Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :
Frédéric VERON

le jeudi 28 janvier 2021

Titre :

Réalisation par fabrication additive de multi-matériaux de type métal-oxyde en vue de la constitution de composants hyperfréquences

---

École doctorale et discipline ou spécialité :
ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :
CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - UMR CNRS 5085

Directeur/trice(s) de Thèse :

Philippe TAILHADES, Directeur de Recherche CNRS, Université Toulouse III - Paul Sabatier
Valérie BACO-CARLES, Ingénieur de Recherche CNRS, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Jury :
Philippe BERTRAND, Professeur des Universités, ENISE (Rapporteur)
Laurent BERTHE, Directeur de Recherche CNRS, ENSAM (Rapporteur)
Rémy DENDIEVEL, Professeur des Universités, INP Grenoble (Examinateur)
Lucile MAGE, Ingénieur de Recherche, CEA Tech Occitanie (Examinatrice)
Laurent MALAQUIN, Directeur de Recherche CNRS, LAAS (Examinateur)
Kateryna KIRYUKHINA, Ingénieur d'Analyse Technologique, CNES (Invitée)
Olivier VENDIER, Ingénieur de Recherche et Développement, Thales Alenia Space (Invité)

Remerciements

Cette thèse est issue d'une collaboration entre le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), Thales Alenia Space (TAS) et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). Le CNES et TAS ont cofinancé la thèse et les travaux se sont déroulés au CIRIMAT. L'aboutissement de cette thèse, tant sur le plan scientifique que relationnel, a été possible grâce à plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Je voudrais tout d'abord vivement remercier Philippe Tailhades pour avoir dirigé cette thèse. Son enthousiasme, son optimisme et son soutien actif dans mes travaux ne sont pas étrangers à l'aboutissement de cette thèse dans les meilleures conditions qu'on puisse imaginer malgré des circonstances parfois chaotiques. Je souhaite aussi remercier Valérie Baco-Carles pour avoir co-dirigé cette thèse. Etant collègues de bureau, nos échanges, autant professionnels que personnels, m'ont permis de structurer mes idées et travaux pour la thèse mais aussi de conserver ma motivation le long de ces trois années. Je tiens aussi à remercier Kateryna Kiryukhina du CNES et Olivier Vendier de TAS pour avoir co-encadré cette thèse. Nos échanges, sur les plans scientifique et technique, m'ont permis notamment de mieux appréhender certaines problématiques spécifiques de la thèse. Ce sujet de thèse doit son existence grâce à Philippe Tailhades et Olivier Vendier.

Je tiens à particulièrement remercier Isabelle Pasquet, en tant que collègue de bureau, pour nos discussions autant scientifiques que personnelles ainsi que pour son soutien dans des moments où le moral a été fluctuant. Je tiens aussi à remercier Tiffany Dall'armi. J'ai eu le plaisir d'encadrer son stage pour préparer son Master 2 qui a porté sur une partie capitale de mes travaux de thèse. Cette dernière a pu aboutir grâce au travail considérable de Tiffany, en particulier sur le nombre important d'échantillons qu'il a fallu caractériser dans des conditions très particulières (pandémie de Covid-19).

Je voudrais aussi remercier plusieurs personnes du CIRIMAT pour m'avoir aidé dans l'avancement et l'aboutissement de mes travaux. Je voudrais remercier chaleureusement Vincent Baylac, Marie-Claire Barthélémy, Yann Borjon-Piron, Benjamin Duployer, Mohammed Aizane, Geoffroy Chevallier, Abderrahmane Brahmi, Jean-Jacques Demai, Sandrine Duluard, Matthieu Bugeau, Ronan Mainguy, Murielle Soleillant, Jessie Bagneris, Nabila Smahi-Medjahri, Maryse Bellanger, Sandrine Cerny et Christiane Bonino pour leur aide précieuse, tant sur le plan humain, technique, scientifique ou administratif. J'oublie très certainement de nombreuses personnes que je n'ai pas cité ici mais je tiens à insister sur la chance, qui a été la mienne, d'avoir pu travailler dans un laboratoire avec des personnes bienveillantes qui ont contribué grandement à établir une excellente ambiance de travail. Encore merci.

Je tiens à remercier Corinne Routaboul de l'Institut de Chimie de Toulouse ainsi que Claudie Josse et Armel Descamps-Mandine du Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing pour leur aide considérable dans l'avancement de mes travaux de thèse.

Je voudrais remercier Philippe Bertrand et Laurent Berthe d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit ainsi que Lucile Mage, Rémy Dendievel et Laurent Malaquin pour avoir accepté d'être les examinateurs.

Enfin, je voudrais remercier les nombreux doctorants avec qui j'ai passé de très bons moments tout au long cette thèse.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 7

CHAPITRE 1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 9

1.1. LES TELECOMMUNICATIONS DANS L'INDUSTRIE SPATIALE 11
1.1.1. Les satellites dans l'industrie spatiale 11
1.1.1.1. Applications des satellites 11
1.1.1.2. Structure d'un satellite 11
1.1.1.3. Cas des satellites de télécommunication 12
1.1.2. Les ondes radioélectriques et hyperfréquences comme support de l'information 14
1.1.3. Electronique des ondes hyperfréquences 18
1.1.4. Conception de composants hyperfréquences 19
1.1.4.1. Guide d'onde métallique rectangulaire 19
1.1.4.2. Cavité électromagnétique rectangulaire 21
1.2. LA FABRICATION ADDITIVE 22
1.2.1. Définition 22
1.2.2. Histoire 22
1.2.2.1. 1960 – 1980 : Réalisation des premiers concepts 22
1.2.2.2. 1980 – 1990 : Naissance de la stéréolithographie 22
1.2.2.3. 1990 – 2000 : Elargissement aux autres familles de procédé et fondation des premières entreprises . 24
1.2.2.4. 2000 – 2010 : Diversification et industrialisation des procédés 25
1.2.2.5. A partir de 2010 : Démocratisation et standardisation de la fabrication additive 25
1.2.3. Apports vis-à-vis des procédés de fabrication traditionnels 26
1.2.4. Chaîne numérique 27
1.2.4.1. Conception du modèle virtuel 3D par CAO 27
1.2.4.2. Conversion au format STL puis contrôle des données 28
1.2.4.3. Préparation de la fabrication et tranchage du modèle virtuel 29
1.2.4.4. Fabrication 30
1.2.4.5. Finitions 30
1.2.5. Applications principales des pièces réalisées par FA 30
1.2.5.1. Prototypage rapide 31
1.2.5.2. Fabrication rapide et outillage 31
1.2.5.3. Recherche et éducation 32
1.2.6. Procédés et matériaux 33
1.2.6.1. Normes 33
1.2.6.2. Matériaux 33
1.2.6.3. Photopolymérisation en cuve – Vat Photopolymerization (VPP) 35
1.2.6.4. Extrusion de matière – Material Extrusion (MEX) 36
1.2.6.5. Projection de matière – Material Jetting (MJT) 37
1.2.6.6. Projection de liant – Binder Jetting (BJT) 38
1.2.6.7. Fusion de lit de poudre – Powder Bed Fusion (PBF) 39
1.2.6.8. Dépôt de matière sous énergie concentrée – Directed Energy Deposition (DED) 41
1.2.6.9. Stratification de couches – Sheet Lamination (SHL) 42
1.2.6.10. Comparaisons entre procédés 43
1.2.7. Ecosystème de la fabrication additive 44
1.2.8. Fabrication additive multi-matériaux 49
1.3. LES ALLIAGES D'ALUMINIUM DANS LA FABRICATION ADDITIVE 52
1.3.1. Propriétés intrinsèques de l'aluminium 52
1.3.2. Classement des alliages à base d'aluminium 52
1.3.3. Les alliages d'aluminium-silicium 55
1.4. OXYDATION DES ALLIAGES A BASE D'ALUMINIUM-SILICIUM 59
1.4.1. Oxydation thermique sous atmosphère oxydante 59
1.4.2. Oxydation chimique en solution aqueuse acide ou basique 61

CHAPITRE 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 63

2.1. ELABORATION DES MATERIAUX 65
2.1.1. Activation de AlSi12 sous forme de poudre 65
2.1.2. Fabrication additive de multi-matériaux 66
2.1.2.1. Les sous-systèmes du procédé par fusion de lit de poudre 66
2.1.2.1.1. Chaîne optique 67
2.1.2.1.2. Enceinte de fabrication 68
2.1.2.1.3. Système de collecte et de filtration des fumées 69
2.1.2.2. Paramètres d'élaboration des multi-matériaux 70
2.1.2.2.1. Interaction du faisceau laser avec le lit de poudre 70
2.1.2.2.2. Mise en couche du lit de poudre 74
2.1.2.2.3. Atmosphère de l'enceinte de fabrication 75
2.1.2.3. Autre système de fusion de lit de poudre utilisé 76
2.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS 77
2.2.1. AlSi12 et AlSi12 activé sous forme de poudre 77
2.2.1.1. Traitements thermiques sous air 77
2.2.1.2. Compactage des poudres 77
2.2.1.3. Sections transverses par FIB 77
2.2.2. Multi-matériaux 77
2.2.2.1. Tronçonnage 77
2.2.2.2. Polissage 78
2.2.2.3. Métallisation 78
2.3. CARACTERISATIONS ET ANALYSES 78
2.3.1. Diffraction des rayons X 78
2.3.2. Spectrophotométrie infrarouge 79
2.3.2.1. Analyse moléculaire par spectrophotométrie FT-IR 79
2.3.2.2. Mesure d'absorbance par spectrophotométrie UV-visible-NIR 79
2.3.3. Microscopie électronique 80
2.3.3.1. MEB à émission thermoïonique et à effet de champ 80
2.3.3.2. Microscopie électronique à transmission 81
2.3.4. Microscopie optique numérique en réflexion 81
2.3.4.1. Microscopie classique 81
2.3.4.2. Rugosimétrie optique 3D 81
2.3.5. Analyses thermogravimétriques 82
2.3.6. Mesures de densités 82
2.3.6.1. Mesure de densité apparente 83
2.3.6.2. Mesure de densité tassée 83
2.3.6.3. Mesure de densité réelle par pycnomètre hélium 83
2.3.7. Mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET 84
2.3.8. Granulométrie d'une poudre par diffraction laser 84

CHAPITRE 3 - ETUDE DE L'ALLIAGE ALSI12 85

3.1. CARACTERISTIQUES DE BASE DE LA POUDRE 87
3.1.1. Granulométrie et forme des grains 87
3.1.2. Aptitude à l'écoulement et au compactage 88
3.1.3. Absorbance 89
3.1.4. Phases cristallines et composition chimique 89
3.1.5. Microstructure des grains de l'alliage AlSi12 91
3.2. ETUDE DE L'OXYDATION THERMIQUE DE LA POUDRE 93
3.3. FABRICATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS REALISES PAR FABRICATION ADDITIVE 105
3.3.1. Positionnement par rapport à « l'état de l'art » 105
3.3.2. Essais d'oxydation sélective de l'alliage AlSi12 par fusion de lit de poudre 107
3.4. CONCLUSION 108

CHAPITRE 4 - ETUDE DE L'ACTIVATION DE L'ALLIAGE ALSI12 109

4.1. CONDITIONS PREALABLES DE L'ETUDE 111
4.2. CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE ACTIVEE 112
4.2.1. Phases cristallines et composition chimique 112
4.2.2. Microstructures du cœur et de la couche oxydée des grains 121
4.2.3. Absorbance 126
4.2.4. Surface spécifique et porosité 127
4.2.5. Aptitude à l'écoulement et au compactage 130
4.2.6. Bilan des modifications microstructurales engendrées par l'activation de la poudre AlSi12 132
4.3. ETUDE DE L'OXYDATION THERMIQUE DE LA POUDRE ACTIVEE 133
4.4. CONCLUSION 147

CHAPITRE 5 - FABRICATION ADDITIVE MULTI-MATERIAUX 149

5.1. CHOIX DES PARAMETRES 151
5.2. PHASES METALLIQUES OBTENUES PAR FUSION DE LA POUDRE ACTIVEE 153
5.2.1. Etude paramétrique 153
5.2.2. Caractérisations chimiques, structurales et microstructurales 158
5.3. PHASES CERAMIQUES OBTENUES PAR OXYDATION DE LA POUDRE ACTIVEE 162
5.3.1. Oxydation à haute température 162
5.3.2. Etude paramétrique 162
5.3.3. Caractérisations chimiques et microstructurales 167
5.4. ASSEMBLAGE MULTI-MATERIAUX 180
5.4.1. Caractérisation chimique et microstructurale de l'interface métal-céramique 180
5.4.2. Caractérisations électriques du métal et de la céramique 183
5.5. CONCLUSION 185

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 187

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 191

Introduction générale

La fabrication additive connait un essor considérable depuis une dizaine d'années. Elle regroupe un ensemble de procédés associés à des matériaux spécifiques permettant de fabriquer des pièces de formes complexes, à partir d'un modèle numérique, par ajout de matière couche par couche. L'industrialisation des procédés de fabrication additive a commencé à la fin des années 1980 et concurrence les procédés dit « soustractifs » (usinage, forgeage, etc…). Par rapport aux procédés « soustractifs », la fabrication additive permet de réduire la consommation de matière première, mais aussi de réaliser des pièces dont la topologie est améliorée (la matière est consolidée uniquement là où elle est nécessaire) et donc d'alléger considérablement les structures. Elle offre aussi la possibilité de créer des pièces de formes complexes qui ne peuvent être réalisées par des procédés d'usinage conventionnels.

L'industrie spatiale a compris l'intérêt de la fabrication additive pour réduire les coûts par diminution du volume et de la masse globale des satellites, tout en conservant des performances égales, voire supérieures. Des pièces métalliques de structure, élaborées par fabrication additive (supports d'antennes notamment), sont déjà implémentées sur des satellites réalisés par Thales Alenia Space. Un des enjeux actuels pour les acteurs de l'industrie spatiale, est de réaliser des composants hyperfréquences miniaturisés et de formes complexes en une seule étape, par une technologie additive.

Ces composants, agissant sur les caractéristiques de l'onde électromagnétique hyperfréquence, sont essentiels pour pouvoir communiquer avec le satellite. Ils sont constitués d'une enveloppe conductrice (métal) pour confiner l'onde, ainsi que d'un milieu diélectrique (air, vide ou céramique) dans lequel l'onde peut se propager. La taille globale des composants dépend fortement de la permittivité relative du milieu diélectrique. A fréquence de fonctionnement équivalente, un composant dont le milieu diélectrique a une plus forte permittivité, aura ses dimensions globales plus réduites. Cette propriété essentielle permet donc de réduire considérablement l'encombrement et la masse de ces composants. De plus, l'émission de ces ondes nécessite de fortes puissances et donc il est nécessaire d'avoir des matériaux pouvant les supporter (métal et céramique). La fabrication classique de ces composants est coûteuse et nécessite plusieurs étapes séparées de fabrication dues aux propriétés de mise en forme très différentes du métal et de la céramique.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse cofinancée par le CNES et Thales Alenia Space. L'objectif était de trouver une solution pour réaliser des structures multi-matériaux comportant des parties métalliques et des parties céramiques distinctes, dans les trois dimensions de l'espace en mettant en œuvre le procédé de fusion de lit de poudre par faisceau laser. Ce procédé de fabrication additive met en œuvre un faisceau laser qui chauffe de manière sélective un lit de poudre. Du fait des contraintes de fonctionnement des machines de fabrication additive conventionnelles, le réservoir qui permet d'alimenter le lit de poudre est unique et ne permet donc de travailler qu'avec une seule poudre. Pour contourner cet obstacle, l'idée de départ a été d'employer une poudre métallique modifiée par un réactif, afin de pouvoir construire dans la machine, des pièces comportant des parties métalliques fusionnées, mais aussi des zones en céramique, obtenues par oxydation et frittage *in-situ* de la poudre activée chimiquement. Les travaux expérimentaux ont été effectués au sein de l'Institut Carnot Chimie Balard Cirimat.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier rappelle, dans un premier temps, les caractéristiques générales des composants électroniques associés aux hyperfréquences embarqués sur satellite. L'histoire de la fabrication additive, les différents types de procédés, les matériaux employés, les applications visées, ainsi qu'un état de l'art de la fabrication additive de multi-matériaux, sont détaillés dans un second temps. Dans un troisième temps, les caractéristiques principales des alliages à base d'aluminium utilisés en fabrication additive sont rappelées, le comportement à l'oxydation des alliages d'aluminium-silicium étant plus spécifiquement détaillé. Le deuxième chapitre présente les techniques d'élaboration et de caractérisation des poudres employées pour réaliser les multi-matériaux ainsi que les caractéristiques de la machine de fabrication additive utilisée. Enfin, les techniques de caractérisation des multi-matériaux sont aussi présentées.

Les résultats expérimentaux obtenus sont exposés et discutés à partir du troisième chapitre. Celui-ci a pour objectif de caractériser finement la poudre d'alliage AlSi12 commerciale, employée fréquemment en fabrication additive et choisie comme matériau de base pour nos travaux. Le comportement à l'oxydation sous air à haute température de cette poudre, ainsi que sa réactivité sous faisceau laser, y font l'objet d'une étude spécifique permettant d'orienter la stratégie à suivre pour aller vers la réalisation de pièces multi-matériaux par fusion laser.

L'activation chimique de la poudre d'alliage AlSi12 destinée à faciliter l'oxydation de celle-ci lors de l'interaction avec le faisceau laser, est traitée dans le quatrième chapitre. L'influence d'attaques chimiques par la soude fait l'objet d'une attention particulière. Les modifications engendrées à la surface des grains et les conséquences sur leur réactivité sous air en fonction de la température sont examinées en détail. Ce travail conduit à la sélection de conditions de traitement chimique de la poudre d'alliage AlSi12, en vue de la fabrication de pièces multi-matériaux, qui est abordée dans le dernier chapitre.

Cette dernière partie tente en effet de mettre à profit les connaissances et savoir-faire développés, pour parvenir à la fabrication de pièces multi-matériaux par fusion laser sur lit de poudre. Une étude de différents paramètres de fabrication est menée pour former les parties métalliques, d'une part, et les parties céramiques, d'autre part. La nature des phases présentes dans chacune d'entre elles, ainsi que leurs caractéristiques microstructurales et la qualité des interfaces céramique – métal sont examinées avec attention. Bien que l'objectif initial de la thèse, qui était la réalisation de pièces multi-matériaux, soit atteint, une revue critique du procédé mis en œuvre est aussi menée. Elle met en évidence quelques faiblesses du procédé mis au point et propose des pistes de progrès en vue d'un éventuel transfert industriel dans le futur.

Chapitre 1 - Introduction bibliographique

1.1. Les télécommunications dans l'industrie spatiale

1.1.1. Les satellites dans l'industrie spatiale

Les satellites artificiels sont des outils indispensables pour les activités humaines actuelles. Il s'est développé un marché important des satellites depuis une soixantaine d'années, soutenu par une évolution rapide des technologies résultant notamment d'interactions fortes entre les acteurs du secteur spatial.

1.1.1.1. Applications des satellites

Les satellites sont des corps naturels ou artificiels gravitant autour de corps célestes (étoiles ou planètes). Les satellites artificiels sont construits par l'Homme pour graviter autour de la planète Terre. Ils ont plusieurs applications [1] :

- Les satellites de télécommunication relaient les signaux émis depuis un endroit vers un autre endroit de la Terre (télévision et radiodiffusion, téléphonie mobile, etc…).
- Les satellites d'observation de la Terre collectent des données sur l'atmosphère ou la surface de la Terre (température et humidité de l'atmosphère, salinité des océans, analyse des sols, etc…) pour étudier la Terre (cycle de l'eau, du carbone, niveau des océans, etc..) ou pour gérer des catastrophes (tremblements de Terre, incendies de forêt, etc…).
- Les satellites météorologiques collectent des données sur les nuages ou des paramètres atmosphériques spécifiques pour faire des prévisions météorologiques.
- Les satellites de navigation permettent de localiser la position de terminaux (smartphones, etc…).
- Les satellites militaires regroupent la plupart des fonctions citées précédemment mais les finalités sont différentes. Elles ont des objectifs militaires ou gouvernementaux (espionnage, communications confidentielles, défense, etc…).

1.1.1.2. Structure d'un satellite

Le satellite peut être divisé en deux ensembles distincts [2]:

- La charge utile est l'équipement qui permet de donner la fonction au satellite (transpondeur et antennes pour les satellites de télécommunication, radiomètres pour les satellites météorologiques, etc…).
- La plateforme est constituée de la structure mécanique et des sous-systèmes permettant à la charge utile de remplir sa fonction. Les sous-systèmes assurent les fonctions de propulsion, de contrôle thermique, d'alimentation électrique, de contrôle de l'orbite et de l'attitude (positionnement et orientation du satellite dans l'espace), de télémétrie, de suivi et de commande du satellite.

Les sous-systèmes assurant le contrôle de la plateforme (orbite, attitude, état électrique et thermique) et de la charge utile sont pilotés à distance par le moyen d'antennes qui assurent une liaison radiofréquence entre la station terrestre et le satellite. Les ondes radioélectriques et micro-ondes sont le support des informations et des commandes échangées.

1.1.1.3. Cas des satellites de télécommunication

La télécommunication par satellite est divisée en deux segments [3]: le segment spatial et le segment sol (ou terrestre). Le segment spatial regroupe les satellites en orbite et la station terrestre qui gère les fonctions de suivi, de télémétrie, de surveillance et de contrôle du satellite. L'objectif du segment spatial est de s'assurer du bon fonctionnement du satellite (maintien sur la bonne orbite, etc…). Le segment sol regroupe les terminaux terrestres qui utilisent les satellites comme outil de télécommunication. On peut distinguer les terminaux fixes (antennes montées sur des bâtiments pour recevoir la télévision par exemple), les terminaux transportables (antennes montées sur camion pour diffuser des reportages en direct) et les terminaux mobiles (antennes montées sur avion ou bateau).

La charge utile d'un satellite de télécommunication est composée de plusieurs transpondeurs (ou répéteurs) et d'antennes de réception et de transmission. La station terrestre émettrice envoie le signal vers l'antenne de réception du transpondeur du satellite qui réémet le signal vers la station terrestre réceptrice par l'antenne de transmission (Figure 1).

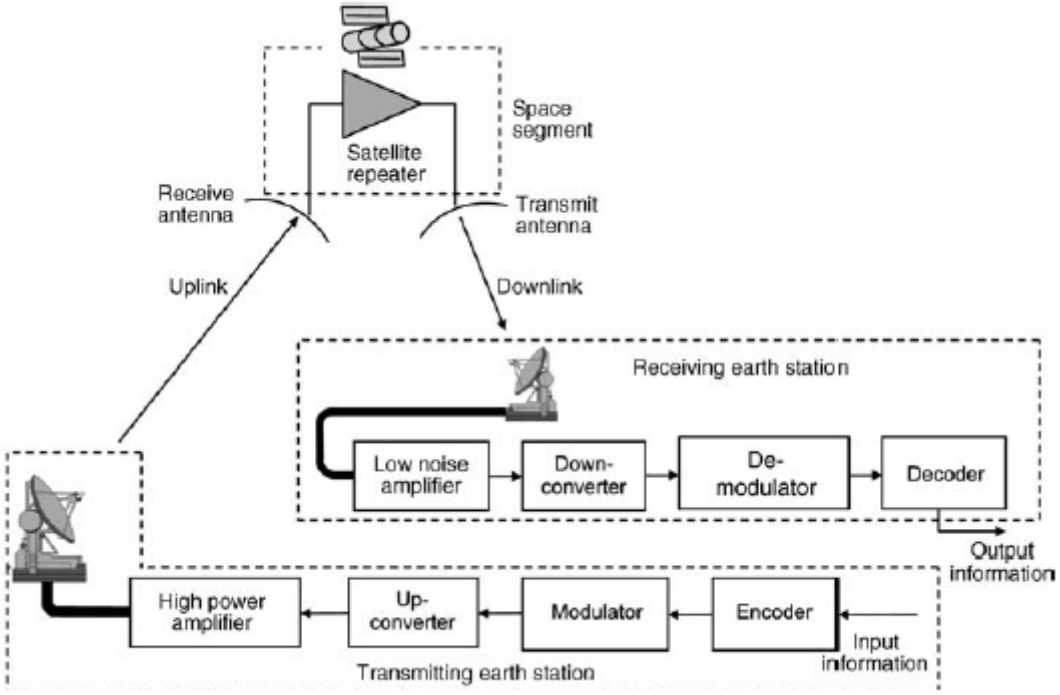


Figure 1 - Système de télécommunication par satellite [4]

Une largeur de bande globale est allouée au satellite de télécommunication (500MHz par exemple) pour une bande de fréquence spécifique (C, X, Ku, K ou Ka typiquement). Cette largeur de bande est elle-même découpée en petites bandes de fréquences, dans lesquelles opèrent les transpondeurs. Un satellite de télécommunication commercial typique peut avoir 12 à 48 transpondeurs et peut opérer dans plusieurs bandes de fréquences (C à Ka) à la fois [2].

Il existe deux grands types de transpondeurs. Les transpondeurs par translation de fréquence, appelés aussi répéteurs non-régénératifs sont les transpondeurs historiques des satellites de télécommunication. Ils reçoivent un signal à la fréquence f_{up} d'un terminal terrestre. La fréquence de ce signal est translatée à l'aide d'un oscillateur local (L.O.) pour générer un signal avec une autre fréquence f_{if}. Cette dernière est amplifiée puis est à nouveau translatée pour obtenir un signal à une autre fréquence f_{dwn}.

Ce signal est amplifié en puissance puis émis par l'antenne de transmission vers un terminal terrestre (Figure 2). Le traitement du signal est analogique pour ce type de transpondeur. Les signaux reçus et transmis sont dépendants l'un de l'autre. Si une dégradation se produit sur le signal reçu, cette dégradation sera répercutée sur le signal transmis.

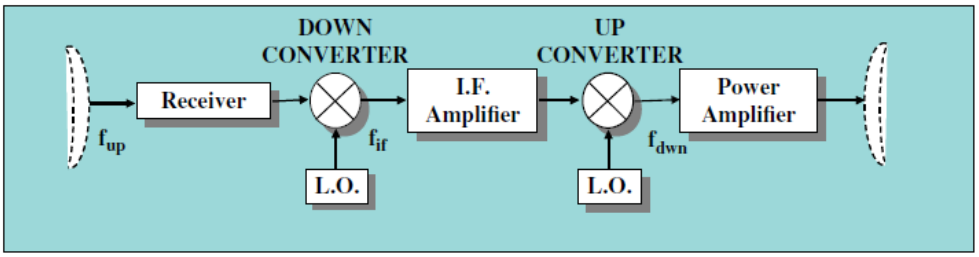


Figure 2 - Schéma de fonctionnement d'un transpondeur par translation de fréquence [2]

Pour pallier aux problèmes de dégradation des signaux reçus et transmis à cause de leur interdépendance, les transpondeurs à traitement numérique du signal, aussi appelés répéteurs régénératifs ont été développés. Ils reçoivent un signal à la fréquence f_{up} d'un terminal terrestre. La fréquence de ce signal est démodulée à l'aide d'un oscillateur local (L.O.) pour générer un signal avec une autre fréquence $f_{baseband}$. La démodulation consiste à séparer le signal utile $f_{baseband}$ qui contient l'information ou la commande de l'onde porteuse qui sert à transmettre le signal utile dans l'espace libre. Le signal utile est ensuite traité numériquement à l'aide d'un processeur pour apporter des corrections au signal suite à d'éventuelles dégradations. Le signal utile est à nouveau modulé à l'aide d'un oscillateur local pour générer un signal à la fréquence f_{dwn}. Ce signal est amplifié en puissance puis est émis par l'antenne de transmission (Figure 3).

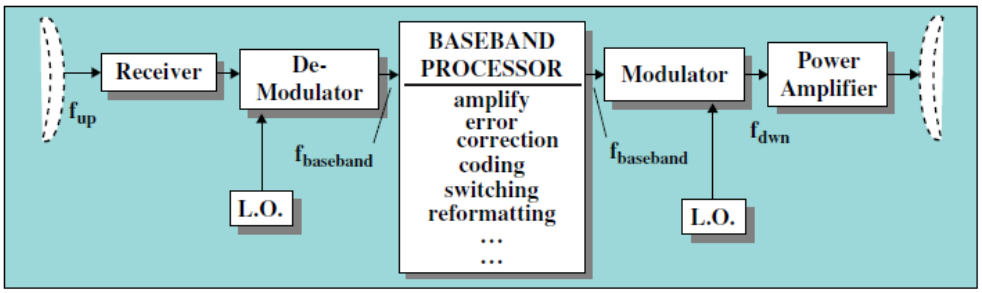


Figure 3 - Schéma de fonctionnement d'un transpondeur à traitement numérique du signal [2]

Lors de l'émission, les signaux, traversant de longues distances, perdent une partie de leur énergie en interagissant avec l'atmosphère. C'est pourquoi il est nécessaire d'amplifier ces ondes à haute puissance. Le Tableau 1 donne quelques exemples de puissances d'ondes émises en fonction de la bande de fréquence utilisée.

Satellite system (GHz)	Transponder bandwidths (MHz)	Typical power requirements (per transponder)	
		Uplink (earth station) (W)	Downlink (satellite) (W)
1.5	10s of kHz uplink 0.5–5 MHz downlink	1–10	150–220
6/4	36, 54, 72	500–3000	10–100
14/11	27, 54, 72	500–3000	20–200
30/20	36, 72, 112	100–600	5–80

Tableau 1 - Puissances d'ondes utilisées pour les télécommunications typiques émises par une station terrestre ou un satellite [5]

1.1.2. Les ondes radioélectriques et hyperfréquences comme support de l'information

Les ondes radioélectriques (ou ondes hertziennes) et les ondes hyperfréquences (ou micro-ondes) sont des ondes électromagnétiques dont la fréquence est inférieure à 300GHz, qui ont la faculté d'être propagées par rayonnement dans l'espace libre [6]. Les ondes hyperfréquences (ou ondes HF) sont principalement utilisées pour les télécommunications entre stations terrestres et satellites.

L'institut de normalisation ITU (International Telecommunication Union) attribue des bandes de fréquences spécifiques aux utilisateurs pour éviter que les mêmes fréquences soient utilisées par plusieurs dispositifs. L'ITU a classé le spectre électromagnétique en bandes de fréquences utilisées pour les télécommunications (Tableau 2). Le spectre électromagnétique pour les télécommunications comprend les ondes radioélectriques et les ondes hyperfréquences (ELF, ULF, VLF, LF, MF, HF, VHF, UHF, SHF et EHF) [7]. Les ondes électromagnétiques au-delà de 300GHz n'ont pas de désignation spécifique.

Type de rayonnement	**Désignation**	**Δf (Vide)**	**$\Delta \lambda$ (Vide)**
Ondes radioélectriques ou ondes hertziennes	**ELF (Extremely Low Frequency)**	0,03Hz – 0,3Hz	10 millions de km – 1 million de km
		0,3Hz – 3Hz	1 million de km – 100 000 km
		3Hz – 30Hz	100 000 km – 10 000 km
		30Hz – 300Hz	10 000 km – 1000 km
	ULF (Ultra Low Frequency)	300Hz – 3kHz	1000km – 100km
	VLF (Very Low Frequency)	3kHz – 30kHz	100km – 10km
	LF (Low Frequency)	30kHz – 300kHz	10km – 1km
	MF (Medium Frequency)	300kHz – 3MHz	1km – 100m
	HF (High Frequency)	3MHz – 30MHz	100m – 10m
	VHF (Very High Frequency)	30MHz – 300MHz	10m – 1m
Micro-ondes ou ondes hyperfréquences	**UHF (Ultra High Frequency)**	300MHz – 3GHz	1m – 10cm
	SHF (Super High Frequency)	3GHz – 30GHz	10cm – 1cm
	EHF (Extremely High Frequency) – Ondes millimétriques	30GHz – 300GHz	1cm – 1mm
	Ondes submillimétriques (Térahertz et infrarouge lointain)	300GHz – 3THz	1mm – 100µm
Ondes infrarouges		3THz – 30THz	100µm – 10µm
		30THz – 300THz	10µm – 1µm
Lumière visible et UV		300THz – 3PHz	1µm – 100nm

Tableau 2 - Bandes de fréquences utilisées pour les télécommunications selon la norme ITU

L'association professionnelle IEEE a établi une norme sur l'attribution de bandes de fréquences pour les systèmes radar (Tableau 3). Les lettres utilisées pour désigner les bandes de fréquences des systèmes radar sont couramment utilisées pour les télécommunications spatiales (HF, VHF, UHF, L, S, C, X, Ku, K , Ka, V, W, mm, THz) [8].

Type de rayonnement		Désignation	Δf (Vide)	$\Delta \lambda$ (Vide)
Ondes radioélectriques ou hertziennes		**HF**	3MHz – 30MHz	100m – 10m
		VHF	30MHz – 300MHz	10m – 1m
Micro-ondes ou ondes hyperfréquences	**Ondes décimétriques**	**UHF**	300MHz – 1GHz	1m – 30cm
		L	1GHz – 2GHz	30cm – 15cm
		S	2GHz – 4GHz	15cm – 7,5cm
	Ondes centimétriques	**C**	4GHz – 8GHz	7,5cm – 3,75 cm
		X	8GHz – 12GHz	3,75cm – 2,5cm
		Ku	12GHz – 18GHz	2,5cm – 1,67cm
		K	18GHz – 27GHz	1,67cm – 1,11cm
	Ondes millimétriques	**Ka**	27GHz – 40GHz	1,11cm – 7,5mm
		V	40GHz – 75GHz	7,5mm – 4mm
		W	75GHz – 110GHz	4mm – 2,73mm
		mm	110GHz – 300GHz	2,73mm – 1mm
	Ondes submillimétriques (Térahertz et infrarouge lointain)	**THz**	300GHz – 3THz	1mm – 100µm

Tableau 3 - Bandes de fréquences radar utilisées pour les télécommunications par satellite selon la norme IEEE

Les ondes électromagnétiques sont issues du couplage d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillants. Les champs électrique et magnétique oscillants sont décrits par les équations de Maxwell. Une onde électromagnétique est définie par [9]:

- L'amplitude et l'orientation du champ électrique $\vec{E}\ (V.m^{-1})$ et du champ magnétique $\vec{H}\ (A.m^{-1})$
- Sa fréquence f en Hertz (Hz)
- Sa vitesse de propagation v. Dans le vide, $v = c = 2{,}998 \times 10^{8} m.s^{-1}$. Dans un milieu autre que le vide, $v = \frac{c}{n}$ où n est l'indice du milieu.
- Sa longueur d'onde λ en mètres (m). Dans le vide, $\lambda = \frac{c}{f}$. Dans un milieu autre que le vide, $\lambda = \frac{v}{f}$.
- Sa direction de propagation donnée par le vecteur d'onde k où $\|k\| = \frac{2\pi}{\lambda}$

Quand l'onde électromagnétique se propage dans un milieu autre que le vide, elle interagit avec la matière constituant le milieu de propagation [9]:

- Si le milieu est diélectrique, le champ électrique de l'onde va polariser la matière en induisant un déplacement électrique $\vec{D}(A.s.m^{-2}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}(V.m^{-1})$ où $\varepsilon_0 = 8{,}854 \times 10^{-12}\, F.m^{-1}$ est la permittivité du vide et ε_r (sans unité) la permittivité relative du milieu. La permittivité absolue $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ du milieu, traduit la capacité du milieu à stocker de l'énergie quand il est polarisé.
- Le champ magnétique de l'onde va aimanter la matière en générant une induction magnétique $\vec{B}(V.s.m^{-2}) = \mu_0 \mu_r \vec{H}(A.m^{-1})$ où $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H.m^{-1}$ est la perméabilité du vide et μ_r (sans unité) la perméabilité relative du milieu. La perméabilité absolue $\mu = \mu_0 \mu_r$ du milieu traduit l'aptitude de ce dernier à déformer les lignes de l'induction magnétique.
- Si le milieu est conducteur, les charges libres se déplacent sous l'effet du champ électrique et donc génèrent une densité de courant $\vec{J}(A.m^{-2}) = \sigma\, \vec{E}(V.m^{-1})$ où σ est la conductivité électrique ($S.m^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.m^{-1}$).
- $v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_r \mu_r}}$ où $v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} = \frac{c}{n}$

Les équations précédentes sont valables pour des milieux supposés homogènes, linéaires et isotropes. Les ondes radioélectriques ou hyperfréquences ont des comportements de propagation différents suivant la nature du milieu [9]:

- Si le milieu est diélectrique, l'onde se propage avec plus ou moins de pertes d'énergie. Cette perte est caractérisée par le facteur de pertes $tan\delta = \frac{\varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{2\pi f \varepsilon_0}}{\varepsilon_r'}$ avec ε_r'' et σ qui représentent les pertes d'énergie liées au diélectrique lui-même et les pertes liées par des phénomènes de conduction (effet joule) respectivement. ε_r' représente l'énergie stockée sans pertes. Un bon matériau diélectrique est un matériau à faibles pertes ($tan\delta \ll 1$). L'alumine, le quartz fondu et quelques polymères (téflon, polystyrène, polyéthylène) sont des exemples de matériaux diélectriques avec peu de pertes (Tableau 4). Généralement, la permittivité relative des matériaux diélectriques dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique qui polarise ces matériaux. On parle de milieu dispersif.

Material	Frequency	ϵ_r	tan δ
Alumina	10 GHz	9.7–10	0.0002
Fused quartz	10 GHz	3.78	0.0001
Gallium arsenide	10 GHz	13	0.0016
Glass (pyrex)	3 GHz	4.82	0.0054
Glazed ceramic	10 GHz	7.2	0.008
Plexiglass	3 GHz	2.60	0.0057
Polyethylene	10 GHz	2.25	0.0004
Polystyrene	10 GHz	2.54	0.00033
Porcelain	100 GHz	5.04	0.0078
Rexolite	3 GHz	2.54	0.00048
RT/duriod 5880	10 GHz	2.2	0.0009
RT/duriod 6002	10 GHz	2.94	0.0012
RT/duriod 6006	10 GHz	6.15	0.0019
RT/duriod 6010	10 GHz	10.8	0.0023
Silicon	10 GHz	11.9	0.004
Styrofoam	3 GHz	1.03	0.0001
Teflon	10 GHz	2.08	0.0004
Vaseline	10 GHz	2.16	0.001
Water (distilled)	3 GHz	76.7	0.157

Tableau 4 - Permittivités relatives et facteurs de perte de quelques matériaux diélectriques [10]

- Si le milieu est conducteur, l'onde ne se propage pas mais est très rapidement atténuée. Un bon matériau conducteur est un matériau à fortes pertes ($tan\delta \gg 1$). L'atténuation est caractérisée par la profondeur de peau du conducteur $\delta_S = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}}$. Il s'agit de la profondeur dans laquelle il existe un champ électrique et donc des lignes de courant. La profondeur de peau est inversement proportionnelle à la conductivité électrique et à la fréquence de l'onde. Plus la fréquence de l'onde et/ou la conductivité électrique du matériau est élevée, plus l'épaisseur de peau est faible. Les métaux qui ont les meilleures conductivités électriques par ordre décroissant sont l'argent, le cuivre, l'or, le chrome et l'aluminium (Tableau 5).

Material	Conductivity S/m (20 °C)	Material	Conductivity S/m (20 °C)
Aluminium	3.816×10^7	Mercury	1.04×10^6
Brass	2.564×10^7	Lead	4.56×10^6
Bronze	1.00×10^7	Nickel	1.449×10^7
Chromium	3.846×10^7	Platinum	9.52×10^6
Copper	5.813×10^7	Silver	6.173×10^7
Germanium	2.2×10^6	Steel (stainless)	1.1×10^6
Gold	4.098×10^7	Solder	7.0×10^6
Graphite	7.0×10^4	Tungsten	1.825×10^7
Iron	1.03×10^7	Zinc	1.67×10^7

Tableau 5 – Conductivités électriques de quelques métaux purs [11]

1.1.3. Electronique des ondes hyperfréquences

Pour réaliser les différentes fonctions des chaînes d'émission ou de réception (amplification, guidage, filtrage, rayonnement) des signaux HF, il existe un ensemble de composants spécifiques à l'électronique HF.

Les lignes de transmission sont des structures qui ont pour but de guider l'onde HF avec le moins de pertes d'énergie possibles sans la rayonner [12][13]. Ces structures relient divers composants qui agissent sur les propriétés de l'onde. On peut distinguer :

- Les guides d'onde métalliques de section rectangulaire (Figure 4) ou circulaire (Figure 5) qui sont des structures tridimensionnelles dans lesquelles un milieu diélectrique est cerné de parois métalliques. Ces structures permettent d'utiliser des ondes HF avec des amplitudes de champ électrique importantes (haute tension) avant d'atteindre le champ disruptif (arc électrique) mais leur encombrement fait qu'elles sont essentiellement utilisées pour guider des ondes HF de haute puissance sur satellite ou station terrestre. L'intérieur du guide d'onde métallique est constitué d'un milieu diélectrique à faibles pertes (vide, air ou matériau spécifique comme l'alumine) généralement.

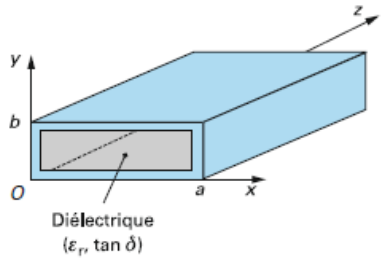


Figure 4 - Guide d'onde métallique rectangulaire [14]

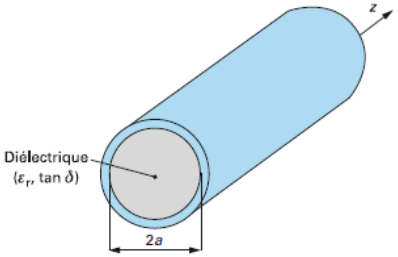


Figure 5 - Guide d'onde métallique circulaire [14]

- Les guides d'onde coaxiaux de section circulaire, carrée ou rectangulaire (Figure 6) qui sont des structures tridimensionnelles dans lesquelles deux conducteurs concentriques sont séparés par un milieu diélectrique. Ces structures permettent de guider des ondes à basse fréquence sans avoir des dimensions importantes. La distance entre les deux conducteurs étant réduite, les puissances transportées le sont aussi. Ces structures sont utilisées surtout pour le traitement du signal (conversion, modulation).

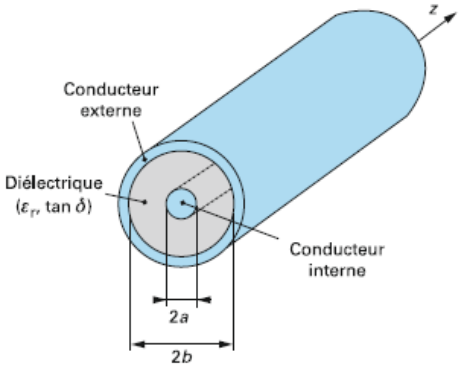


Figure 6 – Guide d'onde coaxial [14]

- Les structures bidimensionnelles (lignes coplanaires, lignes à bandes ou à fentes) qui ont des performances moins bonnes que les structures tridimensionnelles car l'onde est rayonnée en partie mais elles ont l'avantage d'un encombrement moins important.

Il existe un ensemble de composants passifs qui ont des rôles différents dans le traitement des ondes HF [12][15][16]:

- Les dipôles terminent les lignes de transmission en réfléchissant l'onde (court-circuit) ou en l'absorbant (charge adaptée)
- Les multipôles agissent sur les caractéristiques de l'onde (amplitude, phase, direction de polarisation) tels que les atténuateurs, les déphaseurs, changements de direction (coudes, torsades), transitions entre guides de nature différente, joints tournants, tés, coupleurs

Les résonateurs HF comprennent les cavités métalliques (de forme parallélépipédique ou cylindrique) et les résonateurs diélectriques enfermés dans une cavité métallique (Figure 7). Les cavités à résonateur diélectrique permettent une compacité accrue. Ces composants ont pour rôle de filtrer les ondes émises ou reçues ou comme résonateur pour les sources HF.

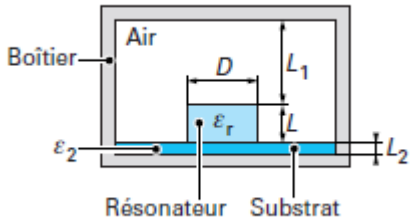


Figure 7 - Résonateur diélectrique enfermé dans un boîtier métallique. Le résonateur diélectrique de permittivité relative ε_r repose sur un substrat diélectrique de permittivité relative ε_2 avec $\varepsilon_r > \varepsilon_2$. L'onde HF interagit avec le résonateur diélectrique pour résonner à la fréquence de résonance du résonateur. La cavité sert à confiner l'onde HF et éviter les pertes d'énergie par rayonnement. [16]

1.1.4. Conception de composants hyperfréquences

La conception de composants hyperfréquences est une discipline à part entière de l'électronique. Ces composants sont conçus sur ordinateur à l'aide de logiciels de simulation numérique comme ANSYS, COMSOL Multiphysics ou Simulink par exemple. Nous présenterons dans les paragraphes suivants les principes de base de conception sur des cas simples comme des guides d'onde ou des cavités métalliques à section rectangulaire.

1.1.4.1. Guide d'onde métallique rectangulaire

La relation fondamentale de la propagation guidée est donnée par la formule suivante [13][14]:

$$\gamma^2 = k_c^2 - k^2 \begin{cases} k_c = \dfrac{2\pi}{\lambda_c} \text{ où } \lambda_c = \dfrac{v}{f_c} \text{ est la longueur d'onde de coupure} \\ k = \dfrac{2\pi}{\lambda} \text{ où } \lambda = \dfrac{v}{f} \text{ est la longueur d'onde en espace libre } (air, vide) \\ \gamma \text{ est le paramètre de propagation} \end{cases}$$

Le paramètre de propagation s'écrit alors :

$$\gamma = \sqrt{k_c^2 - k^2} = 2\pi \sqrt{\frac{1}{{\lambda_c}^2} - \frac{1}{\lambda^2}} = 2\pi \frac{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}{c} \sqrt{f_c^2 - f^2}$$

Il y a deux cas possibles en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence) en espace libre (air, vide) :

- Si $\lambda > \lambda_c$ $(ou\ f < f_c)$ alors $\gamma = \alpha$ qui est le paramètre d'affaiblissement. L'onde est atténuée de manière exponentielle et donc ne peut se propager
- Si $\lambda < \lambda_c$ $(ou\ f > f_c)$ alors $\gamma = \beta$ qui est le paramètre de phase de la propagation. L'onde se propage.
- λ_c ou f_c caractérise une longueur d'onde ou une fréquence seuil à partir de laquelle l'onde en espace libre (air, vide) ne peut se propager dans le guide. On dit que le guide se comporte comme un passe-haut. C'est-à-dire que seules les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de coupure ou les fréquences supérieures à la fréquence de coupure peuvent se propager dans le guide.

Dans le cas où la propagation est possible, le paramètre de propagation s'écrit :

- $\gamma = \beta = \frac{2\pi}{\lambda_g}$ où $\lambda_g = \frac{v}{f} = \frac{c}{f\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}$ est la longueur d'onde guidée selon l'axe de propagation (axe z) du guide à travers un milieu diélectrique de permittivité relative ε_r et de perméabilité relative μ_r.
- Le milieu diélectrique de propagation n'a généralement pas de comportement magnétique particulier (ex : ferromagnétique). Il a une perméabilité relative proche de 1 donc une perméabilité proche de celle du vide.

Dans un guide d'onde métallique rectangulaire, la relation sur la fréquence de coupure peut s'écrire :

- $k_c^2 = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 \Leftrightarrow \lambda_c = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2}} \Leftrightarrow f_c = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2}$
- Les dimensions a et b caractérisent la section du guide (Figure 5) avec généralement a = 2b
- m et n sont les modes de propagation (nombres entiers nuls ou positifs)
- On peut remarquer que la fréquence de coupure du guide dépend uniquement des dimensions de la section du guide et de la permittivité relative du milieu diélectrique dans lequel se propage l'onde

Il existe plusieurs modes de propagation mais le plus important est appelé le mode fondamental. C'est le premier mode à pouvoir se propager : m=1 et n=0. Les formules deviennent :

- $f_c = \frac{c}{2a\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \Leftrightarrow a = \frac{c}{2f_c\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}}$ et $\lambda_c = 2a$

Pour une fréquence de coupure donnée (ou souhaitée), il est possible de réduire la taille globale des guides d'onde. Plus la permittivité du milieu diélectrique sera élevée, plus les dimensions de la section du guide seront petites pour une même fréquence de coupure (Figure 8).

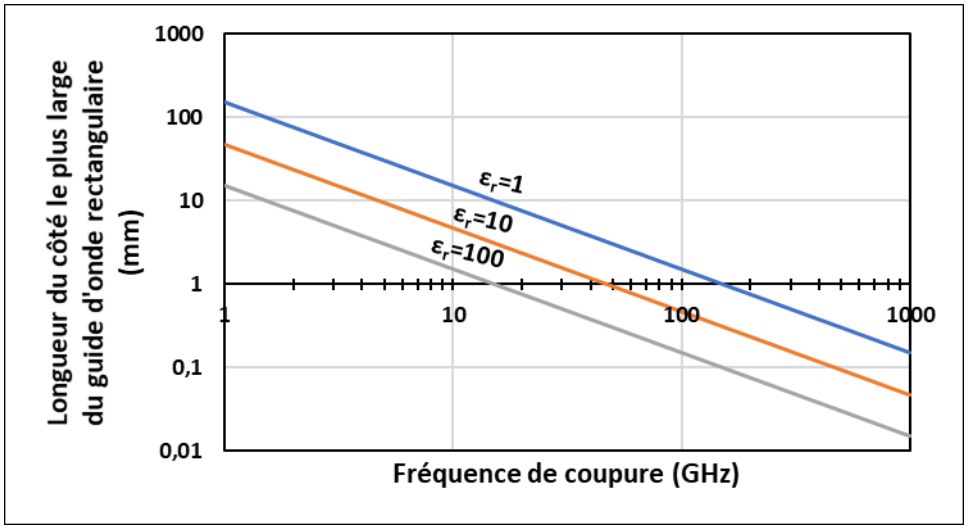


Figure 8 - Influence du matériau diélectrique, dans lequel se propage le mode fondamental de l'onde, sur la taille de la section du guide d'onde rectangulaire pour une fréquence de coupure donnée

1.1.4.2. Cavité électromagnétique rectangulaire

La fréquence de résonance d'une cavité électromagnétique rectangulaire est [16]:

- $f_{mnp} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r \mu_r}} \sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2 + \left(\frac{p}{2l}\right)^2}$ avec a et b, dimensions de la section de la cavité et l, longueur de la cavité
- m, n et p sont les modes de résonance (nombres entiers nuls ou positifs)

On remarque que la fréquence de résonance dépend de la permittivité relative du milieu diélectrique et des dimensions de la cavité.

Plus le milieu diélectrique a une permittivité élevée, plus la fréquence de résonance va être basse pour des dimensions de cavité fixée. Si la fréquence de résonance est fixée, il est possible de réduire les dimensions de la cavité électromagnétique en choisissant un matériau diélectrique avec une permittivité plus élevée. Les résonateurs (diélectriques ou cavités) sont adaptés pour certaines fréquences de résonance (Figure 9).

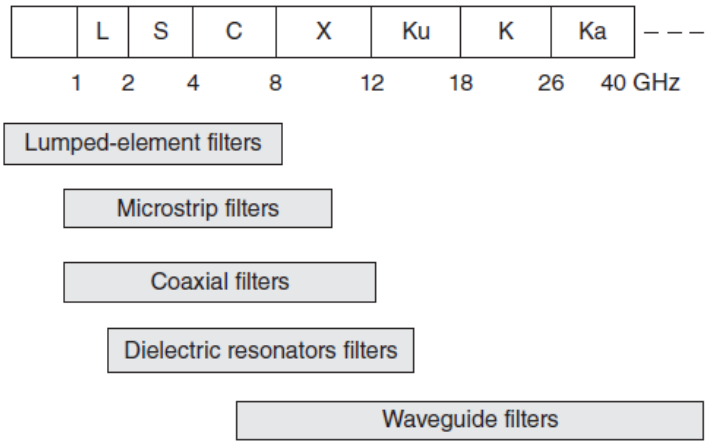


Figure 9 - Types de résonateurs adaptés en fonction de la fréquence de l'onde HF. Les lettres L, S, C, X, Ku, K, Ka désignent les bandes de fréquence utilisées pour les systèmes radar selon la norme IEEE [17]

1.2. La fabrication additive

1.2.1. Définition

La fabrication additive est un ensemble de procédés permettant la réalisation de pièces en trois dimensions aux formes souhaitées par dépôt et consolidation d'éléments de matériau couche après couche à partir de données contenues dans un fichier informatique définissant un modèle virtuel numérique [18]. L'empilement des différentes couches définissant chaque section du modèle virtuel numérique permet l'obtention reconstituée de la pièce réelle en trois dimensions (Figure 10). La nature des procédés de fabrication génère un effet en escalier (Figure 11).

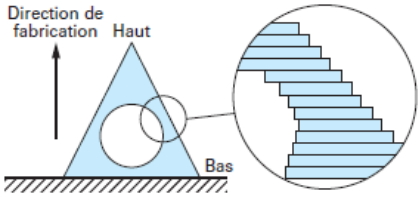


Figure 10 - Principe de la fabrication additive par l'empilement successif de sections/couches de la pièce à réaliser [19]



Figure 11 – Illustration de la fabrication additive par l'empilement successif des sections/couches permettant d'obtenir une maquette réelle sous la forme d'un portrait de pharaon (Hasbro-MB puzzle)

1.2.2. Histoire

1.2.2.1. 1960 – 1980 : Réalisation des premiers concepts

Le premier brevet en lien avec le concept de fabrication additive a été déposé en 1967 par Wyn Kelly Swainson [20]. Il s'est inspiré des travaux réalisés au Batelle Memorial Institute quelques années plus tôt. L'idée est de solidifier sélectivement un matériau à l'aide d'un système de deux faisceaux laser pour réaliser un objet 3D. Les premiers matériaux utilisés sont des résines photo-polymérisables créées dans les années 1950 par l'entreprise DuPont. Swainson fonde son entreprise « Formigraphic Engine Corporation » peu de temps après dans le but de développer son procédé de fabrication mais aucune machine n'a été commercialisée. Néanmoins Swainson a déposé plusieurs brevets dans les années 1970 où il présente la possibilité de réaliser un tel procédé [21].

Durant les années 1970, l'entreprise Dynell Electronics Corporation, qui deviendra Solid Photography, dépose une série de brevets sur un procédé appelé « Solid Photography ». Le procédé consiste à usiner dans des feuilles les sections d'un modèle qui sont ensuite empilées et collées de manière à reconstituer l'objet réel. Les sections du modèle proviennent d'un fichier informatique ou du scan en temps-réel du modèle [22].

1.2.2.2. 1980 – 1990 : Naissance de la stéréolithographie

En mai 1980, Hideo Kodama du Nagoya Municipal Industrial Research Institute, dépose un brevet sur le premier système de stéréolithographie par durcissement d'une résine photo-polymérisable sous l'action d'un faisceau laser mais ce dépôt n'aboutira pas au développement et à la commercialisation de cette technologie par manque de moyens [23].

En octobre 1980 et novembre 1981, Kodama publiera deux papiers dans lesquels il présentera plusieurs méthodes pour fabriquer des objets 3D à partir de résine photo-polymérisable dont une qui sera la base du procédé de stéréolithographie [24].

En août 1982, Alan Herbert du 3M Graphic Technologies Sector Laboratory publie un papier dans lequel il détaille un nouveau procédé basé sur la stéréolithographie permettant d'obtenir des objets 3D de petite taille aux formes simples [25]. Il utilise pour cela un système comprenant un laser ion-argon dont le faisceau est dirigé à l'aide de miroirs pilotés par un stylo traceur pouvant se déplacer dans le plan XY.

En juillet 1984, Jean-Claude André du CNRS et ses collègues de l'entreprise CILAS-Alcatel déposent un brevet décrivant le premier procédé de stéréolithographie réellement abouti [26]. Le brevet sera accepté en janvier 1986. Laser 3D essaiera de commercialiser la technique comme prestation de service et non comme fabriquant de machine mais cela n'aboutira pas [21].

En août 1984, soit trois semaines après le dépôt de brevet français, un autre brevet basé sur un procédé de stéréolithographie est déposé par Charles Hull [27]. Il sera accepté en mars 1986. Il fondera la même année 3D Systems qui est aujourd'hui l'un des fabricants de systèmes de fabrication additive les plus importants [28].

En mai 1984, Yoji Marutani du Osaka Prefectural Industrial Research Institute (OPIRI) dépose un brevet en lien avec la stéréolithographie, présentant des éléments importants de la machine de stéréolithographie (système de focalisation de lumière, résine liquide photo-durcissable, etc…), basé sur les travaux de Kodama [29]. OPIRI vendra plusieurs licences de sa technologie à plusieurs entreprises japonaises qui formeront le CMET (Computer Modeling and Engineering Technology) [21].

En 1984, Takashi Morihara de l'entreprise Fujitsu a déposé plusieurs brevets sur l'amélioration du procédé de stéréolithographie : l'ajout d'un racleur permettant d'étaler la nouvelle couche de résine plus rapidement. Ce procédé d'étalement sera couramment utilisé pour les machines de stéréolithographie [30].

En 1987, 3D Systems commercialise le tout premier système de fabrication additive au monde basé sur le procédé de stéréolithographie, le modèle SLA-1 pour StereoLithography Appartus [28]. 3D Systems est le créateur, la même année, du format de fichier STL (STereoLithography) qui est encore couramment utilisé.

A partir de 1988, le système SOUP (Solid Object Ultraviolet Plotter) sera commercialisé par plusieurs entreprises du CMET, issu des travaux réalisés à l'OPIRI. La même année, 3D Systems arrive sur le marché japonais et signe un contrat d'association avec Japan Steel Works Ltd. (JSW), qui appartient à l'entreprise Mitsui pour former l'entreprise JSW-3D Co Ltd [21].

En 1989, les entreprises Sony et Japan Synthetic Rubber (JSR) s'associent pour former le D-MEC (Design-Model and Engineering Center). Les travaux du D-MEC aboutiront à la commercialisation, la même année, du système SCS (Solid Creation System). Il s'agit d'un autre procédé de stéréolithographie permettant de fabriquer de très grandes pièces. La même année, JSW-3D Co Ltd devient 3D Systems Japan [21].

A la fin des années 1980, trois systèmes de photopolymérisation en cuve existent : le système de 3D Systems, celui du CMET et celui du D-MEC.

1.2.2.3. 1990 – 2000 : Elargissement aux autres familles de procédé et fondation des premières entreprises

Le premier système par extrusion de matière sous forme de filament en polymère thermoplastique est commercialisé par Stratasys en 1991 sous l'appellation FDM (Fused Deposition Modeling). Stratasys est fondée par Steven Scott Crump en 1989 suite au dépôt du premier brevet sur l'extrusion de matière [31]. Stratasys est l'un des plus importants fabricants de systèmes de fabrication additive.

Le premier système moderne par stratification de couches a été commercialisé par Helisys en 1991 sous le nom de LOM (Laminated Object Manufacturing). Cette entreprise a été fondée par Michael Feygin en 1990 suite à un dépôt de brevet en 1986 [32] puis a été liquidée en 2000 [21]. Solidica a commercialisé le premier système par stratification de couches par soudure de feuilles métalliques appelé UAM (Ultrasonic Additive Manufacturing) [21]. Elle a été fondée en 1999 par Dawn White suite à un dépôt de brevet en 1999 [33]. Elle est devenue Fabrisonic en 2011 [21].

L'entreprise DTM Corporation commercialise le premier système par fusion sur lit de poudre appelé SLS (Selective Laser Sintering) en 1992 [21]. Elle a été fondée en 1987 par Carl Robert Deckard suite à un dépôt de brevet en 1986 [34]. Elle a été acquise par 3D Systems en 2001 [21]. La technologie consiste à fondre sélectivement un lit de poudre à base de polymère thermoplastique à l'aide d'un faisceau laser.

EOS GmbH commercialise en 1994 le premier système par fusion de lit de poudre métallique où le métal est directement fondu par chauffage laser selon un procédé appelé DMLS (Direct Metal Laser Sintering) [35]. Cette entreprise a été fondée en 1989 par Hans J Langer. Elle commercialise des systèmes de fusion sur lit de poudre (métallique mais aussi polymère).

A partir de 1995, Fockele & Schwarze GmbH (fondée en 1990 par Matthias Fockele et Dieter Schwarze) et le Fraunhofer Institute of Laser Technology (Fraunhofer ILT) commencèrent le développement de façon conjointe de la technologie SLM (Selective Laser Melting). En 1996, le brevet sur le procédé a été déposé par Wilhelm Meiners du Fraunhofer ILT [36]. Fockele & Schwarze GmbH commercialisa la première machine basée sur le procédé SLM en 1999 [21]. L'entreprise se séparera au cours des années 2000 pour donner naissance à deux entreprises : Realizer GmbH (fondée en 2004 par Fockele, elle sera en partie acquise par DMG Mori en 2017) et MCP Tooling Technologies (qui est devenue MTT en 2008). En 2011, MTT deviendra SLM Solutions GmbH [21].

L'entreprise Soligen (fondée en 1992 et liquidée en 2006) commercialise en 1993 le premier système par projection de liant appelé DSPC (Direct Shell Production Casting) où un liant liquide est déposé sélectivement sur un lit de poudre en céramique [21]. Z Corporation (fondée en 1994 puis acquise par 3D Systems en 2012) commercialise en 1996 son propre système par projection de liant. Il utilise une poudre de gypse consolidée sélectivement à l'aide d'un liant à base d'eau pour former du plâtre [21]. La succursale de l'entreprise Extrude Hone, ProMetal (fondée en 1995), commercialisa en 1998 son propre système par projection de liant. Il utilise une poudre métallique [21]. Ces trois entreprises ont exploité la technologie développée par une équipe du MIT appelée 3DP (3D Printing) en 1989 [37].

L'entreprise Sanders Prototype (fondée en 1994 puis devenue Solidscape en 2000) commercialise le premier système par projection de matière (cire) appelé ModelMaker en 1994 [21] suite à un dépôt de brevet par son fondateur, Royden Sanders, en 1993 [38].

Le premier système de dépôt de matière sous énergie concentrée a été breveté par Franck G. Arcella et G. G. Lessmann en 1987 [39]. Arcella a amélioré le procédé sous le nom de LAM (Laser Additive Manufacturing) et a fondé Aeromet Corporation en 1997. Elle sera liquidée en 2005 [40]. L'entreprise ne vendra pas de machine mais fera de la prestation de services. Elle réalisera les premières pièces en titane pour l'industrie aérospatiale.

L'entreprise Optomec (fondée en 1989) a commercialisé en 1998 le premier système par dépôt de matière sous énergie concentrée appelé LENS (Laser Engineering Net Shaping) [21]. Il est basé sur une technologie développée par une équipe du Sandia National Laboratory (brevet déposé en 1996 [41]).

L'entreprise POM Group (acquise par DM3D Technology en 2013) développe son propre système de dépôt de matière sous énergie concentrée appelé DMD (Direct Metal Deposition) suite à un dépôt de brevet par Justin Koch et Jyoti Mazumder en 1998 [42]. Les premiers systèmes ont été commercialisés en 2002 [21].

Arcam AB (fondée en 1997 [43] et acquise par GE Additive en 2016 [21]) commercialise le premier système de fusion de lit de poudre par faisceau d'électrons appelé EBM (Electron Beam Melting) en 2002 suite à un dépôt de brevet par Ralph Larson en 1993 [44].

1.2.2.4. 2000 – 2010 : Diversification et industrialisation des procédés

Durant les années 2000, plusieurs entreprises liées à la fabrication additive (prestataires de service ou fabricants de machine) vont naître et créer leurs propres systèmes de fabrication, basés pour la plupart sur les grands procédés créés dans les années 1990. C'est à ce moment que les entreprises historiques de la fabrication additive vont se développer en rachetant plusieurs petites entreprises pour acquérir leurs technologies. Un des noms les plus connus est 3D Systems [21].

Le projet RepRap (Replication Rapid prototyper) a démarré en 2005 sous l'initiative d'Alan Bower, professeur d'ingénierie mécanique à l'université de Bath, en Angleterre. Le projet a pour objectif de développer des systèmes de fabrication additive bons marchés, essentiellement basés sur l'extrusion de matière, dont les composants principaux sont fabriqués par le système lui-même de façon libre de droit (sans brevet) sous licence publique générale GNU. L'avancement du projet s'est fait grâce aux échanges de la communauté qui s'est formée sur le blog du projet (designs, matériaux, etc…) [45].

1.2.2.5. A partir de 2010 : Démocratisation et standardisation de la fabrication additive

A partir des années 2010, plusieurs industries (aérospatiale, médicale et dentaire en particulier) utilisent la fabrication additive dans leur chaîne de production de manière systématique, notamment pour fabriquer des pièces en métal de manière rapide. Ces pièces ont des propriétés équivalentes aux pièces réalisées par les procédés de fabrication traditionnels [21].

Ce début de décennie voit l'expiration de brevets majeurs sur les premiers procédés de la fabrication additive. Les procédés basés sur l'extrusion de matière vont connaître une croissance très importante et une explosion du nombre de machines auprès du grand public grâce au projet RepRap [21].

1.2.3. Apports vis-à-vis des procédés de fabrication traditionnels

Les procédés de fabrication additive coexistent avec d'autres procédés de fabrication tels que :

- Les procédés d'usinage, parfois appelés procédés de fabrication soustractive (par opposition avec la fabrication additive), permettant la réalisation de pièces en trois dimensions aux formes souhaitées par enlèvement de matière à partir d'un bloc de matériau. Il existe plusieurs procédés comme le fraisage, le tournage, le perçage, etc…
- Les procédés de formage permettant la réalisation de pièces en trois dimensions aux formes souhaitées par application d'une pression et/ou d'un traitement thermique sur un ensemble composé d'éléments de matériau ou sur un bloc de matériau. Il existe plusieurs procédés comme le forgeage, le pliage, le moulage, compactage de crus en céramique, etc…

Les avantages nouveaux des procédés de fabrication additive par rapport aux procédés d'usinage et de formage sont :

- La possibilité de fabriquer des pièces aux formes complexes, la plupart du temps impossibles à réaliser par des techniques d'usinage ou de formage (Figure 12). En effet, la problématique principale lors de la fabrication d'une pièce en trois dimensions est d'arriver à concevoir des structures creuses ou canalaires internes car les outils pour l'usinage ou le formage ont des contraintes d'axe ou de géométrie ne permettant pas ou du moins difficilement l'accès à certaines parties internes de la pièce à réaliser.

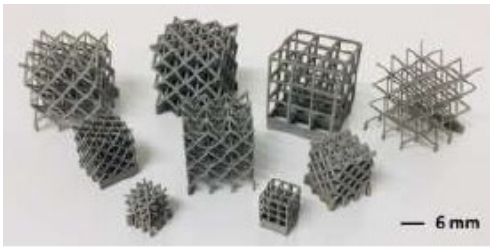


Figure 12 - Structures en treillis réalisées par fusion laser de lit de poudre en TiAl6V4

- La possibilité de fabriquer des structures en treillis mais aussi de générer des structures fractales. Ces structures permettent d'alléger de manière conséquente tout en conservant, voire en améliorant, les propriétés mécaniques d'une pièce en enlevant la matière là où elle ne subit pas de contraintes (Figure 13). En biologie, un autre intérêt de ces structures est la possibilité de cultiver des cellules tapissant la pièce qui sert d'échafaudage, de façon à modéliser et fabriquer de manière réaliste des tissus complexes comme l'os trabéculaire.



Figure 13 - Charnières de nacelle de turboréacteur d'avion. Au-dessus, charnière fabriquée par un procédé traditionnel. En dessous, charnière fabriquée par fusion laser sur lit de poudre en acier inoxydable. La pièce a été optimisée de manière à réduire sa masse tout en conservant ses propriétés mécaniques (EADS)

- La possibilité de réaliser dans certains cas des pièces multi-matériaux. En effet, les différents matériaux peuvent être déposés sélectivement dans l'espace couche après couche en même temps. Pour les procédés d'usinage ou de formage, il est nécessaire de réaliser séparément les parties d'une pièce possédant plusieurs matériaux comme une cavité électromagnétique métallique dans laquelle on introduit puis on colle un résonateur en céramique.
- La possibilité d'hybrider les procédés de fabrication additive avec les procédés d'usinage ou de formage de manière à réduire davantage les temps de post-traitement de la pièce

1.2.4. Chaîne numérique

Il s'agit d'un ensemble de procédés, essentiellement informatiques, qui commence par la création du modèle virtuel (ou maquette virtuelle) et qui se termine par les finitions de la pièce fabriquée (Figure 14).

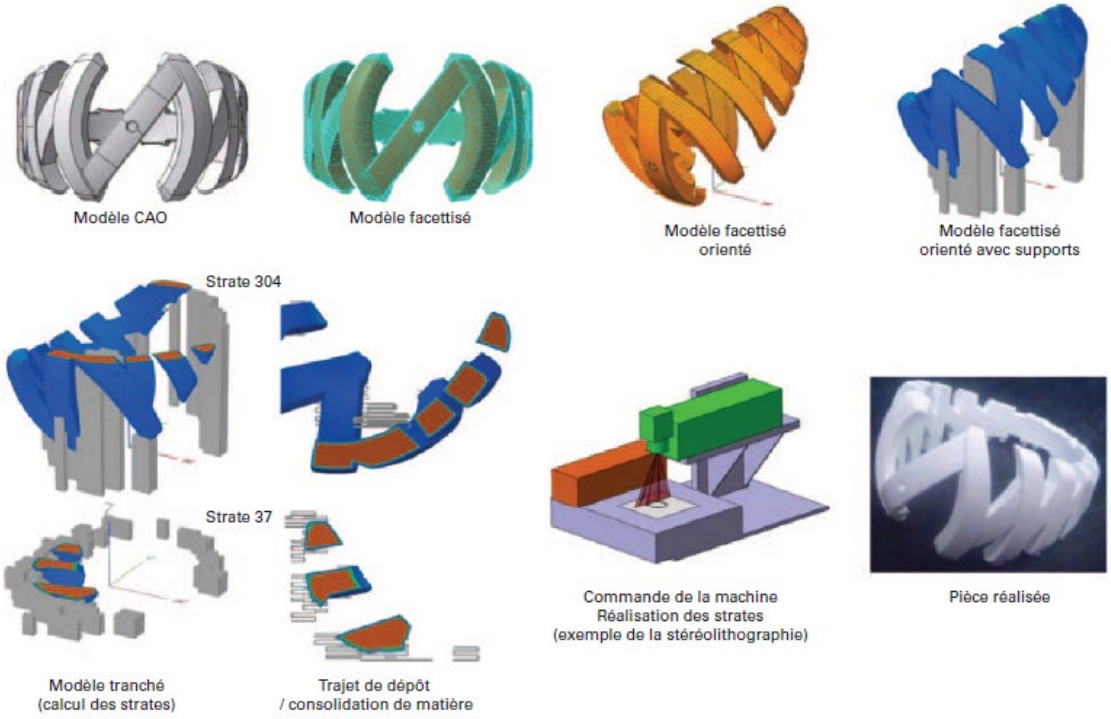


Figure 14 - Chaîne numérique d'un procédé de fabrication additive pour réaliser une pièce. Exemple de réalisation par stéréolithographie [46]

1.2.4.1. Conception du modèle virtuel 3D par CAO

En premier lieu, la pièce à fabriquer doit être modélisée par CAO (Conception Assistée par Ordinateur). Il existe deux méthodes globales de conception :

- Le modèle virtuel est directement conçu à l'aide d'un logiciel de CAO. Le modèle virtuel est défini soit par ses surfaces externes, c'est-à-dire son enveloppe, avec l'aide de logiciels comme Catia, soit par son volume avec l'aide de logiciels comme SolidWorks. Cette dernière méthode est la plus pratiquée car elle prend en compte le fait qu'il y a de la matière contenue dans l'enveloppe du modèle.
- Le modèle virtuel est obtenu par scan 3D d'un objet réel. Le principe est de reconstituer l'enveloppe de l'objet réel en modèle virtuel sous la forme d'un ensemble de facettes élémentaires définies par des points (Figure 15). La reconstitution peut être effectuée par tomographie assistée par ordinateur ou à l'aide d'un scanner tridimensionnel (Figure 16).

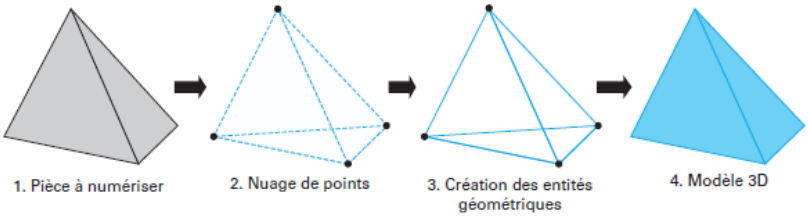


Figure 15 - Principe de la numérisation en 3D assistée par ordinateur d'un objet réel pour générer son modèle virtuel [19]

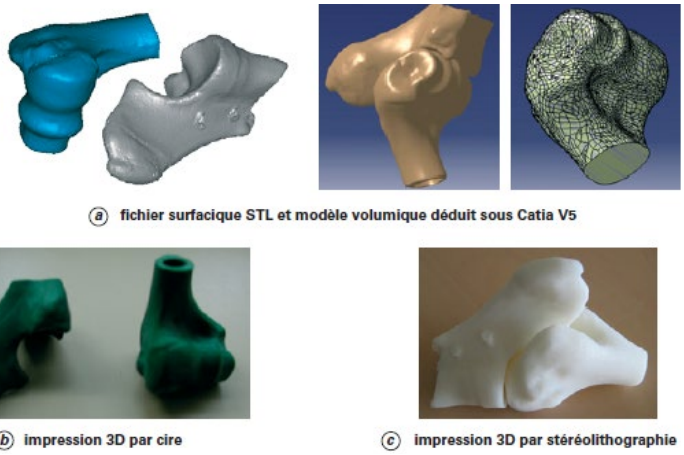


Figure 16 - Numérisation en 3D d'un genou de bœuf réel assistée par ordinateur. Le fichier obtenu est au format STL puis retraité sous le logiciel Catia. Les pièces correspondant au modèle virtuel sont réalisées par fabrication additive avec deux procédés et matériaux différents. La pièce représentée sur l'image c a été réalisée à partir d'une résine photodurcissable (École Centrale de Nantes, Arts-et-Métiers ParisTech CER Angers et AIP Primeca Pays de Loire)

Le format de fichier le plus répandu pour la CAO de modèles virtuels 3D est le format STEP (STandard for the Exchange of Product model data). Il est défini par la norme ISO 10303. Il est très utilisé par l'industrie en général, car il est interprété par la plupart des logiciels de CAO, de FAO ou de logiciels de simulation de comportements, utilisant la méthode des éléments finis.

1.2.4.2. Conversion au format STL puis contrôle des données

Le format de fichier STL (STereoLithography) est un format de fichier contenant des données purement géométriques. Il ne prend en compte que la surface du modèle qui est constituée d'un ensemble complexe de facettes qui sont des triangles. En effet, le triangle est la figure géométrique qui permet de définir une surface avec le moins de points possibles. Plus le modèle aura une bonne résolution, plus il faudra de facettes, notamment pour définir des surfaces complexes. Le fichier deviendra ainsi plus lourd et donc long à interpréter. Ce format de fichier a été créé en 1987 par l'entreprise 3DSystems qui est la première entreprise à fabriquer des machines de FA pour le procédé SLA (StereoLithography Apparatus). Ceci explique que ce format de fichier est couramment utilisé par l'industrie de la fabrication additive mais aussi en raison de sa simplicité d'interprétation. Du fait de la pauvreté des informations contenues dans ce format, il tend cependant à être remplacé par le format AMF (Additive Manufacturing File Format) défini par la norme ISO/ASTM 52915 : 2016. Ce format contient, en plus des informations géométriques, des informations sur les matériaux, la couleur ou sur l'arrangement et l'orientation des objets. Un autre format de fichier, 3MF (3D Manufacturing Format), a été créé en 2015 par un consortium d'entreprises liées à la fabrication additive (Dassault Systèmes, Autodesk, 3DSystems, Stratasys, etc…). Il contient, en plus des informations géométriques, des informations sur la couleur, les matériaux ou encore les supports. Les fichiers STEP sont généralement convertis au format STL à l'aide d'un logiciel de CAO.

Il faut s'assurer de la bonne qualité des surfaces du modèle virtuel après conversion au format STL pour qu'il soit correctement interprété par le logiciel de FAO (Fabrication Assistée par Ordinateur) de la machine de fabrication additive. Il convient notamment de savoir que (Figure 17) :

- L'absence de facettes génère des trous sur la surface du modèle
- Le manque de facettes génère une baisse de la résolution du modèle (Figure 18)
- L'inversion des normales définissant les facettes engendre des discontinuités
- La présence de facettes superposées génère des problèmes de déformation de la surface

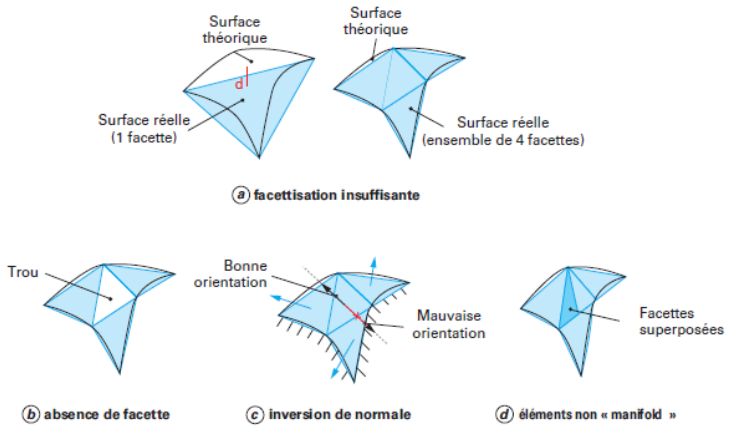


Figure 17 - Erreurs pouvant être générées sur les facettes lors de la conversion d'un modèle virtuel 3D au format STL

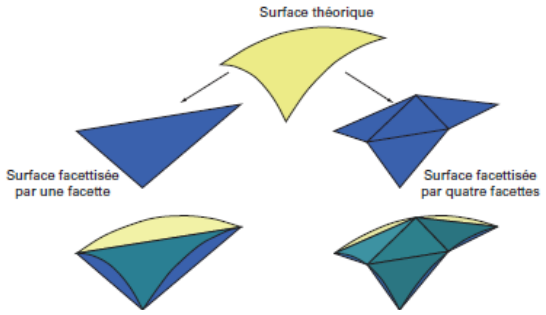


Figure 18 - Effet de la quantité de facettes surfaces du modèle

Il existe pour cela des logiciels de contrôle et de réparation de surfaces endommagées lors de la conversion des modèles virtuels au format STL comme Magics, NetFabb ou Meshlab.

1.2.4.3. Préparation de la fabrication et tranchage du modèle virtuel

Avant de démarrer la fabrication de la pièce, il faut préparer le modèle virtuel à l'aide d'un logiciel de FAO, généralement celui qui est fourni par l'entreprise commercialisant la machine de fabrication additive, en important son fichier source au format STL. Il faut donc attribuer des caractéristiques au modèle virtuel permettant la réalisation concrète de la pièce comme :

- L'orientation du modèle virtuel vis-à-vis de la plateforme de fabrication
- L'ajout de supports de fabrication reliant la pièce à la plateforme. Les supports jouent un rôle important car ils permettent d'éviter que la pièce se déforme ou se décolle, mais aussi de la détacher plus facilement de la plateforme après fabrication

- L'attribution de paramètres liés à la consolidation du ou des matériaux (vitesse de balayage d'un faisceau laser pour fondre une poudre métallique par exemple), au dépôt du matériau (épaisseur d'un lit de poudre lors de la fusion sur lit de poudre par exemple) et à la stratégie d'écriture (les trajectoires définies par le faisceau laser lors de la fusion de lit de poudre) pour la pièce elle-même et pour les supports.

Ces caractéristiques étant attribuées, un nouveau format de fichier, généralement propriétaire du fabricant de machine, est créé par le logiciel de FAO. Il contient donc les données géométriques, les données sur l'orientation du modèle virtuel et des supports et enfin les données sur les paramètres de consolidation et de dépôt de matériau pour le modèle et les supports.

La dernière étape consiste à trancher ce modèle virtuel 3D selon son axe Z en un empilement de couches successives. Chaque couche, de la première qui est proche de la plateforme de fabrication à la dernière, correspond à une section du modèle. De fait, un nouveau format de fichier est généré par le logiciel de FAO et contient donc toutes les sections/couches du modèle et des supports associés avec leurs paramètres de consolidation et de dépôt du ou des matériaux pilotés, par la machine de fabrication additive.

1.2.4.4. Fabrication

Le fichier, contenant les données sur toutes les sections/couches du modèle virtuel 3D associées à leurs paramètres de consolidation et de dépôt du ou des matériaux, est prêt pour être transféré directement à la machine de fabrication additive. Ce format de fichier est interprétable directement par la machine et permet donc de piloter de façon automatisée les outils de consolidation (faisceau laser par exemple) et de dépôt (rouleau et racleur pour la fusion sur lit de poudre par exemple) du ou des matériaux, couche après couche. Un suivi de fabrication peut être lu sous forme de fichier pour connaître l'état et les problèmes éventuels lors de la fabrication.

1.2.4.5. Finitions

La pièce fabriquée doit subir diverses finitions pour qu'elle soit complètement fonctionnelle. Il existe plusieurs niveaux de finitions comme :

- Le décollement du ou des supports de fabrication et l'enlèvement de la matière première non consolidée. Cette étape est quasiment tout le temps nécessaire.
- Les traitements thermiques pour relaxer les contraintes des pièces métalliques
- Les traitements de surface, en particulier le polissage, pour réduire la rugosité de surface des pièces. Celle-ci est souvent due à l'effet d'escalier lors de la fabrication selon l'axe Z mais aussi au fait que la consolidation de la matière ne permet pas en pratique d'avoir la géométrie exacte du modèle virtuel, notamment selon les axes X et Y.
- La fonctionnalisation des surfaces comme le dépôt de couches de métal ou de céramique par CVD, procédés sol-gel ou électrochimiques par exemple.

1.2.5. Applications principales des pièces réalisées par FA

Les applications des pièces réalisées par fabrication additive sont réparties entre le prototypage (modèles cosmétiques et prototypes fonctionnels), la fabrication de pièces finies, l'outillage (outils métalliques, moules en polymère, gabarits), la recherche et les applications diverses. La répartition en pourcentage du nombre de pièces fabriquées est donnée par la Figure 19.

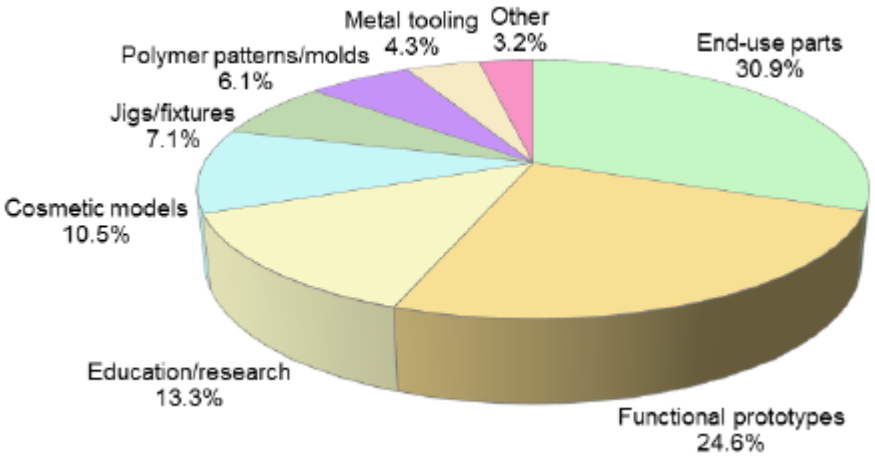


Figure 19 - Répartition de l'utilisation faite des pièces réalisées par fabrication additive [47]

1.2.5.1. Prototypage rapide

Le prototypage a été, historiquement, la première application de la fabrication additive. En effet, elle raccourcit fortement les délais de réalisation et permet donc d'éprouver plus de concepts de produits en moins de temps. La fabrication additive de prototypes a deux objectifs :

- Réaliser des modèles réels permettant d'éprouver des concepts de formes ou de designs pour des finalités esthétiques. Ces modèles sont aussi utilisés pour aider à la planification de tâches ou d'opérations (chirurgie, architecture, etc…).
- Réaliser des pièces fonctionnelles pour tester une ou plusieurs propriétés physico-chimiques (propriétés thermiques, propriétés mécaniques, etc…).

Le prototypage rapide permet aussi d'évaluer des outils pour l'usinage ou le formage en général à travers l'outillage prototype. Ce dernier peut être utilisé pour produire de petites séries et tester son efficacité et sa rentabilité en vue d'un procédé industriel ultérieur. Le prototypage représente actuellement environ 35% des applications (première par ordre d'importance, Figure 19).

1.2.5.2. Fabrication rapide et outillage

La deuxième grande application de la fabrication additive, qui est apparue après le prototypage rapide, est la fabrication rapide. Elle permet la réalisation de pièces finies qui possèdent les caractéristiques souhaitées : un design et une ou plusieurs fonctionnalités. Ceci a été permis notamment avec l'avènement de la fusion sur lit de poudre durant la seconde moitié des années 1990. Les pièces produites par fabrication additive arrivent à passer des tests de contrôle et de qualité équivalents à ceux effectués sur des pièces industrielles de grande série.

On peut distinguer deux grandes catégories d'application de la fabrication rapide :

- La fabrication additive directe permet de fabriquer directement des pièces possédant la ou les fonctionnalité(s) souhaitée(s) ainsi que le design recherché. Elle est intéressante pour la production de petites et moyennes séries de pièces à haute valeur ajoutée (industrie automobile), à très haute valeur ajoutée (industrie spatiale) ou encore pour la production de pièces personnalisées à la demande (industries dentaire et médicale). La fabrication additive de pièces finies représente environ 31% des applications (deuxième par ordre d'importance, Figure 19)

- L'outillage rapide permet de réaliser des outils complexes, adaptés à l'usinage ou au formage, pour des chaînes de production de grande série, sans modifier toute la chaîne de production. Elle permet d'adapter l'outil pour une pièce spécifique. La fabrication additive d'outils complexes pour la production de grandes séries représente environ 17% des applications (troisième par ordre d'importance, Figure 19).

1.2.5.3. Recherche et éducation

L'utilisation de la fabrication additive pour la recherche et l'éducation représente environ 13% des applications (quatrième par ordre d'importance, Figure 19). La recherche est axée sur :

- L'élaboration de pièces à partir de matériaux non industrialisés ou encore l'élaboration de pièces multi-matériaux [48]. L'assemblage de ces matériaux permet de conférer aux pièces réalisées par fabrication additive, des propriétés nouvelles et multiples (propriétés mécaniques, thermiques et électriques principalement).
- L'amélioration de procédés déjà existants ou encore la création de procédés innovants. Le perfectionnement et l'instrumentation des machines industrielles commercialisées permettent d'améliorer et de comprendre certains mécanismes de dépôt ou de consolidation de la matière. On peut citer respectivement l'utilisation de buses multiples servant à déposer ou enlever sélectivement de la matière et des appareils de caractérisation *in-situ* comme le pyromètre [49].
- Des études plus fondamentales comme la compréhension des propriétés thermomécaniques de pièces métalliques réalisées par fusion de lit de poudre ou la découverte de micro et nanostructures de matière consolidée originales [50].
- L'impression de tissus vivants (3D Bio-printing) qui constitue un domaine à part de la recherche. En effet, il ne s'agit pas de matériau inerte mais de « matériau » vivant. Un des enjeux majeurs de cette recherche est de réussir à assembler et faire croître des cellules vivantes (venant d'un patient par exemple) sur un échafaudage biocompatible pour obtenir à la fin un organe entier fait de tissus fonctionnels [51].

La recherche liée à la fabrication additive a explosé à partir de 2012-2013, notamment avec la publication de plus en plus nombreuse de brevets (Figure 20).

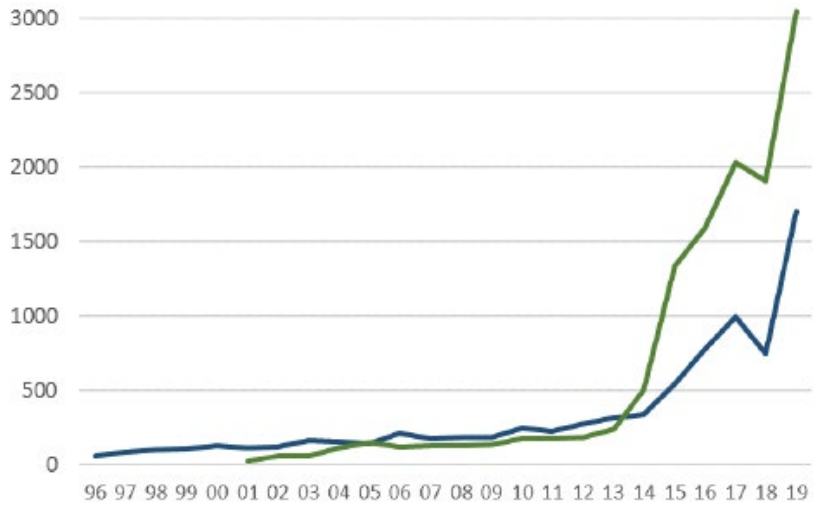


Figure 20 - Nombre de brevets acceptés (courbe verte) et licenciés (courbe bleue) en lien avec la FA [47]

1.2.6. Procédés et matériaux

1.2.6.1. Normes

Les constructeurs de systèmes de fabrication additive ont développé au cours du temps leurs propres technologies et leurs propres matériaux adaptés à leurs machines. Plusieurs secteurs industriels (secteur aéronautique en particulier) ont besoin de suivre des normes pour valider des processus de contrôle et de qualité. Pour combler l'absence de normes, deux comités de normalisation pour la fabrication additive ont vu le jour [47] :

- En 2009, le comité international ASTM F42
- En 2011, le comité technique ISO 261

Ces comités normalisent plusieurs domaines de la fabrication additive :

- Les méthodes de test et de caractérisation des pièces et de la matière première.
- Les méthodes de conception de modèles.
- Les procédés et les matériaux.
- Les mesures d'hygiène et de sécurité.
- La terminologie.
- Les applications.

En 2012, les deux comités de normalisation ont publié une norme conjointe appelée ISO/ASTM52900-15 qui classe en sept catégories les procédés de fabrication additive [18].

1.2.6.2. Matériaux

L'utilisation des procédés de fabrication additive dépend de la nature des matériaux à consolider :

- Les matériaux polymères ou composites à matrice polymère ont une température de travail relativement faible du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques (ramollissement et durcissement) et donc ne nécessitent pas une source d'énergie puissante qui peut s'avérer onéreuse.
- Les matériaux métalliques, céramiques ou composites métal-céramique (cermets) nécessitent d'être consolidés avec une source d'énergie puissante car la température de travail nécessaire pour les fondre ou les fritter est bien plus élevée que celle utilisée pour les matériaux polymères. Les systèmes pour consolider ces matériaux sont donc généralement plus onéreux.

Les matériaux les plus vendus et utilisés pour la fabrication additive sont les polymères, les métaux et les composites à matrice polymère (Figure 21). En revanche, les céramiques sont assez peu utilisées par comparaison aux autres matériaux, sauf pour des industries spécifiques (médecine et odontologie) car elles nécessitent, après leur mise en forme, une étape de frittage pour densifier les pièces.

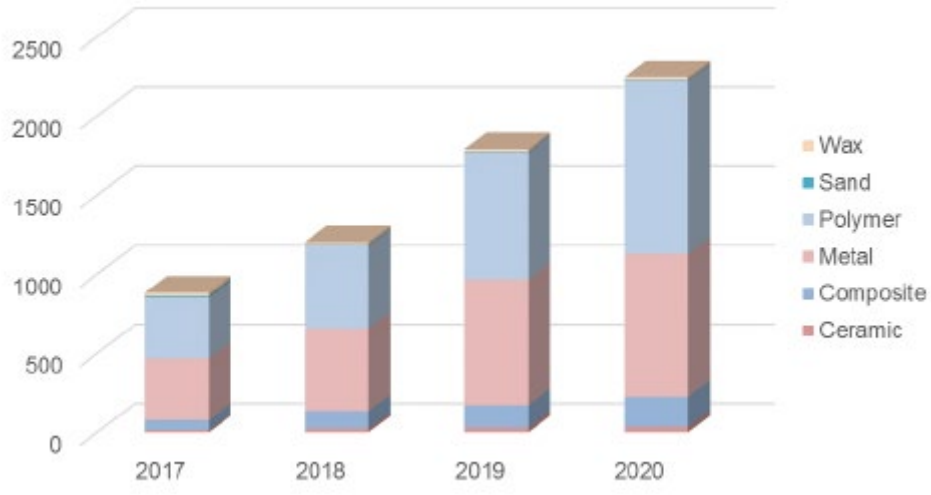


Figure 21 - Répartition en nombre des matériaux fournis pour la FA [47]

Les matériaux polymères pour la fabrication additive sont classés en deux grandes catégories : les polymères thermoplastiques (Figure 22) et les polymères photodurcissables. Les polymères thermoplastiques sont très utilisés pour les procédés d'extrusion de matière ou de fusion sur lit de poudre. Les polymères photodurcissables sont utilisés pour les procédés de photopolymérisation en cuve principalement et pour les procédés par projection de matière.

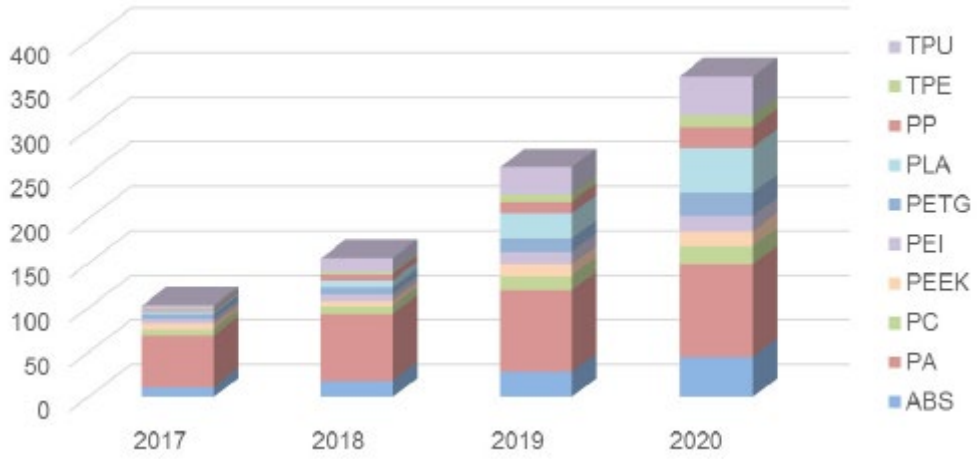


Figure 22 - Répartition en nombre des matériaux polymères thermoplastiques fournis pour la FA [47]

Les matériaux métalliques pour la fabrication additive sont principalement utilisés pour les procédés par fusion de lit de poudre ou par dépôt de matière sous énergie concentrée où ils sont directement fondus. Les métaux les plus utilisés sont les aciers (inoxydables et maraging), les alliages à base nickel (Inconel et Hastelloy en particulier) et les alliages à base de titane (titane pur et TiAl6V4 en particulier) (Figure 23). Ils sont souvent mis en œuvre par l'industrie aérospatiale. Les alliages à base d'aluminium sont cependant utilisés en quantité moindre par rapport aux autres alliages. L'industrie médicale et dentaire a quant à elle recours très fréquemment aux alliages à base de cobalt.

Les autres métaux sont beaucoup moins employés du fait de leur mise en œuvre difficile (le cuivre pur absorbe peu le faisceau des lasers utilisés en fusion de lit poudre ou par dépôt de matière) ou de leur prix même si les métaux précieux comme l'or trouvent des débouchés dans la joaillerie. Il existe des applications de niche utilisant des métaux réfractaires (tungstène, etc…).

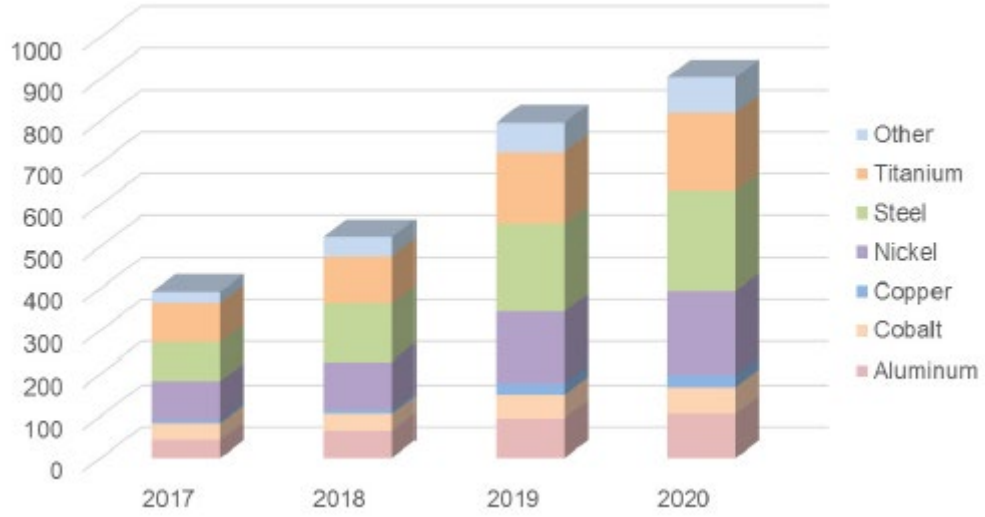


Figure 23 - Répartition en nombre des matériaux métalliques fournis pour la FA [47]

Les matériaux céramiques pour la fabrication additive sont rarement directement consolidés car leur température de fusion est très élevée. De plus, les matériaux céramiques absorbent peu les faisceaux laser utilisés pour la fusion de lit de poudre ou pour le dépôt de matière. Du fait de la nature diélectrique de la plupart des matériaux céramiques, l'utilisation d'un faisceau d'électrons est impossible. Ils nécessitent souvent d'être mis en forme préalablement à l'aide d'un liant (procédés par projection de liant) ou d'être dispersés sous forme de charges dans un composite à base de polymère (procédés par extrusion ou projection de matière).

1.2.6.3. Photopolymérisation en cuve – Vat Photopolymerization (VPP)

Les procédés par photopolymérisation en cuve mettent en œuvre une résine polymère liquide photodurcissable par interaction avec une source d'énergie rayonnante (laser, LED, etc…) et qui est contenue dans une cuve. Les polymères thermodurcissables sont des polymères qui sont solidifiés par réaction de polymérisation grâce à l'action d'une source d'énergie, sous forme de chaleur ou de rayonnement, pouvant être activée par la présence de catalyseurs. La polymérisation est une réaction chimique dans laquelle les monomères s'assemblent entre eux pour former des macromolécules. Généralement, les polymères thermodurcissables avant polymérisation sont constitués d'une résine plus ou moins visqueuse avec éventuellement des catalyseurs ajoutés. Les photopolymères sont des polymères thermodurcissables sous l'action d'un rayonnement. Les plus utilisés sont les polymères à base d'époxydes, d'acrylates ou de cyanates.

Un système mécanique étale une couche d'épaisseur contrôlée de résine sur une plateforme amovible selon l'axe Z. La couche étalée est durcie sélectivement par une source d'énergie de type UV ou visible. Il existe deux types de technologie (Figure 24) :

- Les procédés où la couche de photopolymère est durcie sélectivement par un faisceau laser, sont appelés procédés par stéréolithographie. Le laser est piloté à l'aide de 2 miroirs galvanométriques (X-Y). Le type de rayonnement peut être UV ou visible, ceci dépend de la nature de la résine photodurcissable. L'absorption du rayonnement peut être à un seul photon (absorption classique) ou multi-photons. Celle-ci permet d'obtenir des résolutions spatiales submicroniques et permet donc la micro-fabrication. Elle dépend de la nature de la résine photodurcissable mais aussi du faisceau laser.
- Les procédés où la couche de photopolymère est durcie sélectivement par un système de projecteur appelés procédés par traitement numérique de la lumière. Celui-ci est composé d'une source lumineuse de type lampe ou LED et d'une matrice de micromiroirs pilotés par le logiciel de fabrication. Les micromiroirs sont orientés individuellement de façon à projeter la lumière issue de la lampe ou LED sous forme d'une image de la section sur la couche de résine à photopolymériser. Ce type de procédé permet donc de durcir sélectivement une couche en un instant et donc de réaliser des fabrications très rapides par rapport aux procédés avec balayage de faisceau laser. Cependant ce procédé est limité aux petites et moyennes pièces.

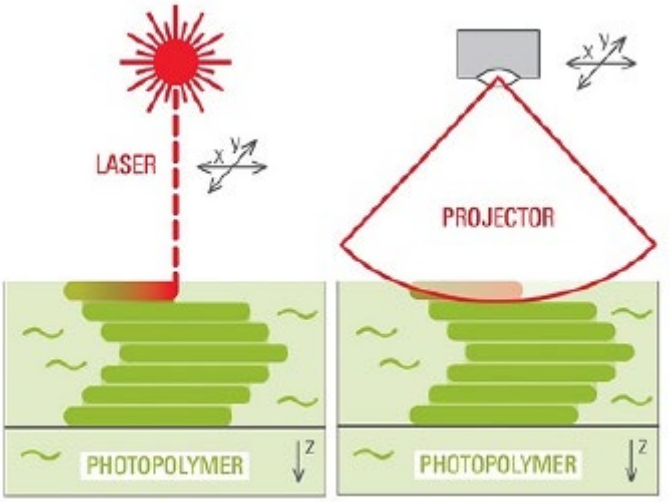


Figure 24 - Schéma de principe des procédés par photopolymérisation en cuve [47]

La fabrication d'une pièce par photopolymérisation en cuve peut se faire à l'envers ou à l'endroit par rapport à l'axe Z. Pour la fabrication à l'envers, la source d'énergie passe à travers une fenêtre transparente aux rayonnements de la source. La fenêtre se trouve au fond de la cuve. La plateforme de fabrication est donc immergée dans la résine et à chaque changement de couche, la résine s'infiltre entre la dernière couche photopolymérisée et la fenêtre.

Les résines photodurcissables peuvent être chargées en poudres ou fibres de matériaux divers pour apporter des propriétés particulières à la pièce (propriétés esthétiques, mécaniques, électriques, etc…).

1.2.6.4. Extrusion de matière – Material Extrusion (MEX)

Les procédés par extrusion de matière mettent en œuvre des matériaux qui sont extrudés et déposés sélectivement par une buse d'extrusion. Le matériau se solidifie lors du dépôt. Pour fabriquer une section de la pièce, la buse d'extrusion ou la plateforme de fabrication bougent selon les axes X et Y.

Pour fabriquer la section suivante, soit la plateforme de fabrication descend ou la buse d'extrusion monte selon l'axe Z. Il existe deux technologies (Figure 25) :

- Les procédés d'extrusion de filaments à base de polymère thermoplastique. Les polymères thermoplastiques sont des polymères qui se déforment de manière irréversible quand ils subissent un échauffement. Le chauffage de ce type de polymère permet donc de le ramollir à divers degrés de viscosité en fonction de la température de chauffe. Quand il est refroidi, il se solidifie. Les filaments de polymère sont enroulés autour d'une bobine. Les polymères thermoplastiques les plus utilisés sont les polymères à base de polyamides (PA), d'acrylonitrile butadiène styrènes (ABS) et d'acide poly-lactique (PLA).
- Les procédés d'extrusion de pâtes, gels ou liquides visqueux faits de matériaux divers (céramiques, composites, nourriture, béton, argiles, etc…). Ces matériaux sont déposés par extrusion par un système de piston, souvent sans chauffage.

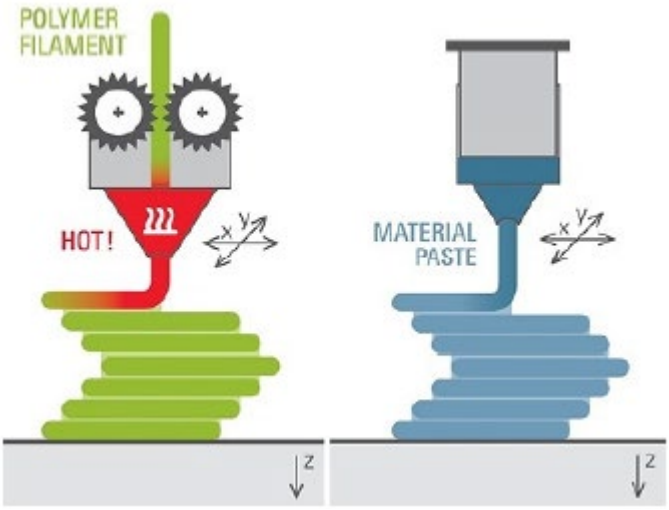


Figure 25 - Schéma de principe des procédés par extrusion de matière [47]

Les procédés d'extrusion sont les plus utilisés en fabrication additive du fait de :

- Leur faible coût qui résulte des matériaux mis en œuvre (polymères thermoplastiques) ou des machines utilisées.
- Leur facilité d'utilisation. Les machines peuvent être de tailles très diverses : elles peuvent être simplement posées sur un bureau pour fabriquer des petites pièces jusqu'à l'utilisation de machines permettant de fabriquer des maisons par extrusion de béton.

Les systèmes de fabrication par extrusion de matière peuvent avoir un seule ou plusieurs buses d'extrusion, ceci permettant la fabrication additive multi-matériaux.

1.2.6.5. Projection de matière – Material Jetting (MJT)

Les procédés par projection de matière reposent sur la projection de matériaux sous forme de gouttes par une tête d'impression de type jet d'encre sur une plateforme de fabrication.

Le système de fabrication additive par projection de matière peut contenir une ou plusieurs têtes d'impression, permettant la fabrication additive multi-matériaux. Il existe plusieurs technologies (Figure 26) :

- La ou les têtes d'impression projettent des gouttes de résine liquide à base de polymère photodurcissable qui est durcie simultanément par un faisceau de lampe UV. Les têtes d'impression pour cette technologie utilisent souvent un système piézoélectrique vibrant qui permet l'éjection de gouttes.
- La ou les têtes d'impression projettent des gouttes de cire ou de polymère thermoplastique, fondus préalablement par la ou les têtes d'impression. Celles-ci contiennent alors un système de chauffage. Cette technologie n'a pas besoin de lampe UV car le matériau est solidifié lors de son dépôt sur la plateforme de fabrication. Les têtes d'impression pour cette technologie utilisent souvent un système piézoélectrique vibrant qui permet l'éjection de gouttes.
- La ou les têtes d'impression projettent des gouttes de matériau sous forme de nanoparticules (métal ou non-métal) par atomisation. Les matériaux sous forme de nanoparticules ont la propriété intéressante d'avoir une température de fusion plus basse que le même matériau sous forme de particules de taille micronique [52]. Ceci permet donc de fondre des métaux sans avoir un système de chauffage conséquent. Une fois les nanoparticules fondues, la tête d'impression projette les gouttes à l'aide d'un flux de gaz inerte qui atomise le bain liquide sous forme de gouttes individuelles. Cette technologie permet de s'affranchir de l'utilisation de polymères en tant que matrice.

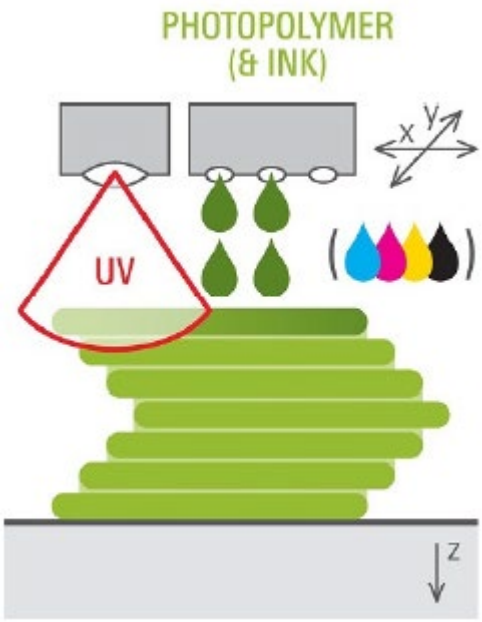


Figure 26 - Schéma de principe des procédés par projection de matière [47]

De manière générale, les procédés par projection de matière permettent de fabriquer de façon aisée des pièces pour l'électronique comme les circuits imprimés qui contiennent des pistes métalliques comprises dans une matrice diélectrique à base de polymère. Les pistes métalliques peuvent être réalisées sur plusieurs couches différentes et reliées entre elles.

1.2.6.6. Projection de liant – Binder Jetting (BJT)

Les procédés par projection de liant combinent une partie des technologies par fusion de lit de poudre et une partie des technologies par projection de matière. Une ou plusieurs têtes d'impression par jet d'encre projettent des gouttes de liant sur un lit de poudre. Le liant va agglomérer les grains de poudre de manière sélective.

Quand une section de la pièce est consolidée, une couche de poudre est étalée sur la couche précédente puis le dépôt sélectif de liant se poursuit pour former une nouvelle section de la pièce. Après fabrication, la pièce doit être traitée en plusieurs étapes (Figure 27) :

- Une étape d'enlèvement du liant par dissolution ou décomposition du liant. En effet, Le liant n'étant pas un matériau constitutif de la pièce, il est en général nécessaire de l'enlever. Cependant, dans certains cas, Le liant peut servir de réactif, par exemple la projection d'eau sur de la poudre de gypse pour former du plâtre. Il est possible d'avoir plusieurs têtes d'impression de type jet d'encre pour projeter des liants pigmentés différents et changer ainsi localement la couleur de la pièce.
- Une étape de frittage pour densifier la pièce. Lors de cette étape, il se produit généralement un phénomène de retrait. Pour éviter ce problème, un matériau peut être infiltré au préalable à l'intérieur des porosités de la pièce non frittée pour limiter son retrait.

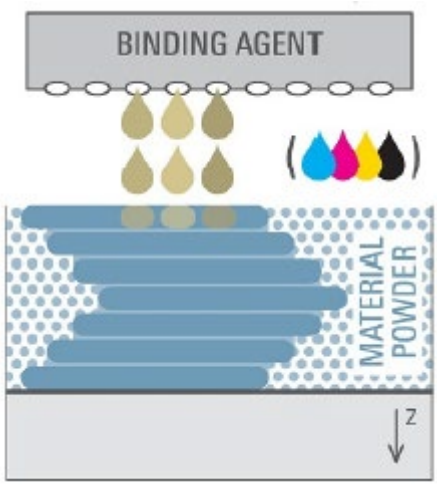


Figure 27 - Schéma de principe des procédés par projection de liant [47]

Les matériaux mis en œuvre sont sous forme de poudre. Ils peuvent être en céramique, métal, polymère ou composite. Les conditions d'enlèvement du liant et de frittage dépendent de la nature du matériau.

1.2.6.7. Fusion de lit de poudre – Powder Bed Fusion (PBF)

Les procédés par fusion de lit de poudre reposent sur la fusion sélective par une source d'énergie. Une fois qu'une section de la pièce est consolidée, une couche de poudre est étalée sur la couche précédente par le moyen d'un système d'étalement (composé généralement d'un rouleau et d'un racleur). La couche nouvellement étalée est fondue sélectivement par l'action d'une source d'énergie pour former une nouvelle section de l'objet. Il existe plusieurs technologies basées sur ce procédé, dépendantes des matériaux à consolider :

- Le frittage de poudres polymères thermoplastiques par faisceau laser ramollit d'abord la poudre polymère thermoplastique de façon sélective (Figure 28). Les grains de poudre polymère étant ramollis par interaction avec le faisceau laser, ils peuvent se souder entre eux par frittage. L'utilisation de poudres polymères thermoplastiques a deux avantages pratiques. Le premier est qu'il ne faut que des puissances de laser faibles pour ramollir la poudre. Le second avantage est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des supports reliant la plateforme de fabrication à la pièce, la poudre non frittée servant directement de supports.

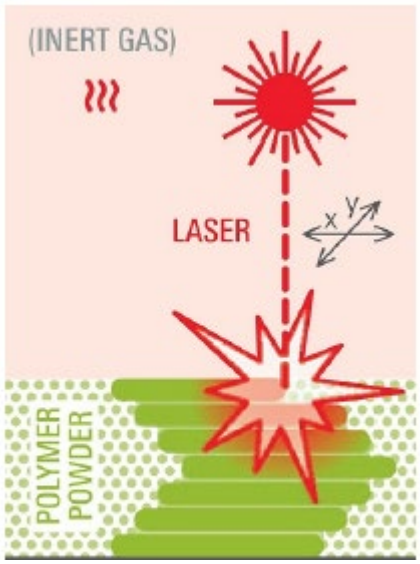


Figure 28 - Schéma de principe du procédé de fusion de lit de poudres polymères thermoplastiques par faisceau laser [47]

- La fusion de poudres métalliques, céramiques ou cermets par faisceau laser permet de fondre directement la poudre en atteignant l'état liquide de façon sélective (Figure 29). Lors du refroidissement, généralement très rapide après le passage du laser, il se forme des cordons de soudure solides. Les températures pour fondre des matériaux métalliques ou céramiques sont élevées voire très élevées. Il est donc nécessaire d'avoir un faisceau laser suffisamment puissant pour fondre la poudre. Les gradients de température élevés entre la fusion et le refroidissement génèrent des contraintes thermomécaniques considérables. Des structures de support de la pièce ont pour rôle d'éviter la déformation de la pièce métallique en assurant une bonne évacuation de la chaleur vers la plateforme de fabrication, donc en réduisant le plus possible les gradients thermiques.

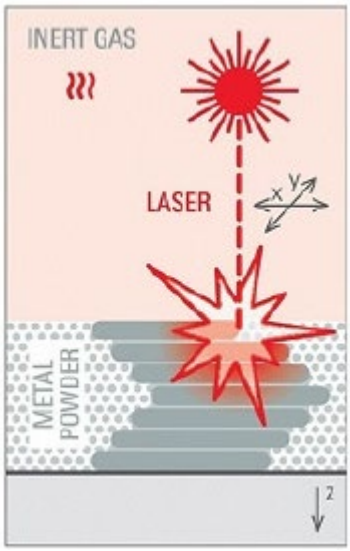


Figure 29 - Schéma de principe du procédé de fusion sur lit de poudres métalliques par faisceau laser [47]

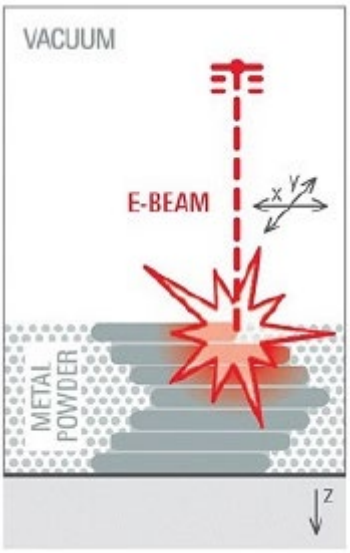


Figure 30 - Schéma de principe de la fusion sur lit de poudres métalliques par faisceau d'électrons [47]

- La fusion de poudres métalliques par faisceau d'électrons permet de fondre directement la poudre comme le faisceau laser (Figure 30). La fusion par faisceau d'électrons est plus rapide et génère moins de contraintes thermomécaniques par apport à la fusion par faisceau laser. Cela permet donc de réduire en nombre les structures de support. Cependant cette technique a des inconvénients. La résolution spatiale et la finesse des détails des pièces sont moins bonnes que celles des pièces par fusion par faisceau laser [53] (Tableau 6). Seuls les matériaux conducteurs peuvent être utilisés dans ce procédé, ce qui limite l'application aux métaux.

- Le frittage de poudres polymères thermoplastiques à haute vitesse repose sur l'utilisation combinée d'une tête d'impression de type jet d'encre pour projeter une encre noire absorbant les rayonnements infrarouges et la technologie de fusion de lit de poudre polymère (Figure 31). Le dépôt sélectif de l'encre est suivi d'un apport d'énergie d'une lampe infrarouge qui irradie toute la surface du lit de poudre. Seules les parties imprégnées se ramollissement et frittent du fait de l'absorbance améliorée pour les rayonnements infrarouges. Des têtes d'impression de type jet d'encre supplémentaires peuvent être utilisées pour projeter des liants pigmentés pour colorer sélectivement la pièce.



Figure 31 - Schéma de principe de la fusion sur lit de poudres polymères par lampe IR et projection d'absorbants IR et de liants pigmentés [47]

Pour les procédés de fusion de lit de poudre, les termes fusion et frittage sont souvent employés pour désigner le même procédé mais cela peut prêter à confusion : pour le cas des métaux et parfois des céramiques, il s'agit effectivement d'une fusion de matériau généralement (passage d'un état solide à un état liquide) mais il se peut aussi que les grains de poudre soient seulement frittés (diffusion en phase solide ou liquide de matériaux aux joints de grains créant une liaison chimique entre les grains). Tout dépend des valeurs de paramètres pour la consolidation du lit de poudre (puissance du laser par exemple). L'emploi du terme fusion pour les procédés de fusion sur lit de poudre est à prendre au sens général de liaison entre les grains de poudre pour former une entité solide plus grande.

En revanche, pour le cas des polymères thermoplastiques, le matériau ne fond pas véritablement au sens du passage de l'état solide à l'état liquide mais il se ramollit en devenant de plus en plus fluide. Les grains de poudre polymère thermoplastique sont plus ou moins ramollis et un processus de frittage a lieu entre les grains. Le refroidissement du polymère augmente sa viscosité jusqu'à ce qu'il atteigne sa température de transition vitreuse, où il redevient solide.

Les procédés de fusion sur lit de poudre sont relativement plus chers et compliqués à mettre en œuvre par rapport aux autres procédés mais ils permettent de mettre en forme et consolider avec une bonne résolution spatiale des matériaux (métaux et parfois céramiques) que ne peuvent pas faire les autres procédés. Leurs prix plus élevés s'expliquent par la technologie elle-même (canons à électrons comparables à ceux que l'on trouve dans des microscopes électroniques, le système de génération et de mise en forme d'un laser de plusieurs centaines de Watt ou encore le système de filtration et d'inertage de l'atmosphère) mais aussi par les coûts de maintenance et de post-traitements (tamisage et dessication des poudres, traitements thermiques pour relaxer les contraintes mécaniques pour les pièces métalliques ou encore le retrait des structures de support et les finitions de surface) et enfin par le prix de la matière première elle-même (poudre de titane par exemple).

Les procédés de fusion sur lit de poudre sont les plus utilisés pour consolider et mettre en forme les métaux. Ceux-ci ont souvent besoin d'être consolidés sous atmosphère inerte ou sous vide pour éviter leur oxydation.

1.2.6.8. Dépôt de matière sous énergie concentrée – Directed Energy Deposition (DED)

Les procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée utilisent des sources d'énergie focalisées pour fondre le matériau qui est déposé. On peut distinguer deux catégories de technologies :

- Les procédés utilisant la projection de poudres par flux de gaz inerte. La source d'énergie est dans la plupart des cas un faisceau laser (Figure 32). Le système se présente sous la forme d'une buse possédant plusieurs orifices. L'orifice central sert de sortie pour le faisceau laser et les orifices concentriques autour, servent à projeter des poudres d'un ou plusieurs matériaux, de manière simultanée ou non, à l'aide d'un gaz inerte. Des pièces multi-matériaux de type métal-métal ou métal-céramique peuvent ainsi être réalisées.

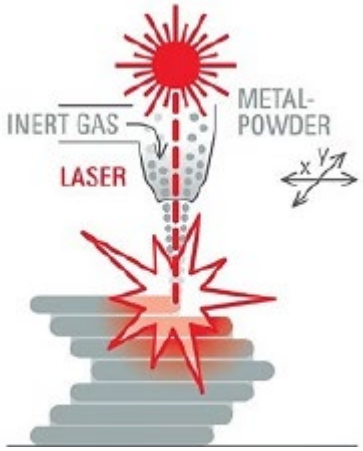


Figure 32 - Schéma de principe du procédé de dépôt de matière (poudre projetée par flux de gaz inerte) sous énergie concentrée (faisceau laser) [47]

- Les procédés utilisant un filament métallique (Figure 33). La source d'énergie est dans la plupart des cas un faisceau d'électrons focalisé sur le bout du filament métallique pour le fondre. Le mouvement du système canon à électrons et alimentation en filament métallique est synchronisé selon 4 ou 5 axes. Il est nécessaire de faire le vide dans l'enceinte de travail si la source d'énergie est un canon à électrons. Une autre source d'énergie consiste à générer un plasma entre le filament et la plateforme de fabrication. Le plasma peut être directement généré en créant un arc électrique entre le bout du filament et la plateforme de fabrication. Une torche plasma peut également être utilisée. Une dernière méthode possible d'apport d'énergie et de dépôt simultané consiste à faire passer un courant électrique dans le filament métallique qui sera fondu par effet Joule.

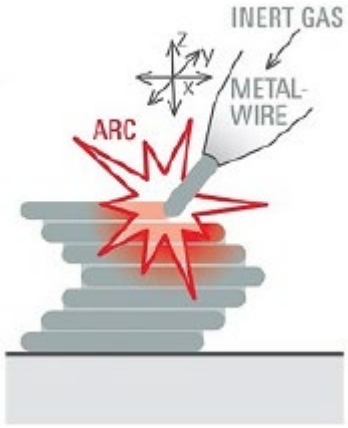


Figure 33 - Schéma de principe du procédé par dépôt de matière (filament métallique) sous énergie concentrée (faisceau d'électrons ou plasma) [47]

Les systèmes de procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée utilisent un système motorisé 4 ou 5 axes pour bouger la buse (faisceau laser et poudres projetées) ou encore le système d'alimentation du filament et d'apport d'énergie (faisceau d'électrons, torche plasma, plasma à arc, effet Joule) de manière à pouvoir fabriquer des pièces métalliques complexes de petites et grandes dimensions. Le fait de pouvoir orienter le système de fabrication dans la plupart des directions permet de l'utiliser pour la réparation de pièces abîmées ou défectueuses (aubes de turbines par exemple) ou encore pour personnaliser une pièce déjà existante.

Les résolutions obtenues sont assez faibles comparativement aux procédés par fusion de lit de poudre. La pièce brute est généralement plus grande que la pièce représentée sur le modèle virtuel. Il est donc nécessaire de la rectifier. De nouvelles technologies hybrident un système de dépôt de matière sous énergie concentrée avec une machine de fraisage à commande numérique pour réaliser l'étape d'usinage *in-situ*.

1.2.6.9. Stratification de couches – Sheet Lamination (SHL)

Les procédés par stratification de couches mettent en œuvre des feuilles de matériaux qui sont empilées et liées entre elles. Après avoir lié une nouvelle feuille à la précédente, un système découpe la feuille selon les formes de la section. Il existe plusieurs technologies pour ce type de procédé :

- Des feuilles de papier sont collées entre elles à l'aide d'un adhésif étalé sur leur face inférieure (Figure 34). Le collage est effectué par thermocompression puis un système d'usinage (faisceau laser ou une lame) découpe la feuille collée de manière à former une section de la pièce. Les feuilles peuvent être imprimées pour fabriquer des objets en couleur

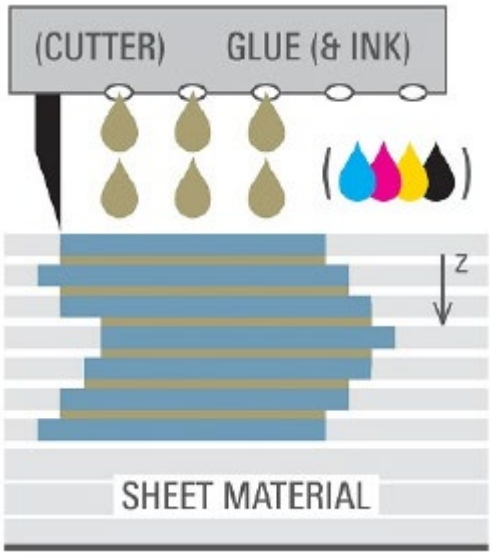


Figure 34 - Schéma de principe des procédés de stratification de couches [47]

- Des feuilles de métal sont soudées par thermocompression. L'apport d'énergie se fait sous forme d'ultrasons. Un système d'usinage (généralement une lame ou un laser) découpe ensuite la feuille selon les contours de la section de la pièce.
- Des feuilles de fibres de carbone ou de verre sont liées entre elles par dépôt d'adhésifs liquides et de poudres polymères. Les feuilles sont découpées à chaque itération à l'aide d'un système d'usinage. Afin de réaliser une pièce composite, la pièce nécessite d'être chauffée dans un four pour fondre la poudre polymère intercalée entre les feuilles de fibres.

1.2.6.10. Comparaisons entre procédés

Les comparaisons entre les différents procédés de fabrication additive sont présentées dans le Tableau 6. Les procédés par dépôt de matière sous énergie concentrée permettent de fabriquer des grandes pièces par rapport aux autres procédés. Cependant, les résolutions spatiales sont les plus mauvaises. C'est pourquoi il est nécessaire d'usiner la pièce en fin de fabrication. A l'inverse, les procédés par photopolymérisation en cuve et par jet de matière permettent d'obtenir les meilleures résolutions spatiales mais les volumes de fabrication sont plus petits. Les trois autres procédés (projection de liant, fusion sur lit de poudre et extrusion de matière) ont des résolutions spatiales intermédiaires qui dépendent de la technologie utilisée. Il en est de même pour les volumes de fabrication.

Catégorie de procédé	Technologie	Fabricant	Volume de fabrication	Résolution spatiale XY	Résolution spatiale Z
VPP	SL	3D Systems[54] Stratasys[55] Kloé[56]	22-935 L 67-237 L 100ml	6-7µm 12,7µm 5µm	6-7µm 1,6µm 100nm
	DLP	Envisiontec[57] Prodways[58] Solidscape[59]	100ml-100L 1-106L 350ml	30-100µm 42-50µm 22µm	15-150µm 25-150µm 25µm
MEX	Bioprinting	Envisiontec[57]	4-6L	100µm	1µm
	FDM	Stratasys[55] Markforged[60]	2-510L 6-18L	10-508µm 50-250µm	10 -508µm 50-250µm
MJT	MultiJet PolyJet Aerosol Jet	3D Systems[54] Stratasys[55] Optomec[61]	9-60L 13-400L 4-18L	13-32µm 14-28µm 10-20µm	13-32µm 14-28µm 100nm-6µm
BJT	ColorJet	3D Systems[54] ExOne[62]	6-45L 1-1260L	500-800µm 30-50µm	100µm 30-380µm
PBF	DMP SLS DMLS SLS SLM DMLM EBM	3D Systems[54] 3D Systems[54] EOS[63] EOS[63] SLM Solutions[64] GE Additive[53] GE Additive[53]	1-32L 58-227L 10-64L 16-155L 125ml-123L 21-160L 7-37L	100µm 80-150µm 40-100µm 70-150µm 70-500µm 140-250µm	5-100µm 80-150µm 60-180µm 20-90µm 20-150µm
DED	LMD DMD LENS EBAM	BeAM[65] DMD3D[66] Optomec[61] Sciaky[67]	30-768L 27L-6,5m^3 4L-1,2m^3 3,5m^3	0,8-2,4mm 0,3-5mm	250-750µm

Tableau 6 - Différences de résolution et de volume de fabrication entre procédés de fabrication additive

1.2.7. Ecosystème de la fabrication additive

L'industrie automobile est l'industrie qui utilise le plus la fabrication additive (Figure 35). Elle a été historiquement la première industrie à utiliser la fabrication additive dès la fin des années 1980. Elle utilise principalement le prototypage pour évaluer des designs de voiture ou des pièces fonctionnelles (bloc-moteur, têtes de cylindres, admission d'air, etc…). Elle est aussi utilisée pour la fabrication de moules améliorés (canaux de refroidissement conformes au moule) pour produire des pièces de meilleure qualité en grand nombre, comme des poignées de porte en plastique ou des jantes en métal ou encore pour produire de petites séries de prototypes fonctionnels (boîte de transmission, logement pour amortisseurs, etc…). Le nombre de voitures produites est trop grand pour que la fabrication additive puisse suivre la production en grande série de toutes les pièces d'un véhicule. La fabrication additive produit plus de pièces pour les voitures sportives ou de luxe car les volumes de production sont plus petits et souvent nécessitent un travail d'innovation plus poussé [47][68].

L'industrie des biens de consommation (figurines, accessoires de maison et de bureau, instruments de musique, coques de smartphones, objets d'art, montures de lunettes, chaussures de sport, etc…) constitue une grosse part des utilisateurs de la FA (Figure 35). Elle produit essentiellement des pièces finies en grande quantité et facilement modifiables (design ou fonctions). Cette industrie s'ouvre vers la personnalisation de ces produits en fonction des goûts individuels en produisant des petites séries qui peuvent comprendre des objets aux formes complexes[47][68].

L'industrie aérospatiale constitue une autre partie importante des utilisateurs de la fabrication additive (Figure 35). Les aéronefs (avions, hélicoptères, drones) sont composés de pièces réalisées par fabrication additive. On peut distinguer :

- Les pièces de structure (charnières de portes ou de nacelles de réacteurs, supports divers, etc… [69][70][71]) qui ont vu un allègement de leur masse sans pertes de propriétés mécaniques par optimisation topologique. Elles sont fabriquées par fusion de lit de poudre ou dépôt de matière sous énergie concentrée
- Les pièces de moteur (aubes de turbine[72][73], injecteurs de carburant, allumeurs à étincelles, chambres de combustion) qui subissent des contraintes environnementales importantes (hautes pressions, hautes températures et corrosion). Elles sont réalisées essentiellement par fusion de lit de poudre et dépôt de matière sous énergie concentrée. Les alliages utilisés pour ces pièces sont principalement les alliages à base de nickel. L'intérêt d'utiliser la fabrication additive pour les moteurs est de réduire le nombre de pièces à assembler.
- Les pièces diverses non métalliques, généralement en polymère (accessoires de cabine, conduit d'aération, etc…) qui sont fabriquées essentiellement par les procédés d'extrusion de matière, de photopolymérisation en cuve ou encore par fusion de lit de poudre.

Les véhicules spatiaux (satellites, sondes, stations spatiales) sont composés de pièces, de plus en plus nombreuses, réalisées par fabrication additive. On peut distinguer :

- Les pièces de structure (supports d'antenne pour satellite[74], ossature du CubeSat[75]).
- Les composants de télécommunication pour satellite (guides d'onde[76], cavités résonantes[77], antennes[78][79], filtres[80]).
- Les pièces diverses non-métalliques, généralement en polymère (outils pour la station spatiale internationale, etc…) ou multi-matériaux (cartes électroniques embarquées, etc…).

Les industries médicale et dentaire manifestent également un vif intérêt pour la fabrication additive car elle permet la production de pièces personnalisées donc uniques, avec précision et rapidité (Figure 35). La chirurgie peut en bénéficier largement que ce soit pour étudier et planifier une intervention grâce à des modèles anatomiques fabriqués spécifiquement, pour implanter des prothèses personnalisées ou pour disposer d'instruments chirurgicaux sophistiqués et parfaitement adaptés à l'anatomie du patient. L'odontologie a aussi fréquemment recours à la fabrication additive de bridges et de couronnes personnalisées. Il est clair que ce procédé de fabrication prend une importance croissante notamment grâce au développement des technologies d'imagerie médicale qui autorisent désormais la numérisation d'organes ou de tissus. Leur reproduction par fabrication additive, à « l'identique » ou après élimination d'anomalies pathologiques, est donc relativement aisée et permet le développement d'une médecine personnalisée. Les données d'imagerie médicale sont enregistrées au format DICOM. Les données de surface et de volume contenues dans ce format sont converties au format STL par facettisation des surfaces[47][68].

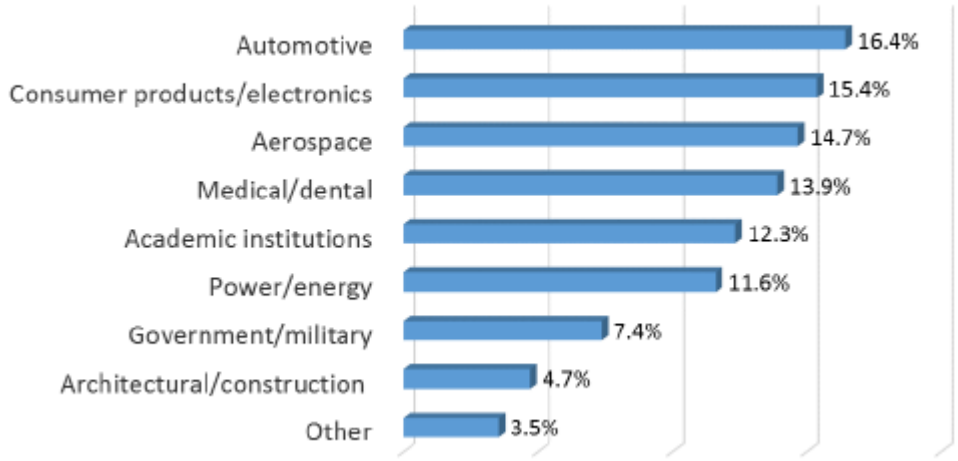


Figure 35 – Répartition des résultats obtenus par les fabricants de systèmes de FA en fonction des secteurs d'activité de leurs clients [47]

Les pays qui concentrent la plupart des constructeurs de machine de fabrication additive sont les Etats-Unis, les pays d'Europe et Israël (Figure 36).

Les pays possédant le plus grand nombre de systèmes de fabrication additive installés sur leur territoire sont (Figure 37 et Figure 38) :

- Les Etats-Unis d'Amérique qui constituent le premier pays (environ 35%)
- La Chine, le Japon et l'Allemagne qui forment le deuxième groupe (environ 30%)
- La Corée du sud, le Royaume-Uni, l'Italie et la France qui peuvent être classés dans un troisième groupe (environ 15%)
- Le reste des pays à posséder des systèmes de fabrication additive représente environ 20%

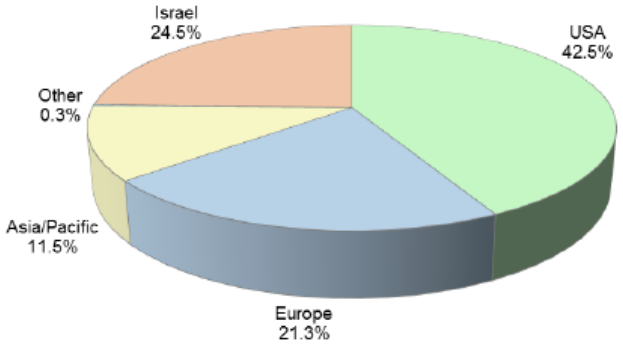


Figure 36 - Parts en nombre des systèmes de FA vendus dans le monde depuis 30 ans environ par les fabricants appartenant aux zones géographiques [47]

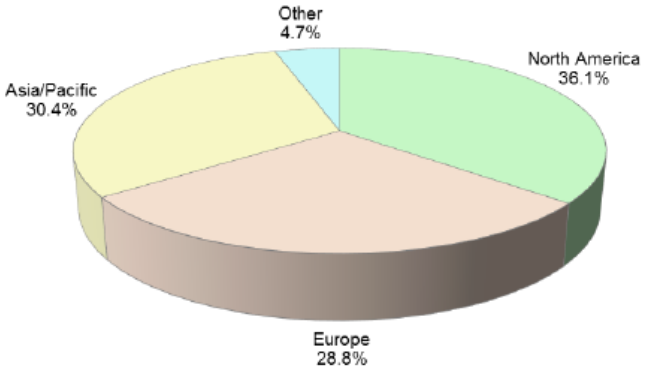


Figure 37 - Parts en nombre des systèmes de FA installés par zones géographiques [47]

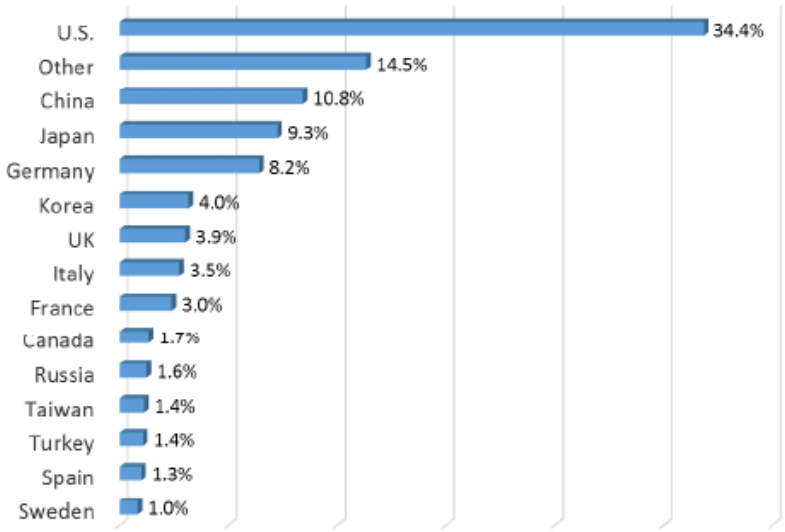


Figure 38 - Répartition des systèmes de fabrication additive installés par pays [47]

Le marché de la fabrication additive (vente de produits réalisés par FA, services et machines) a explosé à partir des années 2010 en multipliant ses revenus par 10 en 10 ans (Figure 39 et Figure 40). Le nombre de systèmes pour la fabrication additive de pièces métalliques pour l'industrie a aussi explosé à partir des années 2012-2013 (Figure 41).

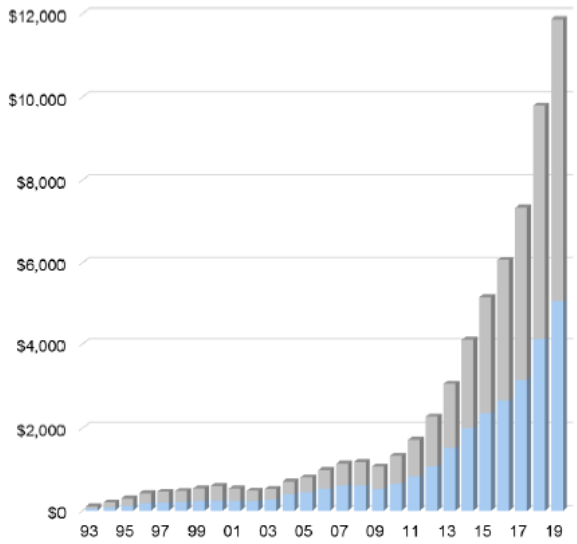


Figure 39 - Revenus (en millions de dollars) générés par la vente de pièces (barres bleues) et par utilisation de services (barres grises) [47]

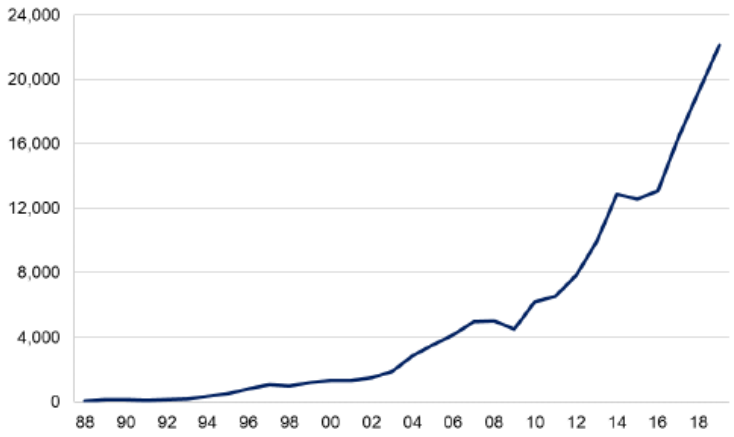


Figure 40 - Nombre (en milliers) de systèmes de FA industriels vendus dans le monde [47]

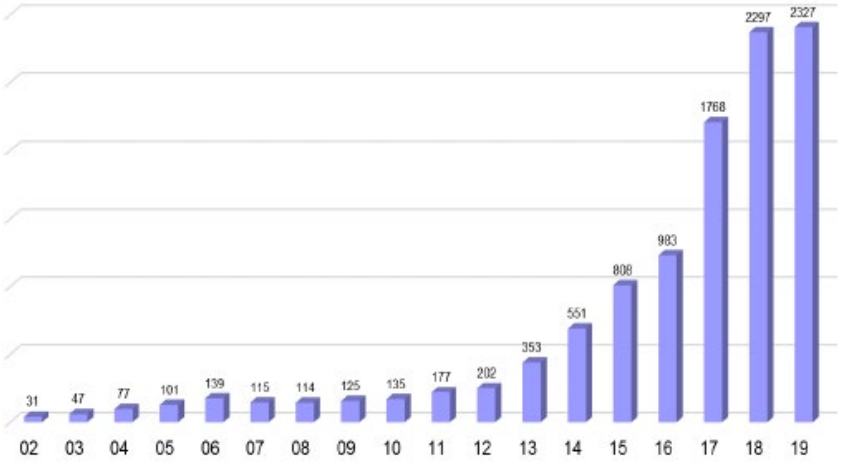


Figure 41 - Nombre de systèmes de FA pour les pièces métalliques vendus dans le monde [47]

Les procédés les plus employés sont représentés sur la Figure 42. Les matériaux les plus vendus et utilisés sont par ordre d'importance :

- Les polymères thermoplastiques (sous forme de poudre ou de filament) qui représentent presque 50% des matériaux vendus (Figure 43). Les plus utilisés sont les polyamides (PA) (Figure 44).
- Les polymères photodurcissables (généralement sous forme de résine liquide) qui représentent environ 32% des matériaux vendus (Figure 43).
- Les métaux qui représentent environ 17% des matériaux vendus (Figure 43). Les plus utilisés sont les aciers (environ 50% des métaux utilisés), les alliages à base de titane (environ 28%) et les alliages à base de nickel (environ 14%) (Figure 45). Les alliages à base d'aluminium ne représentent que 7% des métaux utilisés (Figure 45).
- Les autres matériaux (céramiques, cires, etc…) qui représentent seulement 2% des ventes (Figure 43).

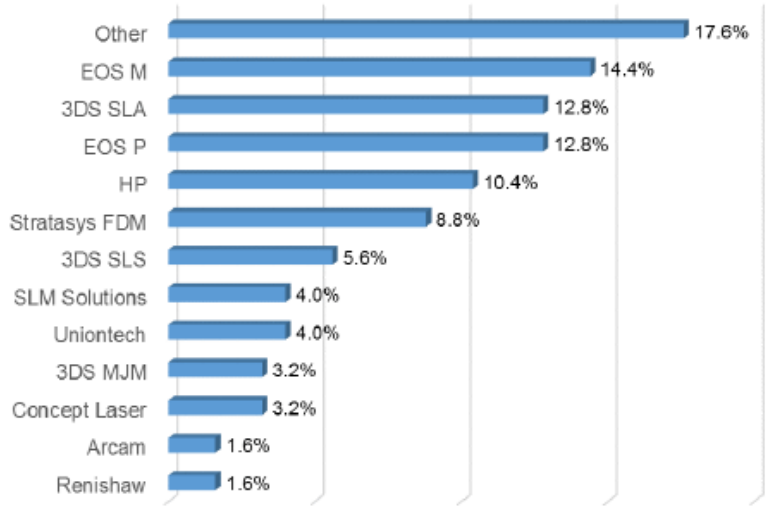


Figure 42 - Technologies de FA les plus employées selon les prestataires de service [47]

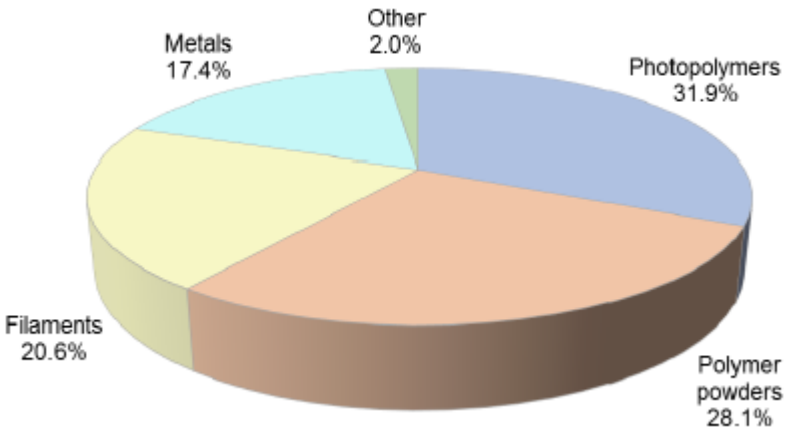


Figure 43 - Répartition des revenus générés par la vente des matériaux pour la FA en fonction du type de matériau [47]

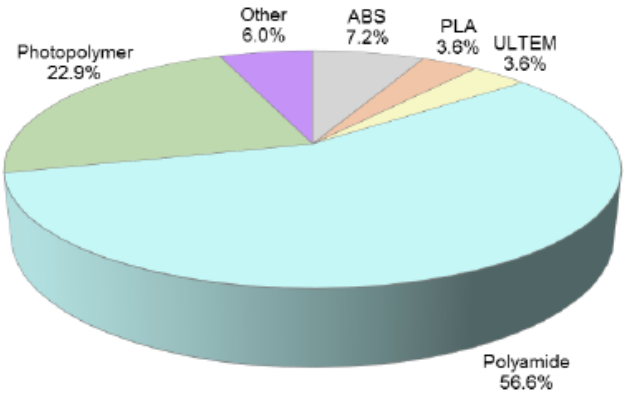


Figure 44 - Répartition des polymères les plus employés selon les prestataires de service [47]

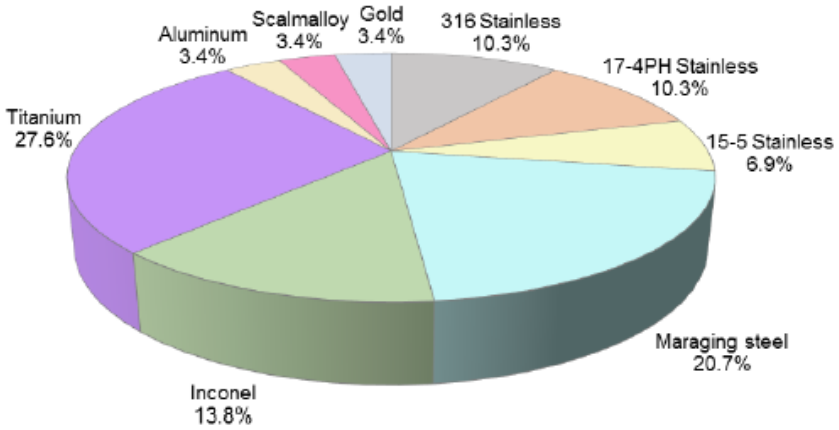


Figure 45 - Répartition des métaux les plus employés selon les prestataires de service [47]

1.2.8. Fabrication additive multi-matériaux

Les pièces multi-matériaux réalisées par fabrication additive sont des pièces constituées d'au moins deux matériaux et dont la distribution varie de manière contrôlée dans au moins une des trois directions de l'espace (Figure 46). Il est préférable de distinguer « multi-matériaux » et « composites ». Contrairement aux pièces multi-matériaux pour lesquelles certaines zones de formes et de tailles contrôlées, sont volontairement constituées d'un matériau donné et d'autres d'un ou plusieurs matériaux différents, les composites sont des associations de plusieurs matériaux répartis de manière relativement homogène, dans l'intégralité du volume d'une pièce.

On peut distinguer deux grandes catégories de pièces multi-matériaux (Figure 47) :

- Celles dont la transition entre les matériaux dans l'espace est continue. On parle de matériaux à gradient fonctionnel de propriétés (FGM – Functionally Graded Material). La transition entre matériaux se fait par l'intermédiaire de plusieurs couches. Ces couches sont constituées généralement d'un mélange des deux matériaux dont la proportion varie dans la direction du changement de matériau.

- Celles dont la transition entre les matériaux dans l'espace est discontinue, c'est-à-dire que l'on passe d'un matériau à l'autre directement. Il existe donc une interface abrupte entre les matériaux.

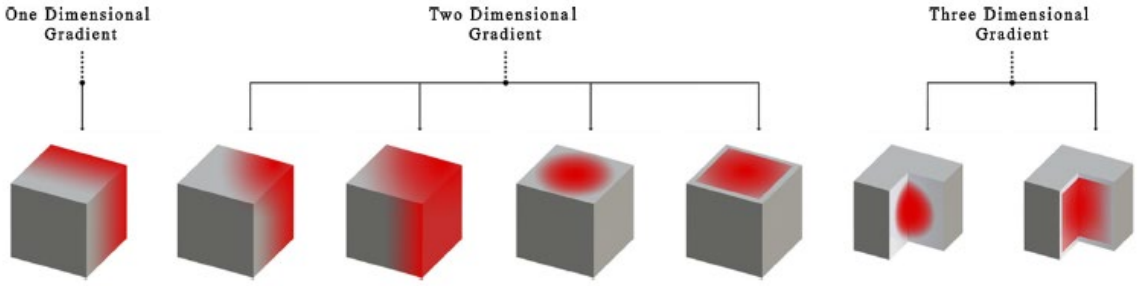


Figure 46 - Multi-matériaux selon les trois directions de l'espace. Les zones rouges et grises contiennent chacune un type de matériau. [81]



Figure 47 - Multi-matériaux conventionnel (à gauche), Matériau à gradient fonctionnel de propriétés (à droite). A et B sont des matériaux différents. [81]

Les procédés de fabrication additive matures permettant de réaliser des pièces multi-matériaux sont essentiellement basés sur des matériaux à matrice polymère.

La projection de matière est un des procédés les plus utilisés pour réaliser des pièces multi-matériaux car l'utilisation de plusieurs têtes d'impression de type jet d'encre permet à chacune d'entre elles de disposer sélectivement un matériau donné dans l'espace. Les encres à base de résine polymère liquide photodurcissable sont chargées en fibres ou particules d'un matériau d'intérêt. Les charges sont généralement choisies pour leurs propriétés électriques et permettent de réaliser des structures multi-matériaux complexes aux propriétés électromagnétiques particulières [82] ou des circuits électroniques imprimés avec une architecture personnalisée [83].

Les charges peuvent être choisies pour d'autres propriétés comme leur réactivité, par fabrication de structures intégrant des nanothermites [84] ou encore pour leur propriétés mécaniques [85].

L'extrusion de matière est aussi très utilisée pour fabriquer des pièces multi-matériaux. Les systèmes mis en œuvre peuvent être composés de plusieurs buses d'extrusion permettant des réaliser les pièces multi-matériaux. Les matériaux constituant les filaments sont généralement à matrice polymère thermoplastique. Les filaments peuvent être chargés en fibres ou en particules dont le matériau a une propriété particulière. Le procédé d'extrusion permet de réaliser directement des composants ou des circuits imprimés électroniques à l'aide de filaments chargés en particules conductrices [86]. Il permet aussi de réaliser des pièces avec des matériaux réactifs [87] ou encore des condensateurs [88]. Des photopolymères peuvent être extrudés puis consolidés avec une lampe UV pour réaliser des capteurs de pression [89].

Des systèmes expérimentaux par photopolymérisation en cuve [90] ou des systèmes hybrides qui associent l'extrusion, la projection et la photopolymérisation de matière [91] permettent également de fabriquer des pièces multi-matériaux.

Réaliser des pièces multi-matériaux avec des assemblages métal-métal ou métal-céramique sans polymères est un des enjeux actuels de la fabrication additive. Les procédés utilisés pour consolider ces matériaux sont essentiellement la fusion de lit de poudre et le dépôt de matière sous énergie concentrée.

Parmi les procédés de dépôt de matière sous énergie concentrée, le procédé LENS (Laser Engineered Net Shaping) est celui qui est le plus utilisé pour fabriquer des assemblages métal-métal ou céramique-métal car il possède une buse dans laquelle plusieurs matériaux peuvent être projetés simultanément au point focal du faisceau laser. Il permet de réaliser des matériaux à gradient fonctionnel de propriétés ou des pièces multi-matériaux avec interfaces abruptes. Il est utilisé pour étudier :

- Des assemblages de métaux différents (TiAl6V4 - Acier inoxydable 316 [92], Acier inoxydable 316L – Acier inoxydable 431 [93], TiAl6V4 – Acier inoxydable 410 [94], Ti-Mo [95], TiAl6V4 – Mo [96], Inconel 718 – TiAl6V4 [97], Acier inoxydable 316L - Inconel 625 [98], Inconel 718 – Alliage de cuivre [99][100], Ti6Al4V – AlSi12 [101], Inconel 625 - Ti6Al4V [102], Co-Fe et Fe-Ni [103])
- Des assemblages métal-céramique (TiAl6V4 - Alumine [104], Inconel 625 – Zircone Yttriée[105], Ti6Al4V- WC [106], NiCrAlY-Zircone Yttriée– Inconel 625-NiCrAlY [107]).

Le procédé WAAM (Wire Arc Additive manufacturing) permet de fondre plusieurs métaux pour former des multi-matériaux (Acier 904L - Hastelloy C-276 [108], Fe-Fe3Ni [109]).

Les procédés par fusion de lit de poudre permettant de réaliser des pièces multi-matériaux sont expérimentaux. Comme pour le procédé LENS, les pièces sont multi-matériaux en associant plusieurs métaux différents essentiellement. Le système est modifié de plusieurs manières :

- Un système de buses mobiles au-dessus du lit de poudre aspire sélectivement certaines parties du lit de poudre et dépose ensuite une poudre d'un autre matériau (Acier inoxydable 316L - Cu10Sn [110], Acier inoxydable 316L - Inconel 718 - Cu10Sn [111], Acier outil 1.2709 - CuCrZr [112])
- Une buse mobile dépose une suspension contenant des particules métalliques qui sont séchées sous flux d'azote (Inconel 625 – Acier 316L [113])
- Une buse mobile dépose sélectivement les matériaux ou le mélange de matériaux de manière à former le lit de poudre (Cu10Sn – Verre [114], AlSi12 – Nickel [115])
- L'expérimentateur change la poudre en cours de fabrication ou commence la fabrication sur un substrat fait d'un matériau différent (Acier inoxydable 316L – Alliage de cuivre - Ti-6Al-4V [116], AlSi10Mg - Al- Cu-Ni-Fe-Mg [117], Acier maraging – Acier outil H13 [118], Aluminium-Zircone [119])

Les procédés par stratification de couches comme le procédé UAM (Ultrasonic Additive Manufacturing) permettent d'assembler des feuilles de métaux différents (Al-Cu-Acier inoxydable [120]).

1.3. Les alliages d'aluminium dans la fabrication additive

Les composants hyperfréquences comme des guides d'onde métalliques ou des résonateurs diélectriques enfermés dans un boîtier métallique sont constitués à la fois de parois métalliques et d'un milieu diélectrique de propagation ou de résonance. Pour avoir un composant de bonne qualité, le métal doit être un très bon conducteur et le milieu diélectrique doit avoir un facteur de perte le plus petit possible. C'est pourquoi le couple de matériau aluminium-alumine est adapté pour ces composants. En effet, l'aluminium est un très bon conducteur (Tableau 5) et l'alumine est une céramique diélectrique à faibles pertes (Tableau 4). L'oxydation sélective d'un lit de poudre d'alliage d'aluminium permettrait de réaliser des pièces multi-matériaux aluminium-alumine.

1.3.1. Propriétés intrinsèques de l'aluminium

Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium sont présentées dans le Tableau 7 [121]. Ce métal est principalement apprécié par l'industrie pour ses conductivités électrique et thermique élevées, sa masse volumique relativement faible et sa bonne résistance à la corrosion.

Cependant, l'aluminium présente des propriétés mécaniques mauvaises (Tableau 7). Pour compenser ces faiblesses, il est donc nécessaire d'ajouter des éléments pour former des alliages spécifiques à l'utilisation finale.

Les alliages à base d'aluminium sont particulièrement utilisés par l'industrie aérospatiale (masse volumique faible) ou électronique (conductivités électrique et thermique élevées).

Property	Unit	Value	Note
Atomic number		13	
Density, ρ	$kg.m^{-3}$	2,698[a]	
Melting point	°C	660.45	$<1{,}013 \times 10^{-3}$ bar
Boiling point	°C	2,056	$<1{,}013 \times 10^{-3}$ bar
Vapour pressure	Pa	3.7×10^{-3}	At 927°C
Mass internal energy, υ	$J.kg^{-1}$	3.98×10^{5}	
Mass thermal capacity, C_p	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	897	At 25°C
Thermal conductivity, λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	237	At 27°C
Linear expansion coefficient, α_l	$10^{-6}\,K^{-1}$	23.1	At 25°C
Electrical resistivity, ρ	$10^{-9}\,\Omega.m$	26.548	At 25°C
Magnetic susceptibility, K		0.6×10^{-3}	At 25°C
Longitudinal elastic modulus, E	MPa	69,000	
Poisson's ratio, ν		0.33	

[a]This is the generally accepted value for the density of metal between 99.65% and 99.99% pure. At 700° C, the density of molten metal of 99.996% purity is 2,357 kg.m^{-3}.

Tableau 7 - Propriétés physico-chimiques de l'aluminium pur [122]

1.3.2. Classement des alliages à base d'aluminium

Parmi les alliages à base d'aluminium, on peut distinguer les alliages de corroyage et ceux de fonderie [123]. Les alliages de corroyage sont mis en forme (extrusion, forgeage, etc…) pour obtenir une pièce (Tableau 8). Ils contiennent généralement entre 1%m et 7%m d'élément d'alliage. Ils forment la majorité des alliages à base d'aluminium et nécessitent de subir des traitements thermiques ou d'écrouissage pour les durcir (Tableau 9).

Les alliages de fonderie sont moulés pour obtenir une pièce (Tableau 10). Ils sont essentiellement représentés par les alliages d'aluminium-silicium (de 1%m à 20%m).

Les alliages à base d'aluminium sont classés par groupes en fonction du ou des éléments d'alliage principaux. Ils ont des caractéristiques communes (coulabilité, facilité de mise en forme, propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, propriétés thermiques, propriétés électriques). Il existe huit groupes [123][124][125]:

- L'aluminium « pur » ou « non allié » (généralement entre 99% et 99,999% en Al)[126] n'a pas d'éléments d'alliage mais des éléments sous forme d'impuretés. Le fer et le silicium sont les principales impuretés trouvées dans cette série. L'aluminium non allié est principalement utilisé pour sa bonne conductivité électrique et thermique mais aussi pour sa facilité de mise en forme. Les applications sont multiples : conducteurs électriques, ustensiles de cuisine, rouleaux de feuilles, objets décoratifs, échangeurs de chaleur, etc…).
- Les alliages d'aluminium-cuivre présentent des propriétés mécaniques à basse et haute température supérieures aux autres alliages d'aluminium (sauf les alliages aluminium-zinc), mais une faible résistance à la corrosion [127]. Ils sont principalement utilisés par l'industrie automobile et aérospatiale notamment pour des pièces de structure.

Table A.4.1 Wrought alloy series

Alloying element(s)	Alloy series
None	1XXX
Copper	2XXX
Manganese	3XXX
Silicon	4XXX
Magnesium	5XXX
Magnesium and silicon	6XXX
Zinc (and copper)	7XXX
Other elements	8XXX

A letter, usually A, placed after the four digits indicates that the alloy is a regional grade; for example, AA1050A is the European grade of AA1050.

Tableau 8 - Alliages de corroyage à base d'aluminium classés en fonction des principaux éléments d'alliage [123]

- Les alliages d'aluminium-manganèse ont de meilleures propriétés mécaniques que l'aluminium non allié tout en ayant une bonne résistance à la corrosion et une facilité de mise en forme [128]. Ils trouvent les mêmes applications que l'aluminium non allié avec des applications plus spécifiques dans les industries de la construction ou alimentaire.
- Les alliages d'aluminium-silicium (parfois avec du magnésium) ont une excellente aptitude à la coulée ce qui permet de les utiliser pour fabriquer des pièces moulées, souvent de forme complexe [129]. Ils ont aussi une bonne résistance à la corrosion et une bonne résistance mécanique. Il s'agit des principaux alliages à base d'aluminium utilisés en fonderie. Ils sont utilisés dans l'industrie automobile, électronique et mécanique.

- Les alliages d'aluminium-magnésium ont de très bonnes propriétés mécaniques, une excellente résistance à la corrosion et une bonne soudabilité [130]. Ils sont utilisés par l'industrie du bâtiment, maritime et automobile ou encore pour fabriquer des objets d'extérieur.

Table A.6.1 Series of wrought aluminium alloys

Mode of hardening	Series	Alloying element	Content range (wt.%)	Additives	Tensile strength R_m (MPa)
Strain hardenable	1xxx	None		Cu	50–160
	3xxx	Manganese	0.5–1.5	Mg, Cu	100–240
	5xxx	Magnesium	0.5–5	Mn, Cr	100–340
	8xxx	Iron and silicon	Si: 0.3–1 Fe: 0.6–2		130–190
Age hardenable	6xxx	Magnesium and silicon	Mg: 0.5–1.5 Si: 0.5–1.5	Cu, Cr	200–320
	2xxx	Copper	2–6	Si, Mg	300–480
	7xxx	Zinc and magnesium	Zn: 5–7 Mg: 1–2	Cu	Without Cu 320–350 With Cu 430–600

Tableau 9 - Alliages de corroyage à base d'aluminium classés en fonction des principaux éléments d'alliage et des techniques de durcissement [124]

- Les alliages d'aluminium-magnésium-silicium sont caractérisés par de très bonnes propriétés mécaniques, une excellente résistance à la corrosion, une bonne soudabilité et une facilité de mise en forme à froid [131]. Ces alliages très polyvalents sont utilisés en général par l'industrie du bâtiment, automobile, navale ou l'industrie mécanique en général.
- Les alliages d'aluminium-zinc (parfois avec du cuivre) présentent les meilleures propriétés mécaniques [132][133]. Ils sont particulièrement utilisés par l'industrie aérospatiale et mécanique.
- Les alliages d'aluminium avec d'autres éléments (lithium, fer-silicium, etc…) sont utilisés pour des applications plus spécifiques [134].

Table A.5.1 Aluminium casting alloys

Alloy element	Designation	
	AA	EN1780
Unalloyed aluminium >99%	1xx.x	10000
Copper	2xx.x	20000
Silicon + magnesium and/or copper	3xx.x	40000
Silicon (binary aluminium-silicon)	4xx.x	40000
Magnesium (major alloying element)	5xx.x	50000
Zinc (major alloying element)	7xx.x	70000

Tableau 10 - Alliages de fonderie à base d'aluminium classés en fonction des principaux éléments d'alliage [125]

1.3.3. Les alliages d'aluminium-silicium

Les alliages d'aluminium-silicium sont très utilisés en fabrication additive, notamment dans les procédés de fusion sur lit de poudre et par dépôt de matière sous énergie concentrée. Le silicium est l'élément d'alliage principal. Les alliages d'aluminium-silicium les plus utilisés en fabrication additive sont AlSi10Mg, AlSi12 et AlSi7Mg [135]. Ces alliages ont une excellente fluidité et ne se contractent que faiblement lors du refroidissement, ce qui permet de réduire les fissures à l'intérieur de l'alliage. Le fait que cet alliage fonde facilement, permet au métal fondu de combler les éventuelles fissures des couches précédentes et donc d'améliorer au final la densité de la pièce. L'alliage AlSi12 est la composition eutectique, ce qui permet de le fondre complètement lorsque la température de fusion atteint 577°C (Figure 48). Les alliages d'aluminium-silicium contiennent une phase très riche en aluminium avec quelques traces de silicium appelée phase α et une phase pure de silicium (Figure 48)[136]. Les alliages d'aluminium-silicium industriels contiennent généralement entre 1%m et 20%m de silicium (Figure 49)[137].

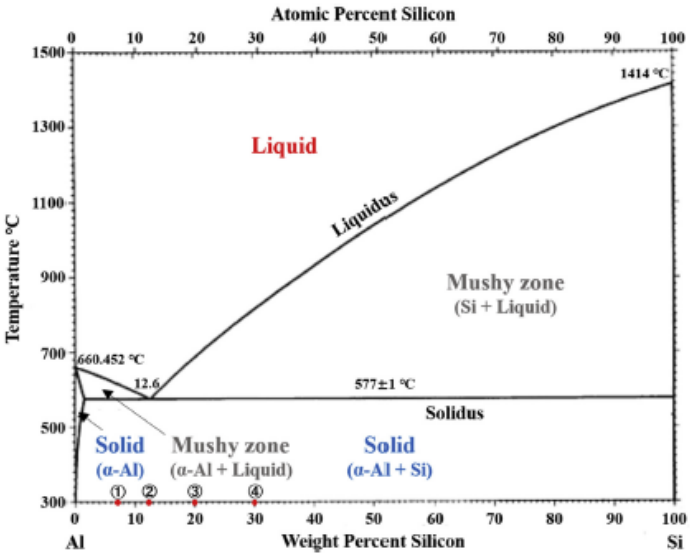


Figure 48 - Diagramme d'équilibre détaillé des alliages d'aluminium-silicium [138]

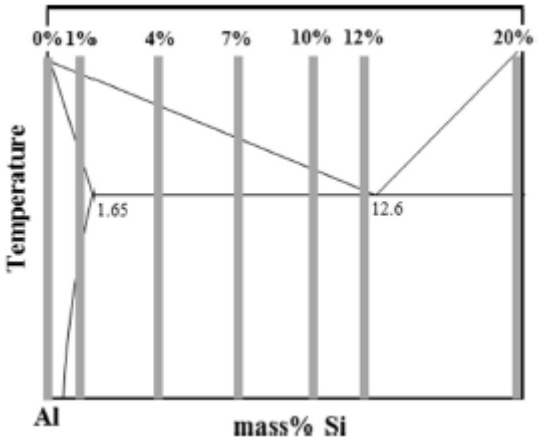


Figure 49 - Diagramme d'équilibre des alliages d'aluminium-silicium pour différentes compositions en silicium. Les compositions sont données par les barres grises : Al, AlSi, AlSi4, AlSi7, AlSi10, AlSi12, AlSi20 [137]

Les microstructures sont très différentes suivant le mode d'élaboration des alliages d'aluminium-silicium. Pour AlSi12, dans le cas du moulage et du forgeage, la microstructure présente une phase α très riche en aluminium sous forme de matrice dont les « charges », sous forme de précipités en silicium et en intermétalliques, composent la deuxième phase (Figure 50)[139]. La taille des précipités en silicium est micrométrique et sous formes de fibres après moulage et forgeage (Figure 50 et Figure 51). Un traitement thermique effectué sur un alliage AlSi12 moulé, en dessous de la température de fusion, grossit la taille des précipités et les rend plus sphériques (Figure 51)[140].

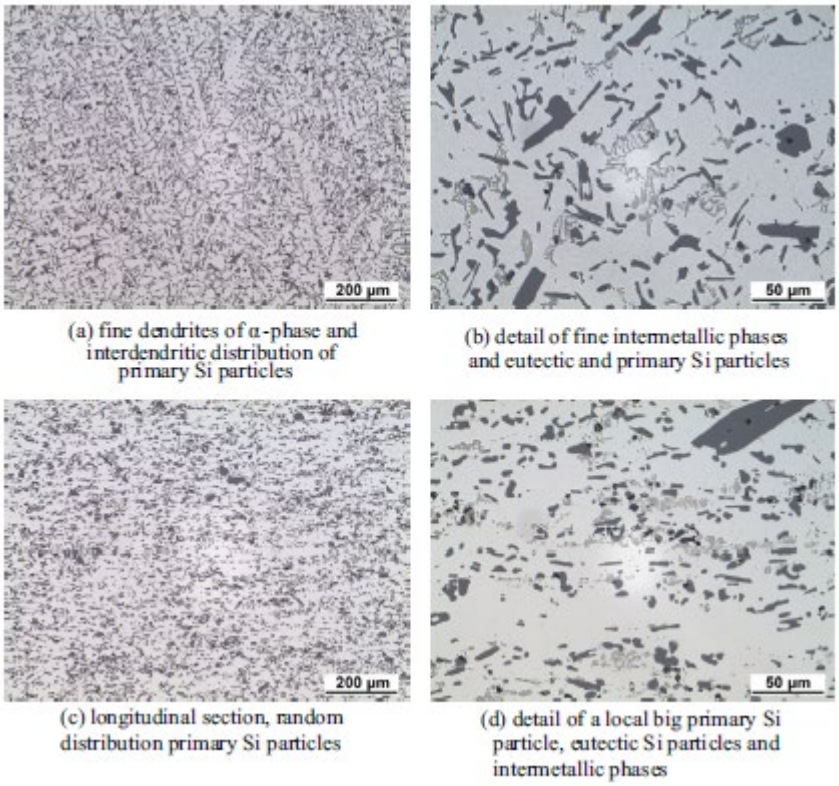


Figure 50 - Microstructures d'un alliage AlSi12 obtenues après moulage (images a et b) puis après moulage et forgeage (images c et d) [139]

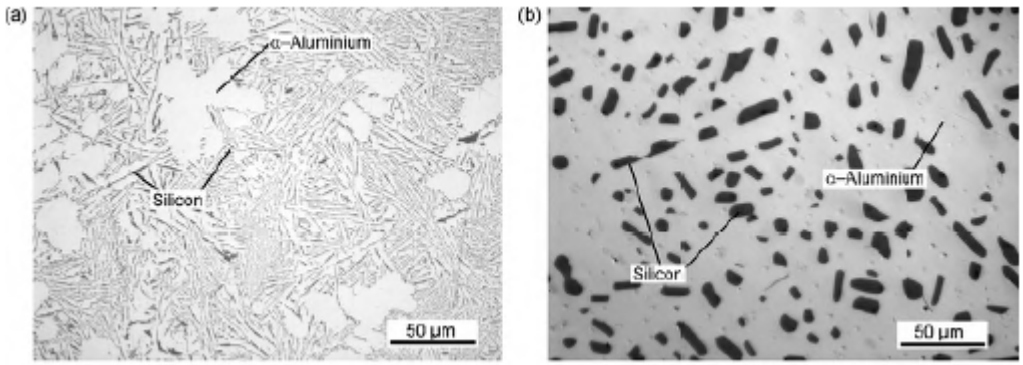


Figure 51 - Microstructures d'un alliage AlSi12 obtenu par moulage. L'image a montre la microstructure telle quelle après démoulage. L'image b montre une microstructure obtenue après 64h de traitement thermique à 540°C [140]

Dans le cas d'un alliage AlSi12 obtenu par fusion par faisceau laser sur lit de poudre, la microstructure est très différente. En effet, les vitesses de fusion et de refroidissement sont extrêmement élevées (103-107 $K.s^{-1}$) et génèrent donc une microstructure où les précipités en silicium sont de taille nanométrique. Les précipités sont plutôt sphériques ou légèrement allongés de type grains de riz avec un facteur de forme compris entre 1 et 2 (Figure 52)[141].

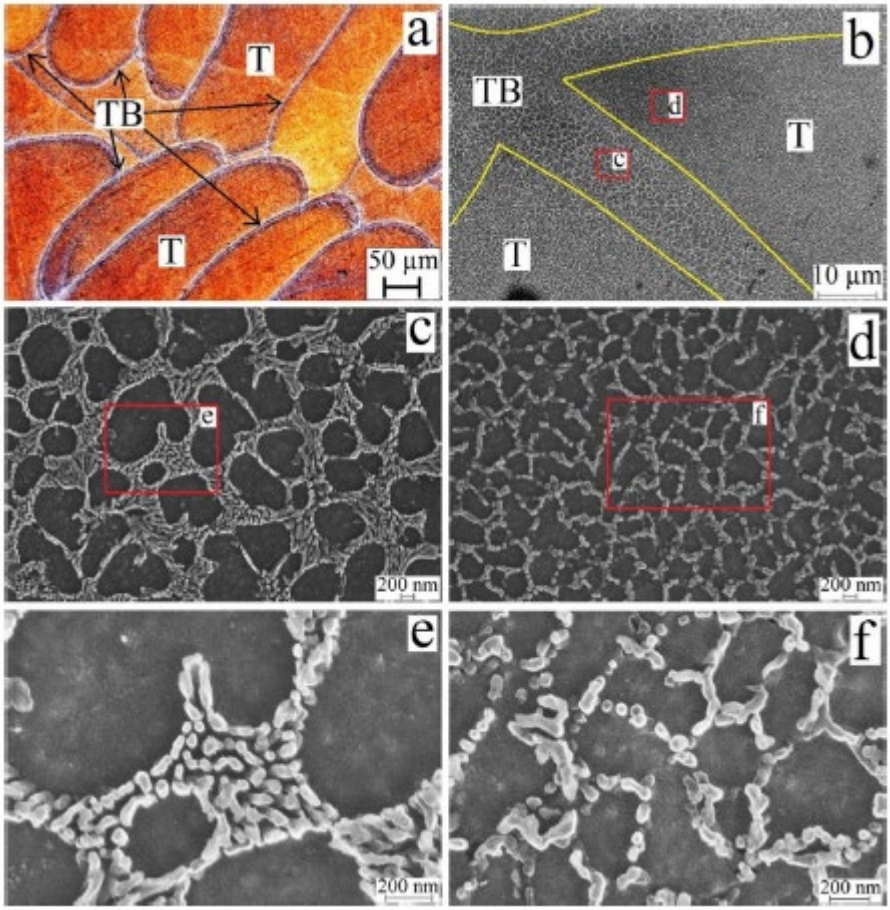


Figure 52 - Microstructure d'un alliage AlSi12 obtenu après fusion par faisceau laser sur lit de poudre. L'image a montre deux zones distinctes : la zone T représente le cordon de soudure refroidi après passage du faisceau laser et la zone TB représente les contours du cordon de soudure. Les zones T et TB montrent une phase α riche en aluminium et une seconde phase composée de précipités en silicium (images b à f). La zone TB (images b, c et e) montre une concentration plus importante en précipités de silicium que la zone T (b, d et f). Les précipités de silicium sont de taille nanométrique et en forme de grain de riz (images b à f) [141]

On retrouve le même type de microstructure pour des alliages d'aluminium-silicium à différentes concentrations de silicium obtenus par fusion de lit de poudre par faisceau laser (Figure 53)[135][137].

Pour les échantillons avec plus de 4%m de silicium, on observe une anisotropie de forme caractéristique de la microstructure des alliages Al-Si obtenus par fabrication additive. Dans les plans XY, on voit les cordons de soudure issus de l'interaction du laser avec la poudre de forme ovoïde (Figure 53). Ces cordons sont entourés par une zone plus sombre formant une couche. Cette zone est de plus en plus enrichie en précipités de silicium au fur et à mesure que le taux en silicium (%m) augmente (Figure 53).

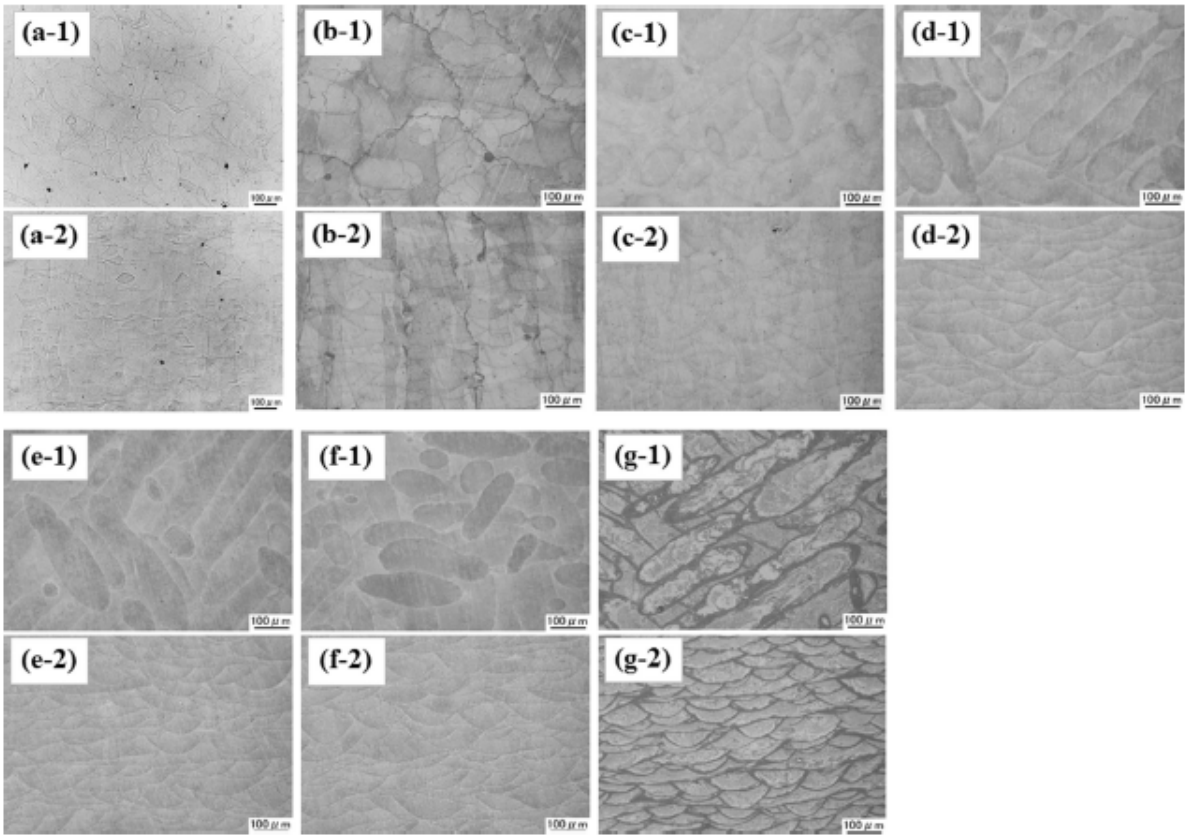


Figure 53 – Micrographies optiques d'échantillons de Al-xSi fabriqués par fusion de lit poudre par faisceau laser révélés par attaque chimique dans le plan XY (-1) et dans le plan Z (-2). (a) Al-0Si, (b) Al-1Si, (c) Al-4Si, (d) Al-7Si, (e) Al-10Si, (f) Al-12Si et (g) Al-20Si [137]

1.4. Oxydation des alliages à base d'aluminium-silicium

Au cours de cette thèse, l'alliage AlSi12 sera le matériau de base sur lequel seront effectuées les expériences de fabrication additive. Cet alliage sera en outre prétraité chimiquement pour maîtriser sa réactivité et faciliter la formation de zones majoritairement métalliques ou céramiques, par simple contrôle des conditions d'application du faisceau laser de la machine de fabrication additive. Quelques éléments de base relatifs aux phénomènes généraux d'oxydo-réduction des alliages Al-Si sont donc présentés dans les paragraphes suivants.

1.4.1. Oxydation thermique sous atmosphère oxydante

La formation d'oxydes métalliques à partir de métaux se fait par réaction d'oxydo-réduction à haute température avec des gaz oxydants. Généralement, il s'agit du dioxygène contenu dans l'air. L'oxydation d'un alliage va dépendre de la réactivité des composants de l'alliage [142][143]. Dans le cas des alliages binaires d'aluminium-silicium, il se produit deux réactions d'oxydation en présence de dioxygène :

- $\frac{4}{3}Al + O_2 \leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3$
- $Si + O_2 \leftrightarrow SiO_2$

La réactivité de l'aluminium et du silicium vis-à-vis du dioxygène va dépendre de la variation de l'énergie libre standard de réaction (en kJ.mol^{-1}). La variation d'énergie de l'aluminium et du silicium est donnée par [142]:

- $\Delta G^o = \mu^o_{Al_2O_3} - \mu^o_{Al} - \frac{1}{2}\mu^o_{O_2} = \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2}$.
- $\Delta G^o = \mu^o_{SiO_2} - \mu^o_{Si} - \frac{1}{2}\mu^o_{O_2} = \frac{1}{2}RT \ln p_{O_2}$.
- μ° (J .mol^{-1}) est le potentiel chimique de l'espèce considérée, T (°C) la température lors de la réaction et p_{O2} la pression partielle en dioxygène.

Le diagramme d'Ellingham-Richardson permet de prévoir le sens des réactions d'oxydo-réduction des métaux et de leurs oxydes en fonction de la température et de la pression partielle en dioxygène (Figure 54). Le sens de réaction est traduit par la variation d'énergie libre standard de réaction de chaque métal et de leur oxyde associé. Quand cette variation d'énergie reste négative, cela signifie que la réaction chimique va dans le sens de l'oxydation du métal. Pris séparément, l'aluminium et le silicium vont naturellement former un oxyde stable sur une large échelle de température (pouvant aller au-delà de 2000°C) (Figure 54).

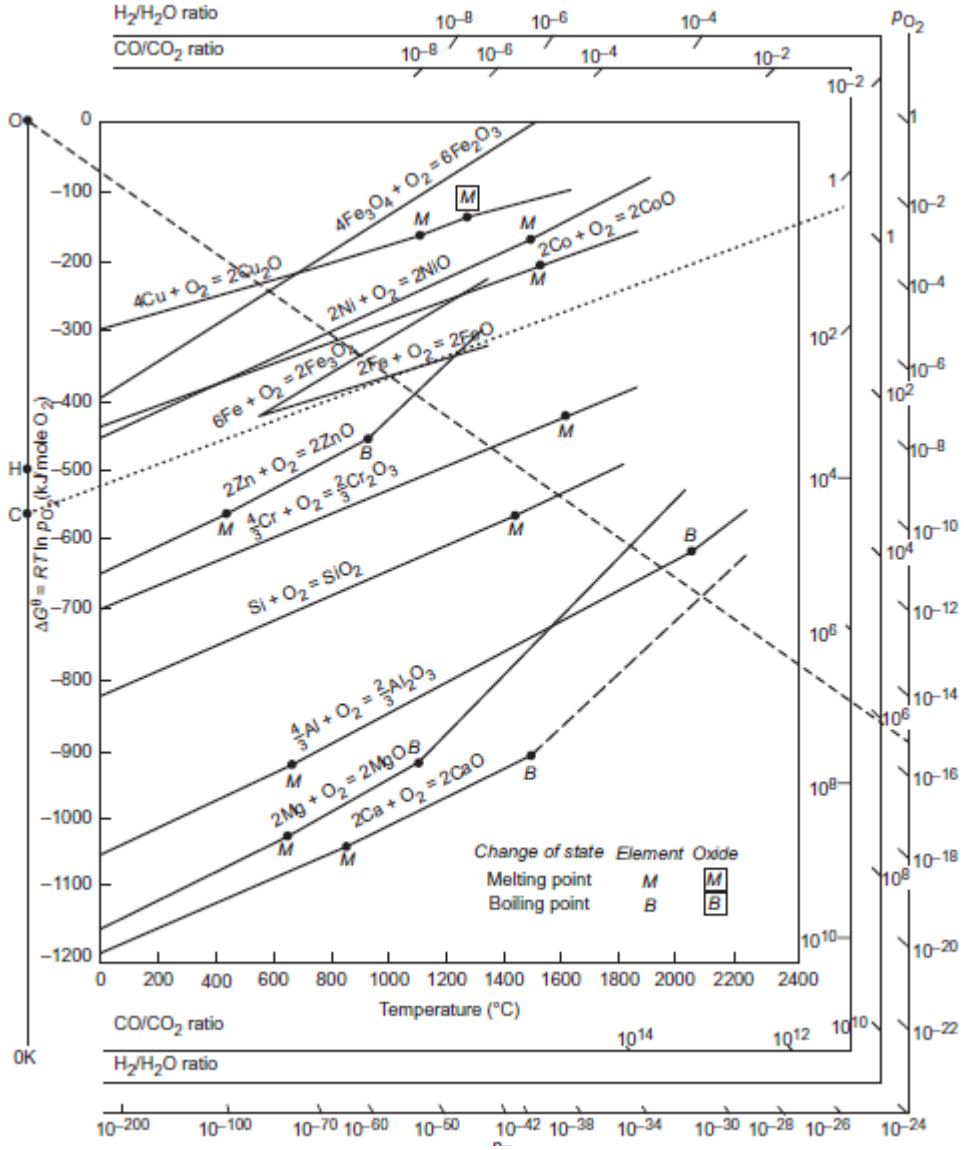


Figure 54 - Diagramme d'Ellingham-Richardson. Il montre la stabilité des métaux et de leurs oxydes en fonction de la température et de la pression partielle en O_2 [142]

Dans les alliages d'aluminium-silicium, l'aluminium et le silicium s'oxydent à haute température sous air. Cependant, en faisant la différence entre les variations d'énergie libre standard de réaction d'oxydation de l'aluminium et du silicium, on obtient une variation négative (Figure 54). Cela signifie que lors de l'oxydation de l'alliage, l'aluminium va naturellement réduire la silice en s'oxydant [136]. Elle se traduit de la manière suivante :

- $\frac{4}{3}Al + SiO_2 \leftrightarrow \frac{2}{3}Al_2O_3 + Si$
- $\Delta G^o = \mu^o_{Al_2O_3} + \mu^o_{Si} - \mu^o_{SiO_2} - \mu^o_{Al} = \Delta G^o\left(\frac{Al}{Al_2O_3}\right) - \Delta G^o\left(\frac{Si}{SiO_2}\right) < 0$

Les produits issus de la réaction d'oxydation d'un alliage d'aluminium-silicium seront l'alumine d'une part et le silicium d'autre part.

1.4.2. Oxydation chimique en solution aqueuse acide ou basique

Les métaux réagissent en milieu aqueux acide ou basique pour s'oxyder. Le type de produit issu de l'oxydation dépend du pH et des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu. Dans le cas des alliages d'aluminium-silicium, les réactions d'oxydo-réduction impliquent l'aluminium et le silicium [144] (Tableau 11).

Réaction d'oxydo-réduction impliquant l'aluminium [144]	Potentiel standard de réduction E° (V)
$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1,662
$Al(OH)_3 + 3e^- \leftrightarrow Al + 3OH^-$	-2,31
$Al(OH)_4^- + 3e^- \leftrightarrow Al + 4OH^-$	-2,328
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e^- \leftrightarrow Al + 4OH^-$	-2,33
$AlF_6^{3-} + 3e^- \leftrightarrow Al + 6F^-$	-2,069
Réaction d'oxydo-réduction impliquant le silicium [144]	Potentiel standard de réduction E° (V)
$SiO_2(quartz) + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow Si + 2H_2O$	0,857
$SiO + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Si + H_2O$	-0,8
$SiF_6^{2-} + 4e^- \leftrightarrow Si + 6F^-$	-1,24
$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- \leftrightarrow Si + 6OH^-$	-1,697
Réaction d'oxydo-réduction impliquant l'eau et le dioxygène dissous [144]	Potentiel standard de réduction E° (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,229
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	0,401
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0
$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,8277

Tableau 11 - Demi-équations d'oxydo-réduction de l'aluminium et du silicium par rapport à l'électrode à hydrogène standard

L'aluminium a un potentiel standard de réduction très négatif. Cela signifie qu'il est très facilement oxydable en milieu acide ou basique [145][146]. L'aluminium est très sévèrement attaqué en milieu aqueux par les hydroxydes alcalins très concentrés (NaOH, KOH, LiOH) en formant des aluminates ($NaAlO_2$, $KAlO_2$, $LiAlO_2$) ou par les acides halogénés concentrés (HCl, HF, HBr, HI) en formant des sels d'aluminium ($AlCl_3$, AlF^{3-}_6, etc…). Quand l'attaque est effectuée par un réactif basique moins concentré (pH moins haut) ou en milieu aqueux neutre, il se forme des hydroxydes d'aluminium plus ou moins hydratés ($Al(OH)_3$, AlOOH, etc…). Le silicium est fortement attaqué par l'acide fluorhydrique en formant SiF_6^{2-} ou par des hydroxydes alcalins très concentrés (NaOH,KOH) en formant des silicates (Na_2SiO_3, K_2SiO_3).

Le diagramme de Pourbaix permet d'évaluer si un milieu aqueux avec un certain pH a un effet sur la corrosion d'un métal. Le diagramme de Pourbaix combiné de l'aluminium et du silicium permet de voir qu'il existe une compétition entre l'oxydation de l'aluminium et du silicium (Figure 55). En milieu basique, le potentiel standard de réduction de l'aluminium est plus négatif que celui du silicium (Tableau 11). Le réactif basique (NaOH par exemple) va donc attaquer en premier l'aluminium [147].

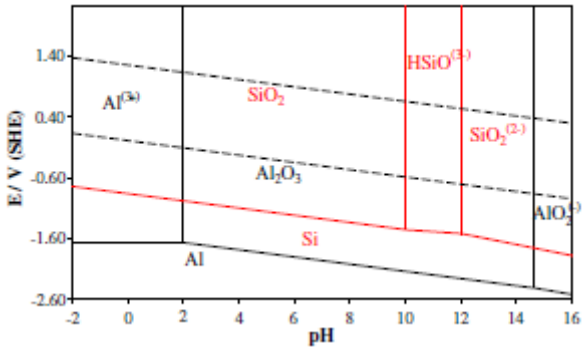


Figure 55 - Diagramme de Pourbaix combiné de l'aluminium et du silicium en milieu aqueux [147]

Chapitre 2 - Techniques expérimentales

L'élaboration des échantillons étudiés dans ce mémoire, fait appel à différents procédés mettant en œuvre de la chimie en solution, des traitements thermiques et des interactions laser-matière (fabrication additive). De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour l'étude des échantillons préparés. Nous ne présenterons donc que de manière succincte la plupart des procédés et techniques mis en œuvre. Seule la machine de fabrication additive, qui a été au cœur des travaux de thèse, sera présentée dans le détail

2.1. Elaboration des matériaux

2.1.1. Activation de AlSi12 sous forme de poudre

L'activation de la poudre d'alliage AlSi12 consiste à immerger la poudre dans un bain de réactif corrosif. Les essais d'activation sur différents lots de poudre ont pour but d'augmenter la réactivité de AlSi12 sous air, de manière à faciliter son oxydation. Les paramètres sélectionnés pour étudier l'activation de la poudre d'alliage AlSi12 par une attaque chimique sont :

- Le ratio $\frac{Volume\ de\ réactif\ (ml)}{Masse\ de\ poudre\ AlSi12\ (g)}$.
- La concentration du réactif.
- La nature du réactif.

Le protocole d'élaboration des différents lots de poudre est le suivant :

1. Ajustement de la concentration du réactif.
2. Pesée de la poudre dans un cristallisoir en acier.
3. Le réactif est versé directement sur la poudre contenue dans le cristallisoir. En fonction de la concentration et de la nature du réactif, la réaction peut être très exothermique. Pendant la réaction, le réactif et la poudre sont mélangés manuellement à la spatule de manière à bien homogénéiser l'attaque.
4. Le produit de réaction est séché dans le cristallisoir sur une plaque chauffante au-dessus de 100°C de manière à bien évaporer l'eau résiduelle, tout en mélangeant à la spatule.
5. Le produit sec est broyé manuellement à l'aide d'un pilon et d'un mortier ou de manière automatique avec un broyeur à boulets.
6. La poudre est ensuite tamisée de manière à obtenir une granulométrie requise pour la fabrication additive. Le tamisage a été effectué avec une maille de 63µm.

Les lots de poudre d'alliage AlSi12 activés, élaborés durant la thèse, sont récapitulés dans le Tableau 12.

Nature du réactif	Concentration du réactif (mol.L^{-1})	Ratio $\frac{Volume\ de\ réactif\ (ml)}{Masse\ de\ poudre\ AlSi12\ (g)}$
NaOH	10	0,5 à 6,5 par pas de 0,5
	5	1
	3,34	1 et 1,5
	2,5	1, 1,5 et 4
	2	1, 1,5 et 2,5
	1,67	1, 1,5 et 3
	1,43	1, 1,5 et 3,5
	1,25	1, 1,5 et 4
	1,11	1, 1,5 et 4,5
	1	1, 1,5 et 5
	0,5	1, 1,5 et 10
	0,25	1, 1,5 et 20
	0,125	1, 1,5 et 40
	0,0625	1 et 1,5
	0,03125	1 et 1,5
KOH	9,45	0,5 à 6 par pas de 0,5
H_2O	55,5	1

Tableau 12 - Echantillons de poudre d'alliage AlSi12 activés par différents réactifs

2.1.2. Fabrication additive de multi-matériaux

2.1.2.1. Les sous-systèmes du procédé par fusion de lit de poudre

Le procédé de fabrication additive utilisé pour réaliser des pièces multi-matériaux est la fusion de lit de poudre par faisceau laser. La principale machine utilisée est la ProX 200 de 3D Systems (anciennement Phenix Systems) (Figure 56). Cette machine est conçue à la base pour les poudres métalliques mais elle peut être utilisée pour d'autres types de matériaux comme des céramiques (zircone par exemple). Le système de fabrication additive comprend plusieurs sous-systèmes qui sont détaillés ci-après.



Figure 56 - Machine (ProX 200 de 3D Systems) de fusion de lit de poudre par faisceau laser utilisée pour la fabrication de multi-matériaux

2.1.2.1.1. Chaîne optique

La chaîne optique comprend plusieurs parties qui permettent de générer et mettre en forme le faisceau laser, mais aussi de contrôler sa puissance et son déplacement à la surface du lit de poudre.

Le générateur permet d'émettre un faisceau laser intense dans le visible (λ=670nm). Ce faisceau laser est généré par une diode à semiconducteur qui est pompée électriquement (1100W de puissance électrique typique consommée). Le générateur a besoin d'être refroidi par circulation d'eau.

Le faisceau laser visible entre dans la fibre optique et réalise le pompage optique (Figure 57). Les ions ytterbium contenus dans le cœur de la fibre, en se désexcitant, émettent un faisceau laser dans le proche infrarouge (λ=1070nm) (Figure 58).

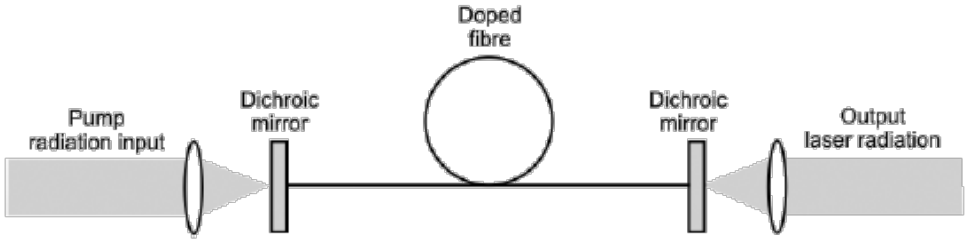


Figure 57 - Schéma de principe d'un laser à fibre optique.

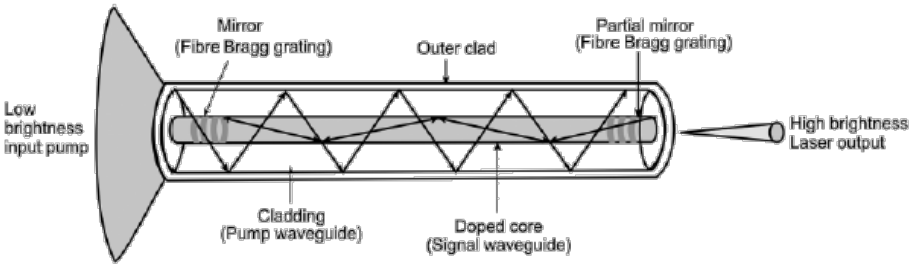


Figure 58 - Structure d'une fibre optique classique pour faisceau laser. Le faisceau laser visible réalise le pompage optique à partir du cladding.

Un collimateur en sortie de fibre optique va rendre les rayons, qui composent le faisceau laser, parallèles. En sortie de collimateur, le faisceau laser a un diamètre de 15mm.

Le faisceau laser entre ensuite dans la tête de scanner. Elle est composée de deux miroirs pilotés informatiquement qui permettent de dévier le faisceau selon les axes X et Y de manière à définir des trajectoires qui permettent de réaliser la fusion sélective du lit de poudre.

Le faisceau est focalisé à une distance de 420mm à l'aide d'une lentille à champ plat F-Θ. Cette lentille a une ouverture numérique assez large mais surtout elle permet de garder le faisceau laser relativement focalisé sur toute la surface de la plateforme de fabrication (140x140mm²). Cette lentille, avec la tête de scanner, sont des éléments très sensibles de la chaîne optique car ce sont eux qui vont permettre au faisceau laser d'interagir avec le lit de poudre de manière précise. La précision se fait à la fois sur le placement du faisceau à une coordonnée XY particulière mais aussi sur le diamètre du faisceau sur toute la surface du lit de poudre.

Les différentes parties de la chaîne optique sont représentées sur la Figure 59.

2.1.2.1.2. Enceinte de fabrication

Il s'agit de l'endroit où se déroule la fabrication (Figure 59). On peut distinguer plusieurs composants. La poudre est contenue dans un réservoir dont le fond est un piston. Pour prélever une certaine quantité de poudre à étaler, le piston s'élève. A droite du réservoir se situe la plateforme de fabrication. Il s'agit d'un plateau fait d'un matériau permettant le soudage de la pièce sur celui-ci lors de la fabrication. Cela a pour but d'éviter l'arrachement de la pièce lors des mouvements du système d'étalement du lit de poudre. La plateforme de fabrication est vissée sur un piston qui s'abaisse avant l'étalement d'un nouveau lit de poudre. Le système d'étalement du lit de poudre est composé d'un chariot comprenant un racleur et un rouleau.

Lors d'une mise en couche d'un lit de poudre, le racleur s'abaisse pour pousser la poudre, qui est au-dessus du réservoir, devant la plateforme de fabrication. La plateforme de fabrication s'abaisse ensuite d'une hauteur correspondant à l'épaisseur du lit de poudre. Le racleur remonte et le rouleau étale le tas de poudre de manière à former un lit relativement dense et homogène. Il est possible, en modifiant la séquence de mise en couche, de compacter le lit de poudre de manière à augmenter la densité de celui-ci. Le compactage est effectué en prélevant une quantité plus importante de poudre. La plateforme s'abaisse d'une hauteur plus grande que l'épaisseur du lit de poudre et le rouleau étale à l'aller la poudre sur toute la plateforme. Au retour, la plateforme remonte de manière à avoir l'épaisseur de lit de poudre souhaitée puis le rouleau revient à sa position d'attente en compactant le lit de poudre. La poudre en trop, c'est-à-dire non étalée, est collectée dans deux réservoirs de récupération.

Lors de la fusion sélective du lit de poudre, la trappe de protection de la lentille s'ouvre. La lentille à champ plat F-Θ est protégée en permanence contre le dépôt de fumées ou de poudre volatilisées à l'aide d'un flux de gaz en surpression. Le flux de gaz est généré à l'aide d'une turbine qui aspire en même temps les fumées pour les neutraliser dans un filtre externe. En effet, la fusion génère de petites particules qui peuvent brûler dans l'atmosphère de l'enceinte et potentiellement conduire à un incendie ou une explosion.

Pour éviter la combustion directe de la poudre, généralement métallique, il faut contrôler en permanence le niveau d'oxygène dans l'enceinte. Pour cela, une sonde à oxygène mesure sa teneur et permet à la machine d'arrêter la fabrication quand un seuil de sécurité est atteint (1,5% pour la plupart des poudres métalliques). Pour s'assurer d'un taux bas en oxygène, un gaz inerte est introduit dans l'enceinte (généralement du diazote ou de l'argon). Avant de démarrer une fabrication, une étape d'inertage est nécessaire pour chasser l'air contenu dans l'enceinte de fabrication. Pendant la fabrication, un balayage de gaz continu ou ponctuel assure un taux d'oxygène bas dans l'enceinte. Le flux de gaz est orienté de manière à être tangent au lit de poudre et donc d'assurer une protection efficace contre la combustion. Dans le cas de l'alliage AlSi12, comme celui-ci ne brûle pas sous air, il n'est pas nécessaire d'assurer une protection par un gaz inerte. Il est même indispensable de conserver une teneur en oxygène élevée si on veut oxyder sélectivement le lit de poudre.

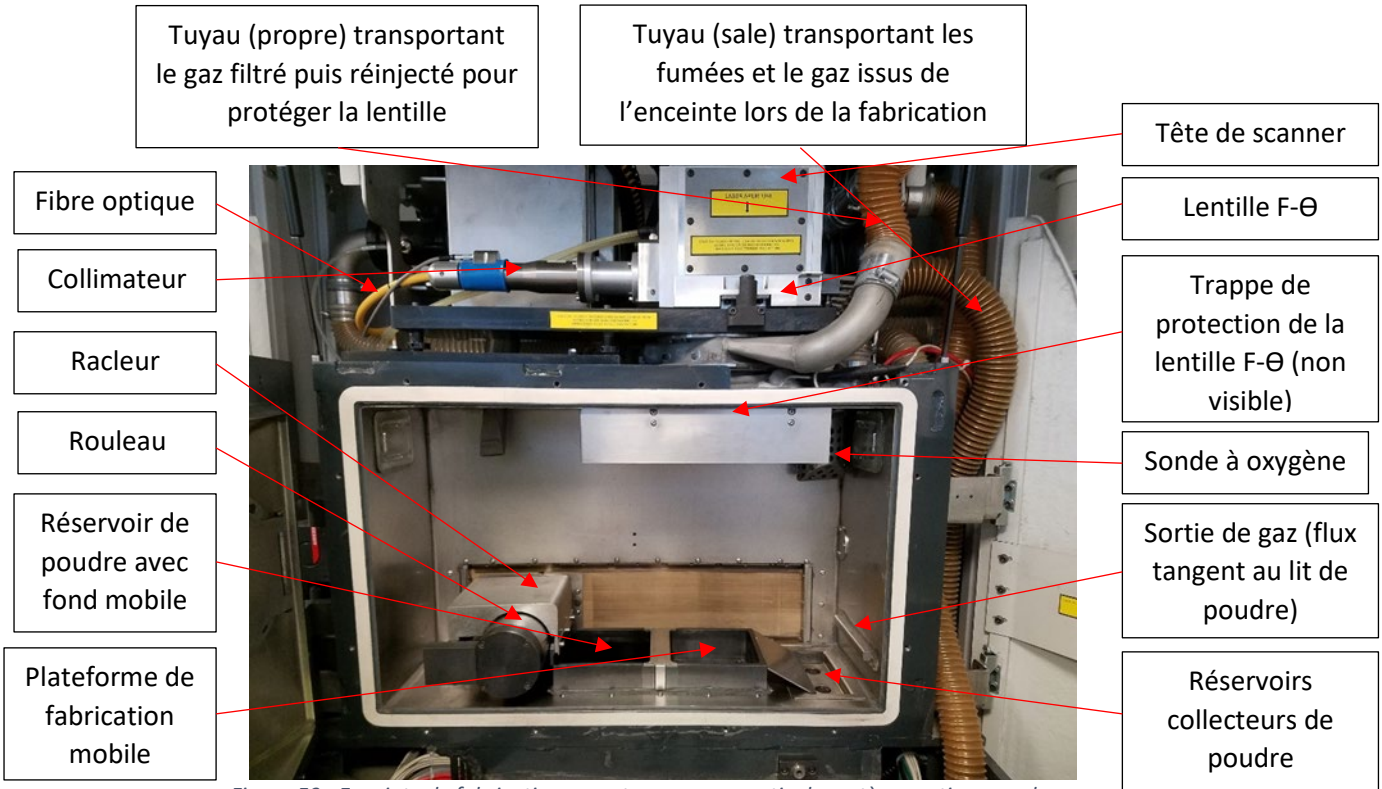


Figure 59 - Enceinte de fabrication ouverte avec une partie du système optique au-dessus.

2.1.2.1.3. Système de collecte et de filtration des fumées

Lors de la fabrication, les fumées sont aspirées et filtrées à travers un filtre externe (Figure 60). Le gaz filtré est en partie évacué hors de l'enceinte. Le gaz restant est réinjecté dans l'enceinte au niveau de la lentille F-Θ.

Lors de la fabrication, un balayage de gaz inerte (quand il est nécessaire) protège l'utilisateur contre un éventuel incendie ou une explosion suite à la combustion directe du lit de poudre ou à la combustion des fumées réactives collectées dans le filtre externe. Les poudres non-combustibles ou du moins ne provoquant pas de réaction exothermique autoentretenue (ignition), peuvent être utilisées sous air ou sous une autre atmosphère réactive (taux de dioxygène supérieur à 20% par exemple). Il faut s'assurer de ne pas utiliser le même filtre pour les fumées réactives et non-réactives.

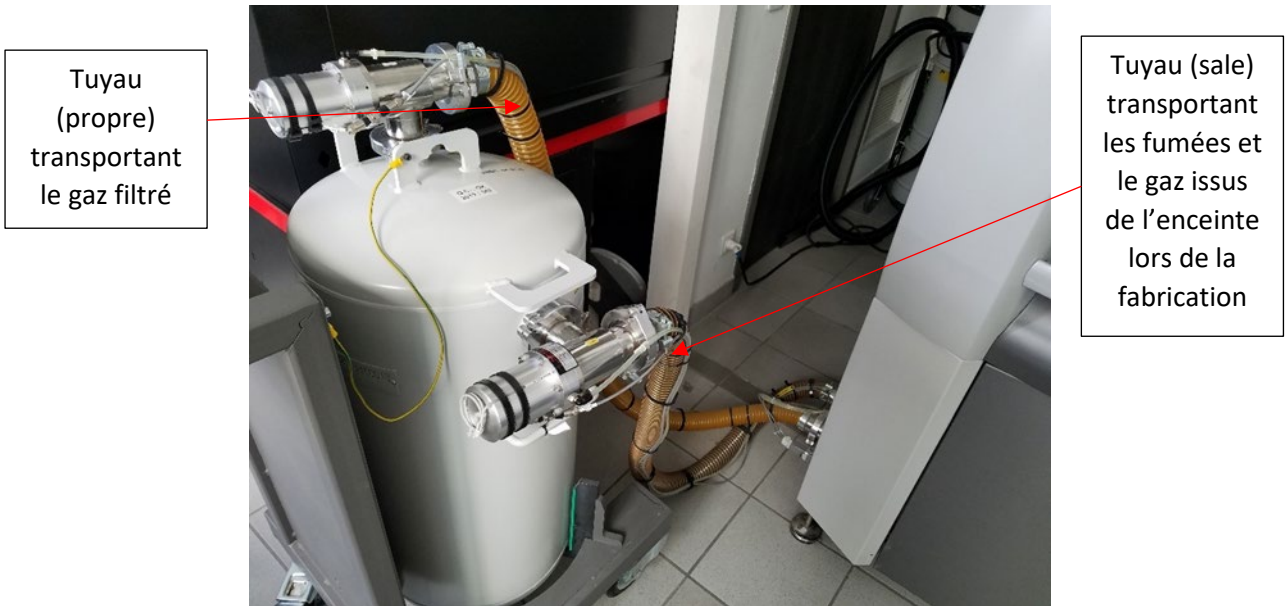


Figure 60 - Filtre externe servant à collecter les fumées et à réinjecter le gaz filtré dans l'enceinte. On peut remarquer que le filtre est relié à la terre pour éviter les décharges électrostatiques à l'intérieur du filtre.

2.1.2.2. Paramètres d'élaboration des multi-matériaux

La fusion simple ou l'oxydation de la poudre d'alliage AlSi12 (activée ou non) ainsi que sa densification, dépendent de nombreux paramètres. On peut distinguer trois catégories de paramètres qui seront détaillés dans les parties suivantes.

2.1.2.2.1. Interaction du faisceau laser avec le lit de poudre

Le laser fonctionne en mode continu, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interruption d'émission du faisceau lors de l'interaction avec le lit de poudre contrairement au fonctionnement en mode pulsé. Le faisceau est émis selon le mode TEM_{00}. Il s'agit du mode fondamental transverse électrique-magnétique dans lequel il n'y a pas de composante du champ électrique et du champ magnétique selon l'axe de propagation du faisceau. Les champs électrique et magnétique sont donc orthogonaux à la direction de propagation. Le mode traduit la distribution spatiale de l'irradiance reçue par le lit de poudre. Autrement dit, il s'agit de la forme de la tâche du faisceau laser (Figure 61).

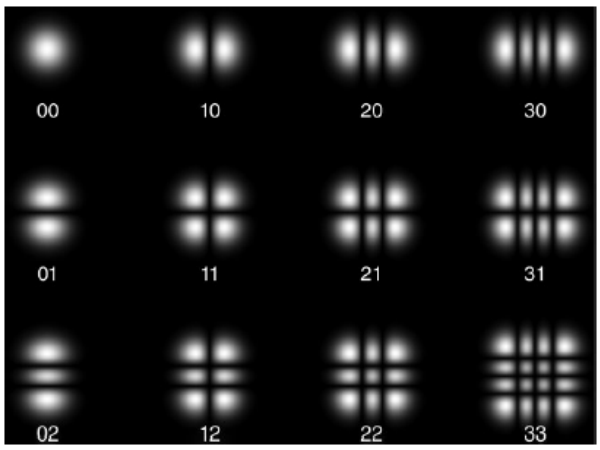


Figure 61 - Modes d'émission du faisceau laser. Le mode émis dans le cas de la fabrication additive est le premier mode (TEM_{00}).

Dans le mode TEM_{00}, la distribution spatiale de l'irradiance suit une distribution gaussienne. L'irradiance est la puissance rayonnée (ou flux énergétique émis) par le faisceau laser reçue par une unité de surface. Elle s'exprime selon la formule suivante :

- $I(r) = I_0 e^{\frac{-2r^2}{\omega(z)^2}}$ où $I(r)$ est l'irradiance reçue par une surface de rayon r $(W.m^{-2})$
- $I_0 = \frac{2P}{\pi\omega(z)^2}$ $\begin{cases} P \text{ est la puissance totale émise par le faisceau (W)} \\ \omega(z) \text{ est le rayon du faisceau à une distance z du plan focal } (z = 0mm) \end{cases}$

On définit la taille (ou le diamètre) de la tâche du faisceau laser (appelée aussi spot size) comme le diamètre pour lequel la valeur de l'irradiance est à 0,135 fois la valeur maximale, ce qui correspond à une diminution d'un facteur $\frac{1}{e^2}$ (Figure 62). I_0 correspond au pic d'irradiance au centre du faisceau (Figure 62). On considère donc que l'essentiel de la puissance, soit 86,5%, est contenu dans une tache de forme circulaire de rayon ω(z).

Le faisceau laser est focalisé (z=0mm) quand la taille de la tâche $2\omega(z)=2\omega_0$ est minimale, ce qui correspond à 75µm environ dans le cas de la machine ProX 200 (Figure 63). Le faisceau laser n'est pas un faisceau gaussien parfait. Ce manque de perfection est traduit par le facteur M^2. Quand il vaut 1, le faisceau est gaussien pur. Le faisceau réel a une valeur supérieure à 1. Le laser utilisé a un facteur inférieur à 1,3. Plus la valeur de ce facteur sera grande, plus le faisceau va diverger rapidement (Figure 63).

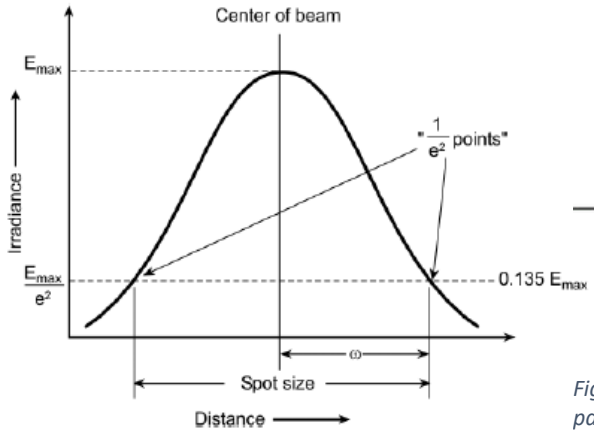


Figure 62 - Profil gaussien du faisceau laser. 86,5% de l'irradiance est émise dans un cercle de diamètre 2ω(z).

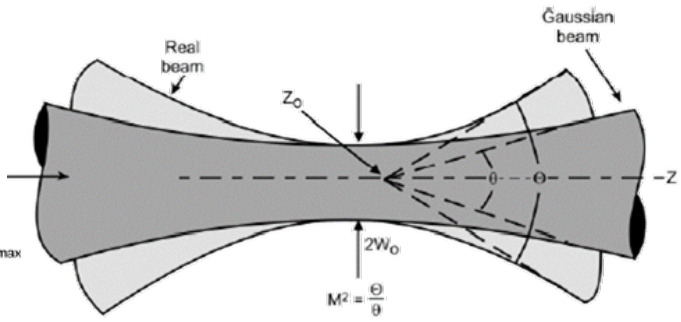


Figure 63 - Qualité d'un faisceau par rapport à un faisceau gaussien parfait. Le facteur M^2 prend en compte les défauts d'un faisceau réel par rapport à un faisceau gaussien idéal. Cela se traduit par une divergence de faisceau plus grande par rapport à un faisceau idéal.

On considère le faisceau focalisé jusqu'à la portée de Rayleigh. Elle correspond à une multiplication par un facteur $\sqrt{2}$ de la taille du faisceau laser et par une division par 2 du pic d'irradiance au centre du faisceau par rapport au faisceau focalisé. Elle est donnée par la formule suivante :

- $z_R = \frac{\pi\omega_0^2 n}{\lambda}$ $\begin{cases} \omega_0 \text{ est le diamètre du faisceau focalisé } (z = 0) \\ n \text{ est l'indice optique de l'espace libre qui vaut 1 (air)} \\ \lambda \text{ est la longueur d'onde du faisceau} \end{cases}$
- $b = 2\, z_R$ est le paramètre confocal (ou profondeur de champ)

Le faisceau de la machine ProX 200 a une portée de Rayleigh d'environ 4,13mm. Le diamètre du faisceau $\omega(z_r)$ à la portée de Rayleigh devient plus large et vaut environ 106µm (contre 75µm quand le faisceau est focalisé) (Figure 64). Le diamètre du faisceau à partir du plan de focalisation s'agrandit selon la formule :

- $\omega(z) = \omega_0\sqrt{1+\left(\frac{z}{z_R}\right)^2}$

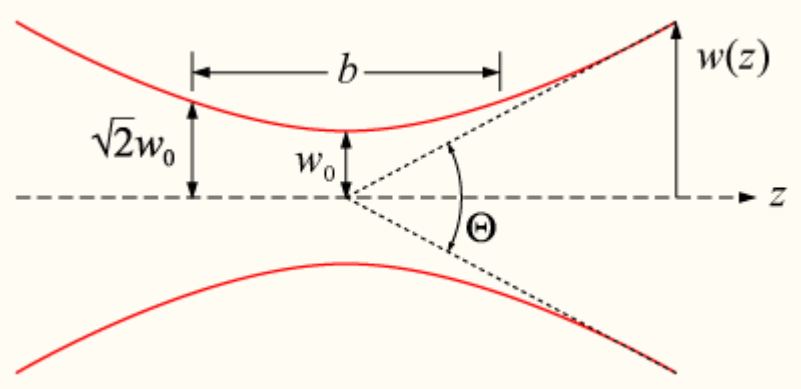


Figure 64 - Diamètre du faisceau gaussien en fonction de la distance z à partir du plan de focalisation (z=0)

Puissance du faisceau laser

La puissance maximale émise par le faisceau est de 300W. La puissance émise peut être comprise entre 10% et 100% de la puissance maximale (30 et 300W).

Diamètre du faisceau ou distance de défocalisation

Au plan focal, le faisceau a un diamètre de 75µm. Le faisceau peut être défocalisé à partir du plan de focalisation situé à la hauteur $z = 0mm$ jusqu'à $z = \pm 50mm$ par pas de 100µm. Cela correspond à un changement de diamètre du faisceau de 75µm à 0,911mm. A puissance reçue égale, le pic d'irradiance au centre du faisceau est divisé par environ 12 quand la distance de focalisation z passe de 0mm à 50mm. Plus le faisceau est défocalisé, plus la puissance totale du faisceau est mieux répartie sur toute la surface de la tâche. Pour les différents essais réalisés, le faisceau laser est gardé focalisé pour avoir la meilleure résolution possible dans le plan XY.

Vitesse de déplacement du faisceau laser

Le faisceau laser interagit avec la poudre en « traçant » des cordons de soudure. Il s'agit de trajectoires colinéaires entre elles. Elles peuvent être simplement des lignes droites espacées les unes des autres ou des lignes fermées concentriques, décrivant le périmètre d'une section d'une pièce. La vitesse de déplacement du faisceau s'exprime en $mm.s^{-1}$. Elle peut théoriquement aller de $1mm.s^{-1}$ à plus de $30000mm.s^{-1}$ par pas de $1mm.s^{-1}$. Cependant, au-delà de $4000mm.s^{-1}$, la tête de scanner ne répond plus correctement et les trajectoires du faisceau sont déformées.

Ecartement entre deux trajectoires consécutives

Le faisceau laser passe d'une trajectoire à l'autre avec un certain pas. Le faisceau peut recouvrir en partie un cordon de soudure précédemment solidifié. L'écartement peut théoriquement aller de 1µm à 100000µm par pas de 1µm. L'augmentation de température produite par l'interaction du faisceau avec le lit de poudre va au-delà du diamètre du faisceau. Cependant, pour pouvoir assurer une cohésion entre cordons de soudure, l'écartement ne doit pas être trop grand.

Stratégies d'écriture des trajectoires

Une section d'une pièce peut être fabriquée selon plusieurs stratégies de déplacement du faisceau laser. Il existe quatre catégories principales sur la machine ProX DMP 200.

La stratégie dite « normale » consiste à « remplir » de trajectoires rectilignes colinéaires entre elles une section définie selon les contours de la pièce (Figure 65).

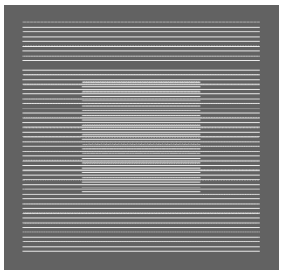


Figure 65 - Stratégie d'écriture d'un multi-matériau. L'enveloppe externe correspond au métal et le cœur à la céramique. Les deux parties sont "remplies" avec des trajectoires rectilignes colinéaires

La stratégie dite « concentrique » consiste à « remplir » de trajectoires colinéaires aux contours de la section et concentriques entre elles (Figure 66).

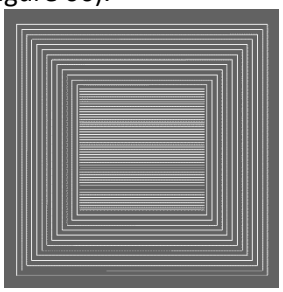


Figure 66 - Stratégie d'écriture d'un multi-matériau. L'enveloppe externe correspond au métal. Elle est "remplie" selon la stratégie concentrique tandis que le cœur, qui correpond à la céramique, est "rempli" selon la stratégie rectiligne.

La stratégie dite de « maillage continu » consiste à « remplir » la section de la pièce d'un maillage consistant en des trajectoire rectilignes croisées à 90°.

La stratégie dite en « hexagones » consiste à « remplir » la section de la pièce d'un pavage dont le motif répété est un hexagone (Figure 67). L'hexagone est « rempli » par des trajectoires rectilignes colinéaires. Il peut être défini en choisissant sa taille (diamètre du cercle qui circonscrit l'hexagone) et la distance de recouvrement entre hexagones.

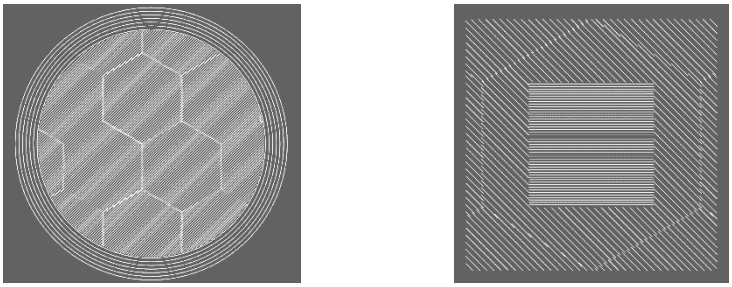


Figure 67 - Stratégie d'écriture de deux multi-matériaux. Sur l'image de gauche, l'enveloppe externe correspond au métal. Elle est "remplie" selon la stratégie dite « concentrique » qui décrit des cercles tandis que le cœur en céramique est "rempli" par un pavage d'hexagones. Sur l'image de droite, l'enveloppe externe est « remplie » par un pavage d'hexagones tandis que le cœur en céramique est « rempli » selon la stratégie dite « normale ».

Les stratégies choisies pour fabriquer les échantillons multi-matériaux sont la stratégie en « hexagones » pour « remplir » l'intérieur de la céramique et du métal, mais aussi la stratégie « concentrique » pour « remplir » l'interface entre le métal et la céramique et les contours externes. La stratégie « normale » a été utilisée pour fabriquer les premiers multi-matériaux.

Longueur des trajectoires

Dans le cas de la stratégie dite « hexagonale », les trajectoires rectilignes colinéaires « remplissant l'hexagone » ont une longueur semblable. En modifiant la taille des hexagones, on modifie la longueur des trajectoires rectilignes colinéaires.

2.1.2.2.2. Mise en couche du lit de poudre

Le paramètre important lors de la mise en couche est la densité du lit de poudre. Plus les différents lits de poudre seront denses, plus la densité finale de la pièce sera grande. Or c'est un paramètre qui n'est pas accessible lors de la fabrication. Il est lié à d'autres paramètres expliqués ci-dessous.

Epaisseur du lit de poudre

L'épaisseur du lit de poudre étalé correspond à l'épaisseur d'une section de l'objet à fabriquer. Plus les couches de poudre seront fines, meilleure sera la résolution spatiale selon l'axe Z de la pièce (effet d'escalier lissé). L'épaisseur minimale du lit va dépendre de la granulométrie de la poudre. En effet, le rouleau ne peut pas étaler un lit de poudre dont la granulométrie est supérieure à l'épaisseur du lit de poudre souhaitée. Pour des poudres conventionnelles utilisées en fusion de lit de poudre, la taille des grains a généralement une distribution comprise entre 20 et 100µm. Dans le cas des poudres d'alliage AlSi12 et AlSi12 activées, l'épaisseur du lit de poudre a été fixé à 50µm.

Montée d'alimentation ou quantité de poudre à étaler

Avant que la poudre ne soit prélevée par le racleur, le piston du réservoir de poudre monte d'une certaine hauteur. Une couche de poudre dépasse du réservoir. Il s'agit de la quantité de poudre à étaler. Plus l'épaisseur de cette couche sera grande, plus la densité du lit de poudre sera élevée. Généralement on calcule un ratio $\frac{\text{épaisseur de poudre à prélever}}{\text{épaisseur du lit de poudre}}$, qui dépend du type de poudre utilisé. Pour les fabrications de multi-matériaux, ce ratio est choisi au minimum à 3.

Séquence de mise en couche

Il s'agit du programme informatique qui gère automatiquement les étapes de mise couche. Il gère notamment la vitesse d'avancement du chariot contenant le racleur et le rouleau, ainsi que la vitesse et le sens de rotation du rouleau. Les séquences de mise en couche sont adaptées en fonction du matériau à étaler. La séquence choisie pour étaler AlSi12 ou AlSi12 activé correspond à une séquence préprogrammée par le fournisseur de la machine. Du fait de l'attaque chimique, les grains de poudre perdent leur forme sphérique et ont plus de mal à être étalés. Les premières mises en couche sont les plus compliquées et nécessitent parfois d'être réalisées par un contrôle manuel des commandes de mise en couche (pas d'utilisation de séquence de mise en couche).

Taux de compactage

Il s'agit d'un taux exprimé en % donné par la formule suivante :

$$C = \frac{\text{épaisseur de poudre à prélever} - \text{épaisseur du lit de poudre}}{\text{épaisseur du lit de poudre}}$$

En choisissant une épaisseur de couche et un taux de compactage, l'épaisseur de poudre à prélever peut être calculée. Cette épaisseur de poudre prélevée est étalée sans compactage. Au retour du rouleau, la plateforme de fabrication remonte de manière à avoir l'épaisseur de couche souhaitée puis le rouleau compacte le lit de poudre. Par exemple, si on souhaite étaler un lit de poudre d'une épaisseur de 50µm avec un taux de compactage de 80%, le racleur doit prélever une quantité de poudre correspondant à une hauteur de 90µm. Pour la fabrication des multi-matériaux, le taux de compactage a été fixé à 0%.

2.1.2.2.3. Atmosphère de l'enceinte de fabrication

Il y a trois paramètres importants qui sont le taux de dioxygène, la nature et la quantité de gaz contenu dans l'enceinte. Dans le cas d'une fabrication utilisant le gaz de l'enceinte pour produire une réaction chimique à haute température (oxydation par exemple), il faut s'assurer qu'il y ait un renouvellement de l'atmosphère suffisant. Pour cela, il est possible, en connaissant le volume total de l'enceinte, de régler le débit de gaz permettant un renouvellement efficace. Dans le cas de la fabrication de multi-matériaux de type aluminium-alumine, aucun gaz n'est injecté mais l'air naturel emprisonné dans l'enceinte est utilisé. Le dioxygène contenu dans l'air réagit avec l'aluminium pour former de l'alumine.

2.1.2.3. Autre système de fusion de lit de poudre utilisé

Durant la thèse, une autre machine de fusion de lit de poudre par faisceau laser a été installée au laboratoire. Il s'agit de la machine CREATOR (Figure 68) fabriquée par ORLaser et commercialisée par Coherent (Projet Région Occitanie – FEDER Europe, « MultiFab »).



Figure 68 - Machine CREATOR (Coherent - ORLaser) de fusion de lit de poudre par faisceau laser utilisée pour comparer les résultats avec ceux des pièces obtenues sur la machine de 3D Systems.

Le système a un dispositif de mise en couche différent de la machine ProX 200 de 3D Systems. Il s'agit d'un racleur en caoutchouc rotatif qui tourne dans un seul sens. Il n'y a pas de rouleau pour compacter la poudre. Le faisceau laser est généré par une fibre optique dopée à l'ytterbium pour une longueur d'onde dans le proche infrarouge (λ=1070nm). Le diamètre de faisceau focalisé est d'environ 45µm. La puissance maximale émise par le faisceau est de 250W. Le système de changement de taille du faisceau laser (défocalisation du faisceau laser) est différent par rapport à la machine de 3D Systems. Sur la machine de Coherent, un composant optique appelé beam expander, permet d'élargir le faisceau laser. Sur la machine de 3D Systems, la défocalisation se fait en déplaçant la plateforme de fabrication selon l'axe Z. Le diamètre de faisceau sur la machine de Coherent peut varier de 45µm à 100µm environ.

Une seule stratégie d'écriture est disponible sur la machine de Coherent où le cœur de la section de la pièce est « rempli » par une stratégie « normale » et l'enveloppe (ou périmètre) par une stratégie « concentrique ». De plus, les fabrications s'effectuent uniquement sous gaz inerte (argon ou diazote).

Plusieurs essais ont été réalisés sur la machine de Coherent pour comparer les performances de fabrication, notamment sur des cavités résonantes électromagnétiques réalisées en AlSi12. Des essais de fabrication multi-matériaux ont aussi été menés pour essayer de nitrurer de manière sélective à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée.

2.2. Préparation des échantillons

2.2.1. AlSi12 et AlSi12 activé sous forme de poudre

Avant d'élaborer des multi-matériaux à partir de poudre d'alliage AlSi12 activée, il a été nécessaire de comprendre quels mécanismes permettent d'augmenter la réactivité des poudres après un traitement chimique préalable. Pour cela, les échantillons de poudre ont été préparés pour pouvoir caractériser leur comportement en température et l'évolution de la structure de la couche de passivation.

2.2.1.1. Traitements thermiques sous air

Pour anticiper la nature des produits de réaction lors de l'élaboration de la partie céramique en fabrication additive, différents lots de poudre ont été traités thermiquement tous les 100°C entre 400°C et 1300°C sous balayage d'air. La vitesse de montée en température a été fixée à 3°C.min^{-1} avec un plateau de maintien d'une heure. Après chaque traitement, la nature des phases et des éléments chimiques les composants ont été déterminées.

2.2.1.2. Compactage des poudres

Pour étudier la microstructure de la couche de passivation des grains d'alliage AlSi12 avant et après activation, les différents lots de poudre ont été compactés à froid à 750MPa sous forme de disques de 5mm de diamètre. La presse utilisée est une presse hydraulique uniaxiale SPECAC. Après compactage, les grains sont suffisamment liés entre eux pour former des disques manipulables.

2.2.1.3. Sections transverses par FIB

Les disques ont été étudiés au moyen d'un microscope électronique à balayage avec émission d'électrons par effet de champ (MEB-FEG) muni d'une colonne FIB (Focused Ion Beam). Il s'agit d'un HELIOS 600i de FEI. Un faisceau d'ions gallium est projeté de manière très précise sur une zone d'une des deux surfaces de l'échantillon. Les ions interagissent avec l'alliage AlSi12 activé ou non activé en arrachant au fur et à mesure les atomes composant l'alliage. On obtient à la fin une section transverse d'une vingtaine de microns. Il est possible alors de voir les sections transverses des grains avec leurs couches de passivation modifiées (AlSi12 activé) ou non (AlSi12 brut). La microstructure et la composition chimique des grains (cœur et couche de passivation) ont été caractérisées *in-situ* grâce aux techniques d'observation et d'analyse du MEB.

2.2.2. Multi-matériaux

Les multi-matériaux de type enveloppe métallique – cœur céramique ont dû être préparés préalablement de manière à pouvoir les observer en microscopie optique et électronique.

2.2.2.1. Tronçonnage

Avant de tronçonner directement les échantillons multi-matériaux, il a d'abord fallu les « décoller » de la plateforme de fabrication. Pour cela, une scie à ruban a été utilisée en abaissant le ruban en rotation de manière transversale à la plateforme. Le ruban utilisé ne permet pas de couper des matériaux durs comme la céramique à base d'alumine. Par conséquent, les multi-matériaux ont été fabriqués sur un socle métallique fabriqué également avec la poudre d'alliage AlSi12 activée.

Pour pouvoir analyser finement la microstructure et la composition chimique des différents matériaux composant le multi-matériau, il est nécessaire d'obtenir des coupes transverses selon l'axe de fabrication (XZ ou YZ) et selon le plan de fabrication (XY). Ces coupes ont été réalisées à l'aide d'une micro-tronçonneuse Struers Secotom-50. Pour éviter d'endommager l'échantillon et de modifier la microstructure, la vitesse de coupe a été fixée à sa valeur minimale de 0,005 $mm.s^{-1}$. Les disques rigides utilisés sont métalliques mais recouverts sur quelques millimètres d'épaisseur, de grains de diamant enrobés dans une résine. Ce type de disque est nécessaire pour réussir à couper correctement le cœur céramique de nos échantillons.

2.2.2.2. Polissage

Les coupes transverses ont été enrobées dans une résine pour faciliter leur polissage, nécessaire à l'obtention d'un état de surface le plus lisse et le plus plan possible (rugosité de l'ordre du µm). La polisseuse utilisée est une machine semi-automatique commercialisée par Presi. Plusieurs étapes de polissage ont été nécessaires avec des draps adaptés. Le protocole de préparation est résumé dans le Tableau 13.

Étape	Disque de polissage	Équivalent granulométrie (µm)	Type d'abrasif	Pression appliquée (dN)	Temps de polissage (min)
Prépolissage plan	MD-Piano 220	68	Particules de diamant	2,5	3
Prépolissage fin	MD-Piano 1200	15			3
	MD-Piano 4000	5			3
Polissage	MD-Chem	< 1	Solution diamantée		4

Tableau 13 - Protocole de polissage des multi-matériaux

2.2.2.3. Métallisation

Les échantillons multi-matériaux comprenant un cœur en céramique diélectrique, ont été recouverts d'une couche d'or de quelques nanomètres, afin de les rendre conducteurs et de faciliter leur observation par microscopie électronique en réduisant l'accumulation de charges responsables de l'apparition de zones très brillantes.

2.3. Caractérisations et analyses

2.3.1. Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la nature et la structure de phases cristallisées dans la mesure où leur proportion est supérieure au seuil de détection (quelques pourcents). Elle peut également permettre de quantifier la proportion de différentes phases les unes par rapport aux autres, de déterminer leurs paramètres de maille ou encore la taille des cristallites.

Dans le cas des poudres ou des multi-matériaux, la diffraction des rayons X a uniquement été utilisée pour identifier les phases cristallisées. Deux appareils ont été utilisés.

Le premier est un diffractomètre automatique Bruker Endeavor D4. La géométrie du montage est symétrique, de type Bragg-Brentano. La source de rayons X (anticathode de cuivre) émet un faisceau dont la longueur d'onde correspond à la radiation Kα du cuivre (λ = 1,5418 Å). Il fonctionne en mode (θ-2θ), c'est-à-dire que la source de rayons X est fixe tandis que l'échantillon et le détecteur sont mobiles (la surface de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau). L'ensemble des analyses a été réalisé sur un domaine angulaire en 2θ allant de 10° à 100°, avec un pas de 0,01569° et un temps d'acquisition par pas de 0,15 seconde.

L'autre appareil est un diffractomètre Bruker Advance D8. Il permet d'acquérir des diffractogrammes en chauffant simultanément l'échantillon à la température souhaitée sous balayage de gaz. Il permet donc de suivre l'évolution des phases à haute température. Il a été utilisé pour analyser la poudre d'alliage AlSi12 et AlSi12 activée air ambiant. Les diffractogrammes ont été acquis tous les 100°C à partir de la température ambiante jusqu'à 1100°C.

2.3.2. Spectrophotométrie infrarouge

2.3.2.1. Analyse moléculaire par spectrophotométrie FT-IR

La spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier des bandes de vibrations moléculaires. Les molécules vibrent pour des énergies correspondant au domaine infrarouge. La mesure est effectuée en réflectance totale atténuée (ATR). Le faisceau laser se propage dans un cristal à fort indice optique (diamant) sur lequel est posé l'échantillon. Lorsque le faisceau excite les molécules de l'échantillon, la majeure partie du faisceau laser est réfléchi à la surface de l'échantillon avec une légère atténuation. L'intérêt de ce type de mesure est d'éviter de perdre une partie de l'énergie du faisceau laser par transmission à travers l'échantillon et donc de fausser la mesure.

Cette technique est complémentaire de la diffraction des rayons X car elle permet de détecter des espèces chimiques non cristallisées. L'appareil utilisé est le Nicolet 6700 de ThermoFisher Scientific, qui est disponible à l'Institut de Chimie de Toulouse. La gamme spectrale couvre l'infrarouge moyen qui va de 400cm^{-1} à 4000cm^{-1}.

Ceci correspond à des longueurs d'onde émises comprises entre 2,5µm et 25µm. La résolution spectrale est de 0,25cm^{-1}. L'identification des molécules en vibration est complexe par rapport à la diffraction des rayons X car la base de données est limitée, surtout pour les échantillons inorganiques. L'intérêt des analyses par spectrophotométrie FT-IR réside dans l'évolution des bandes de fréquence en fonction de l'activation chimique de la poudre d'alliage AlSi12 et des différents traitements thermiques sous air. Les spectres correspondants ont été comparés avec ceux de la poudre d'alliage AlSi12 non activée mais aussi avec des produits purs de référence qui ont été susceptibles d'être formés lors de l'activation par NaOH ou après oxydation thermique sous air.

2.3.2.2. Mesure d'absorbance par spectrophotométrie UV-visible-NIR

Pour pouvoir anticiper le comportement thermique (fusion, frittage, oxydation) de la poudre d'alliage AlSi12 activée, lors de l'interaction avec le faisceau laser en fabrication additive, il a été nécessaire de mesurer l'absorbance optique pour la longueur d'onde du faisceau laser utilisé en fusion de lit de poudre. Pour évaluer l'absorbance des poudres, on met en œuvre la technique de spectrophotométrie UV-visible-IR à sphère intégrante (PVE300 photovoltaic QE de Bentham Instruments Ltd).

Pour cet appareil, un faisceau de lumière polychromatique est projeté sur un monochromateur. Ce dernier décompose le faisceau de lumière en plusieurs ondes monochromatiques. La gamme spectrale couverte va de 300 à 1100nm. Il permet donc d'évaluer l'absorbance à la longueur d'onde du faisceau laser à fibre optique dopé à l'ytterbium (λ=1070µm), qui se situe dans le proche infrarouge. L'onde monochromatique sélectionnée entre dans la sphère d'intégration puis se réfléchit sur l'échantillon. Le rayonnement réfléchi est récupéré par la sphère d'intégration, cavité sphérique recouverte de sulfate de baryum $BaSO_4$ qui a un fort pouvoir réflecteur pour les longueurs d'ondes de la gamme spectrale, puis il est concentré sur un détecteur. Ce dernier convertit l'énergie électromagnétique reçue en signal électrique qui permet de mesurer la réflectance R de l'échantillon analysé.

L'absorbance A est donc calculée à l'aide de la relation suivante :

$$A = 1 - R - T$$

Etant donné que la mesure est faite sur un échantillon de poudre épais, la transmittance T de cet échantillon est considérée comme négligeable. La formule devient donc :

$$A = 1 - R$$

2.3.3. Microscopie électronique

2.3.3.1. MEB à émission thermoïonique et à effet de champ

La microscopie électronique à balayage est une technique mettant en œuvre un faisceau d'électrons focalisé, sous vide, qui balaie la surface de l'échantillon à observer. La longueur d'onde des électrons étant très courte par rapport à des photons de lumière visible, la microscopie électronique à balayage permet de faire des images nettes à très fort grandissement par rapport à la microscopie optique. Le faisceau d'électrons primaire interagit avec la surface de l'échantillon et permet d'obtenir des informations sur la topographie (électrons secondaires et rétrodiffusés), sur le contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et sur la composition élémentaire (spectrométrie des photons X par dispersion d'énergie).

Dans le cas des échantillons multi-matériaux, l'objectif a été de mettre en évidence des différences de composition chimique et d'identifier la nature des éléments chimiques en fonction de la microstructure. C'est pourquoi l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la spectrométrie par dispersion d'énergie des photons X ont été privilégiées. Les caractérisations ont été effectuées sur un MEB à émission thermoïonique par filament de tungstène chauffé commercialisé par JEOL dont le modèle est le JSM6510LV. La tension d'accélération a été fixée à 20kV. A cette tension d'accélération, le pouvoir séparateur de ce type de MEB est de l'ordre de 10nm. Il est donc possible de faire des images nettes jusqu'à des grandissements de l'ordre de x20 000. Le détecteur de rayons X est commercialisé par Bruker.

Pour les sections transverses de disques de poudre d'alliage AlSi12 compactée, la spectrométrie par dispersion d'énergie de photons X a été privilégiée pour identifier les éléments contenus dans la couche de passivation des grains, avant et après activation. Des images par électrons rétrodiffusés ont été acquises pour sélectionner les zones d'intérêt et les analyser par EDS. Les caractérisations ont été effectuées sur un MEB HELIOS 600i de FEI, à émission par effet de champ (FEG) couplé avec un canon à ions focalisés (FIB). La tension d'accélération a été fixée à 5kV. A cette tension d'accélération, le pouvoir séparateur de ce type de MEB est de l'ordre de 2nm. Il est donc possible de faire des images nettes jusqu'à des grandissements de l'ordre de x100 000. Le détecteur de rayons X est de type Aztec Advanced de chez Oxford Instruments.

2.3.3.2. Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique mettant en œuvre un faisceau d'électrons focalisé, qui sont accélérés avec une très haute tension. Les électrons traversent un échantillon très fin (quelques centaines de nm). Les interactions entre les électrons du faisceau et ceux des atomes composant l'échantillon permettent d'observer la structure de la matière à l'échelle atomique.

Pour évaluer l'épaisseur et la structure de couche d'oxyde native des grains de poudre de l'alliage AlSi12, une lame fine a été extraite par FIB à partir d'un disque de poudre compactée à froid. Cette lame a été caractérisée par MET. Un JEM-2100F de chez JEOL a été utilisé. La tension d'accélération a été fixée à 200kV. En utilisant la fonction STEM (Scanning Transmission Electronic Microscope) couplé à l'EDS, il a été possible d'établir des cartographies d'éléments chimiques composant la couche d'oxyde native.

2.3.4. Microscopie optique numérique en réflexion

La microscopie optique numérique en réflexion met en œuvre un faisceau de lumière polychromatique, passant par l'objectif, qui éclaire l'échantillon. Celui-ci réfléchit la lumière qui est renvoyée vers l'objectif. La lumière renvoyée ne passe pas à travers un oculaire pour être reçue par l'œil mais par un capteur photographique CCD qui permet d'afficher l'image sur un écran d'ordinateur.

2.3.4.1. Microscopie classique

Avant de faire des observations en microscopie électronique, il est intéressant de regarder l'aspect global de l'échantillon. Pour cela, la microcopie optique a été mise en œuvre.

Dans le cas des multi-matériaux, on a pu estimer la qualité des interface métal-céramique ou encore la présence d'inclusions ou de précipités macroscopiques.

Le microscope utilisé est un VHX-1000 de Keyence avec un objectif x20. Il permet de faire des micrographies avec des grandissements compris entre x20 et x200. Un diffuseur de lumière en sortie d'objectif a été utilisé pour révéler certains détails topographiques.

2.3.4.2. Rugosimétrie optique 3D

La rugosimétrie optique 3D permet d'analyser la rugosité des surfaces mais aussi de reconstituer la surface des échantillons en 3D. Il est possible d'extraire des données telle que la rugosité moyenne de la surface.

Le microscope utilisé est un S-Neox de Sensofar. Il a trois technologies d'analyse des surfaces :

- La variation de focalisation
- La microscopie confocale
- L'interférométrie optique

Le microscope a été utilisé en variation de focalisation avec un objectif x10 pour étudier les corrélations entre paramètres de fabrication et rugosité des échantillons réalisés par fusion de lit de poudre d'alliage AlSi12. Lors de l'analyse d'une surface, l'objectif du microscope se déplace selon l'axe Z en prenant des micrographies à chaque pas de variation. Les images obtenues sont « empilées » pour obtenir une image en 3D. Ce mode permet d'avoir un profil de surface 3D relativement rapidement, mais il ne permet pas de détecter des changements de profil trop petits (inférieurs au micromètre).

La finalité a été de trouver les paramètres permettant de fabriquer des objets avec la rugosité la plus faible possible, notamment des cavités électromagnétiques résonantes.

2.3.5. Analyses thermogravimétriques

L'équipement utilisé est un TAG16 de SETARAM. Il possède deux fours symétriques étanches. Un creuset contenant l'échantillon est accroché à un des bras de la balance. Un deuxième creuset vide est accroché sur l'autre bras de la balance. Il permet de compenser les effets de variation de poussée d'Archimède lors des changements de température.

Dans le cas des poudres d'alliage AlSi12 activées ou non, un dégazage préalable a été effectué pendant une nuit à 50°C sous vide pour évaporer l'eau ou d'autres constituants adsorbés. De l'air balaie ensuite l'enceinte des fours à pression atmosphérique pour réaliser l'oxydation. La poudre a été chauffée de la température ambiante jusqu'à 1400°C avec une durée de maintien de 10 minutes. La vitesse de montée en température a été fixée à 3°C.min^{-1}.

2.3.6. Mesures de densités

La mesure des différentes densités a pour but de calculer les indices de Carr et de Hausner.

L'indice de Carr est donné par la formule suivante :

$$I_{Carr} = 100 \times \frac{\rho_{tassée} - \rho_{apparente}}{\rho_{tassée}} = 100 \times \frac{V_{apparent} - V_{tassé}}{V_{apparent}}$$

Le Tableau 14 résume le comportement des poudres à l'écoulement en fonction des indices de Carr.

Indice de Carr (%)	Aptitude à l'écoulement
5-15	Excellente
15-18	Bonne
18-22	Médiocre
22-35	Mauvaise
> 35	Très mauvaise

Tableau 14 - Valeurs d'indices de Carr en fonction de l'aptitude à l'écoulement

L'indice de Hausner est donné par la formule suivante :

$$I_{Hausner} = \frac{\rho_{tassée}}{\rho_{apparente}}$$

Le Tableau 15 résume le comportement des poudres à l'écoulement en fonction des indices de Hausner.

Indice de Hausner	Aptitude à l'écoulement
< 1,25	Bonne
Entre 1,25 et 1,4	Moyenne
> 1,4	Mauvaise

Tableau 15 - Valeurs d'indices de Hausner en fonction de l'aptitude à l'écoulement

Ces indices permettent d'estimer l'aptitude à l'écoulement d'une poudre et sa capacité à se tasser naturellement. Les valeurs de ces indices n'ont pas un sens fort dans l'absolu mais ont un intérêt pour comparer des poudres entre elles.

Dans le cas des poudres d'alliage AlSi12 activées ou non, le calcul de ces indices va permettre d'estimer la capacité du lit de poudre à être étalé et surtout la densité de celui-ci. La densité est un paramètre important dans les caractéristiques de la pièce finale.

Il est donc nécessaire de mesurer la densité apparente et la densité tassée de chaque lot de poudre.

2.3.6.1. Mesure de densité apparente

La densité apparente d'une poudre est une densité pour laquelle la poudre n'est pas tassée. Pour une masse de poudre donnée, elle occupe un volume maximal. Elle est mesurée par un volumètre.

Le volumètre utilisé (EV-02 de Electrolab répondant aux normes ASTM B329-06 et USP 616) nécessite le versement de la poudre via un entonnoir et un système de déflecteur, dans un récipient de volume calibré. Le déflecteur permet d'éviter au maximum le tassement de la poudre lorsqu'elle chute dans le récipient de mesure. Ce dernier peut être de forme cylindrique (volume de 25cm^3) ou cubique (volume de 16cm^3). Le récipient cylindrique a été utilisé pour nos mesures. On en déduit la densité apparente en faisant le rapport entre la masse de poudre qui remplit le récipient cylindrique et son volume (25 cm^3).

2.3.6.2. Mesure de densité tassée

La densité tassée d'une poudre correspond à la densité maximale possible après plusieurs tapotements. La poudre contenue dans un récipient se tasse naturellement en tapant le récipient sur une surface. La densité tassée est mesurée à l'aide d'un appareil à tassement de poudre.

L'appareil utilisé est le modèle LSCI IVOL-03 de Synersy ; il est conforme à la norme DIN-53194. Les mesures ont été effectuées sur les poudres d'alliage AlSi12 brut et AlSi12 activées. Une éprouvette graduée de 50ml ou de 250ml est remplie par une masse connue de poudre. L'éprouvette est fixée sur une plateforme qui oscille au maximum à 250 coups par minute. Le volume après tassement est lu sur l'éprouvette.

2.3.6.3. Mesure de densité réelle par pycnomètre hélium

L'appareil utilisé est le modèle AccuPyc II 1340 de Micromeritics. Le pycnomètre hélium consiste à mesurer à l'aide d'un gaz inerte, ici l'hélium, le volume réel précis d'une masse connue de poudre grâce à la méthode de déplacement des gaz. Le principe de cette méthode consiste à injecter l'hélium à une pression donnée P1 dans une enceinte de volume connu V1. Le gaz est détendu dans l'enceinte de mesure de volume connu V2, contenant l'échantillon dont le volume VE est à déterminer. A l'issue de la détente, la pression P' est mesurée. Finalement, l'application de la loi de Mariotte permet de déterminer VE :

$$P_1 V_1 = P'(V_1 + V_2 - V_E)$$

Le rapport de la masse connue et du volume déterminé permet de calculer la masse volumique (ou la densité réelle) de la poudre. Les densités par pycnomètre ont été mesurées sur les poudres d'alliage AlSi12 activées et non activé.

2.3.7. Mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET

La surface spécifique d'une poudre est la surface additionnée de tous les grains de poudre rapportée à la masse totale de la poudre. Elle s'exprime en $m^2.g^{-1}$. La surface spécifique donne une indication sur la réactivité d'une poudre. Plus sa surface spécifique sera grande, plus sa réactivité sera élevée.

Pour mesurer la surface spécifique, on applique la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le principe est de faire adsorber un gaz (généralement du diazote) en surface des grains de poudre dont la masse est connue à pression et température données. L'appareil mesure le volume de gaz adsorbé à la surface des grains de poudre. Connaissant ce volume, il est possible de remonter à la surface totale de la poudre en appliquant la théorie BET.

Les appareils utilisés sont commercialisés par Micromeritics. Les modèles sont le Flowsorb 2300 et le Tristar 3020. Les surfaces spécifiques ont été mesurées sur les poudres d'alliage AlSi12 activées et AlSi12 brut. Les poudres ont été préalablement dégazées pour désorber l'eau en surface des grains à 250°C pendant 4h ou à 80°C pendant une nuit.

2.3.8. Granulométrie d'une poudre par diffraction laser

La granulométrie d'une poudre correspond à la répartition massique ou volumique de la taille des grains. Il est important de connaître la distribution granulométrique des poudres utilisées en fabrication additive, afin de pouvoir adapter les épaisseurs de couche.

L'appareil utilisé est un granulomètre par diffraction de faisceau laser commercialisé par Malvern Panalytical (modèle Mastersizer 3000). La poudre à analyser est dispersée dans une chambre à l'aide d'un flux d'air. Le faisceau laser, émettant dans le visible, est diffracté par les grains de poudre. En fonction de la taille des grains, le faisceau sera plus ou moins diffracté. Cette propriété est utilisée pour calculer la distribution granulométrique représentée sur un graphe en échelle logarithmique dont l'abscisse correspond à la taille des particules et l'ordonnée à la fraction volumique, exprimée en pourcents du volume total de la poudre analysée.

Chapitre 3 - Etude de l’alliage AlSi12

3.1. Caractéristiques de base de la poudre

La poudre d'alliage AlSi12 utilisée pour la fusion de lit de poudre par faisceau laser est commercialisée par 3D Systems. Cette poudre sera utilisée telle quelle ou bien modifiée par attaque chimique tout au long de cette thèse. Il était donc important de la caractériser précisément pour disposer d'une référence et être en mesure de comparer ses caractéristiques avec les poudres activées qui seront mises en œuvre ultérieurement.

3.1.1. Granulométrie et forme des grains

Les grains de poudre ont une forme sphérique ou ovoïde. La surface des grains est plutôt lisse (Figure 69). Ces propriétés sont caractéristiques des poudres obtenues par atomisation. Durant ce procédé, l'alliage préalablement fondu est projeté et solidifié sous formes de microgouttelettes à l'aide d'un gaz porteur. L'agglomération par « soudure » entre particules de tailles très différentes (nommées satellites) est inhérente au procédé d'atomisation.

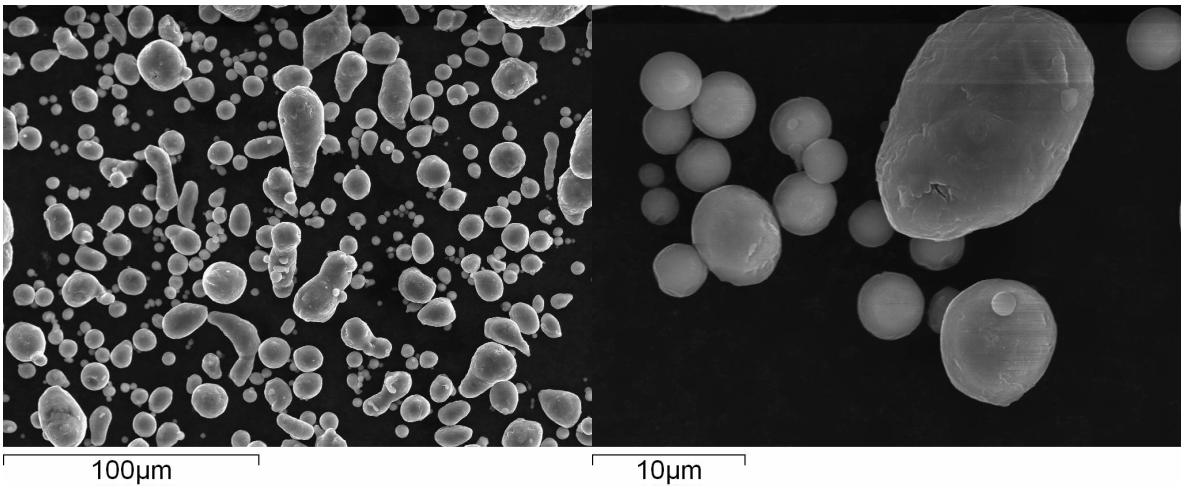


Figure 69 - Micrographies réalisées par MEB de la poudre d'alliage AlSi12. La micrographie de droite montre un satellite, qui est un petit grain fondu sur un plus gros grain.

La distribution granulométrique a été mesurée par diffraction de faisceau laser en voie sèche. Les résultats sont présentés dans la Figure 70. On peut y distinguer plusieurs classes de tailles de grains. L'essentiel du volume total de la poudre a une taille de grain comprise entre 5 et 100µm. Une faible fraction volumique de la poudre a une distribution de grains comprise entre 100nm et 1µm et une autre entre 200µm et 700µm. La poudre a été tamisée au travers d'une maille de 63µm avant de l'utiliser pour la fabrication ou pour les réactions chimiques. Il a été possible, à partir des données du graphe de la Figure 70, de remonter au premier décile Dv_{10}, à la médiane Dv_{50} et au dernier décile Dv_{90} qui valent respectivement 6,2µm, 20,5µm et 47,5µm.

Ces caractéristiques, forme et distribution granulométrique, font que cette poudre est particulièrement adaptée pour réaliser des lits de poudres homogènes et relativement denses lors de la fusion sur lit de poudre.

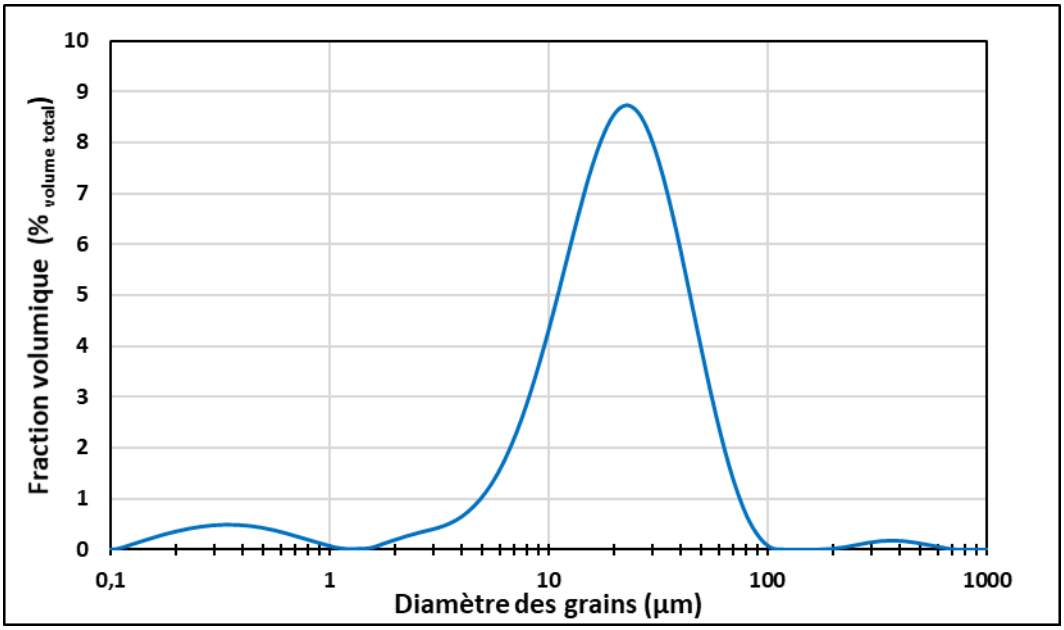


Figure 70 - Distribution granulométrique de la poudre d'alliage AlSi12. Le premier décile D_{10} correspond à un diamètre de grain inférieur à 6,2µm. La médiane D_{50} correspond à un diamètre de grain de 20,5µm et le dernier décile D_{90} correspond à un diamètre de grain inférieur à 47,5µm.

3.1.2. Aptitude à l'écoulement et au compactage

La masse volumique de la poudre d'alliage AlSi12 a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre Hélium. Sa valeur est de $2{,}6614 \pm 0{,}0005\ \mathrm{g.cm^{-3}}$. La densité théorique de AlSi12 est de l'ordre de $2{,}68\ \mathrm{g}.cm^{-3}$ [148].

La masse volumique apparente de la poudre a été mesurée à l'aide d'un volumètre avec un récipient calibré de 25cm^3. Sa valeur est de $1{,}34 \pm 0{,}01\ \mathrm{g.cm^{-3}}$.

La masse volumique après tassement a été mesurée à l'aide d'un appareil à tassement avec une éprouvette graduée de 250 cm^3. La valeur obtenue est de $1{,}84 \pm 0{,}01\ \mathrm{g.cm^{-3}}$

L'indice de Carr vaut 37,31% et l'indice de Hausner 1,60. La valeur de ces indices indique que l'aptitude à l'écoulement de cette poudre est plutôt mauvaise. Cependant, l'écoulement de la poudre dans le cas d'une mise en couche par un système comprenant un racleur et un rouleau n'a pas une importance déterminante car la poudre est compactée plus ou moins lors de l'étalement. En revanche, dans un système de mise en couche par trémie, seul l'écoulement permet le dépôt de la poudre. Dans ce cas une mauvaise coulabilité pourrait être à l'origine de problèmes pour former un lit de poudre de qualité.

3.1.3. Absorbance

Pour estimer le comportement de la poudre d'alliage AlSi12 vis-à-vis du faisceau laser de la machine de fabrication additive (λ=1070nm), c'est-à-dire déterminer si la poudre va bien absorber le faisceau laser, un spectre d'absorbance a été acquis. Les résultats de mesure sont présentés dans la Figure 71. Pour la longueur d'onde du faisceau laser, l'absorbance de la poudre a une valeur moyenne (sur 3 mesures) de 65,95%. L'absorbance de la poudre est élevée, elle garantit donc une bonne interaction laser-matière.

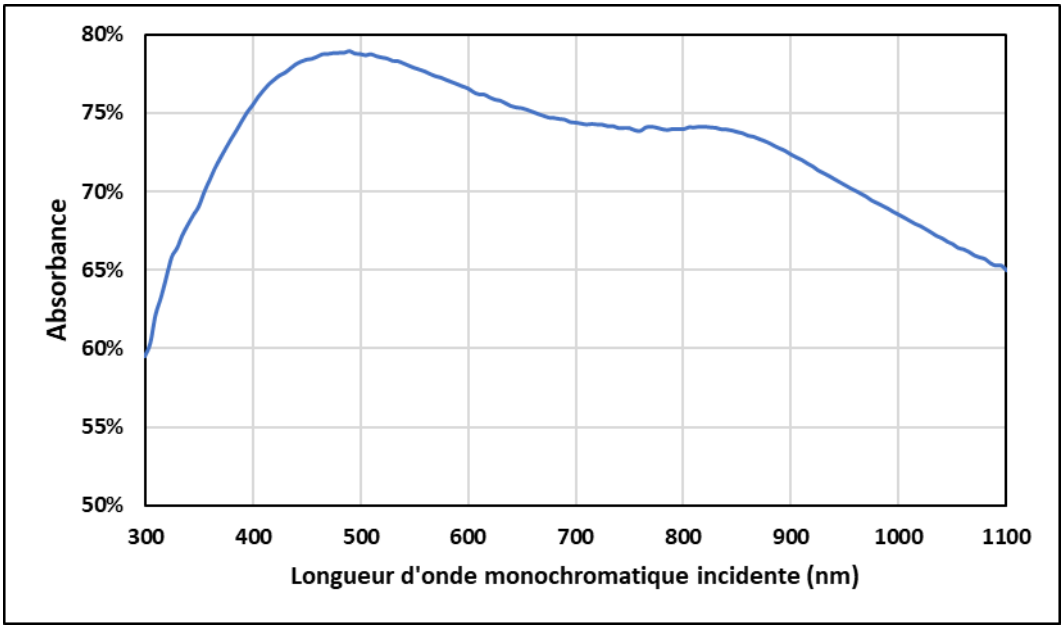


Figure 71 - Spectre d'absorption UV-Visible-NIR de la poudre d'alliage AlSi12

3.1.4. Phases cristallines et composition chimique

Le diffractogramme de la poudre d'alliage AlSi12 est présenté à la Figure 72. L'alliage possède deux phases cristallines : une comportant du silicium pur dont le réseau est cubique à faces centrées (fiche ICSD n°060388) et une autre phase majoritaire comportant de l'aluminium avec très peu de silicium (moins de 0,05%m) dont le réseau est cubique à faces centrées (fiche ICSD n°064700). La présence de silicium dans la phase d'aluminium décale légèrement les pics de diffraction vers les petits angles.

Le spectre infrarouge de la poudre d'alliage AlSi12 est présenté à la Figure 73. Ce dernier ne fait pas apparaître de bande de vibration particulière si ce n'est que l'absorbance décroît (donc la réflectance croît) très fortement autour de 400cm^{-1} (ce qui correspond à une longueur d'onde de 25µm). L'absence de pic d'absorption pouvait être attendue compte tenu de la nature métallique de la poudre. Il s'agissait toutefois d'avoir un spectre de référence pour mettre en évidence ultérieurement, les modifications que subit la poudre d'alliage AlSi12 au terme de traitements chimiques mis en œuvre dans la suite de ce travail.

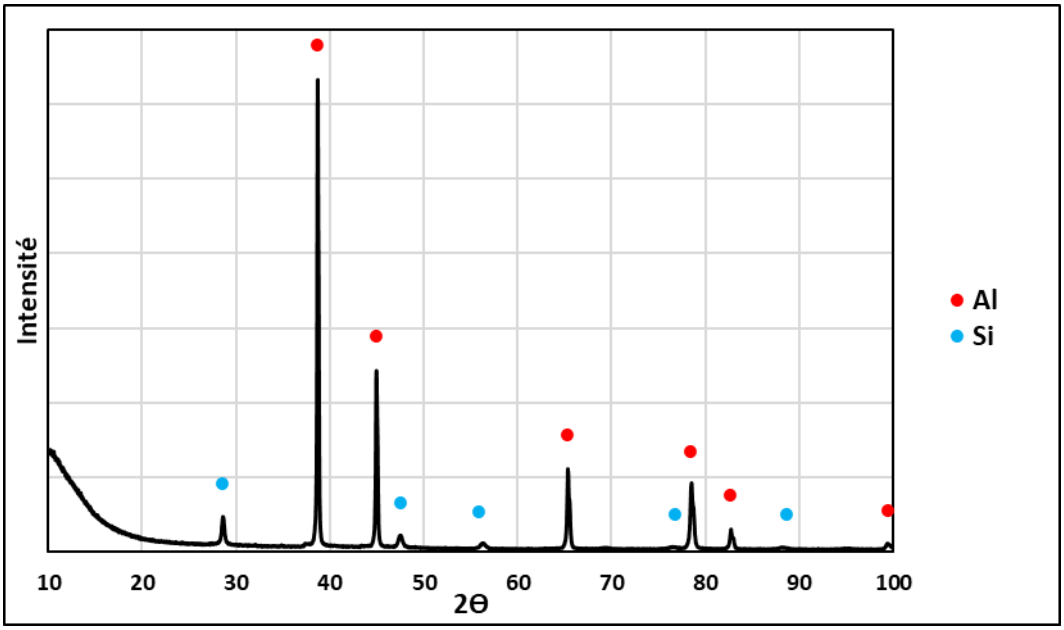


Figure 72 - Diffractogramme de la poudre d'alliage AlSi12.

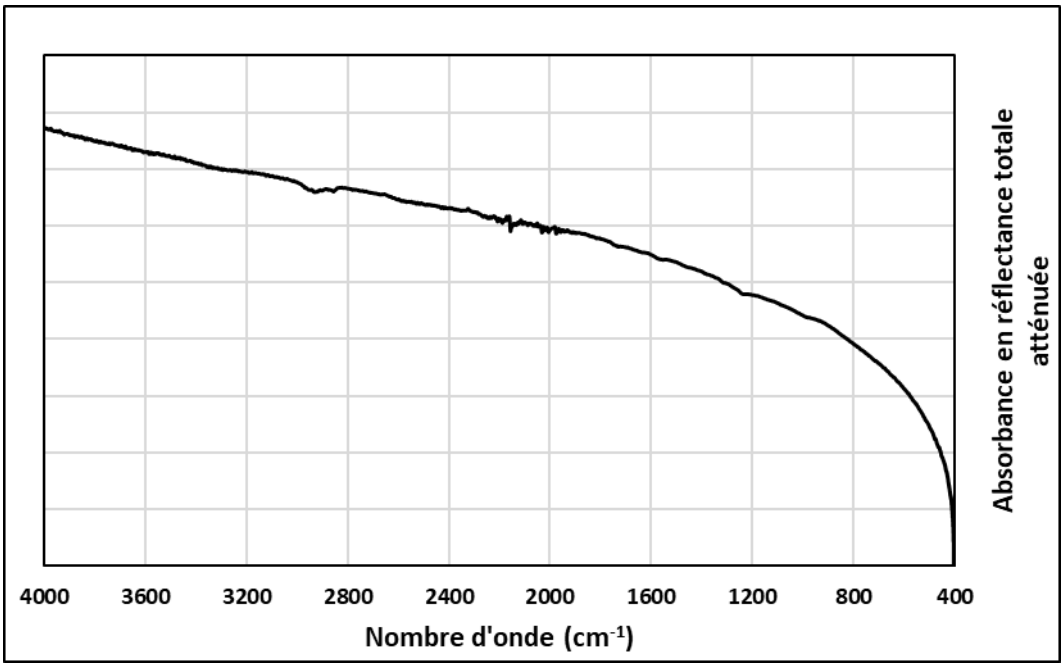


Figure 73 - Spectre infrarouge de la poudre d'alliage AlSi12.

3.1.5. Microstructure des grains de l'alliage AlSi12

Les micrographies présentées à la Figure 74 révèlent les deux phases cristallines de l'alliage AlSi12. Sur l'image D, le silicium pur apparaît en gris foncé et l'aluminium en gris plus clair. Le silicium est sous forme de globules allongés, dont la dimension la plus petite est de l'ordre de 100nm, répartis de manière homogène dans une matrice en aluminium. L'image B montre la section transverse de grains réalisée par faisceau d'ions focalisé (Focus Ions Beam ou FIB) au sein d'un compact de poudre AlSi12. La pulvérisation des atomes d'aluminium et de silicium est réalisée par des ions gallium. L'image C montre l'effet de cette pulvérisation sélective à côté de la section transverse (l'aluminium est plus facilement pulvérisé que le silicium).

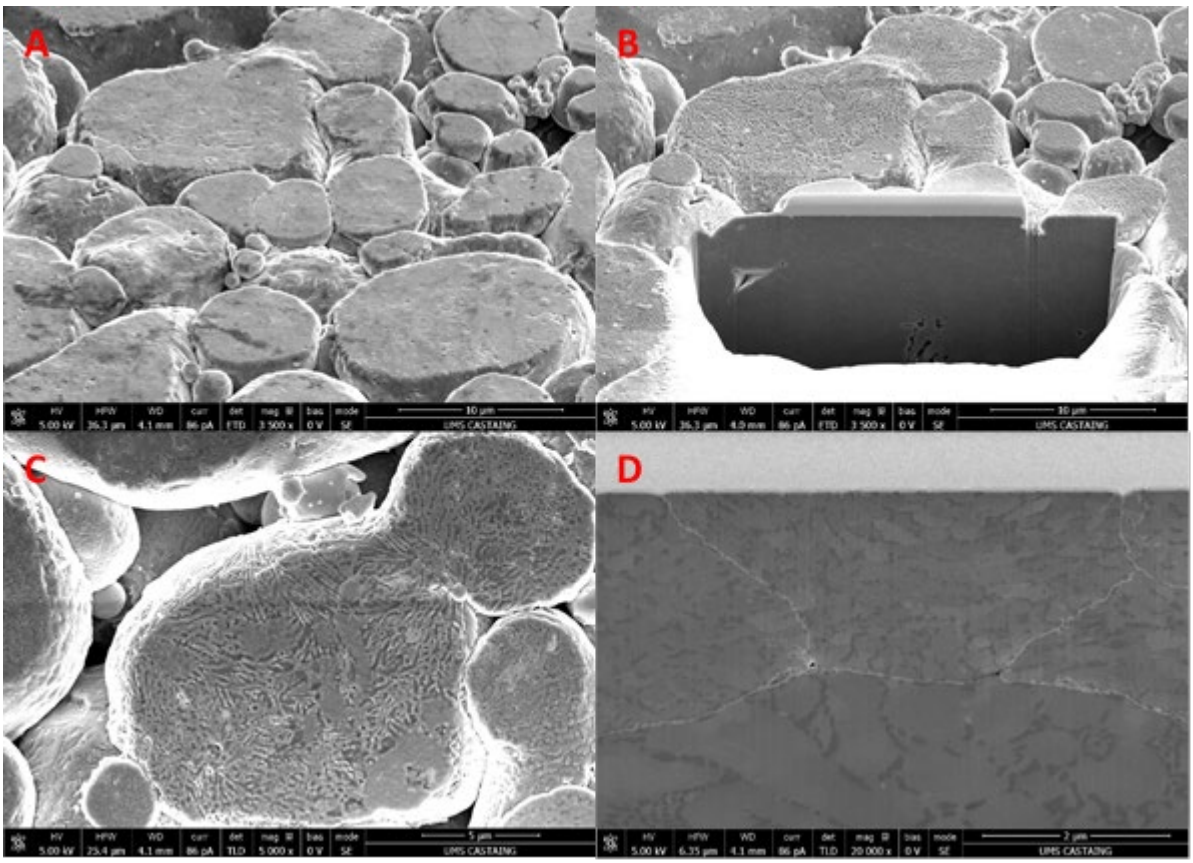


Figure 74 - Micrographies MEB-FEG d'un disque de poudre compactée d'alliage AlSi12. A : vue générale de la surface ; B : section transverse réalisée par FIB ; C : détail de l'image B mettant en évidence l'effet de la pulvérisation sélective de l'aluminium et du silicium par le faisceau d'ions gallium ; D : vue générale de la section transverse.

Les cartographies élémentaires de la Figure 75 permettent de mieux distinguer la répartition des éléments Al, Si et O dans les grains de poudre. La cartographie de l'élément oxygène met notamment en évidence un film continu d'oxyde très fin à la surface de ces derniers, correspondant à une couche de passivation. Les éléments silicium et aluminium sont répartis de manière caractéristique dans l'alliage AlSi12.

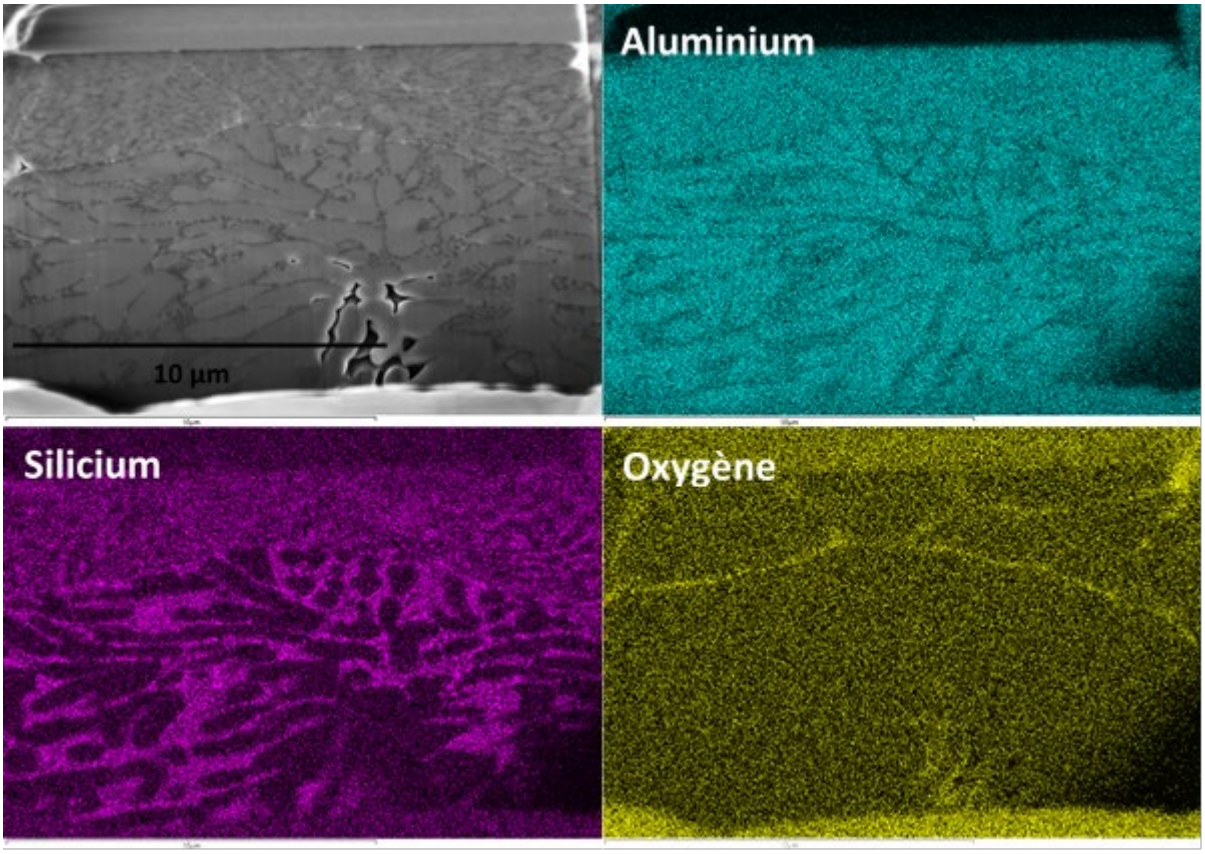


Figure 75 - Cartographies élémentaires par spectrométrie EDS-MEB d'une section transverse réalisée par FIB sur un disque de poudre d'alliage AlSi12. Les éléments analysés sont indiqués sur les cartographies correspondantes.

Une image obtenue par MET sur la Figure 76 permet de mieux visualiser la structure de la couche de passivation des grains. Une meilleure résolution permet en effet de révéler plus clairement la couche de passivation d'oxyde d'aluminium, dense et homogène, dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm. Un cliché de diffraction électronique effectué dans la couche d'oxyde, confirme qu'elle est amorphe.

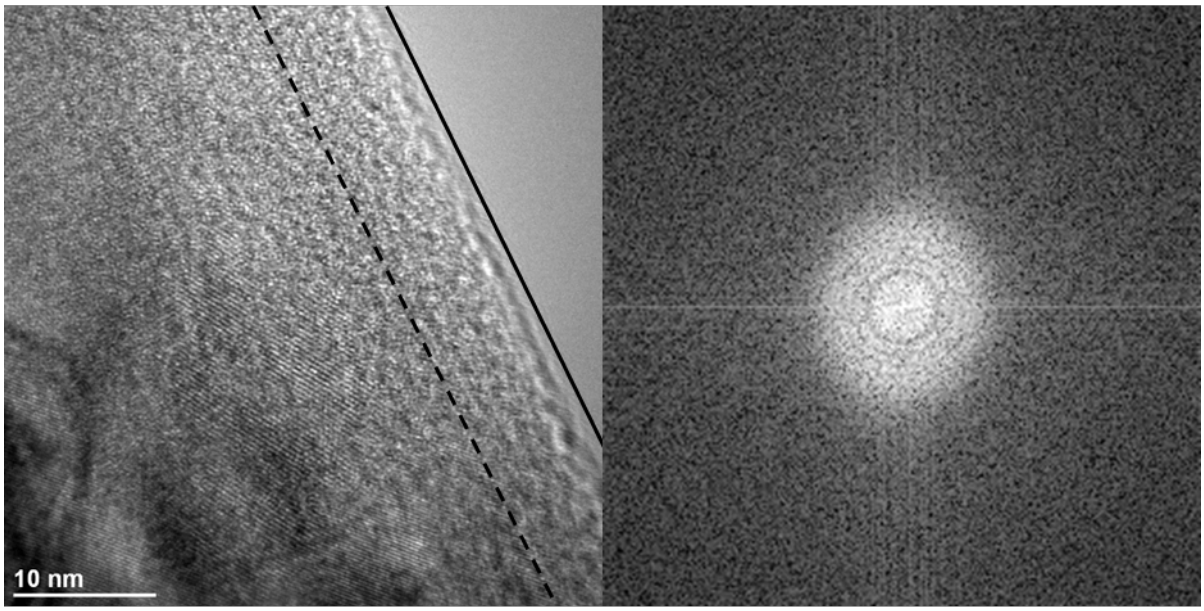


Figure 76 – Micrographie réalisée par MET, à partir d'une lame découpée par FIB sur un disque de poudre compactée d'alliage AlSi12, de la couche d'oxyde de passivation en surface d'un grain métallique. La couche de passivation est délimitée par les deux traits noirs. Le trait pointillé indique que la limite entre la couche d'oxyde et le métal n'est pas très claire. Le cliché de diffraction (image de droite) a été effectué dans la couche de passivation.

3.2. Etude de l'oxydation thermique de la poudre

Dans la suite de ce travail, l'objectif a été d'oxyder sous faisceau laser la poudre d'alliage AlSi12 avant et après différents traitements chimiques. Il convenait donc dans un premier temps, de caractériser l'oxydation de la poudre d'alliage AlSi12 dans un four résistif conventionnel, pour comparer ultérieurement les domaines de température pour lesquels elle s'effectue, avec ceux observés pour des poudres d'alliage AlSi12 qui seront traitées ultérieurement par une activation chimique (chapitre 4). L'objectif final était d'évaluer la réactivité de chaque poudre, en vue de sa sélection pour la fabrication de pièces multi-matériaux sous faisceau laser.

Une petite quantité de poudre a été analysée par thermogravimétrie sous balayage d'air synthétique (Figure 77). On peut distinguer trois gains de masse significatifs : un premier autour de 580°C, un deuxième autour de 900°C et le dernier à partir de 1150°C environ.

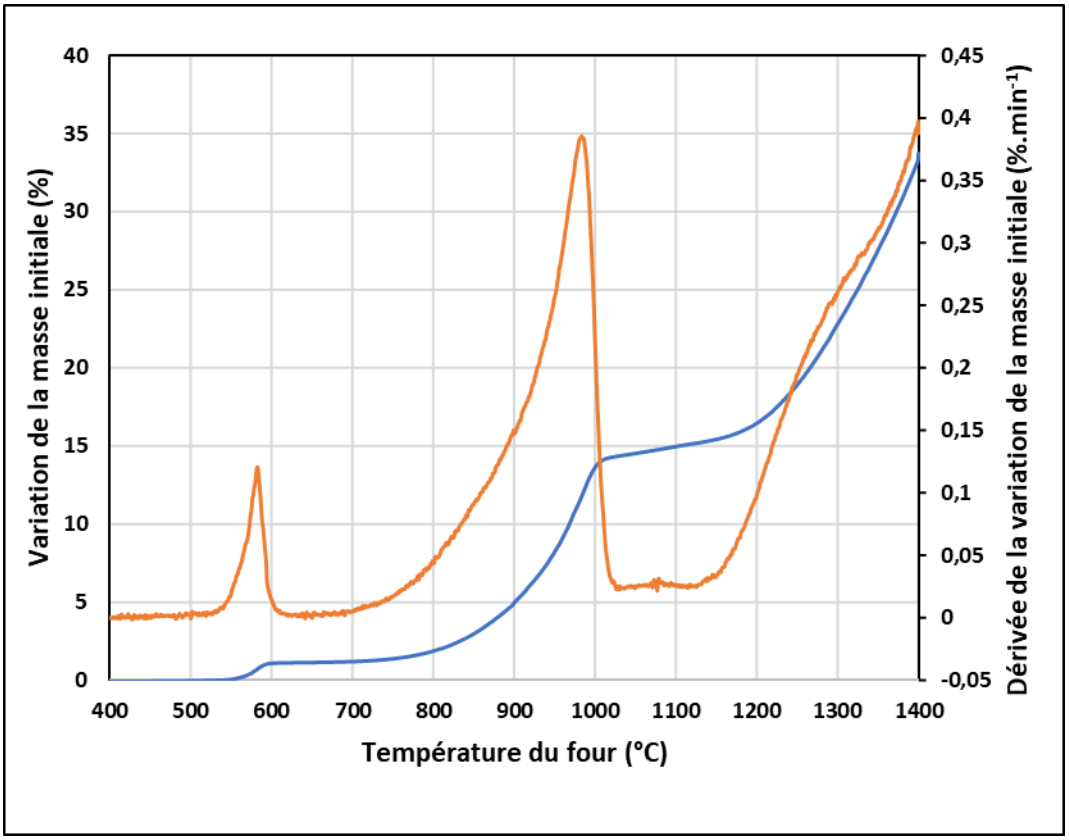


Figure 77 - Thermogramme de la poudre d'alliage AlSi12 sous un balayage d'air synthétique. Un dégazage préalable a été effectué sous vide à température ambiante. La courbe bleue montre la variation de la masse initiale (%) en fonction de la température et la courbe orange montre la dérivée de de cette variation (%.min^{-1}).

Pour associer ces gains de masse à une réaction chimique, différents lots de poudre d'alliage AlSi12 ont été traités aux températures caractéristiques relevées sur le thermogramme sous balayage d'air puis refroidis librement. Les poudres ont été récupérées et la nature de leurs phases cristallines a été déterminée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure 78.

Jusqu'à 800°C, les phases cristallines métalliques de l'alliage AlSi12 évoluent peu. L'intensité des pics de diffraction de la phase riche en aluminium s'affaiblit progressivement, tandis que celle des pics du silicium augmente rapidement pour se stabiliser dès 600°C (Figure 78). Cependant, aucune phase oxyde n'apparait sur les diffractogrammes.

Selon Trunov [149], il est possible que la couche d'oxyde de surface de grains d'aluminium pur croisse légèrement sous forme d'une couche d'oxyde d'aluminium amorphe jusqu'à la température de fusion de l'aluminium à 660°C. A partir de 660°C, la couche d'alumine cristallise en alumine γ, qui possède une structure plus dense que l'alumine amorphe (3,666g.cm^{-3} contre 3,05g.cm^{-3}) [149]. Ce faisant, les cristallites d'alumine γ ne couvrent pas l'intégralité de la surface des grains d'aluminium et donc une partie du métal est directement en contact avec l'oxygène de l'air, permettant alors à l'oxydation de se produire.

Par analogie, on peut supposer qu'un phénomène similaire se produit pour l'alliage eutectique AlSi12. Son point de fusion étant plus bas (577 °C). Le premier gain de masse situé au voisinage de la température de fusion de l'alliage AlSi12, serait ainsi lié à une oxydation limitée à une épaisseur faible et toujours localisée au voisinage de la surface des grains. Ceci expliquerait que la phase oxyde formée ne soit pas détectée par la diffraction des rayons X dans ce domaine de température de traitement. Ce type d'oxydation est rapidement bloqué car les cristallites d'alumine γ grossissent et comblent de manière progressive les failles de la couche de passivation. Cette dernière, redevenant protectrice sur l'ensemble des grains, tend alors à ralentir très fortement le gain de masse (Figure 77).

A partir de 900°C, les pics de diffraction de l'alumine α, dite corindon, apparaissent (fiche ICSD n°009770). Cette alumine est formée d'un réseau rhomboédrique et constitue la phase la plus stable et la plus dense des oxydes d'aluminium. L'importance des pics de diffraction de la phase d'alumine α continue de croître au-delà de 900°C, au détriment de la phase d'aluminium (Figure 78). Selon Trunov, l'alumine γ peut se transformer en alumines de transition (δ et Θ) de manière graduelle pour finalement se transformer en alumine α entre 800°C et 900°C [149]. Les alumines de transition ont une masse volumique relativement proche. En revanche, la transformation en alumine α, qui est beaucoup plus dense que les alumines de transition, génère des cristallites qui ne recouvrent pas toute la surface des grains et donc laissent aux endroits vacants, le cœur métallique directement en contact avec l'oxygène de l'air. Ceci explique l'apparition du second gain de masse vers 900°C (Figure 77). Les cristallites d'alumine α grossissent durant l'oxydation et comblent les failles de la couche de passivation vers 1000°C en ralentissant brusquement l'oxydation.

Un troisième gain de masse par oxydation commence au-delà de 1100°C. Ce gain de masse est plus complexe à comprendre car l'alumine de passivation est stable. Cependant, la réaction chimique d'oxydation de l'aluminium est exothermique et donc élève la température localement. Lors des trois gains de masse, la température lue sur le thermogramme est celle du four mais elle ne correspond pas en revanche à la température réelle au cœur des grains métalliques. Il est donc vraisemblable que la température réelle soit plus élevée et donc facilite la réaction d'oxydation par des phénomènes d'activation thermique.

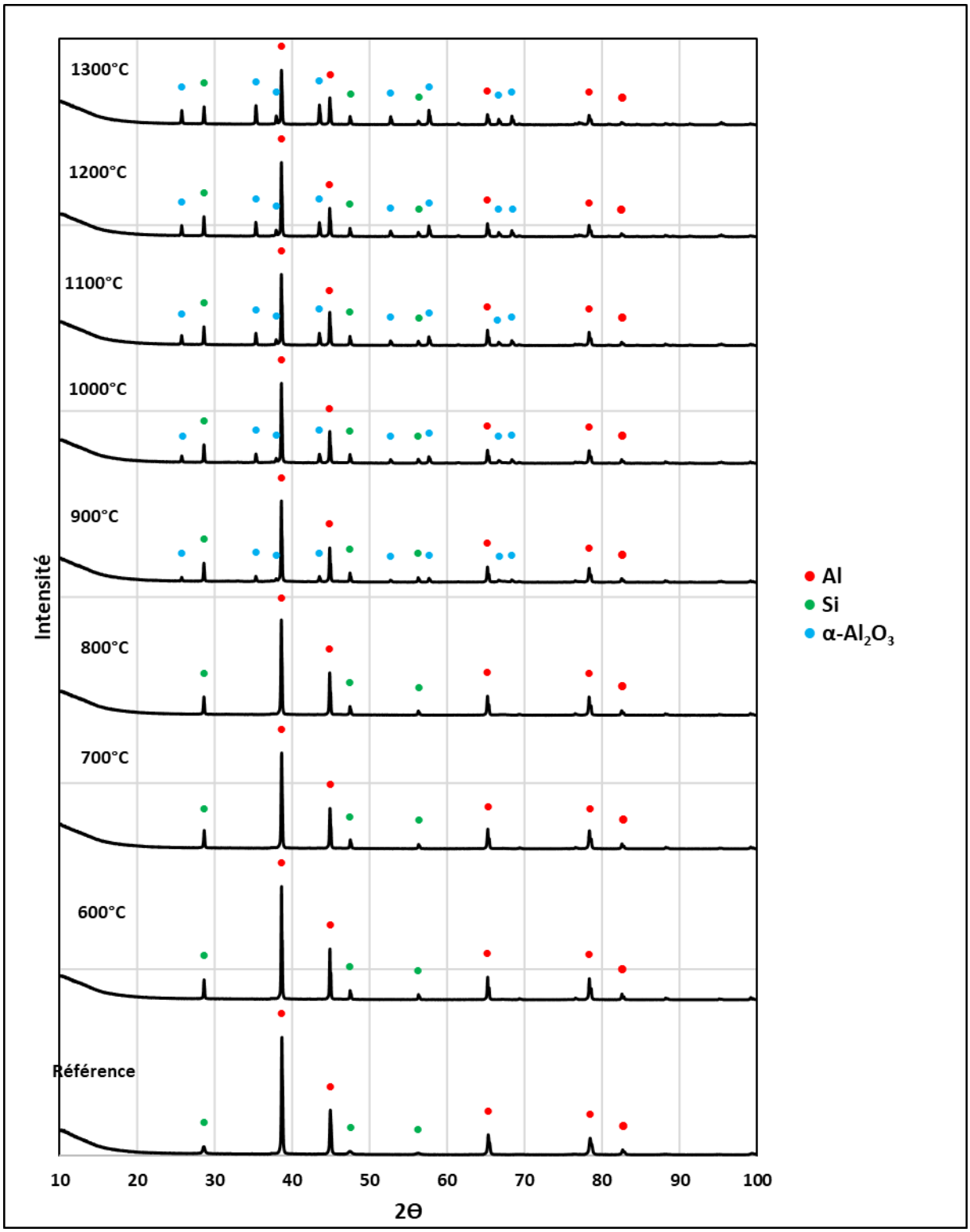


Figure 78 – Diffractogrammes réalisés à température ambiante de différents lots de poudre d'alliage AlSi12 traités à différentes températures. Chaque traitement est effectué sous balayage d'air synthétique avec une montée en température de 3°C.min^{-1} et un plateau de maintien d'une durée d'une heure. La poudre est refroidie librement. Les températures de traitement thermique sont indiquées au-dessus des diffractogrammes.

Pour pouvoir identifier les alumines de transition créées lors de la fusion de l'alliage et l'évolution des pics de diffraction des phases métalliques, un échantillon de poudre d'alliage AlSi12 a été chauffé jusqu'à 1100°C sous balayage d'air. Tous les 100°C, un diffractogramme a été acquis *in-situ*. Les diffractogrammes de AlSi12 avant sa fusion sont présentés à la Figure 79 tandis que les diffractogrammes de 600°C jusqu'à 1100°C sont présentés à la Figure 81. Avant la fusion de l'alliage, les pics de diffraction de l'aluminium se décalent vers les petits angles. Cette tendance est plus difficile à mettre en évidence pour les pics du silicium qui sont moins intenses. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par la dilatation thermique de l'aluminium qui induit un agrandissement du paramètre de maille traduit par un décalage vers les petits angles des pics de diffraction. Rufino a suivi le décalage des pics de diffraction par neutrons d'une poudre d'aluminium en chauffant *in-situ* la poudre de la température ambiante à la température de fusion de l'aluminium [150]. Il observe aussi, en accord avec nos résultats, un décalage vers les petits angles. Lors du refroidissement de la poudre, les pics de diffraction reviennent en position initiale marquant le caractère réversible du phénomène de dilatation [150].

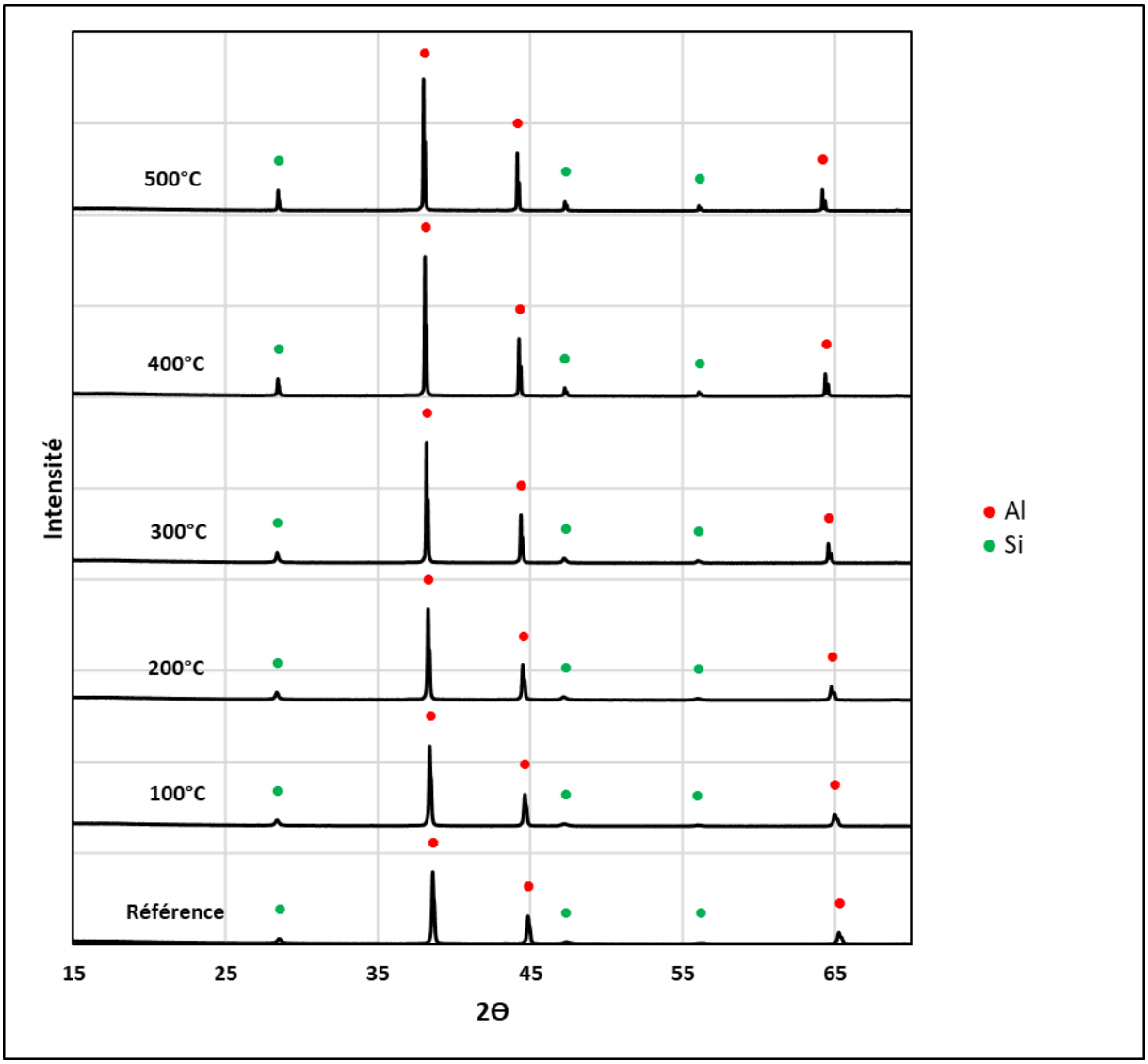


Figure 79 – Diffractogrammes réalisés sur un échantillon de poudre d'alliage AlSi12 avant sa fusion à 577°C. Cet échantillon est chauffé à plusieurs températures sous atmosphère ambiante. Quand la température souhaitée est atteinte, un diffractogramme est acquis.

Les pics de diffraction du silicium ont une intensité stable jusqu'à 300°C puis elle augmente à partir de 400°C pour se stabiliser à nouveau (Figure 79). Le grossissement des précipités de silicium explique ce changement d'intensité. La microscopie électronique montre en effet très clairement que ces précipités sont submicroniques à température ambiante mais deviennent micrométriques après traitement thermique au-delà de 300°C (Figure 80).

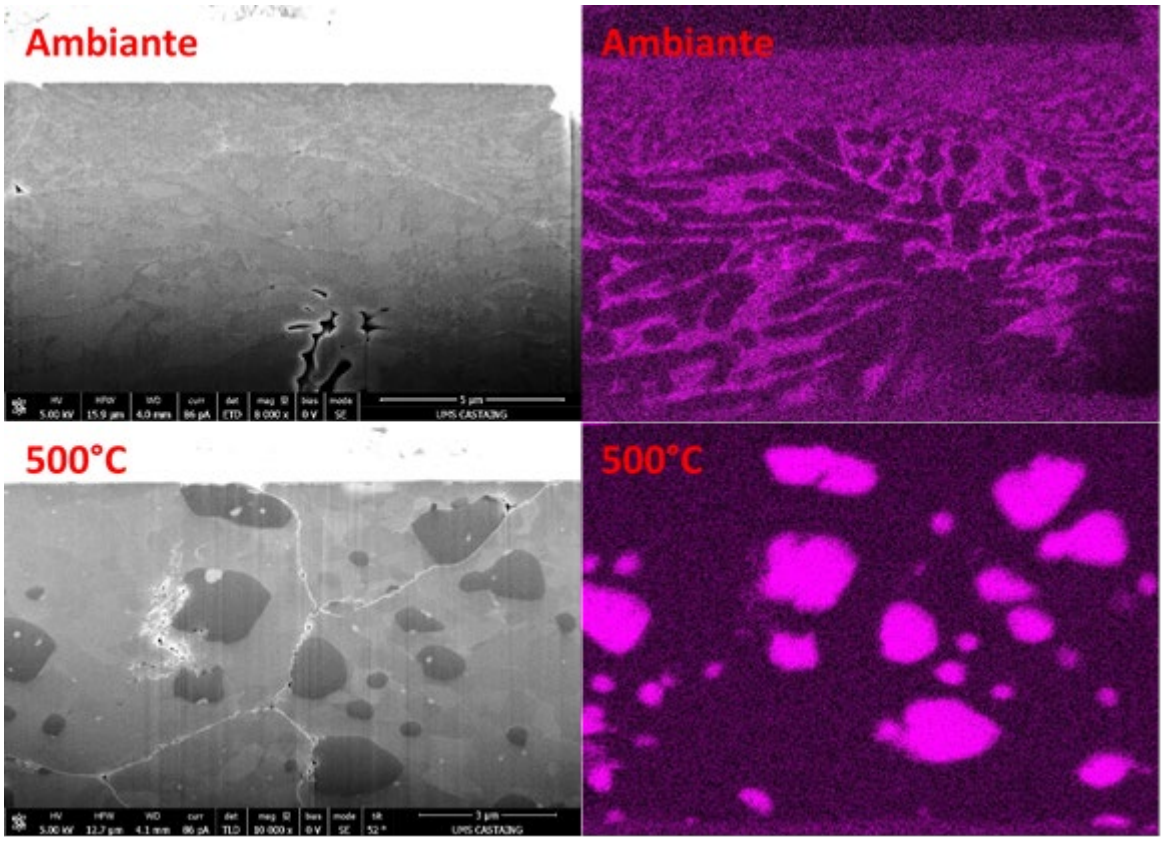


Figure 80 - Cartographies élémentaires du silicium par spectrométrie EDS-MEB de deux sections transverses obtenues par FIB, provenant de deux disques de poudre d'alliage AlSi12 compactée. Une poudre a été préalablement traitée thermiquement à 500°C.

A partir de la fusion de AlSi12 à 577°C, les pics de diffraction des phases de l'aluminium et du silicium disparaissent car c'est un alliage eutectique donc le silicium et l'aluminium sont à l'état fondu (Figure 81). En revanche, on peut apercevoir des petits pics de diffraction qui correspondent à une alumine de transition de type γ. Elle cristallise dans un réseau cubique à faces centrées et a une masse volumique de 3,674 $g.cm^{-3}$ (pattern n° 00-010-0425). Salles a listé les plages de températures de stabilité des différents polymorphes de l'alumine [151]:

- De 300 à 600°C environ pour l'alumine η et l'alumine χ
- De 500 à 800°C environ pour l'alumine γ
- De 800 à 900°C environ pour l'alumine δ
- De 800 à 1000°C environ pour l'alumine θ et l'alumine κ

Les alumines η, χ et γ cristallisent dans un réseau cubique (respectivement fiche ICSD n°068770, pattern n°00-004-0880 et pattern n°00-010-0425) dont les paramètres de maille ont des valeurs très proches (respectivement a=7,9056Å ; a=7,9500Å et a=7,9000Å). C'est pourquoi il peut être difficile de déterminer avec certitude laquelle des trois alumines de transition (η, χ ou γ) correspond aux pics de la Figure 81.

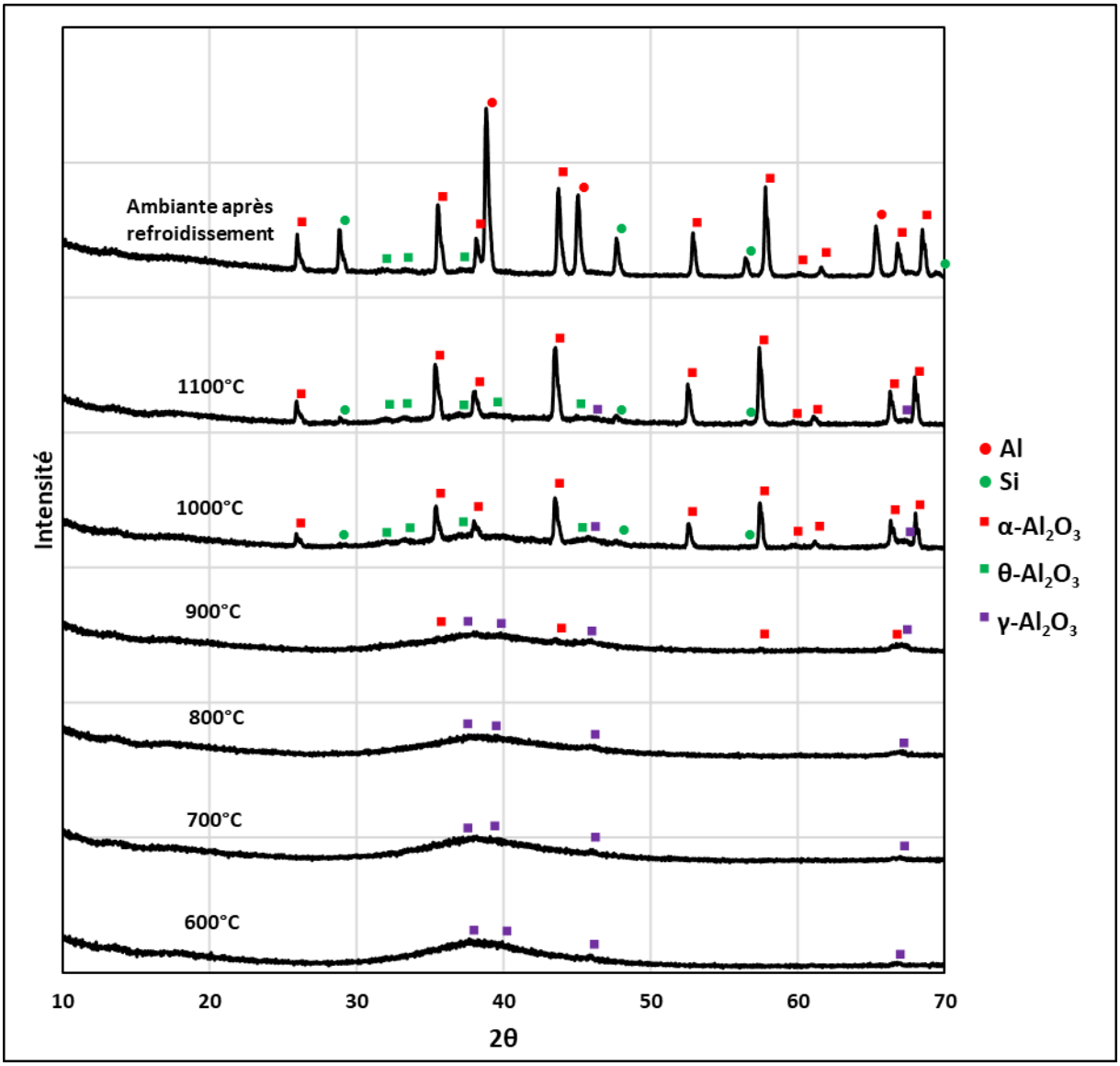


Figure 81 - Diffractogrammes réalisés sur un échantillon de poudre d'alliage AlSi12 après sa fusion à 577°C. Cet échantillon est chauffé à plusieurs températures sous atmosphère ambiante. Quand la température souhaitée est atteinte, un diffractogramme est acquis.

Les échantillons de poudre traités thermiquement dans un four conventionnel et analysés par diffraction des rayons X (Figure 78), ont aussi été analysés à température ambiante par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier. Les spectres d'absorption dans l'infrarouge moyen correspondants, sont présentés sur la Figure 82.

On peut distinguer trois types de spectres en fonction de la température de traitement. Une bande d'absorption apparaît dès 400°C et devient de plus en plus marquée au fur et à mesure que la température de traitement augmente. Il paraît donc logique de l'attribuer à la formation d'un oxyde d'aluminium dont il est toutefois difficile d'en définir la forme allotropique précise. Cependant, un échantillon de référence d'alumine de transition γ a été analysé par spectrométrie infrarouge et comparé aux échantillons traités à des températures inférieures à 900°C (Figure 83). Les spectres ont une gamme spectrale de vibration moléculaire très proche.

Le domaine de traitement 900°C - 1000°C fait apparaître les bandes de fréquence de l'alumine α et celles attribuables à des alumines de transition y et δ. Au-delà de 1000°C, les spectres ressemblent de plus en plus à celui de l'alumine α (Figure 83), mise également en évidence de 900 à 1300°C par diffraction des rayons X (Figure 78 et Figure 81). On peut cependant remarquer qu'il n'y a pas de bandes de vibration moléculaire entre le silicium et l'oxygène quel que soit la température de traitement. Le silicium semble rester à l'état métallique.

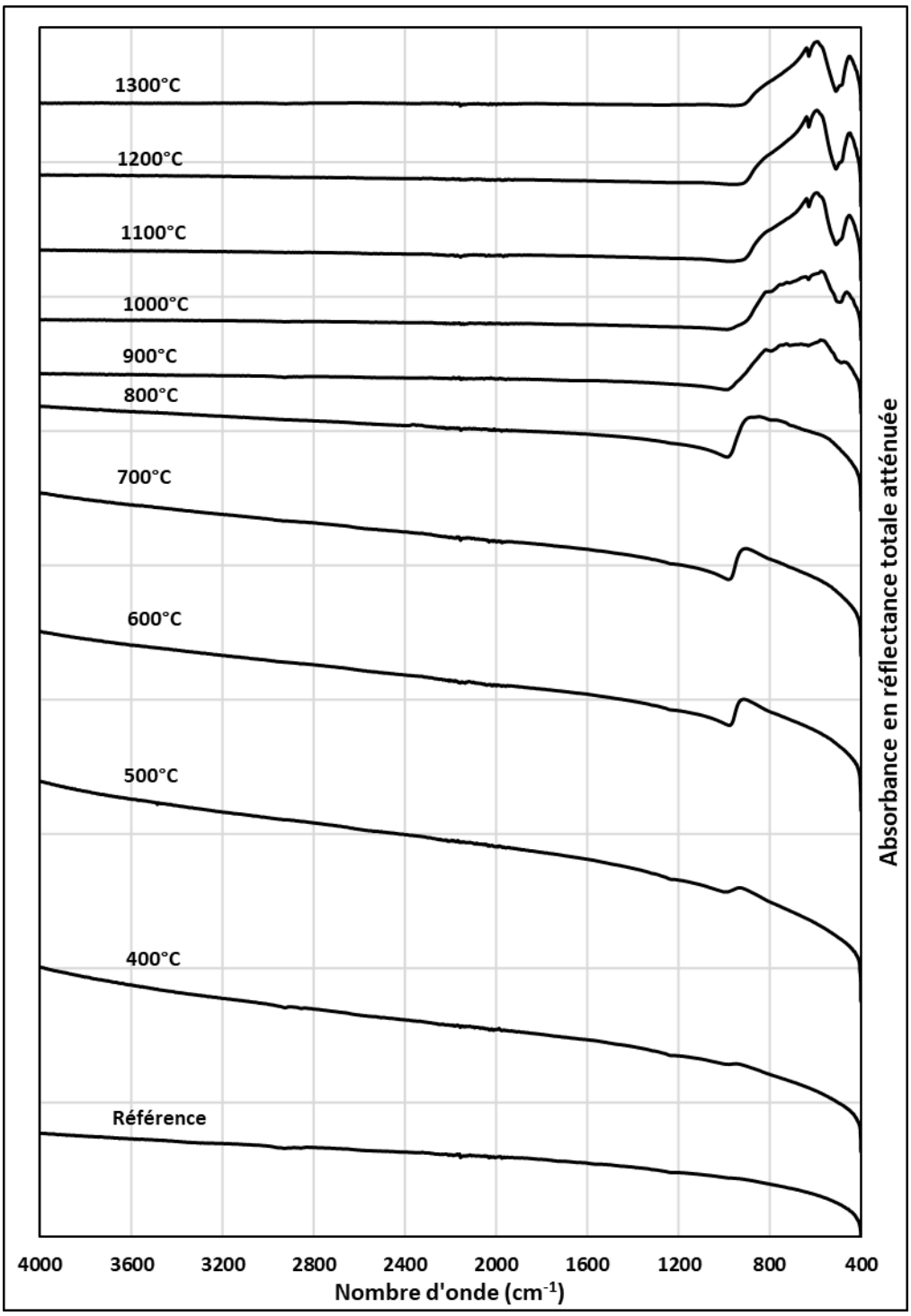


Figure 82 - Spectres infrarouges, réalisées à température ambiante, des différents lots de poudre d'alliage AlSi12 en fonction de la température de traitement thermique. Il est effectué sous balayage d'air synthétique avec une montée en température de 3°C.min^{-1} et un plateau de maintien d'une durée d'une heure. La température du traitement thermique est indiquée au-dessus de chaque spectre.

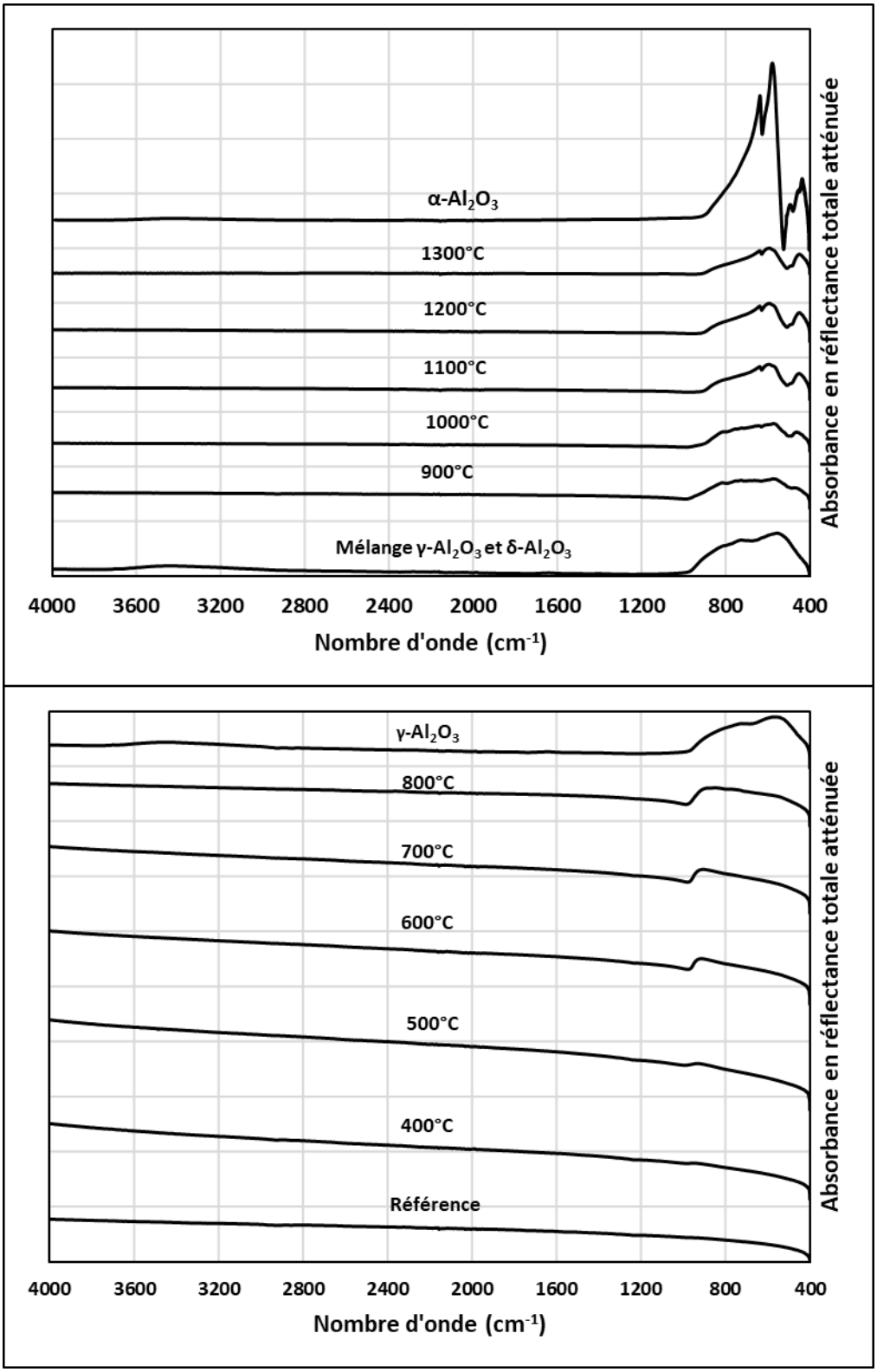


Figure 83 - Identification des bandes de vibration moléculaire des spectres infrarouges des poudres d'alliage AlSi12 traitées thermiquement de 400°C à 1300°C. Les spectres infrarouges des espèces chimiques pures de référence sont reportés au-dessus de chaque graphe.

Des analyses de l'évolution de la microstructure des couches de passivation des grains de poudre d'alliage AlSi12, en fonction des températures de traitement thermique, sont présentées à la Figure 84 et à la Figure 85. Bien que les grains de poudre soient déformés en surface par l'action du compactage nécessaire à la préparation des échantillons pour leur observation (cf. chapitre II), on peut distinguer trois types de surface de grain. De la température ambiante jusqu'à 500°C, les grains ont peu de fissures apparentes et sont relativement lisses. La couche de passivation initiale reste donc quasiment intacte. De 600°C jusqu'à 800°C, la surface laisse apparaître des fissures plus nombreuses mais surtout un changement de contraste de phase plus net. Ceci est dû à la transformation de l'alumine amorphe en alumines de transition. A partir de 900°C, les fissures sont très nombreuses et les grains sont morcelés car les alumines de transition se transforment en alumine α.

Les épaisseurs des couches d'alumine autour des grains ont été mesurées à partir des images de la Figure 85 et de la Figure 86. L'épaisseur de la couche d'alumine évolue progressivement de 20nm à température ambiante jusqu'à 100nm à 500°C environ. Cette couche reste relativement fine et compacte. A partir de 600°C jusqu'à 900°C, l'épaisseur de la couche augmente fortement pour passer de 150nm à 750nm environ. Ceci est dû à la cristallisation de l'alumine amorphe (à partir de 600°C) en plusieurs alumines de transition (entre 600°C et 800°C) pour finalement cristalliser en alumine α au-delà de 800°C. Ces transformations induisent des fissurations de la couche de passivation par augmentation de la masse volumique des cristallites d'alumine en fonction de l'évolution des phases. On retrouve ainsi les évolutions structurale et microstructurale suspectées lors de l'étude thermogravimétrique présentée précédemment (Figure 77).

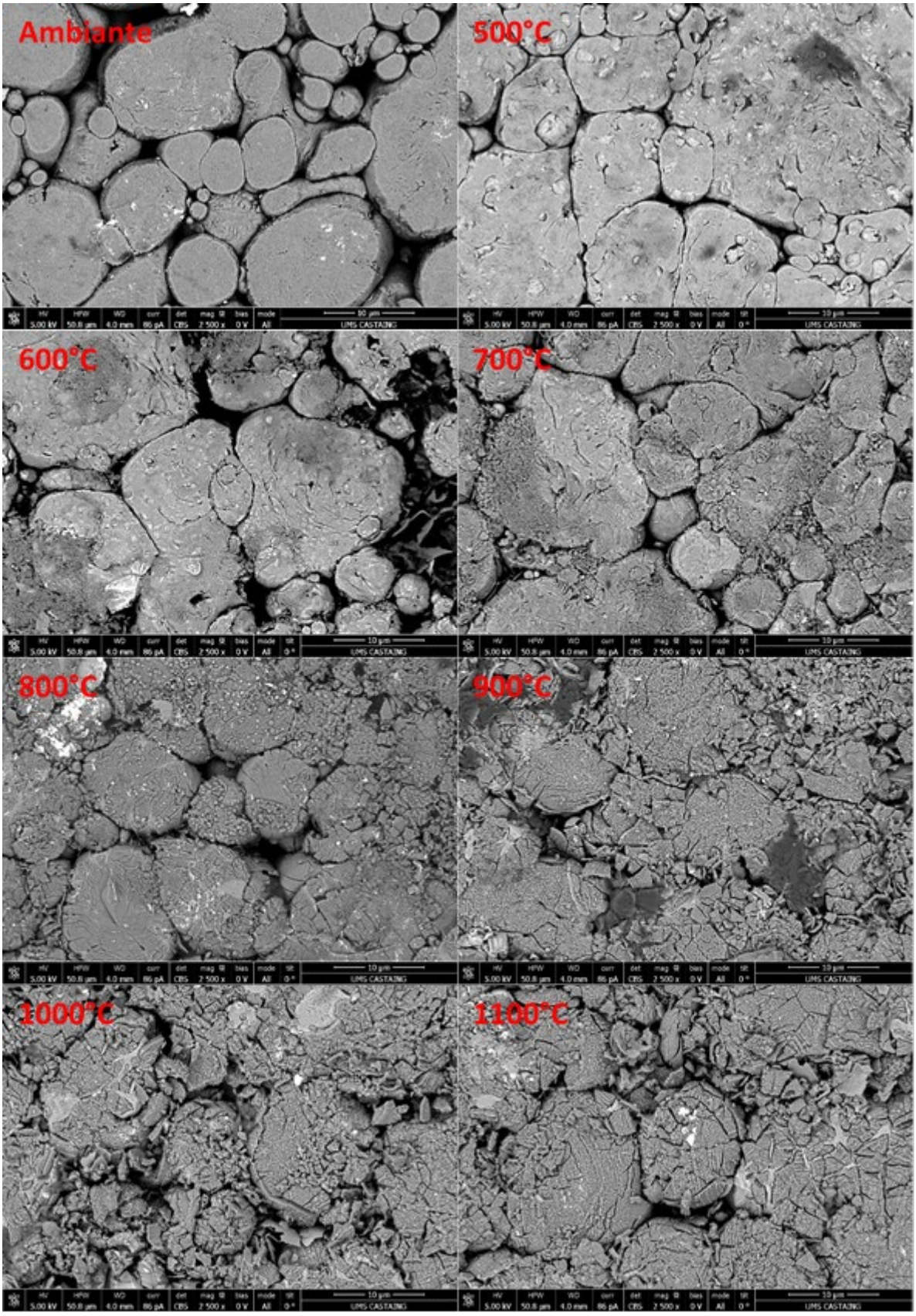


Figure 84 - Micrographies réalisées par MEB-FEG en contraste chimique par électrons rétrodiffusés de surfaces de disques de poudres d'alliage AlSi12 compactées. Les poudres d'alliage ont été préalablement traitées à différentes températures.

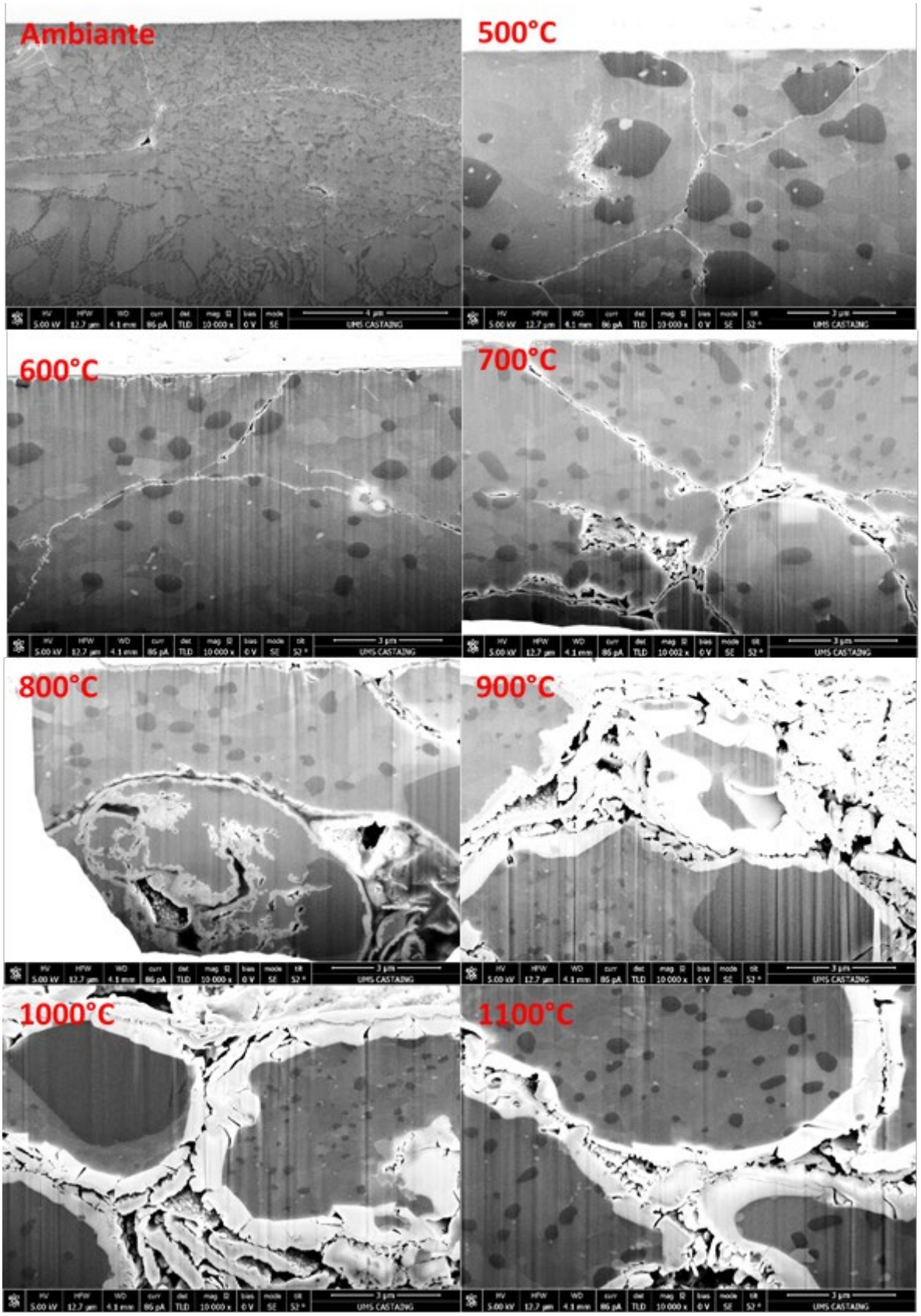


Figure 85 - Micrographies réalisées par MEB-FEG de sections transverses effectuées par FIB à partir de disques de poudres d'alliage AlSi12 compactées. Les poudres d'alliage ont été préalablement traitées à différentes températures.

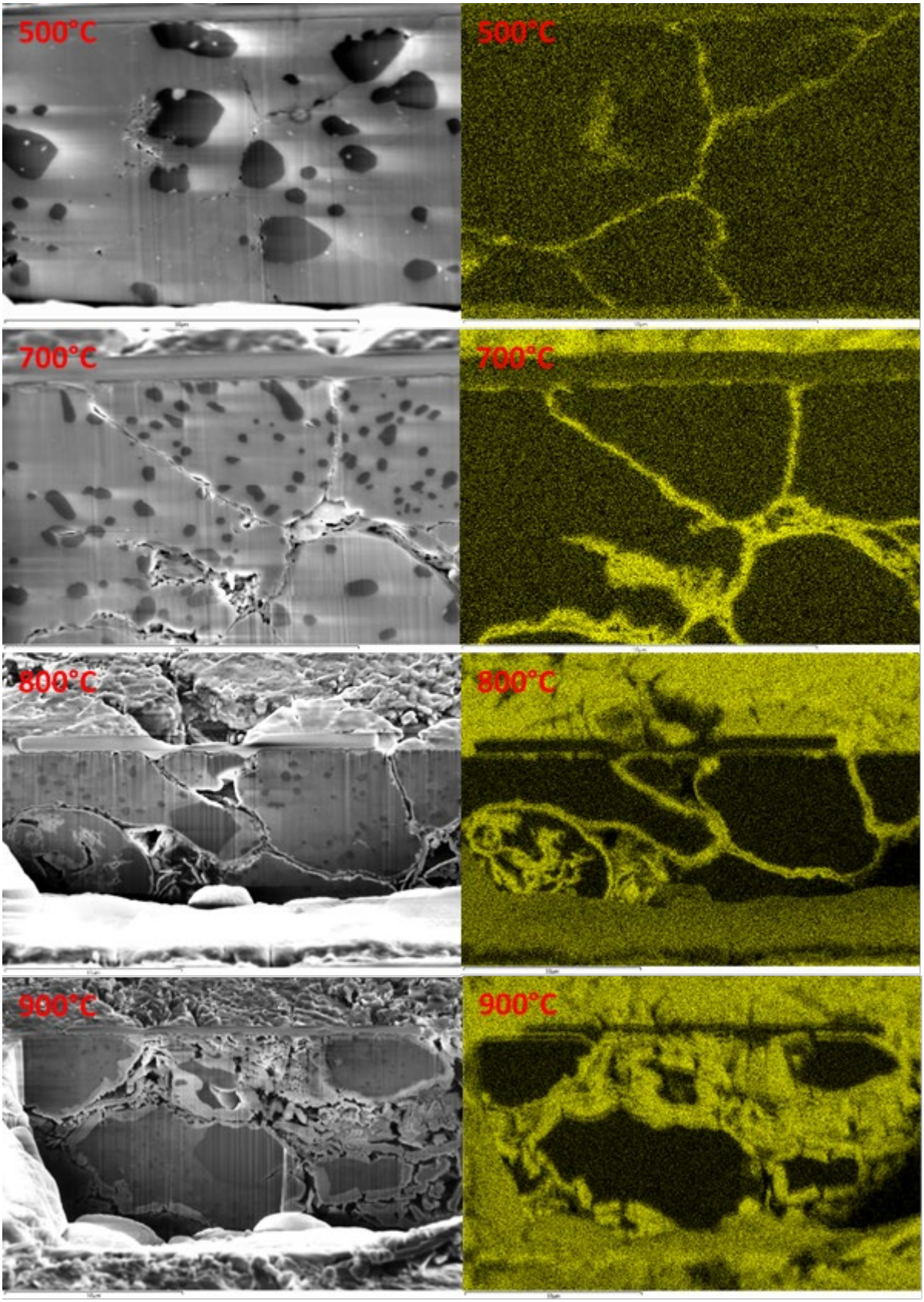


Figure 86 - Cartographies élémentaires de l'oxygène effectuées par spectrométrie EDS-MEB dans les sections transverses. Ces dernières ont été découpées par FIB sur différents disques de poudres d'alliage AlSi12 compactées, traitées préalablement à différentes températures.

3.3. Fabrication et caractérisation des échantillons réalisés par fabrication additive

3.3.1. Positionnement par rapport à « l'état de l'art »

Il nous a paru important de « qualifier » les performances de pièces en AlSi12 fabriquées à partir des poudres métalliques et de la machine dont nous disposions, en les comparant aux références auxquelles nous avions accès. Il s'agissait en effet de savoir si les matières premières et le matériel de fabrication mis en œuvre, mais aussi la maîtrise que nous pouvions avoir de cet ensemble, étaient au niveau requis et de s'assurer ainsi qu'aucun handicap préalable n'hypothèquerait les résultats futurs que nous pourrions obtenir avec les poudres traitées, en vue de la fabrication de pièces multi-matériaux.

Dans un premier temps, des matrices d'essai ont été faites pour trouver des paramètres de fabrication adéquats pour la mise en œuvre de l'alliage métallique AlSi12 commercial. Les matrices d'essai sont constituées par des échantillons en forme de pavés, fabriqués chacun avec des couplages de paramètres différents (Figure 87). Pour chaque matrice, on fait varier les valeurs de deux paramètres l'un selon une ligne, l'autre selon une colonne (exemple donné sur la Figure 87).

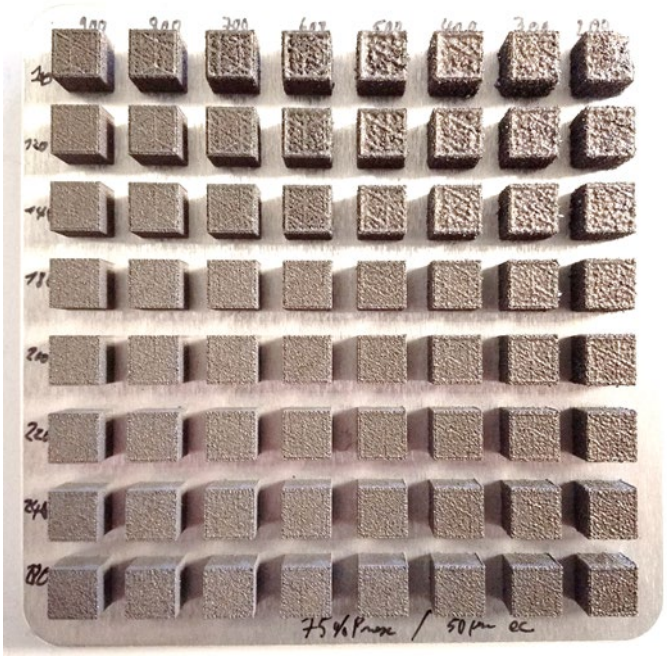


Figure 87 - Matrice d'essai pour optimiser les paramètres afin de réduire la rugosité de surface des pièces. La vitesse de déplacement du faisceau laser et l'écartement (le pas du faisceau laser) varient respectivement selon les axes verticaux (colonnes) et horizontaux (lignes) de la plateforme représentée.

Les paramètres évalués sur différents plateaux de fabrication ont été la puissance et la vitesse de déplacement du faisceau laser, mais aussi l'écartement entre deux balayages successifs du faisceau laser. L'épaisseur des couches a été fixée à 50µm pour un ratio $\frac{épaisseur\ de\ poudre\ à\ prélever}{épaisseur\ du\ lit\ de\ poudre}$ fixé à 2. Le faisceau a été focalisé sur le plan de fabrication (taille de la tache laser voisine de 75µm).

Les matrices ont été réalisées sous air ambiant. Les puissances, les vitesses de balayage et les écartements (pas du laser) étudiés, ont varié respectivement entre 195W et 300W, 200 $mm.s^{-1}$ et 2800$mm.s^{-1}$,100µm et 280µm. La stratégie d'écriture choisie a été une stratégie de type « hexagones » pour le cœur des pavés (cf. chapitre II) et une stratégie de type « concentrique » pour l'enveloppe (contours ou périmètre) des pavés. Le grand axe des hexagones a été fixé à 10mm. La rugosité des parois et du dessus des pavés a été évaluée par un rugosimètre optique 3D. Les paramètres suivants : puissance de 225W, vitesse de 800$mm.s^{-1}$ et écartement de 140µm, ont permis d'atteindre des rugosités moyennes de surface de l'ordre de 5 micromètres.

Ces dernières sont nettement plus faibles que celles obtenues avec les paramètres conseillés par le fabricant de la machine ProX200 pour l'alliage AlSi12 qui sont voisines de 30 micromètres.

Les paramètres optimisés ont été appliqués à la réalisation d'une cavité électromagnétique résonante pour le domaine des hyperfréquences. Le fichier STL comportant les données géométriques de la cavité a été importé sur le logiciel du fabricant de la machine (DMP ProX Manufacturing).

Le modèle STL a été orienté. En effet, il est nécessaire de supporter les surfaces libres qui font un angle inférieur à environ 30° avec la plateforme de fabrication. Il a donc fallu trouver une orientation de la pièce permettant de diminuer le plus possible la quantité de supports nécessaires. La cavité a été orientée à 45° par rapport au plateau de fabrication (Figure 88). Les supports, soudant la pièce à la plateforme, sont une structure de type treillis permettant de gagner du temps sur la fabrication tout en évitant à la pièce de se déformer ou de rompre lors de la fabrication.

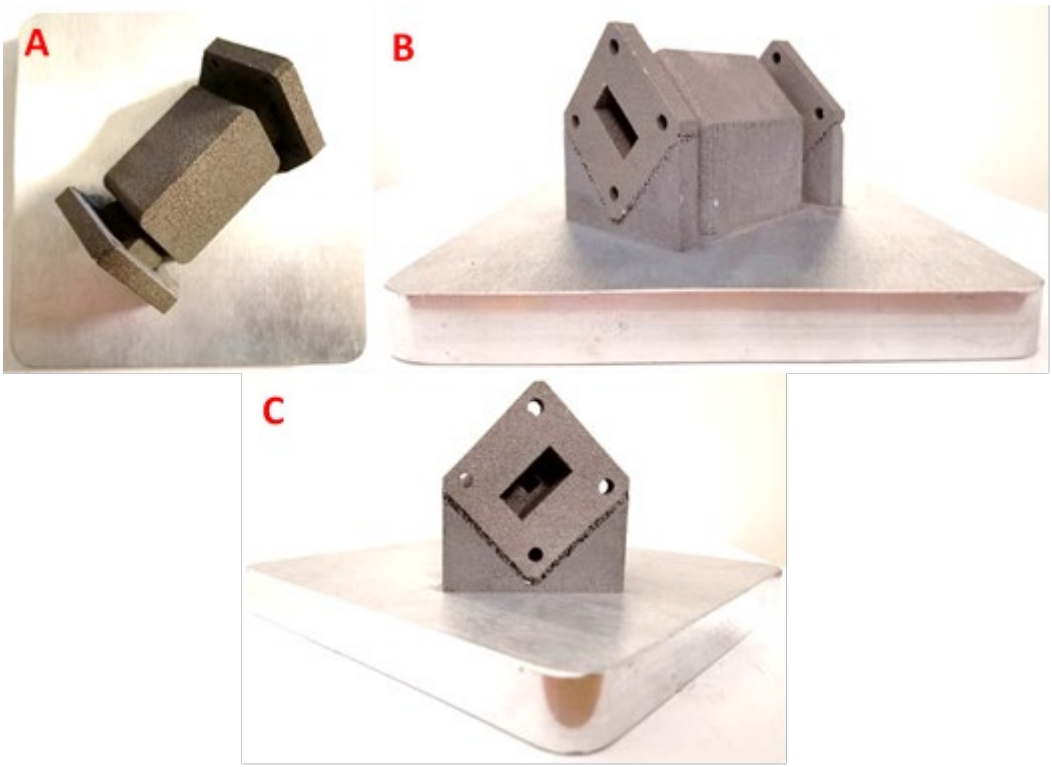


Figure 88 - Photographies sous différents angles de la cavité électromagnétique résonante réalisée sur la machine ProX200.

Les propriétés électromagnétiques de la pièce ont été évaluées par Thales Alenia Space. La conductivité des parois, qui prend en compte la nature du métal et la rugosité, a été évaluée à 3,3 $MS.m^{-1}$ alors que la conductivité de pièces standards de l'état de l'art est de 2,4 $MS.m^{-1}$. L'écart entre la fréquence de résonance de la cavité fabriquée et le modèle simulé est de 0,6MHz pour une fréquence de résonance de 12GHz. Ces mesures montrent des propriétés égales, voire supérieures, à « l'état de l'art » dont nous avons connaissance, pour la fabrication de pièces d'intérêt pour les applications visées. Ces résultats valident donc notre capacité à maîtriser correctement la fabrication additive de pièces en AlSi12 et nous permettent d'aborder des travaux plus délicats mettant en œuvre des poudres traitées chimiquement pour la fabrication de multi-matériaux.

3.3.2. Essais d'oxydation sélective de l'alliage AlSi12 par fusion de lit de poudre

Il a été montré précédemment que la poudre d'alliage AlSi12 commerciale peut être oxydée de manière significative à partir de 900°C. Des matrices d'essai ont été réalisées pour essayer d'oxyder directement sous faisceau laser et sous air cet alliage. Les paramètres évalués ont été la puissance (de 30 à 150W) et la vitesse de déplacement (de 500 à 4000$mm.s^{-1}$) du faisceau laser, mais aussi l'écartement entre deux balayages consécutifs du faisceau laser (de 1 à 100µm). Le faisceau a été focalisé sur le plan du lit de poudre dont l'épaisseur a été fixée à 50µm pour un ratio $\frac{épaisseur\ de\ poudre\ à\ prélever}{épaisseur\ du\ lit\ de\ poudre}$ fixé à 5. Les puissances n'ont pas été évaluées au-delà de 150W car les phénomènes d'ablation du lit de poudre par le faisceau laser, deviennent prépondérants pour des conditions de déplacement du faisceau lentes.

Les essais ont conduit soit à des pièces cohérentes mais non oxydées, soit à des pièces oxydées mais n'ayant pas de tenue mécanique. Il ne nous a donc pas été possible, à partir de la poudre d'alliage AlSi12 commerciale, de fabriquer des pièces cohérentes à base "d'alumine" et "d'aluminium" en ne jouant que sur les paramètres de la machine. Cette solution ne mettant en œuvre qu'une seule poudre, aurait toutefois été très élégante pour fabriquer des pièces multi-matériaux de type métal-oxyde. L'élaboration de parties cohérentes purement métalliques ayant été préalablement démontrée (cf. 1.3.1.) et les paramètres machine pouvant être programmés différemment selon la nature recherchée des zones insolées (métal ou oxyde). Le caractère oxydable de la poudre commerciale démontré dans les paragraphes précédents, ne peut donc être exploité pour construire sous faisceau laser des zones en céramique dans des pièces multi-matériaux. Il nous a donc paru nécessaire de rechercher un procédé permettant de modifier les propriétés de la poudre, notamment sa réactivité et son absorption optique, pour permettre son oxydation et son frittage sous le faisceau laser d'une machine de fabrication additive conventionnelle.

3.4. Conclusion

Les caractérisations menées sur la poudre d’alliage AlSi12 après traitement thermique d’oxydation sous air, ont montré qu’il était possible d’oxyder de manière significative l’alliage à partir de 900°C. Les différentes étapes d’oxydation ont été interprétées en s’appuyant sur des travaux antérieurs effectués sur de l’aluminium pur. Il a ainsi été mis en évidence le rôle prépondérant de la formation d’une couche d’oxyde protectrice à la surface des grains. Pour qualifier la matière première et le matériel de fabrication mis en œuvre, mais aussi notre maîtrise de la fabrication additive de pièces en AlSi12 à partir de cet ensemble, une cavité résonante pour les hyperfréquences a été construite à partir de paramètres optimisés par nos soins. Cette cavité a été évaluée par Thales Alenia Space qui a montré que ses caractéristiques étaient supérieures à l’état de l’art.

L'objectif de cette thèse est toutefois de trouver une voie permettant de fabriquer par fusion laser sur lit de poudre, des pièces correctement densifiées, comportant des parties diélectriques en céramique et des parties conductrices de type métallique, à partir d’une même poudre de départ. Dans ce chapitre, il a été cependant montré que cela ne pouvait se faire en jouant simplement sur les paramètres de fabrication à partir d'une poudre d’alliage AlSi12 commerciale, du moins en restant dans une gamme de paramètres raisonnable. Pour tenter d'atteindre l'objectif fixé, nous avons choisi d'explorer une voie consistant à modifier les caractéristiques de la poudre d'alliage. Compte tenu du fait que les grains de cette dernière ont une couche d'oxyde qui tend à les passiver et donc à repousser l'oxydation vers les hautes températures, il nous a paru intéressant de tenter d'éliminer cette couche ou du moins de la modifier pour en diminuer son caractère protecteur. Une attaque chimique partielle de la poudre d’alliage AlSi12, préalable à sa mise en œuvre en fabrication additive, nous a donc paru être une bonne stratégie. Cette dernière est le fil conducteur des chapitres qui suivent.

Chapitre 4 - Etude de l’activation de l’alliage AlSi12

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'activation chimique d'une poudre d'alliage AlSi12 dans le but de fragiliser la couche d'oxyde native, qui est dense, et donc d'accroître ainsi sa réactivité à l'oxydation. L'objectif final est en effet de trouver le délicat compromis conférant à la poudre la stabilité nécessaire lui permettant d'être fondue sous air à l'état métallique, tout en la rendant suffisamment réactive pour qu'elle puisse être oxydée et frittée sous forme d'alumine majoritaire, dans une même machine, en adaptant simplement les conditions d'irradiation du faisceau laser.

4.1. Conditions préalables de l'étude

Le rôle de l'activation chimique de la poudre d'alliage AlSi12 est de modifier la couche d'oxyde native située en surface des grains de poudre. Cette couche agit comme une barrière chimique contre l'oxydation (ou corrosion) du métal. On parle de couche de passivation. L'objectif recherché est d'attaquer cette couche d'oxyde par un réactif spécifique, pour la rendre perméable à l'oxygène et donc augmenter la réactivité à l'oxydation de la poudre métallique.

Trois paramètres vont avoir une influence sur la microstructure et la composition chimique de la couche d'oxyde modifiée par le réactif : la nature et la concentration du réactif et enfin le ratio $\frac{\text{Volume de réactif de concentration donnée}}{\text{masse de poudre métallique}}$.

Le choix du réactif a été guidé par l'analyse des potentiels d'oxydoréduction faisant intervenir l'aluminium et le silicium. Nous avons vu (Chapitre I, partie 1.4.2) qu'il était possible d'attaquer de manière efficace l'aluminium et le silicium par des hydroxydes alcalins ou par des acides halogénés. Les acides halogénés n'ont pas été retenus car les ions halogénures (Cl^-, F^-, etc…) sont des espèces indésirables, même à l'état de traces, pour la qualification de composants montés sur satellite. Le choix s'est porté sur les hydroxydes alcalins car les ions alcalins (Na^+, K^+, etc…) n'ont pas d'influence majeure sur la qualification des composants spatiaux. Nous ne présenterons pas dans ce qui suit les essais préliminaires qui ont été menés pour affiner la sélection de l'hydroxyde alcalin. Retenons simplement que parmi ces derniers, notre choix s'est porté sur la soude NaOH.

Le ratio d'attaque a été choisi comme paramètre fixe pour simplifier l'étude. Le postulat de base est d'avoir une attaque la plus homogène possible de manière à pouvoir réaliser des essais reproductibles, tout en minimisant le volume de la solution d'attaque. Pour cela, les grains de poudre doivent être totalement immergés dans cette solution. En considérant la masse volumique apparente de la poudre d'alliage AlSi12, on peut estimer le volume de réactif qu'il faut pour remplir le vide interstitiel entre les grains. La masse volumique apparente donnée par la fabriquant de la poudre d'alliage AlSi12 est comprise entre 0,96 et 1,44 $g.cm^{-3}$. Ceci permet donc d'obtenir les volumes massiques compris entre 0,69 et 1,04 $cm^3.g^{-1}$. Sachant que la masse volumique de AlSi12 est de 2,66 $g.cm^{-3}$, son volume massique est donc de 0,37 $cm^3.g^{-1}$. En faisant la différence entre le volume massique apparent et le volume massique de AlSi12, on obtient le volume massique de vide interstitiel, qui est compris entre 0,32 $cm^3.g^{-1}$ et 0,67 $cm^3.g^{-1}$. Si on considère la poudre la moins compactée, le volume massique de vide est de 0,67$cm^3.g^{-1}$, soit environ 0,7 $cm^3.g^{-1}$. Il faut donc au moins 0,7 cm^3 de réactif pour immerger totalement 1g de poudre. Pour la suite de l'étude, le ratio $\frac{\text{Volume de concentration donnée}}{\text{masse de poudre métallique}}$ a été fixé à 1$cm^3.g^{-1}$.

La concentration du réactif a été étudiée plus précisément et les caractéristiques des différents lots de poudre traités avec des solutions de soude à plusieurs concentrations, seront présentées dans les paragraphes suivants.

4.2. Caractéristiques de la poudre activée

Des lots de poudre d'alliage AlSi12 ont été traités avec des solutions aqueuses de soude NaOH à différentes concentrations comprises entre 0,03 et 10 mol.L^{-1} (Tableau 16). Le premier essai a été effectué à partir d'une solution de soude commerciale VWR à 10 mol.L^{-1}. Les autres activations ont été réalisées à partir de la solution commerciale diluée jusqu'à 320 fois (Tableau 16).

Les phases obtenues dans les différents lots de poudre activés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. La microstructure et la composition chimique des grains ont, quant à elles, été étudiées par MEB-EDS.

Facteur de dilution	Concentration molaire (mol.L^{-1})
1	10
2	5
3	3,33
4	2,5
5	2
6	1,67
7	1,43
8	1,25
9	1,11
10	1
20	0,5
40	0,25
80	0,12
160	0,06
320	0,03

Tableau 16 - Correspondance entre le facteur de dilution et la concentration molaire des solutions d'activation de la poudre d'alliage AlSi12

4.2.1. Phases cristallines et composition chimique

Les diffractogrammes des lots de poudre d'alliage AlSi12 activés par des solutions de soude de concentrations égales à 0,25, 1, 2,5, 3,34, 5 et 10 mol.l^{-1} sont présentés à la Figure 89. Les diffractogrammes des autres lots de poudre ne sont pas représentés car les phases minoritaires ne changent pas. On remarque tout d'abord une diminution de l'intensité relative des pics de diffraction de l'aluminium par rapport à ceux du silicium, au fur et à mesure que la concentration en soude croît (Figure 90). Il apparaît donc clairement que, quel que soit le taux de dilution de la solution d'activation, une partie de l'aluminium métallique est transformée. Le diffractogramme de la poudre activée avec la soude la plus concentrée (10mol.L^{-1}) montre l'apparition d'une phase minoritaire d'aluminosilicate de sodium $Na_{1,95}(Al_{1,95}Si_{0,05}O_4)$ (fiche ICSD n°280470) dont le réseau est quadratique (Figure 89). Pour l'attaque à 5mol.L^{-1}, seules les deux phases métalliques peuvent être mises en évidence. Aucune phase cristallisée de type oxyde, oxyhydroxyde ou hydroxyde ne peut être détectée, même si la décroissance de l'intensité relative du pic de l'aluminium, témoigne d'une dissolution partielle de ce métal. Pour des concentrations d'activation comprises entre 1 et 3,34mol.L^{-1}, les diffractogrammes montrent l'apparition d'une phase minoritaire d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (fiche ICSD n°026830) dont le réseau est monoclinique. En dessous de 1mol.L^{-1}, il n'y a pas de phase minoritaire non métallique malgré la dissolution de l'aluminium, toujours révélée par la décroissance de l'intensité relative de pics de diffraction (Figure 90).

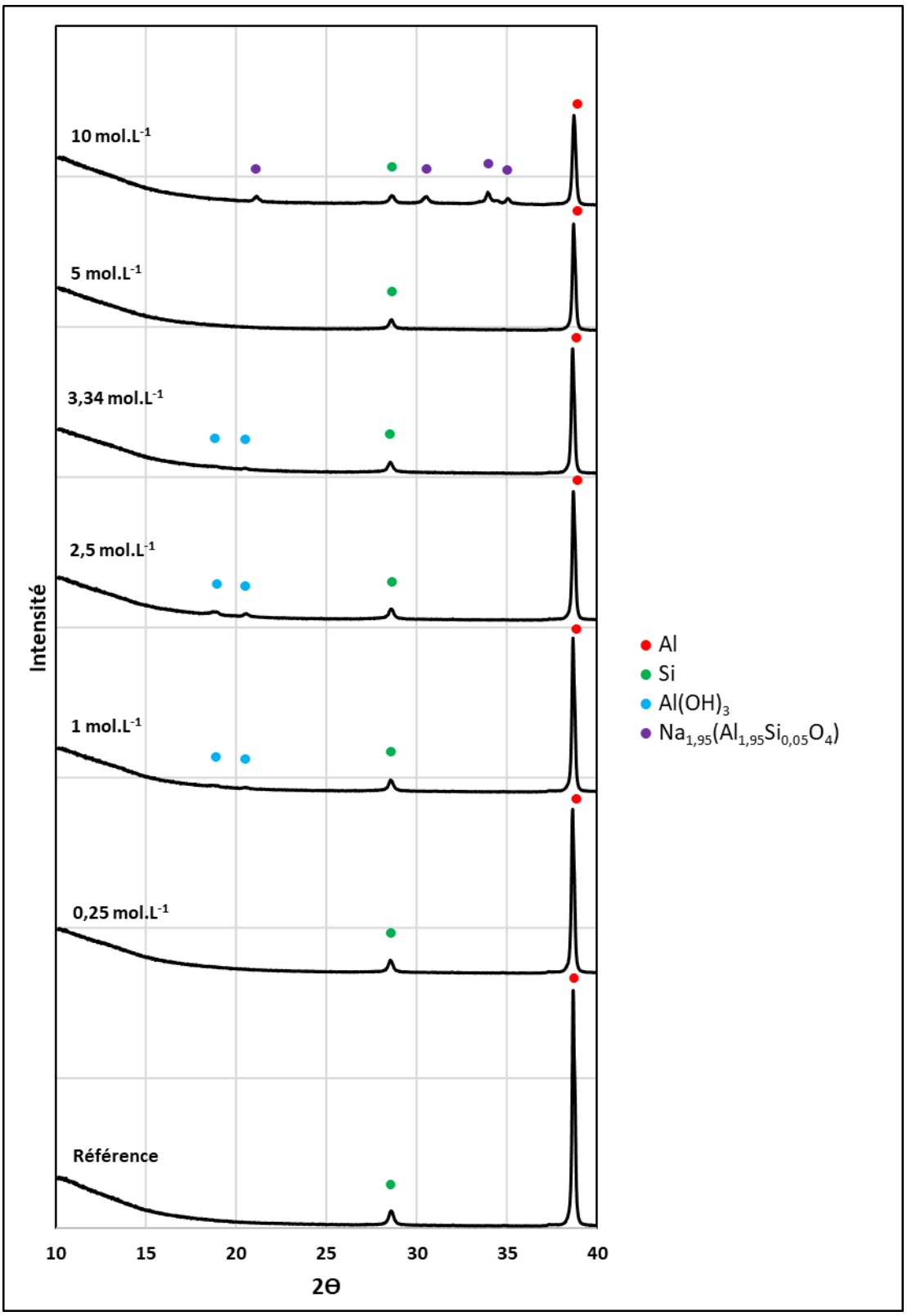


Figure 89 - Diffractogrammes des poudres d'alliage AlSi12 activées par de la soude à différentes concentrations ($0{,}25 mol.L^{-1} \leq C \leq 10 mol.L^{-1}$). Le ratio d'activation est fixé à 1ml de soude de concentration donnée pour 1g de poudre métallique. Les concentrations de soude sont affichées au-dessus de chaque courbe. La référence est la poudre d'alliage non activée.

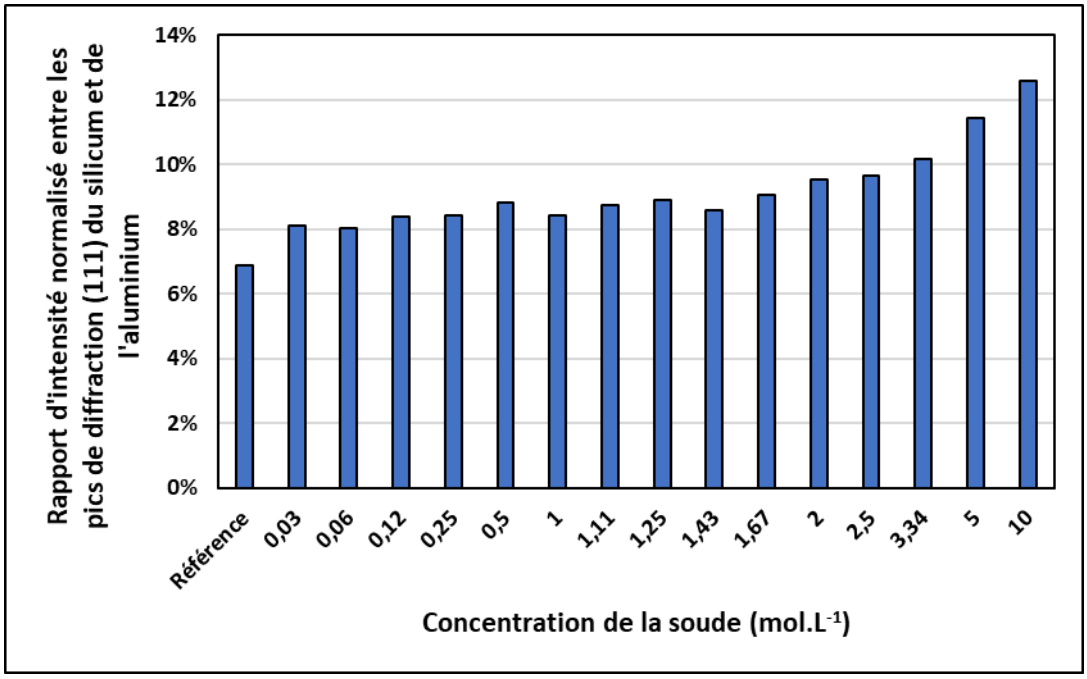


Figure 90 - Evolution du rapport d'intensité normalisé des pics de diffraction (111) du silicium et de l'aluminium en fonction de la concentration de la solution de soude. Le ratio d'activation est fixé à 1ml de soude pour 1g de poudre d'alliage AlSi12

On observe donc une dissolution d'une partie de l'aluminium, mais elle n'aboutit pas à l'apparition de nouvelles phases sur les diffractogrammes des poudres activées avec la soude concentrée à 5mol.L^{-1} et pour des concentrations inférieures à 1mol.L^{-1}. On peut donc suspecter que les produits issus de l'activation chimique sont dans ce cas amorphes ou mal cristallisés.

Pour essayer d'identifier les espèces chimiques formées à la surface des grains métalliques en fonction de la concentration de soude étudiée, les poudres activées ont été analysées par spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (Figure 91). On peut distinguer trois types de spectre en fonction de la concentration d'activation de la soude. Il existe un type de spectre unique pour l'activation à 10mol.L^{-1}. Les poudres activées avec des concentrations de soude de 1 à 5mol.L^{-1} possèdent le même type de spectre même s'il évolue lentement vers un troisième type. Ce dernier apparaît pour des poudres activées avec des solutions de soude de 0,03 à 0,25 mol.L^{-1}. La poudre activée avec de la soude à 0,5mol.L^{-1} possède un spectre intermédiaire qui comprend à la fois les bandes de vibration du deuxième et du troisième type.

Afin d'identifier la nature chimique des trois types de composés de surface issus des différentes activations, des produits commerciaux purs qui font office de référence ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

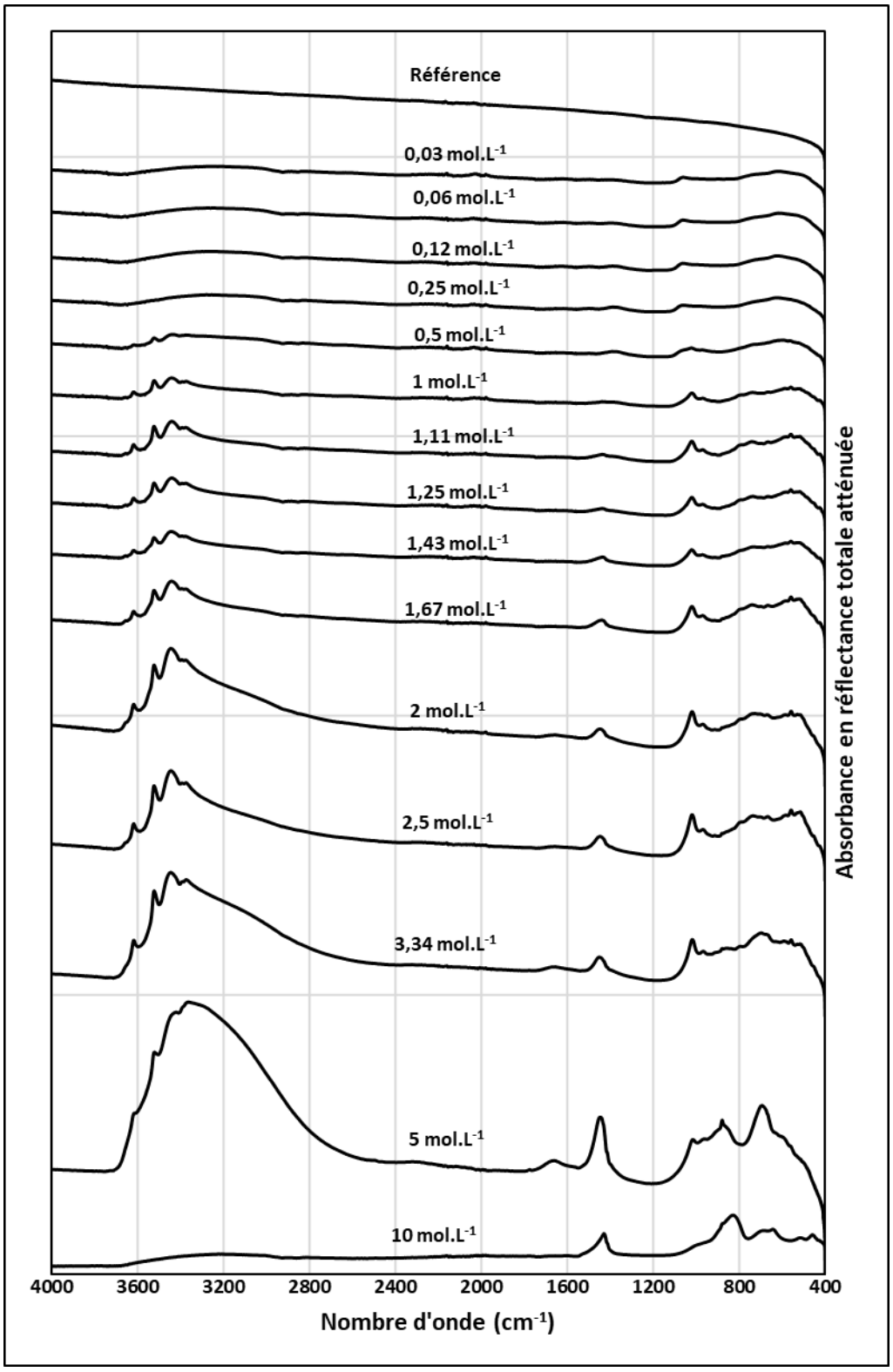


Figure 91 - Spectres infrarouges des poudres d'alliage AlSi12 activées avec de la soude à différentes concentrations. Le ratio d'activation est fixé à 1ml de soude de concentration donnée pour 1g de poudre. Les concentrations de soude sont affichées au-dessus de chaque spectre. La référence est la poudre d'alliage AlSi12 non activée.

Le spectre de la poudre d'alliage AlSi12 activée par une concentration de soude à 10mol.L^{-1} met en évidence les bandes de vibration du carbonate de sodium Na_2CO_3 et de l'aluminate de sodium $Na_2Al_2O_4$ (Figure 92). Les bandes de vibration de l'aluminate de sodium ne correspondent pas exactement à celles de la poudre activée car la phase cristalline identifiée en diffraction des rayons X est un oxyde mixte complexe d'aluminium, de silicium et de sodium $Na_{1,95}(Al_{1,95}Si_{0,05}O_4)$ (Figure 89). La poudre activée présente également une bande de vibration moléculaire située entre 1000 et 1100 cm^{-1} qui correspondrait à un aluminosilicate de sodium de type $NaAlSiO_4$, selon les travaux de Markovic [152].

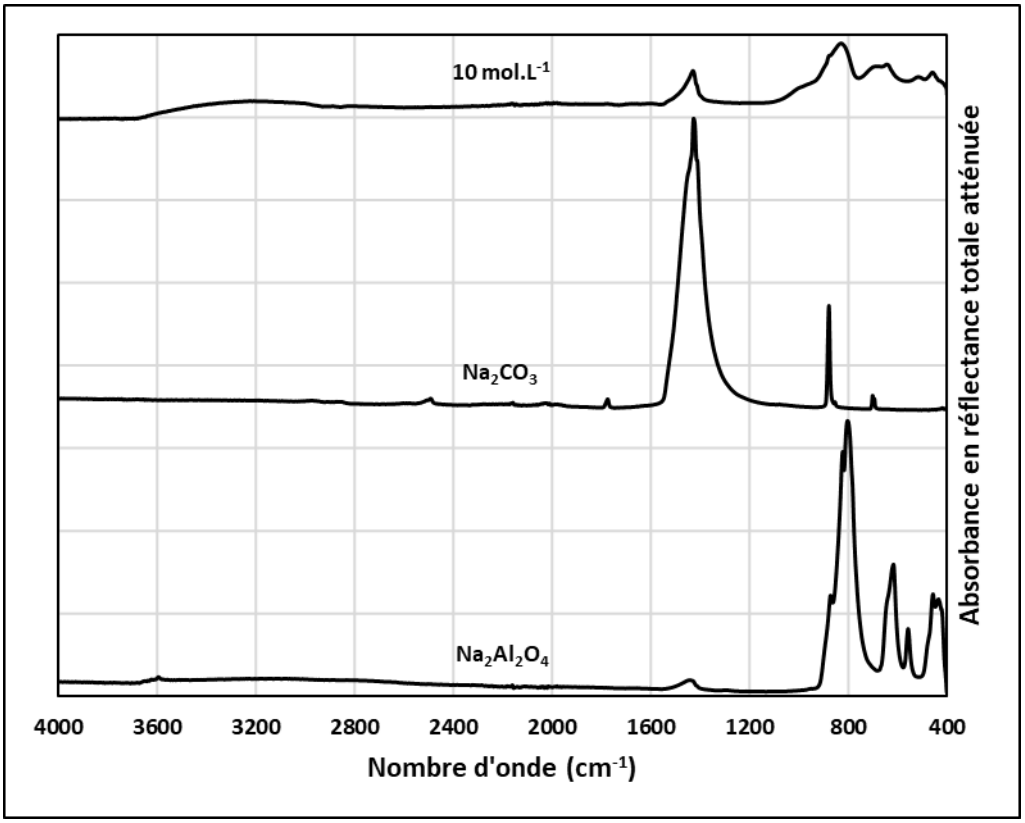


Figure 92 - Identification des bandes de vibration moléculaire du spectre infrarouge de la poudre activée avec de la soude concentrée à 10mol.L^{-1}. Les espèces chimiques pures servant à l'identification et la concentration de la poudre activée sont identifiées au-dessus de chaque spectre.

Thompson a étudié plus spécifiquement les oxydes mixtes de type $Na_{2-x}Al_{2-x}Si_xO_4$ avec x compris entre 0 et 1 [153]. Ces oxydes mixtes peuvent être décrits pas un système binaire de type (1-x) $Na_2Al_2O_4$ – x $NaAlSiO_4$. L'auteur a préparé des mélanges de différentes compositions et a tracé les diffractogrammes de rayons X correspondants. Le diffractogramme de l'échantillon $0{,}95Na_2Al_2O_4$ – $0{,}05NaAlSiO_4$, pouvant également être écrit sous la forme $Na_{1,95}(Al_{1,95}Si_{0,05}O_4)$, présente les mêmes pics de diffraction que ceux présentés à la Figure 89, ce qui confirme la présence de l'aluminosilicate de sodium dans l'échantillon activé par une concentration de soude de 10 mol.L^{-1}.

Bolt rappelle que l'aluminate de sodium $Na_2Al_2O_4$ se forme par oxydation de l'aluminium selon la réaction suivante [154] :

$$2\mathrm{Al} + 2\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{NaOH} \rightarrow Na_2Al_2O_4 + 3\mathrm{H_2}$$

D'autre part, Nikolaychuk a étudié le diagramme de Pourbaix du silicium dans un milieu aqueux basique [155]. Le silicium réagit avec l'eau selon la réaction suivante :

$$4H_2O + Si \rightarrow H_4SiO_4 + 2H_2$$

La formation de silicates ou d'aluminosilicates dans notre cas pourrait s'expliquer par la dissociation de l'acide silicique H_4SiO_4 en milieu aqueux et par la neutralisation des cations H^+ par les ions hydroxyde OH^- de la soude, selon ce type de réaction :

$$H_4SiO_4 + 4NaOH \rightarrow SiO_4^{4-} + 4H_2O + 4Na^+$$

Les spectres des poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations de soude comprises entre 1 et 5 mol.L^{-1} mettent en évidence les bandes de vibration de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, du carbonate de sodium Na_2CO_3 et de l'eau (Figure 93). On peut constater que les bandes de vibration des trois espèces susnommées diminuent en intensité de manière homogène quand la soude est de plus en plus diluée. La présence d'aluminosilicate ou de silicate de sodium est très probable mais ne peut pas être confirmée sur les spectres infrarouges car leurs bandes de vibration sont masquées par les bandes de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, en particulier pour la bande comprise entre 1000 et 1100cm^{-1} (Figure 93). La présence d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ est concordante avec les diffractogrammes de la Figure 89.

Bolt rappelle que l'aluminate de sodium hydraté $NaAl(OH)_4$ se forme par oxydation de l'aluminium selon la réaction suivante [154]:

$$2\mathrm{Al} + 6\mathrm{H_2O} + 2\mathrm{NaOH} \rightarrow 2\mathrm{NaAl(OH)_4} + 3\mathrm{H_2}$$

De plus, Shayanfar explique la formation d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ par réaction de l'aluminate de sodium hydraté $NaAl(OH)_4$ avec le dioxyde de carbone CO_2 naturellement présent dans l'air ambiant [156]. En effet, il précise que le dioxyde de carbone CO_2 se dissout dans l'eau pour former des anions carbonates CO_3^{2-} et des cations H^+ selon la réaction suivante :

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$$

La neutralisation des cations H^+ se fait par les ions hydroxyde OH^- venant de la dissociation de l'aluminate de sodium hydraté $NaAl(OH)_4$ en milieu aqueux et de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ selon :

$$Na^+ + Al(OH)_4^- \rightarrow Al(OH)_3 + OH^- + Na^+$$

Le carbonate de sodium Na_2CO_3 est formé par association des ions carbonate CO_3^{2-} et sodium Na^+ selon :

$$CO_3^{2-} + 2Na^+ + 2H^+ + 2OH^- \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Au final, les espèces formées et observées en infrarouge peuvent être expliquées selon la réaction chimique suivante :

$$2\mathrm{NaAl(OH)_4} + CO_2 + H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

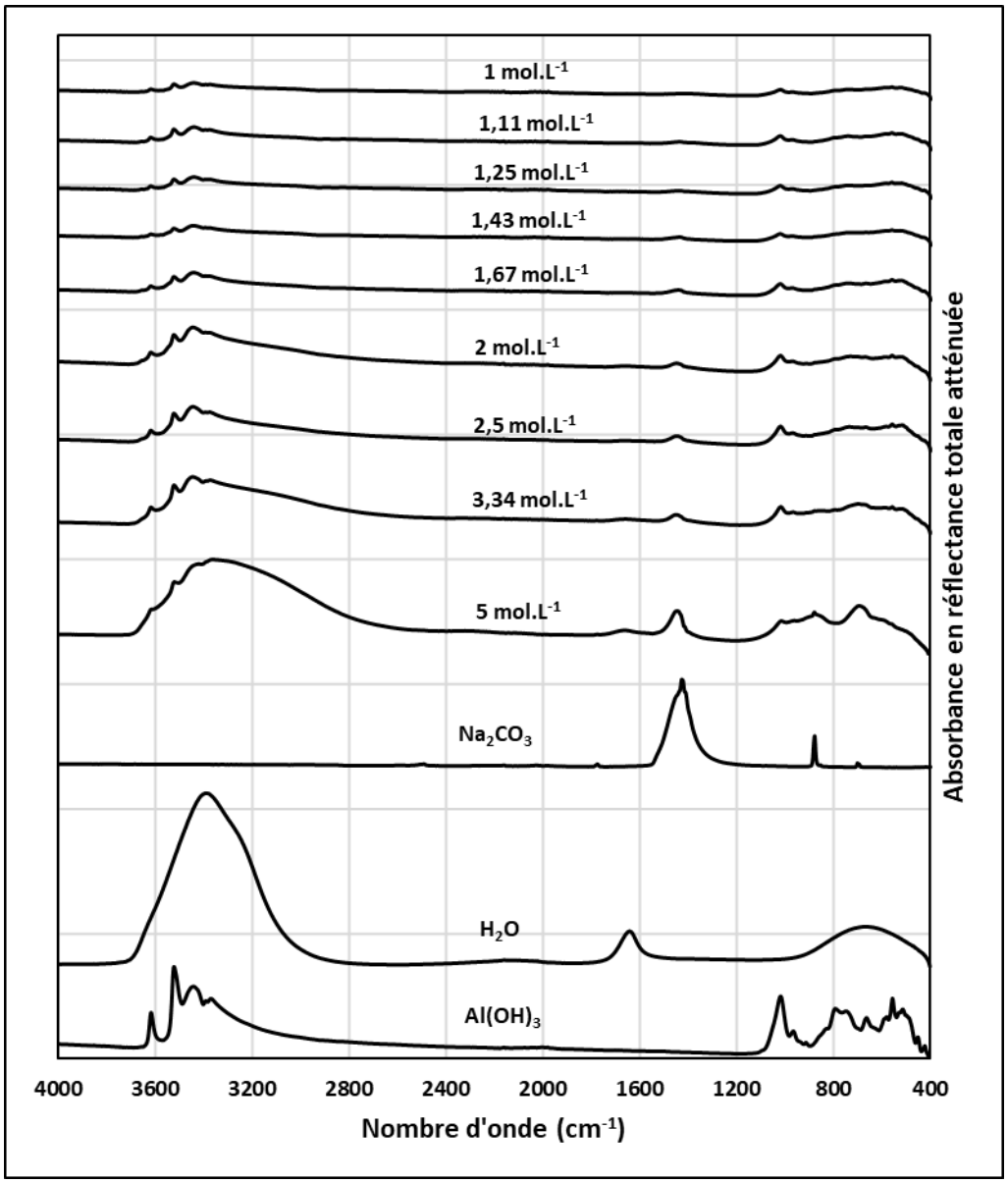


Figure 93 - Identification des bandes de vibration moléculaire des spectres infrarouges des poudres activées avec des concentrations de soude comprises entre 5 et 1mol.L^{-1}. Les espèces chimiques de référence et les concentrations d'activation sont identifiées au-dessus de chaque spectre.

Les spectres des poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations de soude comprises entre 0,03 et 0,25 mol.L^{-1} révèlent les bandes de vibration de l'oxyhydroxyde AlO(OH) (Figure 94). La poudre d'alliage AlSi12 activée à 0,5mol.L^{-1} présente à la fois les bandes de vibration de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et celles de l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH) (Figure 94). Pour de très faibles concentrations de soude (≤ 0,25 mol.L^{-1}), la quantité d'aluminate de sodium hydraté formé est très faible également. C'est pourquoi, les bandes de vibration de $Al(OH)_3$ et de Na_2CO_3 ne sont plus visibles sur la Figure 94. Il en est de même pour les bandes de vibration des silicates ou des aluminosilicates de sodium. Ainsi, pour les poudres activées avec des concentrations de soude inférieures à 0,5mol.L^{-1}, seules les bandes de vibration de l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH), dont l'intensité n'évolue quasiment plus avec la concentration de la soude, sont clairement visibles sur les spectres correspondants (Figure 94).

Selon Godart, la formation d'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH) est expliquée par la réaction de l'eau avec l'aluminium pour des conditions de pression et de température données. Cet auteur explique ce phénomène selon les réactions suivantes à pression atmosphérique [157]:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2 \; pour \; T < 21°C$$

$$2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlO(OH) + 3H_2 \; pour \; 21°C < T < 100°C$$

Dans notre cas, en considérant les solutions de soude les plus diluées (C ≤ 0,25 mol.L^{-1}), l'aluminium serait oxydé par l'eau. D'un point de vue expérimental (cf. chapitre II), la poudre est séchée à pression atmosphérique par évaporation de l'eau en excès en atteignant une température de 100°C. En se basant sur les travaux de Godart, ces observations vont donc dans le sens de la formation de AlO(OH), ce qui est cohérent avec les bandes de vibration de l'oxyhydroxyde d'aluminium observées sur les spectres correspondants de la Figure 94.

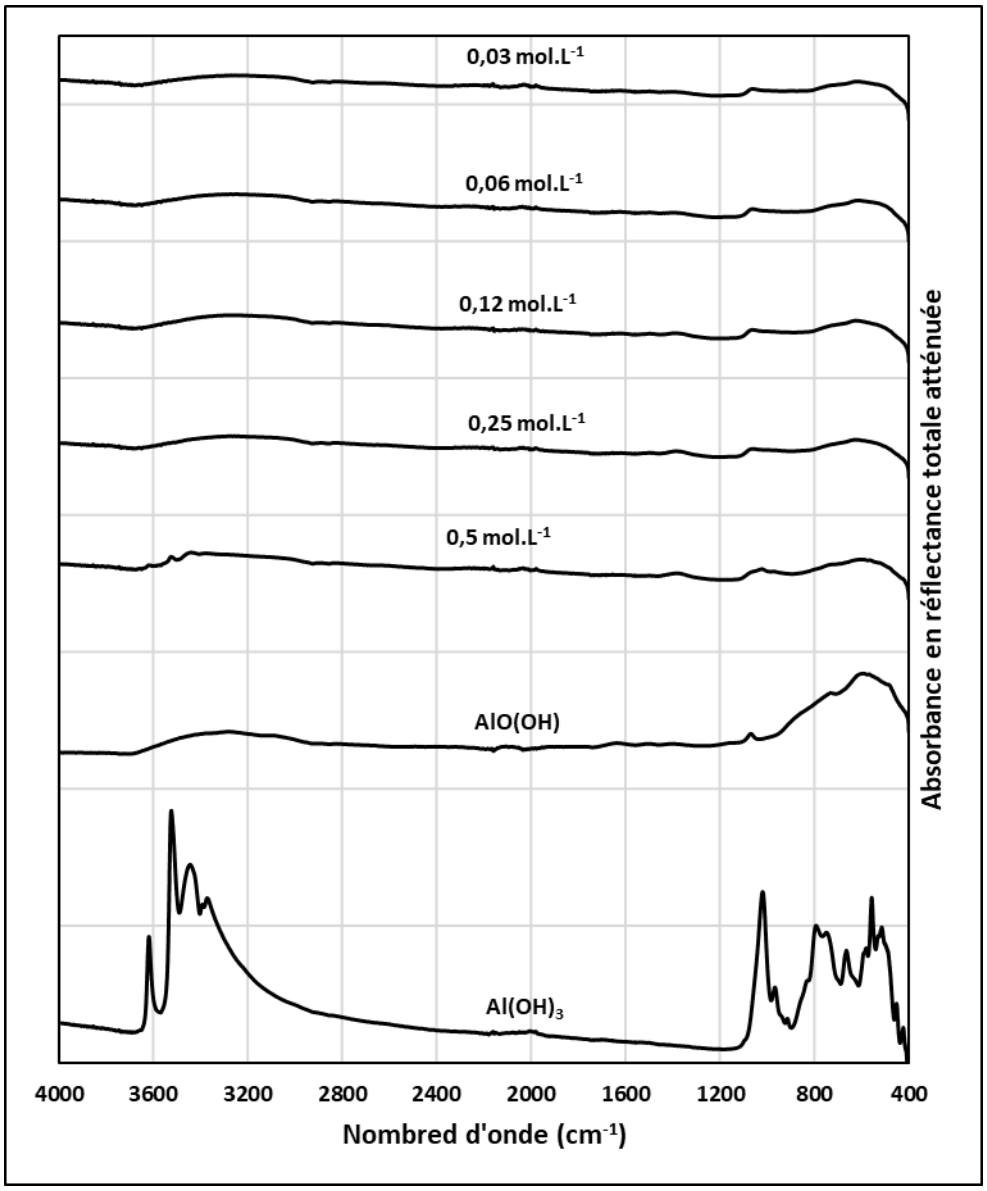


Figure 94 - Identification des bandes de vibration moléculaire des spectres infrarouges des poudres activées avec des concentrations de soude comprises entre 0,5 et 0,03mol.L^{-1}. Les espèces chimiques de référence et les concentrations d'activation sont identifiées au-dessus de chaque spectre.

La présence du carbonate de sodium Na_2CO_3 observée pour la majorité des concentrations étudiées, s'explique par la dissolution du dioxyde de carbone CO_2, naturellement présent dans l'air ambiant, dans l'eau. En effet, Soli rappelle que le dioxyde de carbone réagit avec l'eau pour former de l'acide carbonique selon la réaction suivante [158] :

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

L'acide carbonique H_2CO_3 se dissocie deux fois dans l'eau selon les réactions suivantes :

$$\begin{cases} H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \\ HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \end{cases}$$

La soude NaOH en solution aqueuse se dissocie selon la réaction suivante :

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Le carbonate de sodium se forme en précipitant par neutralisation des cations H^+ par les ions hydroxydes OH^- de la soude selon la réaction suivante :

$$CO_3^{2-} + 2Na^+ + 2H^+ + 2OH^- \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Plus la concentration de soude NaOH en solution aqueuse sera élevée, plus la quantité précipitée de carbonate de sodium sera importante. Ce phénomène est en accord avec les résultats présentés sur la Figure 92 et la Figure 94. En effet, l'intensité de la bande à 1400 cm^{-1} caractéristique du carbonate de sodium croît lorsque la concentration de la soude augmente de 0,12 mol. L^{-1} environ à 10 mol. L^{-1}.

La réaction totale peut être formulée selon :

$$CO_2 + 2NaOH + H_2O \leftrightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

4.2.2. Microstructures du cœur et de la couche oxydée des grains

Les observations microstructurales qui suivent ont été faites sur des poudres d'alliage AlSi12 activées par des solutions de soude à différentes concentrations, puis pressées pour obtenir des compacts sous forme de disques. Des sections transverses ont été effectuées sur une des deux faces circulaires des compacts par pulvérisation à l'aide d'un faisceau d'ions focalisé FIB (Figure 95). Les sections obtenues permettent de révéler clairement la microstructure des grains.

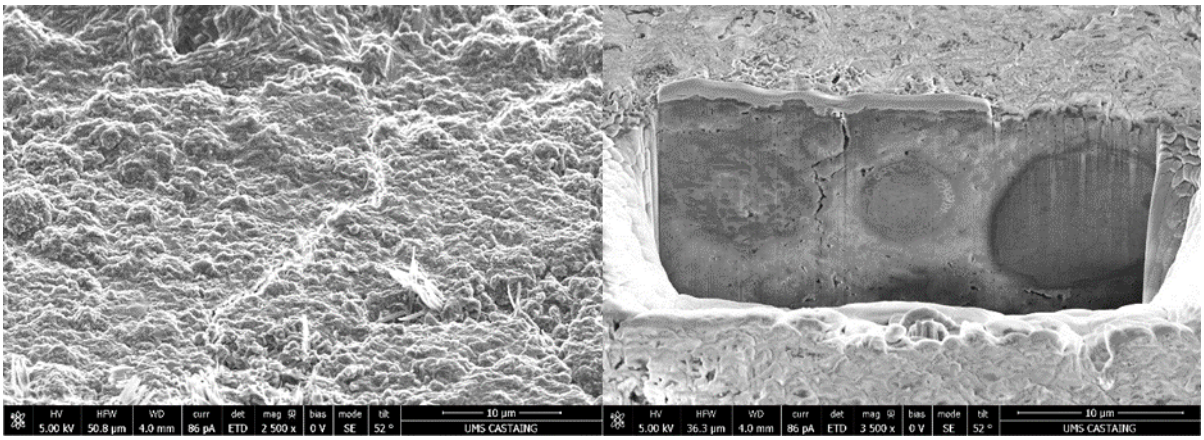


Figure 95 - La micrographie MEB de gauche montre une zone de la surface circulaire d'un compact avant pulvérisation par FIB et la micrographie de droite montre la même surface mais après pulvérisation par FIB.

Cette procédure, mise en œuvre lors du chapitre précédent, avait permis de montrer que la poudre d'alliage AlSi12 brute était constituée de grains d'alliage AlSi12 recouverts d'une couche dense d'alumine (Figure 96).

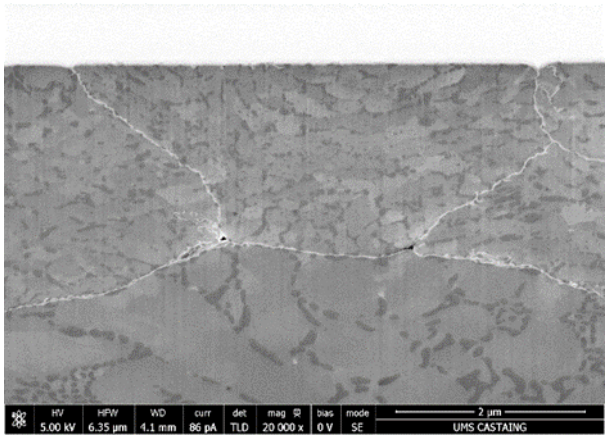


Figure 96 - Section transverse de grains d'alliage AlSi12 issus de la poudre brute, non activée.

Cette partie de la thèse est destinée principalement à caractériser l'évolution de cette couche et plus généralement de l'ensemble des grains, lorsque ces derniers sont soumis à l'attaque par une solution de soude. La vision synthétique de la modification des grains par des solutions de différentes concentrations (Figure 97) montre en effet que l'activation chimique ne modifie pas uniquement la surface des grains, mais provoque aussi des changements de microstructure en leur sein, notamment pour les solutions de soude concentrées, qui font partie de la large gamme de concentrations étudiées.

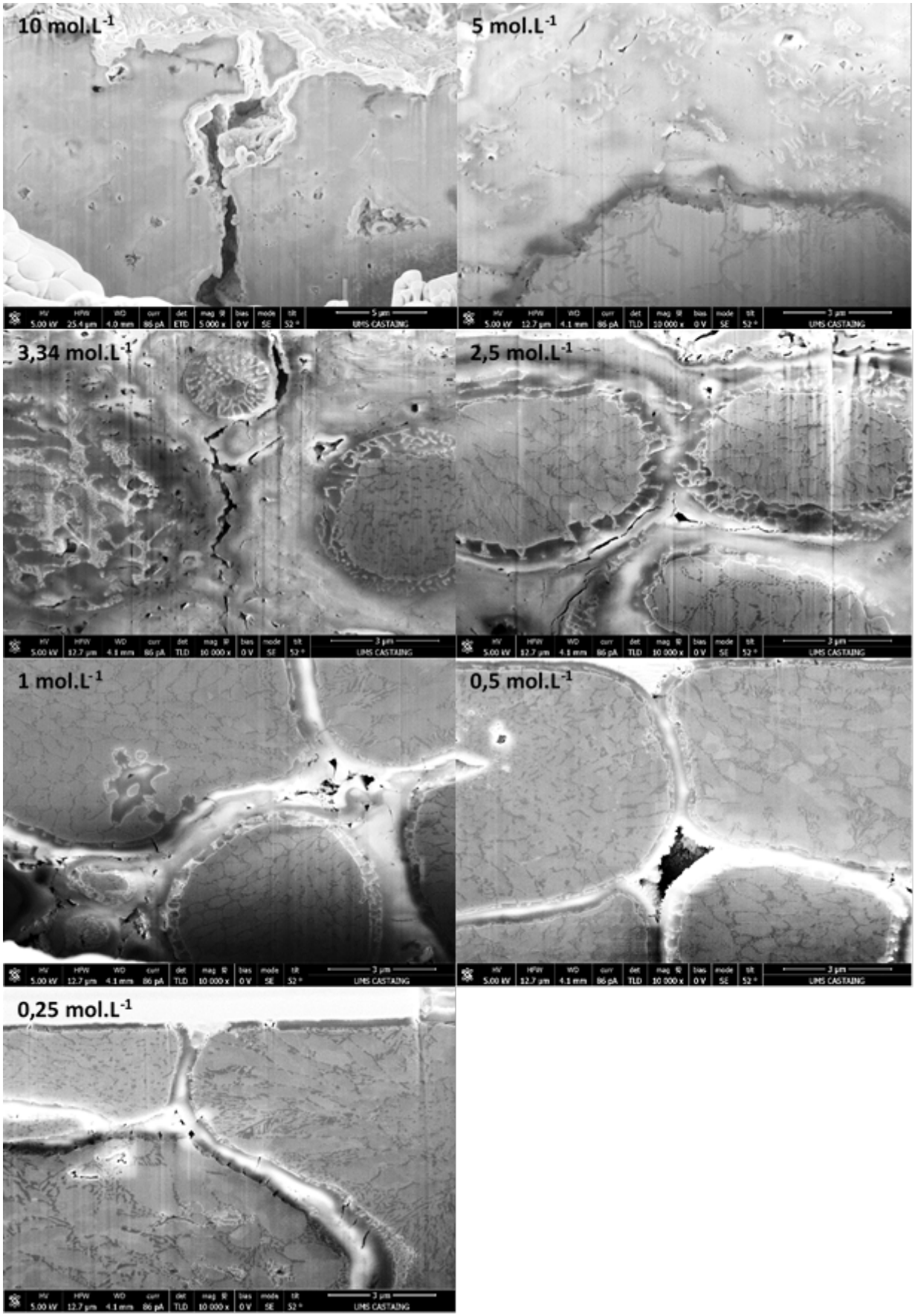


Figure 97 - Micrographies MEB-FEG de sections transverses réalisées par FIB à partir de disques de poudres compactées d'alliage AlSi12 activées à différentes concentrations de soude. Les concentrations sont indiquées sur les images correspondantes.

Pour la poudre activée avec la solution de soude concentrée à 10mol.L^{-1}, les éléments sodium et carbone apparaissent à de fortes teneurs dans les mêmes zones (Figure 98), confirmant la présence de carbonate de sodium détecté par ailleurs par spectrométrie infrarouge (Figure 92). Le carbonate de sodium est essentiellement localisé à la frontière avec les zones riches en oxygène, en aluminium et en silicium, qui sont attribuées à la phase mixte d'aluminosilicate de sodium $Na_{1,95}Al_{1,95}Si_{0,05}O_4$ identifiée par diffraction des rayons X (Figure 89) et spectroscopie infrarouge (Figure 92).

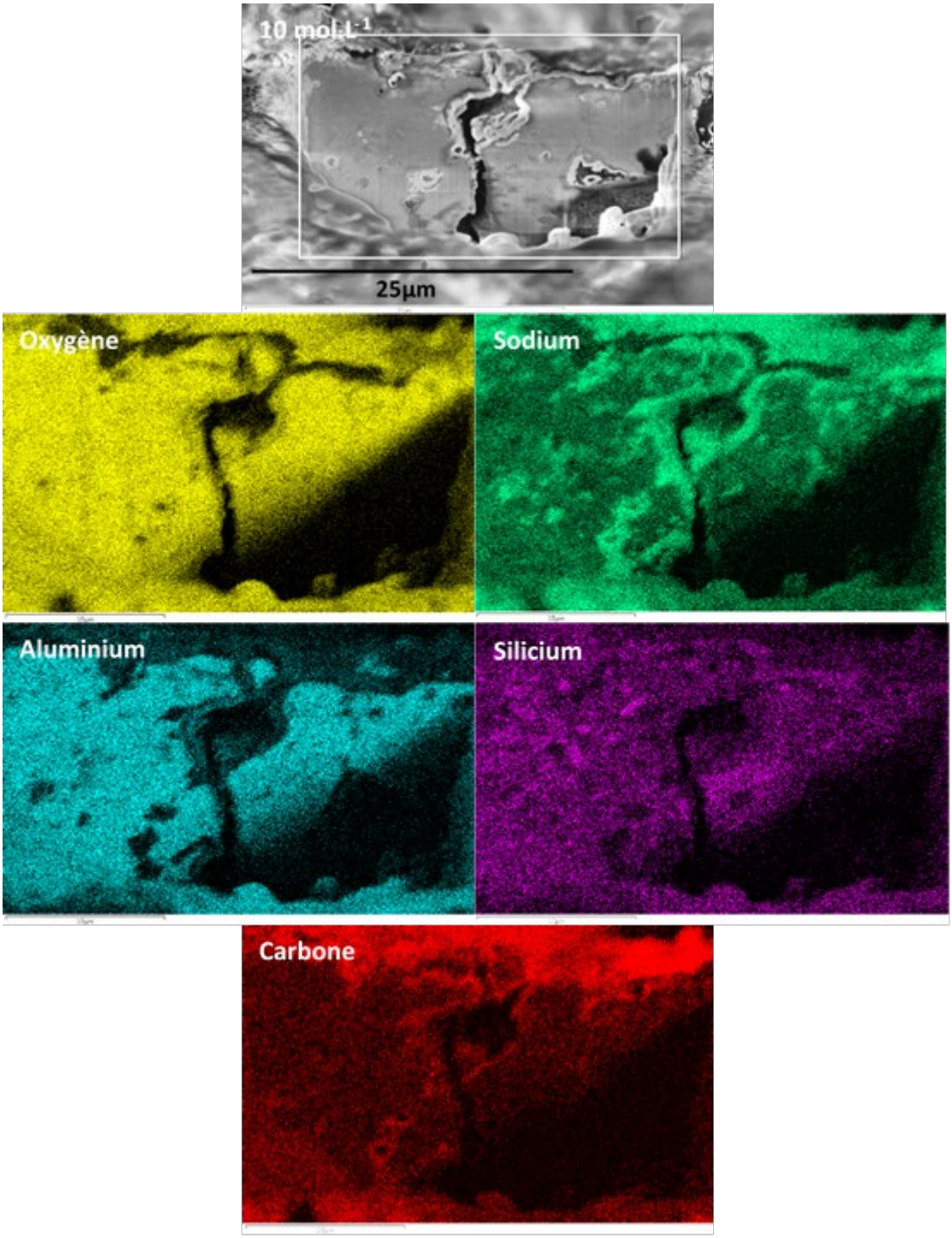
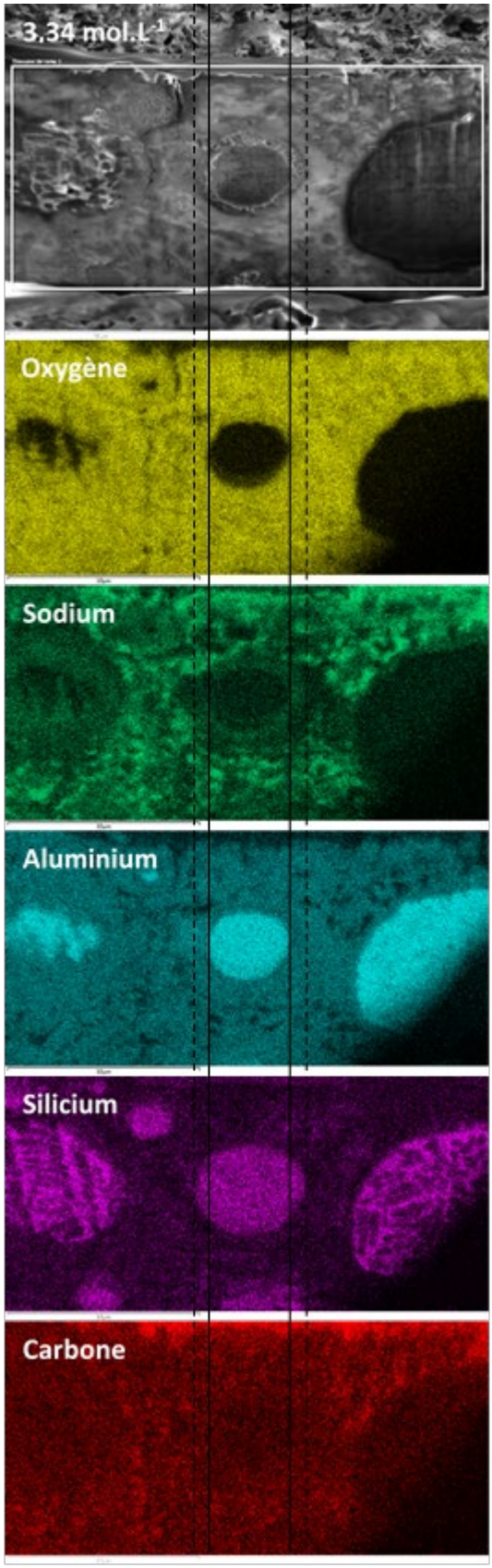


Figure 98 - Cartographie élémentaire par spectrométrie EDS-MEB de la section transverse découpée par FIB sur disque de poudre d'alliage AlSi12 activée. Les éléments analysés et la concentration de soude utilisée sont indiquées sur les images.



Les poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations comprises entre 1 et 5mol.L^{-1} possèdent le même type de microstructure et de répartition des éléments chimiques même si l'épaisseur de la couche oxydée varie respectivement de 700nm à 2µm environ.

Seules les analyses EDS des grains de poudre d'alliage AlSi12 activés par une soude concentrée à 3,34mol.L^{-1} sont présentées à la Figure 99.

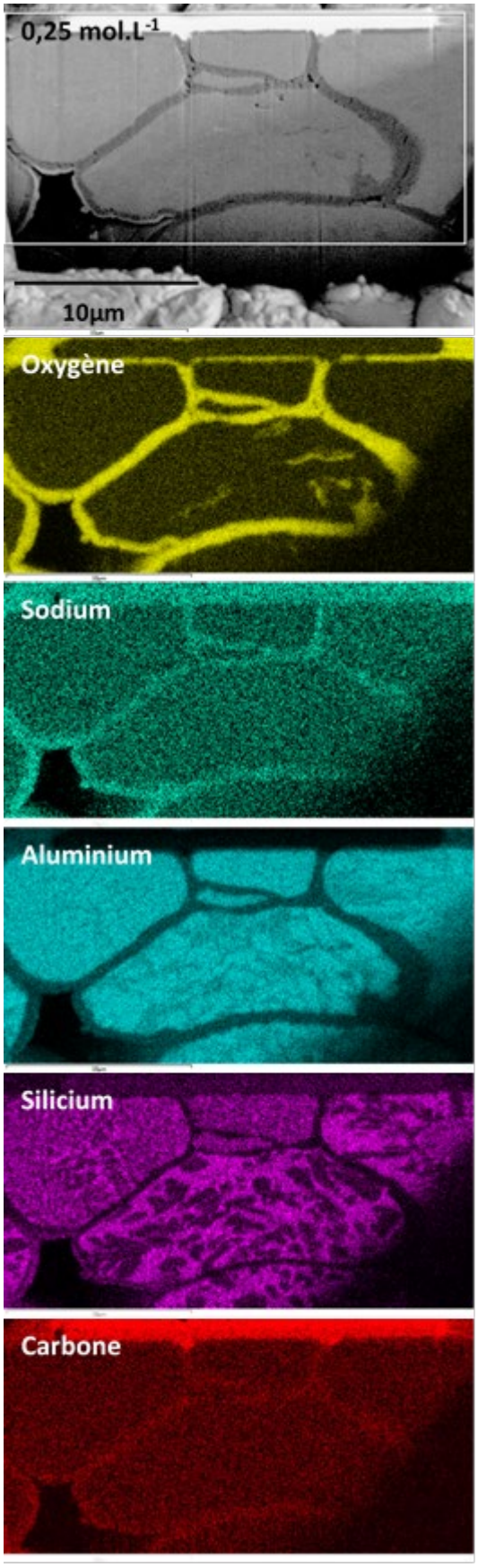
Les grains métalliques sont clairement observables par l'absence d'oxygène et par le contraste élevé de l'aluminium. Un de ces grains, présenté sur la Figure 99, est délimité par deux traits noirs pleins.

Les éléments oxygène et aluminium sont présents en surface des grains métalliques et constituent majoritairement la couche oxydée. Elle est formée d'hydroxyde d'aluminium identifié par diffraction des rayons X (Figure 89) et spectroscopie infrarouge (Figure 93).

Les éléments sodium et carbone sont complémentaires, ce qui est cohérent avec la détection des bandes de vibration du carbonate de sodium en spectroscopie infrarouge (Figure 93).

Les éléments silicium, sodium et très probablement aluminium en surface des grains métalliques forment une sorte de « couronne » compacte laissant supposer la présence d'aluminosilicate de sodium. Cette « couronne » est encadrée par les traits noirs pleins et pointillés.

Figure 99 - Cartographie élémentaire par spectrométrie EDS-MEB de la section transverse découpée par FIB sur disque de poudre d'alliage AlSi12 activée. Les éléments analysés et la concentration de soude utilisée sont indiquées sur les images.



Les poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations inférieures ou égales à 0,5mol.L^{-1} possèdent le même type de microstructure et de répartition des éléments chimiques même si l'épaisseur de la couche oxydée varie de 700 à 300 nm pour des concentrations allant de 0,5 mol.L^{-1} à 0,03 mol.L^{-1}.

Seules les analyses EDS des grains de poudre d'alliage AlSi12 activés par de la soude concentrée à 0,25mol.L^{-1} sont présentées à la Figure 100.

Les grains métalliques sont clairement identifiés par un fort signal de l'élément aluminium et l'absence d'oxygène.

Les éléments oxygène et aluminium sont présents en surface des grains métalliques. Ils constituent donc une couche oxydée correspondant à l'oxyhydroxyde d'aluminium identifié par la spectroscopie infrarouge (Figure 94). Cette couche est poreuse, contrairement à la couche d'oxyde native de l'alliage AlSi12 brut (cf. chapitre 3).

Le sodium et le carbone sont aussi présents à la périphérie des grains. Ils sont associés à la présence du carbonate de sodium identifié par spectroscopie infrarouge (Figure 94).

Figure 100 - Cartographie élémentaire par spectrométrie EDS-MEB de la section transverse découpée par FIB sur disque de poudre d'alliage AlSi12 activée. Les éléments analysés et la concentration de soude utilisée sont indiqués sur les images.

4.2.3. Absorbance

Les absorbances des poudres activées en fonction de la concentration de soude pour la longueur d'onde du faisceau laser de la machine de fabrication additive ont été mesurées par spectrophotométrie (Figure 101). Toutes les poudres soumises à une activation par la soude présentent une absorbance significativement supérieure à celle de la poudre de référence. La valeur passe en effet d'environ 0,65 à plus de 0,8. En revanche, il est difficile de relier les faibles variations de cette caractéristique optique, aux changements microstructuraux et à la modification de la nature des phases, mis en évidence précédemment.

Ces variations ne sont pas en effet très significatives puisqu'elles restent dans le domaine d'incertitude des mesures. Le traitement par la soude (diluée ou non) conduit donc à une augmentation de l'absorbance pour la longueur d'onde du faisceau laser de la machine de fabrication additive. Cette évolution peut être considérée comme bénéfique, puisqu'elle facilitera l'échauffement du lit de poudre lors des opérations de fabrication.

Le changement de couleur de la poudre est radical après activation : elle passe d'une couleur argentée (référence) à une couleur noire, dès l'attaque par une solution de soude de concentration égale à 0,03 mol.L^{-1}. L'épaisseur de la couche de surface est alors de 300 nm. Cette épaisseur semble suffisante pour absorber la quasi-totalité du faisceau laser à 1070 nm. C'est ainsi que lorsque les grains sont plus fortement attaqués, l'absorption optique ne varie quasiment plus même si l'épaisseur de la couche qui les entoure croît.

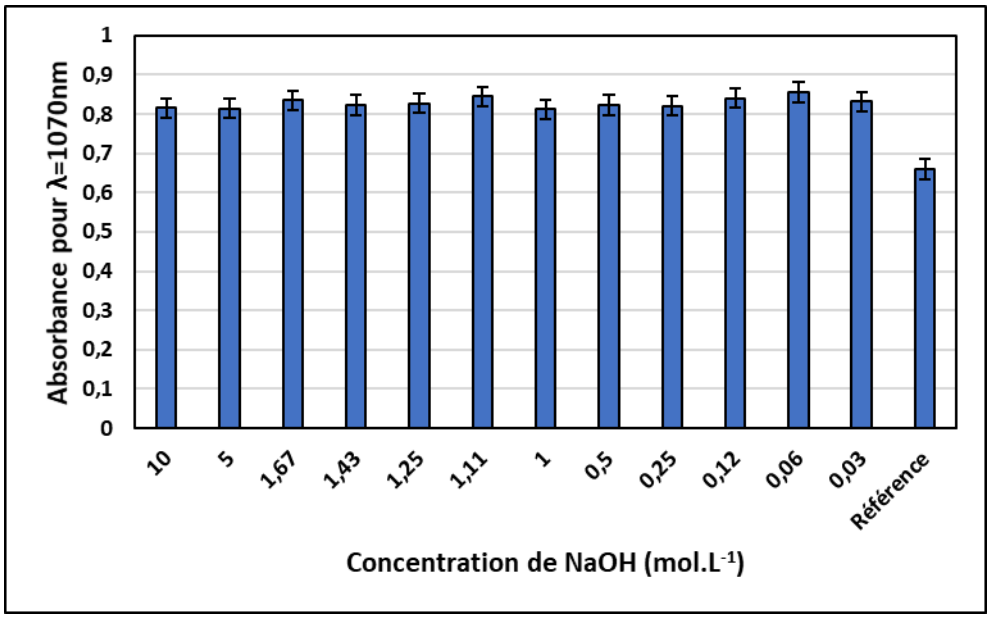


Figure 101 - Absorbances mesurées pour la longueur d'onde 1,07µm des poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations de soude différentes. La référence correspond à la poudre non activée. Le ratio d'activation est fixé à 1ml de soude de concentration donnée pour 1g de poudre métallique.

4.2.4. Surface spécifique et porosité

Les surfaces spécifiques des poudres activées par des solutions de soude de concentrations différentes ont été mesurées par adsorption de diazote selon la méthode BET (Figure 102). Les surfaces spécifiques de la référence et des poudres activées par des solutions de soude de concentrations comprises entre 1 et 10 mol.L^{-1} sont relativement petites (de l'ordre de 1$m^2.g^{-1}$). En revanche, pour des concentrations de soude inférieures à 1mol.L^{-1}, la surface spécifique croît fortement pour se stabiliser entre 14 et 16 $m^2.g^{-1}$. Cette évolution significative de surface spécifique est liée à la présence de l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH) pour des concentrations inférieures ou égales à 0,5mol.L^{-1}. En effet, après une activation à 0,5 mol.L^{-1}, la couche de surface renferme encore une faible quantité de AlO(OH), mais pour des concentrations de soude plus élevées, cet oxyhydroxyde est « remplacé » par de l'hydroxyde d'aluminium et d'autres phases significativement moins poreuses.

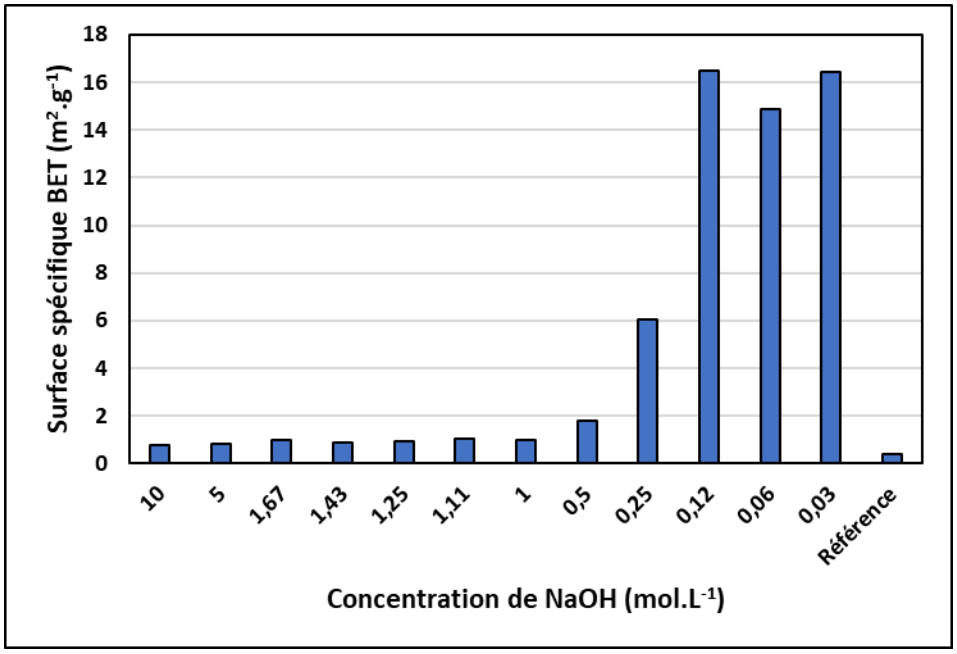


Figure 102 - Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET en fonction de différents lots de poudre d'alliage AlSi12 activés par des concentrations de soude différentes. La référence correspond à la poudre de base. Le ratio d'activation est fixé à 1ml de soude de concentration donnée pour 1g de poudre métallique.

La distribution volumique des pores (de tailles inférieures à une centaine de nm) en fonction de la concentration d'activation est donnée à la Figure 103. La poudre de référence non activée présente un volume total de pores extrêmement faible. Ce résultat est en accord avec les micrographies de la poudre non activée (chapitre 3, paragraphe 1.1.1), qui révèlent des grains denses de surface très lisse. Le volume total des pores est aussi relativement faible pour les concentration de soude supérieures ou égale à 0,5 mol.L^{-1}. En revanche, le volume total des pores augmente de manière significative à partir de 0,25 mol.L^{-1}, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la surface spécifique (Figure 102). Plus la solution de soude est diluée, plus la couche attaquée de type AlO(OH) contient de nombreux pores. Paradoxalement, ce sont les poudres activées avec des solutions de soude très concentrées qui présentent le volume de pores le plus petit dans le domaine d'études (≤ 100 nm).

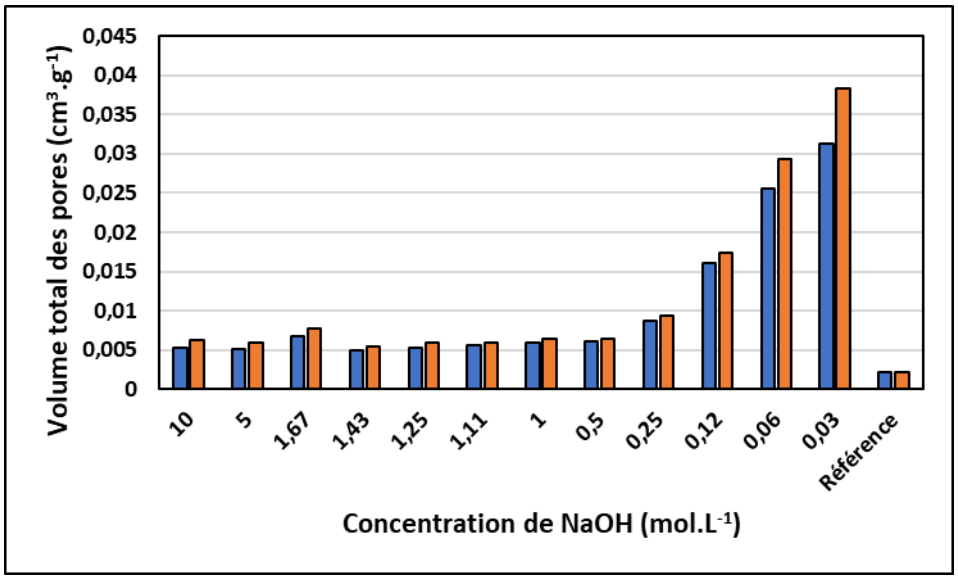


Figure 103 – Evolution du volume total des pores estimé par la méthode BJH (domaine ≤ 50 nm). Les barres orange correspondent à la mesure effectuée en désorption et les barres bleues en absorption de diazote.

Quel que soit la concentration de soude, les isothermes d'adsorption (Figure 104) montrent que les couches oxydées sont essentiellement mésoporeuses (taille de pores comprise entre 2nm et 50nm) [159]. Cependant, on ne peut exclure la présence de macropores (> 50 nm). L'allure des courbes de désorption semble indiquer que les pores sont plutôt sous forme de fentes et non de sphères ou de cylindres [159].

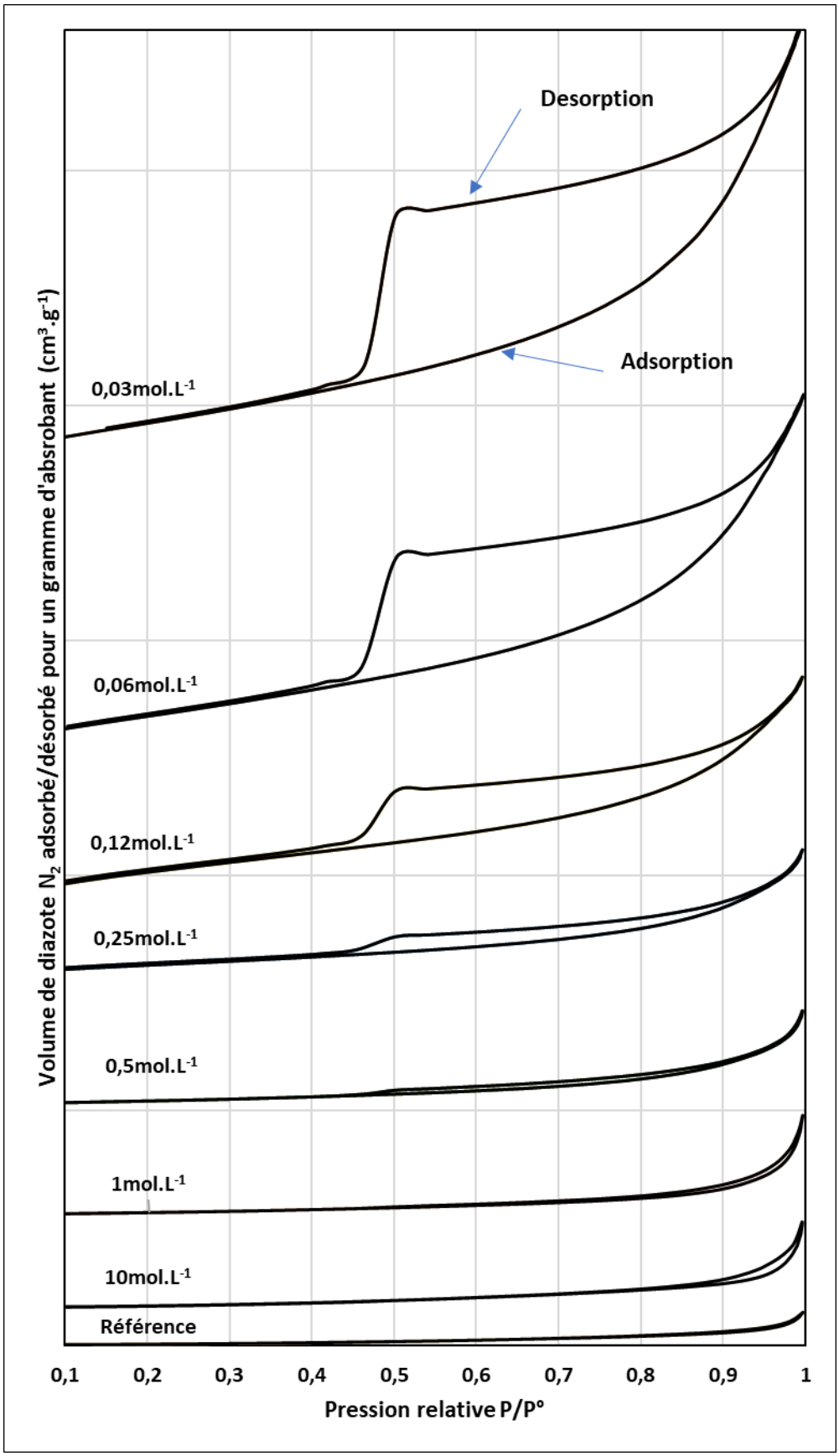


Figure 104 – Evolution des isothermes d'absorption/désorption des poudres activées en fonction de la concentration de soude. Les concentrations et la référence sont identifiées au-dessus des isothermes. La référence correspond à la poudre non activée.

4.2.5. Aptitude à l'écoulement et au compactage

L'aptitude à l'écoulement et au compactage des poudres d'alliage AlSi12 activées par des concentrations de soude différentes ont été évaluées en mesurant leurs densités apparente et tassée. A partir de ces données, il a été possible de remonter aux indices de Carr (Figure 105) et de Hausner (Figure 106), permettant d'évaluer qualitativement les propriétés d'écoulement.

Pour des poudres activées avec une concentration de soude supérieure à 1,67mol.L^{-1}, les indices de Carr et de Hausner indiquent une mauvaise coulabilité de la poudre. La coulabilité devient par ailleurs de plus en plus mauvaise avec l'augmentation de la dilution de la solution de soude de 1,67mol.L^{-1} jusqu'à 0,5mol.L^{-1}. En revanche, pour des poudres activées avec une concentration de soude inférieure à 0,5mol.L^{-1}, la coulabilité s'améliore pour atteindre la valeur de 20% de l'indice de Carr au voisinage de 0.06 mol.L^{-1}.

Il y a donc trois « zones » d'évolution de la coulabilité de la poudre en fonction de la concentration de la soude. Ces « zones » semblent correspondre aux espèces chimiques formées dépendantes de la concentration de la soude (Figure 89 et Figure 91). Pour des concentrations de soude supérieures à 1,67mol.L^{-1}, les espèces formées sont principalement de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ jusqu'à 5mol.L^{-1} et de l'aluminosilicate de sodium pour la poudre activée à 10mol.L^{-1}. Entre 1,67 et 0,5mol.L^{-1}, l'espèce formée est un hydroxyde d'aluminium dont la quantité formée décroit avec la réduction de la concentration de la soude. En dessous de 0,5mol.L^{-1}, l'espèce formée est un oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH). Il existe donc une influence de l'espèce chimique formée en surface des grains sur la coulabilité de la poudre associée. Les interactions de type liaison hydrogène ou Van der Waals pourraient également avoir une influence sur la coulabilité des poudres.

Tout autant que la nature des phases formées, la régularité et l'état de surface des couches oxydées à la surface des grains d'aluminium, semblent aussi jouer un rôle significatif. Les grains de poudre attaqués par des solutions diluées sont recouverts d'une couche à faible rugosité ne générant que peu de frottement lors d'un mouvement relatif entre deux grains. La coulabilité est dans ce cas meilleure que lorsque les grains, attaqués par des solutions plus concentrées, sont dotés d'une surface dont la topographie est très perturbée.

En revanche, Il n'y a pas de corrélation entre l'évolution de la coulabilité (Figure 105 et Figure 106) et l'évolution de la surface spécifique (Figure 102) et de la quantité de pores (Figure 103) des poudres activées.

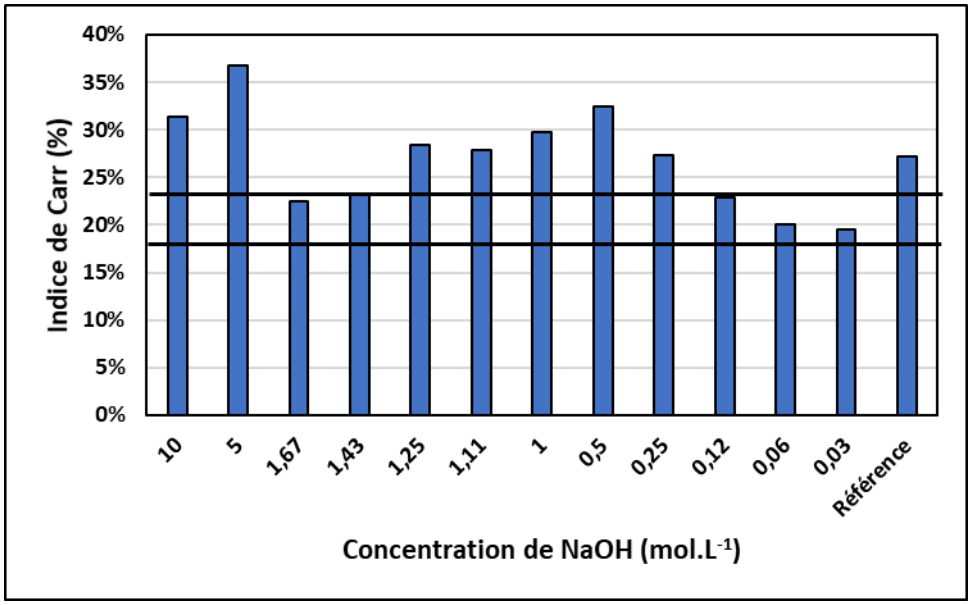


Figure 105 - Evolution de l'indice de Carr des poudres d'alliage AlSi12 activées en fonction de la concentration de la soude. Un indice de Carr inférieur à 18% indique une bonne coulabilité tandis qu'un indice supérieur à 22% indique une mauvaise coulabilité. Des valeurs intermédiaires indiquent une coulabilité moyenne.

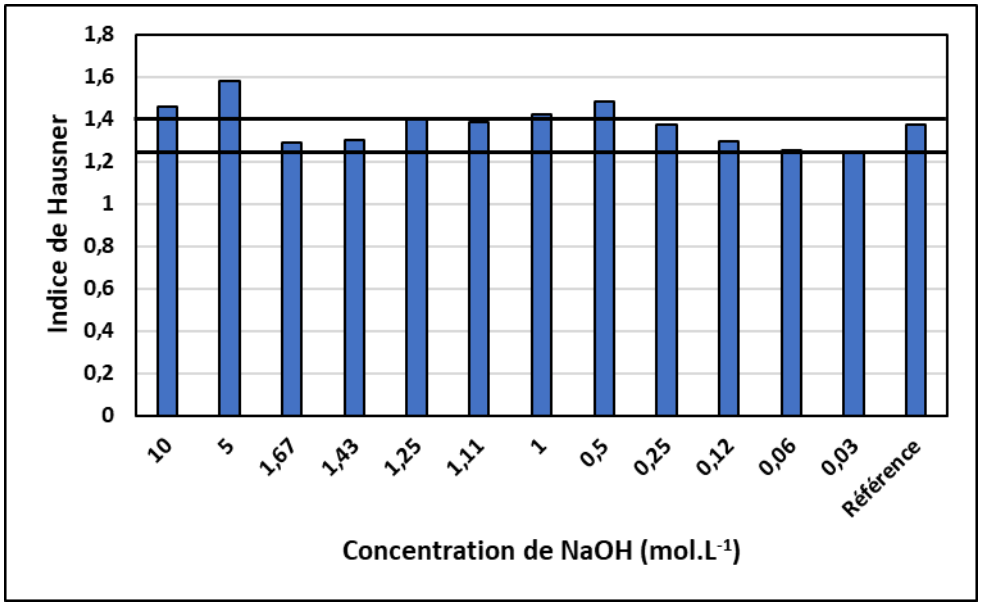


Figure 106 - Evolution de l'indice de Hausner des poudres d'alliage AlSi12 activées en fonction de la concentration de la soude. Un indice de Hausner inférieur à 1,25 indique une bonne coulabilité tandis qu'un indice supérieur à 1,4 indique une mauvaise coulabilité. Des valeurs intermédiaires indiquent une coulabilité moyenne.

Les rapports entre les densités réelles (mesurées par pycnomètre à hélium) et les densités apparentes des poudres d'alliage AlSi12 activées sont présentés à la Figure 107. Ces rapports permettent d'estimer la quantité de poudre à prélever pour étaler un lit de poudre homogène et relativement dense lors de la fabrication additive. Il est donc utile de savoir comment ils évoluent en fonction de l'activation de la poudre. Pour la poudre de référence (non activée), le rapport vaut 2, mais plus la poudre est activée par de la soude concentrée, plus ce rapport augmente pour atteindre 3,5 à 5 $mol.L^{-1}$.

Cette observation peut aussi être mise en vis-à-vis de la rugosité des surfaces des grains, illustrée par exemple par la Figure 97. Plus la surface des grains est rugueuse plus le tassement de la poudre est difficile, donc plus la densité apparente est faible.

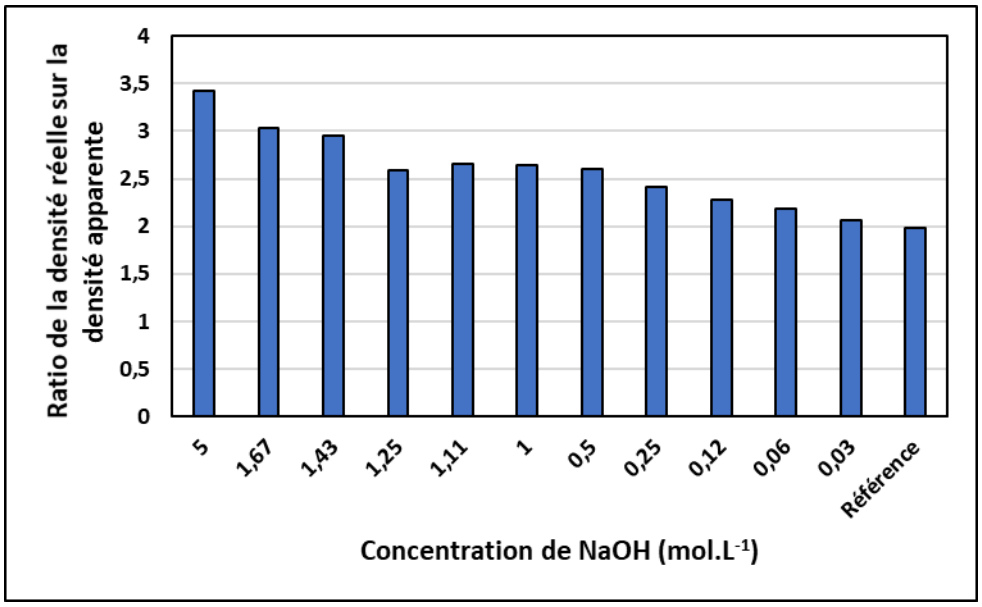


Figure 107 - Evolution du rapport entre la densité réelle et la densité apparente des poudres d'alliage AlSi12 activées en fonction de la concentration de soude. La référence correspond à la poudre non activée.

4.2.6. Bilan des modifications microstructurales engendrées par l'activation de la poudre AlSi12

Le bilan des caractérisations précédentes est présenté de manière synthétique dans le Tableau 17.

Trois grands types d'activation de la poudre d'alliage AlSi12 ont pu être déterminés. L'activation des poudres avec des solutions de soude ayant des concentrations inférieures à 0,5mol.L^{-1} génère des couches oxydées plus poreuses et moins épaisses que pour les concentrations plus élevées. Les poudres ainsi traitées ont globalement les meilleures coulabilités. L'espèce constituant majoritairement la couche est l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH).

Pour des concentrations comprises entre 0,5 et 5 mol.L^{-1}, l'activation génère des couches oxydées moins poreuses dont l'épaisseur augmente fortement. La coulabilité est plutôt mauvaise. L'espèce constituant majoritairement la couche oxydée est l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Plus la concentration augmente, plus la quantité de carbonate de sodium Na_2CO_3 dans cette couche est importante.

L'activation d'une poudre avec une solution de soude ayant une concentration de 10mol.L^{-1} constitue le troisième type d'activation. La couche oxydée est alors très épaisse et peu poreuse. La coulabilité est très mauvaise. L'espèce constituant majoritairement la couche d'oxyde est l'oxyde mixte $Na_{1,95}Al_{1,95}Si_{0,05}O_4$ bien qu'elle renferme aussi du carbonate de sodium.

	Référence	0,03 – 0,25mol.L^{-1}	0,5mol.L^{-1}	1 – 3,34mol.L^{-1}	5mol.L^{-1}	10mol.L^{-1}
DRX	Al Si	Al Si	Al Si	Al Si $Al(OH)_3$	Al Si	Al Si $Na_{1,95}Al_{1,95}Si_{0,05}O_4$
FT-IR		AlO(OH) Na_2CO_3	AlO(OH) $Al(OH)_3$ Na_2CO_3	$Al(OH)_3$ Na_2CO_3 H_2O		$Na_2Al_2O_4$ $NaAlSiO_4$ Na_2CO_3
MEB-EDS (couche oxydée)	e≈10nm	e≈300-700nm AlO(OH) + Na_2CO_3	e≈700nm-2µm $Al(OH)_3$ + Na_2CO_3 + aluminosilicate de sodium (couche fine en surface des grains métalliques)			e >2µm Na_2CO_3 + aluminosilicate de sodium
Absorbance (λ=1,07µm)	≈ 0,65	≈ 0,8				
Surface spécifique et porosité	S≈0,5$m^2.g^{-1}$ Majoritairement mésoporeux Faible volume poreux	S≈6-16$m^2.g^{-1}$ Majoritairement mésoporeux Fort volume poreux	S≈1$m^2.g^{-1}$ Majoritairement mésoporeux Faible volume poreux			
Coulabilité	Mauvaise	Correcte à mauvaise	Mauvaise	Correcte à mauvaise	Mauvaise	

Tableau 17 – Bilan des caractérisations en fonction des poudres activées par différentes concentrations de soude

4.3. Etude de l'oxydation thermique de la poudre activée

Les caractérisations chimiques et microstructurales, présentées au paragraphe 1.2, ont montré qu'il était possible de modifier la couche d'oxyde de passivation en immergeant la poudre dans une solution aqueuse de soude. Avant de réaliser des essais d'oxydation par faisceau laser, des traitements thermiques sous balayage d'air ont été préalablement effectués sur une poudre d'alliage AlSi12 activée pour anticiper le comportement à l'oxydation de la poudre et tenter d'apporter la preuve d'un accroissement de réactivité.

Pour limiter l'étendue de l'étude, il a fallu procéder à un premier choix d'une poudre activée, qui ferait par la suite l'objet d'analyses thermiques détaillées. Il s'agissait en effet de présélectionner la concentration de soude susceptible de conférer à la poudre, après activation chimique, une réactivité accrue vis-à-vis de l'oxygène, pour espérer oxyder et fritter sous faisceau laser et construire ainsi des pièces comportant des parties céramiques. Mais il fallait aussi que la même poudre puisse être frittée dans un état très majoritairement métallique. Les objets multi-matériaux visés dans le cadre de cette thèse (cas des guides d'onde par exemple), doivent en effet présenter des parties métalliques à forte conductivité électrique. Il était donc indispensable que cette poudre contienne après activation, une quantité de métal importante.

Le premier critère d'évaluation a été la conductivité électrique de ces poudres. Dans ce but, elles ont été pressées à 764 MPa sous forme de disques de 5mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. La conductivité électrique a été simplement évaluée en connectant un ohmmètre aux deux faces des disques. Ce test, certes très grossier, a été toutefois très discriminant. Il a permis d'éliminer les conditions d'activation les plus sévères pour lesquelles les matériaux pressés ne sont pas suffisamment conducteurs et dont le frittage n'aurait que peu de chance de permettre l'obtention de pièces métalliques faiblement résistives. Les disques compactés ayant une conductivité suffisante correspondent à une concentration de soude inférieure à 3,34mol.L^{-1}.

Pour affiner le choix des conditions d'activation, des analyses thermogravimétriques sur différentes poudres activées ont été effectuées sous balayage d'air afin d'en évaluer la réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons pu ainsi montrer que le gain de masse entre 800 et 900°C, lié à l'oxydation, était très supérieur à celui obtenu pour la poudre de référence, lorsque l'activation est effectuée avec une solution de soude ayant une concentration comprise entre 0,5 et 1,67 mol.L^{-1}.

Au final, la poudre activée par une solution de soude à 1mol.L^{-1} a été sélectionnée étant donné qu'elle présente une réactivité améliorée tout en ayant une couche oxydée de surface d'épaisseur modeste. Cela laisse espérer l'obtention de pièces métalliques bonnes conductrices de l'électricité. En outre, cette poudre présente une couche oxydée de surface composée majoritairement d'hydroxyde de sodium $Al(OH)_3$ et d'une très faible quantité de carbonate de sodium Na_2CO_3 (Figure 93). La décomposition du carbonate de sodium avec dégagement de dioxyde de carbone ne sera donc génératrice que de peu de porosité dans les pièces, lors de la fabrication additive.

Une petite quantité de poudre d'alliage AlSi12 activée par de la soude à 1mol.L^{-1} a donc été analysée par thermogravimétrie sous balayage d'air (Figure 108). Avant la fusion de l'alliage à 577°C, la poudre activée perd jusqu'à environ 8% de masse, en deux temps. Il y a une première perte importante entre 200 et 250°C puis une deuxième, plus lente, jusqu'à la fusion de l'alliage située à 577°C (Figure 109). Pour identifier cette perte de masse, elle a été comparée à celle de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ (Figure 109) qui constitue l'espèce chimique composant la couche de surface de AlSi12 activé à 1mol.L^{-1} (Figure 93) . Les thermogrammes de AlSi12 activé et de $Al(OH)_3$ ont quasiment la même forme avec un léger décalage en température (Figure 109). $Al(OH)_3$ a été traité thermiquement à plusieurs températures sous balayage d'air pour identifier les espèces chimiques formées après les deux pertes de masse (Figure 109). Après un traitement à 300°C, l'espèce identifiée est de l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH). L'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ composant la couche de passivation modifiée par l'activation, se déshydrate en effet selon la réaction suivante :

$$Al(OH)_3 \rightarrow AlO(OH) + H_2O$$

Après un traitement à 600°C, l'espèce identifiée est une alumine de transition γ. Il est donc vraisemblable que l'oxyhydroxyde d'aluminium se déshydrate encore une fois selon la réaction suivante :

$$2AlO(OH) \rightarrow \gamma - Al_2O_3 + H_2O$$

Après la fusion de l'alliage AlSi12 activé à 577°C, un léger gain de masse se produit jusqu'à 800°C. Entre 800°C et 900°C, le gain de masse est très important (autour de 40%). Au-delà de 900°C, l'alliage gagne de la masse de manière continue. En comparant le thermogramme de la poudre activée et celui de la poudre de base, on constate que l'alliage AlSi12 activé présente la plus grande réactivité.

En effet, les gains de masse à 1400°C sont très différents : presque 60% pour l'alliage AlSi12 activé et environ 30% pour l'alliage de base. De plus, le second gain de masse commence à 750°C et finit à 1025°C pour l'alliage de base, tandis qu'il se produit entre 800°C et 850°C pour l'alliage AlSi12 activé.

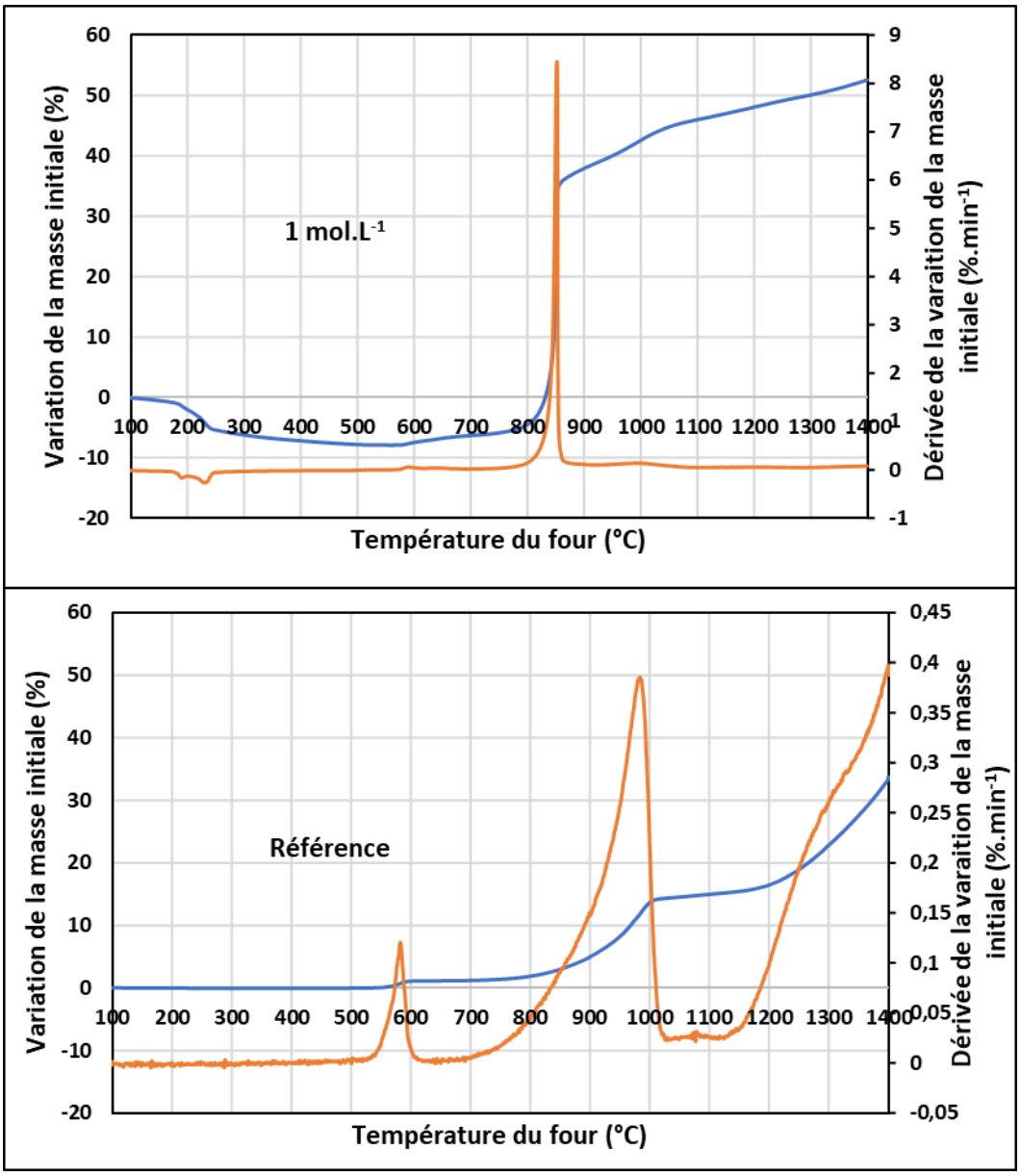


Figure 108 - Thermogrammes de la poudre d'alliage AlSi12 activée (1g AlSi12 - 1ml NaOH à 1mol.L^{-1}) et de la poudre d'alliage AlSi12 de référence (non activée) sous un balayage d'air synthétique à pression atmosphérique. Les variations de la masse en fonction de la température sont représentées par les courbes bleues tandis que les dérivées des variations de masse sont représentées par les courbes oranges.

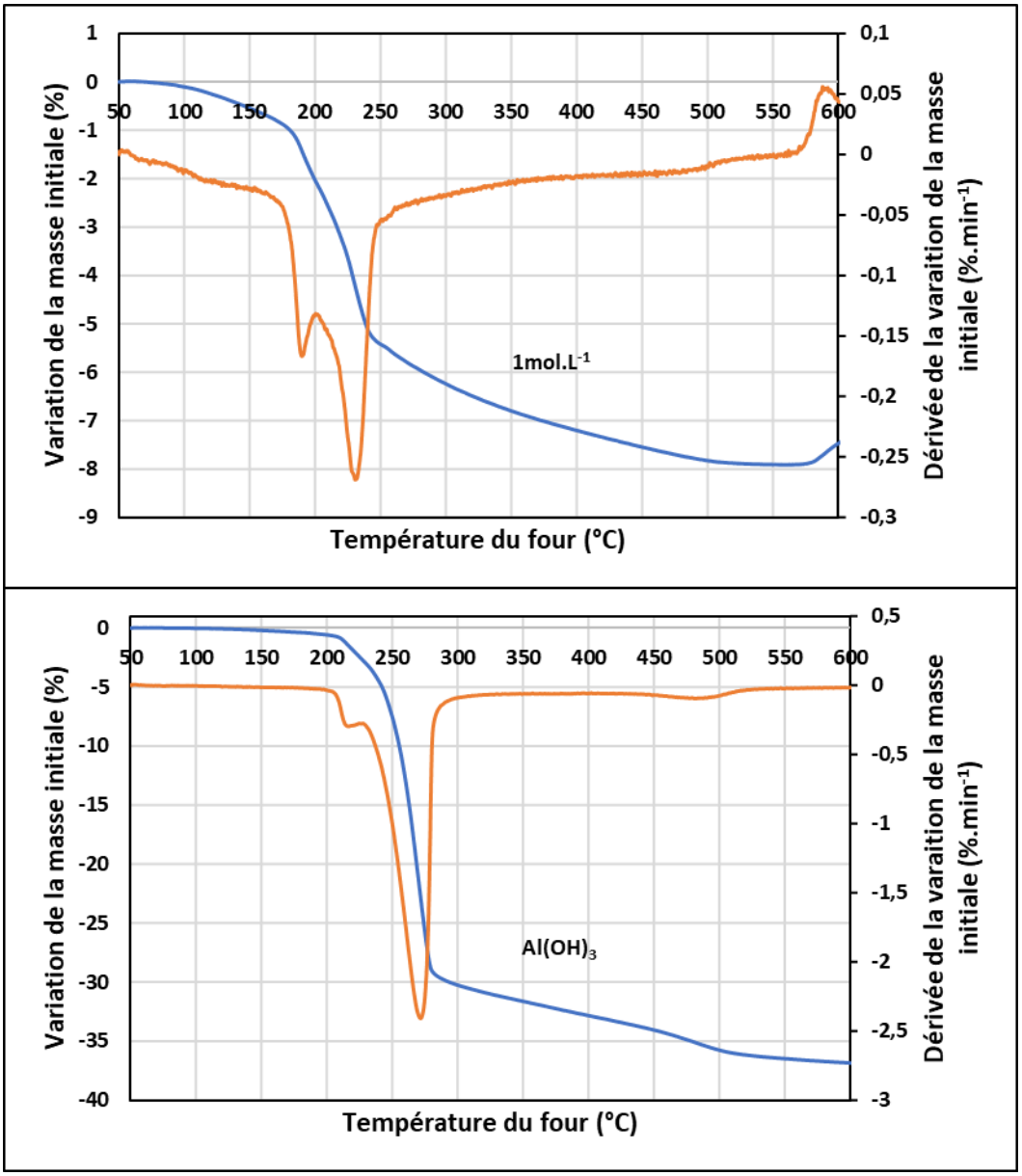


Figure 109 – Thermogrammes de la poudre d'alliage AlSi12 activée (1g AlSi12 - 1ml NaOH à 1mol.L^{-1}) et de la poudre Al(OH)$_3$ sous un balayage d'air synthétique à pression atmosphérique. Les variations de la masse en fonction de la température sont représentées par les courbes bleues tandis que les dérivées des variations de masse sont représentées par les courbes oranges. Les poudres analysées sont indiquées au-dessus des courbes bleues.

Pour comprendre l'origine des gains de masse de l'alliage AlSi12 activé, des analyses par diffraction des rayons X ont été menées sur un échantillon de poudre d'alliage AlSi12 activé par une solution de soude concentrée à 1mol.L^{-1}. L'échantillon a été chauffé de 300°C jusqu'à 1100°C (limite de l'appareil) par paliers tous les 100°C. Les diffractogrammes ont été acquis *in situ* (Figure 110). De la température ambiante jusqu'à 500°C, les phases métalliques sont majoritaires. La phase d'hydroxyde d'aluminium disparait dès 300°C, ce qui est cohérent avec le thermogramme de la Figure 109. Une phase minoritaire d'alumine de transition γ, qui cristallise dans une structure cubique, existe de 300 à 800°C. L'alliage fond à 577°C (alliage eutectique), ce qui explique que les phases métalliques disparaissent dès 600°C. De 600°C à 800°C, la phase très minoritaire d'alumine de transition γ coexiste avec le bain fondu de l'alliage. A partir de 900°C jusqu'à 1100°C, l'alumine cristallise dans le bain fondu, majoritairement sous forme α dans un réseau rhomboédrique et minoritairement sous forme θ dans un réseau monoclinique.

Une phase minoritaire d'aluminosilicate de sodium $NaAlSiO_4$, qui cristallise dans un réseau hexagonal, apparait vers 800°C. L'aluminium étant impliqué dans la formation de divers oxydes, notamment Al_2O_3, l'alliage initial est appauvri en cet élément. La composition de ce dernier ne correspond plus alors à l'eutectique. Le silicium métallique, dont le point de fusion est 1414°C, apparaît donc à l'état solide entre 900 et 1000°C. Lors du refroidissement à température ambiante, la phase d'aluminium réapparait (fusion de l'aluminium pur à 660°C) et les autres phases restent inchangées.

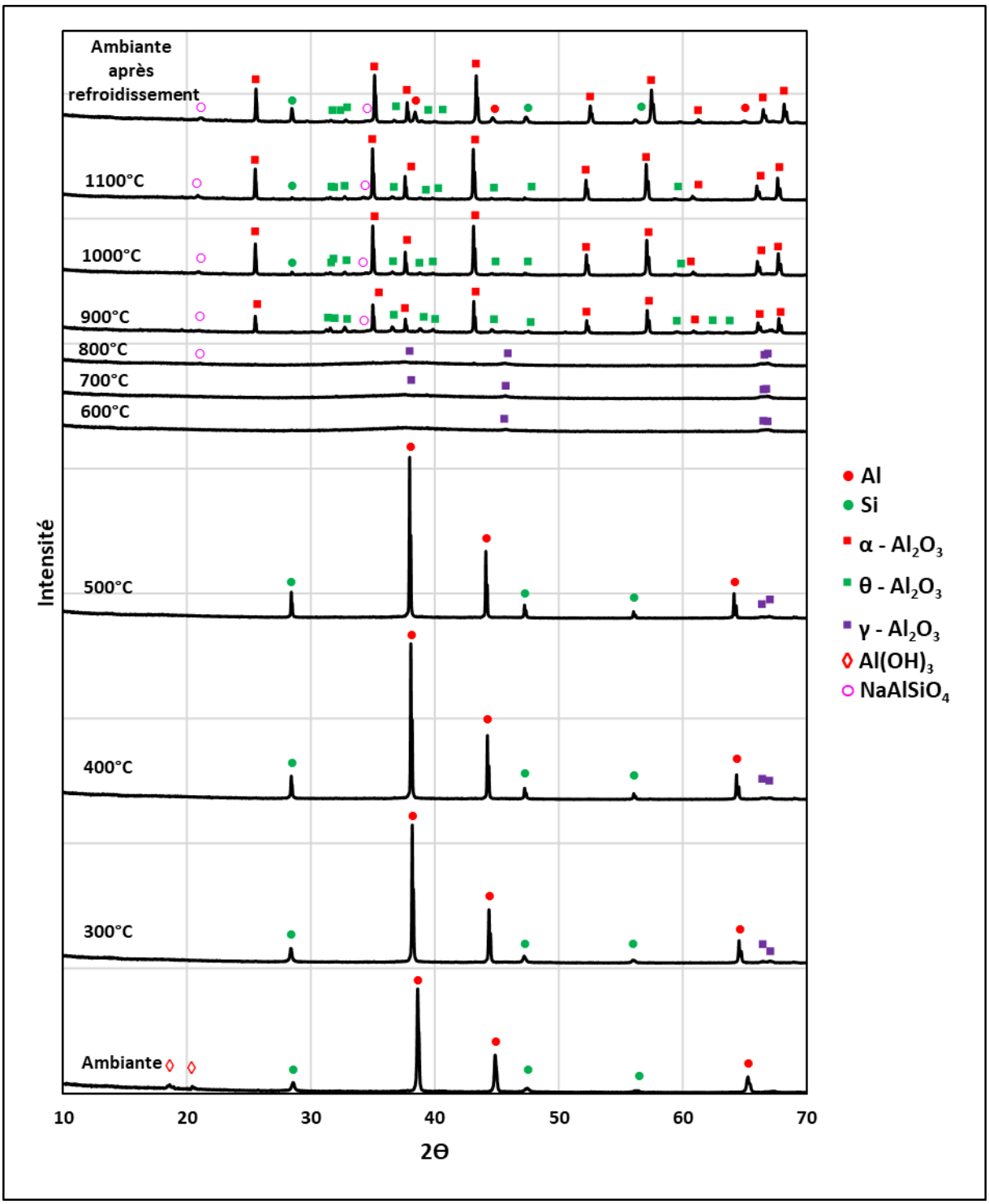


Figure 110 - Diffractogrammes de différents lots de poudre, activés avec de la soude concentrée à 1mol.L^{-1}, acquis à différentes températures sous atmosphère ambiante. Le ratio d'activation est fixé à 1g de poudre pour 1ml de soude. Les températures d'acquisition des diffractogrammes sont affichées au-dessus de chaque diffractogramme.

Des analyses par diffraction des rayons X à température ambiante ont été menées sur plusieurs échantillons de poudre traités thermiquement sous balayage d'air à plusieurs températures (Figure 111) et comparées avec les diffractogrammes de la Figure 110. En plus de l'alumine α et θ, au terme de traitements menés de 800°C jusqu'à 1100°C, il y a apparition d'une phase minoritaire d'oxynitrure d'aluminium de type δ. Les échantillons traités jusqu'à 800°C ont tendance à se réhydrater sous forme d'hydroxyde d'aluminium durant le stockage. C'est pourquoi, $Al(OH)_3$ apparaît sur les diffractogrammes correspondants. La phase d'aluminosilicate de sodium $NaAlSiO_4$ n'est plus détectée à l'ambiante après des traitements effectués entre 1200 et 1300°C.

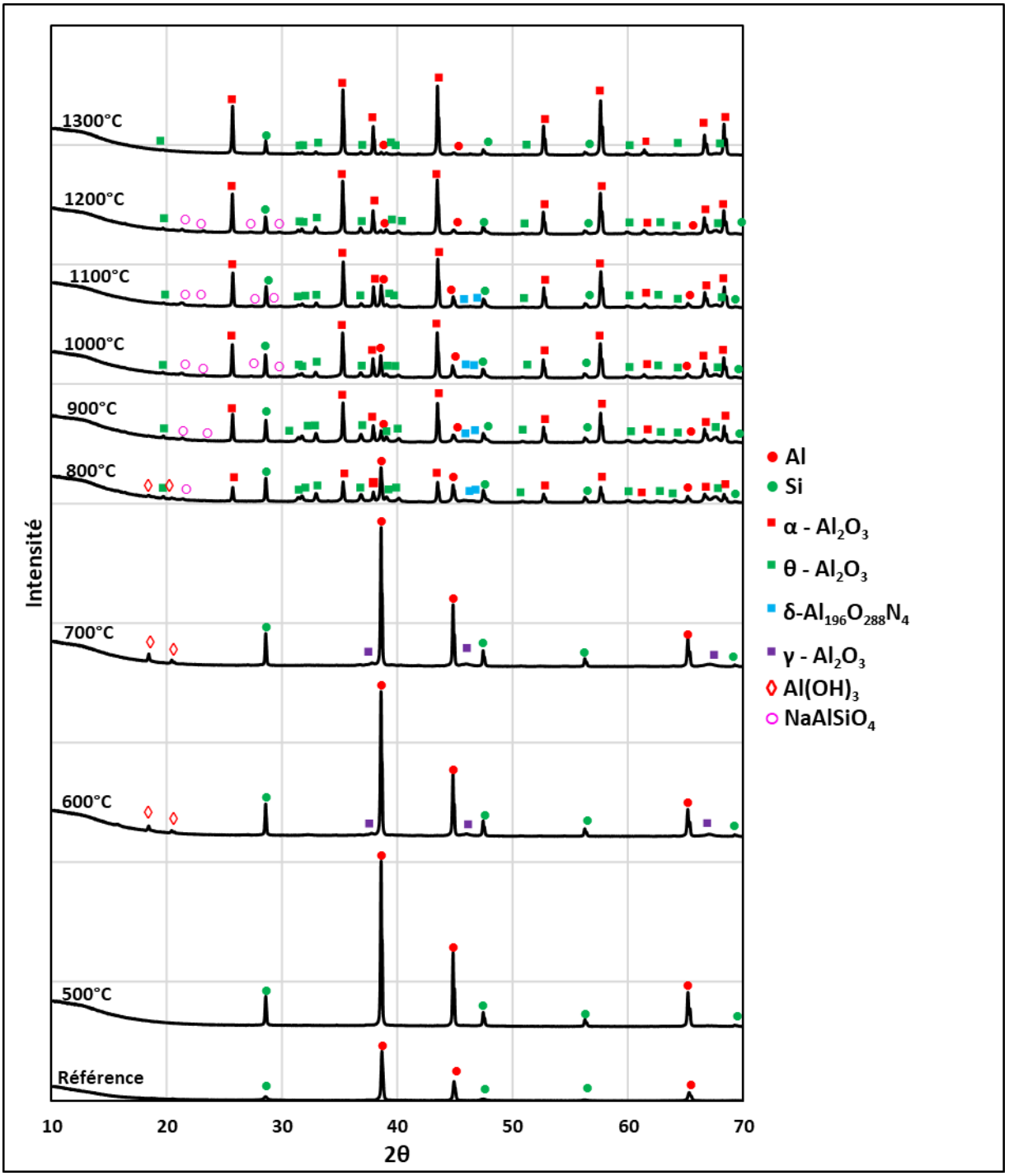


Figure 111 - Diffractogrammes à température ambiante de différents lots de poudre, activés avec de la soude concentrée à 1mol.L^{-1}, traités thermiquement sous balayage d'air puis refroidis librement. Le ratio d'activation est fixé à 1g de poudre pour 1ml de soude. Les températures sont affichées au-dessus de chaque diffractogramme.

Les échantillons de poudre traités thermiquement à différentes températures ont aussi été analysés par spectroscopie infrarouge (Figure 112). L'identification des bandes de vibration des poudres traitées à une température inférieure ou égale à 700°C (Figure 113), montre une concordance des résultats avec les diffractogrammes (Figure 110 et Figure 111). Bien que la poudre se réhydrate en partie pour reformer de l'hydroxyde d'aluminium, les bandes de vibration de l'alumine de transition γ et celles du carbonate de sodium sont observées. Concernant les poudres traitées à plus de 800°C (Figure 114), les spectres sont concordants avec les diffractogrammes (Figure 110 et Figure 111). Les bandes de vibration de l'alumine α commencent à se former à 800°C et sont prépondérantes dès 900°C. La bande de vibration du carbonate de sodium proche de 1400cm^{-1} disparaît entre 1000°C et 1100°C. Ceci est dû à la décomposition du carbonate de sodium selon la réaction suivante :

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$$

Une bande de vibration, comprise entre 900cm^{-1} et 1200cm^{-1}, apparaît pour des échantillons traités de 800°C à 1200°C. Elle s'élargit à 1300°C. Cette bande de vibration semble correspondre à l'aluminosilicate de sodium $NaAlSiO_4$. Dimitrijevic a acquis plusieurs spectres infrarouges d'aluminosilicate de sodium [160]. L'aluminosilicate de sodium a une bande de vibration centrée autour de 1000-1100cm^{-1} assez proche de celle observée sur les spectres de la Figure 114. Les bandes de vibration de l'aluminosilicate devraient être visibles sur les spectres des produits traités au-dessous de 800°C, mais les bandes de l'hydroxyde d'aluminium semblent les couvrir (Figure 113).

La cristallisation d'aluminosilicate de sodium de type $NaAlSiO_4$ s'opère entre 600°C et 800°C environ selon McClane [161]. Ce phénomène pourrait expliquer l'apparition des pics de diffraction correspondants à partir de 800°C seulement (Figure 111), tandis que ce composé existerait sous forme amorphe après activation de la poudre. La disparition des pics de diffraction de l'aluminosilicate entre 1200°C et 1300°C (Figure 111) alors que la bande de vibration comprise entre 900 et 1200cm^{-1} est renforcée conduit à penser que le composé est à nouveau amorphe dans ce domaine de température. Ce résultat est en accord avec les travaux de Klingenberg qui montre que l'aluminosilicate de sodium change de structure cristalline à 1250°C et que les conditions thermodynamiques peuvent aussi provoquer l'amorphisation de ce composé [162]. Il serait donc raisonnable de penser que l'aluminosilicate de sodium formé lors de la réaction de la soude avec l'alliage est amorphe. Il cristalliserait entre 700 et 800°C pour redevenir amorphe entre 1200 et 1300°C.

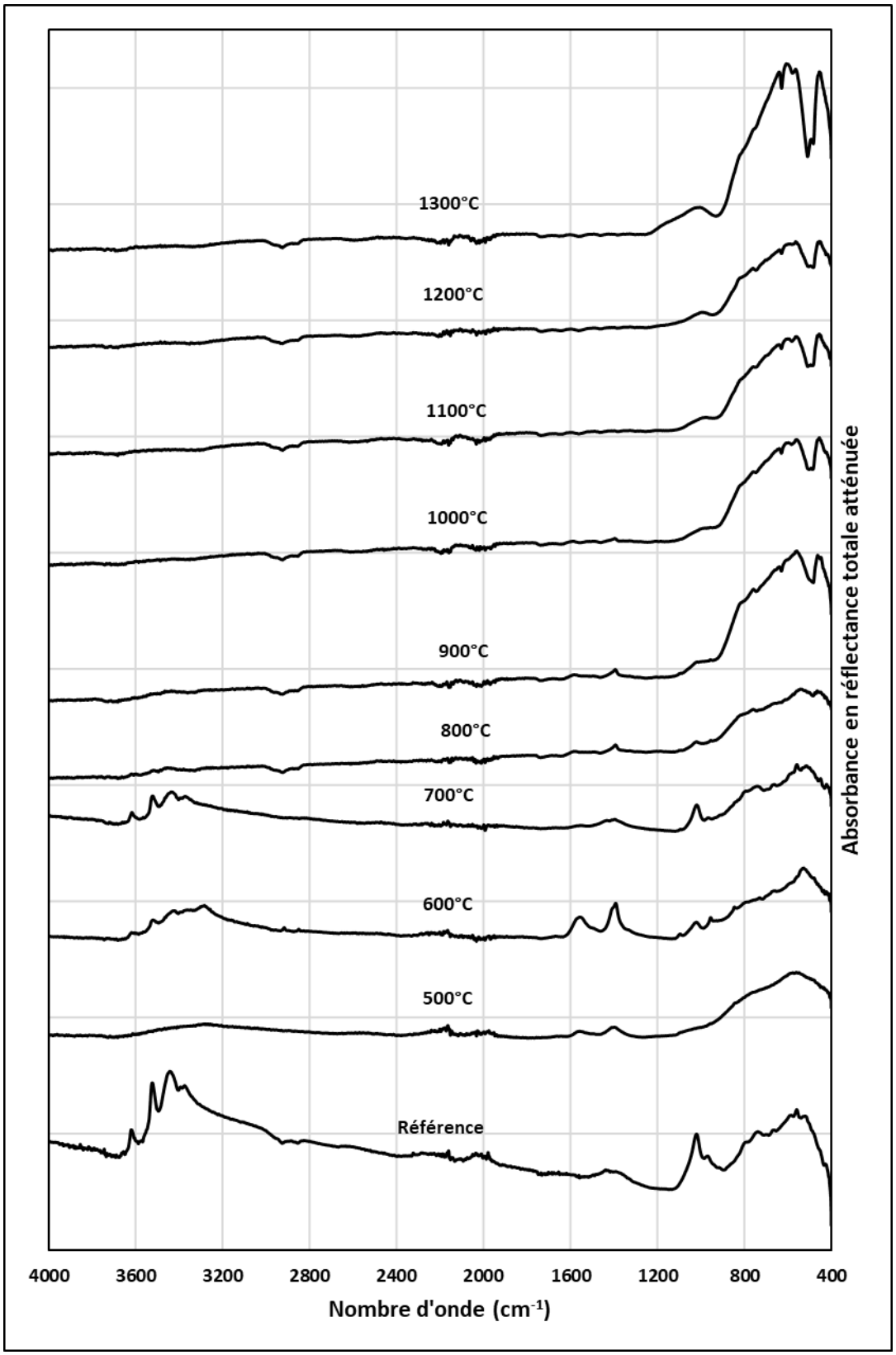


Figure 112 - Spectres infrarouges des poudres d'alliage AlSi12, activées avec de la soude concentrée à 1mol.L^{-1}, traitées à différentes températures sous balayage d'air synthétique. Le ratio d'activation est fixé à 1g de poudre pour 1ml de soude. Les températures de traitement sont affichées au-dessus de chaque spectre. La référence est la poudre activée n'ayant pas subi de traitement thermique.

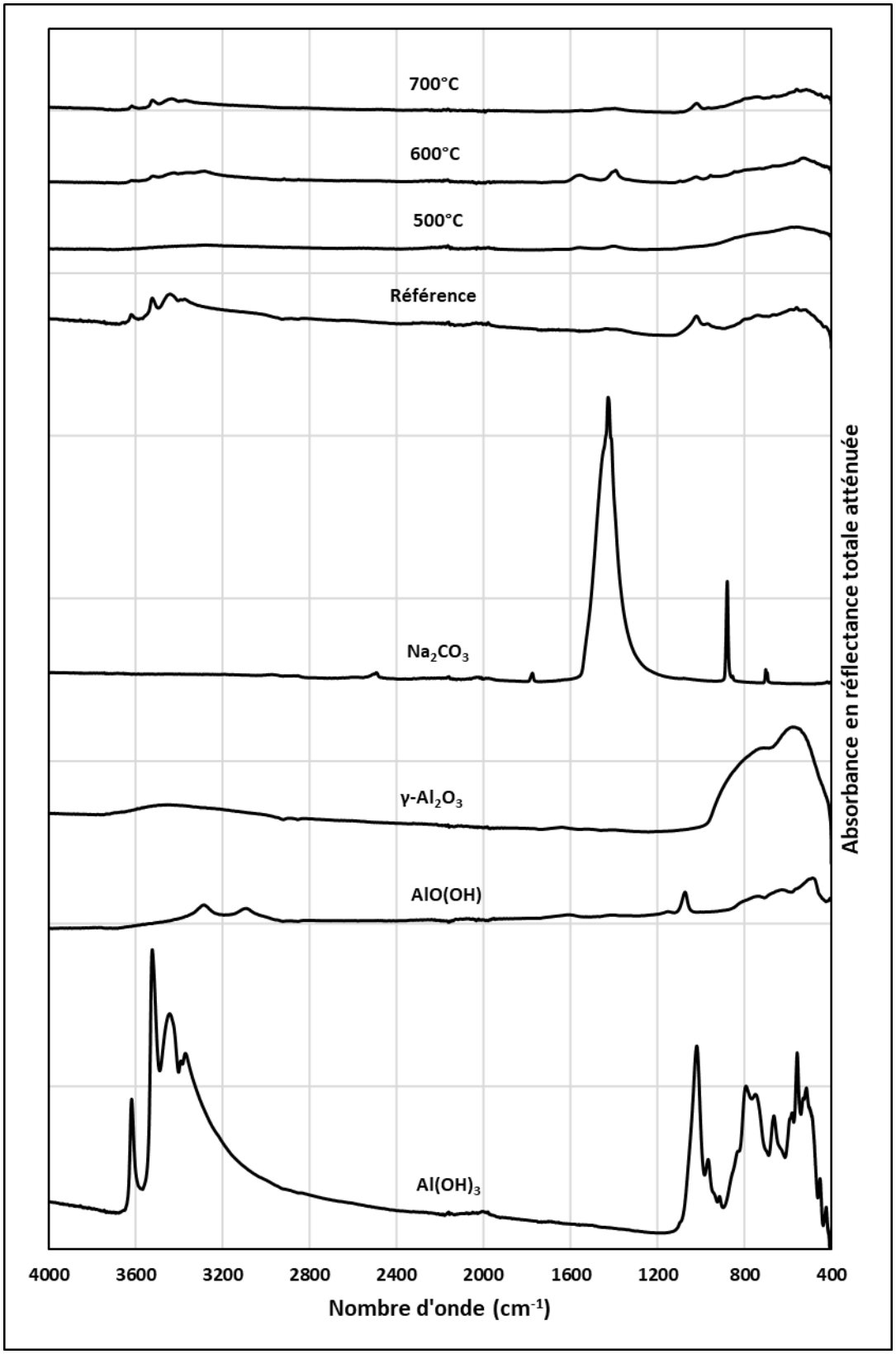


Figure 113 - Identification des bandes de vibration moléculaire des spectres infrarouges des poudres, activées avec une soude concentrée à 1mol.L^{-1}, ayant subi un traitement thermique sous balayage d'air inférieur à 800°C. Les espèces chimiques pures servant à l'identification sont identifiées au-dessus de chaque spectre. La référence est la poudre activée n'ayant pas subi de traitement thermique.

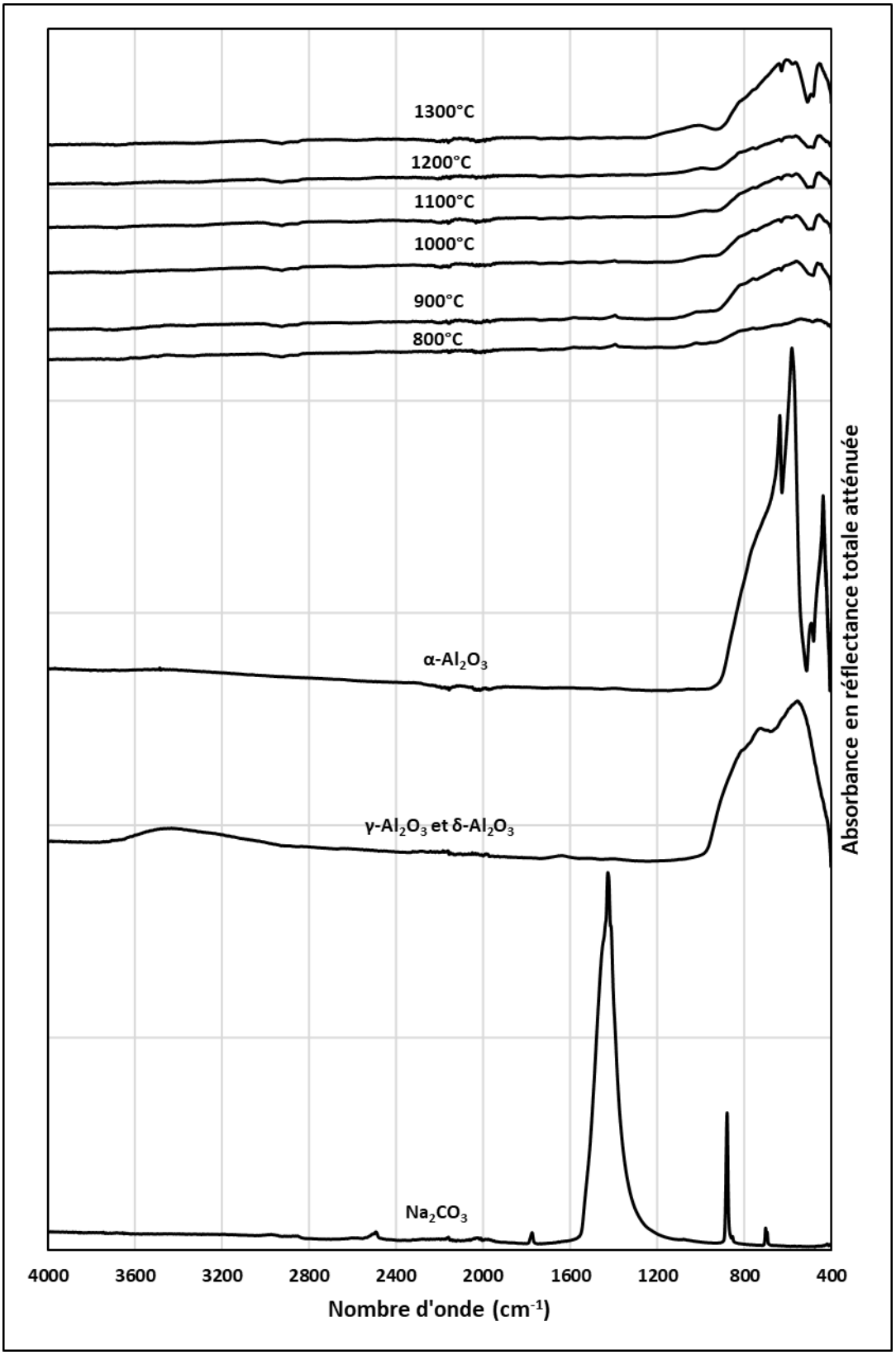


Figure 114 - Identification des bandes de vibration moléculaire des spectres infrarouges des poudres, activées avec une soude concentrée à 1mol.L^{-1}, ayant subi un traitement thermique sous balayage d'air supérieur à 700°C. Les espèces chimiques pures servant à l'identification sont identifiées au-dessus de chaque spectre.

L'évolution de la microstructure des grains et de leur couche oxydée en fonction de la température, est présentée à la Figure 115. Jusqu'à 700°C, l'épaisseur de la couche oxydée évolue peu. A 800°C, les grains commencent à s'oxyder de manière importante et dès 900°C, la quasi-totalité des grains est oxydée. Il demeure cependant des précipités de silicium métallique, qui ont résisté à l'oxydation (en gris sombre).

La composition chimique de la couche en surface des grains évolue aussi en fonction de la température. Les cartographies élémentaires réalisées sur les grains de poudre d'alliage AlSi12 activés et traité à 700°C sont présentées à la Figure 116. La présence des éléments oxygène et aluminium dans la couche de surface confirme qu'elle est principalement composée d'alumine, en l'occurrence de l'alumine de transition γ d'après les analyses par diffraction des rayons X. On retrouve du sodium un peu partout dans la couche d'oxyde mais certains endroits sont plus concentrés. Ces zones plus concentrées en sodium sont concomitantes avec la présence de carbone, ce qui indique qu'il s'agit très probablement de carbonate de sodium. Des résultats similaires sont obtenus pour l'échantillon activé et traité à 800°C.

A 900°C comme à 1300°C, la présence de silicium métallique est mise en évidence bien que la proportion observée soit beaucoup plus faible à 1300°C (Figure 117). Dans une partie de la couche de surface, l'élément aluminium est uniquement associé à l'élément oxygène (exaltation de l'intensité) ce qui confirme la formation d'alumine (Figure 117). Dans une autre partie de la couche, le sodium est associé aux éléments silicium, aluminium et oxygène mais non à l'élément carbone (Figure 117), ce qui confirme la présence d'aluminosilicate de sodium, identifié par spectroscopie infrarouge (Figure 114).

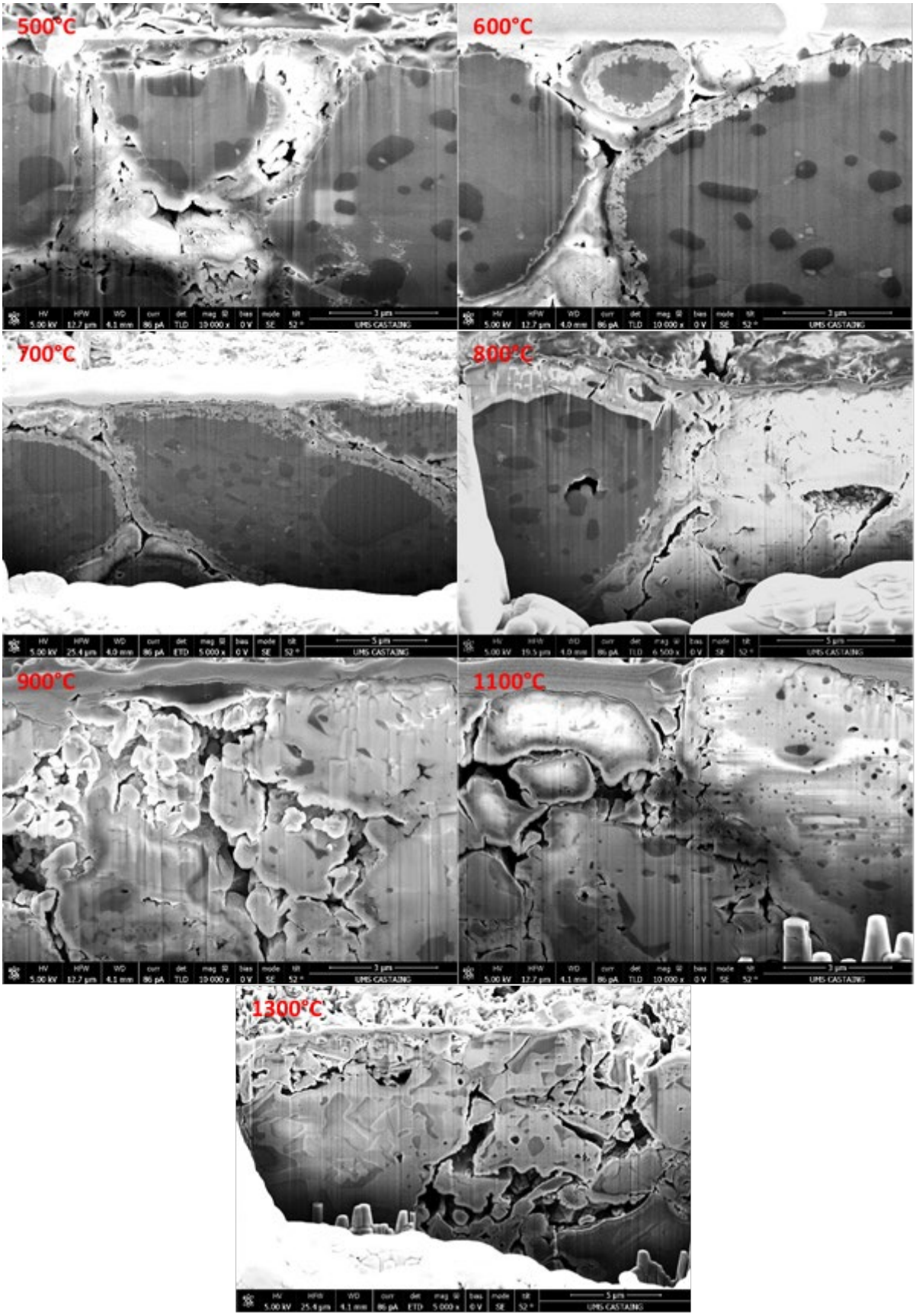


Figure 115 - Micrographies MEB-FEG de sections transverses réalisées par FIB à partir de disques de poudres compactées d'alliage AlSi12 activées par une concentration en soude égale à 1 mol.L^{-1} et traité à différentes températures sous balayage d'air. Les températures sont indiquées sur les images correspondantes.

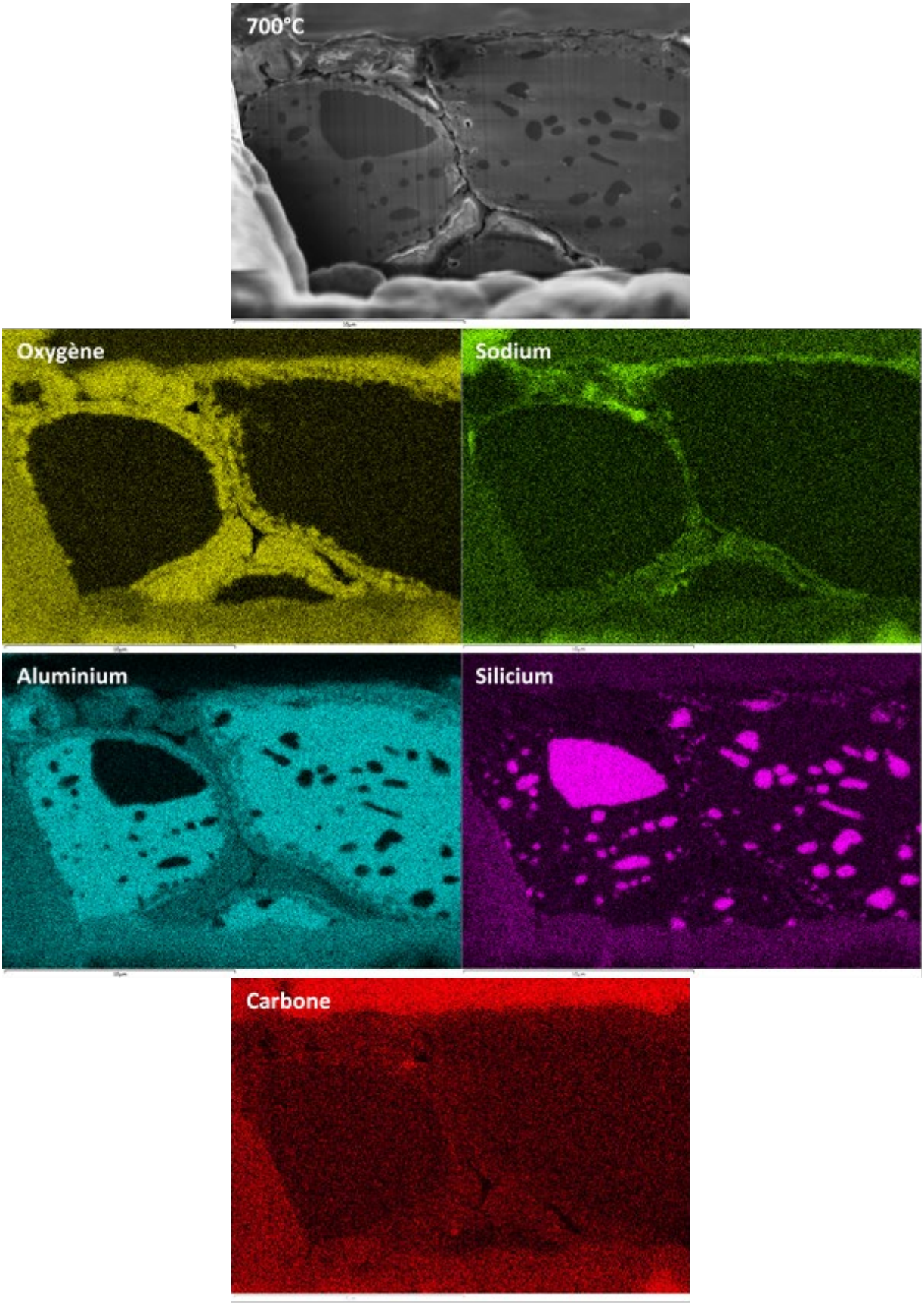


Figure 116 - Cartographie élémentaire par spectrométrie EDS-MEB de la section transverse découpée par FIB sur un disque de poudre d'alliage AlSi12 activée avec une solution de soude concentrée à 1mol.L^{-1} et traité thermiquement à 700°C. Les éléments analysés et la température de traitement sont indiqués sur les images.

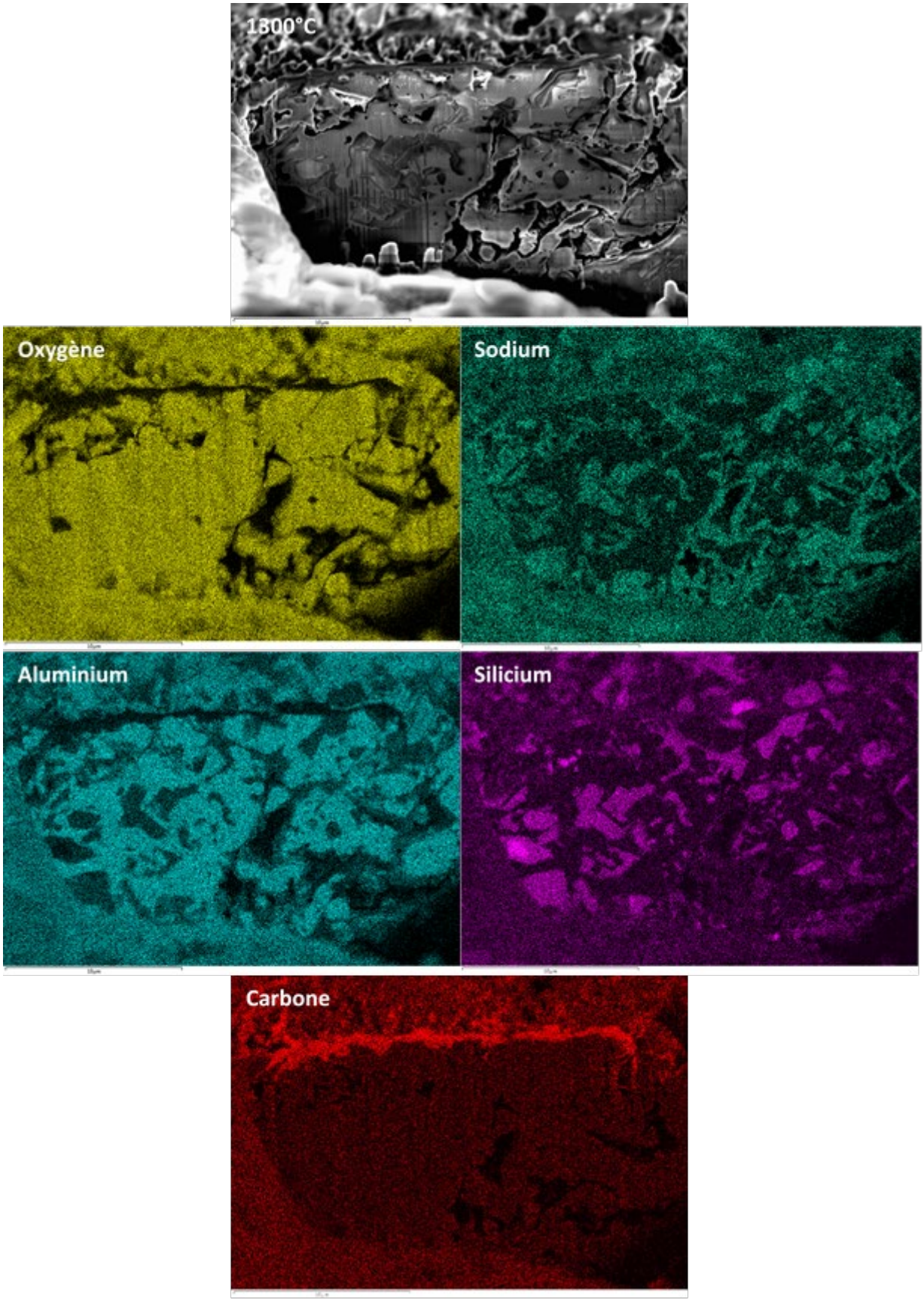


Figure 117 - Cartographie élémentaire par spectrométrie EDS-MEB de la section transverse découpée par FIB sur disque de poudre d'alliage AlSi12 activée avec une soude concentrée à 1mol.L^{-1} et traité thermiquement à 1300°C. Les éléments analysés et la température de traitement sont indiqués sur les images.

Un bilan des caractérisations menées sur les différents lots de poudre traités en fonction de la température sont présentés dans le Tableau 18.

<table>
<tr><td></td><td>Température ambiante</td><td>600°C – 700°C</td><td>800°C</td><td>900°C – 1200°C</td><td>1300°C</td></tr>
<tr><td>DRX</td><td rowspan="2">Al
Si
$Al(OH)_3$</td><td>Al
Si
$Al(OH)_3$
γ-Al_2O_3</td><td colspan="2">α, θ et δ-Al_2O_3
$NaAlSiO_4$
Al
Si</td><td>α et θ-Al_2O_3
Al
Si</td></tr>
<tr><td>DRX en température</td><td colspan="2">γ-Al_2O_3</td><td colspan="2">α, θ et δ-Al_2O_3
$NaAlSiO_4$
Si</td><td></td></tr>
<tr><td>FT-IR</td><td>$Al(OH)_3$
Na_2CO_3</td><td colspan="2">(γ,δ,θ,α)-Al_2O_3
Na_2CO_3</td><td colspan="2">α-Al_2O_3
$NaAlSiO_4$</td></tr>
<tr><td>MEB-EDS (couche oxydée)</td><td>e≈500nm-2µm
$Al(OH)_3$ + Na_2CO_3</td><td colspan="2">Na_2CO_3 + Al_2O_3</td><td colspan="2">Al_2O_3 + $NaAlSiO_4$</td></tr>
</table>

Tableau 18 - Bilan des caractérisations en fonction des températures de traitement de la poudre activée par une solution de soude à 1 mol.L^{-1}.

4.4. Conclusion

La trop grande stabilité de la poudre AlSi12 à l'égard de l'oxydation, a conduit à rechercher un procédé « d'activation » permettant de modifier la couche de passivation qui protège l'alliage. Le choix s'est porté sur des solutions d'activation par de la soude. Différentes concentrations ont été testées et leurs effets sur l'alliage ont été déterminés. Il a été ainsi montré que la surface des grains était fortement modifiée. Leur rugosité était notamment accrue au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de la soude. Ce changement engendrait par ailleurs des conséquences sur le comportement rhéologique de la poudre et dégradait notamment la coulabilité et l'aptitude au tassement, caractéristiques qui jouent un rôle non négligeable en fabrication additive par fusion laser de lit de poudre. Les phases formées lors de l'attaque chimique ont aussi été caractérisées. Aux faibles concentrations en soude, la couche initiale de passivation est remplacée par un oxyhydroxyde d'aluminium à grande surface spécifique. Pour des concentrations plus fortes, un hydroxyde d'aluminium se substitue à l'oxyhydroxyde et il apparaît progressivement un carbonate de sodium. Aux concentrations les plus élevées se forme aussi un oxyde mixte de sodium, d'aluminium et de silicium à la surface des grains métalliques.

Parmi les solutions d'attaque chimique, nous avons étudié plus spécifiquement la solution à 1 mol.L^{-1} de soude. Elle permet en effet de remplacer la couche de passivation native compacte, par une couche d'hydroxyde d'aluminium poreuse, tout en limitant la formation de carbonate de sodium associée, et d'accroître fortement la réactivité du cœur métallique des grains vis-à-vis de l'oxygène, tout en préservant un comportement électrique global de type métallique. L'objectif visé est en effet de disposer d'une poudre permettant d'obtenir dans une même pièce, des zones métalliques et des zones céramiques, en ajustant simplement les paramètres d'une machine de fabrication additive.

L'étude du comportement thermique de la poudre activée par une solution de soude à 1 mol.L^{-1} a permis de mettre en évidence un fort gain de réactivité vis-à-vis de l'oxygène de l'air, l'oxydation se faisant très rapidement entre 800 et 900°C, contrairement à la poudre AlSi12 de référence. Il a été montré par ailleurs qu'après une phase de déshydratation des hydroxydes, intervenant entre 300 et 600 °C, se formaient progressivement différentes phases métastables de l'alumine au détriment de l'aluminium métallique. A partir de 900°C, l'alumine alpha prédomine et coexiste avec des aluminosilicates de sodium et les phases métalliques résiduelles.

Ce comportement thermique montre que l'on devrait plus facilement oxyder sous faisceau laser la poudre activée par une solution de soude à 1 mol.L^{-1}, que la poudre de référence. Le produit final devrait par ailleurs être majoritairement de l'alumine α. Le silicium résiduel dont les observations microscopiques montrent qu'il est sous forme de grains globalement sphériques et dont la teneur demeure faible, ne devrait pas assurer une percolation électrique. Le caractère isolant que l'on recherche pour la partie céramique des pièces issues de la fabrication additive, pourrait ainsi être obtenu.

Sans pour autant être assuré de l'optimisation de l'activation chimique de la poudre, il paraissait à ce stade raisonnable d'aborder la problématique de la fabrication additive de pièces constituées de parties distinctes, de type céramique ou métallique. Ce travail fait l'objet du chapitre suivant qui met en œuvre la poudre activée par une solution de soude à 1 mol.L^{-1}.

Chapitre 5 - Fabrication additive multi-matériaux

Il a été vu au chapitre 4 qu'il était possible d'augmenter la réactivité à l'oxydation d'une poudre d'alliage AlSi12 en « activant » cette dernière avec une solution de soude. Pour réaliser et étudier des multi-matériaux dans des conditions réelles de fabrication additive, une grande quantité de poudre (de l'ordre du Kg) d'alliage AlSi12 a dû être activée. Comme cela a été expliqué précédemment, la poudre a été activée selon un ratio de 1g de poudre d'alliage AlSi12 brute pour 1ml de solution de soude concentrée à 1mol.L^{-1}. Ces conditions permettent d'avoir une poudre très réactive à l'oxydation tout en conservant son caractère majoritairement métallique.

5.1. Choix des paramètres

Avant de réaliser des pièces multi-matériaux, il a fallu trouver la combinaison de paramètres adéquate pour arriver à oxyder et densifier sélectivement, pour former la phase oxyde, mais aussi à fondre simplement la poudre activée sans l'oxyder, pour former la partie métallique.

Les paramètres pour l'élaboration de pièces par fusion de lit de poudre par faisceau laser peuvent être classés en trois catégories (Tableau 19). Tous ces paramètres sont réglables par le logiciel de la machine de fabrication.

La première catégorie correspond essentiellement aux paramètres liés à l'interaction laser-matière. Ces derniers régulent l'apport de puissance et d'énergie, qui permettent de chauffer le lit de poudre et d'assurer le maintien en température pendant un temps plus ou moins élevé. Ils peuvent engendrer la fusion, l'évaporation, la sublimation, voire la pulvérisation (ou ablation) de la poudre.

La deuxième, associée au « lit de poudre » concerne les paramètres qui président à l'absorption et la dissipation de la chaleur ainsi qu'au processus de frittage. Leur influence dépend fortement des caractéristiques intrinsèques de la poudre (forme, granulométrie, nature de la couche de surface des grains).

La troisième enfin, est liée à l'atmosphère de l'enceinte qui exercera son influence sur l'oxydation éventuelle de la poudre.

Catégorie de paramètre	Paramètres
Interaction laser-matière	Puissance du faisceau laser P (W) Diamètre du faisceau laser d (µm) Vitesse de déplacement du faisceau laser v ($mm.s^{-1}$) Ecartement entre deux trajectoires consécutives E (µm) Longueur de trajectoire D (mm) Stratégie d'écriture des trajectoires
Lit de poudre	Epaisseur du lit de poudre e (µm) Quantité de poudre à prélever (µm) Taux de compactage (%) Stratégie d'étalement du lit de poudre (vitesse de rotation du rouleau et vitesse de translation du chariot)
Atmosphère de l'enceinte	Pression partielle en oxygène (ppm) Débit de gaz

Tableau 19 – Paramètres de fabrication accessibles à l'utilisateur pour la mise en œuvre de la fusion de lit de poudre par faisceau laser

La Figure 118 permet d'évaluer le nombre d'essais à réaliser (combinaisons de paramètres) en fonction du nombre de paramètres et du nombre de valeurs par paramètre. Tester toutes les combinaisons des 12 paramètres est irréaliste. Ceci amène donc à choisir des paramètres ayant l'importance la plus significative dans l'oxydation ou la fusion simple du lit de poudre d'alliage AlSi12 activée.

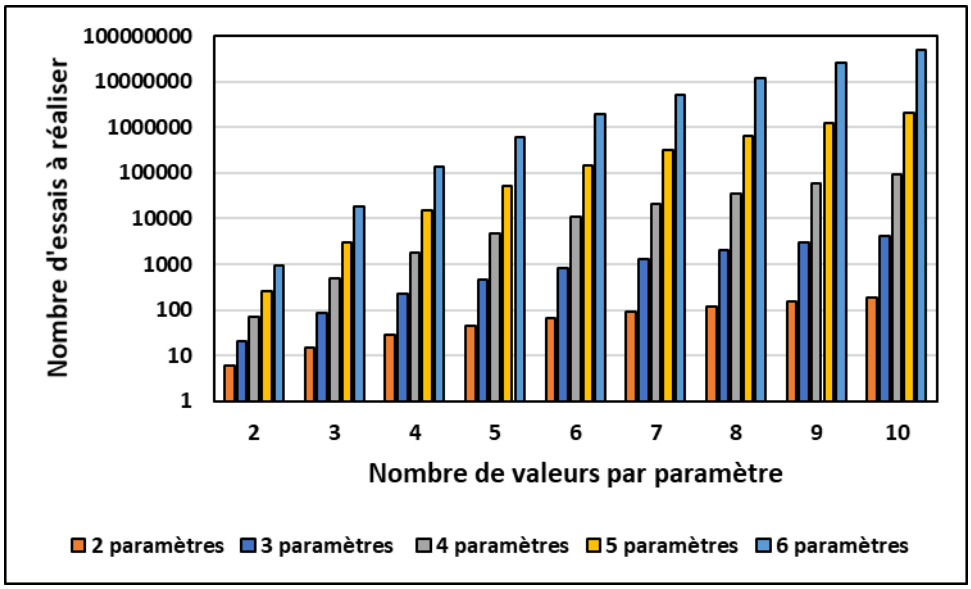


Figure 118 – Combinaisons d'essais à réaliser en fonction du nombre de paramètres et du nombre de valeurs par paramètre

Les paramètres qui ont été choisis sont la puissance et la vitesse de déplacement du faisceau laser, l'écartement entre deux trajectoires consécutives et la longueur d'écriture des trajectoires. Le diamètre du faisceau a été gardé constant et le plus petit possible (faisceau focalisé) de manière à avoir une résolution spatiale dans le plan de fabrication (XY) la plus fine possible. La stratégie d'écriture a été fixée pour simplifier l'étude (voir chapitre 2).

L'épaisseur du lit de poudre a été fixée à 50µm car il s'agit de la taille des grains dont la valeur entière est la plus proche du dernier décile Dv_{90} (47,5µm) de la distribution granulométrique de l'alliage AlSi12 (voir chapitre 3, Figure 2). Les stratégies de compactage et d'étalement propres à la machine de fusion de lit de poudre n'ont pas été utilisées car il a été considéré, compte-tenu de la granulométrie de la poudre métallique, que le compactage par le simple passage du rouleau était suffisant pour avoir des lits de poudre satisfaisants. La quantité (ou épaisseur) de poudre à prélever dépend du ratio $\frac{\text{densité réelle (massif)}}{\text{densité apparente (poudre)}} \sim \frac{\text{épaisseur de poudre à prélever}}{\text{épaisseur du lit de poudre}}$. Il a été vu au chapitre 4 que la poudre activée par une solution de soude à 1mol.L^{-1} a un ratio $\frac{\text{densité réelle (massif)}}{\text{densité apparente (poudre)}}$ qui est de l'ordre de 2,5. Ce facteur a été arrondi à 3.

L'atmosphère utilisée dans l'enceinte a été l'air ambiant sans balayage de gaz car la pression partielle en oxygène (20% environ) et le volume de la chambre de fabrication ont été considérés comme suffisants pour oxyder sélectivement la poudre à haute température sur toute la durée de la fabrication.

La combinaison des paramètres permettant de réaliser des pièces métalliques, à partir de la poudre activée, a été recherchée séparément de celle permettant de concevoir des pièces oxydes.

5.2. Phases métalliques obtenues par fusion de la poudre activée

Il a fallu s'assurer dans un premier temps qu'il était possible d'obtenir, à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée, des pièces métalliques ayant une tenue mécanique correcte et une bonne conduction électrique. Les échantillons métalliques obtenus ont été comparés avec des échantillons de référence (poudre non activée). Du fait du grand nombre d'essais effectués, un premier tri qualitatif des échantillons a été effectué pour en sélectionner quelques-uns pour lesquels des caractérisations plus poussées ont été mises en œuvre. Ce tri a été fait en mesurant la résistance électrique des échantillons avec un ohmmètre, en évaluant leur cohérence mécanique, mais aussi en observant l'aspect de surface.

5.2.1. Etude paramétrique

Les essais ont consisté à fabriquer des cubes de 1cm^3 en employant une stratégie rectiligne ou en pavage hexagonal, où la trajectoire du laser fait des aller-retour (cf chapitre 2). Les paramètres étudiés ont été la puissance, la vitesse et l'écartement du faisceau laser. Un récapitulatif chronologique des essais réalisés en fonction des paramètres sont présentés au Tableau 20. Les premiers essais réalisés en employant la stratégie rectiligne (matrices n°1 à 7) ont permis de trouver des zones de fonctionnement, c'est-à-dire des valeurs de paramètres permettant d'obtenir des échantillons ayant une cohérence mécanique associée à une conductivité électrique et un état de surface convenable, pour une vitesse de trajectoire du faisceau laser comprise entre 100 et 200mm.s^{-1} et une puissance inférieure à 90W. Pour la suite de l'étude (matrices d'essai n°8 et 9 du Tableau 20), la stratégie de pavage hexagonal a été choisie au détriment de la stratégie rectiligne car les sections de pièces complexes comportent des zones où la distance avant changement de trajectoire évolue fortement. Ceci a une influence sur l'homogénéité thermique de la pièce et donc plus généralement sur la densité et les contraintes thermomécaniques. Certaines combinaisons de paramètres, qui seront présentées et commentées par la suite, ont abouti à la réalisation de cubes ayant une cohérence mécanique, une bonne conductivité électrique et un état de surface correct (Figure 119).

Numéro de matrice (ordre chronologique)	Paramètres étudiés
1 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=60W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 mm.s^{-1} E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
2 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=90W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 mm.s^{-1} E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
3 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=45W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 mm.s^{-1} E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
4 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=75W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 mm.s^{-1} E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm

5 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=90W V=100, 200, 300, 400, 500, 1000, 1500, 2000 mm.s^{-1} E=50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 µm
6 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=60W V=100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 mm.s^{-1} E=50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 µm
7 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=45, 60W V=100, 200 mm.s^{-1} E=50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 µm
8 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale, D=10 mm P=60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270W V=100, 200, 400, 800, 1000, 1200, 1400, 1800 mm.s^{-1} E=140 µm
9 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale, D=10mm P=30, 36, 42, 54, 60, 66, 72, 84W V=100 mm.s^{-1} E=10, 20, 40, 80, 100, 120, 140, 180 µm

Tableau 20 – Récapitulatif des essais effectués durant la thèse pour obtenir des échantillons majoritairement métalliques à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée (1g AlSi12 – 1ml de NaOH à 1mol.L^{-1})

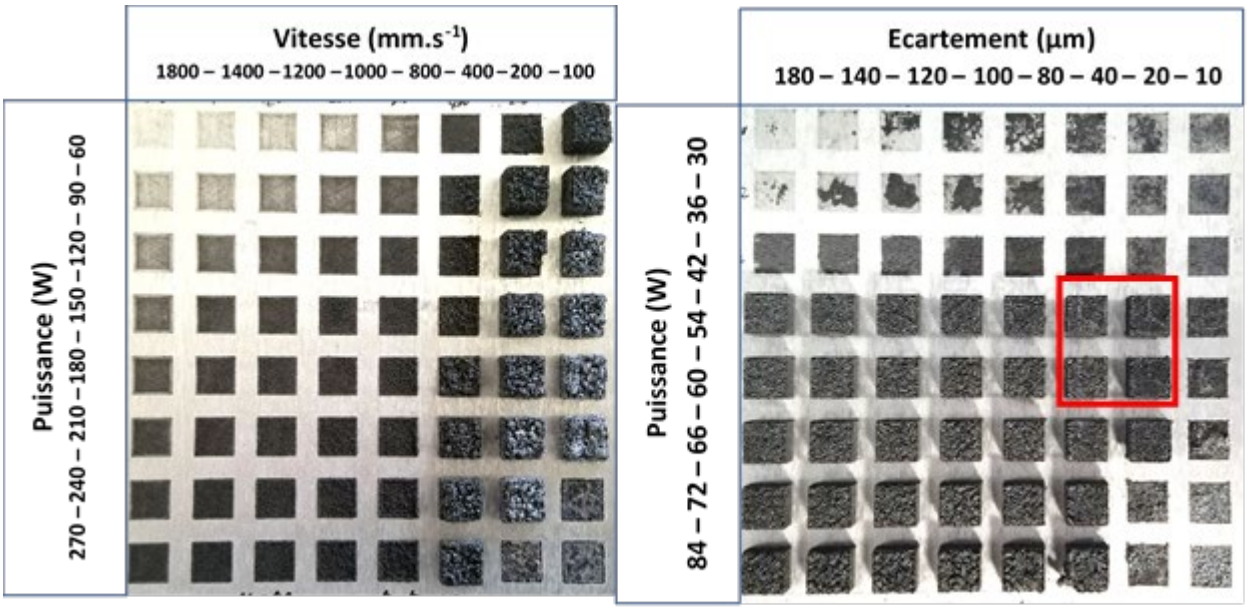


Figure 119 – Matrices d'essai réalisées à partir de la poudre activée. Sur la photographie de gauche (matrice 8, tableau 20), les colonnes correspondent à la vitesse de déplacement et les lignes à la puissance du faisceau laser tandis que l'écartement est fixé (140µm). Sur la photographie de droite (matrice 9, tableau 20), les colonnes correspondent à l'écartement et les lignes à la puissance du faisceau laser tandis que la vitesse de déplacement est fixée (100mm.s^{-1}). Le carré rouge indique la zone considérée comme optimale en termes de conductivité électrique et d'aspect de surface.

La première matrice d'essai de la Figure 119 montre l'effet de la corrélation entre la vitesse de parcours du faisceau laser et de sa puissance sur la qualité des échantillons obtenus. Des phénomènes complexes d'ablation laser (fortes densités d'énergie et de puissance) et d'absence de cohésion mécanique (faibles densités d'énergie et de puissance) expliquent l'absence d'échantillons à certains emplacements après fabrication.

Dans la zone de forte puissance et de vitesse faible (en bas à droite de l'image), les phénomènes d'ablation sont prépondérants tandis que dans la zone de faible puissance et de haute vitesse (en haut à gauche de l'image), l'absence de cohésion mécanique est observée. Il existe une zone de transition des phénomènes d'ablation vers l'absence de cohésion mécanique, qui suit une diagonale qui part du coin en bas à gauche vers le coin en haut à droite du plateau. Pour des puissances supérieures à 90W, quelle que soit la vitesse de parcours du faisceau laser, l'observation des échantillons met en évidence un assemblage de billes denses à l'origine d'un très mauvais état de surface. La zone de fonctionnement permettant d'obtenir des échantillons ayant une cohésion mécanique avec un état de surface relativement correct, correspond à une faible vitesse de parcours (100mm.s^{-1}) et une faible puissance (60W) du faisceau laser. Les résultats obtenus avec la stratégie hexagonale suivent donc la même tendance que ceux obtenus avec la stratégie rectiligne (P<90W – v<200mm.s^{-1}).

La seconde matrice d'essai de la Figure 119 montre l'effet de la puissance et de l'écartement entre deux trajectoires consécutives du faisceau laser sur la qualité des échantillons obtenus. L'absence d'échantillons résulte d'une faible cohésion mécanique pour ceux élaborés avec une puissance inférieure ou égale à 42W, tandis que l'absence des échantillons élaborés à forte puissance et avec un faible écartement (zone en bas à droite du plateau), s'explique par des phénomènes d'ablation laser. Les échantillons présents ont une bonne cohésion mécanique et une bonne conductivité électrique. Cependant, l'état de surface se dégrade fortement pour des puissances supérieures à 60W car l'alliage AlSi12 activé est fondu sous forme de billes. La zone qui a le meilleur état de surface après inspection visuelle est inscrite dans le carré rouge de la Figure 119. Les paramètres correspondent à une puissance comprise entre 54 et 60W, une vitesse de parcours de 100mm.s^{-1} et un écartement entre deux trajectoires consécutives, compris entre 20 et 40µm. Cependant, ces valeurs ne permettent pas de définir des frontières exactes, mais plutôt des zones de fonctionnement.

A titre de comparaison, des matrices d'essais ont été réalisées à partir de la poudre non activée. Ces essais prennent en compte comme point de départ, les paramètres préétablis par le vendeur de la poudre d'alliage AlSi12 et de la machine (3DSytems, Tableau 21).

Parties de la pièce	Paramètres préétablis par 3DSystems
Enveloppe (zone externe)	Stratégie hexagonale, D=10mm P=225W V=1200mm.s^{-1} E=100µm
Cœur (zone interne)	Stratégie hexagonale, D=10mm P=285W V=2500mm.s^{-1} E=100µm

Tableau 21 – Paramètres prédéfinis par le fabriquant de la poudre d'alliage AlSi12 et de la machine de fabrication additive en fonction de la zone de la section de la pièce à fabriquer.

Les essais ont également consisté à fabriquer des cubes de 1cm^3 en employant non seulement un pavage hexagonal mais aussi une stratégie rectiligne, où la trajectoire du faisceau laser fait des aller-retour (cf chapitre 2). Les paramètres étudiés ont été la puissance, la vitesse de parcours et l'écartement entre deux trajectoires consécutives du faisceau laser. Un récapitulatif des essais réalisés en fonction des paramètres, est présenté dans le Tableau 22. Il n'y a pas de phénomène d'ablation laser quelle que soit la puissance utilisée (jusqu'à 300W).

Les cubes sont solides, relativement denses et conducteurs sur une large plage de valeurs de vitesse (de 200 à 2800mm.s^{-1}), d'écartement (50 à 280µm) et de puissance (120 à 300W). Les matrices n°6 et n°7 du Tableau 22 sont présentées à la Figure 120.

Numéro de matrice (ordre chronologique)	Paramètres étudiés
1 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne et hexagonale, D=10mm P=195, 225, 255, 285W V=500, 800, 1100, 1400, 1700, 2000, 2300, 2600 mm.s^{-1} E=100µm
2 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=285W V=1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400 mm.s^{-1} E=20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100µm
3 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale, D=10mm P=225W V=500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700, 1900 mm.s^{-1} E=40, 50, 60, 70, 80, 90, 100,110µm
4 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale et concentrique, D=10mm P=225W V=1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400 mm.s^{-1} E=70, 80, 90, 100,110, 120, 130, 140µm
5 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=120W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 mm.s^{-1} E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100µm
6 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale et concentrique, D=10mm P=225W V=1000, 1200, 1400, 1800, 2000, 2200, 2400, 2800 mm.s^{-1} E=100, 120, 140, 180, 200, 220, 240, 280µm
7 (64 échantillons)	Stratégie hexagonale et concentrique, D=10mm P=225W V=200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mm.s^{-1} E=100, 120, 140, 180, 200, 220, 240, 280µm

Tableau 22 - Récapitulatif des essais effectués durant la thèse pour obtenir des échantillons majoritairement métalliques à partir de la poudre d'alliage AlSi12 non activée.

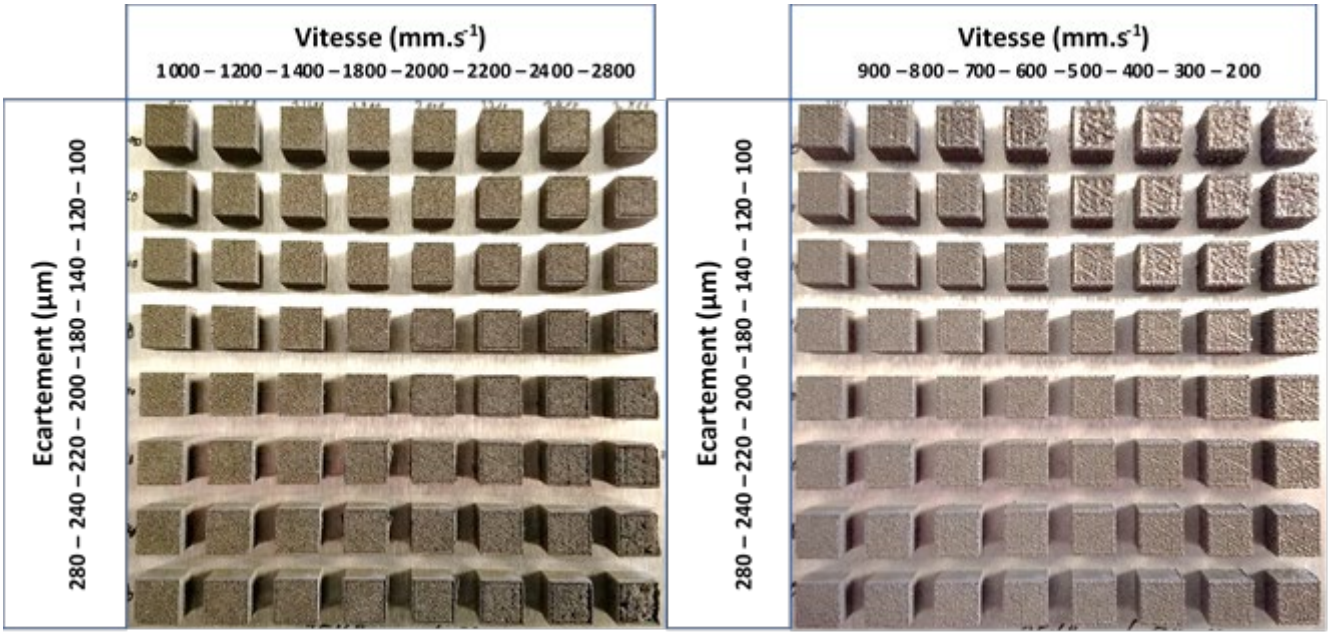


Figure 120 – Matrices d'essais réalisées à partir de la poudre d'alliage AlSi12 non activée. Les colonnes correspondent aux vitesses de déplacement et les lignes à l'écartement du faisceau laser. La puissance a été fixée à 225W.

A la vue des différences de résultats obtenus entre la poudre d'alliage AlSi12 activée et la poudre brute non activée, l'augmentation de l'absorbance de la poudre après activation conduit donc à une meilleure conversion de l'énergie optique en énergie thermique, ce qui permet d'atteindre rapidement des températures plus élevées à plus basse puissance de faisceau laser. Ceci explique qu'il soit nécessaire de diminuer la puissance du faisceau laser pour éviter les phénomènes d'ablation dans la poudre activée. Paradoxalement, le temps de fabrication par cube unitaire est relativement long pour obtenir des échantillons solides et conducteurs avec la poudre activée (de 15 minutes à 3h20minutes en fonction des paramètres choisis) contrairement à la poudre non activée (45 secondes à 20 minutes en fonction des paramètres choisis). Les oxydes en surface des grains de poudre activée sont très probablement à l'origine de ces difficultés de frittage.

Les paramètres de fabrication retenus pour fabriquer ultérieurement les parties métalliques des multi-matériaux sont : **P=54W, V=100mm.s^{-1} et E=20µm**. Ils présentent le meilleur compromis entre un bon état de surface, une faible résistivité électrique et une cohésion mécanique suffisante. Les caractéristiques microstructurales des parties métalliques ont été déterminées et sont présentées dans les paragraphes suivants.

5.2.2. Caractérisations chimiques, structurales et microstructurales

Les poudres métalliques (avant et après activation) ainsi que les échantillons fabriqués selon les conditions définies précédemment (P=225W, v=1200mm.s^{-1} et E=100µm avant activation et P=54W, v=100mm.s^{-1} et E=20µm après activation) ont été analysés en diffraction des rayons X (Figure 121).

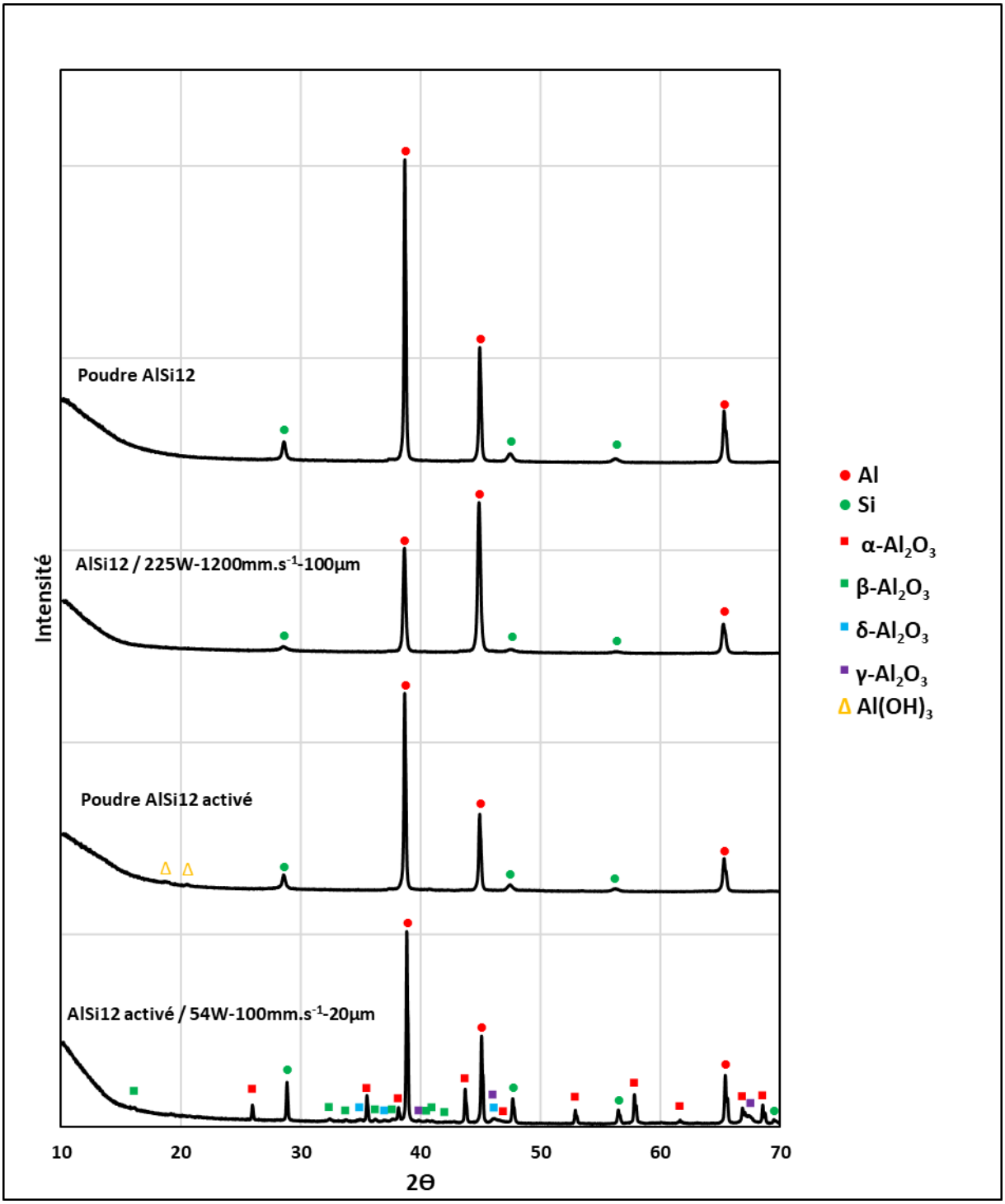


Figure 121 – Diffractogrammes d'échantillons réalisés par fabrication additive pour obtenir des pièces métalliques à base d'alliage AlSi12 et de leurs poudres associées. Le type de poudre utilisé et les paramètres de fabrication mis en œuvre (puissance-vitesse-écartement) sont indiqués au-dessus de chaque diffractogramme.

Pour rappel, la poudre commerciale d'alliage AlSi12 est composée d'une phase d'aluminium métallique majoritaire cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées (fiche ICSD n°064700) ainsi que d'une phase minoritaire de silicium métallique cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées (fiche ICSD n°060388).

Après fabrication d'un échantillon, à partir de la poudre d'alliage AlSi12 commerciale, par fusion de lit de poudre et sous air ambiant, les phases métalliques sont conservées. La croissance des cristaux métalliques ne se fait pas toutefois de manière totalement aléatoire lors de la fabrication. Les intensités relatives des pics de diffraction diffèrent de celles observées pour la poudre initiale pour laquelle on peut considérer une orientation aléatoire. La croissance des plans (200) de l'aluminium est en effet privilégiée. Les cristaux d'aluminium semblent donc croître selon une direction préférentielle proche de la direction [200]. Il n'y a pas par ailleurs apparition de phases oxydées.

La poudre d'alliage AlSi12 activée avec une solution de soude concentrée à 1mol.L^{-1} conserve les deux phases métalliques majoritaires (aluminium et silicium). Cependant, une phase très minoritaire d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ est présente. Il a été vu au chapitre 4 que la poudre activée est en effet composée de grains d'alliage AlSi12 métallique dont la surface est recouverte d'une couche oxydée d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Cette couche oxydée renferme une faible proportion de carbonate de sodium Na_2CO_3, détectée uniquement par spectroscopie infrarouge.

Après fabrication, à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée, par fusion de lit de poudre et sous air ambiant, les phases métalliques sont conservées et restent majoritaires (aluminium et silicium). Aucun effet d'orientation cristalline n'est par ailleurs observé. En revanche, une phase d'alumine α apparait à une teneur relativement importante comme l'indique l'intensité de ses pics de diffraction, ainsi que des phases très minoritaires d'alumines de transition.

Les cartographies élémentaires effectuées par EDS sur un échantillon, réalisé par fabrication additive (P = 54W, v = 100 mm.s^{-1}, E = 20 µm), à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée, sont présentées sur la Figure 122. Le contour métallique est en contact avec un cœur en céramique, tous deux obtenus dans des conditions de fabrication différentes (image A de la Figure 122). L'interface du métal avec la céramique (environ 400µm à droite de la limite en pointillés) ainsi que le cœur en céramique seront étudiés dans les prochains paragraphes. La partie métallique externe (partie gauche de la limite en pointillés, contraste fort en aluminium et absence d'oxygène sur les images B et D de la Figure 122) est composée de grandes zones métalliques interpénétrées par de l'oxyde d'aluminium (présence d'aluminium et d'oxygène sur les images B et D de la Figure 122). Ces zones, reliées entre elles, percolent et permettent d'assurer la conduction électrique. Cependant, la présence de précipités de silicium de taille micrométrique (image C de la Figure 122) témoigne d'un maintien en température relativement long (Figure 12 du chapitre 3). A l'opposé, la microstructure d'un alliage non activé, après fusion de lit de poudre par faisceau laser, avec des paramètres standards (225W-1200mm.s^{-1}-100µm), conserve la microstructure des grains de poudre initiaux (image D de la Figure 6 dans le chapitre 3) comme le rappelle Siddique [163].

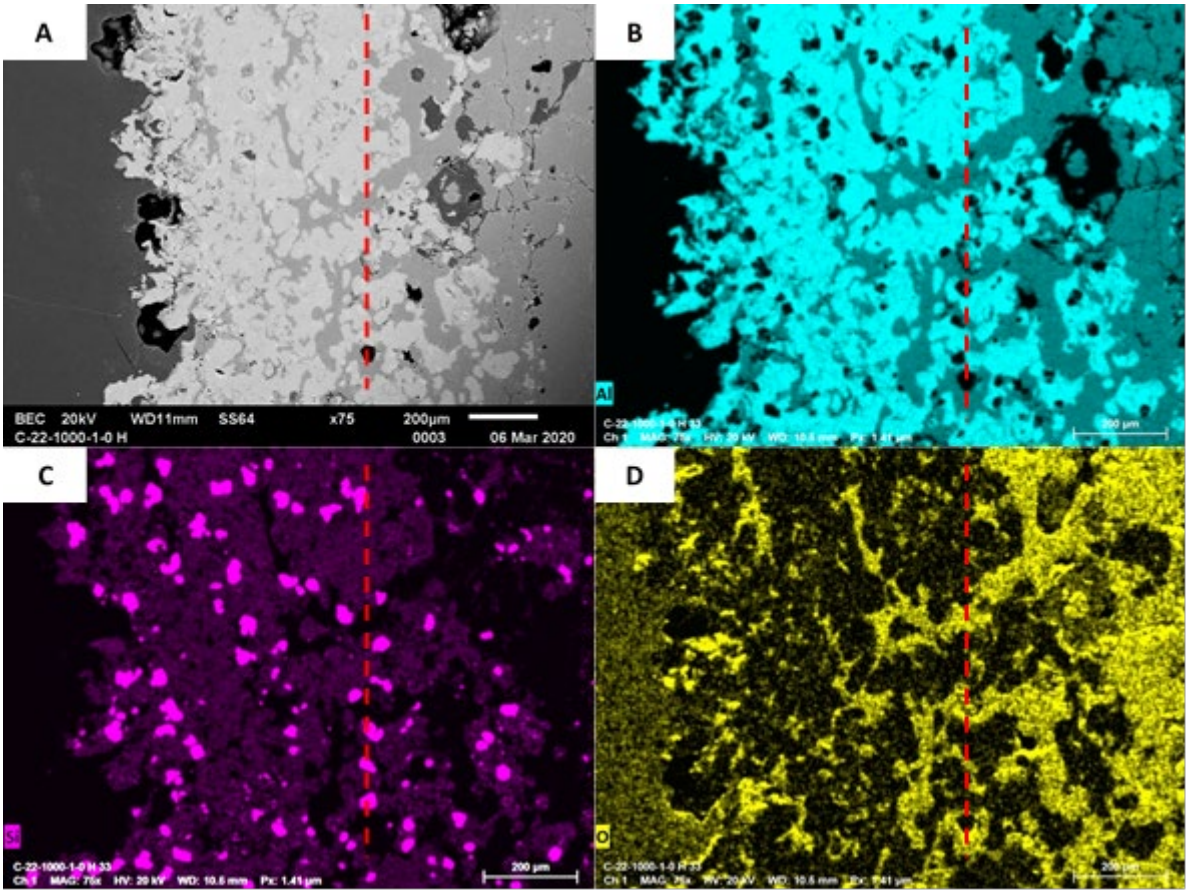


Figure 122 - Micrographie électronique (A) et cartographies élémentaires EDS (B – Aluminium, C – Silicium et D - Oxygène) de la partie métallique obtenue après fusion simple de la poudre activée lors de la fabrication additive selon les conditions de fabrication suivantes : 54W-100 mm.s^{-1}-20 µm. Les traits pointillés délimitent la partie externe du contour métallique (côté gauche) de l'interface entre le contour métallique et le cœur en céramique (côté droit).

L'état de surface d'un échantillon brut après fabrication (sans polissage) est présenté à la Figure 123. La surface est très rugueuse et comporte de nombreuses porosités. Ceci peut s'expliquer par un échauffement élevé pendant une durée longue, favorisant donc la fusion du métal sous forme de billes soudées entre elles laissant des espaces vides nombreux.

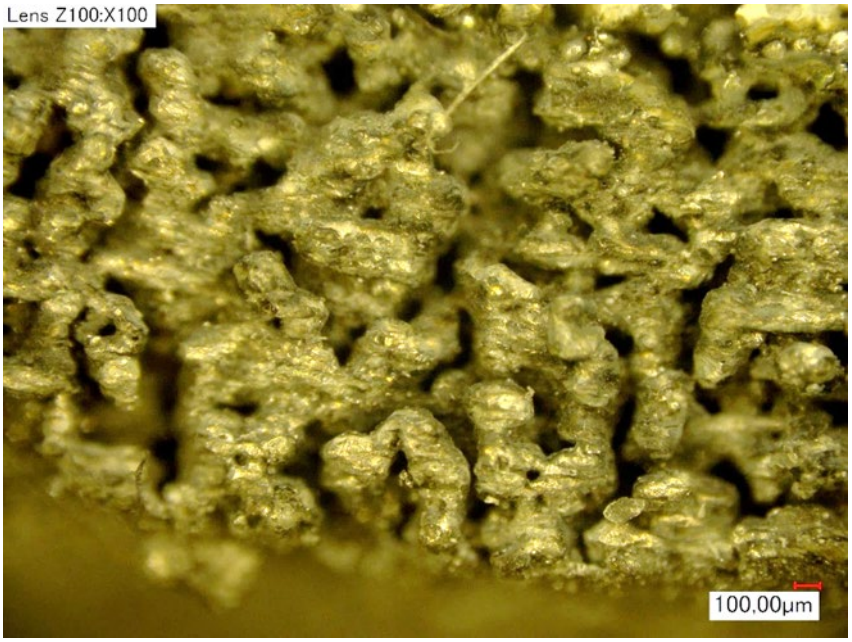


Figure 123 - Micrographie optique d'un échantillon de matériau métallique obtenu après fusion simple de la poudre activée lors de la fabrication additive.

Des pièces majoritairement métalliques à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée, peuvent donc être obtenues en choisissant des combinaisons de paramètres adaptées. Ces pièces sont conductrices de l'électricité et ont une bonne tenue mécanique. Elles présentent des défauts liés à une rugosité élevée et une densité relative modeste (de l'ordre de 60% contre 93% environ pour les pièces réalisées à partir de la poudre non activée). Dans le cadre de cette thèse, le but n'a pas été d'optimiser leur microstructure. L'objectif principal était en effet de faire coexister dans une même pièce des zones métalliques conductrices avec des zones céramiques isolantes. Ces dernières, dont il n'était pas facile d'anticiper leurs conditions d'élaboration et leurs caractéristiques, ont mobilisé la majorité des efforts de recherche au détriment des parties métalliques. Leur élaboration, la nature des phases qui les constituent et l'étude de leurs caractéristiques microstructurales, sont présentées dans la partie suivante.

5.3. Phases céramiques obtenues par oxydation de la poudre activée

Sachant qu'il est possible d'obtenir des pièces majoritairement métalliques à partir de la poudre activée, la suite de l'étude a porté sur l'oxydation *in-situ* de la poudre activée, aux hautes températures générées par la fabrication additive. Le choix des combinaisons de paramètres pour obtenir un matériau céramique de type oxyde a été guidé par la compréhension théorique du phénomène d'oxydation à haute température dans un premier temps. Les échantillons les plus significatifs ont été caractérisés au niveau de leurs phases (diffraction des rayons X), de leur microstructure (MEB) et de leur composition chimique (EDS).

5.3.1. Oxydation à haute température

Le phénomène d'oxydation des métaux à haute température est bien décrit par le modèle de Wagner [164]. La croissance de la couche d'oxyde à la surface d'un métal dépend principalement du temps, de la température et de la pression partielle en oxygène décrite selon cette équation :

$$X \propto \sqrt[2]{t} * e^{-\frac{Q}{RT}} * \sqrt[n]{P_{O_2}} \; avec \begin{cases} X : Epaisseur\ d'oxyde\ formé \\ t : Temps\ d'oxydation \\ Q : \ Energie\ thermique\ d'activation \\ T : Température \\ P_{O_2} : Pression\ partielle\ en\ oxygène \\ n : constante \end{cases}$$

La croissance de la couche d'oxyde en surface du métal suit donc une loi parabolique. Cependant il est nécessaire d'apporter une énergie thermique minimale pour activer l'oxydation. De plus, pour oxyder fortement un grain métallique, il faut maintenir ce dernier à haute température pendant un temps relativement long, sous une pression partielle en oxygène relativement élevée.

5.3.2. Etude paramétrique

Les essais ont consisté à fabriquer des parallélépipèdes en employant une stratégie rectiligne ou en pavage hexagonal, où la trajectoire du faisceau laser fait des aller-retour (cf chapitre 2). Les paramètres étudiés ont été la puissance P, la vitesse de parcours v, l'écartement entre deux trajectoires consécutives E et la taille des motifs répétés D du faisceau laser. Les motifs répétés constituent un pavage d'hexagones dont la taille D correspond au diamètre du cercle circonscrit de l'hexagone élémentaire. Un récapitulatif chronologique des essais réalisés en fonction des paramètres sont présentés au Tableau 23 .

Numéro de matrice (par ordre chronologique)	Paramètres étudiés
1 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=60W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 $mm.s^{-1}$ E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
2 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=90W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 $mm.s^{-1}$ E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
3 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=45W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 $mm.s^{-1}$ E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
4 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=75W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 $mm.s^{-1}$ E=1, 2, 5, 10, 20, 50, 70, 100 µm
5 (64 échantillons)	Stratégie rectiligne P=60W V=500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000 $mm.s^{-1}$ E=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 µm
6 (12 échantillons)	Stratégie hexagonale, D=10mm P=36, 42, 48, 54, 60, 66W V=800, 1000 $mm.s^{-1}$ E=1 µm
7 (5 échantillons, pavés de 20x20x5mm^3)	Stratégie hexagonale, D=1, 2, 4, 8, 16 mm P=60W V=1000 $mm.s^{-1}$ E=1 µm
8 (64 échantillons, pavés 10x10x2mm^3)	Stratégie hexagonale, D=1, 2, 4, 8 mm P=60W V=100, 400, 800, 1600 $mm.s^{-1}$ E=1, 4, 8, 16 µm

Tableau 23 - Récapitulatif des essais effectués durant la thèse pour obtenir des échantillons en céramique à partir de la poudre d'alliage AlSi12 activée par une solution de soude concentrée à 1mol.L^{-1}.

Les premiers essais réalisés en employant la stratégie rectiligne (matrices n°1 à 5) ont permis de trouver des zones de fonctionnement, c'est-à-dire des valeurs de paramètre permettant d'obtenir des échantillons majoritairement oxydés ayant un comportement diélectrique et une bonne cohérence mécanique. Ces paramètres correspondent à un écartement entre deux trajectoires consécutives égal à 1µm, une puissance inférieure à 90W et une vitesse inférieure à 2000$mm.s^{-1}$. Cependant, pendant la fabrication, les échantillons tendaient à se décoller car il n'y avait pas de liaison suffisante entre les oxydes d'aluminium formés et l'aluminium métallique du plateau de fabrication. Pour résoudre ce problème, une enveloppe métallique de 1mm d'épaisseur a été ajoutée en pourtour de la zone oxydée (matrices n°6 à 8) en utilisant les conditions d'élaboration mises au point pour obtenir du métal à partir de la poudre activée (P = 54W, v = 100 $mm.s^{-1}$, E = 20 µm).

Celle-ci permet « d'enfermer » et donc de « fixer » la zone oxydée sur le plateau de fabrication. De plus, la stratégie de pavage hexagonal a été choisie au détriment de la stratégie rectiligne car elle présente deux avantages. Le premier est de pouvoir homogénéiser le plus possible la température d'échauffement du lit de poudre lors de la fabrication d'une section de pièce complexe, qui comporte des variations de longueur de trajectoire du faisceau laser importantes, en répétant des motifs de même taille. Ceci permet donc de diminuer les contraintes thermomécaniques. Le deuxième avantage découle du premier, c'est-à-dire qu'il est possible de paramétrer la taille d'un motif répété et donc « d'ajuster » l'environnement thermique (température et temps de maintien) d'un élément de surface (motif hexagonal) de manière à améliorer et homogénéiser l'oxydation et le frittage.

Les essais ont été effectués avec une puissance inférieure à 90W pour éviter les phénomènes d'ablation laser (voir 1.2.1). Les essais réalisés sur la Figure 124 à puissance constante de 60W, mettent en évidence des modifications chimiques majeures. En effet, des pavés blancs ou gris clair d'apparence vitreuse sont observés. A partir des études présentées au paragraphe 1.3 du chapitre 4, ces pavés blancs pourraient être associés à des oxydes d'aluminium, majoritairement sous forme d'alumine α-Al_2O_3. L'aspect gris clair pourrait être expliqué par la présence de silicium métallique ou encore par la non-stœchiométrie des oxydes d'aluminium [165][166]. Des évaluations de la résistance électrique avec un ohmmètre ont permis de dire que les pavés blancs ou gris clair et vitreux sont des matériaux diélectriques (résistance hors-limite de l'ohmmètre). Les pavés diélectriques sont principalement obtenus pour des écartements très petits entre deux trajectoires consécutives (1µm pour les pavés contenus dans les blocs n°1 quelle que soit la valeur de la vitesse étudiée, 4 et 8µm pour les pavés contenus dans les blocs verts n°2 et 3). La vitesse et la taille des motifs répétés sont des paramètres de second ordre par rapport à l'écartement.

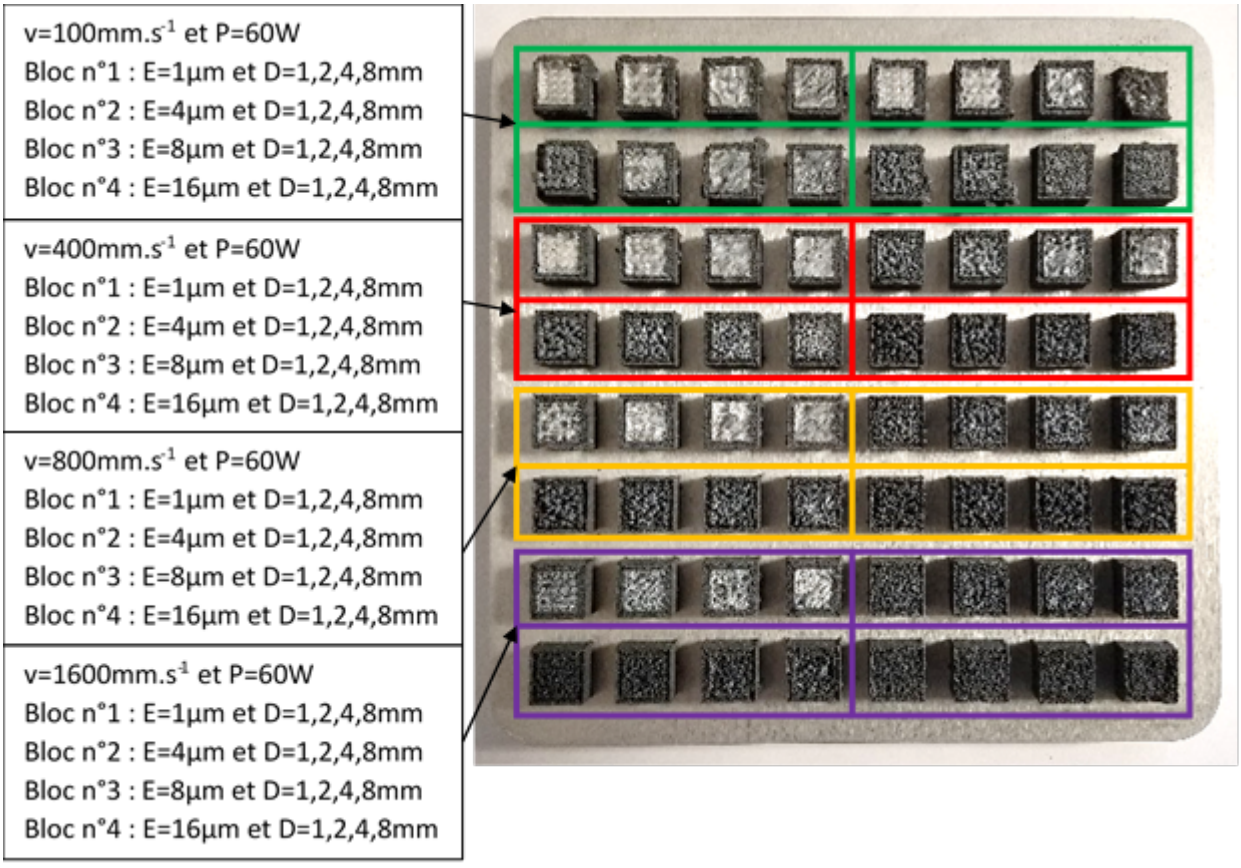


Figure 124 - Matrice d'essai réalisée à partir de la poudre activée. Les combinaisons de paramètres évaluées sont la vitesse v, l'écartement E et la taille de motif répété D. La puissance P a été fixée à 60W. Les blocs sont numérotés de manière croissante de la gauche vers la droite et de haut en bas (bloc °1 en haut à gauche, bloc n°4 en bas à droite).

Cependant, pour des vitesses et des tailles de motif répété plus élevées, les pavés deviennent conducteurs (pavés contenus dans les blocs n°2 de couleur jaune et violette, les blocs n°3 de couleur rouge, jaune et violette et les blocs n°4 de la Figure 124). Il est à noter que les temps de fabrication pour obtenir les pavés diélectriques blancs ou gris clair, pour les vitesses de 100 et 400mm.s^{-1}, sont extrêmement longs (de l'ordre de 2h20 à 18h20 pour réaliser un seul pavé) mais aussi que la déformation des pavés est très importante et donc dommageable pour respecter les dimensions du modèle numérique. Les pavés diélectriques (bloc n°1 violet) obtenus pour une vitesse de 1600mm.s^{-1} laissent apparaître un état de surface très rugueux tandis que ceux obtenus avec une vitesse de 800mm.s^{-1} (bloc n°1 jaune) conservent un état de surface correct et un retrait moins important que les pavés obtenus avec de plus faibles vitesses. De plus, les pavés obtenus pour une vitesse de 800mm.s^{-1} ont un temps de fabrication plus raisonnable que pour des vitesses plus basses (de l'ordre de 1h30 à 2h30 pour réaliser un pavé comprenant le cœur en céramique et l'enveloppe métallique). Le bon compromis entre temps de fabrication et nature de l'oxyde obtenu (propriétés diélectriques, état de surface et respect des dimensions) se situerait donc entre 800mm.s^{-1} et 1600mm.s^{-1} pour un écartement de 1µm.

Les essais effectués à la Figure 125 montrent deux séries obtenues à deux vitesses différentes (800 et 1000mm.s^{-1}) pour une taille de motif répété constante (10mm). L'influence de la puissance sur l'obtention de pavés diélectriques a été évaluée pour les deux séries de vitesse. Les pavés obtenus sont tous diélectriques mais la couleur change en fonction de la puissance de faisceau laser appliquée. En effet, quelles que soient les vitesses, l'augmentation de la puissance entraîne un blanchiment du cœur diélectrique. Ceci pourrait être expliqué par un gain en quantité d'oxyde formé.

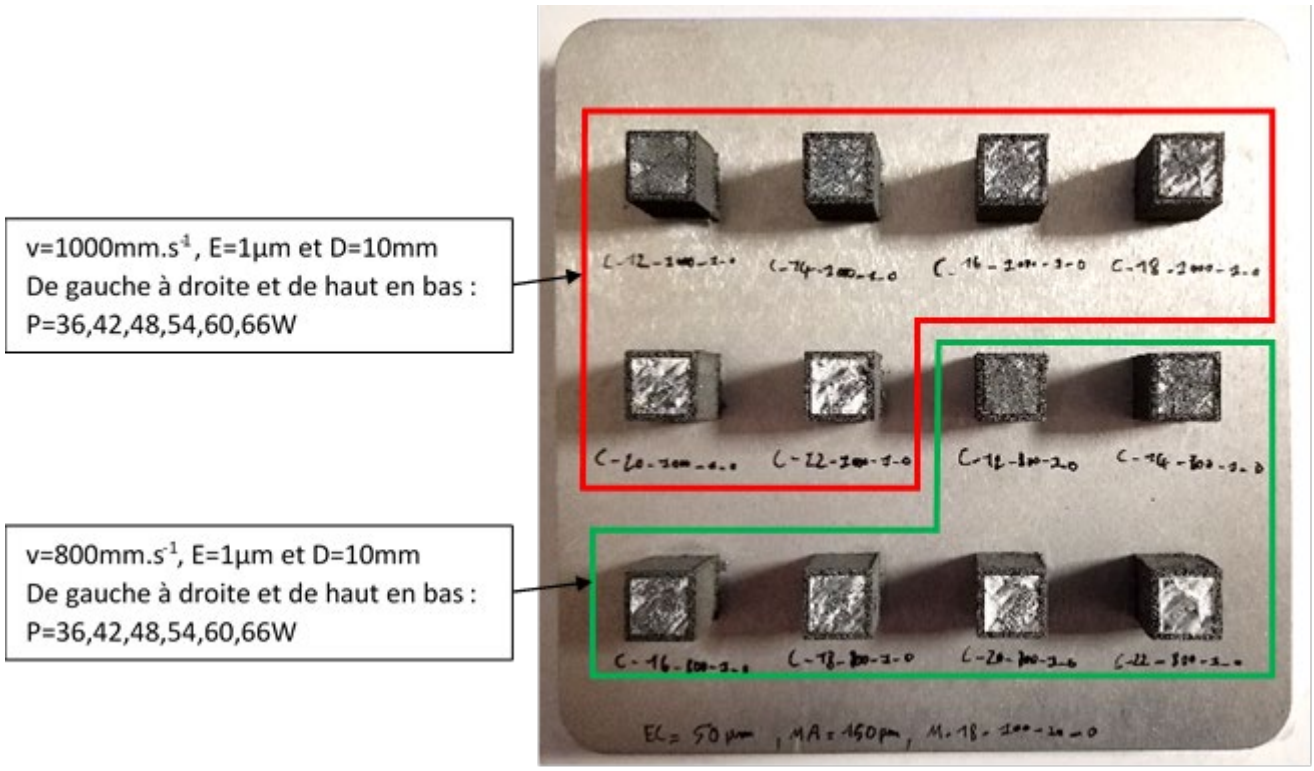


Figure 125 - Matrice d'essai réalisée à partir de la poudre activée. Le paramètre évalué est la puissance P. La vitesse v, l'écartement E et la longueur parcourue D ont été fixés.

Les essais réalisés à la Figure 126 évaluent, pour une vitesse (1000mm.s^{-1}) et un écartement (1µm) constants, l'influence de la taille des motifs hexagonaux constituant le pavage. La réduction de la taille des hexagones jusqu'à 2mm génère des échantillons plus blancs, d'apparence plus homogène.

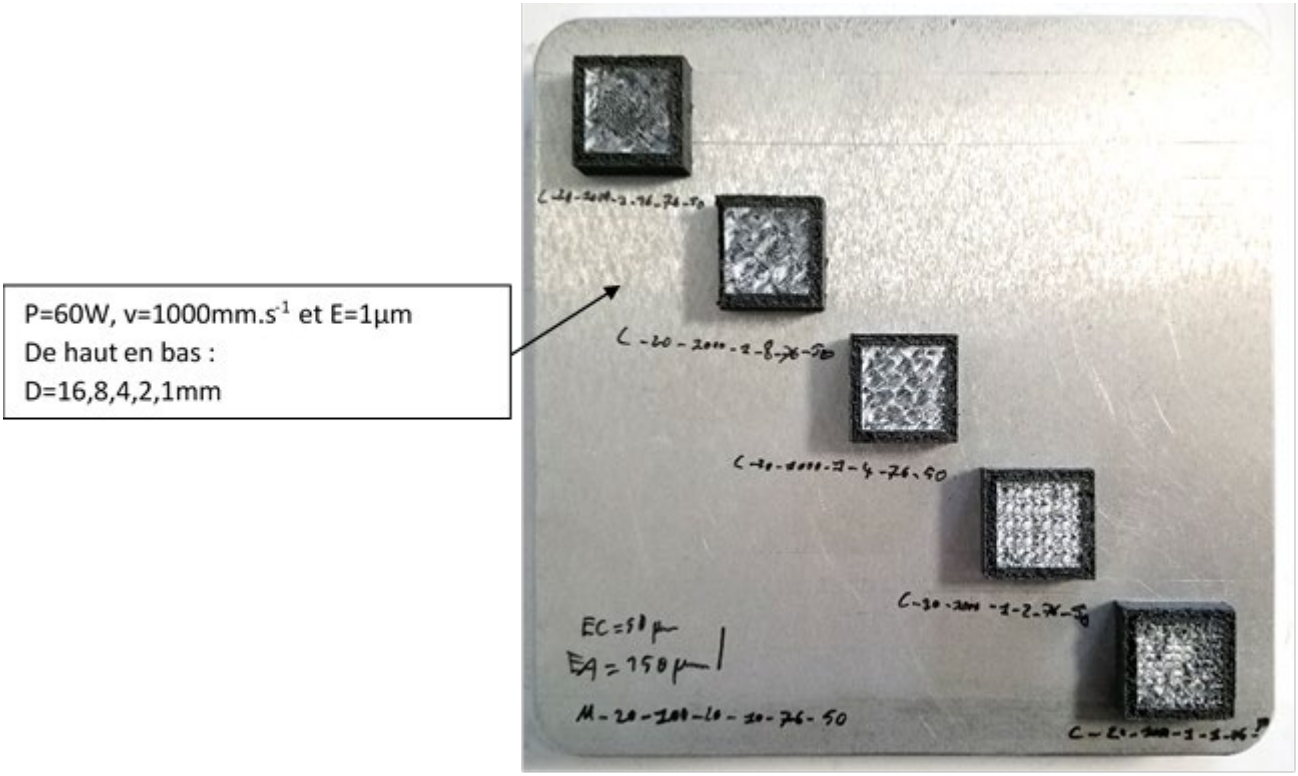


Figure 126 - Matrice d'essai réalisée à partir de la poudre activée. Le paramètre évalué est la longueur parcourue D. La puissance P, la vitesse v et l'écartement E ont été fixés.

Les essais réalisés dans le cadre rouge de la Figure 125 et à la Figure 126 ont permis de déterminer la nature chimique et la microstructure des phases obtenues après oxydation *in-situ* par faisceau laser. Les 6 échantillons contenus dans le cadre rouge de la Figure 125 ont été prélevés du plateau de fabrication et ont été découpés selon le plan du plateau de fabrication (XY) et selon le plan d'évolution de la fabrication (YZ ou XZ).

Les coupes polies ont été caractérisées en microscopie optique puis en microscopie électronique à balayage de manière à décrire la microstructure. L'enveloppe métallique a été ensuite dissoute dans de l'acide chlorhydrique pour caractériser seulement la partie en céramique. Les phases ont été identifiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

Les 5 échantillons de la Figure 126 ont été prélevés du plateau de fabrication puis découpés selon le plan d'évolution de la fabrication (YZ ou XZ). Les coupes polies ont été caractérisées de la même manière que les 6 échantillons de la Figure 125 (cadre rouge).

5.3.3. Caractérisations chimiques et microstructurales

Trois échantillons (36W, 54W et 66W) sur les six issus de la Figure 125 ont été analysés par diffraction des rayons X (Figure 127). Ces échantillons sont représentatifs de l'évolution des phases cristallines sur toute la gamme de puissance étudiée (36, 42, 48, 54, 60 et 66W).

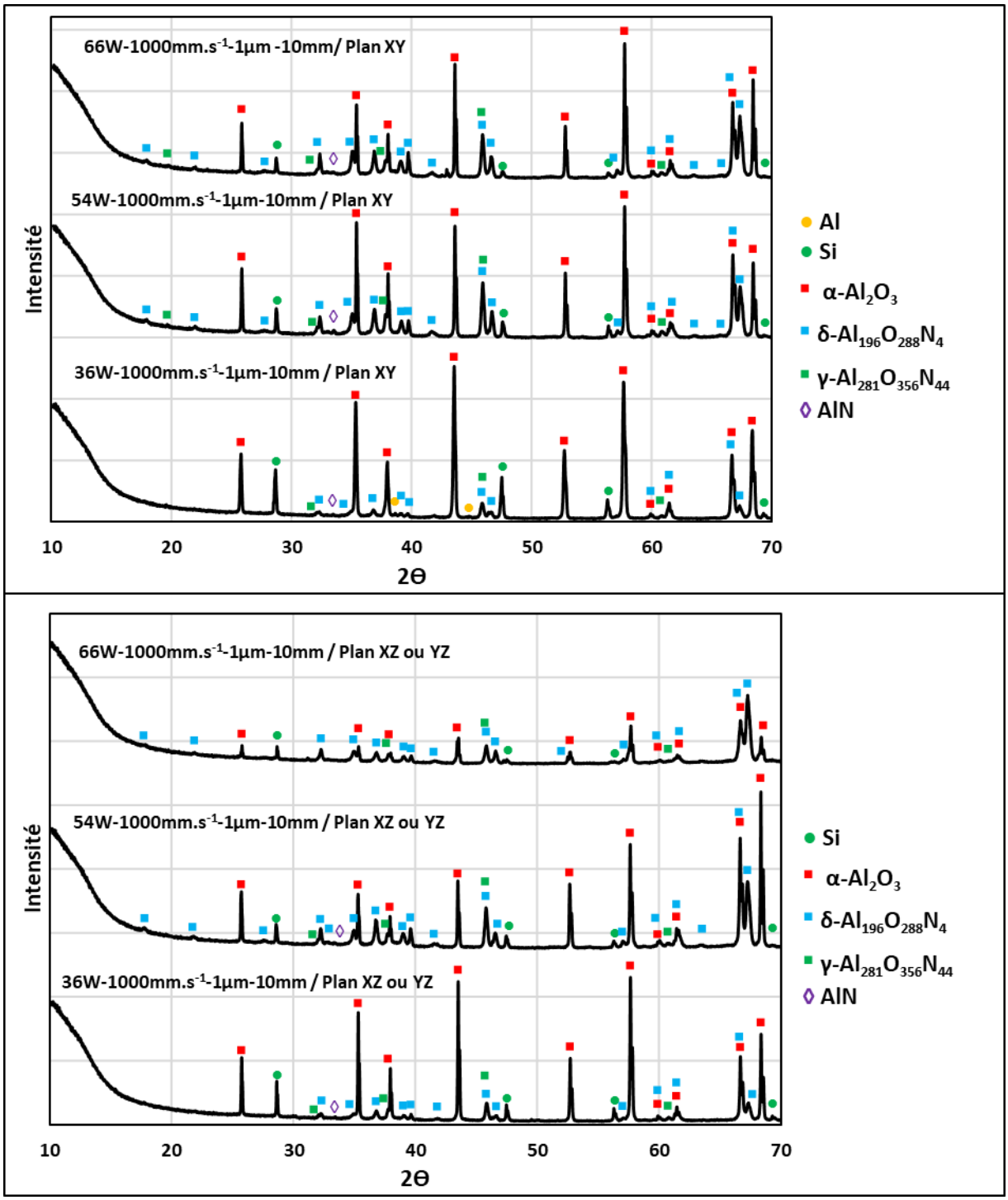


Figure 127 - Diffractogrammes de trois échantillons en céramique issus de la figure 125. Chaque échantillon a été coupé selon le plan de fabrication (XY) et selon un des deux plans suivant la direction de fabrication (XZ ou YZ). Les conditions d'élaboration des échantillons (puissance – vitesse – écartement – taille des motifs hexagonaux) et le plan de coupe sont indiqués au-dessus de chaque diffractogramme.

La phase très majoritaire composant les échantillons de la Figure 127 est l'alumine α. Il reste du silicium à l'état métallique dans tous les échantillons. Aucun pic de diffraction associé à l'aluminium métallique n'est détecté, sauf pour l'échantillon élaboré à basse puissance (36W/plan XY) de faisceau laser où il en reste des traces. Deux phases d'oxynitrures d'aluminium sont présentes, indépendamment de la puissance sélectionnée. La phase de type δ-$Al_{196}O_{288}N_4$ cristallisant dans un réseau quadratique (pattern n°00-020-0043) est majoritaire par rapport à la phase de type γ-$Al_{281}O_{356}N_{44}$ cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées (fiche ICSD n°070033). Il est à noter que la phase de type δ-$Al_{196}O_{288}N_4$ devient plus importante par rapport à la phase de type γ-$Al_{281}O_{356}N_{44}$ avec l'augmentation de la puissance du faisceau laser. Une phase très minoritaire de nitrure d'aluminium, qui cristallise dans un réseau hexagonal (fiche ICSD n°034236), peut être décelée (particulièrement sur le diffractogramme 54W/plan XY de la Figure 127). Des résultats similaires, non présentés ici, ont été obtenus par analyse des diffractogrammes de rayons X des échantillons présentés sur la Figure 126. Les intensités relatives des pics de diffraction de l'alumine α varient assez fortement, surtout pour les fortes puissances (54 et 66W), lorsque les analyses sont effectuées selon le plan de fabrication ou perpendiculairement à celui-ci. Une croissance de l'alumine selon une direction privilégiée semble donc s'effectuer lors de la fabrication. Toutefois, l'analyse de ce résultat n'a pas été poussée plus loin compte tenu notamment de la rugosité de surface des échantillons étudiés qui peut perturber la qualité des diffractogrammes obtenus.

En revanche, aucune phase cristallisée de silicate ou d'aluminosilicate n'est détectée. Les trois échantillons précédents ont été analysés par spectroscopie infrarouge (Figure 128). Les spectres présentent des bandes combinées, proches de l'alumine α et du nitrure d'aluminium.

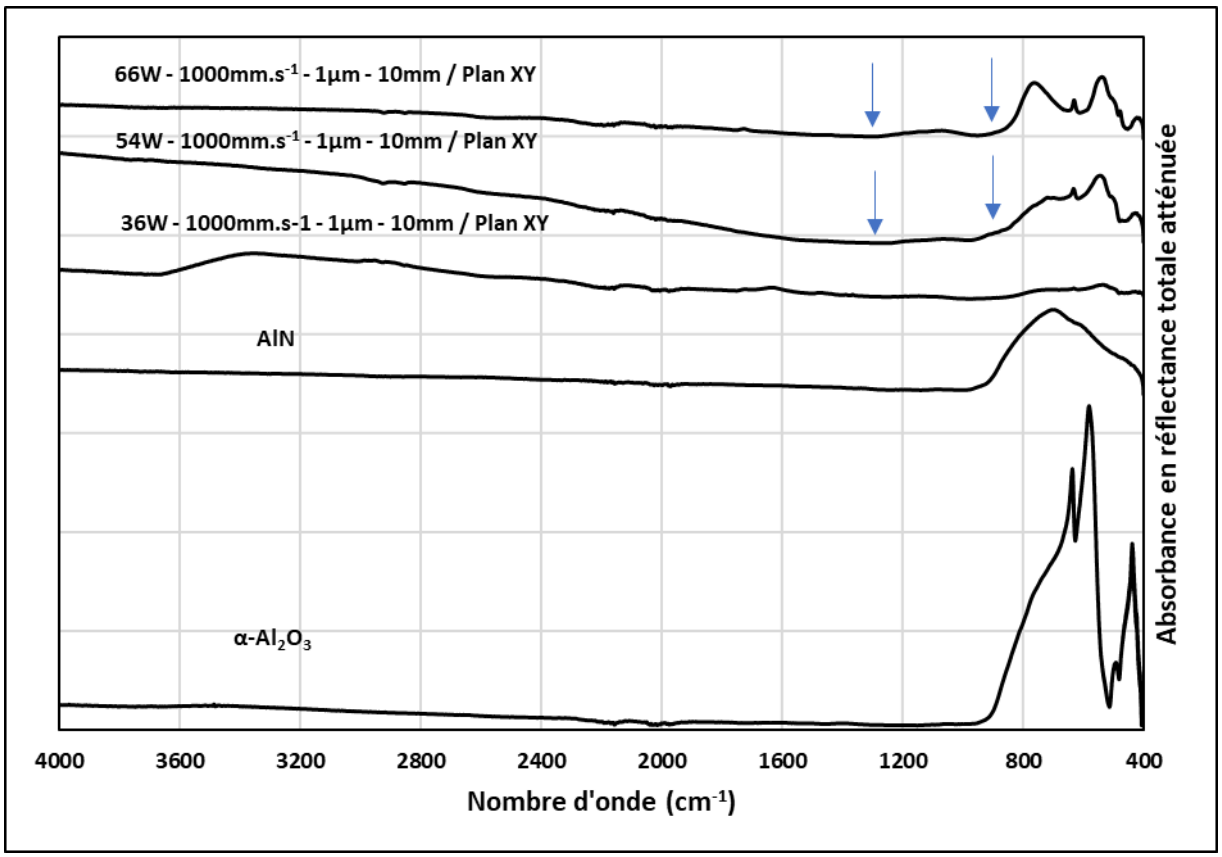


Figure 128 - Spectres infrarouges de deux échantillons en céramique issus de la Figure 8. Chaque échantillon a été coupé selon le plan de fabrication (XY). Les conditions d'élaboration des échantillons (puissance – vitesse – écartement – taille des motifs hexagonaux) et le plan de coupe ainsi que les échantillons de référence sont indiqués au-dessus de chaque spectre.

Une bande de vibration de faible intensité comprise entre 950 et 1200cm^{-1} (délimitée par les flèches bleues) pourrait correspondre à une bande de l'aluminosilicate de sodium de type $NaAlSiO_4$, identifiée au chapitre précédent (chapitre 4, partie 1.3).

Le fait d'identifier en spectroscopie infrarouge l'aluminosilicate sans le détecter en diffraction des rayons x semble montrer qu'il est mal cristallisé et probablement en très faible quantité. La bande de l'aluminosilicate augmente en intensité avec l'augmentation de la puissance du faisceau laser. La croissance de la phase d'aluminosilicate peut s'expliquer par l'oxydation des grains de silicium métallique. La silice SiO_2 réagirait avec l'aluminosilicate de départ qui serait sous la forme $NaAlSiO_4$ pour donner un nouvel aluminosilicate. Mysen et Richet rapportent le diagramme de phase binaire entre $NaAlSiO_4$ et SiO_2 [167]. Ils montrent que l'enrichissement en SiO_2 de la phase $NaAlSiO_4$ produit des phases d'aluminosilicate de sodium dont la température de fusion est abaissée (elle est au-delà de 1600°C pour une composition proche de $NaAlSiO_4$ pour tendre vers 1000°C pour une composition riche en silice comme $NaAlSi_3O_8$). De plus, ils rapportent le diagramme de phase ternaire Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 [167]. Ils montrent qu'il est possible d'obtenir des phases amorphes d'aluminosilicate de sodium pour une large gamme de composition des aluminosilicates riches en SiO_2. Subasri a en outre mis en évidence qu'il était possible de former de l'aluminosilicate de sodium vitreux de type $NaAlSi_3O_8$ en faisant réagir de la silice amorphe SiO_2 avec de l'aluminosilicate de sodium hydraté de type $2H_2O.NaAlSiO_4$ [168]. Il a établi les spectres infrarouges des produits de réaction entre la silice et l'aluminosilicate, qui exhibent les mêmes bandes de vibration que les spectres infrarouges de la Figure 128.

L'augmentation de la puissance permet d'obtenir des phases d'oxynitrure d'aluminium en plus grande proportion. Les phases d'oxynitrure d'aluminium font partie du diagramme de phase pseudo binaire Al_2O_3 – AlN. Corbin a établi ce diagramme mais aussi les réactions possibles permettant d'obtenir des oxynitrures d'aluminium [169]. Il rapporte qu'il est possible d'obtenir des oxynitrures d'aluminium par combustion sous air de l'aluminium à l'état liquide autour de 1500°C. Ceci laisse donc supposer que les échantillons renfermant des oxynitrures ont été portés aux alentours de cette température. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que pour d'autres matériaux renfermant des céramiques (ferrites spinelles) et du cuivre, une déduction similaire conduisait à accepter que les échantillons eussent été portés au-dessus de 1550°C [50].

L'écartement entre deux trajectoires consécutives joue un rôle capital dans l'obtention d'alumine α. Pour oxyder l'aluminium métallique de manière efficace, il faut en effet maintenir une température élevée durant un temps relativement long (cf paragraphe 1.3.1). Or, la réduction de l'écartement contribue à accroître ce temps de maintien en température. Les graphes de la Figure 129 tentent d'illustrer cet effet de manière simplifiée. Lorsque l'écartement entre deux trajectoires consécutives du faisceau laser est relativement faible, la poudre est rapidement chauffée et elle n'a pas le temps de se refroidir à une température où l'énergie d'activation de l'oxydation est insuffisante (graphe de gauche de la Figure 129). De fait, la température est maintenue élevée en ayant des variations faibles. Ceci permet donc d'oxyder l'intégralité des grains métalliques.

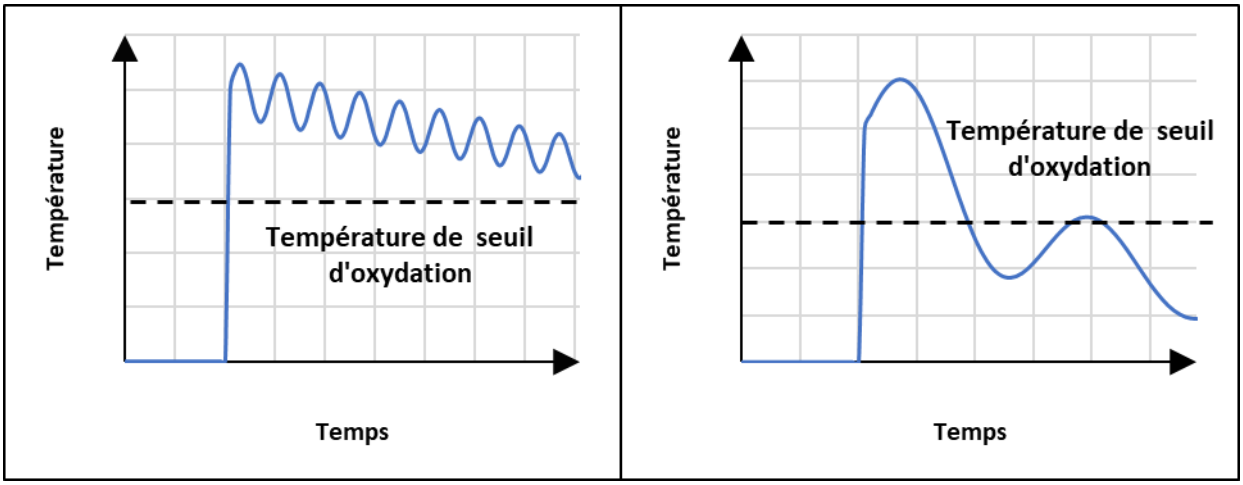


Figure 129 – Evolution schématique de la température au cours des balayages du faisceau laser, du premier point de la surface de fabrication, chauffé par le faisceau laser en vue de créer une zone céramique. L'écartement est plus faible sur le graphe de gauche que sur celui de droite.

Les micrographies optiques de la Figure 130 montrent l'évolution de la densité et de la microstructure des échantillons en céramique après oxydation et frittage *in-situ* sous air ambiant par le faisceau laser, en fonction de la puissance appliquée (la vitesse de parcours, l'écartement et la taille des motifs répétés sont fixés). Les échantillons élaborés pour des puissances basses de 36 et 42W (images A, B, C et D) présentent de nombreuses porosités, tandis qu'à partir de 48W et au-delà, les échantillons sont bien plus denses (images E, F, G et H). Des mesures de densité relative des échantillons présentés à la Figure 130 ont été effectuées et sont répertoriées dans le Tableau 24. Ces mesures sont cohérentes avec les observations de la Figure 130.

Conditions d'élaboration	Masse volumique mesurée	Densité relative pour 100% Al_2O_3	Densité relative pour 100% γ-ALON
36W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	2,08 g.cm^{-3}	52%	56%
42W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	1,79 g.cm^{-3}	45%	49%
48W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	2,71 g.cm^{-3}	68%	74%
54W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	2,63 g.cm^{-3}	66%	71%
60W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	2,79 g.cm^{-3}	70%	76%
66W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 10mm	2,80 g.cm^{-3}	70%	76%

Tableau 24 - Récapitulatif des mesures de densité de la partie en céramique des échantillons présentés dans le cadre rouge de la figure 125. La densité relative des échantillons est exprimée par rapport à des densités de matériaux purs (alumine α et oxynitrure d'aluminium qui sont les phases les plus importantes composant les échantillons) de manière à encadrer la densité réelle des échantillons sans connaitre la composition exacte des échantillons.

Il est à noter sur les images B, D, F et H, réalisées dans le sens de la fabrication (plan XZ ou YZ), la présence de strates qui ont une épaisseur approximative de 250µm quelle que soit la puissance du faisceau laser utilisée tandis que l'épaisseur des lits de poudre successifs est paramétrée à 50µm. Il ne s'agit donc pas d'une structure stratifiée construite couche par couche lors de la fabrication, mais d'un phénomène périodique qui se manifeste environ tous les 5 lits de poudre déposés par la machine.

Pour tenter de mieux comprendre le mécanisme de stratification, des cartographies élémentaires ont été effectuées par EDS en microscopie électronique à balayage sur l'échantillon élaboré selon les paramètres suivants : 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (Figure 131 et Figure 132). Les cartographies sont similaires pour les autres échantillons. Dans le plan XY (Figure 131), deux types de regroupements d'éléments chimiques se distinguent. L'oxygène et l'aluminium sont conjoints sur la plus grande partie de la surface analysée. Ceci est cohérent avec la présence majoritaire de la phase cristallisée d'alumine α mise en évidence par diffraction des rayons X (Figure 127). Dans des zones plus localisées, la présence conjointe de silicium, de sodium (identifiés par de forts contrastes), d'oxygène et d'aluminium (révélé par un contraste moindre par rapport à celui observé pour l'alumine α) est corrélée à la présence d'aluminosilicate de sodium (détecté par spectroscopie infrarouge à la Figure 128). Il reste des grains dispersés de silicium à l'état métallique (contraste très fort du silicium marqué par l'absence d'aluminium et d'oxygène), proches des zones riches en aluminosilicate de sodium. Bien que deux phases d'oxynitrure d'aluminium de forme δ et γ aient été identifiées en diffraction des rayons X (Figure 127), l'élément azote n'a pas été détecté en EDS. Ceci peut s'expliquer par la proportion très faible d'azote dans la phase δ d'oxynitrure d'aluminium (0,6%m) qui, d'après la Figure 127, est majoritaire par rapport à la phase γ.

Les deux regroupements d'éléments identifiés dans le plan XY (Figure 131) sont retrouvés dans le plan XZ ou YZ (Figure 132). Cependant, l'arrangement de ces compositions est très différent selon le plan de coupe analysé. En effet, dans la Figure 132, le sodium, le silicium, l'oxygène et l'aluminium conjoints, correspondant à l'aluminosilicate de sodium, forment des trainées parallèles entre elles, espacées de 200 à 250µm environ, situées à proximité de zones poreuses. L'espace entre ces trainées est occupé par l'alumine α (association majoritaire des éléments aluminium et oxygène). Le silicium métallique est aussi localisé dans ces régions, dont l'orientation par rapport à la direction de construction de la pièce (axe z) et la périodicité, permettent de les assimiler aux zones de séparation des strates de la Figure 130.

Ces strates sont donc essentiellement composées d'alumine α. La zone poreuse reliant deux strates successives est principalement composée d'aluminosilicate de sodium et de silicium métallique. Ceci pourrait expliquer la mauvaise « adhérence » de la couche de lit de poudre fondue sur la surface de la strate, riche en silicium métallique. Il semble y avoir une diffusion du silicium métallique au fur et à mesure des cycles d'échauffement à haute température par le faisceau laser. Le silicium métallique et les ions sodium s'accumulent en surface des couches fondues pour former une phase oxydée d'aluminosilicate de sodium et du silicium resté à l'état métallique, dont les proportions croissent au fur et à mesure de la fabrication. Après superposition d'environ cinq lits de poudre, la concentration de ces phases atteint alors un seuil critique provoquant la rupture avec la couche supérieure et empêchant ainsi un frittage homogène. Ceci pourrait s'expliquer par des tensions de surface différentes entre le silicium métallique et les phases oxydes (alumine α et oxynitrures d'aluminium), qui se « repousseraient » dans le milieu fondu. La structure stratifiée observée à la Figure 130, pourrait ainsi résulter d'un phénomène de ce type qui se reproduirait périodiquement lors de la construction des pièces.

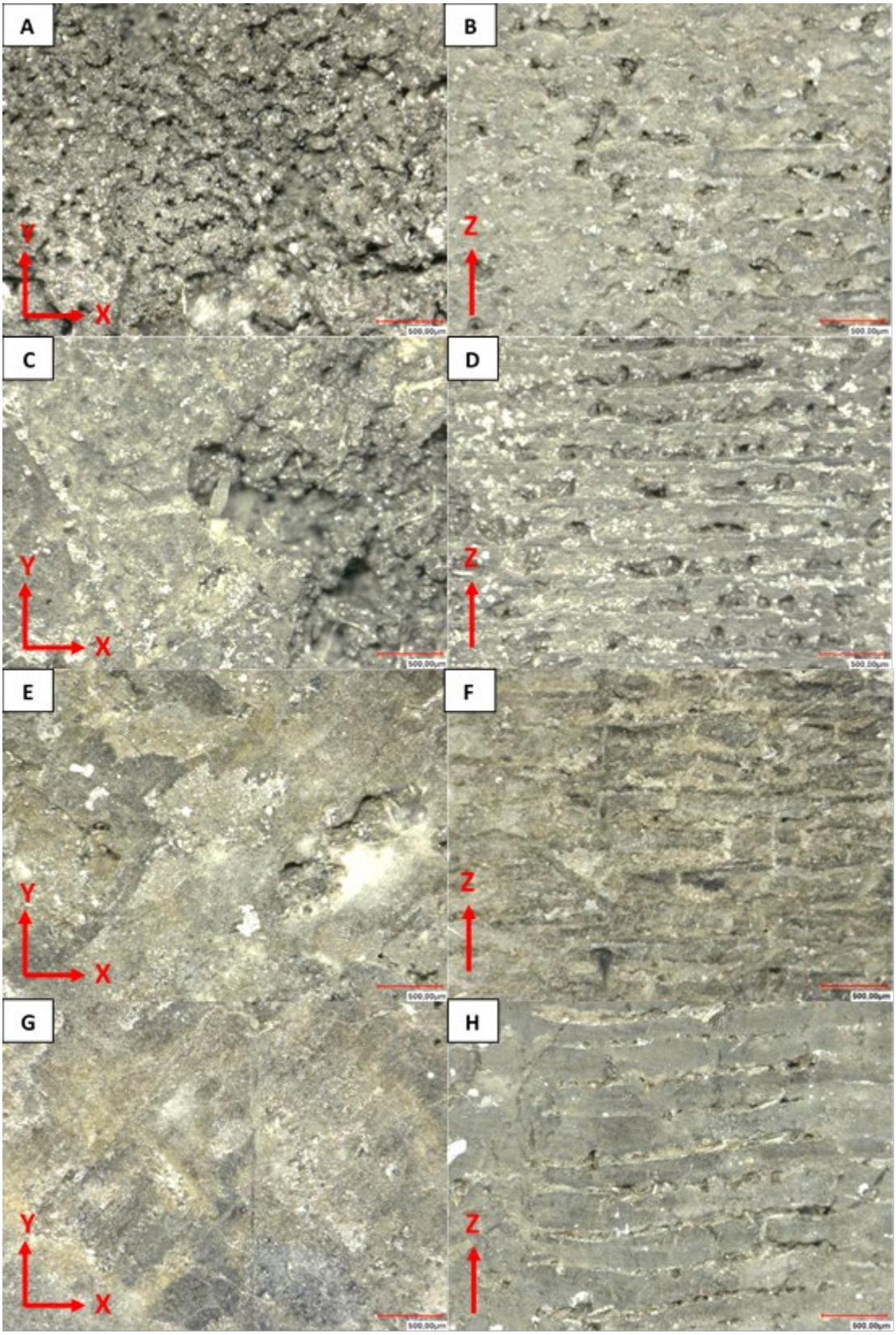


Figure 130 - Micrographies optiques de coupes transversales de céramiques obtenues par oxydation in-situ de la poudre d'alliage AlSi12 activée par faisceau laser selon les paramètres suivants (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs répétés) : 36W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (A et B), 42W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (C et D), 48W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (E et F), 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (G et H). Les images A, C, E et G correspondent aux coupes effectuées selon le plan XY tandis que les images B, D, F et H correspondent aux coupes effectuées selon le plan XZ ou YZ.

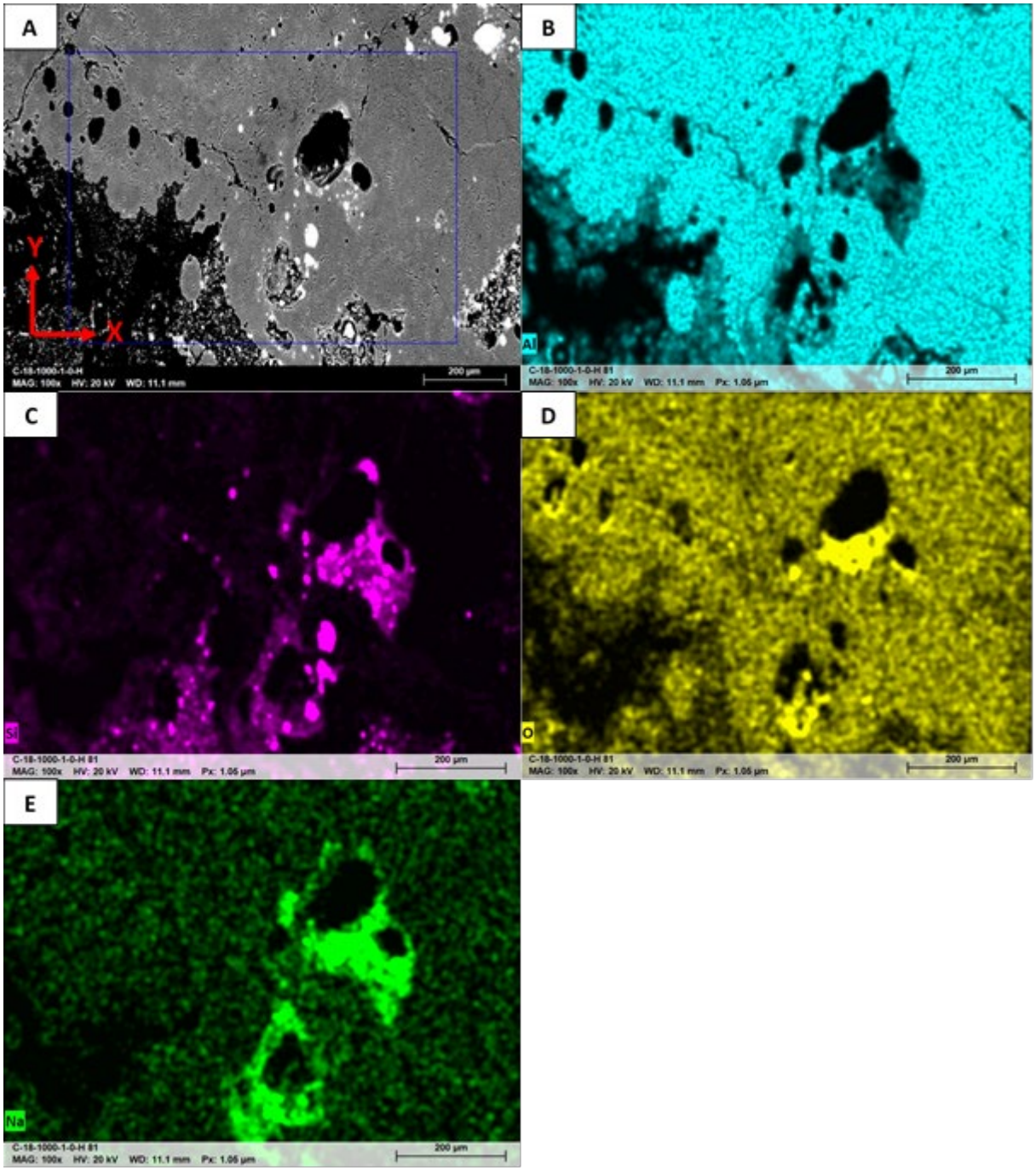


Figure 131 - Micrographie électronique (A) de la coupe horizontale (plan XY) de la céramique élaborée selon les paramètres suivants : 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène, E – Sodium) au cœur de la céramique.

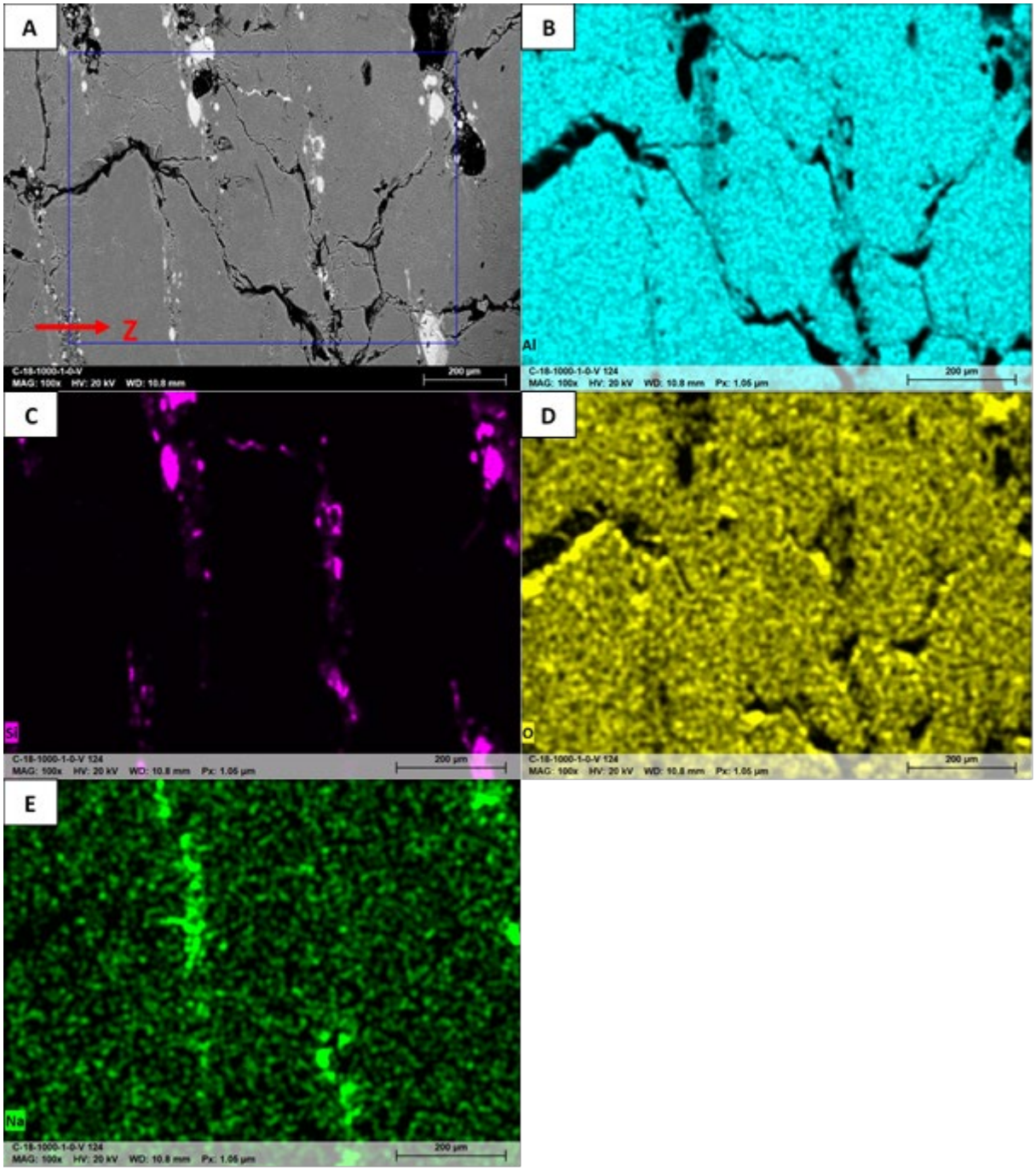


Figure 132 - Micrographie électronique (A) de la coupe verticale (plan XZ) de la céramique élaborée selon les paramètres suivants : 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène, E – Sodium) au cœur de la céramique. Le sens de fabrication (axe z) est indiqué sur l'image A.

La réduction de la taille des motifs du pavage hexagonal a été aussi étudiée de manière à améliorer la densité et l'oxydation de la poudre d'alliage ASi12 activée, par un maintien plus homogène à haute température. Les micrographies optiques de la Figure 133 montrent l'évolution de la densité et de la microstructure des échantillons en céramique après oxydation et frittage *in-situ* sous air ambiant en fonction du pavage choisi (la puissance, la vitesse de parcours et l'écartement sont fixés). Ces micrographies mettent certes en évidence une structuration différente selon les échantillons, mais ne font pas apparaître de modifications notables de densification. A l'inverse, le Tableau 25 qui résume les densités relatives mesurées pour la partie céramique des échantillons de la Figure 133 montre une diminution de la densité avec la réduction de la taille des motifs.

Conditions d'élaboration	Masse volumique mesurée	Densité relative pour 100% Al_2O_3	Densité relative pour 100% γ-ALON
60W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 4mm	2,83 g.cm^{-3}	71%	77%
60W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 2mm	2,70 g.cm^{-3}	68%	73%
60W – 1000mm.s^{-1} – 1µm – 1mm	2,65 g.cm^{-3}	66%	72%

Tableau 25 - Récapitulatif des mesures de densité de la partie céramique de la Figure 9. La densité relative des échantillons est exprimée par rapport à des densités de matériaux purs (alumine α et oxynitrure d'aluminium qui sont les phases les plus importantes composant les échantillons) de manière à encadrer la densité réelle des échantillons sans connaître la composition exacte des échantillons.

Les échantillons élaborés avec des motifs hexagonaux de 4 et 2mm possèdent de nombreuses fissures horizontales et verticales. Ceci résulte probablement de contraintes thermomécaniques très importantes, intervenant notamment lors du refroidissement des motifs hexagonaux depuis les températures très élevées (plus de 1500°C) auxquelles ils sont portés, jusqu'à la température ambiante. Ces variations thermiques engendrent assurément des dilatations différentielles très importantes. L'échantillon élaboré avec un motif hexagonal de 1mm est homogène et possède peu de fissures, comparativement aux deux autres échantillons (4 et 2mm). Le faible nombre de fissures peut s'expliquer par la taille réduite des motifs hexagonaux. En effet, les contraintes thermomécaniques sont très élevées mais comme la taille des motifs est réduite, la contraction des hexagones au refroidissement est moins importante en valeur absolue.

Une stratification est encore visible pour les échantillons fabriqués avec des motifs hexagonaux de 4 et 2 mm (images A et B de la Figure 133) mais elle est moins marquée que pour les échantillons construits avec des motifs hexagonaux plus larges de 10mm (Figure 130). En revanche, les strates n'apparaissent plus pour l'échantillon fabriqué avec des motifs hexagonaux de 1mm (image C de la Figure 133). L'échantillon élaboré avec des motifs hexagonaux de 2mm possède toutefois une microstructure intermédiaire entre les deux autres échantillons (1 et 4mm). L'oxydation plus complète du silicium dans ce mode de fabrication, pourrait être à l'origine de la disparition de la stratification au fur et à mesure que la taille des motifs hexagonaux décroît de 10 à 1mm.

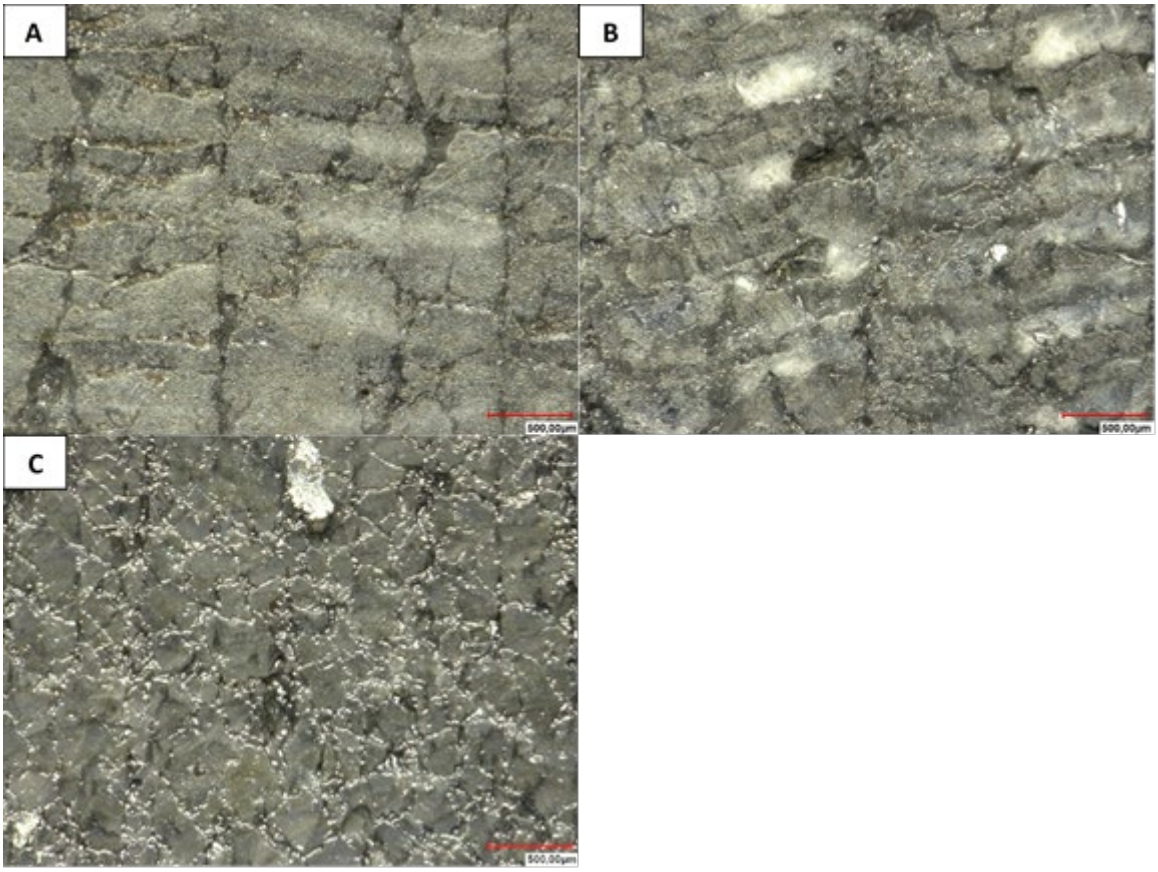


Figure 133 - Micrographies optiques de coupes transversales de céramiques obtenues par oxydation in-situ de la poudre d'alliage AlSi12 activée par faisceau laser selon les paramètres suivants (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs répétés) : 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-4mm (A), 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-2mm (B), 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-1mm (C). Les images A, B et C correspondent aux coupes effectuées selon le plan XZ ou YZ.

Des cartographies élémentaires par EDS en microscopie électronique à balayage, ont été réalisées à partir des échantillons de la Figure 133 pour préciser leur microstructure (Figure 134, Figure 135 et Figure 136). Contrairement à l'échantillon présenté sur la Figure 134 (taille de l'hexagone égal à 4 mm), l'oxygène, l'aluminium, le sodium et le silicium sont conjoints sur la majorité de la surface analysée dans le cas des échantillons présentés sur la Figure 135 et Figure 136 (tailles de l'hexagone respectivement égales à 2 et 1 mm). Les trainées d'aluminosilicate de sodium espacées de 250µm ne sont plus visibles, contrairement aux échantillons élaborés avec des motifs hexagonaux plus grands de 10mm (Figure 132). Il subsiste toutefois des zones isolées contenant de l'aluminosilicate de sodium (forts contrastes du silicium et du sodium) pour les échantillons élaborés avec des motifs hexagonaux de 4mm (Figure 134) et 2mm (Figure 135), contrairement à l'échantillon fabriqué avec des motifs hexagonaux de 1mm (Figure 136). Les précipités de silicium à l'état métallique tendent aussi à disparaître avec la réduction de la taille des motifs hexagonaux. Ceci est cohérent avec une oxydation du silicium. La réduction de la taille des motifs hexagonaux de 10 à 1mm tend à homogénéiser la microstructure en faisant disparaître l'organisation en strates. Il est donc très probable que le silicium soit majoritairement oxydé sous forme d'aluminosilicate de sodium, permettant ainsi de créer des liaisons de type oxyde-oxyde qui assurent une bonne cohésion entre les couches fondues successives et induisent un frittage homogène. Il reste cependant des caractérisations plus fines à mener pour vérifier cette hypothèse.

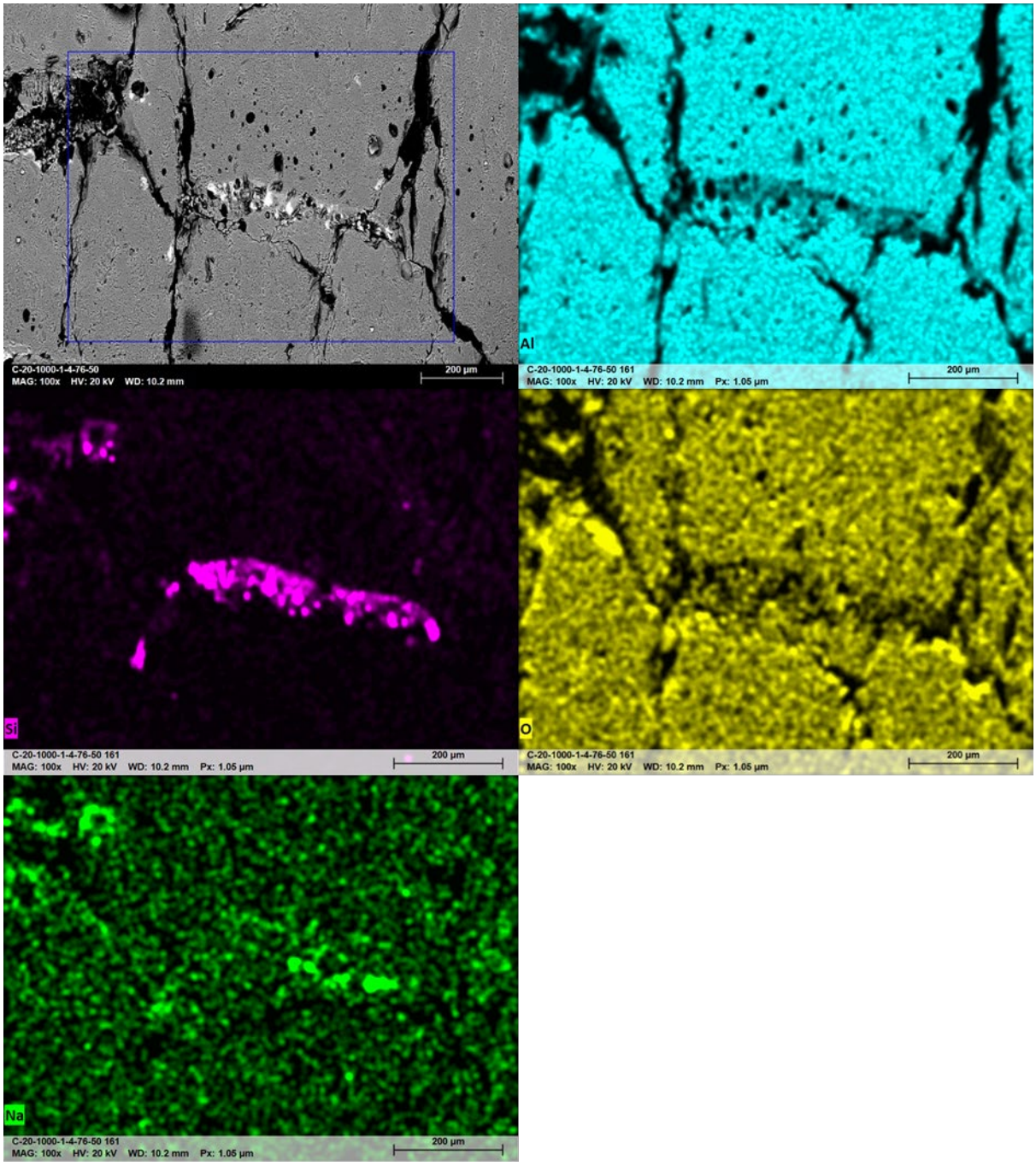


Figure 134 - Micrographie électronique (A) de la coupe verticale (plan XZ) de la céramique élaborée selon les paramètres suivants : 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-4mm (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène, E – Sodium) au cœur de la céramique.

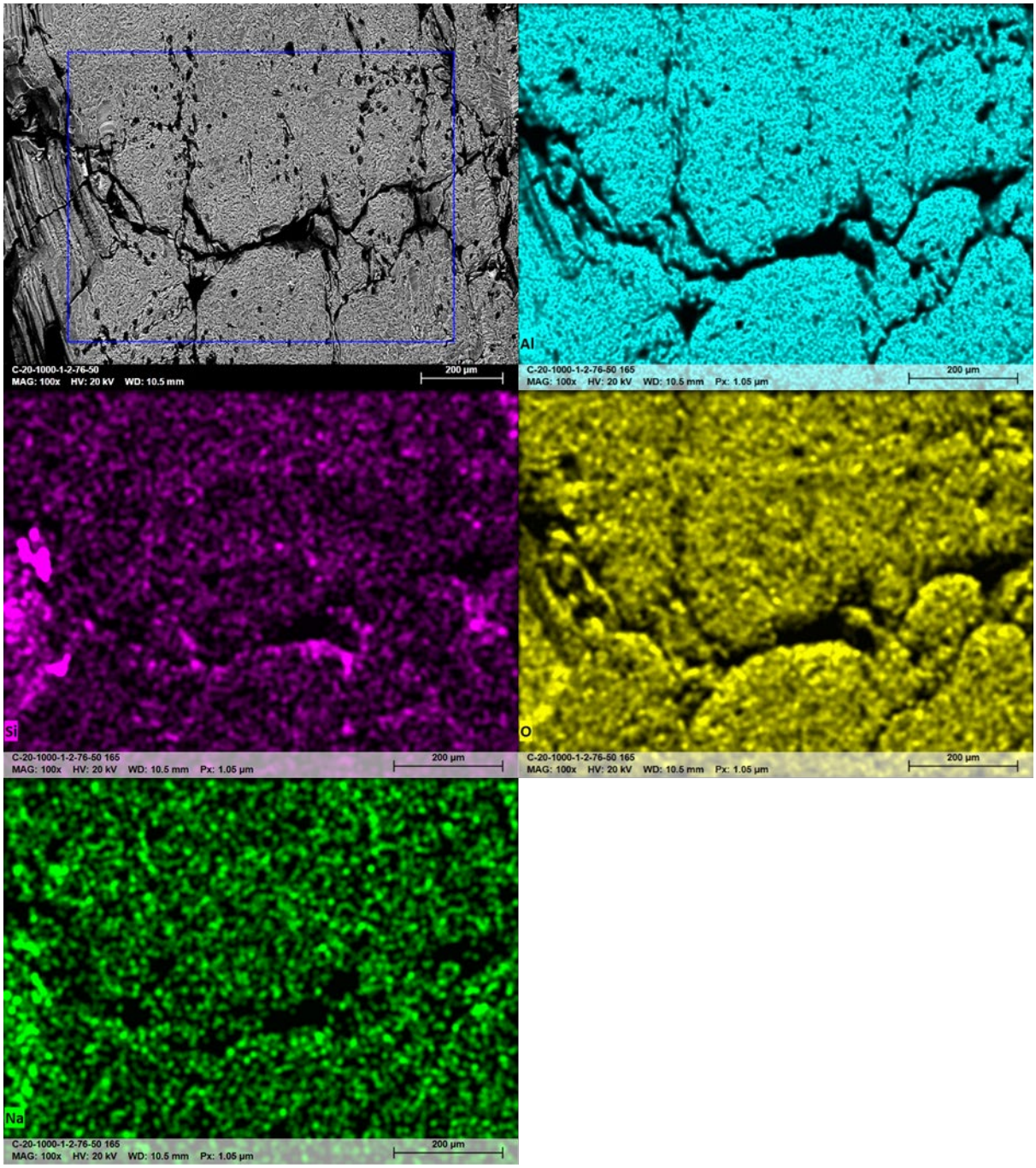


Figure 135 - Micrographie électronique (A) de la coupe verticale (plan XZ) de la céramique élaborée selon les paramètres suivants : 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-2mm (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène, E – Sodium) au cœur de la céramique.

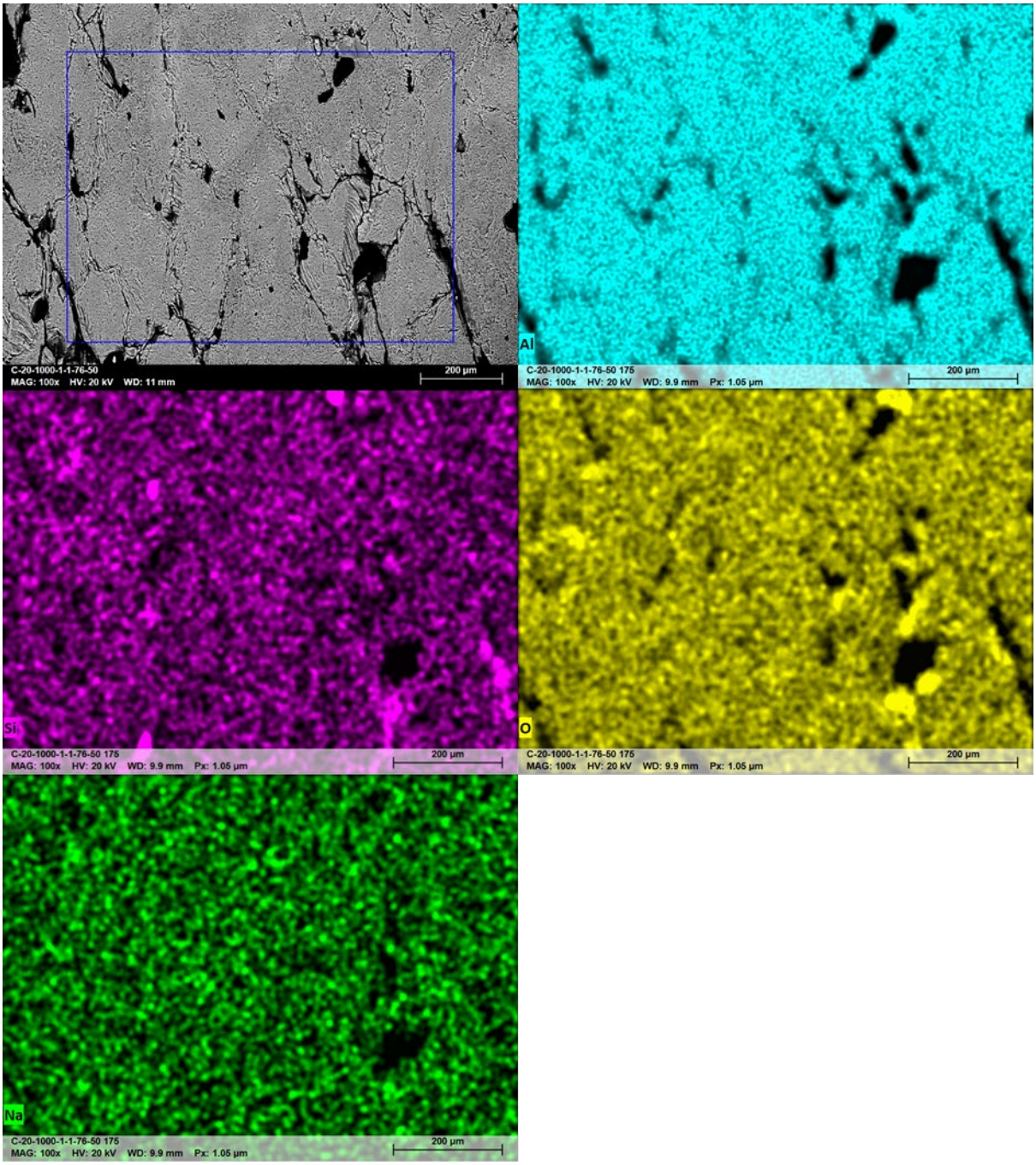


Figure 136 - Micrographie électronique (A) de la coupe verticale (plan XZ) de la céramique élaborée selon les paramètres suivants : 60W-1000mm.s^{-1}-1µm-1mm (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène, E – Sodium) au cœur de la céramique.

Pour résumer, il est donc possible d'obtenir des phases céramiques très majoritaires (pas d'aluminium métallique détecté), composées principalement de phases cristallisées d'oxyde d'aluminium (alumine α et oxynitrures d'aluminium) et d'une très faible quantité d'aluminosilicate de sodium mal cristallisé, en répétant des motifs de taille contrôlée avec un écartement entre deux trajectoires du faisceau laser très réduit (fort recouvrement). Le silicium métallique présent semble être à l'origine d'une stratification dans le sens de la fabrication, observée lorsque la taille des motifs hexagonaux est comprise entre 10 et 2 mm. Celle-ci tend à disparaître avec la réduction de leur taille jusqu'à 1 mm, en raison de l'oxydation probable du silicium métallique.

Il était attendu que la céramique obtenue soit de couleur blanche ou très claire (couleur habituelle des oxydes d'aluminium) sur l'ensemble de la céramique. Cependant, les céramiques obtenues sont plutôt de couleur très sombre à cœur et plus blanches en surface. Cet aspect sombre pourrait s'expliquer par la non stœchiométrie des phases d'oxyde d'aluminium ou encore par la présence de grains de silicium métallique isolés situés à la surface des strates présentées précédemment.

5.4. Assemblage multi-matériaux

Il est possible d'obtenir des pièces majoritairement métalliques et céramiques à partir de poudre d'alliage AlSi12 activée, en adaptant les paramètres liés au faisceau laser. Quelques exemples de pièces multi-matériaux sont présentés sur la Figure 137. L'obtention de telles pièces par fusion laser à partir d'une poudre unique est à notre connaissance totalement originale. C'est pourquoi, ces travaux de thèse ont fait l'objet d'un dépôt de brevet [FR2000641]. Dans ce qui suit nous nous intéresserons notamment aux interfaces céramique-métal qui constituent, compte tenu des grandes différences physico-chimiques de ces deux types de matériaux, des zones de transition importantes susceptibles de présenter des fissurations. Ces interfaces devront par ailleurs être ultérieurement maîtrisées pour une application technologique adaptée aux composants hyperfréquences.

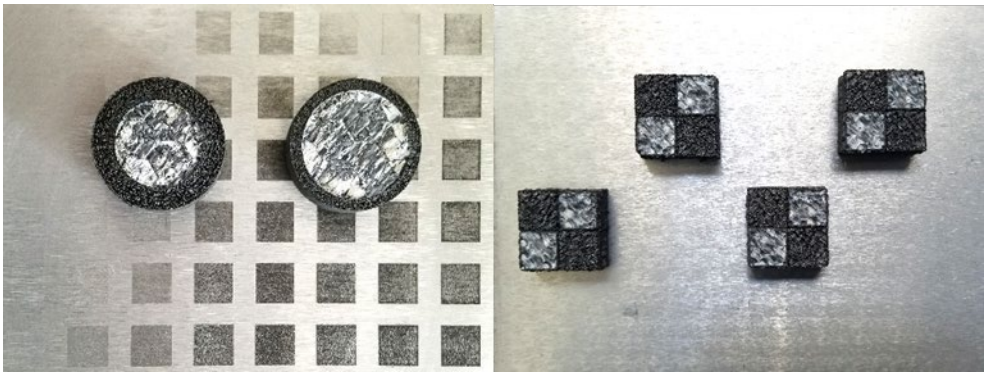


Figure 137 – Exemples de multi-matériaux obtenus à partir de poudre d'alliage AlSi12 activée. Les parties gris clair/blanches sont des matériaux majoritairement céramiques et les parties noires sont des parties majoritairement constituées de métal.

5.4.1. Caractérisation chimique et microstructurale de l'interface métal-céramique

Les micrographies optiques de la Figure 138 montrent plusieurs interfaces entre l'enveloppe métallique et le cœur céramique d'échantillons provenant du cadre rouge de la Figure 125 (36W ≤ P ≤ 54W, v = 1000mm.s^{-1}, E = 1µm, D = 10mm). Quel que soit le plan de coupe (XY ou XZ ou YZ), il y a une forte interpénétration entre le métal et la céramique sur une centaine de microns environ.

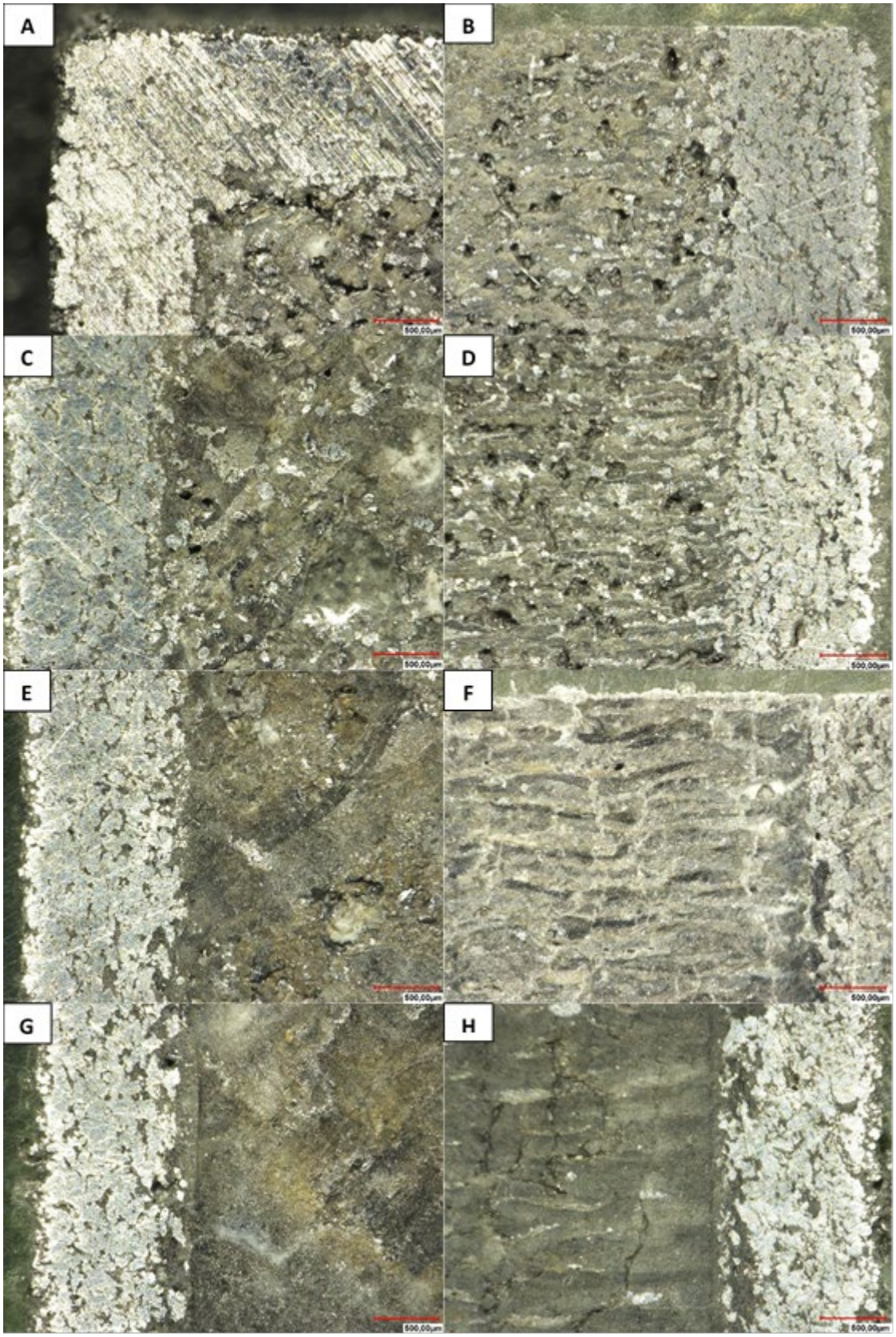


Figure 138 - Micrographies optiques de coupes transversales de l'interface entre l'enveloppe métallique (54W-100mm.s^{-1}-20µm) et le cœur céramique : 36W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (A et B), 42W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (C et D), 48W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (E et F), 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (G et H). Les images A, C, E et G correspondent aux coupes effectuées selon le plan XY tandis que les images B, D, F et H correspondent aux coupes effectuées selon le plan XZ ou YZ.

Des cartographies élémentaires par EDS en microscopie électronique à balayage, montrent la répartition des éléments dans l'interface entre le métal et la céramique pour l'échantillon fabriqué selon les conditions : 54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm (Figure 139). Ces cartographies confirment bien que l'interface n'est pas parfaitement définie et laisse apparaître une « rugosité » moyenne. Les cartographies élémentaires sont similaires pour les autres échantillons présentés précédemment dans la Figure 138.

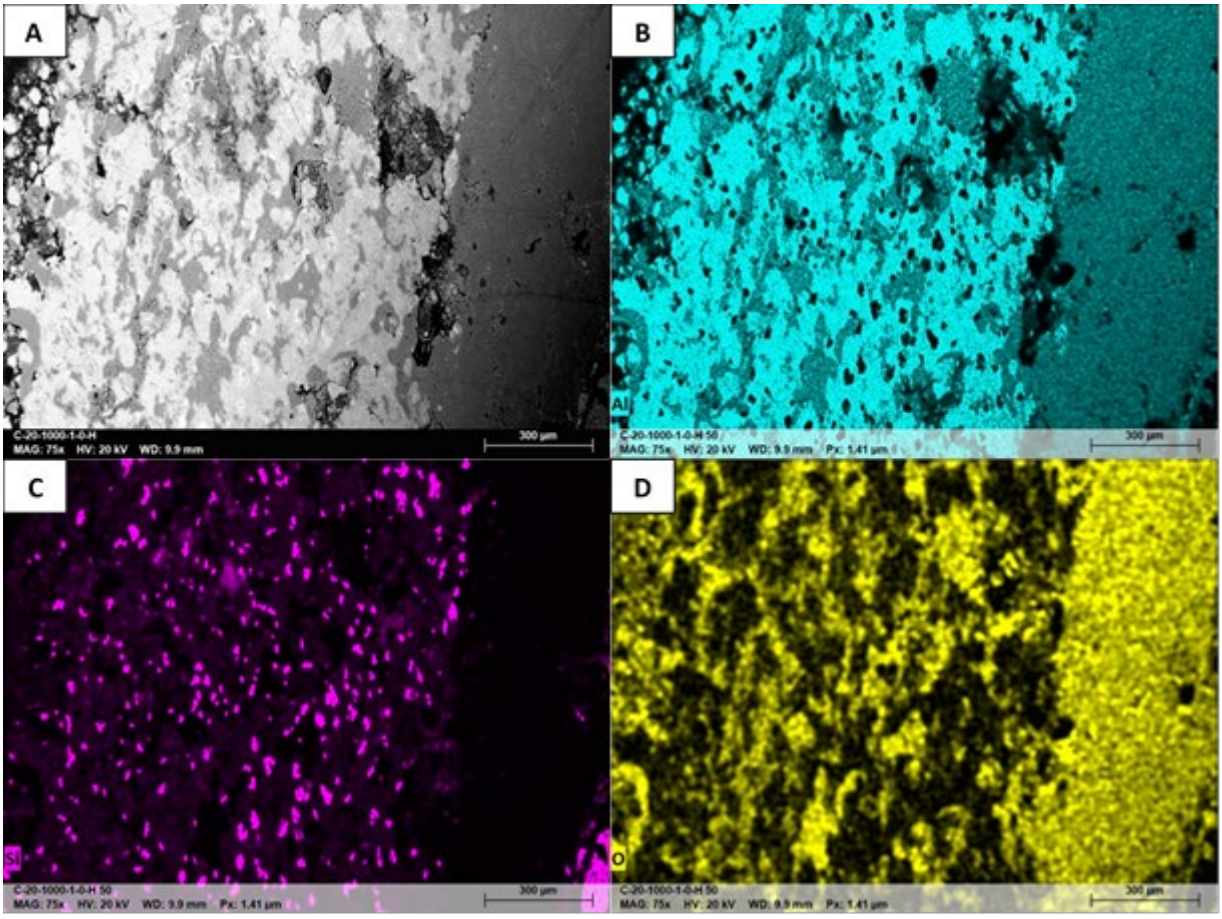


Figure 139 - Micrographie électronique (A) de la coupe horizontale (plan XY) de l'interface entre l'enveloppe métallique (54W-100mm.s^{-1}-20µm) et le cœur céramique (54W-1000mm.s^{-1}-1µm-10mm) (puissance-vitesse-écartement-taille des motifs hexagonaux), associée aux cartographies élémentaires obtenues par EDS (B – Aluminium, C – Silicium, D – Oxygène)

L'amélioration de la qualité de cette interface, encore irrégulière et « rugueuse » sera donc un objectif pour les travaux futurs. Une interface céramique-métal « rugueuse » n'est pas en effet favorable à la propagation électromagnétique sans perte d'énergie dans un guide d'onde, ni très bonne pour la sélectivité de la fréquence de l'onde à propager (il faut des rugosités de l'ordre de quelques microns pour propager dans de très bonnes conditions des ondes dans la bande K ou Ka par exemple).

5.4.2. Caractérisations électriques du métal et de la céramique

Il a été vu précédemment que les parties céramiques et métalliques souffrent de certains défauts. Le métal obtenu est notamment peu densifié et renferme une quantité d'oxyde assez importante. Quant à la céramique, sa densité relative est encore perfectible et son association au métal ne se fait que par une interface rugueuse qu'il conviendrait d'améliorer. Malgré ces défauts, les propriétés électriques de la céramique et du métal ont été évaluées séparément en donnant des résultats intéressants. Les caractérisations électriques ont été effectuées par Thales Alenia Space.

Les propriétés diélectriques de la partie céramique du second cylindre sur l'image de gauche de la Figure 137 ont été mesurées. La permittivité relative ε_r est comprise entre 5 et 7 et les pertes diélectriques tanδ sont inférieures à 10^{-2} jusqu'à 20GHz. Ces performances diélectriques sont inférieures à celles de l'alumine α pure et dense, qui sert de référence pour les matériaux diélectriques employés en hyperfréquences (ε_r proche de 10 et tanδ de l'ordre de 10^{-5} [170]). Toutefois, les valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques de la partie céramique sont proches de la gamme requise pour les applications hyperfréquences (généralement des pertes de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} et des permittivités relatives de 2 à 10 environ [10]). L'assemblage d'un matériau céramique de ce type avec un métal dans un guide d'onde, permettrait en effet d'en réduire le volume de manière significative.

Il est par ailleurs possible d'améliorer la qualité de la céramique au niveau de ses propriétés diélectriques en suivant trois pistes :

- Améliorer la densité de la céramique,
- Oxyder le plus possible le silicium métallique,
- Réduire la quantité d'ions sodium apportés après l'activation par la soude.

On sait en effet que les pertes diélectriques dépendent notamment de la porosité. Elles augmentent de 10^{-5} à 10^{-3} pour l'alumine α quand la porosité passe de 1% à 30% environ [171]. Ce type d'évolution devrait aussi s'appliquer aux propriétés des autres phases présentes qui, même si elles peuvent être considérées à certains égards comme des impuretés, ne sont pas trop pénalisantes pour les propriétés de la céramique dans son ensemble. Les oxynitrures d'aluminium de type γ ont en effet une constante diélectrique ε_r voisine de 8,6 et des pertes à 7GHz de l'ordre de 10^{-4} [172]. De même, les aluminosilicates de sodium ont un ε_r proche de 8 [173] et des pertes tanδ de l'ordre de 10^{-2} pour des fréquences supérieures à 300MHz [174]. Une amélioration de la densité de la partie céramique de nos pièces devrait donc avoir un effet très positif sur leurs performances diélectriques.

De plus, les pertes diélectriques du silicium métallique étant très élevées [175], son oxydation et son incorporation concomitante dans une phase de type oxyde serait elle aussi favorable.

Enfin, pour éviter l'accroissement des pertes diélectriques due à la mobilité des ions sodium dans les aluminosilicates [174], la diminution de la teneur en sodium est souhaitable. Le sodium étant introduit lors de l'activation de la poudre d'alliage AlSi12, la réduction de la quantité de soude utilisée lors de ce processus est donc aussi une voie à privilégier.

Pour affiner la mesure des pertes diélectriques, des plaques en céramique ont été réalisées en fabrication additive (60W-1000mm.s^{-1}-1µm-4mm) pour être caractérisées par le laboratoire XLIM (Figure 140). Cependant, ces mesures n'ont pas pu être effectuées car il a été nécessaire de polir ces plaques de manière à avoir une surface la plus plane possible, permettant d'assurer un excellent contact avec la sonde de mesure. Or, lors du polissage, du fait des très grandes contraintes internes, les plaques se sont cassées. Ceci illustre la problématique des contraintes internes qu'il faudra aussi mieux maîtriser lors de travaux futurs.

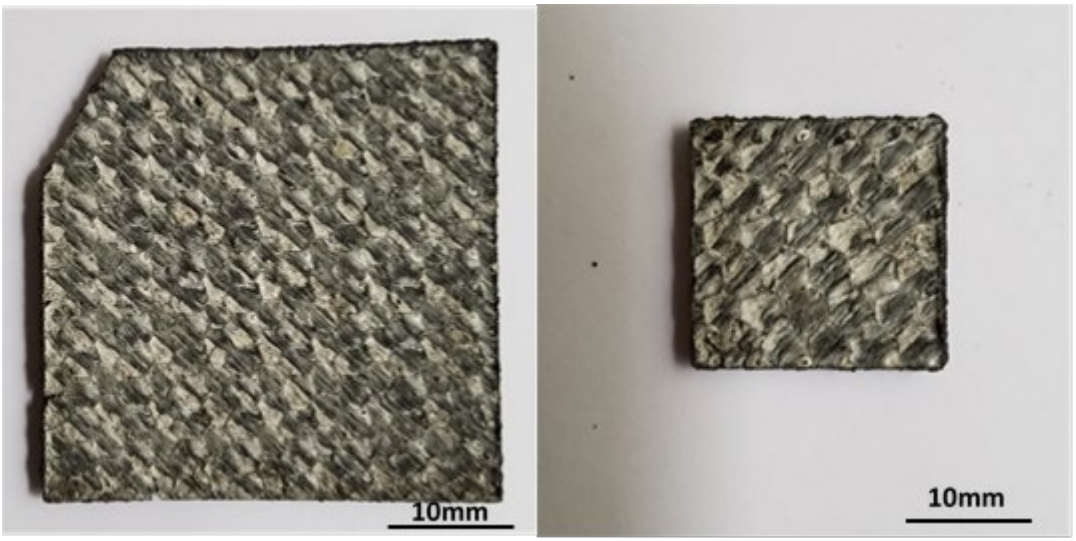


Figure 140 - Photographies des plaques en céramique élaborées en fabrication additive pour faire des mesures fines des pertes diélectriques. La grande plaque (50mmx50mmx2mm) subit de fortes contraintes thermomécaniques comme le montre la courbure des deux extrémités de la plaque. La petite plaque (20mmx20mmx2mm) subit moins de contraintes.

Les propriétés de conduction électrique de la partie métallique ont été évaluées sur des éprouvettes élaborées avec les conditions de fabrication suivantes : 54W-100mm.s^{-1}-20µm-10mm. La résistivité électrique moyenne des éprouvettes est de l'ordre de 1,57.10^{-6} Ωm. A titre de comparaison, la résistivité électrique des parois de la cavité résonante élaborée à partir de la poudre d'alliage AlSi12 non activée (voir chapitre 3) vaut 8,99.10^{-8} Ωm.

Il y a un facteur d'environ 10 à 30 entre les résistivités des parties métalliques fabriquées à partir de poudre d'alliage AlSi12 activée et non activée. L'augmentation de la résistivité résulte, pour la partie métallique fabriquée à partir de poudre d'alliage AlSi12 activée, d'une plus grande quantité d'oxyde formée. Cependant, cette augmentation reste raisonnable pour les applications visées. L'amélioration de la conductivité peut consister à « moins » activer la poudre, c'est-à-dire à diminuer la concentration d'activation au-dessous de 1 mol.L^{-1}. Il faudra donc trouver dans le futur, une activation suffisamment conséquente pour pouvoir oxyder efficacement, préservant par ailleurs le plus possible, le caractère métallique de la poudre.

5.5. Conclusion

Cette étude a montré, pour la première fois, qu'il était possible d'obtenir des pièces multi-matériaux de type métal-céramique à partir d'une poudre unique d'alliage AlSi12 activée, en adaptant simplement les paramètres liés au faisceau laser. Les caractérisations microstructurales et électriques confirment le caractère diélectrique de la céramique et le caractère conducteur du métal. Selon les premières mesures mises en œuvre, la céramique possède une constante diélectrique comprise entre 5 et 7, proche des valeurs recherchées pour réaliser les composants visés. Les pertes diélectriques demeurent cependant élevées, compte tenu probablement d'une densité relative encore trop faible. La qualité du métal reste elle aussi à améliorer sur le plan de la porosité et de la pureté, affectée par une quantité d'oxyde résiduel trop grande. Ces défauts se traduisent notamment par une conductivité électrique 10 à 30 fois plus faible que celle que l'on peut obtenir avec un alliage AlSi12 pur et bien densifié.

Il conviendra donc dans le futur, de perfectionner le procédé mis au point en optimisant en particulier différents paramètres. A ce jour, il semble en effet qu'un choix de la concentration de la solution d'activation chimique différent de celui mis en œuvre au cours de la thèse, puisse conduire à de meilleures performances. Une attaque chimique moins sévère, permettrait notamment de travailler avec une poudre plus proche des caractéristiques du matériaux AlSi12 initial et de fabriquer ainsi plus facilement des parties métalliques plus denses et plus conductrices. Il faudra toutefois garder un compromis satisfaisant pour être en mesure d'élaborer une céramique de bonne qualité. Celle-ci pourrait cependant bénéficier du réglage de certains paramètres de la machine de fabrication qui n'ont pas fait l'objet d'une étude dans ce travail. L'amélioration de la densité du lit de poudre par les moyens de compactage de la machine est par exemple une voie à explorer. La pression partielle en oxygène de l'atmosphère de fabrication, pourrait aussi offrir la possibilité d'accélérer le processus d'oxydation. Par ce biais, le temps de fabrication des sous-ensembles en céramique pourrait être réduit. Ce paramètre lié à la productivité, qui pour les travaux de recherche n'est pas trop pénalisant, est en revanche primordial en vue d'une industrialisation potentielle de notre procédé de fabrication additive multi-matériaux.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de la thèse était de trouver une solution pour réaliser des structures multi-matériaux céramique-métal par fabrication additive, en employant le procédé de fusion de lit de poudre par faisceau laser. L'application technologique visée pour ces structures, était la réalisation de composants hyperfréquences miniaturisés, mettant à profit la conductivité électrique élevée d'un métal ou alliage et la forte constante diélectrique d'une céramique, par exemple de type oxyde.

Il s'agissait par ailleurs de travailler avec une machine conventionnelle et d'éviter le recours à des modifications technologiques importantes, nécessitant des compétences hors du domaine de la science des matériaux. L'idée directrice de la thèse était donc de fabriquer des pièces multi-matériaux à partir d'une poudre unique, en ajustant simplement et pertinemment, les paramètres d'irradiation du faisceau laser. De manière simplifiée, des conditions « douces » devaient conduire à la formation des zones métalliques par fusion-solidification et des conditions plus « dures » devaient générer les parties en céramique de type oxyde, par une oxydation et un frittage *in-situ*. Cela supposait d'être en mesure de conférer à une poudre métallique une réactivité suffisamment faible pour être fusionnée sous air à l'état métallique et suffisamment forte pour que, sous la même atmosphère, elle puisse aussi être transformée en un oxyde massif.

Le choix de la poudre de base s'est porté sur AlSi12. Cet alliage est en effet fréquemment employé en fabrication additive. Il possède par ailleurs des caractéristiques intéressantes, notamment sa faible densité, pour des applications aéronautiques ou spatiales. Son oxydation potentielle en un oxyde d'aluminium majoritaire, permettait en outre d'espérer atteindre une constante diélectrique voisine de 5 à 7, entrant dans la zone intéressante pour la réalisation de composants hyperfréquences visés.

Le premier travail a donc consisté à caractériser une poudre commerciale d'alliage AlSi12. Cette étude a montré qu'il était possible d'oxyder AlSi12 de manière significative à partir de 900°C sous balayage d'air. Le mécanisme d'oxydation à haute température de cet alliage a été étudié en s'appuyant sur les travaux portant sur l'aluminium pur. Il a ainsi été mis en évidence le rôle prépondérant de la formation d'une couche d'oxyde protectrice à la surface des grains. La nature chimique et la microstructure de cette couche évoluent en fonction de la température. Cette évolution entraîne des fissurations de cette couche, qui facilite l'oxydation et explique des gains de masse importants. Par ailleurs, le silicium présent dans l'alliage conserve son caractère métallique majoritaire par rapport à l'aluminium. Des essais d'oxydation ont été réalisés en fabrication additive en agissant sur les paramètres liés à la puissance et à la dynamique du faisceau laser. Ces essais ont montré qu'il n'était pas possible de transformer la poudre métallique en un oxyde dense à l'aide de paramètres raisonnables, les temps de fabrication étant extrêmement longs. Parallèlement à l'étude de l'oxydation de l'alliage commercial, une cavité résonante pour les hyperfréquences a été réalisée à partir de paramètres de fabrication optimisés lors de la thèse (orientation de la pièce, paramètres et stratégies liées au faisceau laser) pour se positionner par rapport à l'état de l'art de la fabrication de composants hyperfréquences. Cette cavité a été évaluée par Thales Alenia Space qui a montré que ses caractéristiques étaient supérieures à l'état de l'art.

La démonstration de l'impossibilité de former un oxyde densifié à partir de la poudre d'alliage AlSi12 commerciale, a conduit à rechercher un traitement chimique destiné à endommager la couche de passivation et à la remplacer par une couche plus perméable à l'oxygène. La démarche a consisté à « activer » la poudre à l'aide d'une solution chimique d'attaque pour « fragiliser » la couche d'oxyde naturelle de passivation autour des grains. Le choix s'est porté sur des solutions de soude NaOH dont le ratio d'activation a été fixé à 1ml de soude pour 1g de poudre, de manière à immerger complètement la poudre sans employer trop de réactif. Différentes concentrations ont été testées et leurs effets sur l'alliage ont été déterminés. Il a été ainsi montré que la surface des grains métalliques était fortement modifiée par la formation d'une couche oxydée de nature différente selon la concentration de soude étudiée. Aux faibles concentrations en soude, la couche de passivation naturelle est remplacée par un oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH à grande surface spécifique. Pour des concentrations plus fortes, un hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ se substitue à l'oxyhydroxyde AlOOH et il apparaît progressivement un carbonate de sodium Na_2CO_3.

Aux concentrations les plus élevées se forme un aluminosilicate de sodium complexe à la surface des grains métalliques. L'augmentation de la concentration d'attaque induit une dégradation du comportement rhéologique des poudres activées, qui est un paramètre important dans la qualité du lit de poudre formé. Il est à noter que quel que soit la concentration d'activation, la poudre devient plus absorbante pour la longueur d'onde du faisceau laser employée en fabrication additive, par rapport à la poudre commerciale de base.

Pour étudier l'efficacité de l'attaque chimique sur l'oxydation à haute température de la poudre activée par rapport à la poudre de base, la préparation incluant la solution de soude à 1 $mol.L^{-1}$ a été choisie. Elle permet en effet de remplacer la couche de passivation native compacte, par une couche d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ poreuse, tout en limitant la formation de carbonate de sodium Na_2CO_3 associée, et d'accroître fortement la réactivité du cœur métallique des grains vis-à-vis de l'oxygène, tout en préservant un comportement électrique global de type métallique. L'étude du comportement thermique de la poudre activée par une solution de soude à 1 $mol.L^{-1}$ a permis de mettre en évidence un fort gain de réactivité vis-à-vis de l'oxygène de l'air, l'oxydation se faisant très rapidement entre 800 et 900°C, contrairement à la poudre d'alliage AlSi12 de référence. Il a été montré par ailleurs qu'après une phase de déshydratation des hydroxydes, intervenant entre 300 et 600 °C, se formaient progressivement différentes phases métastables de l'alumine au détriment de l'aluminium métallique. A partir de 900°C, l'alumine alpha prédomine et coexiste avec des aluminosilicates de sodium et du silicium à l'état métallique qui est sous forme de grains sphériques dispersés.

Sans pour autant être assuré de l'optimisation de l'activation chimique de la poudre, il paraissait à ce stade raisonnable d'aborder la problématique de la fabrication additive de pièces constituées de parties distinctes, de type céramique ou métallique. Une grande quantité de poudre d'alliage AlSi12, de l'ordre du kilogramme, a été activée avec une solution de soude concentrée à $1mol.L^{-1}$ pour réaliser des pièces multi-matériaux en fabrication additive.

L'étude paramétrique de l'oxydation *in-situ* a montré qu'il était possible pour la première fois, d'obtenir des pièces multi-matériaux de type métal-céramique à partir d'une poudre unique d'alliage AlSi12 activé, en adaptant judicieusement les paramètres liés au faisceau laser. Un brevet a été déposé suite aux résultats de ces travaux de cette étude sous le nom de « procédé de fabrication additive d'une pièce multi-matériaux par fabrication additive, selon la technique de fusion sélective ou de frittage sélectif de poudre par laser » [FR2000641]. Les caractérisations microstructurales et électriques ont confirmé le caractère diélectrique de la céramique et le caractère conducteur du métal. Selon les premières mesures mises en œuvre, la céramique possède une constante diélectrique comprise entre 5 et 7, proche des valeurs recherchées pour réaliser les composants visés. Les pertes diélectriques demeurent cependant élevées, compte tenu probablement d'une densité relative encore trop faible. La qualité du métal reste elle aussi à améliorer sur le plan de la porosité et de la pureté, affectée par une quantité d'oxyde résiduel trop grande. Ces défauts se traduisent notamment par une conductivité électrique 10 à 30 fois plus faible que celle que l'on peut obtenir avec un alliage AlSi12 pur et bien densifié.

Bien que l'objectif initial de la thèse ait été atteint, Il conviendra donc dans le futur, de perfectionner le procédé mis au point en optimisant en particulier différents paramètres. L'étude a montré que la partie métallique renfermait une proportion de matière oxydée non négligeable, c'est pourquoi il conviendrait d'utiliser une poudre activée avec une solution de soude moins concentrée de manière à obtenir des parties purement métalliques conductrices et denses. Cependant, l'effet sensibilisant de l'activation devra être conservé pour obtenir des parties céramiques denses de bonne qualité. Un point de fonctionnement sera à trouver.

Si une partie importante des paramètres liés à la puissance et à la dynamique du laser a été explorée, il reste d'autres paramètres à évaluer comme ceux liés au lit de poudre (compactage, montée d'alimentation, épaisseur de mise en couche, séquence de mise en couche) qui permettraient d'obtenir des multi-matériaux plus denses. Par ailleurs, d'autres stratégies de trajectoire du faisceau laser pourraient être approfondies (pavage hexagonal et contours concentriques) de manière à avoir des multi-matériaux plus homogènes dont les interfaces céramique-métal seraient plus nettes.

Enfin, la pression partielle en oxygène de l'atmosphère de fabrication est un autre paramètre important à explorer. En effet, il permet avec la température, de compenser les temps longs de fabrication en facilitant la réaction d'oxydation. Ce paramètre lié à la productivité, qui pour les travaux de recherche n'est pas trop pénalisant, est en revanche primordial en vue d'une industrialisation potentielle de ce procédé de fabrication additive multi-matériaux.

Références bibliographiques

[1] A. K. Maini and V. Agrawal, “Introduction to Satellites and their Applications,” in *Satellite Technology - Principles and Applications*, 3e ed., Chichester: Wiley, 2014, pp. 1–36.

[2] L. J. J. Ippolito, “Satellite Subsystems,” in *Satellite Communications Systems Engineering*, 2e ed., Chichester: Wiley, 2017.

[3] L. J. J. Ippolito, “Introduction to Satellite Communications,” in *Satellite Communications Systems Engineering*, 2e ed., Chichester: Wiley, 2017, pp. 1–16.

[4] A. K. Maini and V. Agrawal, “Communication Satellites,” in *Satellite Technology - Principles and Applications*, 3e ed., Chichester: Wiley, 2014, pp. 473–523.

[5] R. J. Cameron, C. M. Kudsia, and R. R. Mansour, “High-Power Considerations in Microwave Filter Networks,” in *Microwave Filters for Communication Systems*, 2e ed., Hoboken: Wiley, 2018, pp. 643–677.

[6] F. Gautier, “Introduction aux hyperfréquences,” *Tech. l’Ingénieur*, 2005.

[7] ITU-R V.431-8, “Nomenclature of the frequency and wavelengh bands used in telecommunications.” ITU, p. 3, 2015, [Online]. Available: http://www.itu.int/ITU-R/go/patents/en.

[8] I. S. 521™-2019, “IEEE Standard Letter Designations for Radar-Frequency Bands.” IEEE Standards Association, p. 13, 2019.

[9] M. Ney, “Bases de l’électromagnétisme,” *Tech. l’ingénieur*, pp. 1–19, 2015.

[10] R. J. Cameron, C. M. Kudsia, and R. R. Mansour, “Dielectric Constants and Loss Tangents of Some Materials,” in *Microwave Filters for Communication Systems*, 2e ed., Hoboken: Wiley, 2018, pp. 865–865.

[11] R. J. Cameron, C. M. Kudsia, and R. R. Mansour, “Conductivities of Metals,” in *Microwave Filters for Communication Systems*, 2e ed., Hoboken: Wiley, 2018, pp. 863–863.

[12] P.-F. Combes and R. Crampagne, “Circuits passifs hyperfréquences. Introduction,” *Tech. l’Ingénieur*, pp. 1–2, 2002.

[13] P.-F. Combes and R. Crampagne, “Circuits passifs hyperfréquences - Guides d’ondes métalliques,” *Tech. l’Ingénieur*, pp. 1–20, 2002.

[14] M. Ney and C. Kärnfelt, “Structures de guidage HF - Propagation et géométrie,” *Tech. l’Ingénieur*, pp. 1–16, 2015.

[15] P.-F. Combes and R. Crampagne, “Circuits passifs hyperfréquences - Éléments passifs réciproques,” *Tech. l’Ingénieur*, no. 0, pp. 1–22, 2003.

[16] P.-F. Combes and R. Crampagne, “Circuits passifs hyperfréquences - Filtres et cavités,” *Tech. l’ingénieur*, no. 0, pp. 1–24, 2002, [Online]. Available: http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/hyperfrequences-circuits-et-emetteurs-de-puissance-42281210/circuits-passifs-hyperfrequences-e1402/.

[17] R. J. Cameron, C. M. Kudsia, and R. R. Mansour, “Microwave Resonators,” in *Microwave Filters for Communication Systems*, 2e ed., Hoboken: Wiley, 2018, pp. 373–394.

[18] NF EN ISO/ASTM 52900, “Fabrication additive — Principes généraux — Terminologie.” AFNOR, 2017.

[19] F. Laverne, F. Segonds, and P. Dubois, “Fabrication additive - Principes généraux,” *Techniques de l’Ingénieur*. Techniques de l’Ingénieur, p. 15, 2018, [Online]. Available: www.techniques-ingenieur.fr.

[20] W. K. Swainson, “Method of producing a three-dimensional figure by holography,” UK, 1243044, 1967.

[21] T. Wohlers and T. Gornet, “History of additive manufacturing,” Fort Collins, 2020.

[22] P. DiMatteo, “Method of Generating and Constructing Three-Dimensional Bodies,” 3932923, 1974.

[23] H. Kodama, “Stereoscopic figure drawing device,” 56144478, 1980.

[24] H. Kodama, “Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 52, no. 11, pp. 1770–1773, 1981, doi: 10.1063/1.1136492.

[25] A. Herbert, “Solid Object Generation,” *J. Appl. Photogr. Eng.*, vol. 8, pp. 185–188, 1982.

[26] J.-C. André, A. Le Mehauté, and O. De Witte, “Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle,” 2567668, 1984.

[27] C. Hull, “Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography,” 4575330, 1984.

[28] 3D Systems, “Our Story,” 2020. https://www.3dsystems.com/our-story (accessed Jun. 19, 2020).

[29] Y. Marutani, “Optical Shaping Method,” 60247515, 1984.

[30] T. Morihara and F. Abe, “Apparatus for forming solid configuration,” 61114818, 1984.

[31] S. S. Crump, “Apparatus and method for creating three-dimensional objects,” 5121329, 1989.

[32] M. Feygin, “Apparatus and method for forming an integral object from laminations,” 8707538, 1986.

[33] D. White, “Ultrasonic Object Consolidation,” 6519500, 1999.

[34] C. R. Deckard, “Method and apparatus for producing parts by selective sintering,” 4863538, 1986.

[35] EOS, “History,” 2020. https://www.eos.info/en/about-us/history (accessed Jun. 19, 2020).

[36] W. Meiners, K. Wissenbach, and A. Gasser, “Selective laser sintering at melting temperature,” 9824574, 1996.

[37] E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, and P. A. Williams, “Three-dimensional printing techniques,” 5204055, 1989.

[38] R. C. Sanders, J. L. Forsyth, and K. Philbrook, “3-D Model Maker,” 9505943, 1993.

[39] F. G. Arcella and G. G. Lessmann, “Casting shapes,” 4818562, 1987.

[40] M. Molitch-Hou, *1 - Overview of additive manufacturing process*. Elsevier Inc., 2018.

[41] F. P. Jeantette, D. M. Keicher, J. A. Romero, and L. P. Schanwald, “Method and system for producing complex-shape objects,” 6046426, 1996.

[42] J. Koch and J. Mazumder, “Apparatus and method for monitoring and controlling multi-layer laser cladding,” 6122564, 1998.

[43] G. Additive, “Milestones,” 2020. https://www.ge.com/additive/who-we-are/about-arcam (accessed Jun. 19, 2020).

[44] R. Larson, “Method and device for producing three-dimensional bodies,” 307209, 1993.

[45] RepRap, “RepRap,” 2020. https://reprap.org/wiki/About (accessed Jun. 21, 2020).

[46] T. Chartier, V. Pateloup, and C. Chaput, “Élaboration de Pièces Céramiques par Fabrication Additive,” *Tech. l’ingénieur*, 2018, [Online]. Available: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-42578210/elaboration-de-pieces-ceramiques-par-fabrication-additive-n4807/.

[47] T. Wohlers *et al.*, “Wohlers Report - 3D Printing and Additive Manufacturing - Global State of the Industry,” Fort Collins, 2020.

[48] C. F. Revelo and H. A. Colorado, “3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 5673–5682, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.219.

[49] L. Fieber, S. S. Bukhari, Y. Wu, and P. S. Grant, “In-line measurement of the dielectric permittivity of materials during additive manufacturing and 3D data reconstruction,” *Additive Manufacturing*, vol. 32. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.101010.

[50] I. Pasquet, V. Baco-Carles, P. Chamelot, M. Gibilaro, L. Massot, and P. Tailhades, “A multimaterial based on metallic copper and spinel oxide made by powder bed laser fusion: A new nanostructured material for inert anode dedicated to aluminum electrolysis,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 278, no. August 2019, p. 116452, 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116452.

[51] M. Mobaraki, M. Ghaffari, A. Yazdanpanah, Y. Luo, and D. K. Mills, “Bioinks and bioprinting: A focused review,” *Bioprinting*, vol. 18, no. August 2019, p. e00080, 2020, doi: 10.1016/j.bprint.2020.e00080.

[52] P. Roumanille, “Matériaux d’assemblage basse température pour applications électroniques : de l’intérêt des oxalates et formiates de métaux,” Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2018.

[53] GE Additive, “GE Additive,” 2020. https://www.ge.com/additive/ (accessed Jun. 22, 2020).

[54] 3D Systems, “3D Systems,” 2020. https://fr.3dsystems.com/.

[55] Stratasys, “Stratasys,” 2020. https://www.stratasys.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[56] Kloé, “Kloé,” 2020. https://www.kloe-france.com/fr (accessed Jun. 22, 2020).

[57] Envisiontec, “Envisiontec,” 2020. https://envisiontec.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[58] Prodways, “Prodways,” 2020. https://www.prodways.com/fr/ (accessed Jun. 22, 2020).

[59] Solidscape, “Solidscape,” 2020. https://www.solidscape.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[60] Markforged, “Markforged,” 2020. https://markforged.com/metal-x/ (accessed Jun. 22, 2020).

[61] Optomec, “Optomec,” 2020. https://optomec.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[62] ExOne, “ExOne,” 2020. https://www.exone.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[63] EOS, “EOS,” 2020. https://www.eos.info/en (accessed Jun. 22, 2020).

[64] SLM Solutions, “SLM Solutions,” 2020. https://www.slm-solutions.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[65] BeAM, “BeAM,” 2020. https://www.beam-machines.fr/ (accessed Jun. 22, 2020).

[66] DMD3D, “DMD3D,” 2020. http://www.dm3dtech.com/ (accessed Jun. 22, 2020).

[67] Sciaky, “Sciaky,” 2020. https://www.sciaky.com/fr/ (accessed Jun. 22, 2020).

[68] M. Siemer, C. Overy, A. Christensen, and S. Rouse, “Applications,” Fort Collins, 2020.

[69] L. Nickels, “AM and aerospace: An ideal combination,” *Met. Powder Rep.*, vol. 70, no. 6, pp. 300–303, 2015, doi: 10.1016/j.mprp.2015.06.005.

[70] A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, and M. Mehrpouya, “Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review,” *J. Manuf. Syst.*, vol. 53, no. September, pp. 124–149, 2019, doi: 10.1016/j.jmsy.2019.08.005.

[71] M. Bici *et al.*, “Development of a multifunctional panel for aerospace use through SLM additive manufacturing,” *Procedia CIRP*, vol. 67, pp. 215–220, 2018, doi: 10.1016/j.procir.2017.12.202.

[72] S. Torres-Carrillo, H. R. Siller, C. Vila, C. López, and C. A. Rodríguez, “Environmental analysis of selective laser melting in the manufacturing of aeronautical turbine blades,” *J. Clean. Prod.*, vol. 246, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119068.

[73] T. Ünal-Saewe, L. Gahn, J. Kittel, A. Gasser, and J. H. Schleifenbaum, “Process development for tip repair of complex shaped turbine blades with IN718,” *Procedia Manuf.*, vol. 47, no. 2019, pp. 1050–1057, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.04.114.

[74] G. Allevi, M. Cibeca, R. Fioretti, R. Marsili, R. Montanini, and G. Rossi, “Qualification of additively manufactured aerospace brackets: A comparison between thermoelastic stress analysis and theoretical results,” *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 126, no. May, pp. 252–258, 2018, doi: 10.1016/j.measurement.2018.05.068.

[75] A. Boschetto *et al.*, “Selective Laser Melting of a 1U CubeSat structure. Design for Additive Manufacturing and assembly,” *Acta Astronaut.*, vol. 159, no. March, pp. 377–384, 2019, doi: 10.1016/j.actaastro.2019.03.041.

[76] K. Lomakin *et al.*, “3D Printed Copper Waveguides by Selective Electron Beam Melting Process for E-Band,” *2019 49th Eur. Microw. Conf. EuMC 2019*, pp. 774–777, 2019, doi: 10.23919/EuMC.2019.8910893.

[77] O. A. Peverini *et al.*, “Additive Manufacturing of Antenna-Feed Chains,” no. September, pp. 20–22, 2017.

[78] G. Addamo, O. A. Peverini, F. Paonessa, and G. Virone, “Additive Manufacturing of K / Ka / Q / V-Band Feed-Horns,” no. 1, pp. 2–5, 2019.

[79] G. Addamo, O. A. Peverini, D. Manfredi, F. Calignano, M. Lumia, and G. Virone, “Application of selective laser melting to the manufacturing of antenna-feed chain components,” *Proc. 2017 19th Int. Conf. Electromagn. Adv. Appl. ICEAA 2017*, pp. 812–813, 2017, doi: 10.1109/ICEAA.2017.8065374.

[80] O. A. Peverini *et al.*, “Additive manufacturing of Ku/K-band waveguide filters: A comparative analysis among selective-laser melting and stereolithography,” *IET Microwaves, Antennas Propag.*, vol. 11, no. 14, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1049/iet-map.2017.0151.

[81] G. H. Loh, E. Pei, D. Harrison, and M. D. Monzón, “An overview of functionally graded additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 23, no. November 2017, pp. 34–44, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.06.023.

[82] E. Saleh *et al.*, “3D inkjet-printed UV-curable inks for multi-functional electromagnetic applications,” *Addit. Manuf.*, vol. 13, pp. 143–148, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2016.10.002.

[83] F. Zhang *et al.*, “Reactive material jetting of polyimide insulators for complex circuit board design,” *Addit. Manuf.*, vol. 25, no. November 2018, pp. 477–484, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2018.11.017.

[84] A. K. Murray *et al.*, “Selectively-deposited energetic materials: A feasibility study of the piezoelectric inkjet printing of nanothermites,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. March 2017, pp. 69–74, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.003.

[85] M. A. Wagner, J. L. Huang, P. Okle, J. Paik, and R. Spolenak, “Hinges for origami-inspired structures by multimaterial additive manufacturing,” *Mater. Des.*, vol. 191, p. 108643, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108643.

[86] P. F. Flowers, C. Reyes, S. Ye, M. J. Kim, and B. J. Wiley, “3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament,” *Addit. Manuf.*, vol. 18, no. 2017, pp. 156–163, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.10.002.

[87] T. J. Fleck, A. K. Murray, I. E. Gunduz, S. F. Son, G. T. C. Chiu, and J. F. Rhoads, “Additive manufacturing of multifunctional reactive materials,” *Addit. Manuf.*, vol. 17, pp. 176–182, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.08.008.

[88] J. O. Hardin, C. A. Grabowski, M. Lucas, M. F. Durstock, and J. D. Berrigan, “All-printed multilayer high voltage capacitors with integrated processing feedback,” *Addit. Manuf.*, vol. 27, no. October 2018, pp. 327–333, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.02.011.

[89] M. O. F. Emon, F. Alkadi, D. G. Philip, D. H. Kim, K. C. Lee, and J. W. Choi, “Multi-material 3D printing of a soft pressure sensor,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, no. June, pp. 629–638, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.06.001.

[90] D. Han, C. Yang, N. X. Fang, and H. Lee, “Rapid multi-material 3D printing with projection micro-stereolithography using dynamic fluidic control,” *Addit. Manuf.*, vol. 27, no. April, pp. 606–615, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.03.031.

[91] D. J. Roach, C. M. Hamel, C. K. Dunn, M. V. Johnson, X. Kuang, and H. J. Qi, “The m4 3D printer: A multi-material multi-method additive manufacturing platform for future 3D printed structures,” *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. June, p. 100819, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100819.

[92] W. Li *et al.*, “Fabrication and characterization of a functionally graded material from Ti-6Al-4V to SS316 by laser metal deposition,” *Addit. Manuf.*, vol. 14, pp. 95–104, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2016.12.006.

[93] J. Nie, L. Wei, D. ling Li, L. Zhao, Y. Jiang, and Q. Li, “High-throughput characterization of microstructure and corrosion behavior of additively manufactured SS316L-SS431 graded material,” *Addit. Manuf.*, vol. 35, no. November 2019, p. 101295, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101295.

[94] H. Sahasrabudhe, R. Harrison, C. Carpenter, and A. Bandyopadhyay, “Stainless steel to titanium bimetallic structure using LENS™,” *Addit. Manuf.*, vol. 5, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.addma.2014.10.002.

[95] N. Kang *et al.*, "On the effect of the thermal cycle during the directed energy deposition application to the in-situ production of a Ti-Mo alloy functionally graded structure," *Additive Manufacturing*, vol. 31. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100911.

[96] C. Schneider-Maunoury, L. Weiss, P. Acquier, D. Boisselier, and P. Laheurte, "Functionally graded Ti6Al4V-Mo alloy manufactured with DED-CLAD ® process," *Addit. Manuf.*, vol. 17, pp. 55–66, 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.07.008.

[97] B. Onuike and A. Bandyopadhyay, "Additive manufacturing of Inconel 718 – Ti6Al4V bimetallic structures," *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. June, pp. 844–851, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.06.025.

[98] N. Chen *et al.*, "Microstructural characteristics and crack formation in additively manufactured bimetal material of 316L stainless steel and Inconel 625," *Addit. Manuf.*, vol. 32, no. February, p. 101037, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101037.

[99] B. Onuike and A. Bandyopadhyay, "Bond strength measurement for additively manufactured Inconel 718- GRCop84 copper alloy bimetallic joints," *Addit. Manuf.*, vol. 27, no. April, pp. 576–585, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.04.003.

[100] B. Onuike, B. Heer, and A. Bandyopadhyay, "Additive manufacturing of Inconel 718—Copper alloy bimetallic structure using laser engineered net shaping (LENS^{TM})," *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. February, pp. 133–140, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.02.007.

[101] Y. Zhang and A. Bandyopadhyay, "Direct fabrication of bimetallic Ti6Al4V+Al12Si structures via additive manufacturing," *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. April, p. 100783, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100783.

[102] W. Meng *et al.*, "Additive manufacturing of a functionally graded material from Inconel625 to Ti6Al4V by laser synchronous preheating," vol. 275, no. January 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116368.

[103] V. Chaudhary *et al.*, "Additive manufacturing of functionally graded Co e Fe and Ni e Fe magnetic materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 823, p. 153817, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153817.

[104] Y. Zhang and A. Bandyopadhyay, "Direct fabrication of compositionally graded Ti-Al 2 O 3 multi-material structures using Laser Engineered Net Shaping," *Addit. Manuf.*, vol. 21, no. March, pp. 104–111, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.03.001.

[105] H. Rao, R. P. Oleksak, K. Favara, A. Harooni, B. Dutta, and D. Maurice, "Behavior of yttria-stabilized zirconia (YSZ) during laser direct energy deposition of an Inconel 625-YSZ cermet," *Addit. Manuf.*, vol. 31, no. June 2019, p. 100932, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100932.

[106] O. Oyelola, P. Crawforth, R. M'Saoubi, and A. T. Clare, "Machining of functionally graded Ti6Al4V/ WC produced by directed energy deposition," *Addit. Manuf.*, vol. 24, no. June, pp. 20–29, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.09.007.

[107] U. Savitha, G. J. Reddy, V. Singh, A. A. Gokhale, and M. Sundararaman, "Materials Characterization Additive laser deposition of compositionally graded NiCrAlY-YSZ multi-materials on IN625-NiCrAlY substrate," *Mater. Charact.*, vol. 164, no. November 2019, p. 110317, 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2020.110317.

[108] A. R. Kannan, S. M. Kumar, N. P. Kumar, N. S. Shanmugam, and A. S. Vishnu, "Process-microstructural features for tailoring fatigue strength of wire arc additive manufactured functionally graded material of SS904L and Hastelloy C-276," *Mater. Lett.*, vol. 274, p. 127968, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127968.

[109] C. Shen, X. Hua, M. Reid, K. Liss, and G. Mou, “Thermal induced phase evolution of Fe e Fe 3 Ni functionally graded material fabricated using the wire-arc additive manufacturing process : An in-situ neutron diffraction study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 826, p. 154097, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154097.

[110] C. Wei, Z. Sun, Y. Huang, and L. Li, “Embedding anti-counterfeiting features in metallic components via multiple material additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 24, no. August, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.09.003.

[111] C. Wei, L. Li, X. Zhang, and Y. H. Chueh, “3D printing of multiple metallic materials via modified selective laser melting,” *CIRP Ann.*, vol. 67, no. 1, pp. 245–248, 2018, doi: 10.1016/j.cirp.2018.04.096.

[112] C. Anstaett, C. Seidel, and G. Reinhart, “Fabrication of 3D multi-material parts using laser-based powder bed fusion,” *Solid Free. Fabr. 2017 Proc. 28th Annu. Int. Solid Free. Fabr. Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2017*, pp. 1548–1556, 2020.

[113] S. C. Bodner *et al.*, “Inconel-steel multilayers by liquid dispersed metal powder bed fusion: Microstructure, residual stress and property gradients,” *Addit. Manuf.*, vol. 32, no. August 2019, p. 101027, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.101027.

[114] X. Zhang, Y. hui Chueh, C. Wei, Z. Sun, J. Yan, and L. Li, “Additive manufacturing of three-dimensional metal-glass functionally gradient material components by laser powder bed fusion with in situ powder mixing,” *Additive Manufacturing*, vol. 33. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101113.

[115] A. Nazarov, V. A. Safronov, R. S. Khmyrov, and I. Shishkovsky, “Fabrication of Gradient Structures in the Ni - Al System via SLM Process,” *Procedia IUTAM*, vol. 23, pp. 161–166, 2017, doi: 10.1016/j.piutam.2017.06.017.

[116] C. F. Tey, X. Tan, S. L. Sing, and W. Y. Yeong, “Additive manufacturing of multiple materials by selective laser melting: Ti-alloy to stainless steel via a Cu-alloy interlayer,” *Addit. Manuf.*, vol. 31, no. November 2019, p. 100970, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100970.

[117] A. Hadadzadeh, B. S. Amirkhiz, S. Shakerin, J. Kelly, J. Li, and M. Mohammadi, “Microstructural investigation and mechanical behavior of a two-material component fabricated through selective laser melting of AlSi10Mg on an Al-Cu-Ni-Fe-Mg cast alloy substrate,” *Addit. Manuf.*, vol. 31, no. June 2019, p. 100937, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100937.

[118] S. Shakerin, A. Hadadzadeh, B. S. Amirkhiz, S. Shamsdini, J. Li, and M. Mohammadi, “Additive manufacturing of maraging steel-H13 bimetals using laser powder bed fusion technique,” *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. January, p. 100797, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100797.

[119] L. Ferrage, “Elaboration d’un assemblage céramique-métal par fusion/frittage sélectif(ve) d’un lit de poudre à l’aide d’un laser Nd :YAG,” Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, 2018.

[120] S. Kumar, “CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology Development of Functionally Graded Materials by Ultrasonic Consolidation,” *CIRP J. Manuf. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 85–87, 2010, doi: 10.1016/j.cirpj.2010.07.006.

[121] C. Vargel, “The advantages of aluminium,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 9–16.

[122] C. Vargel, “Physical properties of aluminium,” in *Corrosion of Aluminium*, 2020, pp. 7–8.

[123] C. Vargel, “Aluminium alloy series,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 17–20.

[124] C. Vargel, “Wrought aluminium alloys,” in *Materials Forum*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 25–34.

[125] C. Vargel, “Cast aluminium alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 21–23.

[126] C. Vargel, “1XXX Series,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 447–451.

[127] C. Vargel, “2XXX series alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 453–463.

[128] C. Vargel, “3XXX series alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 465–468.

[129] C. Vargel, “Aluminium casting alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 525–537.

[130] C. Vargel, “5XXX series alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 469–484.

[131] C. Vargel, “6XXX series alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 485–495.

[132] C. Vargel, “7XXX series without copper,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 497–503.

[133] C. Vargel, “7XXX series with copper,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 505–514.

[134] C. Vargel, “Aluminium–lithium alloys,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 515–523.

[135] S. Lathabai, *Additive Manufacturing of Aluminium-Based Alloys and Composites*. Elsevier Ltd., 2018.

[136] J. Zhao, M. Easton, M. Qian, M. Leary, and M. Brandt, “Effect of building direction on porosity and fatigue life of selective laser melted AlSi12Mg alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 729, no. October 2017, pp. 76–85, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.05.040.

[137] T. Kimura, T. Nakamoto, M. Mizuno, and H. Araki, “Effect of silicon content on densification, mechanical and thermal properties of Al-xSi binary alloys fabricated using selective laser melting,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 682, no. November 2016, pp. 593–602, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.11.059.

[138] Y. Zhao, H. B. Liu, and C. Y. Zhao, “Experimental study on the cycling stability and corrosive property of Al-Si alloys as phase change materials in high-temperature heat storage,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 203, no. September, p. 110165, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110165.

[139] R. Konečná, G. Nicoletto, L. Kunz, and E. Riva, “The role of elevated temperature exposure on structural evolution and fatigue strength of eutectic AlSi12 alloys,” *Int. J. Fatigue*, vol. 83, pp. 24–35, 2015, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2015.05.007.

[140] Z. Asghar, G. Requena, and F. Kubel, “The role of Ni and Fe aluminides on the elevated temperature strength of an AlSi12 alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 21–22, pp. 5691–5698, 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.05.033.

[141] R. Rashid *et al.*, “Effect of energy per layer on the anisotropy of selective laser melted AlSi12 aluminium alloy,” *Addit. Manuf.*, vol. 22, no. April, pp. 426–439, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.05.040.

[142] D. J. Young, “Enabling Theory,” in *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2e ed., Elsevier, 2016, pp. 31–84.

[143] D. J. Young, “Oxidation of Alloys I: Single Phase Scales,” in *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, 2e ed., Elsevier, 2016, pp. 193–260.

[144] P. Vanýsek, “Electrochemical Series,” in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92nd ed., Taylor and Francis Group, pp. 20–29.

[145] C. Vargel, “Inorganic bases,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., Elsevier, 2020, pp. 659–665.

[146] C. Vargel, “Inorganic acids,” in *Corrosion of Aluminium*, 2e ed., vol. 5, Elsevier, 2020, pp. 667–681.

[147] S. Milenkovic, V. Dalbert, R. Marinkovic, and A. W. Hassel, “Selective matrix dissolution in an Al-Si eutectic,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 1490–1495, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.031.

[148] R. A. Rahman Rashid, H. Ali, S. Palanisamy, and S. H. Masood, “Effect of process parameters on the surface characteristics of AlSi12 samples made via Selective Laser Melting,” *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 8, pp. 8724–8730, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.07.221.

[149] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, and E. L. Dreizin, “Effect of polymorphic phase transformations in Al2O3 film on oxidation kinetics of aluminum powders,” *Combust. Flame*, vol. 140, no. 4, pp. 310–318, 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2004.10.010.

[150] B. Rufino, M. V. Coulet, R. Bouchet, O. Isnard, and R. Denoyel, “Structural changes and thermal properties of aluminium micro- and nano-powders,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 12, pp. 4224–4232, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.04.014.

[151] N. Salles, “Etude des différents polymorphes de l’alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d’oxydation de l’aluminium : Simulation à l’échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes,” Université de Bourgogne, Université Paris Sud 11, 2014.

[152] S. Markovic, V. Dondur, and R. Dimitrijevic, “FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: Carnegieite and pure sodium nepheline,” *J. Mol. Struct.*, vol. 654, no. 1–3, pp. 223–234, 2003, doi: 10.1016/S0022-2860(03)00249-7.

[153] J. G. Thompson, A. Melnitchenko, S. R. Palethorpe, and R. L. Withers, “An XRD and Electron Diffraction Study of Cristobalite-Related Phases in the NaAlO 2 – NaAlSiO 4 System,” vol. 37, no. 131, pp. 24–37, 1997.

[154] A. Bolt, I. Dincer, and M. Agelin-Chaab, “Experimental study of hydrogen production process with aluminum and water,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 28, pp. 14232–14244, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.160.

[155] P. A. Nikolaychuk, “The Revised Pourbaix Diagram for Silicon,” *Silicon*, vol. 6, no. 2, pp. 109–116, 2014, doi: 10.1007/s12633-013-9172-0.

[156] S. Shayanfar, V. Aghazadeh, A. Saravari, and P. Hasanpour, “Aluminum hydroxide crystallization from aluminate solution using carbon dioxide gas : Effect of temperature and time,” *J. Cryst. Growth*, vol. 496–497, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2018.04.028.

[157] P. Godart, J. Fischman, K. Seto, and D. Hart, “Hydrogen production from aluminum-water reactions subject to varied pressures and temperatures,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 23, pp. 11448–11458, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.140.

[158] A. L. Soli and R. H. Byrne, “CO2 system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO2/H2CO3 ratio in aqueous NaCl solution,” *Mar. Chem.*, vol. 78, no. 2–3, pp. 65–73, 2002, doi: 10.1016/S0304-4203(02)00010-5.

[159] J. B. Condon, “An overview and some uninteresting history of physisorption,” in *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, 2020, pp. 1–57.

[160] R. Dimitrijevic, V. Dondur, P. Vulic, S. Markovic, and S. Macura, “Structural characterization of pure Na-nephelines synthesized by zeolite conversion route,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 65, no. 10, pp. 1623–1633, 2004, doi: 10.1016/j.jpcs.2004.03.005.

[161] D. L. McClane, J. W. Amoroso, K. M. Fox, and A. A. Kruger, “Nepheline crystallization behavior in simulated high-level waste glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 505, no. August 2018, pp. 215–224, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.018.

[162] R. Klingenberg and J. Felsche, “Interstitial Cristobalite-type Compounds (Na20),o.33Na[AlSi04],” *J. Solid State Chem.*, vol. 61, pp. 4–46, 1986.

[163] S. Siddique, M. Awd, J. Tenkamp, and F. Walther, “Development of a stochastic approach for fatigue life prediction of AlSi12 alloy processed by selective laser melting,” *Eng. Fail. Anal.*, vol. 79, pp. 34–50, 2017, doi: 10.1016/j.engfailanal.2017.03.015.

[164] D. J. Young, *Oxidation of Pure Metals*, vol. 119, no. 1957. 2016.

[165] A. Y. Zhang, T. Akashi, and T. Goto, “Electrical conductivity of nonstoichiometric Ba β-alumina single crystals prepared by a floating zone method,” *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 1–2, pp. 77–82, 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2003.09.016.

[166] Y. Okuyama, N. Kurita, and N. Fukatsu, “Defect structure of alumina-rich nonstoichiometric magnesium aluminate spinel,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 1–2, pp. 59–64, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.09.013.

[167] B. Mysen and P. Richet, “Properties of Aluminosilicate Systems,” in *Silicate Glasses and Melts*, 2019, pp. 263–300.

[168] R. Subasri, B. Matovic, H. Näfe, and F. Aldinger, “A low cost synthesis process for vitreous NaAlSi3O8 using sodium zeolite,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 331, no. 1–3, pp. 177–183, 2003, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.067.

[169] N. D. Corbin, “Aluminum oxynitride spinel: A review,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 5, no. 3, pp. 143–154, 1989, doi: 10.1016/0955-2219(89)90030-7.

[170] M. T. Sebastian, “Alumina, Titania, Ceria, Silicate, Tungstate and Other Materials,” in *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 2008, pp. 379–443.

[171] N. M. N. Alford, J. Breeze, and X. Aupi, “Dielectric loss of oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 K to 300 K,” *Key Eng. Mater.*, vol. 224–226, pp. 17–22, 2002, doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.224-226.17.

[172] J. W. McCauley, *Aluminum Nitride and AlON Ceramics, Structure and Properties of*, no. July 2015. Elsevier Ltd., 2016.

[173] Y. Yue, X. Zhang, Y. Xu, S. Huang, and P. Chen, “Structural, dielectric and melting properties of aluminosilicate glasses based on blast furnace slag for printed circuit board applications,” *Mater. Lett.*, vol. 136, pp. 356–358, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.08.090.

[174] X. M. Cui, L. P. Liu, Y. He, J. Y. Chen, and J. Zhou, “A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 1–2, pp. 1–4, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.06.039.

[175] H. S. Kim, K. Chong, and Y. H. Xie, “The promising role of porous Si in mixed-signal integrated circuit technology,” *Phys. Status Solidi Appl. Res.*, vol. 197, no. 1, pp. 269–274, 2003, doi: 10.1002/pssa.200306514.

Titre : Réalisation par fabrication additive de multi-matériaux de type métal-oxyde en vue de la constitution de composants hyperfréquences.

Résumé : La fabrication additive connaît un essor industriel considérable depuis une dizaine d'années. Elle regroupe un ensemble de procédés associés à des matériaux permettant, à partir d'un modèle numérique, de réaliser des pièces 3D par consolidation sélective de matière déposée couche après couche. Elle permet donc de réduire considérablement les coûts de fabrication mais aussi de fabriquer des pièces de formes complexes à haute valeur ajoutée. L'industrie spatiale l'utilise depuis quelques années pour réduire les coûts de fabrication des satellites par allègement de ses composants. Parmi eux, la réduction de taille et l'allègement des composants hyperfréquences complexes embarqués sur satellite, composés de parties métalliques et de parties céramiques, constituent un enjeu d'avenir important car aucun procédé de fabrication additive actuel ne permet de les fabriquer. Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans ce contexte industriel pour fabriquer des objets multi-matériaux de type métal-oxyde en une seule étape en utilisant le procédé de fusion de lit de poudre par faisceau laser. Les travaux effectués ont permis de développer un procédé de fabrication utilisant une poudre unique d'alliage métallique AlSi12 comme matériau de départ. Cette poudre a été préalablement activée par attaque chimique de manière à endommager la couche de passivation native compacte située à la surface des grains métalliques et à la remplacer par une couche plus perméable à l'oxygène. L'influence de la concentration du réactif d'activation sur la nature et la microstructure de la couche oxydée a été étudiée. Le choix de la concentration du réactif chimique a été guidé par la qualité de la couche oxydée mais aussi par l'accroissement de la réactivité du cœur métallique des grains vis-à-vis de l'oxygène, tout en préservant un comportement électrique global de type métallique. L'obtention par fabrication additive, de pièces multi-matériaux métal-céramique a été étudiée en utilisant l'alliage AlSi12 activé à la concentration de réactif choisie. Il a ainsi été montré qu'en adaptant de manière sélective sous air ambiant les paramètres de fabrication liés au faisceau laser, il était possible d'obtenir dans une même pièce, des zones métalliques par fusion sans oxydation *in-situ* et des zones céramiques par oxydation et frittage. Les caractérisations microstructurales et électriques ont confirmé le caractère diélectrique de la céramique et le caractère conducteur du métal.

Mots-clefs : Fabrication additive, Multi-matériaux, Assemblages métal-oxyde, Industrie spatiale, Composants hyperfréquences.

Title: Realization of metal-oxide type multi-materials by additive manufacturing to obtain microwave components

Abstract: Additive manufacturing is growing massively for approximately ten years. It combines a set of processes associated with specific materials, allowing to realize 3D layer-by-layer parts, by selective material consolidating from digital model. It allows reducing considerably manufacturing costs but also manufacturing complex-shaped parts with high added value. Space industry uses additive manufacturing for a last years to reduce manufacturing costs of satellites by components lightering. Amongst them, lightering and size reduction of complex-shaped microwave satellite onboard components, made of metallic and ceramics parts, are a future important challenge because none of current additive manufacturing processes can do that. This thesis work falls within this industrial context to manufacture metal-oxide type multi-material objects in one step by using laser powder bed fusion process. Completed pieces of work during this thesis has allowed to develop additive manufacturing process using single AlSi12 alloy metallic powder raw material. This powder has been prior activated by chemical attack to weaken native and compact passivation layer on metallic grain surface and replace it by permeable to oxygen layer. Influence of reactive solution concentration on oxidized layer nature and microstructure has been studied. Chemical reactive solution concentration choice has been guided by oxidized layer quality, also by reactivity increase of grain metallic core to oxygen while preserving global metallic electrical conductivity. Additive manufacturing of metal-oxide type multi-material parts has been studied, by using activated AlSi12 alloy with specific reactive solution concentration. It has been demonstrated that by fitting laser beam parameters selectively under air atmosphere, it was possible to obtain in the same object metallic parts by melting without oxidizing and ceramic parts by oxidizing and sintering in-situ. Microstructural and electrical characterizations have confirmed dielectric behaviour of ceramic parts and electrical behaviour of metallic parts.

Key words: Additive manufacturing, Multi-material, Metal-oxide assemblies, Space industry, Microwaves components