d'oxygène (en rouge) entouré par 2 atomes d'yttrium (en marron) et 2 atomes de titane (en bleu), (e) un deuxième site d'oxygène entouré par 4 atomes d'yttrium et (f) un site interstitiel (en bleu foncé) entouré par 6 atomes d'oxygène et 4 atomes de titane [Dholakia et al. 2018].

Les amas « lacune-Y-O » et « lacune-Ti-O » constitueraient les bases des oxydes mixtes Y-Ti-O. En diffusant, l'yttrium, le titane et l'oxygène inséreraient des lacunes dans l'oxyde lors de sa formation. Cette situation engendrerait un système énergétiquement instable, favorisant l'élimination des défauts de structure. Or les lacunes, en diffusant au sein de l'oxyde, interagissent avec d'autres lacunes. L'agrégation de deux lacunes forme une bilacune qui est un défaut moins énergétique mais peu mobile [Menut 2016].

La présence de ces bilacunes, peu mobiles dans la structure, engendrerait une attraction des autres lacunes à proximité et, par des phénomènes de diffusion et de coalescence, finirait par créer une cavité au sein de l'oxyde. La cavité serait alors « bloquée » au sein de l'oxyde du fait d'une taille trop élevée pour pouvoir migrer au sein du réseau de l'oxyde. Le passage par l'état liquide de la matrice ainsi que le maintien à une température supérieure à 200 °C de l'oxyde par la fusion successive des couches supérieures favoriseraient la diffusion des lacunes au sein de l'oxyde.

Mécanisme de formation des oxydes mixtes Y-Ti-O

La distribution de taille des oxydes mixtes Y-Ti-O observés dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser est relativement étendue. Des oxydes de quelques nanomètres de diamètre sont présents, comme le montre la figure 5.6a. Mais des oxydes, de taille plus importante (de 10 à 300 nm) sont également présents, comme le montre la figure 5.6b. Quelques inclusions de plusieurs dizaines de microns sont également visibles au sein des porosités de formes irrégulières. Cette distribution de taille relativement étendue pourrait s'expliquer par les fusions successives subies par le matériau au cours de son élaboration.

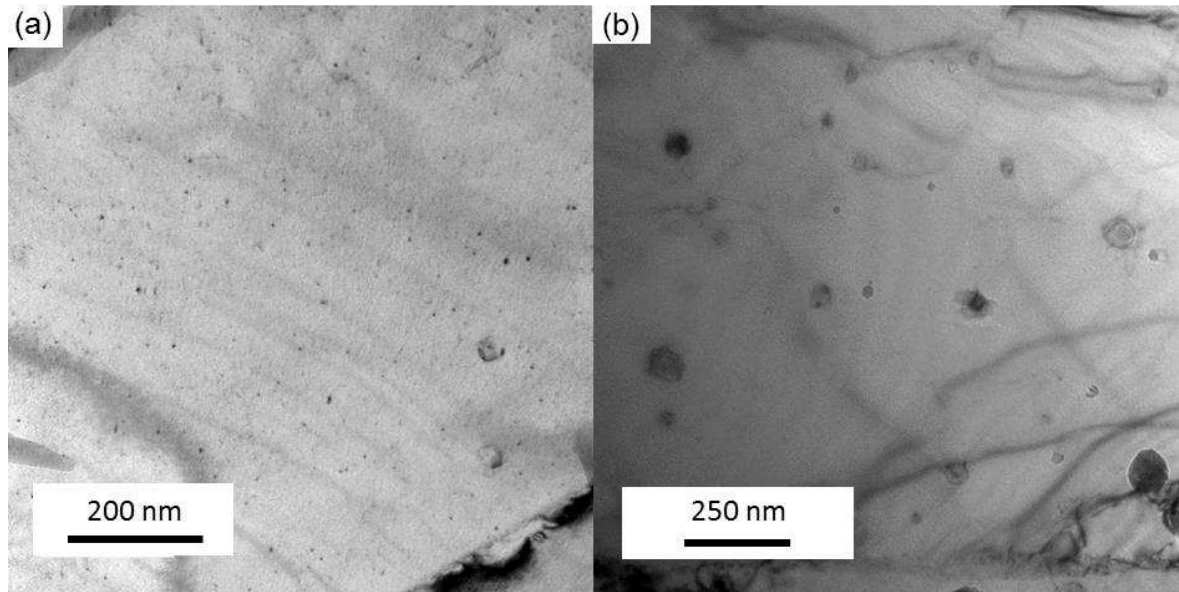


Figure 5.6 – Images MET prises en champ clair de la précipitation d’aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser (a) selon P175V100HD50 et (b) selon P175V300HD38,5.

Les espèces diffuseraient principalement par mécanisme lacunaire. Ceci permettrait la rencontre des atomes d’oxygène, d’yttrium et de titane. Des amas « lacune-Y-O » et « lacune-Ti-O » se formeraient. Les plus gros amas seraient ancrés dans la matrice puisque la mobilité des amas diminue rapidement avec leur taille. **Ces amas constitueraient les bases pour la formation d’oxydes de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.**

Ces phénomènes de nucléation auraient lieu au cours de la solidification du cordon n . Lorsque le laser forme le cordon ($n+1$), seul 35 à 85 % du cordon n est re-fusionné (en fonction de la distance inter-cordons choisie). **Les oxydes précédemment formés dans le cordon n (dans la partie « chauffée » mais pas fondue par le laser), peuvent alors coalescer lors de la formation du cordon ($n+1$).** Ces oxydes qui coalescent conduiraient à la formation des plus gros oxydes observés (d’environ 50 à 300 nm).

Il est également possible que tous les atomes d’yttrium, de titane et d’oxygène présents au sein de la matrice de fer ne réagissent pas au cours de la formation du cordon n . **Dans ce cas, d’autres précipités nanométriques seraient également formés lors de la fusion du cordon ($n+1$).**

Un schéma de mécanisme de formation des précipités est proposé en figure 5.7 à partir des différentes étapes décrites précédemment.

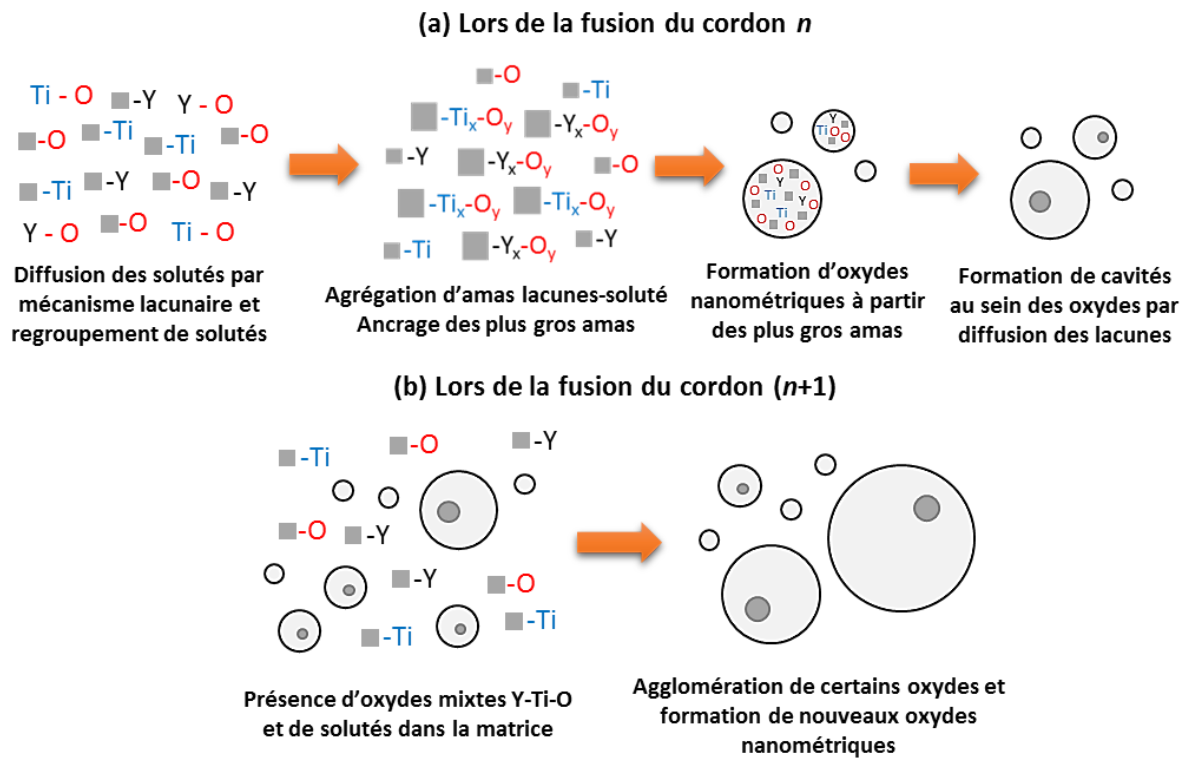


Figure 5.7 – Proposition d'un mécanisme de formation des oxydes mixtes Y-Ti-O dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser (les lacunes sont symbolisées par les carrés gris et les cavités par les cercles gris).

5.2. Influence de la composition chimique de la poudre sur les microstructures de solidification

Les résultats des travaux exposés dans le chapitre 4 suggèrent que la composition chimique de la poudre est le facteur principal pour expliquer les différences de microstructure observées entre les matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d'acier (Fe-14Cr) et ceux élaborés à partir de la poudre broyée d'acier ODS (ODS Fe-14Cr).

5.2.1. Eléments de bibliographie

Flux régissant le bain de métal liquide

La figure 5.8 illustre les différentes zones d'interaction entre le faisceau laser et le lit de poudre. Lors du passage du laser sur le lit de poudre, la majorité de l'énergie laser est absorbée par la poudre permettant de la chauffer rapidement et de la fondre localement. La chaleur se dissipe ensuite par radiation à travers le lit de poudre, par conduction à travers les précédentes couches solidifiées et par convection entre la couche nouvellement solidifiée et l'atmosphère de la chambre de construction [Shi et al. 2016]. Le fait que tous ces phénomènes aient lieu simultanément et rapidement complique la compréhension des flux de chaleur pendant la fusion de la poudre.

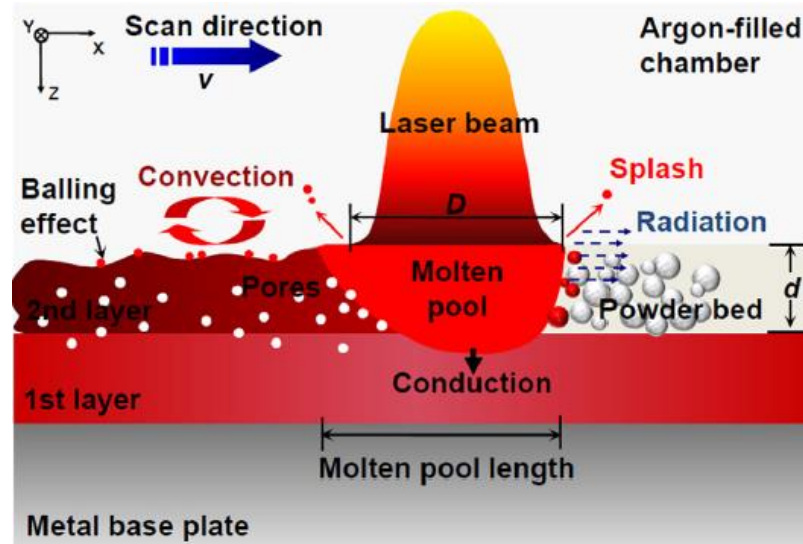


Figure 5.8 – Schéma représentant les différentes zones d'interactions entre le faisceau laser et le lit de poudre [Shi et al. 2016].

La variation des paramètres opératoires modifie les flux de chaleur et les mouvements régissant le bain de métal liquide. Mukherjee et al. définissent 4 variables sans dimension pour quantifier ces flux [Mukherjee et al. 2017]:

- **L'apport de chaleur Q^*** : ce terme est défini par l'équation :

$$Q^* = \frac{P/V}{P_R/V_R} \quad (1)$$

avec P , la puissance du laser, V , la vitesse de balayage, P_R et V_R les puissances et vitesses de référence qui apportent la plus petite quantité de chaleur par unité de longueur parmi la gamme de paramètres opératoires testés. Cette variable quantifie les vitesses de refroidissement ainsi que la taille et la forme de la zone fusionnée.

- **Le nombre de Peclet** : ce terme est défini par l'équation :

$$Pe = \frac{U \times L}{\alpha} \quad (2)$$

avec U , la vitesse maximale du bain de métal liquide, c'est à dire la vitesse à sa surface, L , la longueur du bain de métal liquide et α la diffusivité thermique de l'alliage. Ce nombre indique l'importance relative des flux de convection et de conduction à travers le bain de métal liquide. Une valeur élevée du nombre de Peclet indique que le transfert de chaleur par flux de convection prédomine.

- **Le nombre de Marangoni** : ce terme est défini par l'équation :

$$Ma = - \frac{dy}{dT} \times \frac{w \times \Delta T}{\mu \times \alpha} \quad (3)$$

avec $\frac{dy}{dT}$, la sensibilité du gradient de tension de surface avec la température, w , la largeur du bain de métal liquide, ΔT , la différence entre la température maximale à l'intérieur du bain et la température de solidus de l'alliage et μ , la viscosité dynamique. Ce nombre détermine la force de la convection au sein du bain de métal liquide. **Ce phénomène affecte la géométrie du bain de métal liquide et donc les microstructures de solidification.**

- **Le nombre de Fourier** : ce terme est défini par l'équation :

$$Fo = \frac{\alpha}{V \times L} \quad (4)$$

Il correspond au rapport du taux de transfert d'énergie par diffusion sur le taux d'énergie stockée. Plus ce nombre est faible, moins la chaleur est évacuée rapidement.

La convection thermo-capillaire de Marangoni

Les mouvements propres au flux interne dans le bain de métal liquide régissent sa forme et dépendent de la viscosité, du gradient de tension de surface, du gradient de température et de la diffusion thermique [Antony and Arivazhagan 2015]. Les gradients de température et de tension de surface sont notamment à l'origine de la convection thermo-capillaire de Marangoni.

Niu et Chang expliquent que, lors de la fusion laser des particules de poudre, un gradient de température se développe entre le centre et les bords du bain de fusion. Ce phénomène est lié à la forme gaussienne de la distribution d'énergie spatiale transmise par le faisceau laser. Une quantité d'énergie plus importante est fournie au centre du spot laser par rapport aux extrémités. Le centre du bain de métal liquide est donc plus chaud que les bords du bain [Niu and Chang 1999].

La tension de surface dépend de la température. Un gradient de température entraîne donc une variation de la tension de surface entre le centre et les bords du bain. Des mouvements de convection centrifuges ou centripètes s'établissent au sein du bain en fonction du signe de $\frac{dy}{dT}$. Pour le fer et les aciers à faible teneur en oxygène, la tension de surface décroît avec l'augmentation de la température. Dans ce cas, $\frac{dy}{dT}$ est négatif. La convection de Marangoni a donc lieu depuis le centre vers les extrémités du bain de fusion [Mills et al. 1998; Kou 2002]. Les cordons de lasage ainsi formés sont alors larges et peu profonds (figure 5.9a).

Au contraire, dans le cas où $\frac{dy}{dT}$ est positif, les mouvements de convection ont lieu depuis les bords vers le centre du bain. Les cordons formés sont alors étroits et profonds (figure 5.9b). La présence d'éléments tensio-actifs en quantité suffisante peut être à l'origine d'un changement de signe de $\frac{dy}{dT}$ [Mills et al. 1998].

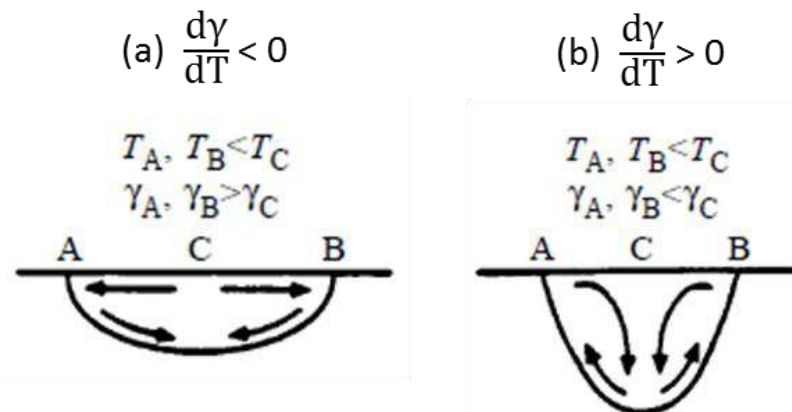


Figure 5.9 – Schéma représentant les mouvements de Marangoni selon le gradient de température à la surface du bain de métal liquide [Mills et al. 1998].

5.2.2. Observations expérimentales de l'influence des éléments d'alliage

Plusieurs auteurs constatent que la présence d'éléments d'alliage influe sur la consolidation des matériaux par fusion sélective par laser.

Rôle de l'oxygène

Niu et Chang comparent le comportement de poudres d'acier atomisées sous gaz et sous eau lors de la fusion sélective par laser. Ils observent que la poudre atomisée sous gaz, de par sa faible teneur en oxygène (200 ppm), forme une bonne liaison entre les différents cordons de lasage. Dans ce cas, les bains sont larges et permettent un bon recouvrement entre les cordons de lasage. Les poudres atomisées sous eau, plus riches en oxygène (1000 et 1700 ppm), conduisent à la formation de porosités entre les cordons de lasage. La teneur en oxygène serait suffisante pour inverser le signe de $\frac{dy}{dT}$. Dans ce cas, la tension de surface augmente avec l'augmentation de température. Ceci induit un flux depuis les bords vers le centre du bain de fusion, conduisant à la formation de bains plus étroits et plus profonds. [Niu and Chang 1999].

Simchi constate également que la teneur en oxygène a une influence sur la densification des poudres de fer par frittage sélectif par laser. Les matériaux consolidés avec la poudre à forte teneur en oxygène (supérieure à 0,59 %m) présentent de nombreuses porosités orientées selon la direction d'élaboration des matériaux [Simchi 2004]. Comme Niu et Chang, ils expliquent que ce résultat est lié à la formation de bains étroits facilitant la création de porosités entre les cordons.

Olakanmi consolide par fusion sélective par laser des poudres d'aluminium ayant des teneurs en oxygène variant de 2,8 à 15,9 %m. Il observe que la fusion laser de la poudre contenant 2,8 % d'oxygène forme des bains larges et peu profonds alors que la fusion laser des poudres avec des teneurs plus élevées en oxygène conduisent à la formation de bains plus étroits et profonds [Olakanmi 2013].

Toutes ces études s'accordent sur le fait que la teneur en oxygène influe sur la forme du bain de fusion. Cependant la teneur minimale en oxygène conduisant au passage de bains larges et peu profonds à des bains plus étroits et profonds varie grandement entre ces études.

Rombouts et al. consolident des poudres de fer à l'aide du procédé de fusion sélective par laser et constatent qu'une plus forte teneur en oxygène (3 %m contre 0,1 %m) au sein de la chambre de consolidation entraîne un élargissement des cordons déposés (figures 5.10a et 5.10b). La présence d'oxygène dans la chambre de consolidation influe également sur la consolidation des poudres. La teneur initiale en oxygène dans la poudre de fer utilisée est de 0,1 %m. Lors de la fusion de la poudre, l'oxygène présent dans l'atmosphère de la chambre de consolidation peut se dissoudre dans le métal liquide. Les auteurs supposent que la teneur finale en oxygène présente dans le fer peut dépasser la limite de solubilité de l'oxygène au sein du fer (qui est d'environ 0,4 %m à 1700 °C), ce qui entraîne la formation d'oxydes.

Or, ces réactions d'oxydation sont des réactions exothermiques. Par exemple, la formation de FeO par oxydation du Fe par O₂ dégage 2,4 kJ.g⁻¹ d'énergie. Les réactions d'oxydation sont donc favorisées à haute température. Elles ont majoritairement lieu à proximité des bords du bain de fusion, dans les zones non fondues. Si suffisamment de réactions d'oxydation ont lieu, la chaleur dégagée par ces réactions ne peut plus être négligée face à l'enthalpie de fusion du fer qui vaut 0,25 kJ.g⁻¹. Dans ce cas, les réactions d'oxydation créent plus de chaleur que la

chaleur consommée par la fusion de la poudre. Cet excédent de chaleur à proximité du bain de fusion favorise alors son élargissement [Rombouts et al. 2006].

Il faut donc différencier l'effet de la présence d'oxygène, jouant le rôle de tensio-actif et pouvant inverser le signe de $\frac{dy}{dT}$ à celle de la formation d'oxydes. Un grand nombre d'études montre qu'une teneur élevée en oxygène favorise la formation de bains de fusion étroits et profonds. Cependant, si l'oxygène présent conduit à la formation d'oxydes, la chaleur dégagée par ces réactions peut devenir suffisante pour maintenir un bain large et peu profond. Un flux de chaleur plus important conduit en effet à des bains larges, une température maximale atteinte plus importante et une diminution du gradient de température [Mukherjee et al. 2017].

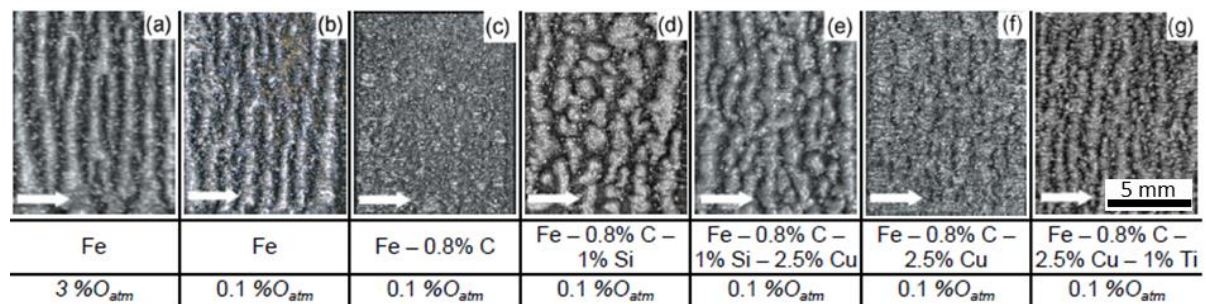


Figure 5.10 – Micrographies optiques de monocouches réalisées par fusion sélective par laser à partir de poudres de fer à différentes teneurs en éléments d'alliage selon P95V100HD140 [Rombouts et al. 2006].

Rôle des autres éléments d'alliage

Rombouts et al. étudient également le comportement d'une poudre de fer à laquelle ils ajoutent différentes teneurs de carbone, de silicium ou de titane. La figure 5.10 présente l'aspect des différentes couches obtenues en fonction de la teneur en éléments d'alliage de la poudre. Ils constatent que la présence de carbone favorise la formation de porosités sphériques dues à la formation de bulles de gaz de monoxyde de carbone CO ou de dioxyde de carbone CO₂.

Le silicium et le titane réagissent et forment des oxydes et des carbures. Ces réactions exothermiques déstabilisent le bain de fusion et favorisent la formation de cordons de lasage larges. La présence d'éléments pouvant s'oxyder comme le titane et le silicium, aurait donc une grande influence sur la microstructure des matériaux élaborés par fusion sélective par laser [Rombouts et al. 2006].

L'yttrium possède également une forte capacité à s'oxyder. Zhang et al. l'utilise comme absorbeur d'oxygène pour purifier les aciers qu'ils élaborent par fusion sélective par laser [Zhang et al. 2018]. Haoyang et al. ajoutent aussi de l'yttrium pour améliorer les propriétés d'aciers Fe-9Cr-1Mo après soudage. **Ils expliquent que la tension de surface de l'yttrium est moins importante que celle du fer.** L'ajout d'yttrium dans le bain de soudage permet donc de diminuer la tension de surface du bain de métal liquide. La quantité optimale d'yttrium est, dans leur cas, de 1,125 %m [Haoyang et al. 2014].

Le silicium, le titane et l'yttrium réagissent avec l'oxygène. Ces réactions exothermiques d'oxydation élargissent les bains de fusion.

5.2.3. Application aux aciers ODS

Dans le cadre de la comparaison des microstructures des aciers Fe-14Cr et ODS Fe-14Cr, les paramètres opératoires utilisés sont les mêmes. **La chaleur fournie par le laser est donc similaire pour les deux matériaux.**

Il faut alors vérifier si ce flux de chaleur est évacué de la même manière entre les deux matériaux. La diffusivité thermique des poudres dépend de leur conductivité thermique (λ), de leur masse volumique (ρ) et de leur capacité thermique massique (c) selon l'équation (5) :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \times c} \quad (5)$$

Les particules de poudre Fe-14Cr ne sont que légèrement plus conductrices que les particules de poudre ODS Fe-14Cr (cf. chapitre 4). L'ajout d'yttrium et de titane étant effectué en petite quantité, la masse volumique et les capacités thermiques massiques des deux matériaux peuvent être considérées comme similaires. Dans ce cas, la diffusivité thermique entre les poudres de Fe-14Cr et les poudres d'aciers ODS ne varie pas significativement et les flux de convection et de conduction seraient alors similaires entre les deux matériaux. **La chaleur fournie par le laser serait donc évacuée de la même manière entre les deux matériaux.**

La forme du bain de fusion dépend du sens de la convection thermo capillaire de Marangoni. Cette convection est généralement centrifuge. La poudre pré-alliée d'acier contient 1326 ppm d'oxygène à l'issue de l'atomisation. La poudre broyée contient 1711 ppm d'oxygène, soit environ 450 ppm d'oxygène en plus que la poudre pré-alliée. Ces teneurs en oxygène pourraient être suffisante pour observer une convection centripète au sein du bain.

Cependant, de nombreux oxydes sont observés dans ces deux matériaux. Les aciers Fe-14Cr contiennent des oxydes de silicium et des carbures alors que les aciers ODS contiennent des oxydes mixtes Y-Ti-O (cf. chapitre 4). **Les réactions d'oxydation entraînent le dégagement d'un surplus de chaleur qui maintiendrait des bains larges et peu profonds.** Cette hypothèse est en accord avec les largeurs des bains mesurées sur les matériaux consolidés. La largeur moyenne des bains de fusion d'aciers ODS élaborés selon P175V100HD195 est au minimum de 250 à 300 μm et leur profondeur est de l'ordre de 60 à 70 μm .

Dans le cas des aciers ODS, l'énergie dégagée par la formation des oxydes mixtes Y-Ti-O est estimée à 2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ grâce aux analyses de calorimétrie différentielle (cf. chapitre 4). Ce surplus de chaleur favoriserait un élargissement du bain. **De plus, l'yttrium tend à réduire la tension de surface du bain de métal liquide. Ceci pourrait améliorer la mouillabilité du métal liquide et favoriserait l'élargissement du bain [Kruth et al. 2004].**

Pour les aciers Fe-14Cr, les réactions de formation des oxydes de silicium et des carbures sont également exothermiques. Cependant, aucun pic n'est identifié sur les analyses de calorimétrie différentielle. L'énergie dégagée par ces réactions serait donc moins importante que celle provenant de la formation des oxydes mixtes Y-Ti-O dans les aciers ODS. Ceci

entraînerait la formation de bains de fusion moins larges et plus profonds que dans le cas des aciers ODS.

De plus, des grains colonnaires sont observés pour les aciers ODS alors que la microstructure est moins structurée pour les aciers Fe-14Cr, comme le rappelle la figure 5.11. Or, les grains croissent de manière perpendiculaire aux bords du bain [DebRoy et al. 2018] et les microstructures de solidification varient en fonction de la forme du bain de fusion. La présence de grains colonnaires pour les aciers ODS proviendrait alors de bains larges et peu profonds, comme l'illustre la figure 5.12a.

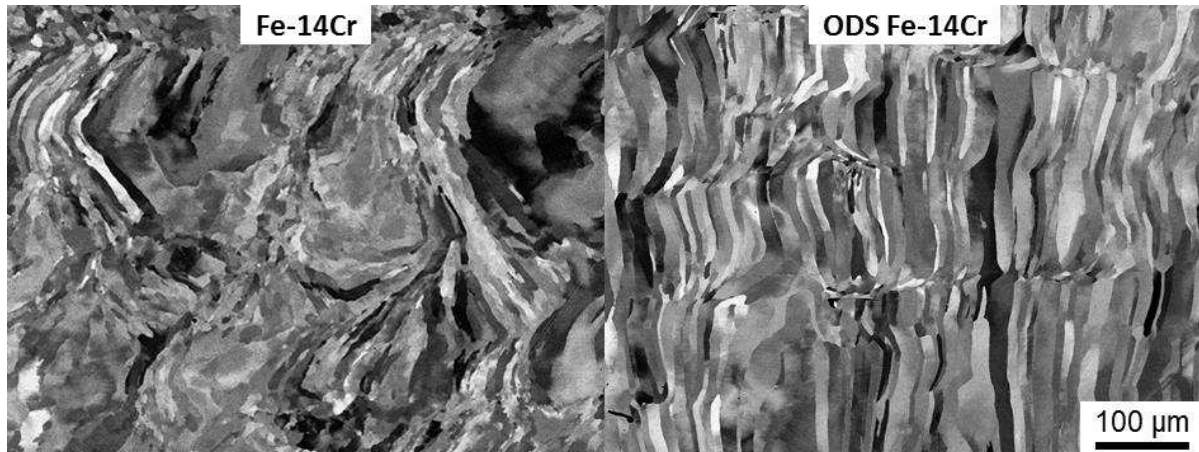


Figure 5.11 – Image MEB-BSE de la microstructure (a) d'un acier Fe-14Cr et (b) d'un acier ODS élaborés par fusion sélective par laser selon P175V100HD195.

Pour les aciers Fe-14Cr, les bains seraient moins larges et probablement plus profonds. Les grains commenceraient alors à croître perpendiculairement aux bords du bain de fusion. Puis, une fois que ces grains atteignent le centre du bain, certains grains fusionneraient et d'autres se feraient obstacle, conduisant à la microstructure observée sur les matériaux élaborés à partir de la poudre pré-alliée d'acier (figure 5.12b).

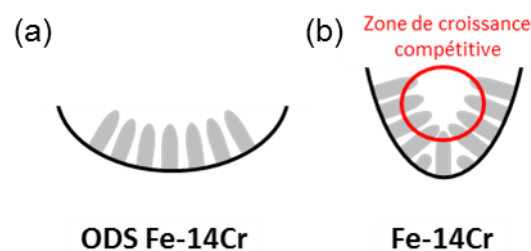


Figure 5.12 – Schéma de la croissance des grains dans le cas (a) des aciers ODS et (b) des aciers Fe-14Cr.

La présence d'yttrium et de titane au sein des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser entraîne la formation d'oxydes. Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement de chaleur (plus important que dans le cas de la formation de carbures ou d'oxydes de silicium dans les aciers Fe-14Cr) favorisant l'élargissement des bains de

fusion. La modification de la forme du bain est à l'origine de la modification des microstructures de solidification observées entre les aciers Fe-14Cr et les aciers ODS.

5.3. Synthèse du chapitre

La présence de cavités au sein des oxydes mixtes Y-Ti-O contenus dans les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser a permis de proposer un mécanisme de formation des oxydes. Ils se formeraient principalement par diffusion des espèces via un mécanisme lacunaire. Les atomes d'yttrium et de titane s'associeraient avec des lacunes pour se déplacer dans la matrice de fer. La rencontre de ces paires formerait des amas contenant plusieurs lacunes et plusieurs atomes d'oxygène, de titane et d'yttrium. Ces amas, en grossissant, finissent par s'ancrer dans la matrice et constituent les bases pour la formation des oxydes mixtes Y-Ti-O. Les lacunes diffusent ensuite au sein des oxydes et conduisent à la formation de cavités. Les fusions successives imposées au matériau au cours de la fusion sélective par laser entraînent la fusion, la coalescence et la formation de nouveaux oxydes. Ces phénomènes conduisent à la distribution de taille relativement étendue observée pour les oxydes (de quelques nanomètres à 300 nm).

La composition chimique de la poudre joue également un rôle sur les microstructures de solidification. La présence de 0,3 %m d'yttrium et de titane permet l'élargissement des bains de fusion en provoquant des réactions d'oxydation exothermiques. Ce phénomène présente l'avantage de pouvoir modifier la microstructure des matériaux élaborés. Des grains plus ou moins colonnaires ou équiaxes peuvent ainsi être formés selon la composition chimique de la poudre. Cependant, cela nécessite de vérifier la composition chimique de chaque lot de poudre utilisé en fusion sélective par laser. Si la composition chimique d'une poudre varie de ses spécifications, une microstructure non désirée peut être formée.

Conclusion

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les potentialités du procédé de fusion sélective par laser pour l'élaboration d'aciers ODS. Ce procédé permet l'élaboration de pièces couche par couche, avec une grande liberté sur la géométrie finale. L'influence des paramètres opératoires (puissance du laser, vitesse de balayage, distance inter-cordons, épaisseur du lit de poudre) ainsi que des caractéristiques de la poudre (granulométrie, coulabilité, morphologie) sur les propriétés finales des matériaux élaborés (densité, microstructure, propriétés mécaniques) a été étudiée.

Dans le cadre de ce travail de thèse, un acier ferritique à 14 % de chrome renforcé par 0,3 % massique d'oxyde d'yttrium et 0,3 % massique d'hydruure de titane a été étudié.

Dans un premier temps, l'influence des paramètres opératoires sur la densité des matériaux est étudiée. L'élaboration de matériaux denses nécessite l'utilisation d'une puissance laser élevée (supérieure à 175 W) et d'une vitesse de balayage faible (inférieure à 100 mm.s⁻¹) avec l'équipement utilisé. La distance inter-cordons doit être choisie proche de la largeur d'un cordon de lasage, dont la valeur est liée à la puissance et à la vitesse de balayage. Les résultats montrent qu'une diminution de la distance inter-cordons ou de l'épaisseur de couche de poudre permet d'élargir la gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses, mais au prix d'une augmentation considérable des temps d'élaboration. Un choix de paramètres opératoires utilisant une puissance laser de 175 W, une vitesse de balayage de 100 mm.s⁻¹ et une distance inter-cordons de 195 µm représente le meilleur compromis entre maximisation de la densité et rapidité d'élaboration.

Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent une texture selon la direction d'élaboration et sont composés de grains colonnaires d'environ 30 µm de large pour 350 µm de long. Ces valeurs de taille de grains sont bien supérieures à celles couramment obtenues dans les aciers ODS conventionnels (inférieures au micromètre). La taille de grains varie en fonction des paramètres opératoires sélectionnés. Une diminution de la puissance laser ou une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution d'environ 100 à 200 µm de la longueur des grains alors qu'une diminution de la distance inter-cordons entraîne une augmentation d'environ 10 µm de leur largeur.

Les aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser présentent une distribution homogène d'oxydes mixtes Y-Ti-O de tailles comprises entre 3 et 300 nm. Une modification de la puissance laser ou de la vitesse de balayage n'a pas d'influence significative sur la taille et la distribution de ces oxydes. Une diminution de la distance inter-cordons tend à faire diminuer leur diamètre moyen. Ces oxydes ne grossissent pas en température jusqu'à 1100 °C.

Dans une très grande majorité des oxydes observés, des cavités sont présentes. La présence de ces cavités suppose que les espèces diffusent préférentiellement par mécanisme lacunaire. Les lacunes favoriseraient donc la rencontre entre les éléments précurseurs Y et Ti présents dans la matrice de fer pour former les oxydes mixtes Y-Ti-O observés. Puis, la fusion du cordon voisin favoriserait la croissance de ces oxydes, mais également la nucléation de nouveaux précipités Y-Ti-O de taille nanométrique au sein de la matrice métallique.

Des inclusions de plusieurs dizaines de micromètres, riches en yttrium (environ 70 %m), en oxygène (environ 20 %m) et en titane (environ 5 %m) sont également présentes au sein des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. La formation de ces inclusions est favorisée à puissance laser élevée (175 W) et à distance inter-cordons réduite (50 μm). Cependant, ces conditions sont aussi celles permettant d'élaborer les matériaux les plus denses. Ce phénomène explique pourquoi les matériaux les plus denses ne sont pas les matériaux conduisant aux meilleures propriétés mécaniques en traction. La présence d'inclusions induit un comportement fragile et une chute de la résistance mécanique qui n'est pas compensée par le gain en densité.

Il est préférable de travailler à puissance laser faible (100 W) ou à vitesse de balayage modérée (300 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour obtenir un comportement ductile des matériaux malgré la perte de densité engendrée. L'application de ces conditions opératoires conduit à la formation d'inclusions de plus petites dimensions et à l'affinement de la microstructure. Ces 2 caractéristiques améliorent les propriétés mécaniques en traction et ont un impact prédominant par rapport à la baisse de densité.

Avec la gamme de paramètres opératoires accessibles et la poudre utilisée dans le cadre de cette étude, un choix de paramètres opératoires utilisant une puissance laser de 100 W, une vitesse de balayage de 50 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une distance inter-cordons de 100 μm permet d'obtenir à la fois des matériaux denses et de maximiser les propriétés mécaniques en traction. Ces propriétés restent cependant inférieures à celles d'un acier ODS fabriqué de manière conventionnelle ou à celles d'un acier ferritique non renforcé élaboré par fusion sélective par laser. L'accès à une gamme de paramètres opératoires élargie et/ou à d'autres poudres (avec notamment une composition chimique différente) pourrait permettre l'obtention de matériaux avec des propriétés mécaniques équivalentes ou supérieures à celles d'un acier ODS fabriqué de manière conventionnelle.

L'influence des caractéristiques de la poudre sur les propriétés finales du matériau est également étudiée. Les résultats montrent que les poudres composées de particules de morphologie sphérique sont plus compactes que les poudres composées de particules de morphologie non sphérique. Lors de l'étalement de la poudre, le racleur exerce une pression sur les particules de poudre, ayant pour effet de compacter légèrement la couche déposée. Cependant, ce tassement ne permet pas de compenser les différences de compacité initiale entre des particules de poudre de morphologie sphérique et des particules de morphologie non sphérique. Des couches de poudre plus denses sont donc obtenues avec des particules de poudre de morphologie sphérique.

Plusieurs indicateurs de coulabilité existent pour comparer l'écoulement de différentes poudres. Ces méthodes sont cependant trop éloignées de la façon dont la poudre est utilisée dans le procédé de fusion sélective par laser, et ne permettent pas de prédire précisément la manière dont les poudres vont s'étaler au sein du procédé de fusion sélective par laser et donc de déterminer la poudre la plus adaptée au procédé.

L'utilisation de particules de poudre fines (dont le diamètre est compris entre 10 et 50 μm) et de morphologie sphérique permet d'obtenir des matériaux denses sur une gamme de paramètres opératoires plus larges que celle utilisable avec des particules de poudre de morphologie non sphérique. Cependant, l'influence des caractéristiques de la poudre sur la densité des matériaux varie selon le choix des conditions opératoires. Pour une densité d'énergie supérieure à 120 $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$, les différences en terme de granulométrie et de morphologie

des particules de poudre ne sont pas significatives. Des particules de poudre de morphologie non sphérique et/ou de granulométrie grossière peuvent donc être utilisées en fusion sélective par laser si suffisamment d'énergie est fournie pour fondre la totalité de l'épaisseur de poudre.

Le traitement par torche plasma des poudres broyées d'acier ODS permet de sphéroïdiser les particules (sans modifier leur granulométrie) et de faire germer les nano-précipités au sein des particules de poudre. Ce traitement augmente la surface spécifique des poudres en les oxydant en surface. Ce phénomène a pour effet d'améliorer l'absorption du faisceau laser et donc d'élaborer des matériaux denses sur une gamme de paramètres opératoires tout aussi élargie que celle obtenue avec des particules de poudre fines. Le traitement par torche plasma est donc un excellent moyen pour fabriquer des matériaux denses à partir de particules de poudre de granulométrie grossière (dont le diamètre médian est de 71 μm). Cependant, le traitement par torche plasma entraîne également une modification de la précipitation des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser. La ségrégation d'yttrium en surface des particules de poudre à l'issue du traitement par torche plasma conduit à la formation de zones appauvries en yttrium dans les échantillons consolidés où des oxydes de titane et des carbures se forment au lieu des oxydes mixtes Y-Ti-O.

La morphologie des particules de poudre n'impacte pas la structure de grain (taille et morphologie) des matériaux élaborés par fusion sélective par laser. En revanche, la microstructure des échantillons consolidés varie selon la composition chimique des poudres utilisées. Les résultats montrent que l'ajout de 0,3 % massique d'oxyde d'yttrium et de 0,3 % massique d'hydruure de titane conduit à l'obtention de grains colonnaires orientés uniquement selon la direction d'élaboration. Sans la présence de ces éléments, les matériaux présentent des grains colonnaires moins ordonnés et quelques grains équiaxes. La présence de ces éléments entraîne la formation de nombreuses réactions d'oxydation. La chaleur dégagée par ces réactions pourrait être suffisante pour déstabiliser le bain de fusion, notamment en l'élargissant. Ce phénomène privilégie alors la croissance de grains colonnaires orientés selon la direction d'élaboration. L'yttrium diminue la tension de surface du fer et favoriserait également la formation de bains de fusion élargis.

Finalement, les résultats de ce travail de thèse montrent qu'il est possible d'élaborer des aciers ODS présentant une distribution fine et homogène de nano-précipités. Ils mettent également en évidence l'importance du choix des conditions opératoires et des caractéristiques de la poudre sur les propriétés (densité, microstructure et propriétés mécaniques) des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser.

Perspectives

Optimisation du procédé

L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la densité des aciers ODS élaborés par fusion sélective par laser montre que la puissance maximale atteignable (175 W) par la machine utilisée dans cette étude est la puissance minimale nécessaire à l'obtention de matériaux denses. Des essais pourraient être réalisés sur un équipement doté d'un laser de puissance plus élevée afin d'atteindre des vitesses plus élevées et de diminuer les temps d'élaboration tout en conservant des matériaux denses.

Optimisation de la poudre

Les particules de la poudre d'acier ODS utilisée dans le cadre de cette étude se caractérisent par un diamètre médian de 72 μm pour la poudre brute de broyage et de 65 μm pour la poudre tamisée à 80 μm . Ces valeurs moyennes sont plus élevées que le diamètre médian des particules de poudre classiquement utilisées pour le procédé de fusion sélective par laser (généralement compris entre 10 et 50 μm) [Yadroitsev et al. 2010]. De plus, la poudre d'acier ODS contient peu de particules dont le diamètre est inférieur à 30 μm .

L'utilisation d'une poudre dont le diamètre médian serait compris entre 40 et 50 μm , permettrait d'obtenir des matériaux denses tout en travaillant à puissance laser faible (100 W), une des conditions opératoires identifiées dans ce travail de thèse permettant d'améliorer les propriétés mécaniques en traction.

Diminution du taux de renforts

Le taux de renforts utilisé dans le cadre de ce travail de thèse est celui qui a été optimisé pour l'élaboration des aciers ODS de manière conventionnelle. Ce taux de renforts n'est pas nécessairement un taux optimisé pour le procédé de fusion sélective par laser. La présence d'inclusions micrométriques riches en yttrium, en oxygène et en titane qui dégradent significativement les propriétés mécaniques, suppose d'ailleurs que le taux de renforts utilisé est trop élevé. Pour optimiser les résultats obtenus et notamment les propriétés mécaniques, la diminution du taux initial de renforts incorporés dans la matrice métallique est une solution envisagée. L'utilisation de taux de renforts inférieurs à 0,3 %m devrait limiter la formation de ces inclusions micrométriques et ainsi améliorer les propriétés mécaniques.

La diminution de la teneur en yttrium et en titane modifierait également la microstructure des aciers ODS. Les bains de fusion seraient en effet moins larges, ce qui conduirait à obtenir une morphologie de grains moins colonnaire. Ceci pourrait avoir un impact sur l'anisotropie de comportement mécanique des matériaux élaborés.

Fonctionnalisation des particules de poudre en surface

La sphéroïdisation des particules de poudre d'aciers ODS a montré son efficacité pour élargir la gamme de paramètres opératoires permettant d'élaborer des matériaux denses. Mais cette technique, utilisant de fortes températures, conduit également à la ségrégation d'yttrium et donc à une perte du contrôle de la nature chimique de la précipitation. Une optimisation des paramètres du procédé est nécessaire pour éviter ce problème. L'utilisation de poudres avec un taux de renforts plus faibles pourraient également limiter ce problème.

Une solution alternative à la sphéroïdisation des particules de poudre d'aciers ODS et au broyage serait de fonctionnaliser les particules de poudre en surface. Cette technique, appelée « STARS » pour *Surface Treatment of gas Atomized powder followed by Reactive Synthesis*, est développée depuis 2016. Elle permet d'éviter l'étape de mécanosynthèse pour l'insertion des renforts. Un oxyde est alors formé à la surface des particules de poudre issues de l'atomisation afin d'incorporer les éléments renforçant lors de la consolidation de la poudre. Cependant cette technique ne permet pas, pour le moment, de produire de la poudre à une échelle semi-industrielle.

La fonctionnalisation des particules de poudre pourrait être une voie prometteuse pour l'élaboration d'aciers ODS par fabrication additive. Cette technique permettrait d'utiliser des particules de poudre de morphologie sphérique et de granulométrie plus fine que les poudres issues du broyage. La gamme de paramètres opératoires permettant d'obtenir des matériaux denses devrait ainsi être élargie. La présence d'un oxyde en surface des particules de poudre permettrait également une meilleure absorption du laser en augmentant la surface spécifique des particules [Rubenchik et al. 2015]. Il faudrait cependant analyser plus précisément la nature des oxydes qu'il est possible de former avec cette technique.

Annexe A – Conditions opératoires testées

Poudre	P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (µm)	E (µm)	Stratégie de balayage	Densité (%)
B	100	100	100	100	I0 – îlots de 1 × 1 mm	92,7
B	150	675	90	50	I90 - îlots de 4 × 4 mm	92,1
B	150	675	90	50	I90 - îlots de 4 × 4 mm	88,6
B	150	675	90	50	S90	89,5
B	150	675	90	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	86,1
B	150	675	90	50	Carrés concentriques	85,9
B	150	675	90	50	I90 - îlots de 8 × 8 mm	88,2
B	150	675	90	50	S45	86,4
B	100	500	90	50	S90	81,8
B	150	675	55	50	S90	88,2
B	150	675	49,5	50	S90	89,5
B	150	675	38,5	50	S90	90,7
B	150	675	27,5	50	S90	89,5
B	175	675	49,5	50	S90	89,7
B	175	675	38,5	50	S90	89,4
B	150	300	49,5	50	S90	93,9
B	150	300	38,5	50	S90	93,0
B	100	300	42	50	S90	87,6
T100	175	300	49,5	50	S90	94,3
T100	175	300	38,5	50	S90	95,2
T100	150	300	49,5	50	S90	94,1
T100	150	300	38,5	50	S90	92,8
T100	175	675	49,5	50	S90	89,1
T80	175	300	49,5	50	S90	94,4
T80	175	300	38,5	50	S90	96,4
T80	150	300	49,5	50	S90	93,3
T80	175	300	49,5	50	S90	94,4
T80	175	300	38,5	50	S90	96,8
T80	150	300	49,5	50	S90	89,9
T80	175	100	163	50	S90	97,8
T80	175	100	195	50	S90	98,1
T80	175	100	217	50	S90	98,4
T80	175	100	239	50	S90	97,8

Poudre	P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (µm)	E (µm)	Stratégie de balayage	Densité (%)
T80	150	100	120	50	S90	97,2
T80	150	100	80	50	S90	97,6
T80	100	100	120	50	S90	96,3
T80	100	100	80	50	S90	97,3
T80	125	100	170	50	S90	97,7
T80	125	50	170	50	S90	97,8
T80	75	100	150	50	S90	89,1
T80	75	50	150	50	S90	97,9
T80	175	100	195	50	S90	98,7
T80	175	100	195	50	S90	98,5
T80	75	50	150	50	S90	97,7
T80	75	50	150	50	S90	97,9
T63	175	100	195	50	S90	98,1
T63	75	50	150	50	S90	96,3
T63	150	100	80	50	S90	97,6
T63	175	300	38,5	50	S90	95,5
T63	175	100	195	30	S90	97,6
T63	75	50	150	30	S90	98,1
T63	150	100	80	30	S90	97,8
T63	175	300	38,5	30	S90	97,3
T63	175	100	217	50	S90	97,8
T63	150	100	80	50	S90	97,7
T63	100	100	80	50	S90	96,7
T80	175	100	195	50	S90	98,5
T80	75	50	150	50	S90	97,9
T80	150	100	195	50	S90	98,7
T80	150	100	195	50	S90	98,8
T80	150	100	195	50	S90	98,7
T80	175	175	195	50	S90	97,7
T80	175	100	100	50	S90	98,3
T80	175	100	100	50	S90	97,8
T80	175	175	195	50	S90	95,1
T80	175	100	100	50	S90	97,7
T80	175	175	195	50	S90	93,9
T80	175	100	195	50	S90	97,6
T80	150	100	195	50	S90	96,7
T80	100	100	195	50	S90	89,3
T80	175	100	100	50	S90	96,8
T80	175	100	250	50	S90	97,2
T80	175	175	195	50	S90	95,6

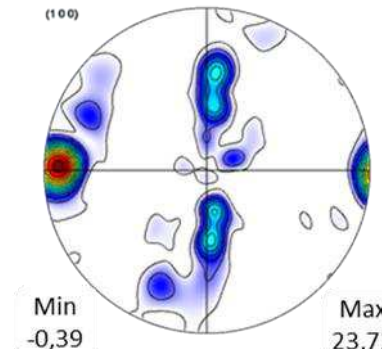
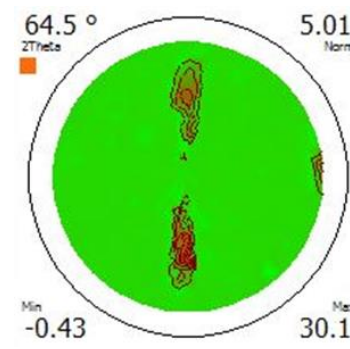
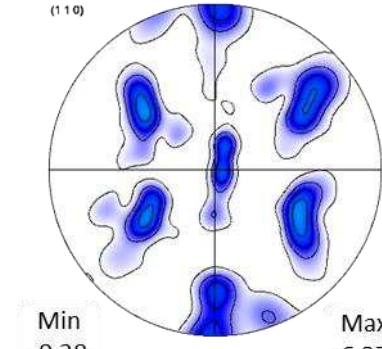
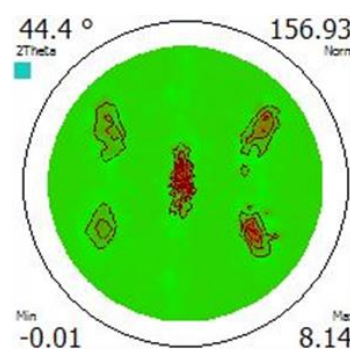
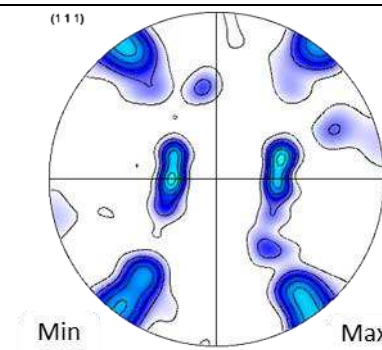
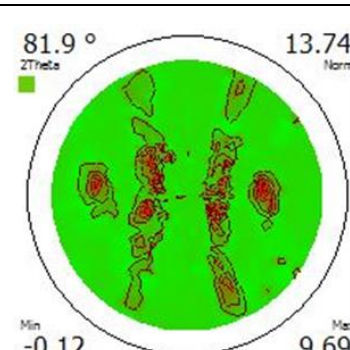
Poudre	P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (µm)	E (µm)	Stratégie de balayage	Densité (%)
T80	75	100	195	50	S90	84,8
T80	175	100	50	50	S90	96,9
T80	175	30	195	50	S90	98,1
T80	175	100	195	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	97,1
T80	100	175	80	50	S90	91,1
T80	150	175	80	50	S90	94,4
T80	100	175	150	50	S90	87,9
T80	150	175	150	50	S90	95,9
T80	100	100	150	50	S90	96,4
T80	150	100	150	50	S90	98
T80	100	100	80	50	S90	95,8
T80	150	100	80	50	S90	96,5
T80	175	100	195	50	Carrés concentriques	98,1
T80	175	100	100	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	97,9
T80	125	250	100	50	S90	89,1
T80	175	100	350	50	S90	97,5
B	175	100	195	50	S90	98,8%
B	100	100	195	50	S90	96,4%
B	175	175	195	50	S90	89,0%
B	175	100	50	50	S90	97,6%
B	175	100	100	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,2%
B	175	100	195	50	S45	98,1%
B	175	100	100	50	I60 - îlots de 4 × 4 mm	97,5%
B	175	100	195	50	S60	97,4%
B	175	100	100	50	I90 - îlots de 4 × 4 mm	97,5%
T80	175	200	195	50	S90	89,9%
T80	175	100	100	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,4%
T80	175	100	195	50	S45	98,5%
T80	175	100	100	50	I60 - îlots de 4 × 4 mm	98,0%
T80	175	100	195	50	S60	98,5%
T80	175	100	100	50	I90 - îlots de 4 × 4 mm	98,1%
T80	175	100	195	80	S90	98,3
T80	100	100	195	80	S90	92,1

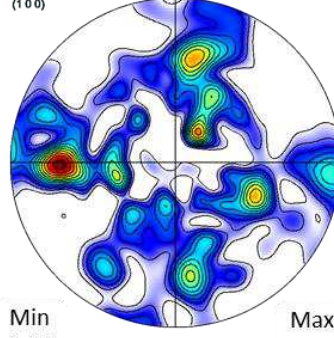
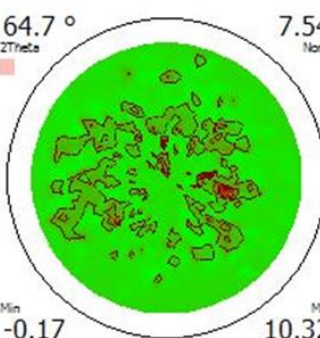
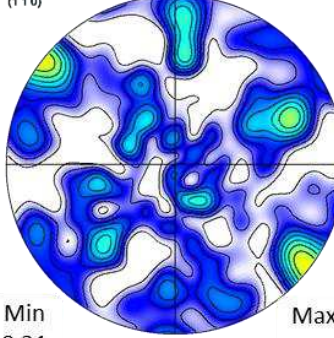
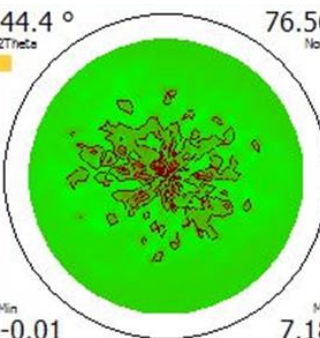
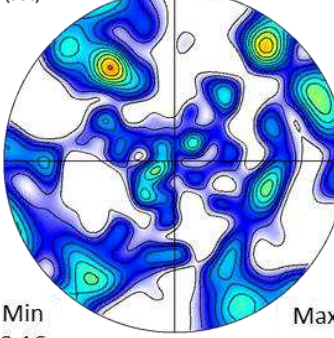
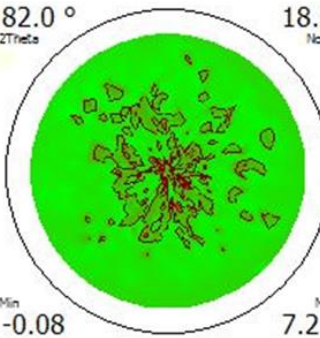
Annexe A – Conditions opératoires testées

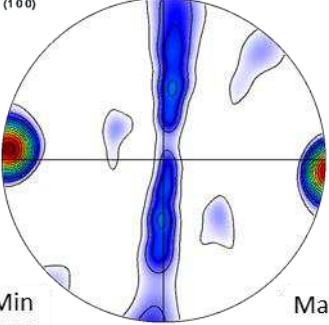
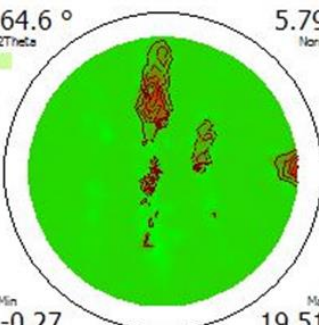
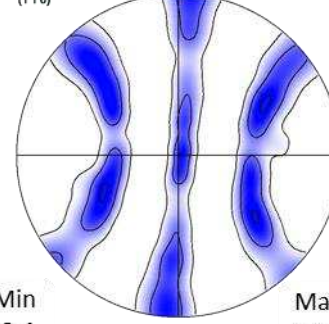
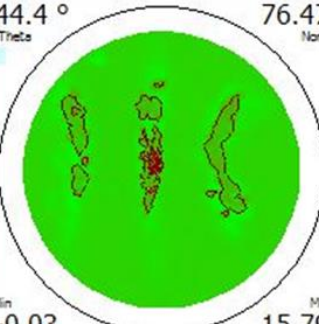
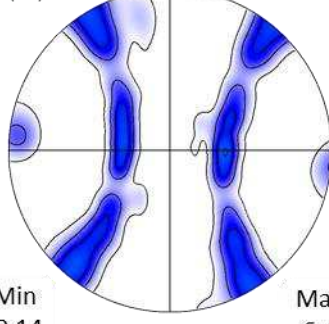
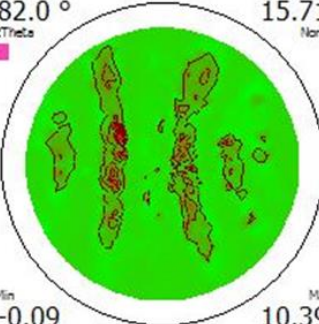
Poudre	P (W)	V (mm.s ⁻¹)	HD (µm)	E (µm)	Stratégie de balayage	Densité (%)
T80	175	200	195	80	S90	88,8
T80	175	100	50	80	S90	98
T80	175	100	100	80	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,1
T80	175	100	195	100	S90	97,6
T80	100	100	195	100	S90	87,8
T80	175	200	195	100	S90	84,7
T80	175	100	50	100	S90	97,1
T80	175	100	100	100	I45 - îlots de 4 × 4 mm	97,9
T80	175	100	195	65	S90	98,1
T80	100	100	195	65	S90	91,5
T80	175	200	195	65	S90	88,1
T80	175	100	50	65	S90	98,3
T80	175	100	100	65	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,2
T80	175	100	195	30	S90	98,6
T80	100	100	195	30	S90	98,1
T80	175	200	195	30	S90	94,8
T80	175	100	50	30	S90	98,4
T80	175	100	100	30	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,2
T63	100	100	195	50	S90	96,5
T63	175	200	195	50	S90	93,6
T63	175	100	50	50	S90	98,3
T63	175	100	100	50	I45 - îlots de 4 × 4 mm	98,5
T80	175	100	195	50	S90	97,7
T80	150	86	195	50	S90	97,0
T80	100	57	195	50	S90	97,1
T80	70	40	195	50	S90	94,2
T80	175	195	100	50	S90	95,0
T80	150	167	100	50	S90	94,5
T80	100	111	100	50	S90	94,1
T80	70	78	100	50	S90	91,7
T80	175	390	50	50	S90	91,7
T80	150	334	50	50	S90	87,9
T80	100	223	50	50	S90	87,7
T80	70	156	50	50	S90	85,1
T80	175	100	350	50	S90	97,7
T80	175	100	195	50	S90	98,0

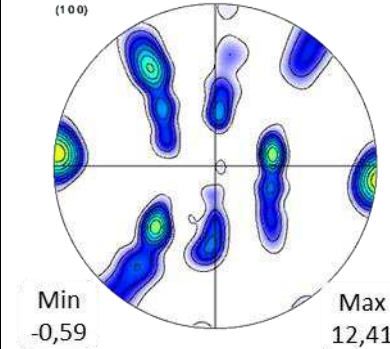
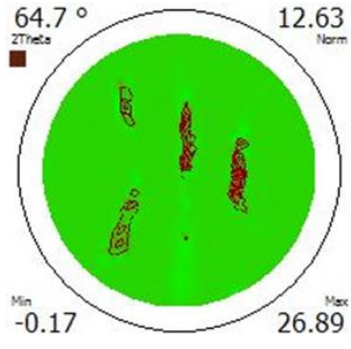
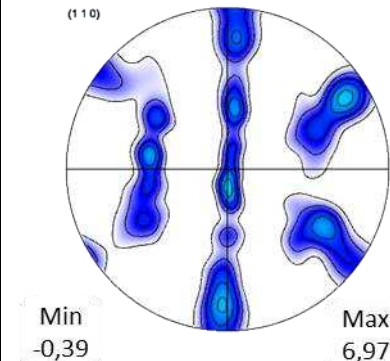
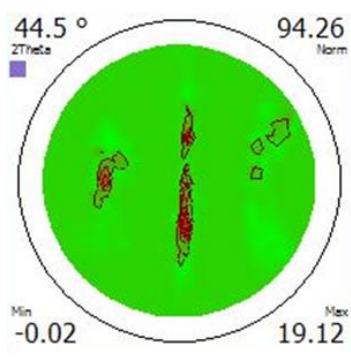
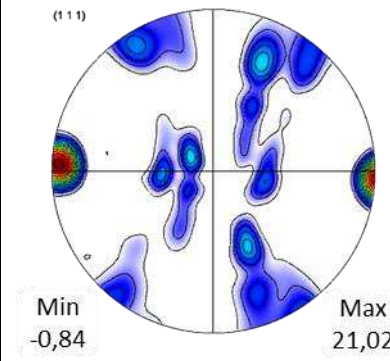
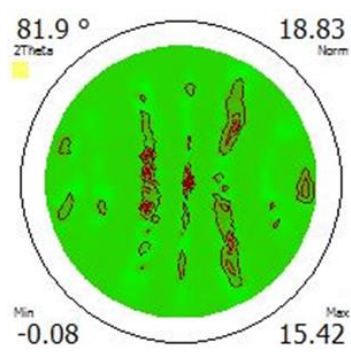
Poudre	P (W)	V (mm.s⁻¹)	HD (µm)	E (µm)	Stratégie de balayage	Densité (%)
T80	175	100	100	50	S90	97,4
T80	175	100	50	50	S90	96,8
T80	150	86	350	50	S90	96,5
T80	150	86	195	50	S90	97,8
T80	150	86	100	50	S90	97,1
T80	150	86	50	50	S90	96,9
T80	70	40	350	50	S90	90,2
T80	70	40	195	50	S90	94,8
T80	70	40	100	50	S90	95,3
T80	70	40	50	50	S90	95,7

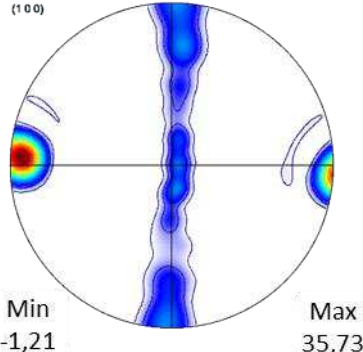
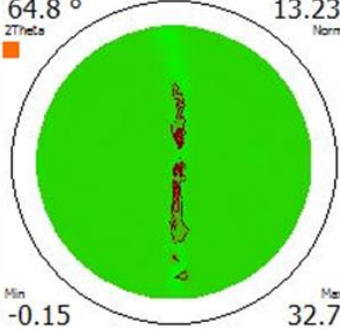
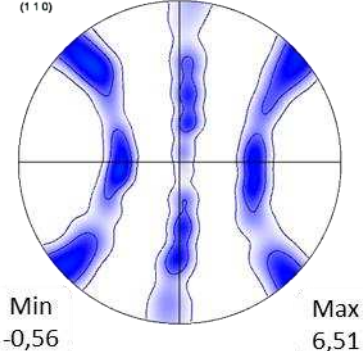
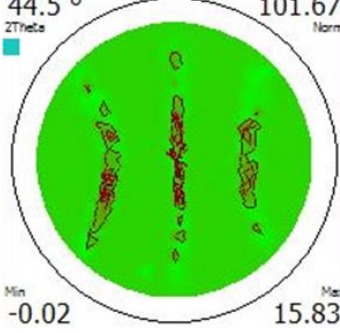
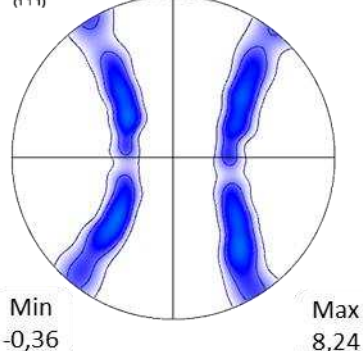
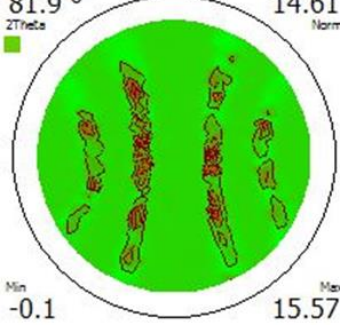
Annexe B – Analyses de texture par DRX

Paramètres opératoires	Axes	Analyses réalisées en EBSD	Analyses réalisées par DRX
P175V100HD195	(100)	 <p>Min -0,39 Max 23,72</p>	 <p>64.5 ° 2Theta Min -0.43 Max 30.1 Norm 5.01</p>
	(110)	 <p>Min -0,28 Max 6,37</p>	 <p>44.4 ° 2Theta Min -0.01 Max 8.14 Norm 156.93</p>
	(111)	 <p>Min -0,31 Max 9,38</p>	 <p>81.9 ° 2Theta Min -0.12 Max 9.69 Norm 13.74</p>

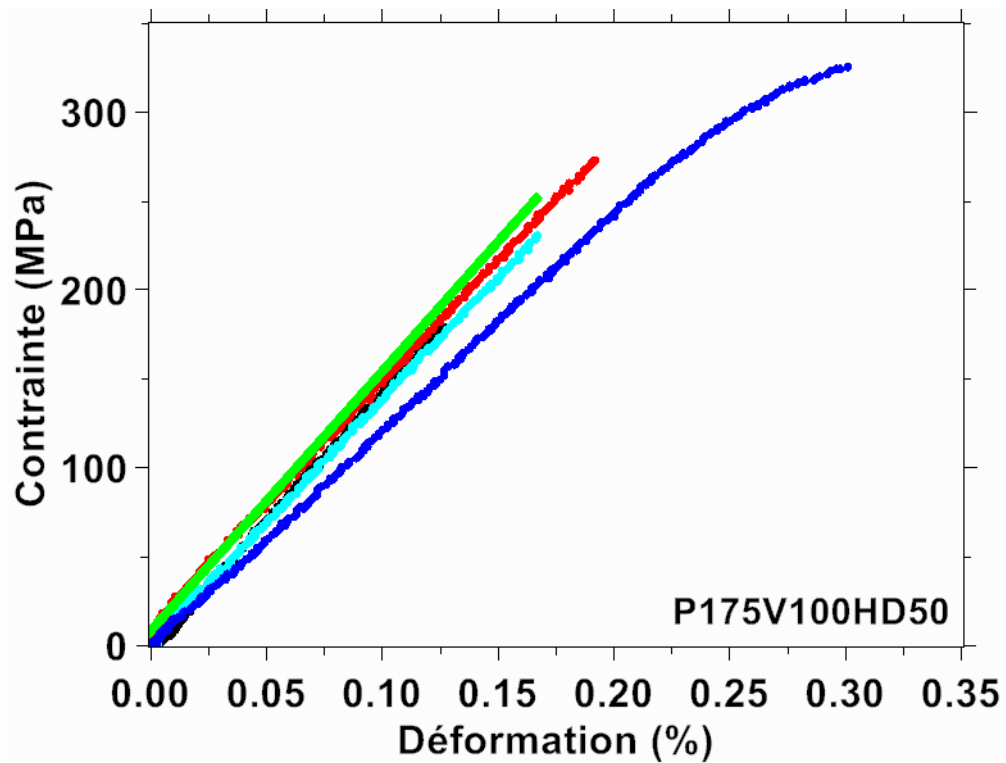
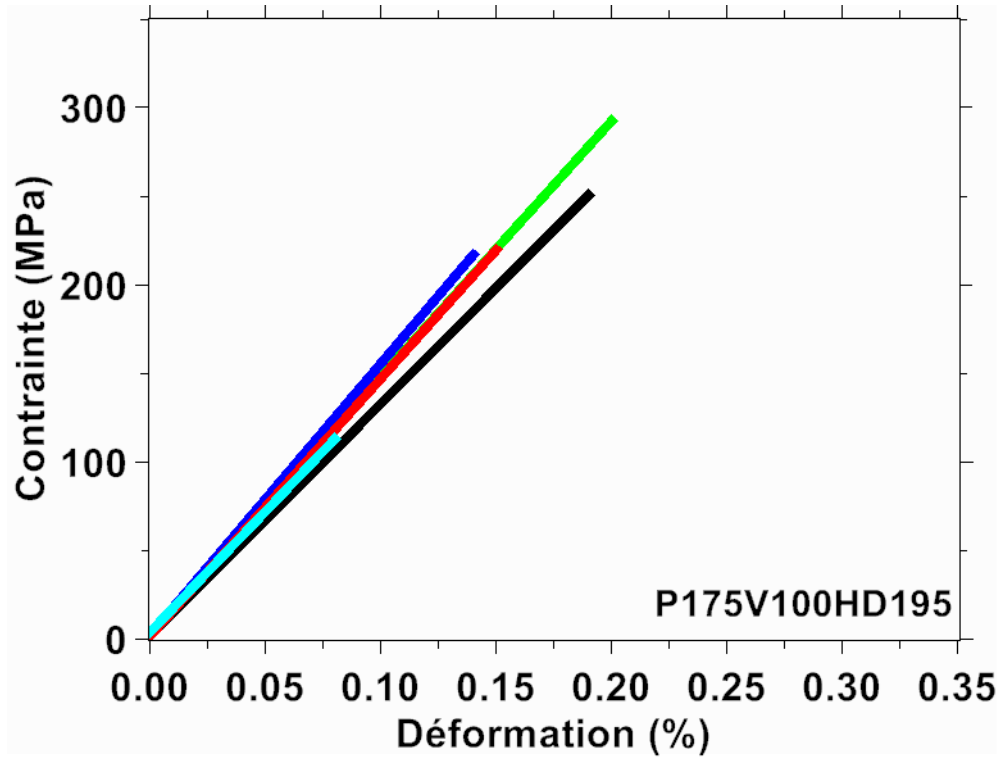
Paramètres opératoires	Axes	Analyses réalisées en EBSD	Analyses réalisées par DRX
P100V100HD195	(100)	 <p>(100)</p> <p>Min 0,09 Max 4,13</p>	 <p>64.7 ° ZTheta Norm 7.54</p> <p>Min -0.17 Max 10.32</p>
	(110)	 <p>(110)</p> <p>Min 0,21 Max 2,71</p>	 <p>44.4 ° ZTheta Norm 76.56</p> <p>Min -0.01 Max 7.18</p>
	(111)	 <p>(111)</p> <p>Min 0,16 Max 3,09</p>	 <p>82.0 ° ZTheta Norm 18.2</p> <p>Min -0.08 Max 7.27</p>

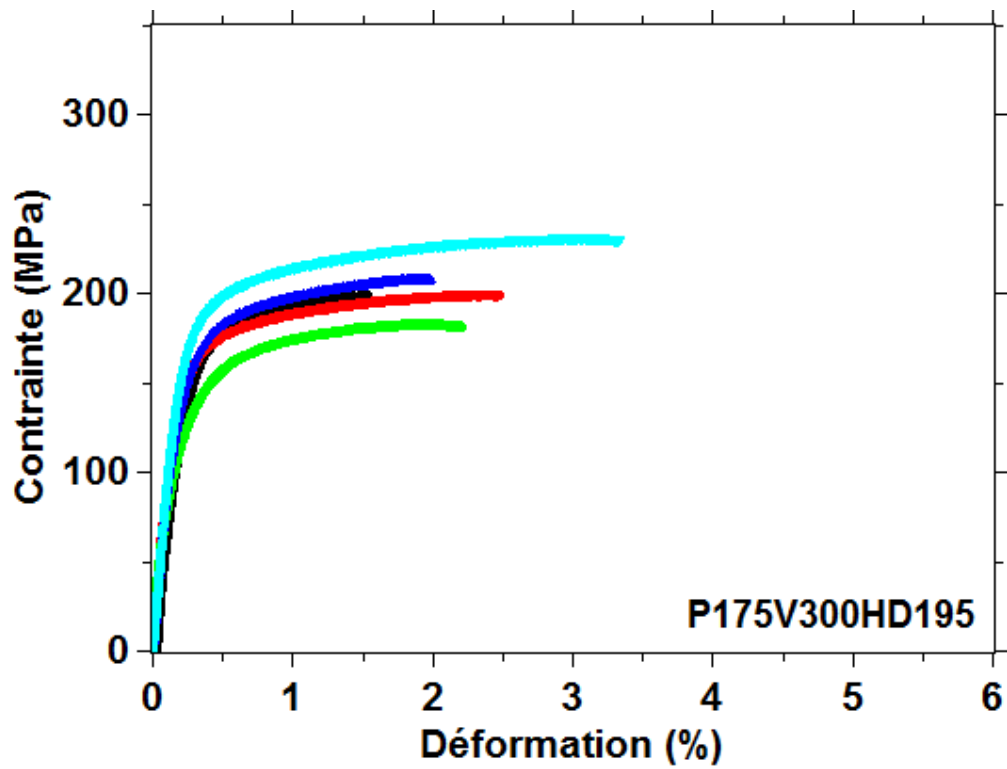
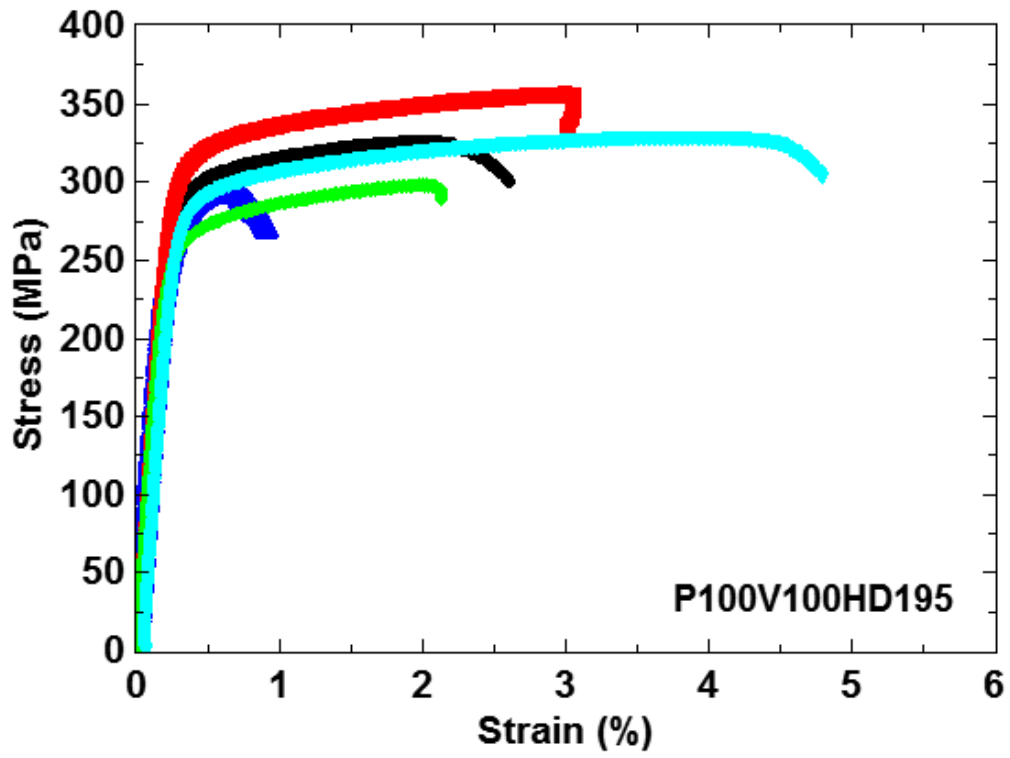
Paramètres opératoires	Axes	Analyses réalisées en EBSD	Analyses réalisées par DRX
P175V100HD50	(100)	 <p>(100)</p> <p>Min -0,74 Max 28,72</p>	 <p>64.6 ° 2Theta Norm 5.79</p> <p>Min -0.27 Max 19.51</p>
	(110)	 <p>(110)</p> <p>Min -0,4 Max 4,62</p>	 <p>44.4 ° 2Theta Norm 76.47</p> <p>Min -0.03 Max 15.79</p>
	(111)	 <p>(111)</p> <p>Min -0,14 Max 6,4</p>	 <p>82.0 ° 2Theta Norm 15.71</p> <p>Min -0.09 Max 10.39</p>

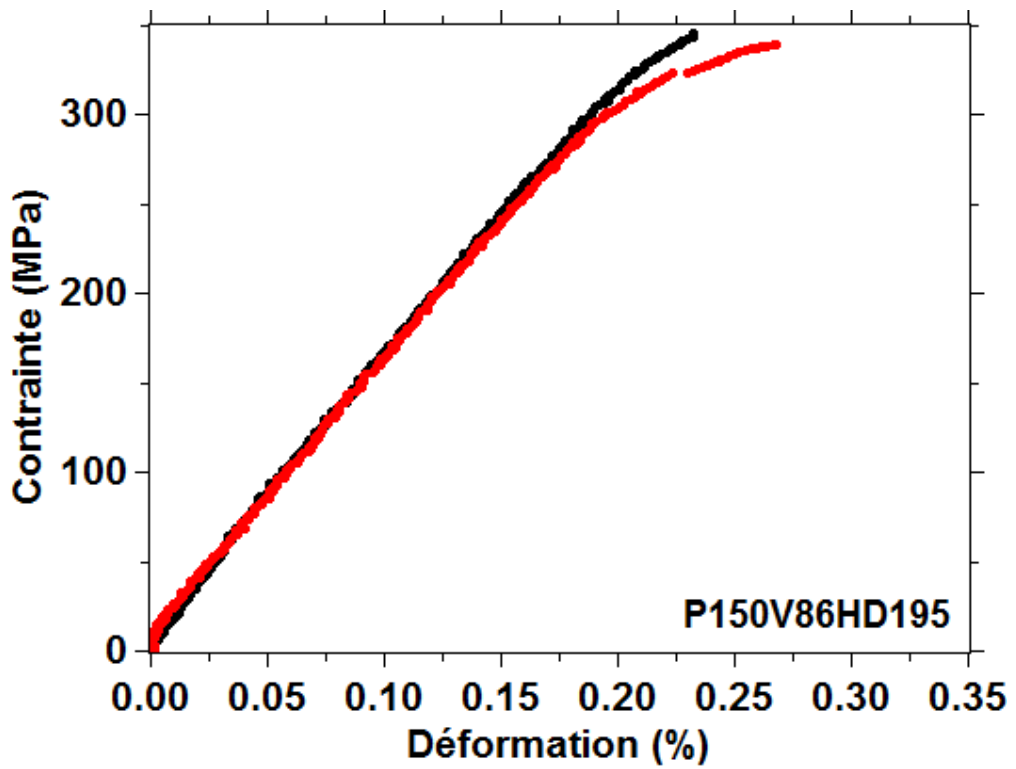
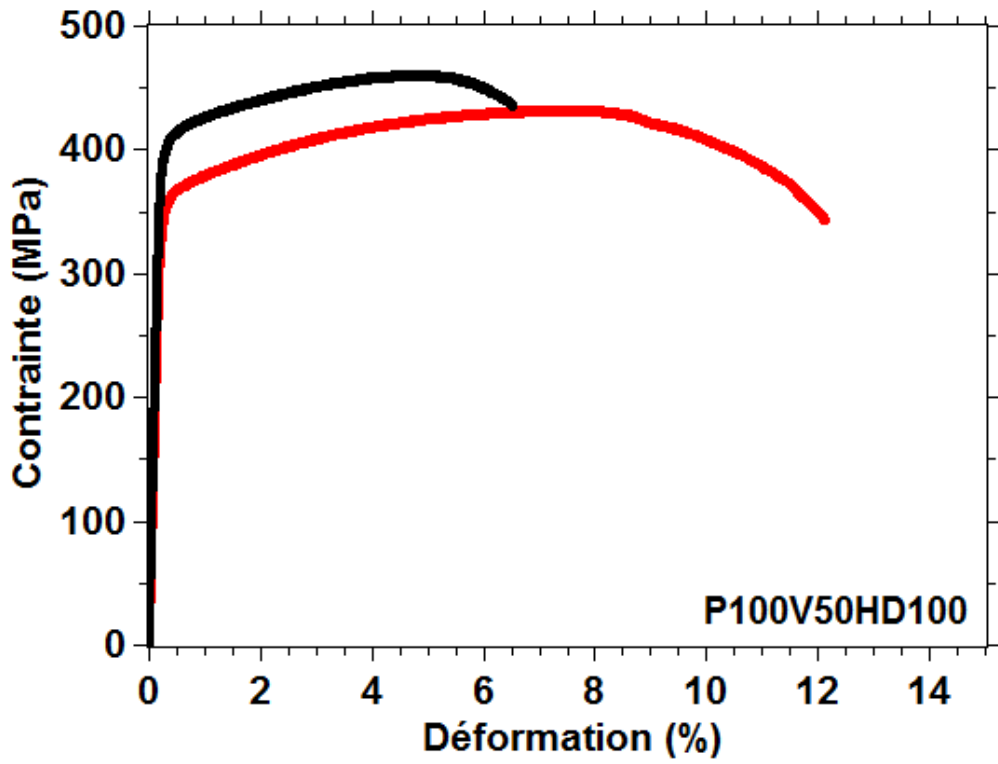
Paramètres opératoires	Axes	Analyses réalisées en EBSD	Analyses réalisées par DRX
P175V30HD195	(100)	 <p>Min -0,59 Max 12,41</p>	 <p>64.7 ° 12.63 Norm Min -0.17 Max 26.89</p>
	(110)	 <p>Min -0,39 Max 6,97</p>	 <p>44.5 ° 94.26 Norm Min -0.02 Max 19.12</p>
	(111)	 <p>Min -0,84 Max 21,02</p>	 <p>81.9 ° 18.83 Norm Min -0.08 Max 15.42</p>

Paramètres opératoires	Axes	Analyses réalisées en EBSD	Analyses réalisées par DRX
P175V100HD195(I45)	(100)	 <p>(100)</p> <p>Min -1,21 Max 35,73</p>	 <p>64.8 ° ZTheCa</p> <p>Min -0.15 Max 32.7 Norm 13.23</p>
	(110)	 <p>(110)</p> <p>Min -0,56 Max 6,51</p>	 <p>44.5 ° ZTheCa</p> <p>Min -0.02 Max 15.83 Norm 101.67</p>
	(111)	 <p>(111)</p> <p>Min -0,36 Max 8,24</p>	 <p>81.9 ° ZTheCa</p> <p>Min -0.1 Max 15.57 Norm 14.61</p>

Annexe C – Données complémentaires pour les essais de traction







Annexe D - Correction des courbes de compression

L'éprouvette testée est considérée en série avec une éprouvette fictive de même dimension représentant la machine. Cette éprouvette fictive est associée à un module de Young E_m . Le montage en série permet d'écrire la relation (2) avec ε_T la déformation mesurée, ε la déformation de l'échantillon et ε_m la déformation de la machine :

$$\varepsilon_T = \varepsilon + \varepsilon_m \quad (2)$$

La contrainte ressentie par l'échantillon est la même que celle ressentie par la machine. De plus, dans la partie linéaire des courbes, les relations suivantes peuvent être utilisées :

$$\sigma = E \times \varepsilon ; \sigma = E_m \times \varepsilon_m ; \sigma = E_T \times \varepsilon_T \quad (3)$$

En combinant les relations (2) et (3), le module de Young de la machine peut être obtenue à l'aide de la relation (4) :

$$E_m = \frac{E \times E_T}{E - E_T} \quad (4)$$

La déformation de l'échantillon (ε) est donc calculée selon l'équation (5) :

$$\varepsilon = \varepsilon_T - \frac{\sigma}{E_m} \quad (5)$$

Les modules de Young des échantillons utilisés pour appliquer la correction sont ceux mesurés par excitation de vibration par impulsion.

Références

- ABDULLAH, E.C. AND GELDART, D. 1999. The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology* 102, 2, 151–165.
- ALAMO, A., LAMBARD, V., AVERTY, X., AND MATHON, M.H. 2004. Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications. *Journal of Nuclear Materials* 329–333, 333–337.
- ALINGER, M.J., ODETTE, G.R., AND HOELZER, D.T. 2004. The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 329–333, 382–386.
- ALKAHARI, M.R., FURUMOTO, T., UEDA, T., HOSOKAWA, A., TANAKA, R., AND ABDUL AZIZ, M.S. 2012. Thermal Conductivity of Metal Powder and Consolidated Material Fabricated via Selective Laser Melting. *Key Engineering Materials* 523–524, 244–249.
- ALMANGOUR, B., GRZESIAK, D., AND YANG, J.-M. 2017. Scanning strategies for texture and anisotropy tailoring during selective laser melting of TiC/316L stainless steel nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* 728, 424–435.
- ANTONY, K. AND ARIVAZHAGAN, N. 2015. Studies on energy penetration and marangoni effect during laser melting process. *Journal of Engineering Science and Technology* 10, 4, 509–525.
- ARATA, Y., MATSUDA, F., AND MATSUI, A. 1974. Effect of Welding Condition on Solidification Structure in Weld Metal of Aluminum Alloy Sheets. *Transactions of JWRI* 3, 1, 89–97.
- ARKHURST, B.M., PARK, J.-J., LEE, C.-H., KIM, J. H. 2017. Direct Laser Deposition of 14Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel Powders Using Y₂O₃ and HfO₂ Dispersoids. *Korean J. Met. Mater.* 55, 8, 550–558.
- ASM INTERNATIONAL. 1997. Weld solidification. In: *Weld Integrity and Performance: A Source Book Adapted from ASM International Handbooks, Conference Proceedings, and Technical Books*. ASM International.
- ATTAR, H., EHEMAM-HAGHIGHI, S., KENT, D., AND DARGUSCH, M.S. 2018. Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 133, 85–102.
- ATTARAN, M. 2017. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Business Horizons* 60, 5, 677–688.
- AUGER, M.A., CASTRO, V. DE, LEGUEY, T., MONGE, M.A., MUÑOZ, A., AND PAREJA, R. 2013. Microstructure and tensile properties of oxide dispersion strengthened Fe–14Cr–0.3Y₂O₃ and Fe–14Cr–2W–0.3Ti–0.3Y₂O₃. *Journal of Nuclear Materials* 442, 1, S142–S147.

- AYDOGAN, E., WEAVER, J.S., CARVAJAL-NUNEZ, U., ET AL. 2019. Response of 14YWT alloys under neutron irradiation: A complementary study on microstructure and mechanical properties. *Acta Materialia* 167, 181–196.
- BADJECK, V., WALLS, M.G., CHAFFRON, L., MALAPLATE, J., AND MARCH, K. 2015. New insights into the chemical structure of $Y_2Ti_2O_7-\delta$ nanoparticles in oxide dispersion-strengthened steels designed for sodium fast reactors by electron energy-loss spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials* 456, 292–301.
- BAI, Y., YANG, Y., WANG, D., AND ZHANG, M. 2017. Influence mechanism of parameters process and mechanical properties evolution mechanism of maraging steel 300 by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A* 703, 116–123.
- BAITIMEROV, R., LYKOV, P., ZHEREBTSOV, D., RADIONOVA, L., SHULTC, A., AND PRASHANTH, K.G. 2018. Influence of Powder Characteristics on Processability of AlSi12 Alloy Fabricated by Selective Laser Melting. *Materials* 11, 5.
- BARNARD, L., CUNNINGHAM, N., ODETTE, G.R., SZLUFARSKA, I., AND MORGAN, D. 2015. Thermodynamic and kinetic modeling of oxide precipitation in nanostructured ferritic alloys. *Acta Materialia* 91, Supplement C, 340–354.
- BAROUH, C. 2015. Modélisation multi-échelle de l'interaction entre les éléments d'alliages et les lacunes dans les aciers ferritiques. Thèse de doctorat - Université d'Orléans.
- BENJAMIN, J.S. 1970. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions* 1, 10, 2943–2951.
- BERTOL, L.S., JÚNIOR, W.K., SILVA, F.P. DA, AND AUMUND-KOPP, C. 2010. Medical design: Direct metal laser sintering of Ti–6Al–4V. *Materials & Design* 31, 8, 3982–3988.
- BERTOLI, U.S., WOLFER, A.J., MATTHEWS, M.J., DELPLANQUE, J.-P.R., AND SCHOENUNG, J.M. 2017. On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting. *Materials & Design* 113, 331–340.
- BOEGELEIN, T., DRYEPONDT, S.N., PANDEY, A., DAWSON, K., AND TATLOCK, G.J. 2015. Mechanical response and deformation mechanisms of ferritic oxide dispersion strengthened steel structures produced by selective laser melting. *Acta Materialia* 87, 201–215.
- BOEGELEIN, T., LOUVIS, E., DAWSON, K., TATLOCK, G.J., AND JONES, A.R. 2016. Characterisation of a complex thin walled structure fabricated by selective laser melting using a ferritic oxide dispersion strengthened steel. *Materials Characterization* 112, 30–40.
- BOISSELIER, D. AND SANKARÉ, S. 2012. Influence of Powder Characteristics in Laser Direct Metal Deposition of SS316L for Metallic Parts Manufacturing. *Physics Procedia* 39, 455–463.
- BONIN, B. 2014. Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium - Pourquoi le sodium ? CEA. <http://www.cea.fr/Documents/monographies/reacteurs-nucleaires-sodium-pourquoi-reacteurs-rapides-sodium.pdf>.

- BOSCHETTO, A., BOTTINI, L., AND VENIALI, F. 2017. Roughness modeling of AlSi10Mg parts fabricated by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology* 241, 154–163.
- BOULNAT, X., FABREGUE, D., PEREZ, M., MATHON, M.-H., AND DE CARLAN, Y. 2013. High-Temperature Tensile Properties of Nano-Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels Produced by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44, 6, 2461–2465.
- BOULNAT, X., PEREZ, M., FABREGUE, D., DOUILLARD, T., MATHON, M.-H., AND DE CARLAN, Y. 2014. Microstructure Evolution in Nano-reinforced Ferritic Steel Processed By Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45, 3, 1485–1497.
- BOURELL, D. L. AND ABD-ELGHANY, K. 2012. Property evaluation of 304L stainless steel fabricated by selective laser melting. *Rapid Prototyping Journal* 18, 5, 420–428.
- BOUTARD, J.L., BADJECK, V., BARGUET, L., ET AL. 2014. Oxide dispersion strengthened ferritic steels: a basic research joint program in France. *Journal of Nuclear Materials* 455, issue 1-3, 605–611.
- BOUTARD, J.-L., BONIN, B., AND CAPPELAERE, C. 2016. Les matériaux du nucléaire - Modélisation et simulation des matériaux de structure - Introduction. *CEA*. <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/materiaux-du-nucleaire-modelisation-et-simulation-des-materiaux-de-structure.aspx?Type=Chapitre&numero=1>.
- BOWMAN, A.L., ARNOLD, G.P., STORMS, E.K., AND NERESON, N.G. 1972. The crystal structure of Cr₂₃C₆. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 28, 10, 3102–3103.
- BRANDES, M.C., KOVARIK, L., MILLER, M.K., DAEHN, G.S., AND MILLS, M.J. 2012. Creep behavior and deformation mechanisms in a nanocluster strengthened ferritic steel. *Acta Materialia* 60, 4, 1827–1839.
- BROCQ, M., RADIGUET, B., LE BRETON, J.-M., CUVILLY, F., PAREIGE, P., AND LEGENDRE, F. 2010. Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe–Y₂O₃ model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing. *Acta Materialia* 58, 5, 1806–1814.
- BROCQ, M., RADIGUET, B., POISSONNET, S., CUVILLY, F., PAREIGE, P., AND LEGENDRE, F. 2011. Nanoscale characterization and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing. *Journal of Nuclear Materials* 409, 2, 80–85.
- CACACE, S., DEMIR, A.G., AND SEMERARO, Q. 2017. Densification Mechanism for Different Types of Stainless Steel Powders in Selective Laser Melting. *Procedia CIRP* 62, 475–480.
- CANTARA, A.M., ZECEVIC, M., EGHTEHAD, A., POULIN, C.M., AND KNEZEVIC, M. 2019. Predicting elastic anisotropy of dual-phase steels based on crystal mechanics and microstructure. *International Journal of Mechanical Sciences* 151, 639–649.

- CARTER, L.N., WANG, X., READ, N., ET AL. 2016. Process optimisation of selective laser melting using energy density model for nickel based superalloys. *Materials Science and Technology* 32, 7, 657–661.
- CASATI, R., LEMKE, J., AND VEDANI, M. 2016. Microstructure and Fracture Behavior of 316L Austenitic Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting. *Journal of Materials Science & Technology* 32, 8, 738–744.
- CAYRON, C., RATH, E., CHU, I., AND LAUNOIS, S. 2004. Microstructural evolution of Y_2O_3 and $MgAl_2O_4$ ODS EUROFER steels during their elaboration by mechanical milling and hot isostatic pressing. *Journal of Nuclear Materials* 335, 1, 83–102.
- CEA. 2010. Quatrième génération : vers un nucléaire durable. *Dossier de presse*, 24.
- CERTAIN, A.G., FIELD, K.G., ALLEN, T.R., MILLER, M.K., BENTLEY, J., AND BUSBY, J.T. 2010. Response of nanoclusters in a 9Cr ODS steel to 1dpa, 525°C proton irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 407, 1, 2–9.
- CHANG, H.J., CHO, H.Y., AND KIM, J.H. 2015. Stability of Y–Ti–O nanoparticles during laser melting of advanced oxide dispersion-strengthened steel powder. *Journal of Alloys and Compounds* 653, 528–533.
- CHARLES, J., MITHIEUX, J.-D., SANTACREU, P.-O., AND PEGUET, L. 2009. The ferritic stainless family: the appropriate answer to nickel volatility? *Revue de Métallurgie – International Journal of Metallurgy* 106, 3, 124–139.
- CHEN, C.-L., RICHTER, A., AND KÖGLER, R. 2014. The effect of dual Fe⁺/He⁺ ion beam irradiation on microstructural changes in FeCrAl ODS alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 586, S173–S179.
- CHERRY, J.A., DAVIES, H.M., MEHMOOD, S., LAVERY, N.P., BROWN, S.G.R., AND SIENZ, J. 2015. Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 76, 5, 869–879.
- CHINNAPPAN, R. 2014. Thermodynamic stability of oxide phases of Fe–Cr based ODS steels via quantum mechanical calculations. *Calphad* 45, 188–193.
- CHOI, J.-P., SHIN, G.-H., LEE, H.-S., ET AL. 2017. Evaluation of Powder Layer Density for the Selective Laser Melting (SLM) Process. *Materials Transactions* 58, 2, 294–297.
- CLAISSE, A. AND OLSSON, P. 2013. First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 303, 18–22.
- COUV RAT, M. 2011. Fabrication D’acier ODS à haute performance : Relation procédé - Microstructure - Propriétés mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Rennes.
- CRETTE, J.-P. 2005. Réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium. *Techniques de l’ingénieur* BN3170 V1.

- DADBAKHS, S., MERTENS, R., HAO, L., VAN HUMBEECK, J., AND KRUTH, J.-P. 2019. Selective Laser Melting to Manufacture “In Situ” Metal Matrix Composites: A Review. *Advanced Engineering Materials* 21, 3, 1801244.
- DADÉ, M., MALAPLATE, J., GARNIER, J., ET AL. 2017. Influence of microstructural parameters on the mechanical properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr steels. *Acta Materialia* 127, Supplement C, 165–177.
- DAI, D. AND GU, D. 2015. Tailoring surface quality through mass and momentum transfer modeling using a volume of fluid method in selective laser melting of TiC/AlSi10Mg powder. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 88, 95–107.
- DAS, A., VIEHRIG, H.W., ALTSTADT, E., HEINTZE, C., AND HOFFMANN, J. 2017. On the influence of microstructure on the fracture behaviour of hot extruded ferritic ODS steels. *Journal of Nuclear Materials* 497, 60–75.
- DEBROY, T., MUKHERJEE, T., MILEWSKI, J.O., ET AL. 2019. Scientific, technological and economic issues in metal printing and their solutions. *Nature Materials*, 1.
- DEBROY, T., WEI, H.L., ZUBACK, J.S., ET AL. 2018. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science* 92, 112–224.
- DEBROY, T. AND ZUBACK, J. 2018. The Hardness of Additively Manufactured Alloys. *Materials* 11.
- DESCHAMPS, A., DE GEUSER, F., MALAPLATE, J., AND SORNIN, D. 2016. When do oxide precipitates form during consolidation of oxide dispersion strengthened steels? *Journal of Nuclear Materials* 482, 83–87.
- DHOLAKIA, M., CHANDRA, S., AND JAYA, S.M. 2018. Properties of Y_2TiO_5 and $Y_2Ti_2O_7$ crystals: Development of novel interatomic potentials. *Journal of Alloys and Compounds* 739, 1037–1047.
- DING, H.L., GAO, R., ZHANG, T., WANG, X.P., FANG, Q.F., AND LIU, C.S. 2015. Annealing effect on the microstructure and magnetic properties of 14%Cr-ODS ferritic steel. *Fusion Engineering and Design* 100, 371–377.
- DONGSHENG, C., KIMURA, A., CHONGHONG, Z., AND WENTUO, H. 2016. Effects of Alloying Elements on Thermal Aging Embrittlement of 15Cr Ferritic Alloys. *Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing*, Springer International Publishing, 529–535.
- DUMONT, M., COMMINS, L., MORFIN, I., DEGEUSER, F., LEGENDRE, F., AND MAUGIS, P. 2014. Chemical composition of nano-phases studied by anomalous small-angle X-ray scattering: Application to oxide nano-particles in ODS steels. *Materials Characterization* 87, 138–142.
- EISELT, C.C., SCHENDZIELORZ, H., SEUBERT, A., ET AL. 2016. ODS-materials for high temperature applications in advanced nuclear systems. *Nuclear Materials and Energy* 9, 22–28.

- ENGELI, R., ETTER, T., HÖVEL, S., AND WEGENER, K. 2016. Processability of different IN738LC powder batches by selective laser melting. *Journal of Materials Processing Technology* 229, 484–491.
- ESTOURNES, C. 2006. Mise en forme de matériaux par frittage flash. *Techniques de l'ingénieur* IN56 v1.
- EUH, K., ARKHURST, B., KIM, I.H., KIM, H.-G., AND KIM, J.H. 2017. Stability of Y-Ti-O nanoparticles during laser deposition of oxide dispersion strengthened steel powder. *Metals and Materials International*, 1–12.
- FAUCHAIS, P. 2017. Plasmas thermiques : production. *Techniques de l'ingénieur* D2820 v2.
- FAYAZFAR, H., SALARIAN, M., ROGALSKY, A., ET AL. 2018. A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties. *Materials & Design* 144, 98–128.
- FENG, J.Q. AND HAYS, D.A. 2003. Relative importance of electrostatic forces on powder particles. *Powder Technology* 135–136, 65–75.
- FISCHER, J.J. 1978. Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRS). Brevet N°4075010.
- FISCHER, P., ROMANO, V., WEBER, H.P., KARAPATIS, N.P., BOILLAT, E., AND GLARDON, R. 2003. Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source. *Acta Materialia* 51, 6, 1651–1662.
- FORD, S. AND DESPEISSE, M. 2016. Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges. *Journal of Cleaner Production* 137, 1573–1587.
- FU, C.L., KRUMHOLTZ, M., PAINTER, G.S., AND CHEN, X.-Q. 2007. Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe. *Physical Review Letters* 99, 22, 225502.
- GAFFET, E., BERNARD, F., NIEPCE, J.-C., ET AL. 1999. Some recent developments in mechanical activation and mechanochemistry. *Journal of Materials Chemistry* 9, 1, 305–314.
- GALANTE, R., FIGUEIREDO-PINA, C.G., AND SERRO, A.P. 2019. Additive manufacturing of ceramics for dental applications: A review. *Dental Materials*.
- GANIER, A. 2016. Innover pour un nucléaire durable. *Les défis du CEA Hors-série*.
- GAO, R., ZENG, L., DING, H., ZHANG, T., WANG, X., AND FANG, Q. 2016. Characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steel fabricated by electron beam selective melting. *Materials & Design* 89, 1171–1180.
- GARCÍA-JUNCEDA, A., HERNÁNDEZ-MAYORAL, M., AND SERRANO, M. 2012. Influence of the microstructure on the tensile and impact properties of a 14Cr ODS steel bar. *Materials Science and Engineering: A* 556, 696–703.
- GESSINGER, G.H. 1984. Chapter 8 - Joining techniques for P/M superalloys, *Powder Metallurgy of Superalloys*. Butterworth-Heinemann, 295–327.

- GRENET, J. AND LEGENDRE, B. 2010. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur* P1205 v1.
- GU, D. AND SHEN, Y. 2009. Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods. *Materials & Design* 30, 8, 2903–2910.
- GUAN, K., WANG, Z., GAO, M., LI, X., AND ZENG, X. 2013. Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel. *Materials & Design* 50, 581–586.
- GWINNER, B., AUROY, M., MAS, D., SAINT-JEVIN, A., AND PASQUIER-TILLIETTE, S. 2012. Impact of the use of the ferritic/martensitic ODS steels cladding on the fuel reprocessing PUREX process. *Journal of Nuclear Materials* 428, 110–116.
- HAN, Q., GU, H., AND SETCHI, R. 2019. Discrete element simulation of powder layer thickness in laser additive manufacturing. *Powder Technology* 352, 91–102.
- HAOYANG, D., DONGYUN, S., LAICHANG, H., JIAN, Y., YONGMEI, Y., AND ZHEN'AN, R. 2014. Effect of Trace Yttrium Oxide on High and Low Temperature Properties of 9Cr-1Mo Weld Joint for Super Critical Unit. *Rare Metal Materials and Engineering* 43, 9, 2064–2068.
- HE, P., GAO, P., TIAN, Q., LV, J., AND YAO, W. 2017. An in situ SANS study of nanoparticles formation in 9Cr ODS steel powders. *Materials Letters* 209, 535–538.
- HE, P., KLIMENKOV, M., LINDAU, R., AND MÖSLANG, A. 2012. Characterization of precipitates in nano structured 14% Cr ODS alloys for fusion application. *Journal of Nuclear Materials* 428, 1, 131–138.
- HENGSBACH, F., KOPPA, P., DUSCHIK, K., ET AL. 2017. Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting - Microstructural and mechanical properties. *Materials & Design* 133, Supplement C, 136–142.
- HERZOG, D., SEYDA, V., WYCISK, E., AND EMMELMANN, C. 2016. Additive manufacturing of metals. *Acta Materialia* 117, 371–392.
- HIN, C. AND WIRTH, B.D. 2011. Formation of oxide nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during anisothermal heat treatment: A kinetic Monte Carlo study. *Materials Science and Engineering: A* 528, 4, 2056–2061.
- HONG, K.-H., SEOL, J.B., AND KIM, J.H. 2019. First principles determination of formation of a Cr shell on the interface between Y–Ti–O nanoparticles and a ferritic steel matrix. *Applied Surface Science* 481, 69–74.
- HSIUNG, L.L., FLUSS, M.J., TUMEY, S.J., ET AL. 2010. Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance. *Physical Review B* 82, 18, 184103.
- HUNT, R.M., KRAMER, K.J., AND EL-DASHER, B. 2015. Selective laser sintering of MA956 oxide dispersion strengthened steel. *Journal of Nuclear Materials* 464, 80–85.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change 2014. *Summary for Policymakers, in: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change.*

- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change 2018. *Summary for Policymakers, in: Global Warming of 1.5 °C*.
- IRRINKI, H., DEXTER, M., BARMORE, B., ET AL. 2016. Effects of Powder Attributes and Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) Process Conditions on the Densification and Mechanical Properties of 17-4 PH Stainless Steel. *JOM* 68, 3, 860–868.
- JADHAV, S.D., DADBAKSH, S., GOOSSENS, L., KRUTH, J.-P., VAN HUMBEECK, J., AND VANMEENSEL, K. 2019. Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper. *Journal of Materials Processing Technology* 270, 47–58.
- JIANG, Y., SMITH, J.R., AND ODETTE, G.R. 2009. Formation of Y-Ti-O nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: A first-principles study. *Physical Review B* 79, 6, 064103.
- KAMATH, C., EL-DASHER, B., GALLEGOS, G.F., KING, W.E., AND SISTO, A. 2014. Density of additively-manufactured, 316L SS parts using laser powder-bed fusion at powers up to 400 W. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 74, 1, 65–78.
- KARAPATIS, N.P., EGGER, G., GYGAX, P.E., AND GLARDON, R. 1999. Optimization of Powder Layer Density in Selective Laser Sintering. *Solid Freeform Fabrication Proceedings*, 255–263.
- KASADA, R., LEE, S.G., ISSELIN, J., ET AL. 2011. Anisotropy in tensile and ductile–brittle transition behavior of ODS ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 417, 1, 180–184.
- KASADA, R., TODA, N., YUTANI, K., CHO, H.S., KISHIMOTO, H., AND KIMURA, A. 2007. Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 367–370, 222–228.
- KELLY, C.N., EVANS, N.T., IRVIN, C.W., CHAPMAN, S.C., GALL, K., AND SAFRANSKI, D.L. 2019. The effect of surface topography and porosity on the tensile fatigue of 3D printed Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: C* 98, 726–736.
- KEMPEN, K., YASA, E., THIJS, L., KRUTH, J.-P., AND VAN HUMBEECK, J. 2011. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel. *Physics Procedia* 12, 255–263.
- KIM, K.S., MORADIAN, A., MOSTAGHIMI, J., AND SOUCY, G. 2010. Modeling of Induction Plasma Process for Fullerene Synthesis: Effect of Plasma Gas Composition and Operating Pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30, 91–110.
- KING, W.E., BARTH, H.D., CASTILLO, V.M., ET AL. 2014. Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology* 214, 12, 2915–2925.
- KISHIMOTO, H., ALINGER, M.J., ODETTE, G.R., AND YAMAMOTO, T. 2004. TEM examination of microstructural evolution during processing of 14CrYWTi nanostructured ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 329–333, 369–371.
- KISHIMOTO, H., YUTANI, K., KASADA, R., HASHITOMI, O., AND KIMURA, A. 2007. Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 367–370, 179–184.

- KLUEH, R.L., SHINGLEDECKER, J.P., SWINDEMAN, R.W., AND HOELZER, D.T. 2005. Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys. *Journal of Nuclear Materials* 341, 2, 103–114.
- KOU, S. 2002. *Welding Metallurgy*. Wiley.
- KRAPEZ, J.C. 2007. Mesure de l'effusivité thermique - Méthodes par contact - Rectangle chaud, disque chaud (Hot Disk). *Techniques de l'ingénieur* R2958 v1.
- KRAUSS, H. AND ZAEH, M.F. 2013. Investigations on Manufacturability and Process Reliability of Selective Laser Melting. *Physics Procedia* 41, 815–822.
- KRINITCYN, M., PRIBYTKOV, G., KORZHOVA, V., AND FIRSINA, I. 2019. Structure and properties of composite coatings prepared by electron beam melting with “titanium carbide - titanium binder.” *Surface and Coatings Technology* 358, 706–714.
- KRUTH, J.P., FROYEN, L., VAN VAERENBERGH, J., MERCELIS, P., ROMBOUITS, M., AND LAUWERS, B. 2004. Selective laser melting of iron-based powder. *Journal of Materials Processing Technology* 149, 1, 616–622.
- LEE, J., CHOE, J., PARK, J., ET AL. 2019. Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of selective laser melted H13 tool steel under varying conditions. *Materials Characterization* 155, 109817.
- LEJČEK, P., ROUDNICKÁ, M., ČAPEK, J., ET AL. 2019. Selective laser melting of pure iron: Multiscale characterization of hierarchical microstructure. *Materials Characterization* 154, 222–232.
- LESCOAT, M.-L., RIBIS, J., GENTILS, A., KAĪTASOV, O., DE CARLAN, Y., AND LEGRIS, A. 2012. In situ TEM study of the stability of nano-oxides in ODS steels under ion-irradiation. *Journal of Nuclear Materials* 428, 1, 176–182.
- LI, R., LIU, J., SHI, Y., WANG, L., AND JIANG, W. 2012. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 59, 9, 1025–1035.
- LI, R., SHI, Y., WANG, Z., WANG, L., LIU, J., AND JIANG, W. 2010. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting. *Applied Surface Science* 256, 13, 4350–4356.
- LI, W., KARNATI, S., KRIEWALL, C., ET AL. 2017a. Fabrication and characterization of a functionally graded material from Ti-6Al-4V to SS316 by laser metal deposition. *Additive Manufacturing* 14, 95–104.
- LI, Y. AND KOWALSKI, P.M. 2018. Energetics of defects formation and oxygen migration in pyrochlore compounds from first principles calculations. *Journal of Nuclear Materials* 505, 255–261.
- LI, Z., LU, Z., XIE, R., LU, C., SHI, Y., AND LIU, C. 2017b. Effects of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂ additions on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferrite alloys produced by spark plasma sintering. *Fusion Engineering and Design* 121, 159–166.

- LIDE, D.-R. 2003. *Handbook of Chemistry and Physics. 84th edition 2003-2004 - David-R Lide, Collectif.*
- LIU, B., WILDMAN, R., TUCK, C., ASHCROFT, I., AND HAGUE, R. 2011. Investigation the effect of particle size distribution on processing parameters optimization in selective laser melting process. 227–238.
- LIU, Y., YANG, Y., MAI, S., WANG, D., AND SONG, C. 2015. Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder. *Materials & Design* 87, 797–806.
- LIU, Y., ZHANG, J., AND PANG, Z. 2018. Numerical and experimental investigation into the subsequent thermal cycling during selective laser melting of multi-layer 316L stainless steel. *Optics & Laser Technology* 98, 23–32.
- LIVERANI, E., TOSCHI, S., CESCHINI, L., AND FORTUNATO, A. 2017. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology* 249, 255–263.
- LOWELL, S., SHIELDS, J.E., THOMAS, M.A., AND THOMMES, M. 2004. Introduction. In: S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas and M. Thommes, eds., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1–4.
- MARQUIS, E.A. 2008. Core/shell structures of oxygen-rich nanostructures in oxide-dispersion strengthened Fe–Cr alloys. *Applied Physics Letters* 93, 18, 181904.
- MASSALSKI, T.B., MURRAY, J.L., BENNETT, L.H., AND BAKER, H. 1986. *Binary alloy phase diagrams*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- MASTRIKOV, Y.A., SOKOLOV, M.N., KOCH, S., ET AL. 2018. Ab initio modelling of the initial stages of the ODS particle formation process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 435, 70–73.
- MCCCLINTOCK, D.A., SOKOLOV, M.A., HOELZER, D.T., AND NANSTAD, R.K. 2009. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT. *Journal of Nuclear Materials* 392, 2, 353–359.
- MCGEARY. 1961. Mechanical Packing of Spherical Particles. *Journal of the American Ceramic Society* 44, 10, 513–522.
- MCKIMPSON, M.G. AND O'DONNELL, D. 1994. Joining ODS materials for high-temperature applications. *JOM* 46, 7, 49–51.
- MEIER, C., WEISSBACH, R., WEINBERG, J., WALL, W.A., AND HART, A.J. 2019. Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology* 266, 484–501.
- MENUT, D. 2016. Contribution au développement de la ligne MARS pour l'analyse au rayonnement synchrotron d'aciers à dispersion d'oxydes irradiés aux neutrons : évolution des phases secondaires sous irradiation. Thèse de doctorat, Université de Caen Normandie.

- MILLER, M.K., HOELZER, D.T., KENIK, E.A., AND RUSSELL, K.F. 2005. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures. *Intermetallics* 13, 3, 387–392.
- MILLER, M.K., RUSSELL, K.F., AND HOELZER, D.T. 2006. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 351, 1, 261–268.
- MILLS, K.C., KEENE, B.J., BROOKS, R.F., AND SHIRALI, A. 1998. Marangoni effects in welding. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 356, 1739, 911–925.
- MOCK, M. AND ALBE, K. 2017. Diffusion of yttrium in bcc-iron studied by kinetic Monte Carlo simulations. *Journal of Nuclear Materials* 494, 157–164.
- MOUAWAD, B., BOULNAT, X., FABRÈGUE, D., PEREZ, M., AND DE CARLAN, Y. 2015. Tailoring the microstructure and the mechanical properties of ultrafine grained high strength ferritic steels by powder metallurgy. *Journal of Nuclear Materials* 465, 54–62.
- MUKHERJEE, T., MANVATKAR, V., DE, A., AND DEBROY, T. 2017. Dimensionless numbers in additive manufacturing. *Journal of Applied Physics* 121, 064904.
- MURALI, D., PANIGRAHI, B.K., VALSAKUMAR, M.C., CHANDRA, S., SUNDAR, C.S., AND RAJ, B. 2010. The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: An ab initio study. *Journal of Nuclear Materials* 403, 1, 113–116.
- MURRY, G. AND LÉVÊQUE, R. 2015. *Métallurgie - 3e édition*.
- NAGINI, M., VIJAY, R., RAJULAPATI, K.V., REDDY, A.V., AND SUNDARARAJAN, G. 2017. Microstructure–mechanical property correlation in oxide dispersion strengthened 18Cr ferritic steel. *Materials Science and Engineering: A* 708, 451–459.
- NAKAMOTO, T., SHIRAKAWA, N., MIYATA, Y., AND INUI, H. 2009. Selective laser sintering of high carbon steel powders studied as a function of carbon content. *Journal of Materials Processing Technology* 209, 15, 5653–5660.
- NF EN ISO 6507-1. 2018. Matériaux métalliques - Essai de dureté Vickers - Partie 1 : méthode d'essai. *Organisation internationale de normalisation*.
- NF EN ISO 12680-1. 2007. Méthodes d'essai pour produits réfractaires - Partie 1 : détermination du module de Young dynamique (MOE) par excitation de vibration par impulsion. *Organisation internationale de normalisation*.
- NF EN ISO/ASTM 52900. 2017. Fabrication additive - Principes généraux - Terminologie. *Comité européen de normalisation*.
- NGUYEN, Q.B., ZHU, Z., NG, F.L., CHUA, B.W., NAI, S.M.L., AND WEI, J. 2019. High mechanical strengths and ductility of stainless steel 304L fabricated using selective laser melting. *Journal of Materials Science & Technology* 35, 2, 388–394.
- NIAKI, M.K., TORABI, S.A., AND NONINO, F. 2019. Why manufacturers adopt additive manufacturing technologies: The role of sustainability. *Journal of Cleaner Production* 222, 381–392.

- NIU, H.J. AND CHANG, I.T.H. 1999. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders. *Scripta Materialia* 41, 1, 25–30.
- OHTSUKA, S., UKAI, S., FUJIWARA, M., KAITO, T., AND NARITA, T. 2004. Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents. *Journal of Nuclear Materials* 329–333, 372–376.
- OKSIUTA, Z. AND BALUC, N.L. 2009. Role of Cr and Ti Contents on the Microstructure and Mechanical Properties of ODS Ferritic Steels. *Advanced Materials Research*.
- OKUDA, T. AND FUJIWARA, M. 1995. Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel. *Journal of Materials Science Letters* 14, 22, 1600–1603.
- OLAKANMI, E.O. 2013. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al–Mg, and Al–Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. *Journal of Materials Processing Technology* 213, 8, 1387–1405.
- OLAKANMI, E.O., COCHRANE, R.F., AND DALGARNO, K.W. 2015. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. *Progress in Materials Science* 74, 401–477.
- OLIER, P., COUV RAT, M., CAYRON, C., LOCHET, N., AND CHAFFRON, L. 2013. Incidence of mechanical alloying contamination on oxides and carbides formation in ODS ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 442, 1, Supplement 1, S106–S111.
- ORTEGA, Y., DE CASTRO, V., MONGE, M.A., MUNOZ, A., LEGUEY, T., AND PAREJA, R. 2008. Positron annihilation characteristics of ODS and non-ODS EUROFER isochronally annealed. *Journal of Nuclear Materials* 376, 2.
- PANERO, W.R., STIXRUDE, L., AND EWING, R.C. 2004. First-Principles Calculation of Defect-Formation Energies in the Y₂(Ti,Sn,Zr)₂O₇ Pyrochlore. *Physical Review B* 70, 5, 054110.
- PENNINGS, E.C.M. AND GRELLNER, W. 1989. Precise Nondestructive Determination of the Density of Porous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 72, 7, 1268–1270.
- PERNOT, M. 1993. Filage de l'acier et des métaux difficiles à déformer. *Techniques de l'ingénieur* M640 v2.
- PETAR, K. 2017. *3D Printing and Its Impact on the Production of Fully Functional Components: Emerging Research and Opportunities*: IGI Global.
- PILLOT, S. 2016. Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques. *Techniques de l'ingénieur* BM7900 v1.
- PIPAME, Pôle Interministériel de prospective et d'anticipation des mutations économiques. 2017. Rapport final : Futur de la fabrication additive.
- PLEASS, C. AND JOTHI, S. 2018. Influence of powder characteristics and additive manufacturing process parameters on the microstructure and mechanical behaviour of Inconel 625 fabricated by Selective Laser Melting. *Additive Manufacturing* 24, 419–431.

- POSSELT, M., MURALI, D., AND PANIGRAHI, B.K. 2014. Energetics, structure and composition of nanoclusters in oxide dispersion strengthened Fe–Cr alloys. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 22, 8, 085003.
- RAMAR, A., OKSIUTA, Z., BALUC, N., AND SCHÄUBLIN, R. 2007. Effect of mechanical alloying on the mechanical and microstructural properties of ODS EUROFER 97. *Fusion Engineering and Design* 82, 15, 2543–2549.
- RAPPORT WOHLERS. 2018. 3D printing and Additive Manufacturing - State of the Industry.
- RAPPORT WOHLERS. 2019. 3D printing and Additive Manufacturing - State of the Industry.
- RIBIS, J. AND DE CARLAN, Y. 2012. Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials. *Acta Materialia* 60, 1, 238–252.
- RIGAL, E. 2017. Compression isostatique à chaud. *Techniques de l'ingénieur* M3310 v1.
- RODRIGUES, T.A., DUARTE, V., AVILA, J.A., SANTOS, T.G., MIRANDA, R.M., AND OLIVEIRA, J.P. 2019. Wire and arc additive manufacturing of HSLA steel: Effect of thermal cycles on microstructure and mechanical properties. *Additive Manufacturing* 27, 440–450.
- ROMBOUTS, M., FROYEN, L., GUSAROV, A.V., BENTEFOUR, E.H., AND GLORIEUX, C. 2004. Photopyroelectric measurement of thermal conductivity of metallic powders. *Journal of Applied Physics* 97, 2, 024905.
- ROMBOUTS, M., KRUTH, J.P., FROYEN, L., AND MERCELIS, P. 2006. Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 55, 1, 187–192.
- ROUFFIÉ, A.L., CRÉPIN, J., SENNOUR, M., ET AL. 2014. Effect of the thermal ageing on the tensile and impact properties of a 18%Cr ODS ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials* 445, 1, 37–42.
- RUBENCHIK, A., WU, S., MITCHELL, S., GOLOSKER, I., LEBLANC, M., AND PETERSON, N. 2015. Direct measurements of temperature-dependent laser absorptivity of metal powders. *Applied Optics* 54, 24, 7230–7233.
- SAKASEGAWA, H., CHAFFRON, L., LEGENDRE, F., ET AL. 2009a. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials* 384, 2, 115–118.
- SAKASEGAWA, H., CHAFFRON, L., LEGENDRE, F., ET AL. 2009b. Evaluation of threshold stress of the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials* 386–388, 511–514.
- SAKASEGAWA, H., LEGENDRE, F., BOULANGER, L., ET AL. 2011. Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials* 417, 1, 229–232.
- SAKASEGAWA, H., OHTSUKA, S., UKAI, S., ET AL. 2006. Microstructural evolution during creep of 9Cr-ODS steels. *Fusion Engineering and Design* 81, 8, 1013–1018.

- SALMON-LEGAGNEUR, H., VINCENT, S., GARNIER, J., GOURGUES-LORENZON, A.F., AND ANDRIEU, E. 2018. Anisotropic intergranular damage development and fracture in a 14Cr ferritic ODS steel under high-temperature tension and creep. *Materials Science and Engineering: A* 722, 231–241.
- ŠĆEPANOVIĆ, M., DE CASTRO, V., LEGUEY, T., AUGER, M.A., LOZANO-PEREZ, S., AND PAREJA, R. 2016. Microstructural stability of ODS Fe–14Cr (–2W–0.3Ti) steels after simultaneous triple irradiation. *Nuclear Materials and Energy* 9, 490–495.
- SCHULZE, D., ED. 2008. Flow properties of bulk solids. In: *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 35–74.
- SHEN, J., YANG, H., LI, Y., ET AL. 2017. Microstructural stability of an as-fabricated 12Cr-ODS steel under elevated-temperature annealing. *Journal of Alloys and Compounds* 695, 1946–1955.
- SHI, Q., GU, D., XIA, M., CAO, S., AND RONG, T. 2016. Effects of laser processing parameters on thermal behavior and melting/solidification mechanism during selective laser melting of TiC/Inconel 718 composites. *Optics & Laser Technology* 84, 9–22.
- SIMCHI, A. 2004. The role of particle size on the laser sintering of iron powder. *Metallurgical and Materials Transactions B* 35, 5, 937–948.
- SIMCHI, A. 2006. Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features. *Materials Science and Engineering: A* 428, 1, 148–158.
- SIMCHI, A. AND POHL, H. 2003. Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder. *Materials Science and Engineering: A* 359, 1, 119–128.
- SIMONDON, E. 2018. Etude de l'élaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé alternatif de mécanosynthèse. Thèse de doctorat, INSA de Rennes.
- SIMONDON, E., GIROUX, P.-F., CHAFFRON, L., FITCH, A., CASTANY, P., AND GLORANT, T. 2018. Mechanical synthesis of nanostructured $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore oxides. *Solid State Sciences* 85, 54–59.
- SLOTWINSKI, J.A., GARBOCZI, E.J., STUTZMAN, P.E., FERRARIS, C.F., WATSON, S.S., AND PELTZ, M.A. 2014. Characterization of Metal Powders Used for Additive Manufacturing. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 119, 460–493.
- SPIERINGS, A. B., HERRES, N., AND LEVY, G. 2011. Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts. *Rapid Prototyping Journal* 17, 3, 195–202.
- SPIERINGS, A.B. AND LEVY, G. 2009. Comparison of Density of Stainless Steel 316L Parts Produced with Selective Laser Melting Using Different Powder Grades. *Solid freeform fabrication proceedings : August 2009*, University of Texas at Austin, 342–353.
- SPIERINGS, A.B., VOEGTLIN, M., BAUER, T., AND WEGENER, K. 2016. Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing. *Progress in Additive Manufacturing* 1, 1–2, 9–20.

- STECKMEYER, A. 2012. Caractérisation et modélisation du comportement mécanique à haute température des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- STECKMEYER, A., PRAUD, M., FOURNIER, B., ET AL. 2010. Tensile properties and deformation mechanisms of a 14Cr ODS ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials* 405, 2, 95–100.
- STECKMEYER, A., RODRIGO, V.H., GENTZBITTEL, J.M., RABEAU, V., AND FOURNIER, B. 2012. Tensile anisotropy and creep properties of a Fe–14CrWTi ODS ferritic steel. *Journal of Nuclear Materials* 426, 1, 182–188.
- SUN, S.-H., HAGIHARA, K., AND NAKANO, T. 2018. Effect of scanning strategy on texture formation in Ni-25at.%Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials & Design* 140, 307–316.
- SUN, Y.Y., GULIZIA, S., OH, C.H., DOBLIN, C., YANG, Y.F., AND QIAN, M. 2015. Manipulation and Characterization of a Novel Titanium Powder Precursor for Additive Manufacturing Applications. *JOM* 67, 3, 564–572.
- SUN, Z., TAN, X., TOR, S.B., AND YEONG, W.Y. 2016. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates. *Materials & Design* 104, 197–204.
- SURYANARAYANA, C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, 1, 1–184.
- SURYAWANSHI, J., PRASHANTH, K.G., AND RAMAMURTY, U. 2017. Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* 696, 113–121.
- SUTTON, A.T., KRIEWALL, C.S., LEU, M.C., AND NEWKIRK, J.W. 2017. Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes. *Virtual and Physical Prototyping* 12, 1, 3–29.
- TAN, J.H., WONG, W.L.E., AND DALGARNO, K.W. 2017. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Additive Manufacturing* 18, 228–255.
- TANG, M., PISTORIUS, P.C., AND BEUTH, J.L. 2017. Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion. *Additive Manufacturing* 14, 39–48.
- TATLOCK, G.J., DAWSON, K., BOEGELEIN, T., MOUSTOUKAS, K., AND R. JONES, A. 2016. High resolution microstructural studies of the evolution of nano-scale, yttrium-rich oxides in ODS steels subjected to ball milling, selective laser melting or friction stir welding. *Materials Today: Proceedings* 3, 9, 3086–3093.
- THIJS, L., VERHAEGHE, F., CRAEGHS, T., HUMBEECK, J.V., AND KRUTH, J.-P. 2010. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti–6Al–4V. *Acta Materialia* 58, 9, 3303–3312.
- TOUALBI, L., CAYRON, C., OLIER, P., ET AL. 2012. Assessment of a new fabrication route for Fe–9Cr–1W ODS cladding tubes. *Journal of Nuclear Materials* 428, 1, 47–53.

- UKAI, S., HARADA, M., OKADA, H., ET AL. 1993. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. *Journal of Nuclear Materials* 204, 65–73.
- UKAI, S., OKUDA, T., FUJIWARA, M., KOBAYASHI, T., MIZUTA, S., AND NAKASHIMA, H. 2002. Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings. *Journal of Nuclear Science and Technology* 39, 8, 872–879.
- VAYRE, B., VIGNAT, F., AND VILLENEUVE, F. 2012. Designing for Additive Manufacturing. *Procedia CIRP* 3, 632–637.
- VOCK, S., KLÖDEN, B., KIRCHNER, A., WEIBGÄRBER, T., AND KIEBACK, B. 2019. Powders for powder bed fusion: a review. *Progress in Additive Manufacturing*.
- WALKER, J.C., BERGGREEN, K.M., JONES, A.R., AND SUTCLIFFE, C.J. 2009. Fabrication of Fe–Cr–Al Oxide Dispersion Strengthened PM2000 Alloy Using Selective Laser Melting. *Advanced Engineering Materials* 11, 7, 541–546.
- WAN, H.Y., ZHOU, Z.J., LI, C.P., CHEN, G.F., AND ZHANG, G.P. 2018. Effect of scanning strategy on grain structure and crystallographic texture of Inconel 718 processed by selective laser melting. *Journal of Materials Science & Technology* 34, 10, 1799–1804.
- WANG, L., BAI, Z., SHEN, H., WANG, C., AND LIU, T. 2017. Creation of $Y_2Ti_2O_7$ nanoprecipitates to strengthen the Fe-14Cr-3Al-2W steels by adding Ti hydride and Y_2O_3 nanoparticles. *Journal of Nuclear Materials* 488, 319–327.
- WEN, Y., LIU, Y., HIRATA, A., ET AL. 2012. Innovative processing of high-strength and low-cost ferritic steels strengthened by Y–Ti–O nanoclusters. *Materials Science and Engineering: A* 544, 59–69.
- WILLIAMS, C.A., HALEY, D., MARQUIS, E.A., SMITH, G.D.W., AND MOODY, M.P. 2013a. Defining clusters in APT reconstructions of ODS steels. *Ultramicroscopy* 132, 271–278.
- WILLIAMS, C.A., UNIFANTOWICZ, P., BALUC, N., SMITH, G.D.W., AND MARQUIS, E.A. 2013b. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Materialia* 61, 6, 2219–2235.
- WILLIAMS, D.B. AND CARTER, C.B. 2009. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer US.
- WIRTH, E., GUITTENY, F., AND MATHONAT, C. 2014. Thermogravimétrie. *Techniques de l'ingénieur* P1260 v3.
- WU, Y., HANEY, E.M., CUNNINGHAM, N.J., AND ODETTE, G.R. 2012. Transmission electron microscopy characterization of the nanofeatures in nanostructured ferritic alloy MA957. *Acta Materialia* 60, 8, 3456–3468.
- XU, H., LI, W., SHA, X., ET AL. 2019. Effects of Zr addition on the microstructural stability of 15Cr-ODS steels under elevated-temperature annealing. *Fusion Engineering and Design* 138, 231–238.

- XU, J., LIU, C.T., MILLER, M.K., AND CHEN, H. 2009. Nanocluster-associated vacancies in nanocluster-strengthened ferritic steel as seen via positron-lifetime spectroscopy. *Physical Review B* 79, 2, 020204.
- YADROITSEV, I., GUSAROV, A., YADROITSAVA, I., AND SMUROV, I. 2010. Single track formation in selective laser melting of metal powders. *Journal of Materials Processing Technology* 210, 12, 1624–1631.
- YADROITSEV, I., KRAKHMALOV, P., YADROITSAVA, I., JOHANSSON, S., AND SMUROV, I. 2013. Energy input effect on morphology and microstructure of selective laser melting single track from metallic powder. *Journal of Materials Processing Technology* 213, 4, 606–613.
- YADROITSEV, I. AND SMUROV, I. 2010. Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape. *Physics Procedia* 5, 551–560.
- YAMAMOTO, T., ODETTE, G.R., MIAO, P., ET AL. 2007. The transport and fate of helium in nanostructured ferritic alloys at fusion relevant He/dpa ratios and dpa rates. *Journal of Nuclear Materials* 367–370, 399–410.
- YANG, Y., WEN, S., WEI, Q., LI, W., LIU, J., AND SHI, Y. 2017. Effect of scan line spacing on texture, phase and nanohardness of TiAl/TiB 2 metal matrix composites fabricated by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds* 728, 803–814.
- YI, J.H., KANG, J.W., WANG, T.J., ET AL. 2019. Effect of laser energy density on the microstructure, mechanical properties, and deformation of Inconel 718 samples fabricated by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds* 786, 481–488.
- YUAN, P., GU, D., AND DAI, D. 2015. Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites. *Materials & Design* 82, 46–55.
- YVON, P. AND CARRÉ, F. 2009. Structural Materials Challenges for Advanced Reactor Systems. *Journal of Nuclear Materials* 385, 217–222.
- ZHANG, G., ZHOU, Z., MO, K., ET AL. 2016. The comparison of microstructures and mechanical properties between 14Cr-Al and 14Cr-Ti ferritic ODS alloys. *Materials & Design* 98, 61–67.
- ZHANG, M., SUN, C.-N., ZHANG, X., ET AL. 2017. Fatigue and fracture behaviour of laser powder bed fusion stainless steel 316L: Influence of processing parameters. *Materials Science and Engineering: A* 703, 251–261.
- ZHANG, Y., ZHANG, J., YAN, Q., ET AL. 2018. Amorphous alloy strengthened stainless steel manufactured by selective laser melting: Enhanced strength and improved corrosion resistance. *Scripta Materialia* 148, 20–23.
- ZHAO, Q., YU, L., LIU, Y., ET AL. 2017. Microstructure and tensile properties of a 14Cr ODS ferritic steel. *Materials Science and Engineering: A* 680, 347–350.
- ZHONG, S.Y., RIBIS, J., KLOSEK, V., ET AL. 2012. Study of the thermal stability of nanoparticle distributions in an oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials* 428, 1, 154–159.

- ZHONG, S.-Y., RIBIS, J., LOCHET, N., ET AL. 2015. The Effect of Y/Ti Ratio on Oxide Precipitate Evolution in ODS Fe-14 Wt Pct Cr Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 46, 3, 1413–1418.
- ZINKLE, S.J. AND BUSBY, J.T. 2009. Structural materials for fission & fusion energy. *Materials Today* 12, 11, 12–19.
- ZINKLE, S.J. AND WAS, G.S. 2013. Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia* 61, 3, 735–758.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Etude de la nanostructuration de matériaux composites à matrice métallique pour la réalisation par fabrication additive de composants nucléaires

Nom Prénom de l'auteur : VASQUEZ ELODIE

Membres du jury :

- Monsieur GIROUX Pierre-François
- Madame PETTINARI-STURMEL Florence
- Monsieur CHRISTIEN Frédéric
- Monsieur PRIMA Frédéric
- Monsieur THOMAS Marc
- Monsieur CASTANY Philippe

Président du jury : *F. PETTINARI-STURMEL*

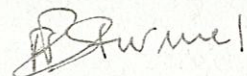
Date de la soutenance : 12 Novembre 2019

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 12 Novembre 2019

Signature du président de jury



Le Directeur,

M'hamed DRISSI
M'hamed DRISSI



Titre : Elaboration d'aciers renforcés par dispersion d'oxydes par procédé de fusion sélective par laser

Mots clés : Composite à matrice métallique (MMC), Acier ODS, Fabrication additive, Fusion sélective par laser (procédé SLM ou L-PBF), Microstructure, Propriétés mécaniques, Coulabilité des poudres

Résumé :

Les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (aciers ODS) présentent d'excellentes tenue au fluage et résistance à l'irradiation. Ces propriétés résultent de la structure cubique centrée de la matrice et de la présence d'une distribution d'oxydes nanométriques Y-Ti-O. Leur mise en forme conventionnelle par métallurgie des poudres est complexe et nécessite plusieurs étapes.

Ce travail de thèse étudie les potentialités du procédé de fusion sélective par laser pour élaborer des aciers ODS avec une grande liberté quant à la géométrie finale des pièces. Pour cela, l'influence des paramètres opératoires (puissance laser, vitesse de balayage, distance inter-cordons, épaisseur du lit de poudre) ainsi que des caractéristiques de la

poudre (granulométrie, coulabilité, morphologie) sur les propriétés finales des matériaux élaborés (densité, microstructure, propriétés mécaniques) a été étudiée.

Une optimisation des paramètres opératoires a permis d'obtenir des matériaux denses présentant une fine dispersion d'oxydes mixtes Y-Ti-O répartis uniformément dans le matériau. Un mécanisme de formation des nano-oxydes au cours de la fusion sélective par laser est proposé.

Des recommandations sur les poudres à privilégier pour un usage dans le procédé de fusion sélective par laser sont faites. Ces résultats révèlent l'importance de la composition chimique de la poudre sur les microstructures de solidification.

Title : Elaboration of oxide dispersion strengthened steels by laser powder bed fusion

Keywords : Metal Matrix Composite (MMC), ODS Steel, Additive Manufacturing, Laser-Powder Bed Fusion, Microstructure, Mechanical Properties, Powder Flowability

Abstract :

Oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels have a high creep strength and high irradiation resistance, thanks to the body-centered cubic structure of the metallic matrix and the presence of a fine dispersion of nanosized Y-Ti rich oxide particles. ODS steels are usually produced by powder metallurgical processes associated with high costs and limitations in terms of the final shapes of the consolidated materials.

In the frame of assessing the potentialities of additive manufacturing to produce ODS steels complex parts, a Fe-14Cr powder milled with 0.3%wt. Y_2O_3 and 0.3%wt. TiH_2 is consolidated by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF). The effect of processing parameters (such as laser power, scanning speed, hatch distance, thickness of layer) and the role of powder

feedstock characteristics (such as particle size, morphology, flowability) on the final properties of materials (density, microstructure, mechanical properties) are studied.

Optimization of the processing parameters allows to manufacture ODS steel parts, which present high densities up to 98% and a fine dispersion of nanosized Y-Ti rich oxide particles uniformly dispersed into the material. A formation mechanism of oxide particles during L-PBF process is proposed.

Guidelines on powder selection for L-PBF process are proposed. The results show that the chemical composition of the powder has a significant impact on the molten pool shape and consequently on the grain growth.