RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté Égalité Fraternité

Université de Toulouse

Doctorat de l'Université de Toulouse

préparé à l'ISAE-SUPAERO

Alliage à forte entropie réfractaire TiTaVNb obtenue par Fabrication additive LP-DED : élaboration et caractérisation métallurgique et mécanique

---

Thèse présentée et soutenue, le 1er avril 2026 par

Eric BARTH

École doctorale
MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés

Spécialité
Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche
ICA - Institut Clément Ader

Thèse dirigée par
Anis HOR

Composition du jury
M. Clément KELLER, Président, ENI Tarbes
M. Thierry BARRIÈRE, Rapporteur, Université Marie et Louis Pasteur
Mme Delphine RETRAINT, Rapporteure, Université de Technologie de Troyes
Mme Catherine MABRU, Examinatrice, ISAE-SUPAERO
M. Imade KOUTIRI, Examinateur, Arts et Métiers ParisTech
M. Anis HOR, Directeur de thèse, ISAE-SUPAERO

Membres invités
M. Anthony MARTIN, DGA-TA
Mme Elise FERREIRA, SAFRAN ADDITIVE MANUFACTURING CAMPUS

Table des matières

Table des matières . . . iii
Remerciements . . . vii
Acronymes . . . ix

Introduction . . . 1
1 État de l'art . . . 5
1.1 Introduction . . . 6
1.2 Les Alliages Réfractaires à Haute Entropie . . . 6
1.2.1 Alliages à haute entropie . . . 6
1.2.2 Prédiction des phases en présence . . . 7
1.2.3 Propriétés des HEA . . . 10
1.2.4 Origines des propriétés des HEA . . . 11
1.2.5 Utilisation d'éléments réfractaires . . . 12
1.2.6 Alliage d'intérêt de l'étude : TiVNbTa . . . 13
1.3 Procédés de mise en forme des RHEA . . . 16
1.3.1 Fonderie . . . 16
1.3.2 Dépôt de films minces . . . 17
1.3.3 Frittage . . . 17
1.3.4 Procédés additifs . . . 17
1.4 Procédé d'intérêt de l'étude: le Laser-Poudre Dépôt d'Énergie Dirigée (LP-DED) . . . 18
1.4.1 Concept . . . 18
1.4.2 Paramétrisation du procédé . . . 19
1.4.3 Gestion des défauts . . . 19
1.4.4 Dimensions des cordons . . . 20
1.4.5 Mouvement de matière au sein du bain de fusion . . . 21
1.4.6 Cyclage thermique et échauffement . . . 21
1.5 Fabrication des RHEA par LP-DED . . . 22
1.5.1 Matière Première . . . 22
1.5.2 Contrôle de la composition des échantillons . . . 23
1.5.3 Hétérogénéité de la microstructure et infondus . . . 24
1.6 Conclusion . . . 25
2 Identification et optimisation des paramètres procédés . . . 27
2.1 Introduction . . . 28
2.2 Matériaux et méthodes . . . 28
2.2.1 Propriétés des poudres élémentaires . . . 28
2.2.2 Machines utilisées . . . 28
2.2.3 Méthodes de fabrication . . . 33
2.2.4 Méthodes de caractérisation . . . 36
2.3 Hétérogénéité des échantillons sans relasage . . . 37

2.3.1 Observation des hétérogénéités . . . 37
2.3.2 Origines des hétérogénéités . . . 38
2.4 Implémentation d'une étape de relasage . . . 41
2.4.1 Effet homogénéisant du relasage . . . 41
2.4.2 Impact du relasage sur la composition . . . 43
2.4.3 Difficultés de fabrication du TiVNbTa par LP-DED . . . 44
2.5 Optimisation des paramètres procédés . . . 47
2.5.1 Stratégie d'optimisation . . . 47
2.5.2 Analyse de sensibilité des dimensions des échantillons aux paramètres d'entrée . . . 47
2.5.3 Paramètres procédés pour la maximisation de l'homogénéité . . . 52
2.5.4 Paramètres procédés pour la maximisation des propriétés mécaniques . . . 53
2.6 Conclusion . . . 56

3 Analyse de l'écoulement et du dépôt des poudres: maîtrise de la composition des échantillons . . . 59
3.1 Introduction . . . 60
3.2 Description du parcours d'une poudre . . . 61
3.2.1 Du bol de stockage à la buse . . . 61
3.2.2 Circulation dans la buse . . . 62
3.2.3 De la buse au bain de fusion . . . 63
3.3 Étude expérimentale de la variation de composition chimique . . . 64
3.3.1 Considération expérimentale . . . 65
3.3.2 Comparaison entre la composition chimique dans le bol et la composition chimique à la sortie de buse . . . 66
3.3.3 Comparaison entre la composition des poudres sortant de la buse et la composition des échantillons . . . 66
3.4 Modélisation du processus d'écoulement de la poudre . . . 67
3.4.1 Objectif des simulations et analyse de la littérature disponible . . . 67
3.4.2 Principe des simulations . . . 68
3.4.3 Description du modèle CFD . . . 68
3.4.4 Description du modèle DEM . . . 74
3.4.5 Métriques d'analyse de la trajectoire des poudres . . . 76
3.4.6 Simulations de la buse 10Vx . . . 77
3.4.7 Simulation de la buse 24Vx . . . 81
3.4.8 Comparaison entre les buses 10Vx et 24Vx . . . 83
3.5 Dialogue essai-modèle : maîtrise de la composition chimique du dépôt . . . 85
3.5.1 Influence des variations de rendement . . . 85
3.5.2 Influence de la vitesse d'impact et de la forme du bain de fusion sur l'occurrence des ricochets . . . 85
3.5.3 Effet du ratio masse/surface sur la vitesse d'impact : confrontation avec la littérature 87
3.6 Analyse et discussion . . . 87
3.6.1 Validation du modèle . . . 87
3.6.2 Synthèse et discussion . . . 89
3.7 Conclusion . . . 91

4 Propriétés métallurgiques de l'alliage . . . 93
4.1 Introduction . . . 94
4.2 Matériaux et méthodes . . . 94
4.2.1 Échantillons étudiés . . . 94
4.2.2 Présentation du traitement thermique appliqué . . . 95
4.2.3 Méthodes de préparation et de caractérisation . . . 96
4.2.4 Prédiction des phases: la méthode CALPHAD . . . 97
4.3 Étude des hétérogénéités chimiques . . . 98
4.3.1 Hétérogénéité sur la hauteur des murs monocordons . . . 98
4.3.2 Hétérogénéité des blocs massifs . . . 99
4.4 Analyse des phases présentes dans l'alliage . . . 103
4.4.1 Modélisation thermodynamique . . . 103

4.4.2 Analyse expérimentale des phases . . . 105
4.5 Morphologie et orientation des grains du TiVNbTa obtenu par LP-DED . . . 111
4.5.1 Microstructure des murs monocordons . . . 111
4.5.2 Microstructure des blocs massifs . . . 114
4.6 Analyse de la structure dendritique du TiVTaNb obtenu par LP-DED . . . 119
4.6.1 Évolution de la morphologie des dendrites au sein du bain de fusion . . . 119
4.6.2 Espacements interdendritiques et corrélation avec la vitesse de refroidissement . . . 119
4.6.3 Ségrégation chimique . . . 120
4.7 Effet du traitement thermique . . . 121
4.7.1 Sur les phases . . . 121
4.7.2 Sur la morphologie et l'orientation des grains . . . 122
4.7.3 Sur la structure dendritique . . . 122
4.8 Conclusion . . . 125
5 Propriétés Thermomécaniques de l'Alliage . . . 127
5.1 Introduction . . . 128
5.2 Matériaux et méthodes . . . 128
5.2.1 Fabrication et composition chimique des échantillons . . . 128
5.2.2 Traction à froid et à chaud . . . 128
5.2.3 Essais de compression . . . 129
5.2.4 Essais d'oxydation . . . 130
5.3 Comportement en traction . . . 131
5.3.1 À froid . . . 131
5.3.2 A chaud . . . 133
5.4 Comportement en compression . . . 135
5.4.1 Analyses des courbes contraintes-déformations . . . 135
5.4.2 Cartographie EBSD de la section des échantillons post-mortem . . . 138
5.4.3 Évolution des mécanismes de déformation avec la température . . . 140
5.5 Résistance à l'oxydation . . . 141
5.5.1 Gains de masse au cours du temps . . . 141
5.5.2 Observation des échantillons après essais . . . 142
5.6 Comparaison avec la littérature . . . 144
5.7 Conclusion . . . 145
Conclusions et Perspectives . . . 147
Synthèse de la démarche scientifique . . . 147
Principaux résultats . . . 147
Perspectives . . . 149
Bibliographie . . . i

A Étude Thermocalc: influences des éléments d'addition . . . xvii
A.1 Introduction . . . xvii
A.2 Méthode: prédiction de la limite d'élasticité . . . xvii
A.3 Résultats d'analyse . . . xviii
A.3.1 Résistance à l'oxydation . . . xviii
A.3.2 Réduction des coûts et gradient vers des alliages conventionnels . . . xix
A.3.3 Amélioration des propriétés mécaniques à haute température . . . xx
A.4 Diagrammes de phase et évolution de la limite d'élasticité . . . xx
A.4.1 Aluminium . . . xx
A.4.2 Chrome . . . xx
A.4.3 Fer . . . xxi
A.4.4 Molybdène . . . xxi
A.4.5 Nickel . . . xxii
A.4.6 Tungstène . . . xxii
A.4.7 Zirconium . . . xxiii

B Résultats des essais de compression à chaud . . . xxv
B.1 Courbes Contrainte-Déformation . . . xxvi
B.2 EBSD des échantillons de compression . . . xxxii
B.2.1 Relasé - Massif avant compression . . . xxxii
B.2.2 Non Relasé - 20° . . . xxxiv
B.2.3 Relasé - 20° . . . xxxvi
B.2.4 Relasé - 400° . . . xxxviii
B.2.5 Relasé - 600° . . . xl
B.2.6 Relasé - 1000° . . . xlii

C Détails des méthodes expérimentales d'analyse . . . xlv
C.1 Méthodes d'analyse de la microstructure . . . xlv
C.1.1 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) . . . xlv
C.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX) . . . xlv
C.1.3 Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD) . . . xlvi
C.2 Méthode d'analyse de la composition des bandes collantes . . . xlvii
C.3 Gamme de polissage . . . xlviii
C.4 Mesures de Réflectivité . . . xlviii

Remerciements

Après trois années et quelques d'études, voici donc la dernière page que j'écrirai dans mon manuscrit. Me retourner sur cette étape de ma vie, pour le moins semée d'embûches, me renvoie à la longue liste des personnes sans qui cette aventure n'aurait jamais atteint son terme, voire jamais débuté.

Tout d'abord, rien n'aurait pu se faire sans la confiance de tous les jours de mon unique encadrant. Je tiens donc à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse à l'Institut Clément Ader, M. Anis Hor, pour avoir su canaliser mon enthousiasme, et surtout pour avoir autant parié sur moi. J'espère avoir été à la hauteur.

Pour avoir accepté les rôles de rapporteurs, d'examinateurs et d'invités, parfois au pied levé, je remercie les membres de mon jury pour leur travail sur mon manuscrit et leurs regards à la fois curieux et bienveillants. La richesse de nos échanges lors de la soutenance en fait l'un des souvenirs les plus gratifiants de cette thèse.

Un très grand merci à toute l'équipe du DMSM pour leur disponibilité, leur écoute, leurs conseils et leur patience face à mes occasionnelles imbécillités. Je pense tout d'abord à Michael, l'homme qui murmure à l'oreille des machines BeAM, toujours prêt à changer la face du monde, et à Véronique, qui a toujours su répondre à mes demandes parfois farfelues avec, au minimum, un sourire. Merci à tous les membres de l'atelier et à leurs mains d'or, quand bien même la matière première fournie par mes soins était loin d'être coopérative. Merci à Fred et Thierry ainsi qu'à Nathalie côté ICA pour leur assistance et pour m'avoir formé lors de la réalisation de la foultitude d'essais dans le cadre de cette thèse. Merci aussi à Marie-Odile, ange-gardien du bâtiment 38, et à Maelys, sans qui la mécanique administrative de cette thèse aurait rencontré bien des soucis.

Merci également à Marine Moustrous et Anthony Martin, pour avoir assumé la charge de la supervision de cette thèse côté DGA-TA, ainsi qu'à toute l'équipe de caractérisation mécanique. Je garderai de très bons souvenirs de nos échanges, qu'ils soient professionnels, académiques ou personnels.

Beaucoup des magnifiques images parsemant ce manuscrit sont le fruit du travail des membres du Centre Castaing, particulièrement Arnaud, Armel et Claudie. Un immense merci pour votre disponibilité, votre gentillesse et votre expertise. Du côté d'Albi, merci à Rémi, Aurélien et Adrien de la plate-forme MIMAUSA pour leur aide sur les mesures de réflectivité, et à Karim pour sa maitrise sur les mesures DRX. J'adresse aussi mes remerciements à Cyril Fisher et Guenaël Germain, du laboratoire LAMPA, pour nous avoir ouvert leurs portes pour les essais de compression.

J'adresse également un très grand merci à Nicolas Douet, du DAEP, grâce à qui toute la partie simulation fluide a pu voir le jour. Je n'y serais pas arrivé sans ton écoute et ta pédagogie. J'exprime de même ma plus profonde gratitude à Damien Texier, de l'ICA, pour nos nombreux échanges et pour le temps précieux qu'il a su dégager pour la réalisation de cartographies EBSD. Je n'oublie bien sûr pas Kamel, pour son calme à toute épreuve et son souci des autres.

Un travail colossal a également été abattu par Sam Hurel, Jean-Thomas Castelli et Amina Mahjoub, stagiaires au DMSM. Merci beaucoup, vous êtes de ceux qui font briller la science par votre enthousiasme et votre rigueur. Relever les défis de la recherche est toujours plus simple quand on est entouré d'une équipe aussi impliquée.

Plus simplement, un énorme merci à tous ceux avec qui j'ai pu partager mes repas, mes pauses café, mes éclats de rire, mes trajets en bus, mes séances de sport et quelques larmes. Merci à Bryan pour les rires, les rêveries et les jeux, et pour avoir été le pilier qui m'a fait tenir lorsque j'aurais pu m'écrouler. Encore désolé pour les quelques bleus malencontreux infligés à l'escrime. Merci à tous ceux qui ont avec moi trouvé une deuxième maison au bâtiment 38 : Lilou, Mario, Camille, Sulayman, Maxime, Enrico (les deux), Anaïs, Alexandre, Sofia (tank u), Naïma, Brice, Lucas, Janick, Marcello, Neha... Je tremble à l'idée d'oublier de mentionner l'un de vous. Merci à tous mes amis au-delà du laboratoire, pour m'avoir rappelé l'existence du monde en dehors de la thèse, et pour être venus si nombreux et de si loin pour me soutenir. Je vous fais confiance pour vous reconnaître.

Merci à l'équipe de vigiles de l'ISAE-SUPAERO pour n'avoir jamais manqué de me rappeler que les locaux fermaient à 20h. Je souhaite également remercier toutes les figures m'ayant guidé dans mon parcours jusqu'ici. Je pense bien sûr à mes parents, pour m'avoir transmis le goût de l'effort et du travail bien fait. Je suis fier d'être votre fils. De même, merci aux professeurs et aux enseignants qui ont toujours cru en moi malgré les difficultés : M. Vogel et M. Lorit, professeurs au lycée Condorcet, George Fokoua de l'ESTACA et Christine Espinosa de l'ISAE. Merci pour vos enseignements, vos conseils et de m'avoir donné le goût des sciences et de la recherche.

Et en douce conclusion à ces longs remerciements, je remercie Beth et Byron, ma famille choisie, pour leur soutien indéfectible. Je vous aime de tout mon cœur, aujourd'hui et pour toujours.

Acronymes

CFD Mécanique des fluides numérique
DEM Méthode des Éléments Discret
DRX Diffraction des rayons X
EBSD Diffraction des Électron Retrodiffusée
EDS Spectroscopie à Dispersion d'Énergie
FIB Sonde Ionique Focalisée
GND Dislocations Géométriquement Nécessaires
HEA Alliage à Haute Entropie
KAM Mésorientation Moyenne du Noyau
LP-DED Laser Poudre Directed Energy Deposition
MEB Microscope Electronique à Balayage
MET Microscope Electronique en Transmission
RANS Random Average Navier Stokes
RHEA Alliage Réfractaire à Haute Entropie
SAED Diffraction en Aire Sélectionnée

Introduction

De nombreuses ruptures technologiques contemporaines reposent sur la capacité à développer des matériaux capables de fonctionner durablement à haute température, dans des environnements sévèrement contraignants. Les perspectives offertes par la fusion nucléaire, par exemple, impliquent des matériaux soumis à des flux thermiques extrêmes, à des gradients de température élevés et à des milieux chimiquement agressifs. De même, la réduction des émissions de dioxyde de carbone dans le transport aérien passe par l'augmentation de l'efficacité des moteurs, laquelle est directement liée à une élévation de leur température de fonctionnement. Enfin, le développement de moteurs-fusées réutilisables impose des contraintes supplémentaires, combinant cyclage thermique intense, sollicitations mécaniques répétées et conditions d'oxydation particulièrement sévères.

Face à ces exigences, la métallurgie a historiquement répondu par une complexification progressive des alliages. Les superalliages, et en particulier les superalliages à base de nickel, illustrent cette stratégie : un élément principal est enrichi par un nombre croissant d'éléments d'alliage afin d'optimiser simultanément la résistance mécanique, la tenue au fluage, la résistance à l'oxydation et la stabilité microstructurale à haute température. Cette approche a permis des avancées majeures, et les matériaux en découlant demeurent aujourd'hui incontournables dans de nombreuses applications industrielles critiques.

Toutefois, cette logique atteint progressivement ses limites. L'augmentation continue du nombre d'éléments d'alliage et l'introduction de nouveaux éléments de base conduisent naturellement à interroger la hiérarchie traditionnelle entre élément principal et éléments secondaires. Dans ce contexte, les alliages à haute entropie (High Entropy Alloys, HEA) proposent un changement de paradigme : plusieurs éléments sont introduits en proportions comparables, sans élément majoritaire clairement identifié [1, 2]. Les alliages réfractaires à haute entropie (Refractory High Entropy Alloys, RHEA) constituent une déclinaison particulièrement prometteuse de ce concept pour les applications à haute température, en combinant des éléments réfractaires à points de fusion élevés comme le Tungstène (W), le Tantale (Ta) ou le Molybdène (Mo) [3]. À titre d'exemple, les deux premiers RHEA étudiés par Senkov et al. (NbMoTaW et VNbMoTaW) conservent leur résistance mécanique à des températures dépassant largement les températures opérationnelles des superalliages base nickel conventionnels (Figure 1), au prix, néanmoins, d'une densité élevée et d'une faible résistance à l'oxydation [4].

Ce changement conceptuel entraîne cependant la perte des repères traditionnels de la métallurgie des alliages, historiquement basés sur la notion d'élément principal et d'éléments d'addition. Associé à l'explosion du nombre de combinaisons possibles et à la compréhension encore limitée des mécanismes contrôlant leurs propriétés, il complexifie fortement l'identification de compositions d'alliages prometteuses.

Cette problématique n'est pas entièrement nouvelle. Dès la fin du XVIIIe siècle, Franz Karl Achard entreprend une étude systématique des alliages métalliques, rapportée en 1778 dans son ouvrage Recherches sur les propriétés des alliages métalliques [5]. Il y décrit les résultats de près de 900 mélanges différents à partir de onze métaux distincts, dont le fer, le cuivre, l'étain, le plomb, le zinc, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, l'argent, le cobalt et le platine. Cette démarche pionnière, fondée sur l'exploration méthodique de vastes espaces de composition, préfigure les enjeux actuels de la conception d'alliages complexes.

Aujourd'hui, l'ampleur du problème impose toutefois un changement d'échelle. L'exploration des alliages à haute entropie nécessite des approches automatisées : rapides, systématiques et quantitatives. Les méthodes numériques et les approches basées sur l'intelligence artificielle apparaissent comme des outils prometteurs

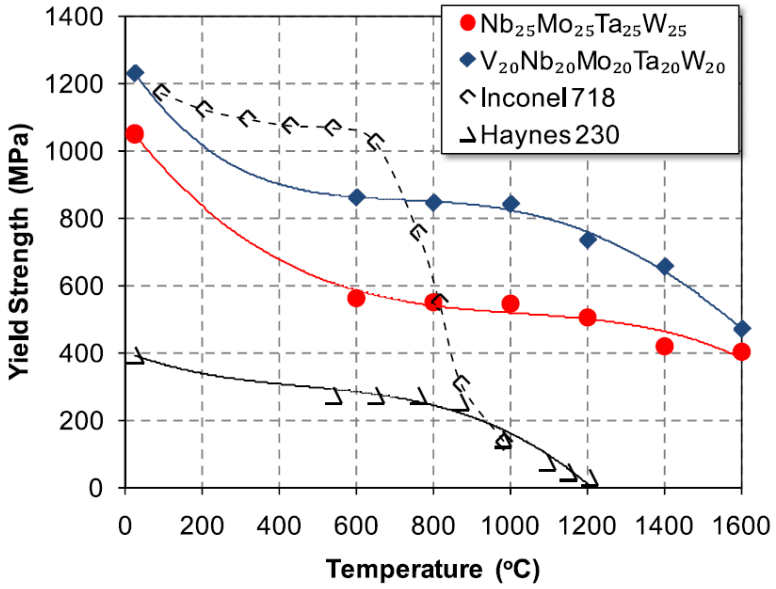


Figure 1 – Limite d'élasticité en compression à différentes températures pour les RHEA équimolaires NbMoTaW et VNbMoTaW et des superalliages à base Ni Inconel 718 et Haynes 230 [4]

pour naviguer dans cet espace de conception, mais leur efficacité reste étroitement conditionnée par la disponibilité de données expérimentales fiables et abondantes. Cette dépendance est d'autant plus critique que les mécanismes reliant la composition chimique, la microstructure et les propriétés des HEA et RHEA demeurent encore partiellement compris.

Dans cette optique, les procédés de fabrication additive, et en particulier le dépôt d'énergie dirigé (Directed Energy Deposition, DED), offrent des perspectives particulièrement intéressantes. Initialement développé pour la fabrication et la réparation de pièces métalliques, ce procédé permet également de combiner in situ des poudres élémentaires afin de produire rapidement des alliages de compositions variées. Les procédés DED apparaissent ainsi comme un outil potentiel pour la génération automatisée de données expérimentales dédiées à l'exploration de nouveaux alliages, notamment dans le cadre des HEA et des RHEA.

Néanmoins, l'association des alliages réfractaires à haute entropie et du procédé DED soulève des difficultés spécifiques. Les différences marquées de propriétés thermophysiques entre les éléments réfractaires mènent à des problématiques d'homogénéité et de contrôle de la composition, affectant elles-mêmes la microstructure et complexifiant la fabrication de matériaux homogènes et reproductibles. De plus, les vitesses de refroidissement rapides propres aux procédés additifs conduisent à des microstructures uniques et instables, dont l'impact sur les RHEA n'a été pour l'instant que peu étudié. Ces verrous technologiques et scientifiques doivent être levés pour exploiter pleinement le potentiel de cette approche.

Dans ce contexte, le présent manuscrit s'attache à l'étude de la fabrication d'un alliage réfractaire à haute entropie par dépôt d'énergie dirigé laser-poudre (LP-DED) à partir de poudres élémentaires. L'objectif est d'analyser les spécificités de cette combinaison de matériau et de procédé et d'évaluer l'impact du procédé de fabrication sur la microstructure et les propriétés du matériau élaboré. À travers cette étude, ce travail vise à contribuer à une meilleure compréhension des RHEA et à une meilleure maîtrise de leur fabrication additive, en vue de leur déploiement dans des applications à haute température.

Au vu de l'objectif de notre étude, l'alliage d'intérêt devait répondre à deux critères :

- Présenter des propriétés prometteuses pour des applications à haute température, supérieures aux superalliages base nickel type Inconel 718.
- Être en première approche fabricable par des procédés additifs, et donc posséder une ductilité à température ambiante acceptable.

Une étude bibliographique des propriétés des RHEA précédemment étudiés a été conduite, afin de comparer leurs résistances à haute température ainsi que leurs ductilités à température ambiante (Figure 2).

Il apparaît immédiatement que l'alliage présentant le meilleur compromis entre les deux critères est l'alliage équimolaire TiVNbTa, en faisant un candidat prometteur pour l'étude. De plus, les différents éléments de l'alliage présentent d'importantes différences en termes de températures de fusion et de densité (Table

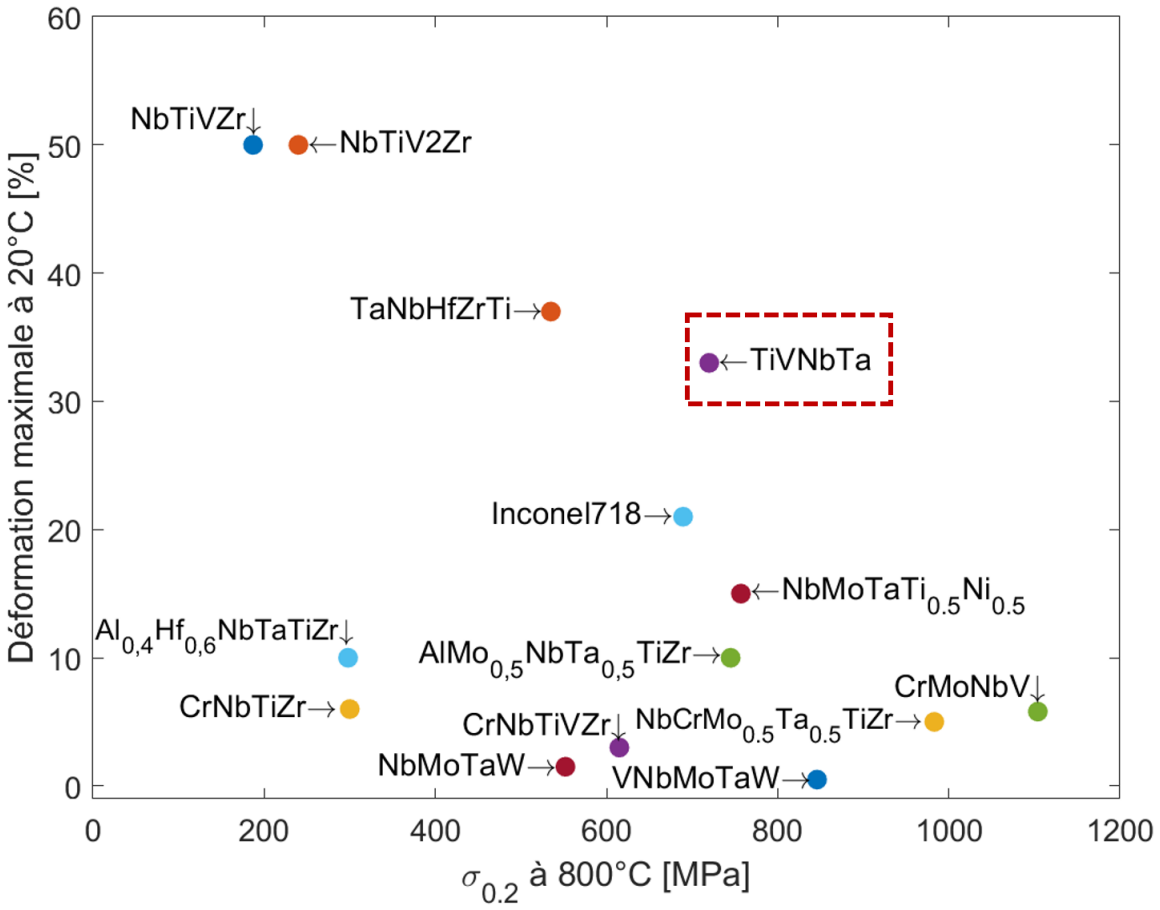


Figure 2 – Évolution de la déformation à rupture en compression à température ambiante en fonction de la résistance élastique à 800°C [3, 4, 6-11]. Les échantillons étudiés sont tous obtenus par fonderie, à l'exception du $NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5}$, obtenu par LPBF

1). Ces différences entraîneront des difficultés de fabrication et des propriétés propres à la combinaison des RHEA et du LP-DED par poudres élémentaires. Le TiVNbTa pourra donc être considéré comme un matériau modèle, permettant d'étendre les conclusions des travaux de thèse à d'autres RHEA. Par ailleurs, si aucun article ne traite à ce jour de cet alliage élaboré par fabrication additive, des études antérieures menées par des procédés conventionnels existent et constituent un socle de données expérimentales de référence.

Table 1 – Propriétés physiques des éléments Ti, V, Nb et Ta

Propriété	**Ti**	**V**	**Nb**	**Ta**
Numéro atomique	22	23	41	73
Masse atomique (u)	47.87	50.94	92.91	180.95
Densité ($g\,cm^{-3}$)	4.51	6.11	8.57	16.65
Point de fusion (°C)	1668	1910	2477	3017
Module d'Young (GPa)	116	128	105	186
Rayon atomique (pm)	147	134	146	146
Phase à température ambiante	HCP	BCC	BCC	BCC
Paramètres de maille (Å)	$a = 2.95$ $c = 4.68$	$a = 3.03$	$a = 3.30$	$a = 3.31$

Ces travaux de thèse proposent donc d'étudier la fabricabilité de l'alliage TiVNbTa par fabrication additive LP-DED à partir d'un mélange de poudres élémentaires. Le présent manuscrit décrivant ce travail se divise en 5 chapitres distincts (Figure 3) :

— Le premier chapitre porte sur l'analyse de la littérature disponible sur les RHEA (et plus spécifiquement le TiVNbTa) et sur le procédé LP-DED, ainsi que sur les problématiques propres à leur emploi combiné.

— Le second chapitre porte sur la fabricabilité de l'alliage par LP-DED à partir de poudres élémentaires, ainsi que sur la quantification et la résolution des problématiques d'homogénéité des échantillons obtenus.
— Le troisième chapitre est consacré au travail expérimental visant à caractériser les écarts entre la composition des échantillons obtenus et la composition cible, ainsi qu'à l'étude numérique mise en œuvre pour les expliquer.
— Le quatrième chapitre traite de la microstructure particulière du TiVNbTa fabriqué par LP-DED à partir d'un mélange de poudres élémentaires.
— Le cinquième chapitre rapporte les protocoles et les résultats de l'ensemble des campagnes de caractérisation des propriétés thermomécaniques des échantillons obtenus.

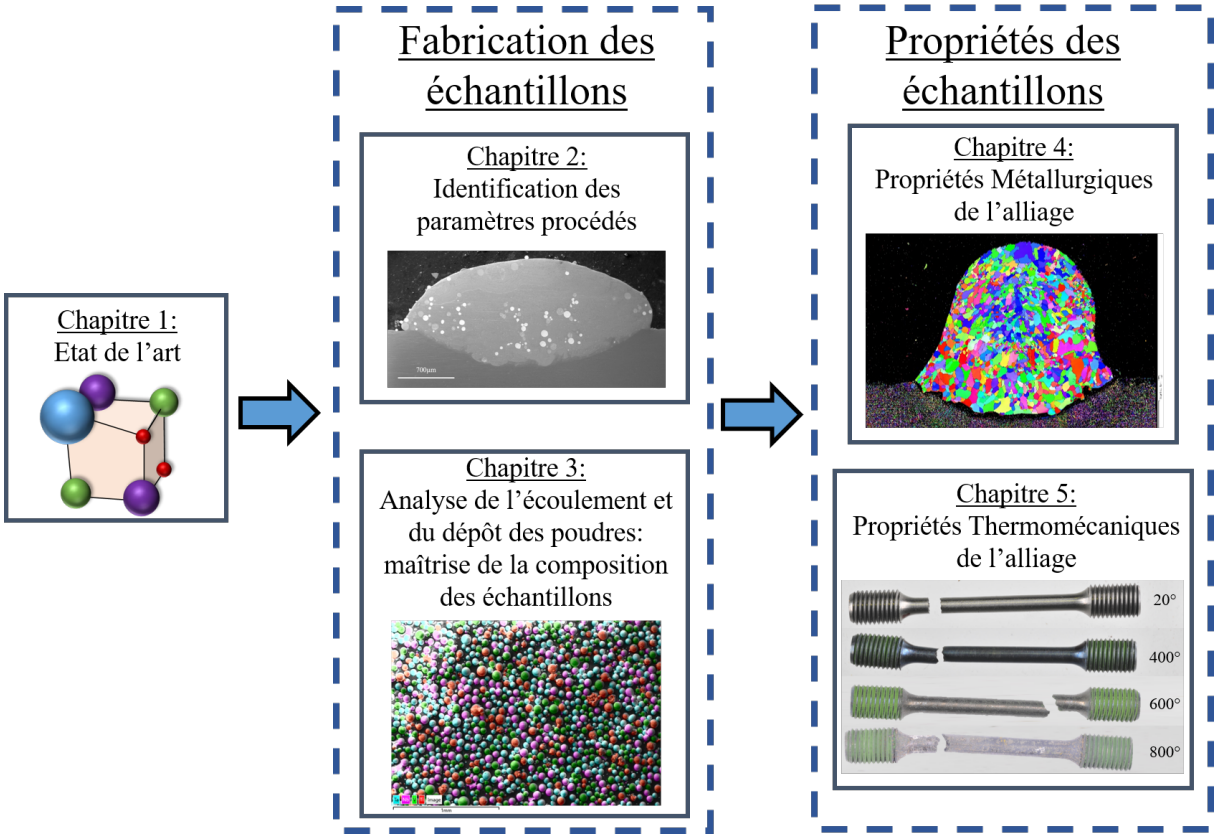


Figure 3 – Schéma explicatif du plan du manuscrit

1

État de l'art

1.1 Introduction . . . 6
1.2 Les Alliages Réfractaires à Haute Entropie . . . 6
1.2.1 Alliages à haute entropie . . . 6
1.2.2 Prédiction des phases en présence . . . 7
1.2.3 Propriétés des HEA . . . 10
1.2.4 Origines des propriétés des HEA . . . 11
1.2.5 Utilisation d'éléments réfractaires . . . 12
1.2.6 Alliage d'intérêt de l'étude : TiVNbTa . . . 13
1.3 Procédés de mise en forme des RHEA . . . 16
1.3.1 Fonderie . . . 16
1.3.2 Dépôt de films minces . . . 17
1.3.3 Frittage . . . 17
1.3.4 Procédés additifs . . . 17
1.4 Procédé d'intérêt de l'étude: le Laser-Poudre Dépôt d'Énergie Dirigée (LP-DED) . . . 18
1.4.1 Concept . . . 18
1.4.2 Paramétrisation du procédé . . . 19
1.4.3 Gestion des défauts . . . 19
1.4.4 Dimensions des cordons . . . 20
1.4.5 Mouvement de matière au sein du bain de fusion . . . 21
1.4.6 Cyclage thermique et échauffement . . . 21
1.5 Fabrication des RHEA par LP-DED . . . 22
1.5.1 Matière Première . . . 22
1.5.2 Contrôle de la composition des échantillons . . . 23
1.5.3 Hétérogénéité de la microstructure et infondus . . . 24
1.6 Conclusion . . . 25

"Maybe a good start would be to recognize within yourself the ability to understand anything, because that ability is there, as long as it's explained clearly enough. And then go and ask for explanations"
— James Burke

1.1 Introduction

Comme présenté dans l'introduction générale, la combinaison du procédé LP-DED et des RHEA conduit à des problématiques spécifiques. La première étape pour comprendre celle-ci est la compréhension individuelle de ces deux éléments.

Ce chapitre s'intéresse donc dans un premier temps aux HEA, de leur concept à leurs propriétés en passant par leurs origines. La nécessité d'un outil de balayage rapide de composition ainsi que la pertinence du LP-DED pour ce rôle seront discutées. Ce procédé sera donc présenté plus en détail.

Enfin, la dernière section s'attachera à dégager les problématiques principales rapportées dans la littérature concernant la fabrication de RHEA par LP-DED à partir de poudres élémentaires.

1.2 Les Alliages Réfractaires à Haute Entropie

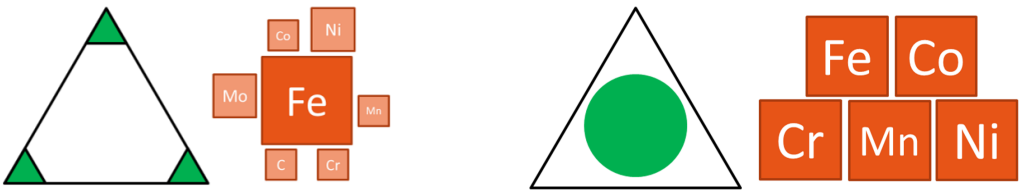
1.2.1 Alliages à haute entropie

Jusqu'il y a peu, les alliages étaient développés en considérant la loi des phases de Gibbs, définie par l'équation 1.1, avec c le nombre de constituants de l'alliage, n le nombre de degrés de liberté thermodynamiques et P_e le nombre maximal de phases à l'équilibre à pression constante [12].

$$P_e = c + 1 - n \tag{1.1}$$

Cette équation permet de tirer la conclusion suivante : augmenter le nombre d'éléments dans un alliage entraîne une augmentation du nombre de phases en présence maximal. Ce constat mathématique a des conséquences clairement observables sur le comportement des alliages. On peut citer les exemples du binôme Cu-Zn et du trinôme Al-Cu-Zn, présentant 5 et 21 phases possibles à l'équilibre, respectivement. Ce nombre est donc multiplié par quatre par l'ajout d'un unique élément.

En conséquence, la recherche en métallurgie a principalement utilisé une approche consistant à sélectionner un élément principal en fonction des propriétés primaires souhaitées pour l'alliage, et à lui associer des éléments d'addition en faible quantité pour induire des propriétés secondaires favorables. Les alliages ainsi produits se situent dans les coins des diagrammes de phase (Figure 1.1a). Cette approche a mené à la mise au point d'un grand nombre d'excellentes familles d'alliages, telles que les superalliages à base Nickel pour les hautes températures ou les alliages d'aluminium pour les applications aéronautiques.



(a) **(b)**

Figure 1.1 – (a) Représentation de l'approche conventionnelle de conception des alliages : une exploration limitée aux coins des diagrammes de phase, et utilisation d'un unique élément principal. (b) Représentation de la nouvelle approche de conception des alliages : exploration du centre des diagrammes de phase et utilisation de plusieurs éléments en proportion proche d'équimolaire

Néanmoins, cela présente une forte restriction : en limitant la concentration des éléments secondaires, un grand nombre de combinaisons restent hors d'atteinte. Le centre des diagrammes de phase n'est pour l'instant que peu ou pas exploré. Ce constat du manque de connaissances sur les propriétés et la microstructure des alliages présentant plus de 2 éléments principaux a été fait pour la première fois par Cantor et al. (2004) [13] et Yeh et al. (2004) [2]. Ces deux groupes de chercheurs ont proposé pour la première fois d'explorer le centre des diagrammes de phases. En effet, il existe dans la table périodique environ 60 éléments exploitables pour la métallurgie (en excluant les matériaux radioactifs, rares ou toxiques). Si on considère que deux alliages sont différents si la concentration d'un de leurs constituants varie de 0.1%, on obtient un nombre de combinaisons possibles de l'ordre de $(100/0.1)^{59} = 10^{177}$. Il en découle que la vaste majorité des alliages possibles n'a pas encore été étudiée. Ces deux articles ont introduit un nouveau paradigme de conception des alliages. Les concepts d'éléments principaux et

d'éléments d'addition ont été mis de côté au profit d'alliages présentant plusieurs éléments dans des proportions proches d'équimolaires (Figure 1.1b).

Ces alliages ont été appelés Alliages multiconstituants ou Alliages à Haute Entropie (HEA). Yeh et al. et Cantor et al. ont tous deux étudié des exemples de ces alliages dans leurs articles de 2004 [1, 2]. En particulier, Cantor et al. ont introduit l'alliage qui sert aujourd'hui d'HEA de référence : l'alliage de Cantor. Celui-ci est constitué d'un mélange équimolaire de Co, de Cr, de Fe, de Mn et de Ni.

Malgré cette composition particulière, l'alliage est monophasé FCC, et présente des propriétés mécaniques proches de ce qui pourrait être attendu d'un acier inoxydable conventionnel. Il constitue une preuve de la faisabilité des HEA, et ouvre la porte à l'exploration de nouvelles compositions et familles d'alliage. De nombreuses études emploient cet alliage comme base, et explorent de nouvelles compositions en faisant varier la concentration des éléments le constituant, ou en y introduisant/substituant de nouveaux éléments, tels qu'Al, Cu ou Ti [14-18].

Les HEA sont un écosystème de recherche en plein essor. Une recherche rapide à l'aide du moteur de recherche Web of Science renvoie un total de 4 872 articles publiés à leur sujet pour la seule année 2025. L'exploration de nouvelles compositions fait l'objet de nombreuses études expérimentales et numériques, mettant à profit les nouvelles technologies de fabrication additive, de métallurgie numérique et d'intelligence artificielle pour identifier les familles d'alliages prometteuses.

1.2.2 Prédiction des phases en présence

Une des propriétés les plus surprenantes des HEA est leur capacité à conserver une structure à faible nombre de phases (monophasée ou biphasée) malgré leur grand nombre d'éléments, en désaccord avec la loi de Gibbs. Plusieurs études se sont penchées sur cette question, afin d'expliquer ce comportement et de chercher à prédire les phases en présence à partir de leur composition :

1.2.2.1 En se basant sur l'entropie de configuration

L'appellation HEA est issue de la première tentative d'explication de leur capacité à demeurer monophasés ou biphasés malgré leur composition. Celle-ci, proposée par Yeh, repose sur la définition de l'enthalpie libre ΔG_{mix} [19] :

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \tag{1.2}$$

Avec ΔH_{mix} l'enthalpie du mélange, ΔS_{mix} l'entropie du mélange et T la température. L'enthalpie libre est une mesure de l'énergie disponible pour effectuer un travail utile dans un système. Dans les alliages métalliques, l'enthalpie libre peut affecter la stabilité des différentes phases qui peuvent se former. Une enthalpie de mélange élevée est le signe d'une structure instable. Selon la deuxième loi de la thermodynamique, l'état à l'équilibre du système sera celui présentant l'enthalpie libre la plus faible.

À travers cette formule, il apparaît qu'une valeur de ΔS_{mix} élevée permet d'obtenir une valeur d'enthalpie libre faible, voire négative. La valeur d'entropie utilisée dans l'Équation 1.2 est la somme de plusieurs contributions. L'une d'elles est l'entropie de configuration ΔS_{conf}, pouvant être calculée par l'équation de thermodynamique statistique de Boltzmann :

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln w \tag{1.3}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et w est le nombre de façons différentes de mélanger ou de partager l'énergie entre les différents éléments du système [19]. Dans le cas d'une solution solide parfaitement mélangée de n éléments, avec X_i la concentration molaire de l'élément i, ΔS_{conf} peut être exprimée par :

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} X_i \ln X_i \tag{1.4}$$

Avec $R = 8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ la constante des gaz parfaits [2]. Dans le cas d'un mélange équimolaire de n éléments, ΔS_{conf} peut s'exprimer par l'équation :

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \tag{1.5}$$

On remarque donc ici une augmentation directe de l'entropie de configuration avec le nombre d'éléments présents de façon équimolaire dans le mélange. L'entropie de configuration étant la composante principale de l'entropie de mélange [19], une valeur élevée de ΔS_{conf} permet de garantir qu'une solution solide aura une valeur d'enthalpie libre faible, favorisant la formation de celle-ci.

Ce phénomène serait à l'origine de la capacité des HEA à conserver une structure en solution solide monophasée, malgré leurs nombreux éléments présents à forte concentration.

De ce raisonnement, deux définitions des HEA ont été proposées [20] :

1. Une première, basée sur la composition, définit un HEA comme un alliage composé d'au moins 5 éléments principaux, chacun présent à une concentration atomique comprise entre 5 et 35%. Des éléments secondaires, dont la concentration atomique est inférieure à 5%, peuvent également être présents.
2. Une seconde, basée sur l'entropie de configuration, considère qu'un alliage peut être appelé « à haute entropie » si son entropie de configuration est supérieure ou égale à $1.5R$, sans considération pour sa composition.

Cette approche par l'entropie de configuration devrait, en théorie, permettre de prédire les compositions d'alliage menant à la formation d'une solution solide unique. Néanmoins, de nombreuses études vont à l'encontre de ce postulat, montrant qu'une valeur d'entropie de mélange élevée n'est pas forcément synonyme de solution solide monophasée [21-23]. Il apparaît donc nécessaire d'identifier un ou plusieurs autres facteurs y contribuant.

De plus, cette approche thermodynamique ne permet pas la prédiction de la ou des phases présentes dans l'alliage. Au vu de l'impact de la structure cristalline sur les propriétés des alliages, et du grand nombre d'alliages possibles, identifier des méthodes de prédiction est un enjeu majeur.

1.2.2.2 En se basant sur la diffusion léthargique

Le phénomène de diffusion léthargique est une autre explication permettant de justifier le faible nombre de phases dans les HEA. Celle-ci se fonde sur la variabilité des énergies potentielles des différents sites de la structure cristalline.

Un atome diffusant se déplace entre différents points de la structure. Dans un alliage conventionnel, il existera peu de variation d'énergie potentielle d'un site à l'autre. En effet, le voisinage de l'atome présent à un site donné reste globalement similaire dans l'ensemble de la structure.

Dans le cas d'un HEA, chaque site de la structure va présenter un voisinage différent, et donc une énergie potentielle différente. De ce fait, il pourrait exister, le long du trajet de l'atome diffusant, des sites présentant une énergie potentielle particulièrement faible, agissant comme des « pièges » temporaires pour les atomes s'y retrouvant (Figure 1.2).

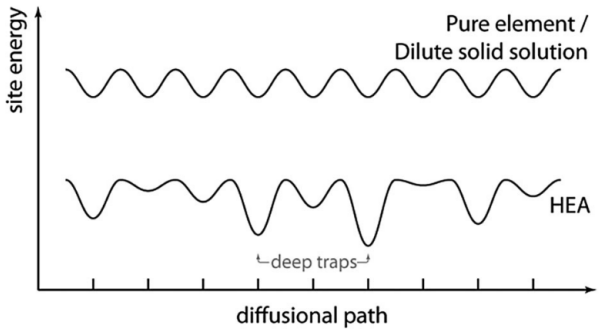


Figure 1.2 – Schéma représentant la variation d'énergie potentielle des différents sites rencontrés par un atome diffusant le long de son parcours, dans le cas d'un métal pur ou d'une solution solide conventionnelle (haut) et dans le cas d'un HEA (bas). On remarque dans le cas d'un HEA la présence de « pièges » de basse énergie potentielle [24].

Pour déloger l'atome se retrouvant sur ce site, il faudrait donc apporter un excédent d'énergie, ralentissant le processus de diffusion global.

Cette explication a été apportée pour la première fois par Yeh et al.[25] pour justifier des observations expérimentales particulières [26, 27]. Néanmoins, la formation de précipités dans des HEA, même dans le cas de refroidissements rapides, contredit cette hypothèse [28-30].

1.2.2.3 En utilisant des paramètres empiriques

Une étude par Guo et al. [31] s'est penchée sur la prédiction des phases en présence dans les HEA en fonction des propriétés des éléments les constituant. L'étude a consisté en une analyse statistique des différences de rayon atomique, d'enthalpie de mélange, d'entropie de mélange, d'électronégativité et de concentration d'électrons de valence pour différents HEA.

Leur étude a permis de conclure qu'un alliage avec solution solide pouvait être obtenu si :

- $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7\, kJ.mol^{-1}$
- $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5\, J.K^{-1}.mol^{-1}$
- $0 \leq \delta \leq 8.5$

Avec δ la différence de rayon atomique entre les différents éléments de l'alliage, définie par :

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} X_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \tag{1.6}$$

Avec r_i le rayon de chaque élément et $\bar{r}$ le rayon moyen des éléments. Les auteurs basent leurs résultats sur l'analyse de nombreux résultats issus de la littérature. Par exemple, le AlCoCrCuFeMoNiTiVZr (10 éléments) présente des valeurs de ΔH_{mix}, ΔS_{mix} et δ égales à -17.24$kJ.mol^{-1}$, 19.14$J.K^{-1}.mol^{-1}$ et 8.54, respectivement. L'alliage obtenu est par conséquent monophasé, malgré sa composition extrême.

Un autre paramètre permettant de prédire les phases en présence est la concentration d'électrons de valence (VEC). Si celle-ci est inférieure à 7, il existe une probabilité élevée que l'alliage soit cubique centré (BCC). Au contraire, si la VEC est supérieure à 8, une structure FCC est plus probable. Par exemple, le TiVNbTa (VEC=4.75) présente une structure BCC. Au contraire, le CoCrFeNiCu (VEC=8.8) présente une structure FCC. Les valeurs de transition FCC-BCC sont légèrement variables d'un système à l'autre, mais peuvent être utilisées en première approche pour prédire la structure d'un HEA [32, 33].

Ces études permettent de prédire la formation de structures monophasées, mais ne permettent pas de prédire la nature ou le nombre de phases en présence. De plus, ces résultats sont purement statistiques, et sans compréhension fine des phénomènes dictant la présence des phases, la possibilité d'une anomalie statistique ne peut pas être occultée.

1.2.2.4 En utilisant la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD (pour Calculation of Phase Diagram) a été développée par Kaufman et Breinstein [34] permettant de prédire les phases en présence dans un alliage en fonction de sa composition.

La méthode va utiliser une base de données expérimentales sur les phases obtenues pour tous les binômes et trinômes d'éléments présents dans la famille d'alliages étudiée. Sachant qu'un système cherchera toujours à atteindre le niveau d'énergie de Gibbs le plus faible possible, et connaissant ces mêmes niveaux d'énergie de Gibbs pour l'ensemble des phases des binômes, trinômes et parfois quadrinômes considérés, il est possible de calculer quelles phases seront présentes dans l'alliage par une procédure de minimisation de l'énergie, et en quelle proportion. Une description approfondie de cette méthode est disponible en 4.2.4.

Cette méthode peut être appliquée pour déterminer l'état à l'équilibre d'un alliage (c'est-à-dire à l'issue d'un maintien à une température donnée), pour différentes températures et/ou concentrations d'un élément constituant, ou être appliquée à un refroidissement plus rapide via la méthode de Scheil. On peut à terme connaître le diagramme de phase d'un alliage, notamment d'un HEA (Figure 1.3).

Cette méthode apporte des prédictions précises sur la configuration d'un alliage, sur un large éventail de compositions et de températures. Néanmoins, la fiabilité des résultats est fortement dépendante de la qualité de la base de données utilisée. Celle-ci doit couvrir l'ensemble des binômes et trinômes possibles de façon aussi exhaustive que possible. Dans le cas des HEA, où n'importe quel élément peut être présent dans n'importe quelle quantité, la base de données résultante est par conséquent extrêmement lourde. On peut citer l'exemple de la société Thermo-Calc, qui commercialise une base de données pour les HEA établie à partir de l'analyse expérimentale des phases de 342 binômes et 643 trinômes de 27 éléments différents, pour un total de 713 phases différentes caractérisées. Celle-ci est régulièrement mise à jour pour tenir compte des derniers résultats rapportés dans la littérature.

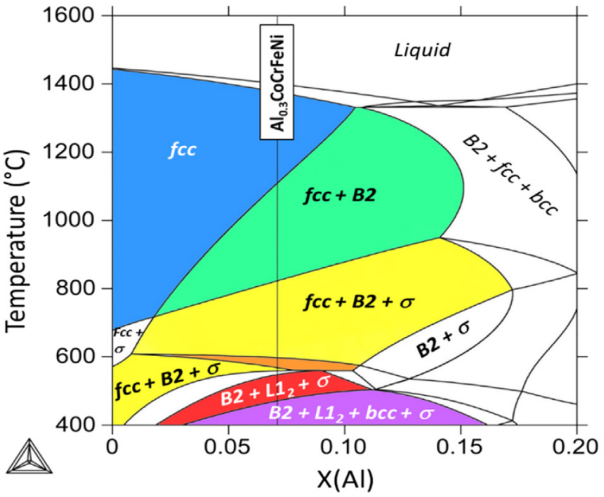


Figure 1.3 – Diagramme de phase de la famille d'HEA $Al_xCoCrFeNi$ pour différentes valeurs de X, obtenu par la méthode CALPHAD à l'aide du logiciel Thermo-Calc [35]

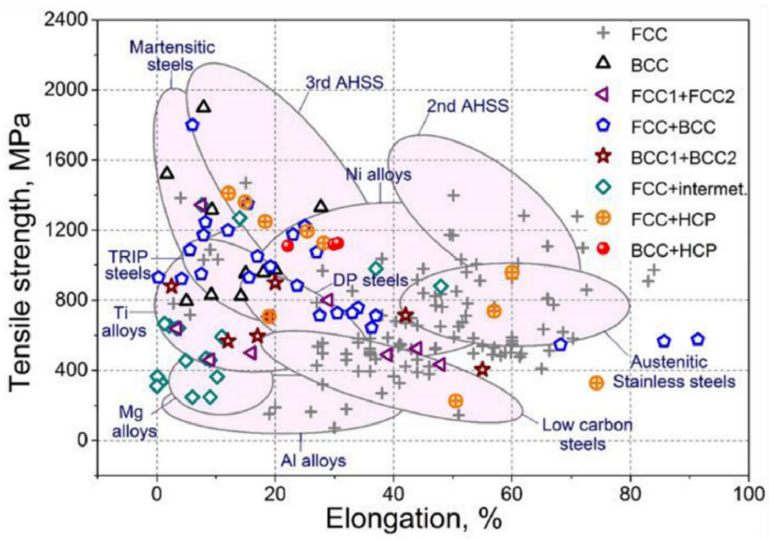


Figure 1.4 – Résistances à la traction en fonction de l'allongement à rupture à température ambiante pour différents HEA répartis par structure cristallographique, comparées à des matériaux conventionnels [36]

1.2.3 Propriétés des HEA

La Figure 1.4 montre une comparaison des propriétés en traction de HEA avec des matériaux conventionnels [36].

Au vu de ce graphique, les propriétés en traction à température ambiante des HEA ne semblent à ce jour pas excéder ce qui peut être obtenu pour des alliages conventionnels comme des alliages base nickel ou des aciers inoxydables. Il convient néanmoins de réaliser deux observations :

- L'ensemble des HEA couvre une plage extrêmement large de propriétés, étant aussi présent dans la zone « haute résistance-basse ductilité » que dans la zone « basse résistance – haute ductilité ». Ceci est dû à la définition particulièrement large des HEA, et montre que l'ouverture des études métallurgiques aux compositions équimolaires permettrait de créer des alliages répondant à une grande variété de besoins.
- Contrairement aux alliages conventionnels avec lesquels ils sont comparés, les HEA n'ont encore pas ou peu subi d'étapes d'optimisation microstructurale (par ajustement de la composition et/ou par traitement thermique ou mécanique). Les propriétés présentées ici ne sont donc pas pleinement représentatives du potentiel des alliages considérés, et représentent probablement une limite inférieure.

Les HEA, avant d'être réellement une famille de matériaux, sont avant tout un changement de paradigme, ouvrant la porte à l'étude de nombreuses nouvelles compositions d'alliage. À ce jour, seule une infime fraction des HEA a été explorée. Il apparaît donc nécessaire de développer des technologies permettant l'exploration accélérée de ce nouvel espace de composition.

Plusieurs familles d'HEA aux propriétés prometteuses ont cependant déjà vu le jour. On peut citer par exemple les propriétés à températures cryogéniques de l'alliage de Cantor, qui voit à la fois sa résistance et sa ductilité augmenter avec une diminution de la température, combinées avec une ténacité exceptionnelle [37]. En avril 2023, des scientifiques de la NASA ont publié leurs travaux sur un nouvel alliage à moyenne entropie de la famille de NiCoCr, baptisé le GRX-810. Celui-ci possède des propriétés exceptionnelles, avec des résistances à la traction et à l'oxydation à haute température doublées et une résistance au fluage trois ordres de grandeur supérieure, comparées aux superalliages base nickel qu'il est destiné à remplacer [38, 39].

1.2.4 Origines des propriétés des HEA

À ce jour, les études de la littérature révèlent deux principales origines des propriétés exceptionnelles des HEA :

1.2.4.1 Distorsion de la maille cristalline

Du fait de la présence d'un grand nombre d'atomes différents dans le même alliage, chaque atome sera entouré de voisins présentant des diamètres et des modules d'élasticité différents des siens. La maille cristalline résultante est donc fortement déformée (Figure 1.5) [6, 20, 40]. Cette distorsion de la maille cristalline a un impact durcissant direct sur l'alliage en gênant le déplacement des dislocations à l'origine de la plasticité [41]. Cet effet peut être assimilé au durcissement par la présence d'atomes solutés dans les alliages conventionnels. L'interaction entre ces dislocations et le champ de contraintes élastiques lié aux atomes solutés génère une force pouvant être calculée par [10] :

$$F = Gb^2[\beta\delta_a + \delta_G] \tag{1.7}$$



(a) **(b)**

Figure 1.5 – Représentation schématique d'une maille cubique (a) monoatomique, ne présentant pas de distorsion de la maille cristalline et (b) HEA présentant une forte distorsion de la maille cristalline.

Avec G le module de cisaillement, b le module du vecteur de Burger, β une constante liée au type de dislocation en présence (β=2-4 pour des dislocations vis, $\beta \geq$16 pour des dislocations coin et $\beta \approx$9 pour un mélange de dislocations coin et vis), et δ_a et δ_G les différences relatives d'un atome avec ses voisins directs en termes de rayon atomique et de module d'élasticité, respectivement [10].

Cette approche peut être extrapolée aux HEA. Les importantes différences de rayon et de module de cisaillement entre les différents éléments font que chaque atome du HEA peut prendre le rôle d'atome soluté [42]. Celle-ci a été appliquée pour la première fois à l'alliage TaNbHfZrTi, apportant une première explication aux hautes valeurs de dureté et de limite d'élasticité observées pour cet alliage [43].

Ce durcissement par solution solide est plus significatif dans les alliages BCC que dans les FCC. Cela peut être expliqué par le plus grand nombre d'atomes voisins dans le cas d'une structure FCC (12 atomes voisins) que dans le cas d'une structure BCC (8 atomes voisins). Un atome dans une maille BCC d'HEA aura donc un pourcentage d'atomes différents de lui-même supérieur par rapport à un atome dans une maille FCC de HEA de même composition [20]. Cela permet d'expliquer pourquoi l'alliage de Cantor CoCrFeMnNi, un HEA FCC, présente une dureté Vickers de 1192 MPa, ce qui est 1.38 fois supérieur à la

valeur obtenue par la loi des mélanges (Équation 1.8), avec c_i et H_{vi} la concentration et la dureté Vickers de chaque élément de l'alliage), alors que l'alliage MoNbTaWV possède une dureté de 5 250 MPa, trois fois supérieure à la valeur obtenue par la loi des mélanges [3, 20].

$$(H_v)_{mix} = \sum c_i H_{vi} \tag{1.8}$$

Cette déformation de la maille cristalline permet également de réduire la sensibilité des propriétés thermiques (résistivité, conductivité, diffusivité...) de l'alliage aux augmentations de température. En effet, les effets thermiques menant à des variations de paramètres de maille cristalline sont faibles devant la distorsion initiale de la matrice [25].

1.2.4.2 Effet "cocktail"

Le terme d'effet «cocktail» permet de désigner l'ensemble des effets, issus des interactions interéléments, de l'échelle atomique à l'échelle microscopique, pouvant apparaître dans les HEA menant à une variation des propriétés.

Les chercheurs comptent dans ces effets l'application directe de la loi de mélange (Équation 1.8), très significative du fait de la forte concentration de plusieurs éléments dans l'alliage. De plus, dans le cas des HEA multiphasés, l'interaction entre lesdites phases peut mener à un comportement analogue à celui des matériaux composites, affectant les propriétés de l'alliage [20].

1.2.5 Utilisation d'éléments réfractaires

Si les HEA ont, à température ambiante, des propriétés comparables à ce qui peut être obtenu avec des alliages conventionnels, les applications à haute température leur ont immédiatement permis de se démarquer. Plus précisément, ce sont les HEA réfractaires (RHEA), composés d'éléments pour la plupart également réfractaires (tels que Nb, Mo, Ta, W ou V), qui ont montré d'impressionnants niveaux de résistance à haute température.

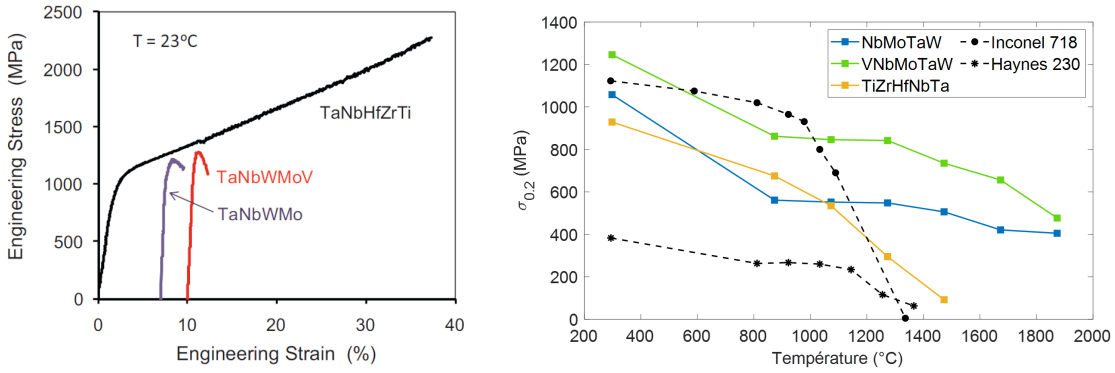
La Figure 1 en Introduction montre l'évolution de la limite d'élasticité en compression en fonction de la température des deux premiers RHEA étudiés par Senkov et al. en 2011 : les alliages équimolaires NbMoTaW et VNbMoTaW, fabriqués par fonderie à arc [3, 4]. Il apparaît immédiatement que, là où les superalliages à base Ni voient leurs propriétés chuter drastiquement au-delà de 700°C, le NbMoTaW et le VNbMoTaW sont capables de tenir bien au-delà, conservant une bonne résistance en compression à des températures dépassant les 1 500°C. Cette résistance exceptionnelle montre le potentiel des RHEA pour les applications à haute température.

Le principal problème de ces deux alliages est leur très faible ductilité à température ambiante (2 et 1.5% pour le NbMoTaW et le VNbMoTaW, respectivement), ainsi que leur densité élevée (13,8 g/cm^3 et 12,4 g/cm^3 pour le NbMoTaW et le VNbMoTaW, respectivement), limitant à l'heure actuelle leurs usages. Une autre problématique majeure, touchant également à ce jour la majorité des RHEA, est la réactivité de ceux-ci avec l'oxygène [44].

L'alliage TiZrHfNbTa a été également décrit par Senkov et al. pour essayer de pallier les problématiques de fragilité et de densité élevée observées dans le NbMoTaW et le VNbMoTaW [7, 10]. La substitution des éléments lourds et fragiles W, Mo et V par les éléments plus légers Hf, Zr et Ti a permis de réduire la densité (passant à 9,94 kg/m^3), et également d'augmenter grandement la ductilité en compression (Figure 1.6a).

Néanmoins, par rapport au NbMoTaW et au VNbMoTaW, cet alliage perd son exceptionnelle résistance à haute température, et retrouve des propriétés en compression proches de ce qui peut être obtenu avec des alliages base nickel conventionnels (Figure 1.6b). Par ailleurs, cet alliage présente également une faible résistance à l'oxydation [45].

Cet alliage montre tout de même des résultats encourageants sur la viabilité des RHEA, et a donc fait l'objet d'études approfondies dans la littérature, permettant d'expliquer les origines de ses propriétés ainsi que sa bonne résistance à la corrosion [43, 46-48].



(a) **(b)**

Figure 1.6 – (a) Courbe de compression à température ambiante du RHEA TiZrHfNbTa comparée à celle des RHEA TaNbWMo et TaNbWMoV. (b) Limite d'élasticité en compression en fonction de la température pour les RHEA TaNbWMo, TaNbWMoV et TiZrHfNbTa comparée à celle des superalliages base nickel Inconel 718 et Haynes 230 [4]

1.2.6 Alliage d'intérêt de l'étude : TiVNbTa

1.2.6.1 Microstructure du TiVNbTa

L'alliage TiVNbTa a été introduit pour la première fois par Yang et al. en 2012, combiné à de l'aluminium [49], puis par Yao et al. en 2016 (combiné à du tungstène) et Lee et al. en 2018 [6] en se fondant sur des études CALPHAD, prédisant une unique phase BCC sur l'ensemble de la plage de température étudiée, à l'exception d'une phase HCP apparaissant à basse température (Figure 1.7). Celle-ci n'apparaît pas dans l'alliage brut de fonderie, ou après traitement thermique [6, 50, 51].

L'observation de la microstructure de l'alliage brut de fonderie met en avant une structure dendritique, avec des dendrites riches en Ta, due au haut point de fusion de celui-ci [6, 51, 52]. Cette structure dendritique peut être homogénéisée par un traitement thermique à 1200°C pendant trois jours. Des essais de plus courtes durées ne suffisent pas à remettre entièrement en solution l'alliage, et une température plus faible ne semble pas avoir d'effet, mettant en avant la stabilité de l'alliage même à de telles températures (Figure 1.8).

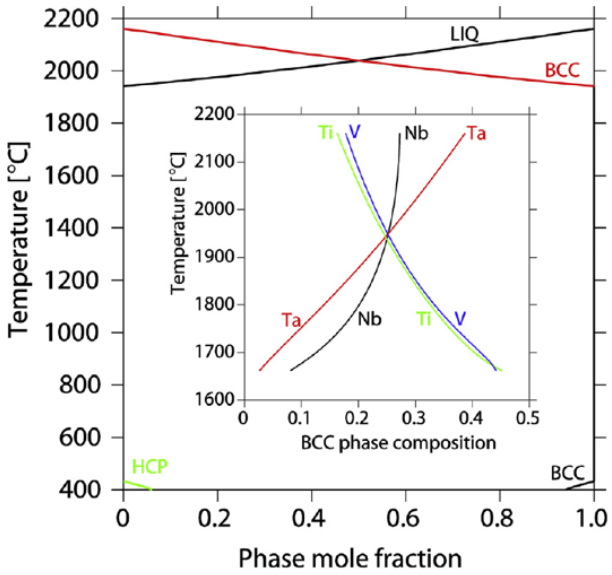


Figure 1.7 – Étude CALPHAD du NbTaTiV, et cartographie de phase de l'alliage brut obtenu par fonderie à arc [6].

Cependant, dans le cas de traitements de vieillissement à haute température (>700°C), ou en présence d'oxygène interstitiel (courant en métallurgie des poudres), de nombreuses études rapportent l'apparition d'une phase supplémentaire riche en Ti [53-56] (Figure 1.9). Celle-ci est constituée de Ti pur [55] ou d'oxyde de titane TiO [53, 54, 56].

De plus, cet alliage a également été utilisé comme revêtement sur des plaques de Ti-6Al-4V [57], associé à d'autres éléments comme le Cr, le Zr et le W. Cette étude a montré la faisabilité des revêtements en TiVNbTa, et est la première étude sur la fabrication de cet RHEA par un procédé à refroidissement rapide (le dépôt laser à partir de poudres préalliées). Ce mode de fabrication a un impact direct sur la microstructure et sur les phases observées, avec l'apparition d'une phase secondaire identifiée comme riche en Nb et Ta (Figure 1.10).

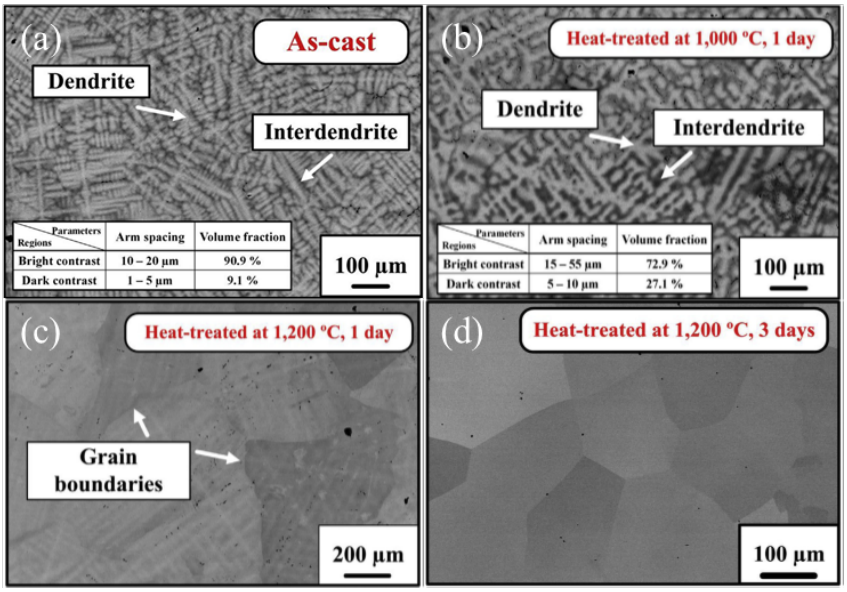


Figure 1.8 – Imagerie au microscope électronique à balayage (MEB) de l'alliage TiVNbTa brut de fonderie et après divers traitements thermiques d'homogénéisation [6]

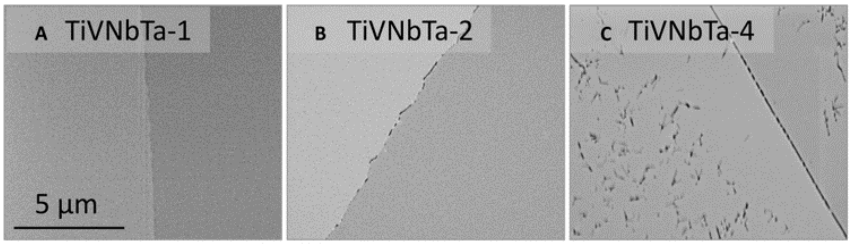


Figure 1.9 – Observation au microscope électronique en transmission d'alliages TiVNbTa soumis à différents traitements thermiques de vieillissement, montrant l'apparition d'une phase supplémentaire riche en Ti [54]

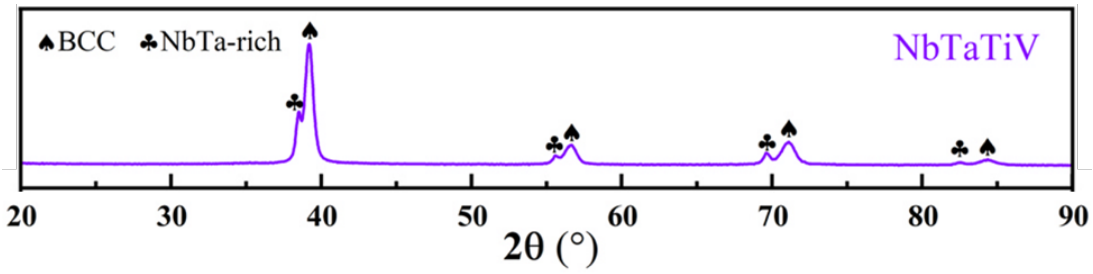


Figure 1.10 – Spectre DRX obtenu pour des revêtements de NbTaTiV déposés sur un support en Ti-6Al-4V [57]

1.2.6.2 Propriétés du TiVNbTa

L'alliage présente un bon compromis entre résistance à haute température et ductilité à température ambiante. La Figure 1.11 montre l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température du NbTaTiV obtenu par fonderie en fonction de la température comparé aux alliages NbMoTaW et VNbMoTaW et à des alliages base nickel de référence, telle que rapportée par Lee et al. [6].

On peut voir que, contrairement à l'Inconel718 et à l'Haynes230, le TiVTaNb ne présente pas de chute significative de sa résistance au-delà de 900°C. Cette observation est à considérer avec précaution au vu

du faible nombre de données disponibles dans la littérature au-delà de cette température critique. Ce comportement montre que, à cette température, l'alliage est encore dans un stade de palier athermique, et n'a donc vraisemblablement pas dépassé 50% de sa température de fusion T_f [58]. Deux autres études rapportent des essais de compression à 1000°C, montrant des valeurs de $\sigma_{0.2}$ égales à 437MPa (échantillons obtenus par frittage de poudres préalliées)[50] et 330MPa (échantillon de fonderie)[51].

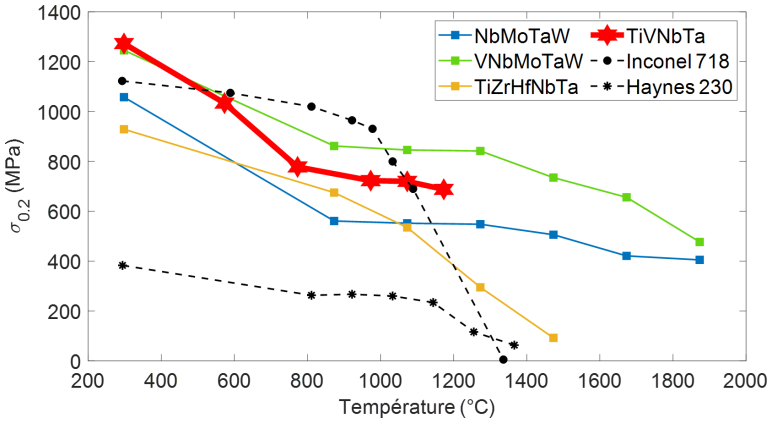


Figure 1.11 – Évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température pour le MoNbTaW, le VNbMoTaW, le TiZrHfNbTa, le NbTaTiV et deux superalliages base nickel de référence [4, 6, 7].

L'application d'un traitement thermique conduit à une augmentation de la limite d'élasticité [6, 59]. Ce phénomène est attribué par les chercheurs à la meilleure diffusion des éléments dans l'alliage, et donc à une amplification du phénomène de durcissement par solution solide, phénomène étant considéré comme prédominant pour expliquer les bonnes propriétés mécaniques de l'alliage.

Dans une étude subséquente, Lee et al. ont montré que les bonnes propriétés de l'alliage peuvent également s'expliquer par la forte concentration de dislocations de type vis dans l'alliage [60-62], celles-ci fournissant également une explication sur la tenue de l'alliage à haute température. Cette affirmation ne fait néanmoins pas consensus.

L'alliage a également été étudié sous sa forme fabriquée par frittage de poudre [50], entraînant une augmentation de la dureté et de la limite d'élasticité, mais une diminution de la ductilité par rapport à un procédé de type fonderie. Cette évolution est attribuée à une microstructure plus fine et à une amplification du phénomène de durcissement en solution solide dû à la présence d'inclusions d'oxygène et de carbone. La fabrication de l'alliage par fonderie à lévitation sous vide (VLM) conduit à une diminution de sa limite d'élasticité, mais lui confère une ductilité en traction que les auteurs qualifient de "super-ductile"[51].

La résistance à la corrosion dans l'eau salée et à l'oxydation du RHEA sous forme de revêtement a également été étudiée par le passé. L'alliage sous forme de revêtement présente une bonne résistance à la corrosion, avec une zone de passivation de 0,719 V. La cinétique d'oxydation n'a pas été quantifiée, mais l'observation de la surface de l'oxyde montre une morphologie en bâton (Figure 1.12) apportant probablement peu de protection [57]. Les oxydes observés sont à la fois simples (TiO2) et complexes ($NbVO_5/TaVO_5$, Nb_9VO_{25}/VTa_9O_{25}).

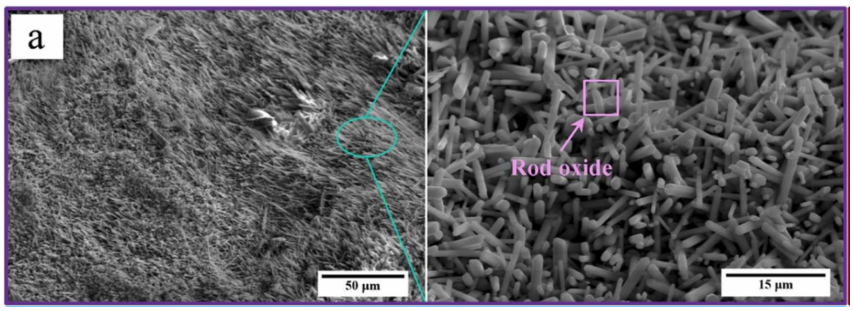


Figure 1.12 – Surface des revêtements en TiVNbTa après une exposition à 800°C pendant 200h [63]

La Table 1.1 résume les travaux identifiés dans la littérature concernant les propriétés du TiVNbTa.

Table 1.1 – Synthèse des résultats issus de la littérature concernant les propriétés du TiVNbTa.

Ref.	Année	Procédé	Observations principales
[49]	2012	Fonderie à arc	Compression 20°C : $\sigma_{0.2} = 1092$ MPa. Ajout Al : augmentation de $\sigma_{0.2}$ jusqu'à ∼6 at.% Al.
[64]	2016	Fonderie à arc	Compression 20°C : $\sigma_{0.2} = 965$ MPa, $\varepsilon > 50\%$. Ajout W : $\sigma_{0.2}$ augmente, ε_{max} diminue.
[6]	2018	Fonderie à arc sous vide	TTH 1200°C–72 h : homogénéisation complète. Compression 20°C : $\sigma_{0.2} = 1273$ MPa, $\varepsilon_{max} > 30\%$. À 900°C : $\sigma_{0.2} = 688$ MPa. Durcissement en solution solide.
[50]	2019	Frittage de poudres préalliées (mécanosynthèse)	Compression 20°C : augmentation de $\sigma_{0.2}$ avec T_{frittage}, $\sigma_{0.2,\max} = 1373$ MPa et $\varepsilon_{max} = 23\%$ pour 1700°C. À 1000°C : $\sigma_{0.2} = 437$ MPa, $\varepsilon_{max} > 40\%$. Microstructure fine et présence d'atomes interstitiels (C, O).
[59]	2020	Fonderie + homogénéisation	Compression 20°C : $\sigma_{0.2} = 1196$ MPa, $\varepsilon_{max} > 30\%$. Homogénéisation : durcissement en solution solide. Ajout Zr : $\sigma_{0.2}$ augmente, ε_{max} diminue.
[65]	2022	Fonderie + homogénéisation	Compression 20°C : $\sigma_{0.2} = 1064$ MPa, $\varepsilon_{max} > 30\%$. Ajout Zr : $\sigma_{0.2}$ augmente, ε_{max} diminue.
[53]	2022	Frittage de poudres préalliées (mécanosynthèse)	À 20°C : compression $\sigma_{0.2} = 1391$ MPa, $\varepsilon_{max} = 16.7\%$; traction $\sigma_{0.2} = 1345$ MPa, $\varepsilon_{max} = 7.2\%$. Ajout AlO : précipitation de TiO conduisant à un durcissement.
[52]	2022	Fonderie à lévitation + laminage à froid	Bonne formabilité au laminage. TTH 1250°C–48 h : homogénéisation complète. Traction 20°C (homogénéisé) : $\sigma_{0.2} = 766$ MPa.
[66]	2022	Fonderie à lévitation	Bonne ténacité.
[57]	2023	Dépôt laser de poudre préalliée (mécanosynthèse)	Corrosion en eau salée (3.5% mass. NaCl) : potentiel de passivation $E_p = 0.719$ V. Oxydation : formation d'une couche peu dense d'oxydes complexes.
[54]	2023	Fonderie à induction + homogénéisation	Vieillissement à 700°C : apparition d'une phase supplémentaire riche en Ti entraînant une diminution de la dureté.
[51]	2024	Fonderie à lévitation sous vide	À 20°C : compression $\sigma_{0.2} = 800$ MPa, $\varepsilon_{max} > 30\%$; traction $\sigma_{0.2} = 804$ MPa, $\varepsilon_{max} = 12.8\%$. À 1000°C : compression $\sigma_{0.2} = 330$ MPa, $\varepsilon_{max} > 30\%$.
[55]	2025	Fonderie à arc + homogénéisation + recuit 100 h	Compression 20°C sans recuit : $\sigma_{0.2} = 896$ MPa. Ajout Al : $\sigma_{0.2}$ augmente. Recuit $T > 800$°C : précipitation d'une phase riche en Ti, $\sigma_{0.2}$ et ε_{max} diminuent.
[56]	2025	Frittage de poudre préalliée (mécanosynthèse)	Compression 20°C : contrainte maximale mesurée $\sigma_{\max} = 3000$ MPa, liée à un fort raffinement microstructural et à une forte concentration de précipités de TiO.

1.3 Procédés de mise en forme des RHEA

1.3.1 Fonderie

Le processus de fonderie, comme son nom l'indique, implique la formation d'un alliage par la fusion complète de l'ensemble des éléments le composant. Des lingots d'éléments purs sont portés à leur point de fusion et mélangés sous forme liquide, généralement au sein d'un creuset, avant d'être refroidis [67]. Souvent réalisé sous vide ou sous atmosphère protectrice, ce processus permet la réalisation d'échantillons de grande pureté, surtout si un système de lévitation est mis en place, évitant les contacts entre l'échantillon et la paroi du creuset [51].

Dans le cadre de l'étude de nouveaux RHEA, les processus de fonderie sont les plus utilisés [4, 6, 7]. Ils nécessitent néanmoins l'optimisation de nombreux paramètres pour éviter des problématiques de fissuration, retrait ou d'évaporation, dont la prévalence augmente avec la taille et la complexité des pièces fabriquées. De plus, ce procédé ne permet en règle générale de synthétiser qu'un seul alliage à la fois, ce qui, dans le cadre de la recherche de composition de RHEA prometteuse, est une limitation importante.

1.3.2 Dépôt de films minces

La technologie de dépôt de films minces permet la création de couches d'une épaisseur allant de quelques ångströms à plusieurs dizaines de micromètres. Le dépôt de matière s'effectue généralement sous forme de vapeur, mais peut également être réalisé par voie ionique [68, 69].

Une large gamme de matériaux a déjà été élaborée par ces procédés, qui ont notamment été utilisés comme outils de balayage rapide de compositions, via la génération de gradients de composition au sein d'un même échantillon. Toutefois, les propriétés spécifiques de la matière issue de ces procédés, combinées à la faible épaisseur des dépôts, limitent fortement la caractérisation des propriétés thermomécaniques, celle-ci se restreignant le plus souvent à des essais locaux tels que la nano-indentation ou la micro-dureté.

1.3.3 Frittage

Le frittage est un procédé de mise en forme sans fusion globale permettant la fabrication de pièces denses à partir de poudres. La matière est placée dans un creuset puis portée à haute température, sans mener à la fusion, souvent sous l'application d'une pression [70]. Les poudres utilisées sont généralement préalliées (voir section 1.5.1) [71-73], mais certaines études emploient des mélanges de poudres élémentaires [74, 75].

Cette technologie permet la fabrication rapide de coupons massifs, adaptés à la caractérisation mécanique, voire de pièces présentant des gradients de composition. Elle a déjà été employée pour la synthèse d'alliages à haute entropie réfractaires. Plus récemment, Moorehead et al. ont démontré la possibilité de générer en parallèle de multiples échantillons de HEA à partir de poudres élémentaires, conduisant majoritairement à des pièces denses et homogènes [75].

Néanmoins, les auteurs rapportent des difficultés d'homogénéisation lors de l'utilisation d'éléments tels que le chrome, en raison de son point de fusion élevé ($T_f = 1907°C$). Cette problématique est susceptible de devenir plus marquée encore dans le cas des éléments réfractaires. Elle peut être partiellement atténuée par l'utilisation de poudres préalliées, au prix toutefois d'une étape de fabrication supplémentaire. Par ailleurs, les procédés de frittage conduisent fréquemment à une contamination en carbone des matériaux produits, susceptible d'altérer leur représentativité vis-à-vis des propriétés intrinsèques recherchées [76].

Malgré ces limitations, le frittage demeure une approche prometteuse pour l'identification de nouveaux RHEA.

1.3.4 Procédés additifs

1.3.4.1 Procédés à lit de poudre

La fabrication additive à lit de poudre est un procédé arrivant à un haut niveau de maturité. Elle présente elle-même plusieurs sous-catégories [77] :

- Les procédés à fusion ou frittage local (Laser Powder Bed Fusion (LPBF) ou Electron Beam Powder Bed Fusion (EBPBF)) : une source d'énergie dirigée (un laser ou un faisceau d'électrons), va venir faire fondre ou fritter localement la matière, permettant de créer couche par couche la pièce voulue. Une fois qu'une couche a été réalisée, le lit de poudre est abaissé. Une nouvelle couche de poudre est ajoutée par un racleur, qui sera elle-même localement fusionnée par le laser. Ces procédés sont matures, avec une grande quantité de matériaux utilisables, et des résolutions pouvant atteindre 10 µm [78]. Néanmoins, la vitesse de fabrication reste faible, et l'utilisation d'une source d'énergie dirigée conduit à un cyclage thermique (voir section 1.4.6) [79].
- Les procédés à jet de liant (Binder Jetting (BJ)) : au lieu de venir faire fondre directement la matière, un agent liant est projeté localement sur le lit de poudre. Une nouvelle couche de poudre est ajoutée entre chaque dépôt de liant, comme pour les procédés à fusion. On obtient à terme une pièce brute, faite de poudre agglomérée par le liant. Celle-ci est par la suite placée dans un four pour obtenir une pièce dense par frittage. Ce procédé permet une grande vitesse de fabrication, mais la gestion de la variation de géométrie au moment de l'étape de frittage n'est pas encore pleinement maîtrisée. [80].

Ces procédés sont pour l'instant les plus aboutis et les plus répandus (surtout le LPBF), mais ils présentent des limitations intrinsèques. Tout d'abord, l'utilisation d'un lit de poudre limite encore les possibilités de géométrie de pièce. Il est en effet impossible de venir déposer de la matière sur une partie de la pièce immergée dans la poudre. De plus, l'utilisation de ces procédés ne permet pas de faire varier la composition locale de la ou des pièces lors de la fabrication, contrairement aux technologies de fabrication additive par dépôt de matière.

1.3.4.2 Technologies à dépôt de matière

Les technologies à dépôt de matière, contrairement aux procédés à lit de poudre, vont permettre de venir déposer directement la matière à l'endroit voulu. Ces technologies se divisent elles-mêmes en plusieurs sous-catégories :

- Les technologies à fusion de poudre (Laser Metal Deposition (LMD), Direct Energy Deposition (DED) ou Laser Engineering Net Shaping (LENS)) : ces technologies, les plus courantes à l'heure actuelle, se basent sur le dépôt de matière sous forme de poudre. Celle-ci est directement projetée à l'aide d'un fluide porteur dans un bain de fusion local réalisé à l'aide d'une source d'énergie dirigée, généralement un laser, ou occasionnellement un faisceau d'électrons [81, 82].
- Les technologies à fusion de fil (Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)) : ces technologies vont présenter des similitudes avec leurs équivalents à poudre. Ici, la matière va être apportée sous forme de fil, avant d'être fondue à l'aide d'un arc électrique. Le métal fusionné obtenu se dépose sur la pièce en cours de fabrication. Ces procédés, moins chaotiques que les technologies basées sur les poudres, attirent l'attention des industriels et de la communauté scientifique au vu, entre autres, de leur productivité et de la grande taille des pièces réalisables par ces procédés [83].
- Les technologies de projections à froid (Cold Spray Additive Manufacturing (CSAM)) : ces technologies sont proches des technologies de fusion de poudre, à l'exception qu'elles ne vont pas utiliser de source de chaleur. Les poudres sont accélérées à l'aide d'un gaz froid, à une vitesse suffisante pour que les particules se déforment au contact et adhèrent à la pièce en cours de fabrication [84].

Ces technologies, moins bien maîtrisées à l'heure actuelle que les procédés à lit de poudre du fait de leur complexité, présentent de nombreux avantages. Un premier avantage est l'absence d'une limite théorique de taille, contrairement aux procédés à lit de poudre, limités par la taille de celui-ci. De plus, ces technologies par dépôt permettent une plus grande liberté de forme : la tête d'impression peut être placée sur un bras robotisé à plusieurs degrés de liberté, permettant de déposer la matière en tous points de la pièce. Enfin, les procédés par dépôt de matière ouvrent la porte à des variations locales de composition. En faisant varier la composition de la poudre (ou en utilisant plusieurs fils), il est possible d'introduire un gradient de matière dans la pièce [85-87]. Dans des pièces soumises à des contraintes intenses et variées, comme le sont de multiples pièces aéronautiques et spatiales (contraintes mécaniques, hautes températures, oxydation...), pouvoir faire varier la composition peut être un atout de taille pour réduire la masse et le coût de la pièce. Les alliages à haute résistance, souvent lourds et onéreux, pourraient être déposés uniquement là où ils sont nécessaires.

Cette approche a déjà été exploitée pour la génération automatisée de multiples échantillons de RHEA de compositions distinctes, ainsi que pour la fabrication de gradients de matière, permettant l'étude simultanée d'un large espace compositionnel [88-90]. De plus, la mise en œuvre du procédé sous atmosphère inerte limite les problématiques de contamination rencontrées lors du frittage. Le LP-DED, au cœur de ce manuscrit, reste toutefois un procédé complexe et chaotique, dont l'application aux RHEA soulève des problématiques spécifiques qui seront explorées dans les chapitres suivants.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrerons sur les procédés de dépôt de poudre avec fusion laser.

1.4 Procédé d'intérêt de l'étude : le Laser-Poudre Dépôt d'Énergie Dirigée (LP-DED)

1.4.1 Concept

Le procédé LP-DED consiste à venir projeter de la poudre métallique dans un bain de fusion généré par une source d'énergie dirigée, dans notre cas, un laser [82] (Figure 1.13)

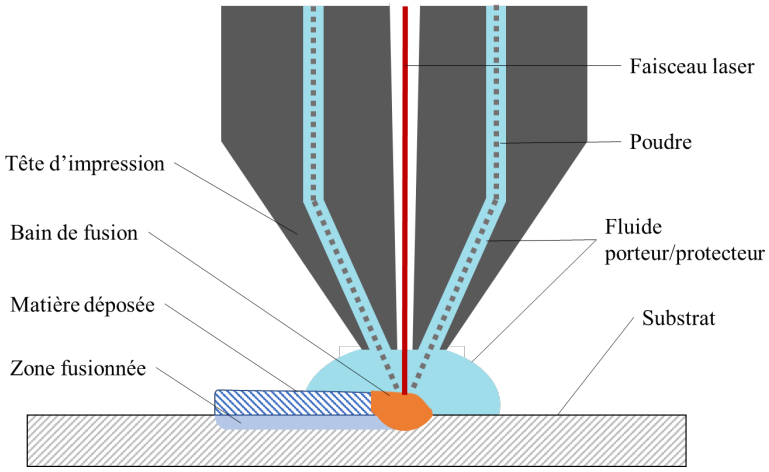


Figure 1.13 – Schéma explicatif du procédé LP-DED

Lors de la fabrication, les poudres sont transportées à l'aide d'un fluide porteur, généralement de l'argon, jusqu'à la tête d'impression. Au niveau de celle-ci, le laser vient frapper le substrat ou la pièce, générant un bain de fusion d'une profondeur suffisante pour assurer la cohésion entre les différentes couches de la pièce et entre la pièce et le substrat. La poudre transportée par le flux d'argon est projetée dans ce bain de fusion nouvellement créé. Les hautes températures atteintes ainsi que la faible taille du bain de fusion mènent à des vitesses de refroidissement élevées (de l'ordre de 10^3 à 10^5 K/s) [91], entraînant une solidification rapide de la matière. La tête d'impression se déplace en continu le long d'un trajet défini par l'utilisateur, formant un cordon de matière. La superposition de ces cordons permet de créer la pièce souhaitée.

1.4.2 Paramétrisation du procédé

Le procédé LP-DED présente un grand nombre de paramètres pouvant affecter la qualité et la composition finale de la pièce. Ahn [92] classe les paramètres principaux en quatre groupes distincts :

- Les paramètres laser incluent la puissance P, le diamètre du faisceau d (dépendant de la distance de travail entre la tête d'impression et la pièce), la répartition d'énergie dans la section du faisceau et la longueur d'onde.
- Les paramètres d'alimentation incluent la géométrie de la tête d'impression, le débit de poudre G ainsi que le débit du fluide porteur.
- Les paramètres matériaux incluent les propriétés thermomécaniques du substrat et des poudres utilisées. Les propriétés critiques pour déterminer la fabricabilité d'un alliage par LP-DED sont les points de fusion et de vaporisation, la conductivité thermique et la ductilité. Ces paramètres incluent également la forme, le diamètre et la coulabilité des particules de poudre.
- Les paramètres de déplacement incluent les paramètres affectant le mouvement de la tête d'impression lors de la fabrication. Ces paramètres sont la vitesse de déplacement de la tête d'impression V, la distance h entre deux cordons adjacents de matière, le chemin de dépôt de la matière ainsi que le temps accordé au refroidissement entre deux couches successives. L'auteur inclut également dans cette catégorie la température de préchauffage du substrat.

Chacun de ces paramètres va directement affecter la microstructure, la hauteur de la couche déposée, sa composition ainsi que son homogénéité chimique, et donc les propriétés mécaniques résultantes [90, 93, 94].

Parmi ces paramètres, la puissance laser P, la vitesse de la tête d'impression V et le débit de poudre G sont les paramètres primaires que l'expérimentateur va venir ajuster pour affiner le processus de fabrication.

1.4.3 Gestion des défauts

La formation de défauts est une problématique courante des procédés additifs, et le LP-DED n'y fait pas exception [95]. Ces défauts peuvent être de différentes natures :

- Les manques de fusion ("Lack of Fusion"), sont visibles sous la forme de poudres infondues. Celles-ci se forment lorsqu'une zone de la pièce ne reçoit pas suffisamment d'énergie pour fondre la totalité des poudres. Elles peuvent être causées par une énergie apportée par le laser trop faible ou un espacement intercordon trop important [96].

— Les porosités de type "Keyhole", rondes et de petite taille, sont causées par la vaporisation locale d'une partie de la matière, formant une bulle de gaz. Leur formation est due à une énergie trop importante apportée par le laser [97]
— Les captures de porosité dues au mouvement du liquide dans le bain de fusion. (voir section 1.4.5) [98]
— Les fissures. Celles-ci peuvent se former lors du refroidissement à cause de la viscosité du métal liquide, ou une fois la matière solidifiée, du fait des contraintes résiduelles. Dans le premier cas, ces fissures peuvent être de grande taille.

Un paramètre pouvant être utilisé pour prédire la formation des porosités keyhole ou manque de fusion, couramment utilisé pour le LPBF, est la Densité d'Énergie Globale (Global Energy Density, GED), pouvant être calculée à partir de la puissance laser P, le diamètre du faisceau laser d et la vitesse de la tête d'impression V par :

$$GED = \frac{P}{dV} \tag{1.9}$$

Une valeur de GED faible conduirait à des manques de fusion, là où une valeur élevée entraînerait des keyholes (Figure 1.14). Néanmoins, cette métrique n'est pas suffisante, et d'autres paramètres sont à considérer comme le débit de poudre, la distribution de l'énergie du laser, le matériau du substrat et de la poudre ou la géométrie de la pièce fabriquée.

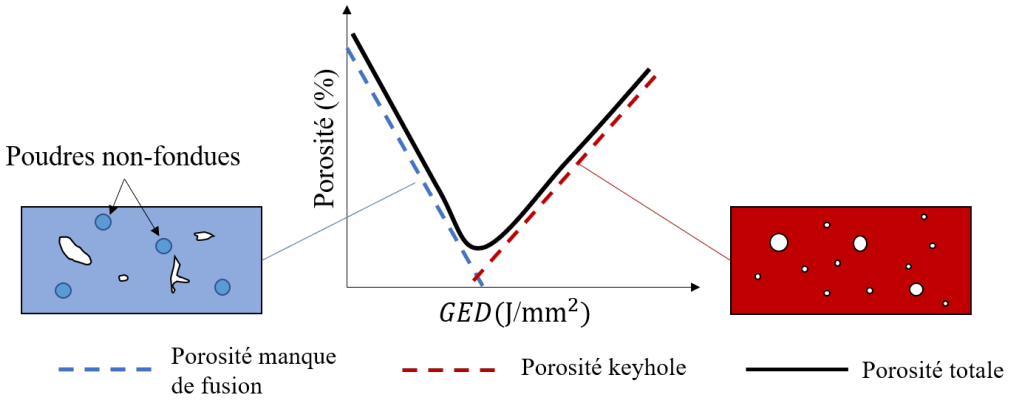


Figure 1.14 – Évolution attendue de la porosité en fonction de la GED [99]

1.4.4 Dimensions des cordons

Les dimensions d'intérêt des cordons de matière déposés sont au nombre de 4 : la hauteur h, la profondeur p, la largeur L et l'angle formé par la tangente au cordon et la surface du substrat θ, appelé angle de mouillage (Figure 1.15).

Un paramètre supplémentaire issu des dimensions est le taux de dilution D, défini par :

$$D = \frac{p}{p+h} \tag{1.10}$$

Ces dimensions dépendent des paramètres de fabrication employés. Leur maîtrise est essentielle pour réduire la concentration de défauts dans la matière (voir section 2.5).

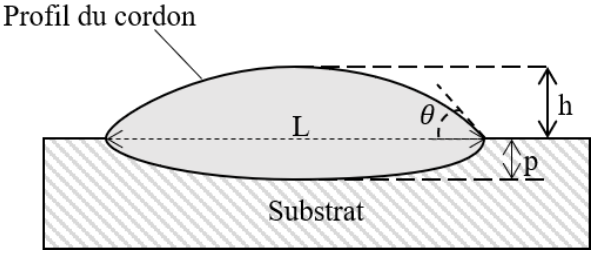


Figure 1.15 – Dimensions d'intérêt des cordons de matière déposés par LP-DED [92]

1.4.5 Mouvement de matière au sein du bain de fusion

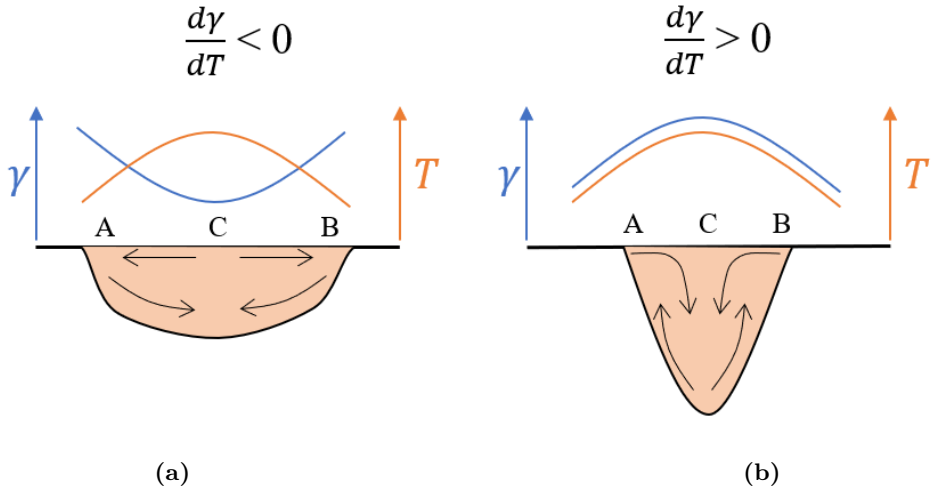
La température varie au sein du bain de fusion. Ces variations de température vont entraîner une variation de tension de surface, menant à des mouvements de matière dans le bain de fusion, allant des zones à basse tension de surface vers les zones de haute tension de surface.

L'intensité de cet effet, appelé « Effet Marangoni », peut être quantifiée par un nombre adimensionnel défini par [100] :

$$M_a = \frac{d\gamma}{dT}\frac{dT}{dx}\frac{L^2}{\eta\alpha} \tag{1.11}$$

Avec γ la tension de surface, T la température, $\frac{dT}{dx}$ le gradient de température, L la longueur caractéristique du bain de fusion (sa largeur ou sa profondeur), η la viscosité dynamique et α la diffusivité thermique.

Un facteur important dans cette équation est le gradient de tension de surface avec la température $\frac{d\gamma}{dT}$, qui va déterminer le sens de la circulation du métal fusionné. En surface du bain de fusion, la température sera généralement plus élevée au centre du bain de fusion que sur les bords. La Figure 1.16 représente l'évolution de la tension de surface, de la température, de la forme des bains de fusion et des mouvements de matière au sein de ceux-ci pour $\frac{d\gamma}{dT}<0$ et $\frac{d\gamma}{dT}>0$.



(a) **(b)**

Figure 1.16 – Représentation de l'évolution de la température et de la tension de surface, ainsi que des mouvements de matière dans le bain de fusion (a) pour $\frac{d\gamma}{dT}<0$ et (b) $\frac{d\gamma}{dT}>0$ [101]

L'effet Marangoni n'est cependant pas la seule source de mouvement dans le bain de fusion. Plusieurs études montrent que la quantité de mouvement des poudres affectant le bain de fusion influence significativement les mouvements de métal liquide [102-104].

1.4.6 Cyclage thermique et échauffement

La formation de la matière couche par couche conduit à un cyclage thermique complexe [101]. La couche de matière n est partiellement ou entièrement refondue durant le dépôt de la couche $n+1$, et est au moins chauffée par les dépôts de matière subséquents. Une représentation de l'évolution des températures dans les différentes couches du matériau est visible en Figure 1.17. Ces rapides cycles d'élévation et de diminution de la température ont plusieurs conséquences sur la pièce.

Tout d'abord, ce cyclage thermique intense et localisé s'associe à une dilatation thermique équivalente. Celles-ci peuvent conduire à l'apparition de contraintes résiduelles, voire à des fissures si la résistance mécanique du matériau est localement dépassée. Cela peut être particulièrement problématique pour un matériau fragile.

De plus, le passage répété de la source de chaleur peut entraîner un traitement thermique in situ de la matière déjà déposée. Lors d'une étude sur de l'acier à outil H13 fabriqué par LP-DED, Griffith et al. [105] ont observé des températures de 800°C dans la couche n lors du dépôt de la couche $n+7$, de 600°C lors du dépôt de la couche n+11 et de 300°C lors du dépôt de la couche $n+42$. On peut donc perdre ici la structure hors équilibre propre aux procédés de fabrication additive, voire faire précipiter des phases

néfastes à la tenue de la pièce. Les zones subissant ce traitement thermique sont appelées « Zone affectée Thermiquement » (ZAT).

À moins de laisser la pièce refroidir entre chaque couche, celle-ci n'aura pas le temps d'évacuer la chaleur issue de la couche n avant le dépôt de la couche n+1. Un échauffement global de la pièce est à prévoir, et donc une augmentation de la température maximale atteinte dans la couche concernée. Si cette nouvelle température maximale est trop élevée, des porosités keyhole peuvent apparaître.

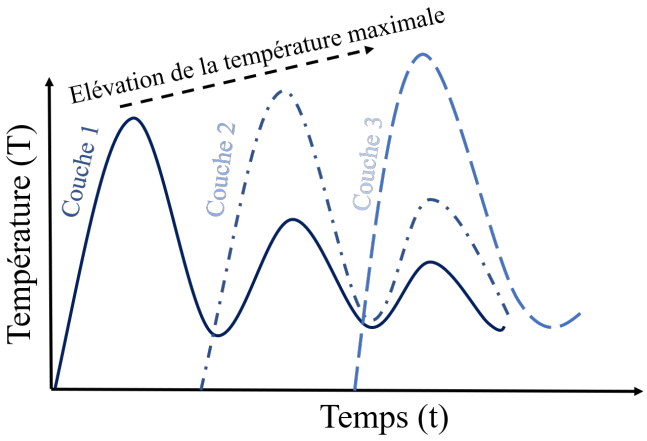


Figure 1.17 – Exemple d'évolution de la température dans les trois premières couches d'une pièce fabriquée par LP-DED au cours du temps [101]

1.5 Fabrication des RHEA par LP-DED

1.5.1 Matière Première

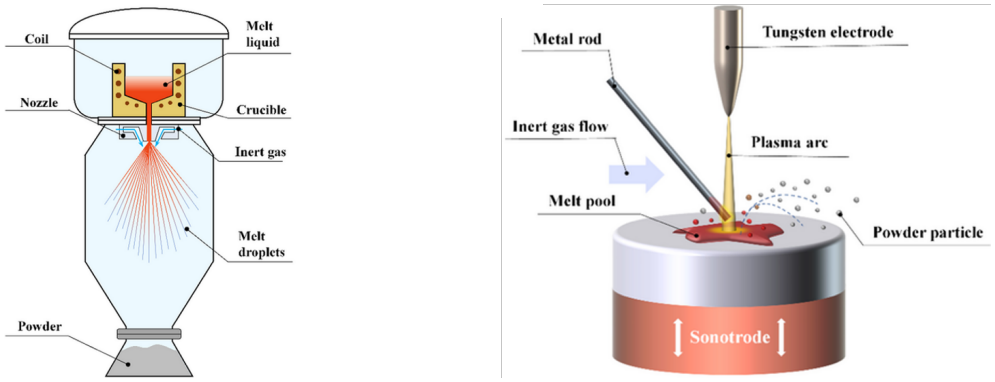
Les processus de fabrication additive utilisent généralement des poudres dites "préalliées", c'est-à-dire une poudre dont la composition chimique de chaque particule est représentative de la composition de l'alliage. Cette approche facilite la fabrication, permettant de s'affranchir des problématiques liées aux différences de propriété entre plusieurs poudres.

Les poudres préalliées peuvent être obtenues par différents processus. La mécanosynthèse (en anglais Mechanical Alloying) consiste à placer les poudres pures des différents éléments dans un broyeur planétaire à billes, et à le mettre en rotation jusqu'à formation des poudres préalliées par écrasement. Ce processus est peu coûteux, mais forme des poudres peu sphériques, réduisant leur coulabilité et pouvant entraîner la formation de bouchons si elles sont utilisées pour du LP-DED.

L'approche la plus courante est l'atomisation, consistant à réaliser un bain de métal fondu introduit dans une buse, qui sera ensuite pulvérisé à l'aide d'un flux d'argon. Les gouttelettes de métal en fusion se solidifient, formant des poudres sphériques, pouvant être récupérées au fond de la cuve (Figure 1.18a). Cette technologie repose sur l'utilisation d'une tour d'atomisation. Afin de maximiser leur rendement, chacune d'elles est généralement dédiée à la production d'un unique alliage. Il peut donc être difficile de trouver un producteur de poudre offrant un service d'atomisation pour alliage sur mesure, comme un RHEA expérimental.

Certains laboratoires sont équipés de systèmes d'atomisation à ultrasons. Le métal d'intérêt est fondu par un arc de plasma ou un laser, avant d'être pulvérisé par la vibration du substrat (Figure 1.18b) ou par rotation de l'échantillon. Cette technologie commence à prendre de l'ampleur, mais reste coûteuse et complexe, limitant son développement.

À ce jour, peu d'articles traitant de la fabrication de RHEA par LP-DED à partir de poudres préalliées ont été publiés [106, 107]. Ces études, récentes, rapportent un processus de création des poudres en trois temps : d'abord la création d'un lingot par fonderie, la mise en forme de ce lingot dans une forme appropriée par forgeage puis l'atomisation. Cette multiplication d'étapes préparatoires complique et rallonge la fabrication.



(a) (b)

Figure 1.18 – Processus d'atomisation couramment utilisés : (a) atomisation par jet de gaz et (b) atomisation vibratoire[108]

La grande majorité des études concernant la fabrication de RHEA par LP-DED utilisent un mélange de poudres élémentaires. Cette approche présente un avantage économique et pratique, car il est plus simple de trouver un fournisseur de poudres pures de qualité qu'un fournisseur de poudres préalliées sur mesure. De plus, cette approche permet de pleinement tirer parti de la technologie LP-DED et de faire varier la composition locale de la pièce fabriquée. Cette approche ouvre la voie à l'utilisation du LP-DED pour l'identification rapide de RHEA prometteurs.

Au-delà des problématiques de fabrication exposées dans les sous-sections suivantes, il est important de souligner les difficultés qui peuvent exister pour se procurer certaines poudres de métal pur de qualité [109-111]. Il n'est pas rare de voir utilisées dans la littérature des poudres de faible sphéricité, nuisant à la coulabilité des poudres (Figure 1.19).

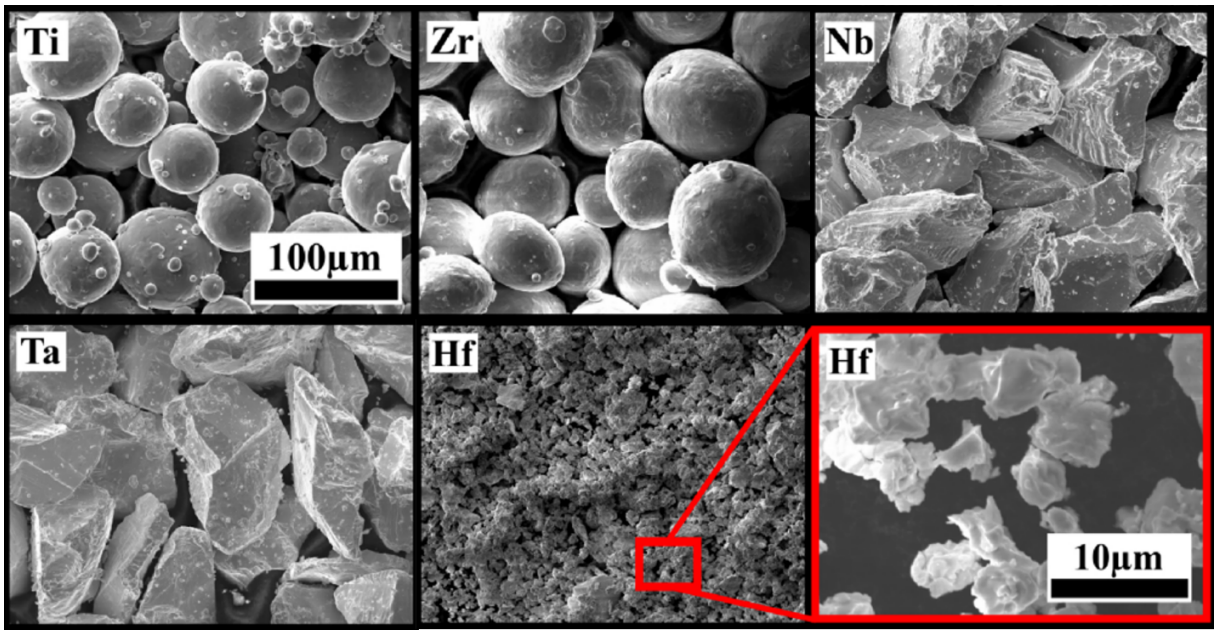


Figure 1.19 – Microscopie MEB des poudres utilisée par Dobbelstein et al. dans le cadre de leur étude sur le TiZrNbHfTa [109]

La suite de cette étude se concentrera sur les RHEA fabriqués à partir de poudres élémentaires.

1.5.2 Contrôle de la composition des échantillons

Une problématique rencontrée dans la grande majorité des articles concerne le contrôle de la composition des échantillons [88-90, 96, 109, 110]. La composition du métal obtenu n'est pas égale à la composition cible. Cette différence de composition existe dans la grande majorité des articles, même si les auteurs ne la mettent pas systématiquement en avant [112]. Elle peut être de quelques pourcents atomiques [112] à plus d'une dizaine de pourcents [88, 90, 109].

Ces différences sont principalement liées à des variations d'efficacité de dépôt entre les poudres, elles-mêmes liées aux écarts entre leurs propriétés respectives. Plusieurs paramètres sont mentionnés comme ayant un impact sur l'efficacité de dépôt, comme la densité, le point de fusion, la pression de vapeur et la morphologie des poudres [96, 109, 113]. Cependant, peu d'études se sont concentrées sur la maîtrise de la composition de ces échantillons, et il n'existe pour l'instant pas de consensus sur l'origine de ces différences.

Ces variations d'efficacité de dépôt sont en général répétables. Il est donc possible d'ajuster la composition du mélange de poudres afin de retrouver la composition souhaitée dans l'échantillon final. Par exemple, Moorehead et al. [88, 96] ont étudié la fabrication de l'alliage MoNbTaW à partir de poudres élémentaires. Ils ont procédé par itérations successives, en faisant varier le débit de chaque poudre jusqu'à identifier les conditions permettant d'obtenir la composition cible dans l'échantillon (Figure 1.20). De même, Dobbelstein et al. ont réalisé plusieurs mélanges de poudre jusqu'à trouver celui qui leur permettait d'obtenir la composition de RHEA initialement souhaitée [96, 109].

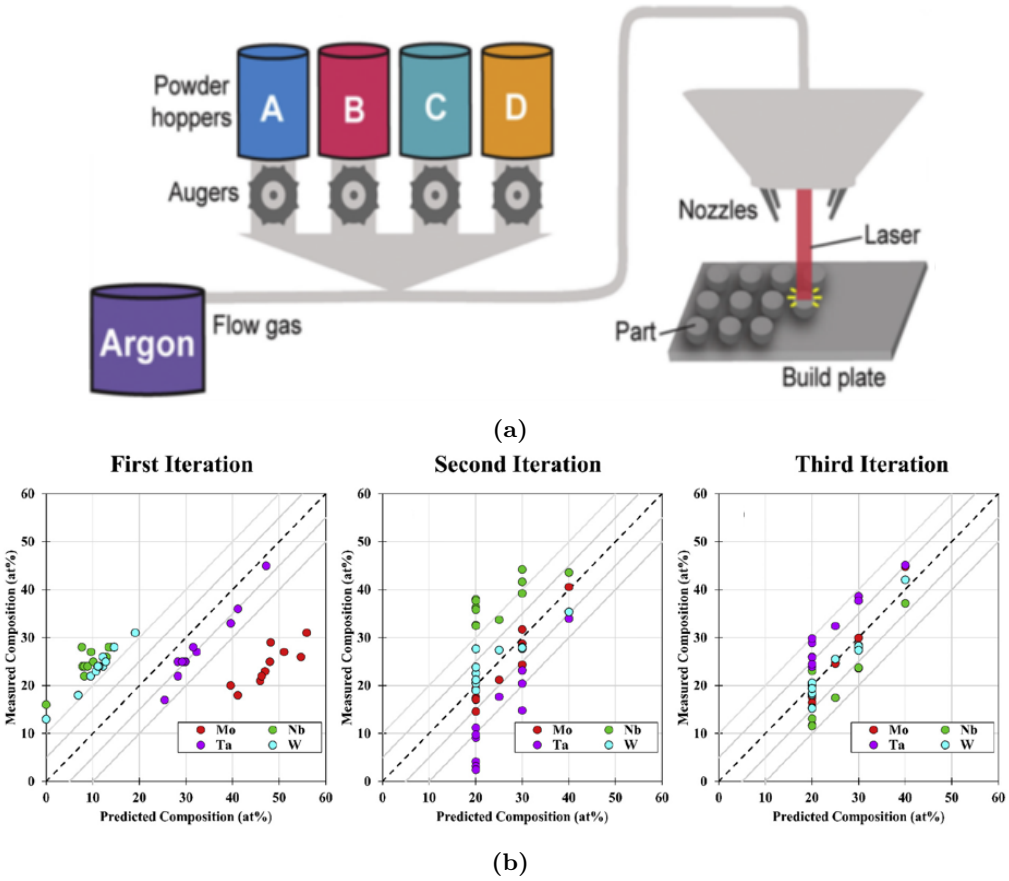


Figure 1.20 – (a) Représentation schématique de l'approche utilisée par Moorehead et al. pour caractériser le système MoNbTaW par fabrication additive. (b) Évolution de la concentration mesurée dans chaque échantillon en fonction de la composition prédite. La première étape d'optimisation montre une forte divergence entre les compositions prédites et mesurées. Ces variations sont corrigées au cours des itérations subséquentes, permettant de rester à ±10% de la composition souhaitée pour Nb et Ta, et à ±5% pour Mo et W. [88]

1.5.3 Hétérogénéité de la microstructure et infondus

Du fait de l'utilisation d'éléments à haut point de fusion, il est courant d'observer des poudres infondues dans les échantillons fabriqués [89, 96]. L'alliage obtenu n'est donc pas homogène, et la "matrice" entourant les grains n'est pas forcément représentative des propriétés de l'alliage étudié.

Afin de pallier ce problème, Dobbelstein et al. ont réalisé à chaque couche une deuxième étape de relasage destinée à homogénéiser la matière. Les auteurs montrent que cette approche permet effectivement de faire disparaître une grande partie des poudres infondues (Figure 1.21). Depuis, cette méthode a été appliquée avec succès par d'autres auteurs [112], mais uniquement à des pièces de petite taille.

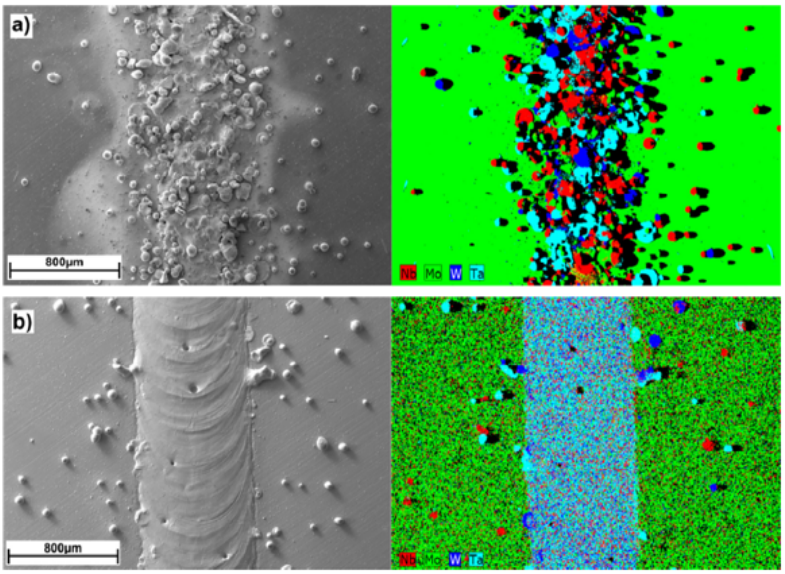


Figure 1.21 – Image MEB et cartographie de composition EDS des cordons obtenus (a) avant et (b) après la phase de refusion [96]

1.6 Conclusion

Les alliages à haute entropie réfractaires constituent une nouvelle façon de concevoir les alliages, ouvrant la porte à un espace de compositions extrêmement vaste. Si certains RHEA déjà étudiés présentent des propriétés mécaniques remarquables, il reste aujourd'hui difficile de naviguer efficacement dans cet espace compositionnel en raison du nombre de combinaisons possibles et de la méconnaissance des mécanismes à l'origine de leurs performances.

Dans ce contexte, le procédé LP-DED apparaît comme une technologie particulièrement adaptée à la génération rapide de données sur de nouvelles compositions de RHEA, notamment grâce à sa capacité à produire des pièces massives à partir de mélanges de poudres élémentaires.

L'étude de la littérature concernant la fabrication de RHEA par ce procédé montre deux problématiques principales : le contrôle de la composition chimique des échantillons et la présence d'hétérogénéités chimiques, notamment sous la forme de poudres infondues. Le premier problème peut s'expliquer par les différences de propriétés entre les différents éléments, mais les mécanismes précis n'ont pas encore pu être identifiés. Le second point est souvent relié aux points de fusion élevés de certains éléments réfractaires et à leur dissolution incomplète dans le bain de fusion. Une stratégie de relasage des couches venant d'être déposées a été proposée pour limiter ces hétérogénéités, mais son application reste à ce jour limitée à des échantillons de dimensions réduites.

Cette étude utilisera comme exemple le TiVNbTa équimolaire. Cet alliage présente tout d'abord un bon compromis entre résistance à haute température et ductilité à température ambiante, le rendant fabricable par un procédé laser à refroidissement rapide comme le LP-DED. De plus, les importantes différences de propriétés thermophysiques entre les différents éléments le constituant font du TiVNbTa un matériau modèle intéressant pour l'étude de la fabrication des RHEA par LP-DED à partir de poudres élémentaires.

2

Identification et optimisation des paramètres procédés

2.1 Introduction . . . 28
2.2 Matériaux et méthodes . . . 28
2.2.1 Propriétés des poudres élémentaires . . . 28
2.2.2 Machines utilisées . . . 28
2.2.3 Méthodes de fabrication . . . 33
2.2.4 Méthodes de caractérisation . . . 36
2.3 Hétérogénéité des échantillons sans relasage . . . 37
2.3.1 Observation des hétérogénéités . . . 37
2.3.2 Origines des hétérogénéités . . . 38
2.4 Implémentation d'une étape de relasage . . . 41
2.4.1 Effet homogénéisant du relasage . . . 41
2.4.2 Impact du relasage sur la composition . . . 43
2.4.3 Difficultés de fabrication du TiVNbTa par LP-DED . . . 44
2.5 Optimisation des paramètres procédés . . . 47
2.5.1 Stratégie d'optimisation . . . 47
2.5.2 Analyse de sensibilité des dimensions des échantillons aux paramètres d'entrée . . . 47
2.5.3 Paramètres procédés pour la maximisation de l'homogénéité . . . 52
2.5.4 Paramètres procédés pour la maximisation des propriétés mécaniques . . . 53
2.6 Conclusion . . . 56

"At some point everything's gonna go south on you, and you're gonna say this is it. This is how I end. Now, you can either accept that, or you can get to work."
— Andy Weir

2.1 Introduction

La fabrication additive est un procédé complexe. Elle nécessite l'optimisation de nombreux paramètres pour obtenir des pièces présentant le moins de défauts possibles [82, 114-116]. Les défauts les plus courants, comme mentionnés dans la partie bibliographie, sont les porosités et les fissures [92, 99, 101]. Ces défauts apparaissent si la quantité d'énergie apportée au système sort d'une fenêtre optimale, qui dépend d'abord des propriétés du matériau utilisé, mais également de la géométrie de la pièce fabriquée [99, 114, 117, 118]. De plus, dans le cas du LP-DED, la géométrie des cordons, qui évolue avec ces mêmes paramètres de fabrication, doit être maîtrisée pour éviter la formation de porosités intercordon et les problèmes de défocalisation du laser [119-121]. L'identification des relations entre paramètres de fabrication, défauts et dimensions des cordons est donc indispensable pour déterminer un jeu de paramètres optimal.

Le TiVNbTa n'ayant jamais été fabriqué par LP-DED, aucune donnée n'existe sur sa fabricabilité. Or, certains alliages se révèlent difficilement, voire pas du tout, imprimables par ce procédé, notamment en raison de leur fragilité [96, 122, 123]. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, d'étudier cet alliage via des échantillons simples.

Par ailleurs, dans le cas de notre étude, la combinaison de l'alliage utilisé (TiVNbTa), de la technologie de FA d'intérêt (LP-DED) et de la forme de la matière première (poudres élémentaires) engendre des difficultés spécifiques supplémentaires, mentionnées dans la littérature. L'une d'elles est l'homogénéité chimique [89, 96, 112]. On parlera ici d'homogénéité macroscopique. Une homogénéité microscopique stricte, c'est-à-dire une répartition parfaitement aléatoire des éléments, est à l'heure actuelle difficile, voire impossible à obtenir, même par des procédés conventionnels tels que la fonderie [6, 124].

Pour que le LP-DED puisse être un outil de balayage rapide de composition chimique pour RHEA, ainsi que pour garantir la qualité des pièces fabriquées, il est nécessaire que les échantillons soient homogènes pour être représentatifs de la composition étudiée. Dobbelstein et al. ont été les premiers à rapporter des hétérogénéités sous la forme de poudres non fondues lors de la fabrication d'un RHEA NbMoTaW par LP-DED [96]. Depuis, d'autres équipes ont confirmé ce phénomène, ces infondus concernant systématiquement les éléments ayant les plus hauts points de fusion [89, 90, 112]. En raison de la présence de Nb et de Ta dans l'alliage étudié ($T_f > 2400$,°C), l'apparition de ces infondus est attendue. L'optimisation des paramètres de fabrication devra par conséquent également viser à en minimiser la formation.

Ce chapitre s'attachera donc à présenter les travaux ayant permis l'identification des paramètres permettant la fabrication de pièces massives, ainsi que les méthodes utilisées pour maximiser l'homogénéité des échantillons de TiVNbTa fabriqués par LP-DED à partir de poudres élémentaires.

2.2 Matériaux et méthodes

2.2.1 Propriétés des poudres élémentaires

L'étude a porté sur la fabrication d'alliages à partir de poudres élémentaires, nommément de Ti, de V, de Nb et de Ta. Ces poudres sont fournies par la société Metal Powder Tech International. Chacune de ces poudres est certifiée comme étant pure à 99.9%, et a été commandée avec une granulométrie cible de 45-90 µm. Une micrographie par MEB est visible en Figure 2.1a. Les poudres ont toutes une excellente sphéricité, à l'exception notable des poudres de Ti, sur lesquelles sont visibles des satellites (poudres de plus petite taille accrochées pendant la solidification).

La distribution réelle des tailles des poudres a été obtenue par analyse d'image. Les résultats sont visibles en Figure 2.1b. Il apparaît que les poudres respectent bien la distribution cible de 45-90 µm, à l'exception des poudres de Ta, présentant une large fraction de particules de plus petite taille (<30 µm).

Les poudres ont été livrées dans des sachets individuels sous vide de 1 kg. Ceci tend à limiter les problématiques d'oxydation et d'humidité.

2.2.2 Machines utilisées

Les échantillons ont été fabriqués à l'aide de deux machines de fabrication additive LP-DED, fournies par la société AddUp (anciennement BeAM). La première (Figure 2.2a) est la BeAM Mobile, installée à l'ISAE-SUPAERO. La seconde est la BeAM Modulo 400 (Figure 2.2b), propriété de la société OPT'ALM et mise à disposition du projet dans le cadre d'un contrat de fabrication.

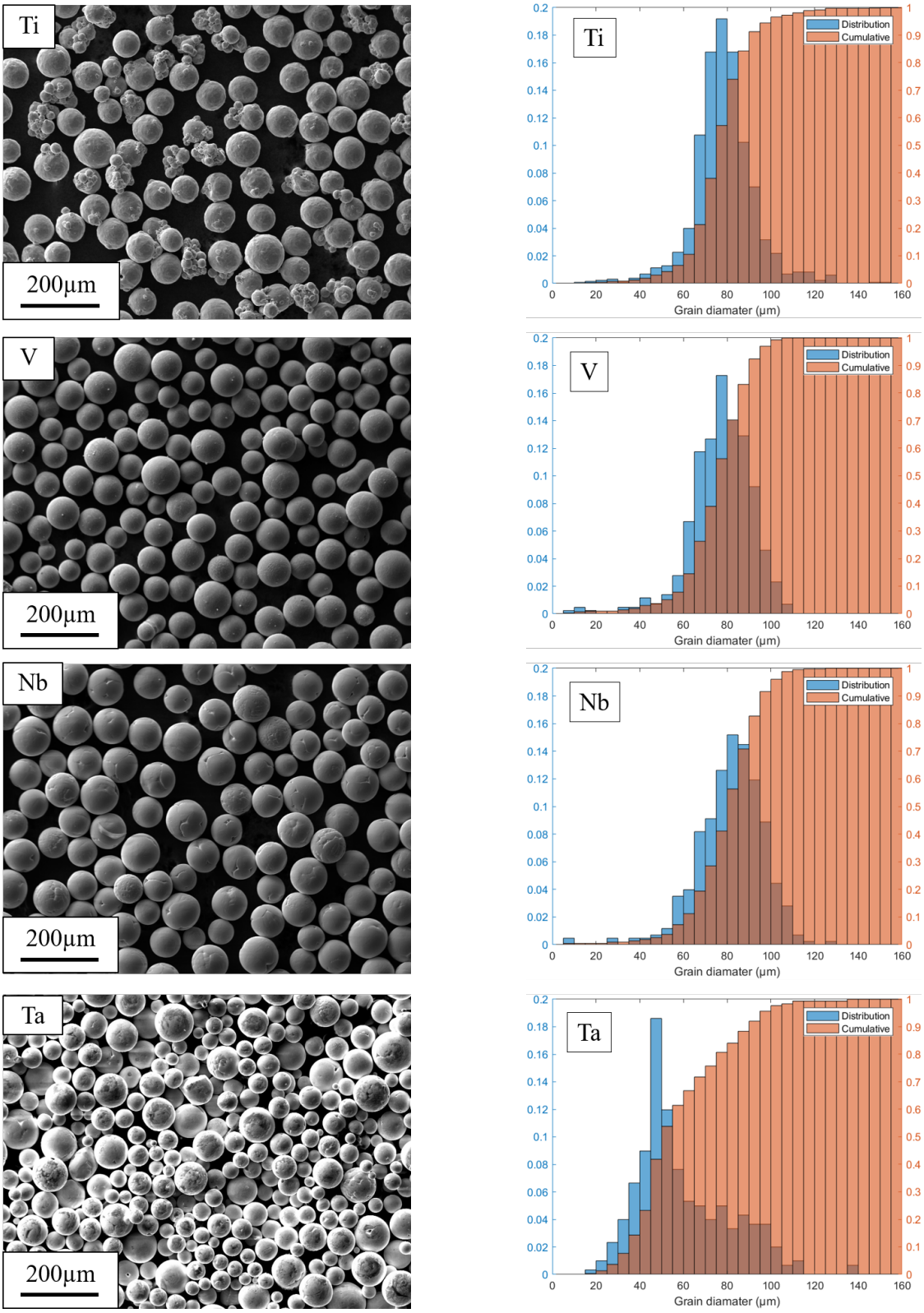


Figure 2.1 – (a) Micrographie MEB des poudres pures utilisées pour l'étude. (b) Distribution des diamètres des poudres élémentaires utilisées pour l'étude



(a) **(b)**

Figure 2.2 – Photographie des deux machines de LP-DED utilisées pour la fabrication des échantillons : (a) : BeAM Mobile et (b) : BeAM Modulo 400

Fabriquées par la même société, ces machines présentent des points communs mais également des différences significatives, et reposent sur 4 systèmes principaux (Figure 2.3) :

- Un système de stockage et de distribution de poudre
- Une tête d'impression coaxiale
- Un système 5 axes permettant le déplacement maîtrisé de la tête d'impression
- Une enceinte de fabrication à atmosphère contrôlée

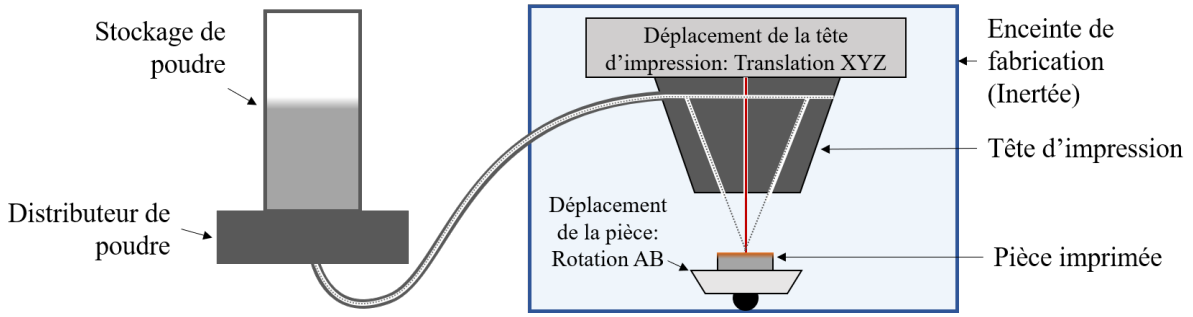


Figure 2.3 – Représentation schématique des systèmes de la machine LP-DED

2.2.2.1 Stockage et distribution de poudre

Les deux machines sont équipées du même système de stockage et de distribution de poudre, reposant sur la rotation d'un plateau distributeur (Figure 2.4). Le dispositif de stockage consiste en un réservoir cylindrique dont la base est équipée d'une pièce percée appelée « plaque supérieure ». Cette pièce existe en deux versions, différant par le diamètre du perçage (Figures 2.4c et 2.4d), et constitue un premier moyen de réglage du débit massique de poudre.

Sous la plaque supérieure se trouve le plateau rotatif. Les poudres sont entraînées par ce plateau jusqu'à chuter dans la sortie (Figure 2.4b). Le réglage du débit de poudre est fait en ajustant la vitesse de rotation du plateau. La vitesse de rotation du plateau doit être ajustée avant chaque fabrication afin de s'assurer que le débit de poudre reste constant. Des variations de débit pour une vitesse de rotation constante peuvent être observées. Celles-ci peuvent être attribuées à des variations locales de compacité et/ou d'humidité des poudres dans le réservoir. L'utilisation d'un mélange de poudres, comme dans le cadre de notre étude, peut également accentuer ces variations en raison de changements locaux de composition. Le débit de poudre est estimé en récoltant et en pesant la poudre sortant de la tête d'impression pendant une minute. L'opération est répétée trois fois pour s'assurer d'une dispersion acceptable.

Une fois les poudres sorties du plateau, elles tombent dans un système de tuyau flexible et sont transportées jusqu'à la tête d'impression par un débit d'argon porteur. Pour des raisons pratiques, ce tuyau mesure quelques mètres de long, menant à un temps de trajet et de stabilisation du flux de poudre après la mise en rotation du plateau rotatif de l'ordre de la dizaine de secondes.

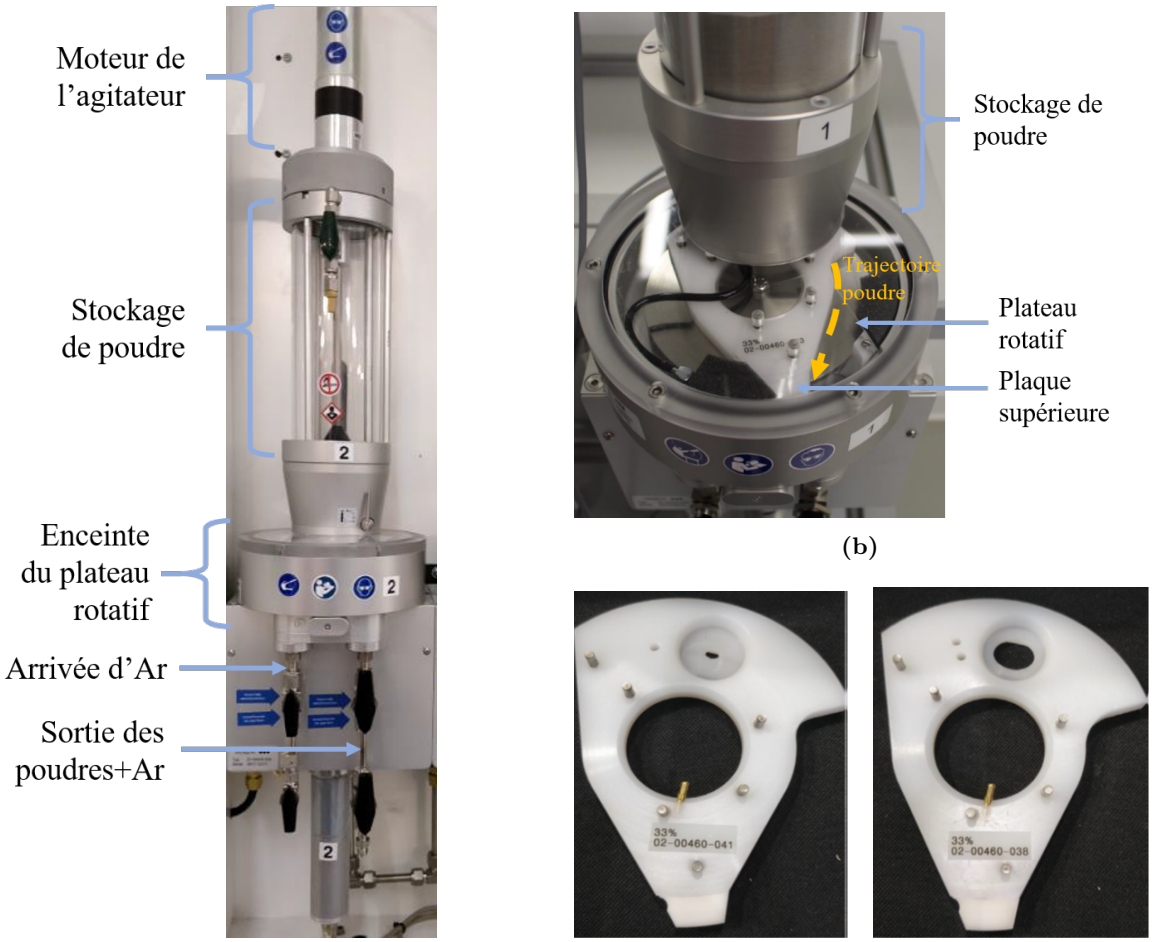


Figure 2.4 – (a) Photographie du système de stockage et de distribution de poudre. (b) Vue du dessus de l'enceinte du plateau rotatif. (c) Plaque supérieure à petit perçage. (d) Plaque supérieure à grand perçage.

2.2.2.2 Tête d'impression coaxiale

Il existe plusieurs types de têtes d'impression, pouvant être regroupés en trois catégories : coaxiale, hors-axe et à faisceau interne [120]. Les deux machines utilisées pour l'étude sont équipées d'une tête d'impression coaxiale, chacune avec une géométrie différente. Le principe d'une tête coaxiale repose sur l'imbrication de trois cônes, permettant la formation de trois flux d'argon distincts (Figure 2.5). La rencontre de ces trois flux d'Argon mène à la formation d'interactions complexes, qui seront décrites dans le Chapitre 3.

La BeAM Mobile est équipée d'une tête d'impression 10Vx. Celle-ci est optimisée pour les dépôts de précision à faible débit. Au contraire, la BeAM Modulo 400 est équipée d'une tête 24Vx, optimisée pour le dépôt de matière à haut débit en sacrifiant une partie de la résolution géométrique. Un résumé des principales différences entre les deux têtes de fabrication est visible dans la Table 2.1. Une photographie des deux têtes d'impression est visible en Figure 2.6.

Table 2.1 – Comparaison entre les têtes d'impression 10Vx et 24Vx

Caractéristique	**10Vx**	**24Vx**
Distance de travail (mm)	3.5	13
Puissance maximale (W)	500	2000
Diamètre du faisceau (mm)	0.8-1.2	2-3
Taux de production ($cm^3\,h^{-1}$)	15-20	90-130

2.2.2.3 Système de déplacement de la tête d'impression

Afin de bénéficier au maximum de la liberté de dépôt permise par la fabrication additive LP-DED, les machines utilisées dans le cadre de cette étude sont munies d'un système de déplacement à cinq axes.

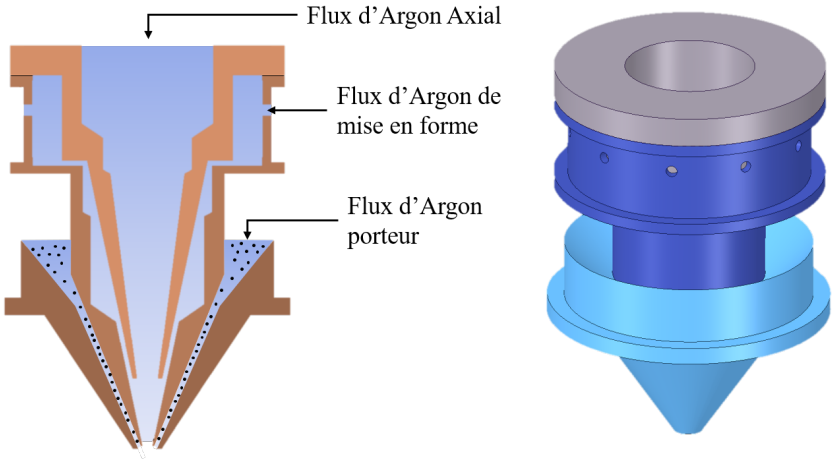
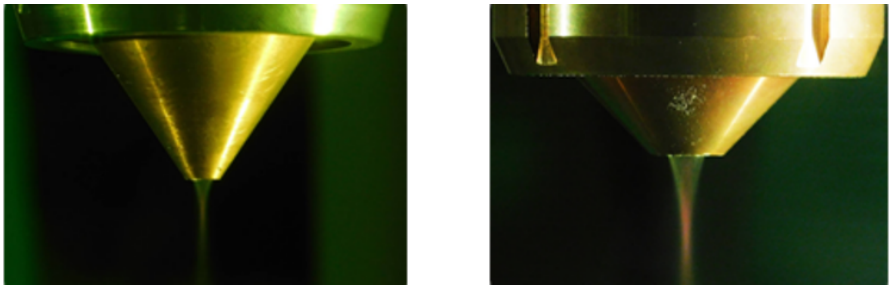


Figure 2.5 – Représentation en coupe et 3D des cônes formant la tête de fabrication coaxiale, et flux d'argon correspondants



(a) **(b)**

Figure 2.6 – Photographies des 2 têtes des fabrications utilisées pour l'étude :(a) 10Vx et (b) 24Vx

Trois axes orthogonaux X, Y et Z, permettant le déplacement transversal de la tête d'impression dans l'espace. Deux axes de rotation A et B, permettant la rotation de la pièce en cours d'impression grâce à un berceau et un plateau (pièces bleues et oranges sur la Figure 2.7, respectivement). Le mouvement de la tête d'impression, du berceau et du plateau est contrôlé par un G-Code, interprété par une commande numérique Power Automation ou SIEMENS.

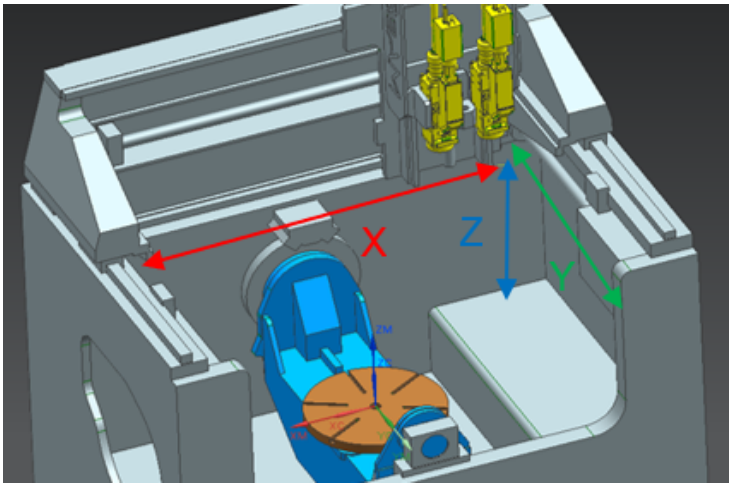


Figure 2.7 – Représentation CAO de l'intérieur des machines de dépôt LP-DED

2.2.2.4 Enceinte à atmosphère contrôlée

Les métaux portés à haute température sont particulièrement sensibles à l'oxygène [125, 126]. Au-delà de l'abattement des propriétés mécaniques dû à une contamination à l'oxygène, des aspects de sécurité sont à considérer pour les poudres particulièrement réactives comme le Ti [127].

En réponse à ces problématiques, les machines BeAM sont équipées d'enceintes étanches munies d'un système de contrôle de l'atmosphère. Ces enceintes peuvent être entièrement inertées à l'aide d'un gaz inerte, généralement de l'argon, permettant de réduire la concentration d'O_2 et d'H_2O jusqu'à 50 ppm, grâce à un système de purge et de filtrage continu. Afin de pouvoir continuer à manipuler les pièces à l'intérieur de l'enceinte inertée, celle-ci est équipée d'un système de boîte à gants.

2.2.3 Méthodes de fabrication

2.2.3.1 Mélange de poudre

Les fabrications ont été réalisées à partir d'un mélange de poudres élémentaires versé dans un seul bol. Ces mélanges ont été réalisés en pesant chaque poudre à l'aide d'une balance de précision afin d'obtenir les compositions atomiques souhaitées, puis en mélangeant à la main. Cette approche présente l'avantage d'une relative simplicité technique (un seul débit à gérer) et logistique (utilisation simultanée d'un seul bol et non de quatre), mais présente des limitations à considérer. Tout d'abord, la corrélation entre la masse de poudre et le nombre de moles de l'atome correspondant n'est pas garantie. Au moment de la pesée, on fait l'hypothèse de poudres pures, permettant d'ajuster le nombre de moles ajouté au mélange grâce à la masse molaire. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. Dans le cas où les poudres auraient été exposées trop longtemps à l'air ambiant, la masse de la poudre peut être modifiée par l'humidité de l'air et par des phénomènes d'oxydation. Pour ces derniers, il est possible d'estimer le gain de masse pour différents pourcentages d'oxydation en connaissant la masse molaire des éléments purs et de leurs oxydes correspondants. La Table 2.2 donne les valeurs de masse molaire pour les oxydes considérés.

Table 2.2 – Masse molaire des oxydes considérés [128-131]

Oxyde	TiO_2	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Masse molaire ($g\,mol^{-1}$)	79.87	181.88	265.81	441.89

Considérons un grain de poudre entièrement oxydé. Le gain de masse G_{tot} de ce grain de poudre par rapport à son état non oxydé peut se calculer de la manière suivante :

$$G_{tot} = \frac{M_{oxyde}}{n.M_{metal}} - 1 \tag{2.1}$$

Avec n le nombre d'atomes de métal dans l'oxyde et M_{oxyde} et M_{metal} les masses molaires de l'oxyde et du métal respectivement. On peut calculer le gain de masse pour un grain oxydé à $x\%$ comme :

$$G_x = G_{tot} \times \frac{x}{100} \tag{2.2}$$

Les gains de masse pour les 4 éléments considérés pour différents pourcentages d'oxydation sont visibles en Table 2.3.

Table 2.3 – Gain de masse des différents éléments pour différents pourcentages d'avancement du phénomène d'oxydation

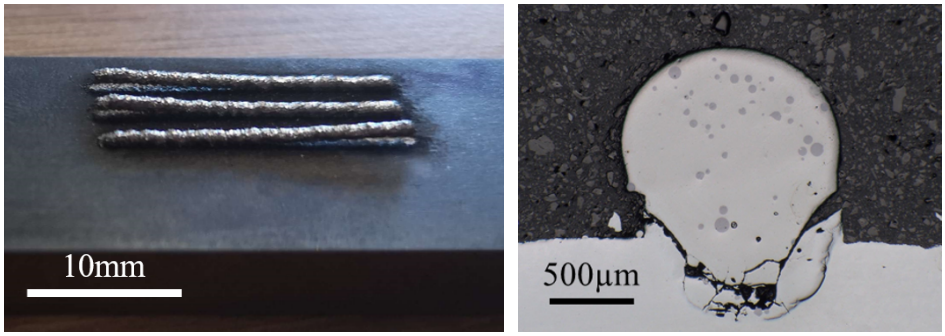
% Oxydation	**Ti**	**V**	**Nb**	**Ta**
10%	6.68%	7.85%	4.3%	2.21%
30%	20.05%	23.56%	12.91%	6.63%
70%	46.79%	54.97%	30.13%	15.47%
100%	66.85%	78.52%	43.05%	22.10%

Il apparaît que, même pour des taux d'oxydation faibles, le gain de masse est significatif et différent d'un élément à l'autre. Les poudres étant très sensibles à l'oxydation du fait de leur faible rayon, il est donc important de préserver au maximum les poudres. Dans cette optique, les mélanges de poudres sont réalisés dans une atmosphère inerte, et ne sont exposés à l'air qu'au moment de leur transfert dans le bol de stockage de la machine.

Une autre problématique concerne l'homogénéité chimique du mélange de poudre. Cette problématique sera discutée dans le Chapitre 3.

2.2.3.2 Conditions de fabrication

Les échantillons ont été fabriqués sous atmosphère inerte (<500 ppm d'O_2) sur un substrat en Ti-6Al-4V. Ce substrat a été privilégié par rapport à un substrat classique en acier en raison de son point de fusion et d'ébullition plus important. En effet, le point d'ébullition du Fe (2 861°C) rend l'acier incompatible avec le haut point de fusion du Ta (3 020°C), ce qui mène à des problèmes de décollement des échantillons du substrat (Figure 2.8).



(a) **(b)**

Figure 2.8 – (a) Photographie de cordons de TiVTaNb déposés sur un substrat en acier et (b) micrographie optique d'un mur de 4 cordons d'épaisseur imprimé sur un substrat en acier, montrant un décollement du substrat

Les paramètres de déposition ont été variés sur une large plage afin d'identifier l'influence de ceux-ci sur les propriétés morphologiques, métallurgiques et mécaniques des échantillons obtenus et d'identifier un jeu de paramètres optimal (voir section 2.5). Par ailleurs, une phase de relasage, où le laser passe une deuxième fois sur le cordon venant d'être déposé, a été appliquée à une partie des échantillons fabriqués. La Table 2.4 expose les plages de variation des paramètres procédé pour les deux têtes de déposition, la 10Vx et la 24Vx, équipant la BeAM Mobile et la BeAM Modulo 400, respectivement.

Table 2.4 – Bornes inférieures et supérieures des paramètres de fabrication appliqués pour les impressions utilisant les têtes d'impression 10Vx et 24Vx, pour les étapes de dépôt et de relasage

Etape	Buse	Puissance Laser [W]	Vitesse tête d'impression [mm.min^{-1}]	Débit de poudre [g.min^{-1}]
Dépôt	10Vx	400–500	300–1000	3.5–7.3
	24Vx	1200–1500	500–1000	5–10
Relasage	10Vx	400–500	300–700	
	24Vx	1500	1000	

La mise en place du relasage présente une complexité liée au démarrage et à l'arrêt du flux de poudre (Figure 2.9). Ces étapes n'étant pas instantanées, la buse doit, entre l'étape de dépôt et l'étape de relasage, être placée dans une zone sécurisée où le flux de poudre peut être arrêté et la poudre résiduelle récupérée. De même, après le relasage, la buse retourne à la zone sécurisée jusqu'au démarrage et à la stabilisation du flux de poudre. On compte 10 s pour l'arrêt du flux de poudre et 15 s pour sa stabilisation.

2.2.3.3 Types d'échantillons fabriqués

L'étude s'est dans un premier temps concentrée sur la fabrication d'échantillons monocordons, afin d'identifier des paramètres appropriés à la fabrication et d'étudier la morphologie des cordons. Ces cordons font 20 mm et 30 mm de long pour la BeAM Mobile et pour la BeAM Modulo 400, respectivement. Par la suite, des murs constitués de cinq cordons superposés ont été fabriqués. Le relasage des monocordons et murs monocordons a été étudié sur les échantillons fabriqués avec la 10Vx.

Enfin, l'étude s'est portée sur la fabrication de blocs de quatre cordons de large, de dimension 60 x 12 x 5 mm. De nombreux problèmes ont été rencontrés pour la fabrication de pièces massives avec la BeAM Mobile (voir section 2.4.3). La fabrication de ces blocs a donc été entièrement réalisée sur la BeAM Modulo 400.

Les monocordons, murs monocordons et blocs ont servi à optimiser les paramètres de fabrication du procédé LP-DED. Ces paramètres optimisés ont été utilisés lors d'une dernière campagne de fabrication,

employant la BeAM Modulo 400, pour imprimer des blocs massifs de 100 x 120 x 15 mm destinés à des caractérisations métallurgiques et mécaniques. Un résumé des pièces fabriquées est visible en Figure 2.10.

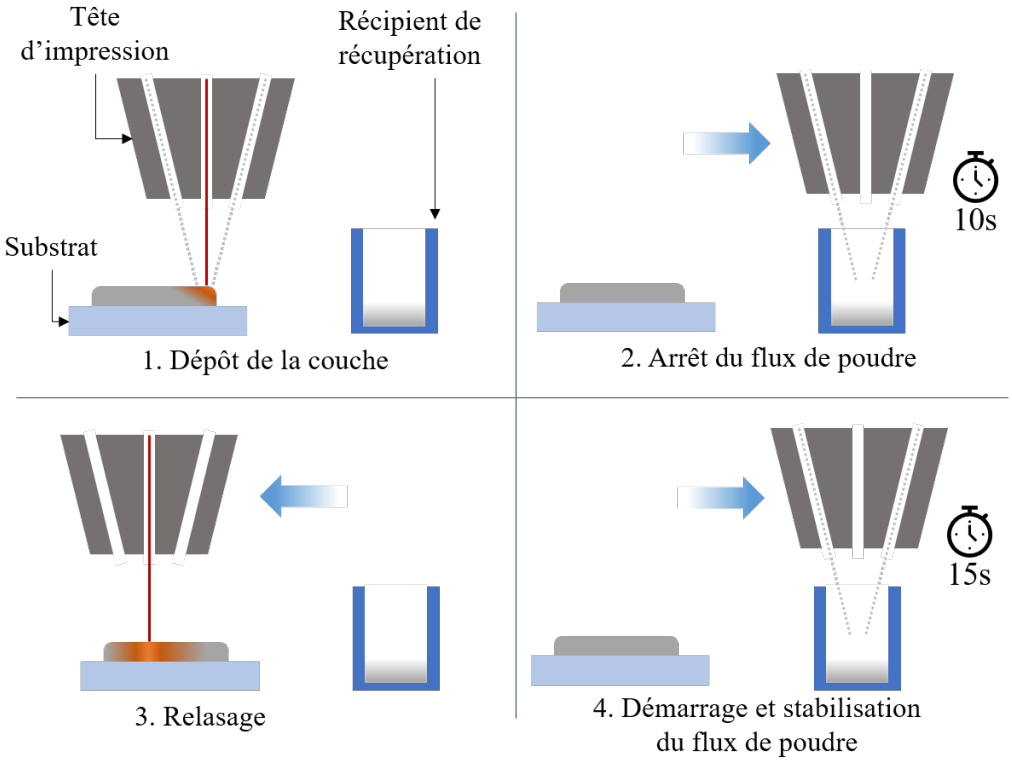


Figure 2.9 – Étapes du processus de démarrage et d'arrêt du flux de poudre lié à l'utilisation d'une étape supplémentaire de relasage.

La composition du mélange de poudre utilisé a varié entre les différentes campagnes de fabrication. Dobbelstein et al. rapportent que les éléments à haut point de fusion présentent une efficacité de dépôt plus faible, et que les éléments légers tels que le Ti peuvent s'évaporer pendant la fabrication [96, 109]. Pour la première campagne de fabrication sur la 10Vx, un mélange de poudre enrichi en Ta et Ti a donc été utilisé (Table 2.5). Pour la 24Vx, un mélange appauvri en éléments lourds a été utilisé pour la 1ère campagne d'essais, en se basant sur les résultats des essais sur la 10Vx. Pour la seconde campagne d'essais, un mélange équimolaire a été utilisé.

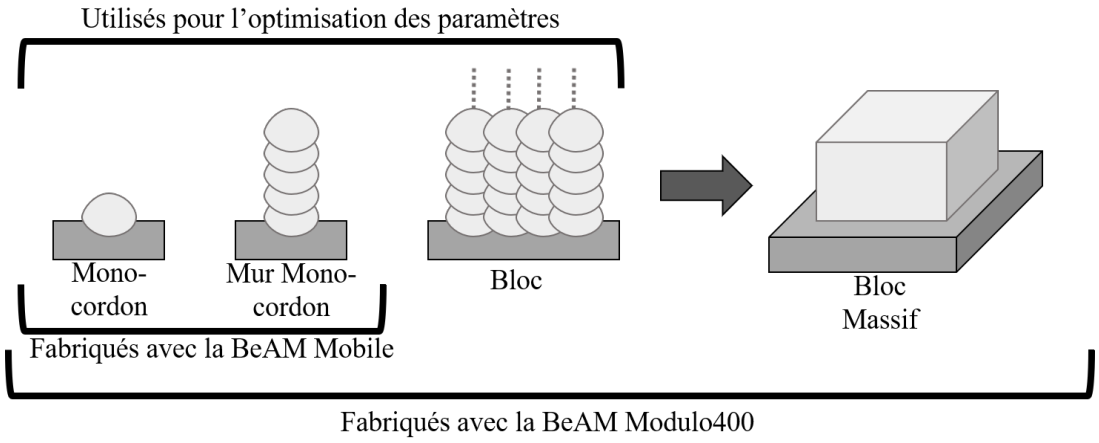


Figure 2.10 – Types d'échantillons fabriqués

2.2.3.4 Récupération des poudres

Au vu du coût important des poudres utilisées, un montage récupérateur a été créé pour minimiser les pertes de matière. Une représentation CAO du montage est visible en Figure 2.11. Deux types de poudres

Table 2.5 – Composition des mélanges de poudre utilisés pour la fabrication des échantillons avec la buse 10Vx et 24Vx (en %at.)

Buse	**Campagne**	Ti	V	Nb	Ta
10Vx	–	25	20	20	35
24Vx	Campagne 1	32	32	24	12
	Campagne 2	25	25	25	25

différents sont récupérés. Tout d'abord, les éjectas. Ces poudres sortent de la buse durant le dépôt de matière, sans adhérer au bain de fusion. Ces poudres ont donc un historique thermique, du fait de leur passage à travers le laser et de leur contact avec le bain de fusion. Elles sont récupérées grâce à une gouttière de récupération placée sur les bords du porte-substrat. Cette pièce est imprimée en plastique à l'aide d'une imprimante 3D. Une plaque en aluminium est collée sur la face intérieure de la gouttière pour éviter que les poudres incandescentes ne la fassent fondre. Les poudres présentes dans la gouttière peuvent ensuite être poussées dans un tiroir récupérateur à l'aide d'un pinceau.

On considère ensuite les poudres neuves. Ces poudres ne voient pas le laser et sortent de la buse durant les périodes de stabilisation et d'arrêt du flux de poudre. Elles sont récupérées dans un réservoir cylindrique, surplombé d'un couvercle glissant permettant d'éviter une pollution par des éjectas.

Le couvercle est déplacé lorsque la buse vient en contact avec un levier fusible. Ce dernier, fait de plastique, est conçu pour se briser en cas d'effort trop important, afin de ne pas endommager la tête d'impression si le mécanisme de glissement venait à se bloquer. Ces blocages sont fréquents, car des poudres viennent se loger dans le rail de glissement.

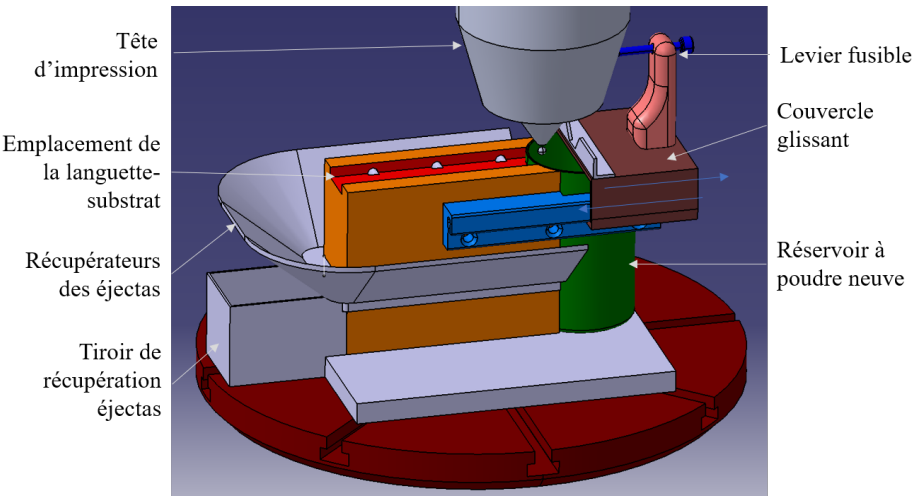


Figure 2.11 – Représentation CAO du montage récupérateur

L'observation des éjectas permet de constater la présence d'agglomérats de poudre (Figure 2.12). Ces derniers peuvent être éliminés à l'aide d'un tamiseur. Des analyses de composition montrent la présence de grains en acier dans certains échantillons de poudre récupérés, liée à un nettoyage imparfait de la machine avant le début des fabrications.

La problématique principale empêchant la réutilisation de ces éjectas est qu'il est difficile, voire impossible, de déterminer la composition de la poudre récupérée. Le blocage du système de couvercle est également un problème récurrent. En conséquence, si la taille de l'enceinte de fabrication le permet (cas de la 24Vx), le réservoir de poudre neuve peut être placé à une distance suffisante de la zone de fabrication pour ne pas nécessiter de couvercle glissant.

2.2.4 Méthodes de caractérisation

L'analyse s'est reposée sur l'observation de la coupe des échantillons fabriqués. Les échantillons ont été découpés par électro-érosion ou à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Pour ce dernier procédé, un disque abrasif pour matériaux non ferreux a été utilisé pour les échantillons préalablement séparés de leur substrat, et un disque diamant pour les autres, en raison de la faible conductivité thermique du substrat

en Ti-6Al-4V. Une fois découpés, les échantillons ont été enrobés d'une résine adaptée à l'observation MEB avant d'être polis. Le polissage a été réalisé sur une polisseuse automatique Presi Mecatech 250 SPC. La gamme et la méthode de polissage sont présentées en Annexe C.3.

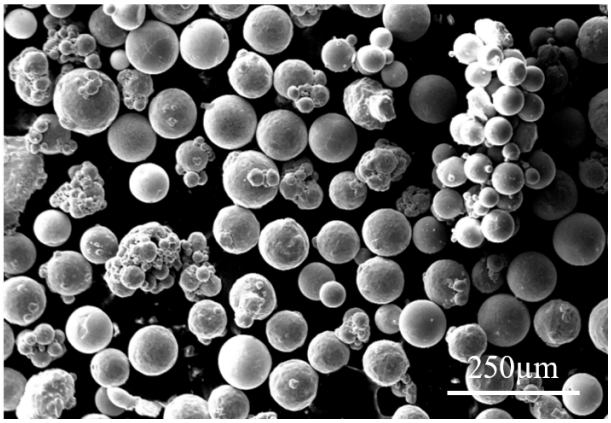


Figure 2.12 – Observation MEB des éjectas de poudre

Une fois les échantillons polis, ils ont été observés à l'aide d'un MEB, équipé d'un capteur à Électrons Secondaire (SE) et d'un capteur à Électrons Retro-Diffusés (BSD), permettant d'observer le relief et les variations de composition, respectivement. Pour ces dernières, les zones riches en éléments lourds (comme le Ta) apparaissent plus claires.

Le MEB est également équipé d'un détecteur pour Spectroscopie de Rayons X à Dispersion d'Energie (EDS), permettant d'analyser la composition chimique d'un échantillon.

2.3 Hétérogénéité des échantillons sans relasage

2.3.1 Observation des hétérogénéités

2.3.1.1 Échantillons monocordon

L'observation de la section des monocordons fabriqués à l'aide de la buse 10Vx montre une surface hétérogène. On observe tout d'abord des marques claires et rondes sur l'ensemble de la surface (Figure 2.13a). En analysant des cartographies de composition chimique obtenues par EDS (Figure 2.13b et 2.13c), il apparaît que ces marques sont des grains de Ta et de Nb infondus.

Une autre source d'hétérogénéité dans les monocordons fabriqués avec la buse 10Vx provient de la présence d'un revêtement riche en Ti sur le pourtour de la section (Figure 2.14). Celui-ci est présent sur la quasi-totalité des monocordons fabriqués sans relasage, et apparaît sous la forme d'une couche plus sombre en surface.

En observant la section d'un cordon réalisé avec la BeAM Modulo 400 équipée de la buse 24Vx, on peut également observer des particules de Ta et de Nb non fondues (Figure 2.15), malgré les fortes puissances laser utilisées (jusqu'à P=1500 W). On n'observe néanmoins aucune zone riche en Ti sur les bords extérieurs.

La concentration de poudres de Ta et Nb apparaît plus faible dans le cordon déposé avec la buse 24Vx que dans celui déposé avec la 10Vx. Cette observation peut cependant être reliée à la composition du mélange de poudre utilisé pour la campagne de fabrication des cordons de la 24Vx, volontairement appauvri en Ta (Table 2.5).

2.3.1.2 Superposition des cordons : échantillons "mur monocordon"

La superposition des cordons ne permet pas de faire disparaître les infondus (Figure 2.16). Pour le mur fabriqué à l'aide de la 10Vx, on observe une répartition stratifiée des éléments, avec des délimitations très marquées entre les couches (Figure 2.16a). La partie inférieure de chaque couche est marquée par une grande concentration de grains de Ta infondus, ainsi que par une concentration plus importante en éléments légers, visible à la teinte plus sombre de la zone. La dernière couche présente toujours un pourtour supérieur riche en éléments légers (Ti et V), identique à celui observé sur les monocordons.

Les murs fabriqués avec la 24Vx sont, à l'exception des infondus de Ta et de Nb, homogènes (Figure 2.16b).

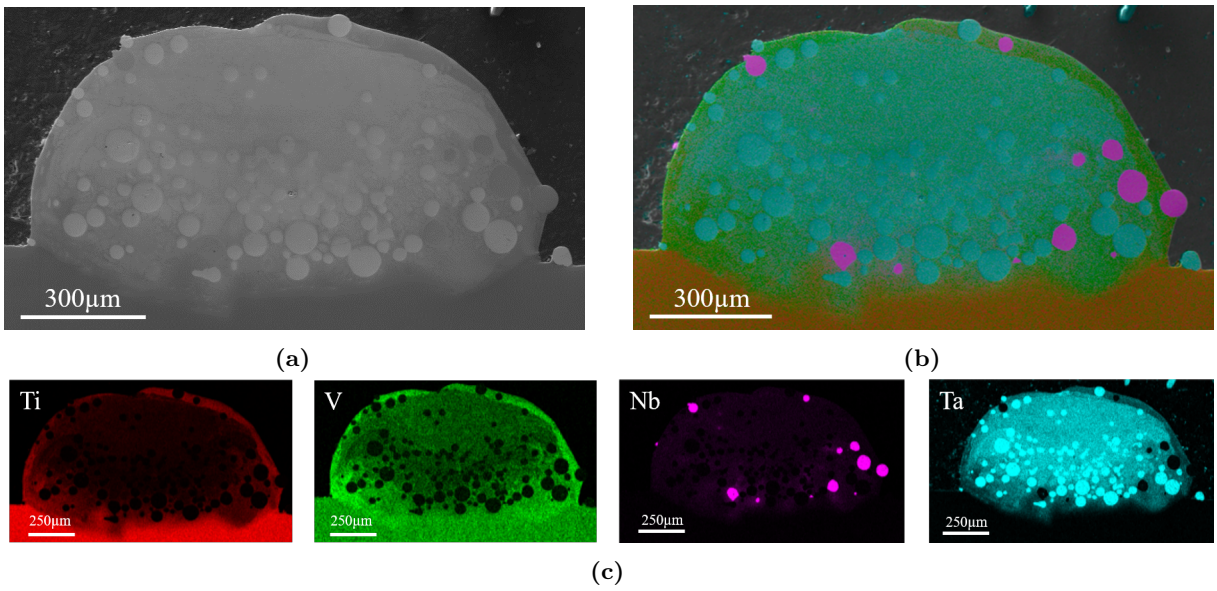
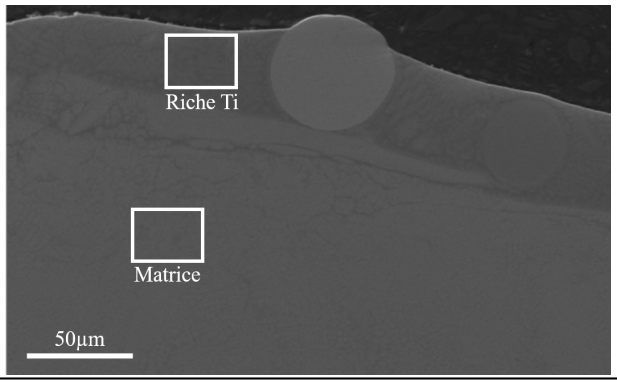


Figure 2.13 – Analyse de la section d'un monocordon imprimé sans relasage avec la BeAM Mobile équipée de la buse 10Vx : (a) Micrographie MEB (Détecteur SE) ; (b) Superposition de l'image MEB et des cartographies de concentration EDS. (c) Cartographie EDS de concentration de chaque élément de l'alliage



Zone	Ti	V	Nb	Ta
Matrice (at.%)	23.48%	13.89%	12.95%	46.67%
Riche Ti (at.%)	65.32%	11.81%	7.13%	17.54%

Figure 2.14 – Image MEB (détecteur SE) du sommet d'un échantillon monocordon fabriqué sans relasage (P = 500 W, V = 700 mm/min), montrant un revêtement riche en Ti et V, ainsi que les zones considérées pour des analyses de composition chimique EDS (rectangles blancs). Le tableau présente la concentration atomique des différents éléments constitutifs de l'alliage pour les deux zones analysées.

2.3.2 Origines des hétérogénéités

2.3.2.1 Poudres de Ta et Nb infondues

Il existe plusieurs facteurs pouvant expliquer la présence des poudres de Ta et Nb infondues. Tout d'abord, ces éléments sont ceux ayant les plus hauts points de fusion (2 477°C et 3 020°C pour le Nb et le Ta, respectivement). Le bain de fusion pourrait ne pas être suffisamment chaud pour faire fondre l'ensemble de ces particules.

Au vu des fortes puissances laser employées avec la buse 24Vx, il serait attendu de voir disparaître ces infondus. Or, ceux-ci demeurent visibles. Ceci peut en partie s'expliquer par le plus grand diamètre du faisceau laser de la buse 24Vx (2.5 mm) comparé à celui du faisceau de la 10Vx (1 mm). On obtient une puissance surfacique maximale d'environ 306 W/mm² pour la 24Vx, contre 637 W/mm² pour la 10Vx. Il

serait donc théoriquement plus simple d'atteindre les températures nécessaires à la fonte du Ta et du Nb en utilisant le laser de la 10Vx, plus faible mais plus concentré. Néanmoins, ces observations concernent uniquement l'énergie transmise aux poudres par le bain de fusion.

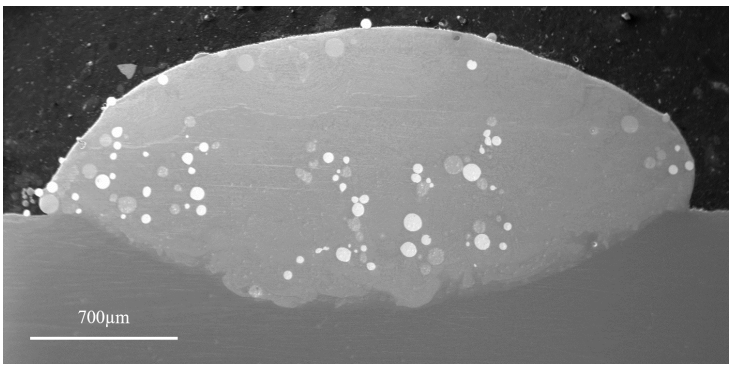
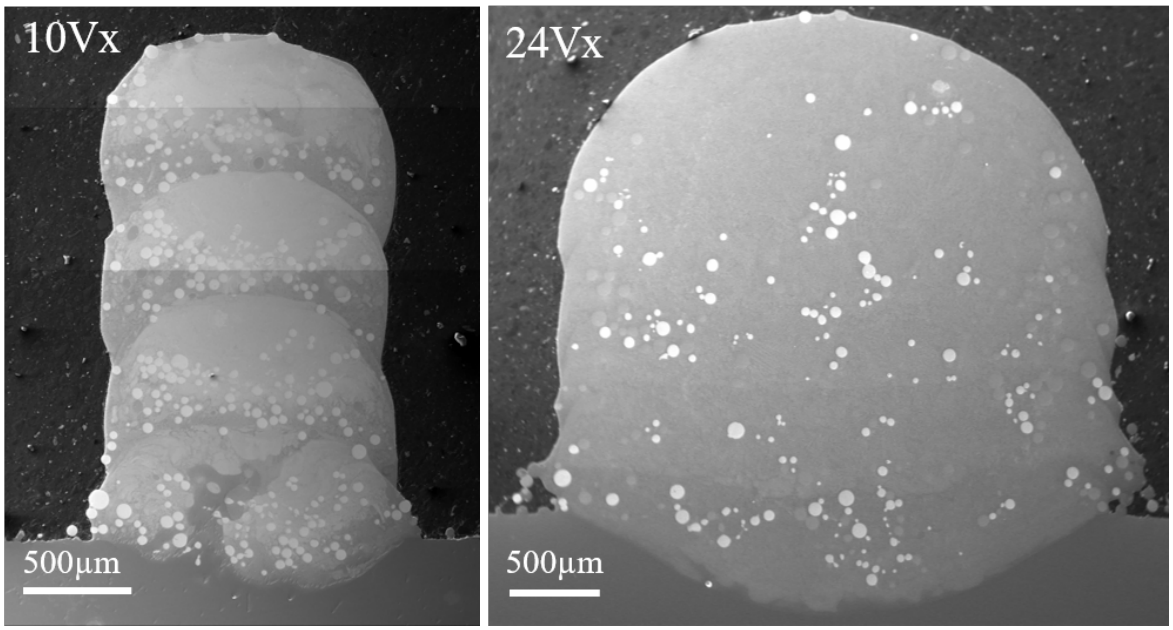


Figure 2.15 – Vue en coupe d'un cordon fabriqué avec la buse 24Vx sans relasage avec les paramètres de déposition suivants : P=1200 W, V=500 mm/min et G=10 g/min



(a) **(b)**

Figure 2.16 – Vues en coupe de murs constitués de 4 cordons superposés fabriqués avec (a) la buse 10Vx, P=500 W, V=400 mm/min et G=10 g/min et (b) la buse 24Vx, P=1200 W, V=500 mm/min et G=7.5 g/min

Les poudres sont également chauffées directement par l'énergie du laser. Cette énergie n'est pas totalement absorbée par les poudres, une partie étant réfléchie. Des mesures de réflectivité ont donc également été menées sur les poudres, suivant le protocole présenté en Annexe C.4. Pour chaque élément de l'alliage, deux lots de poudre ont été testés. Le premier est issu de poudres exposées à l'air depuis peu de temps (moins d'une semaine). Le second provient de poudre exposée à l'air depuis plusieurs mois. Ceci a eu pour but d'obtenir une indication quant à la sensibilité de la réflectivité des poudres à une exposition prolongée à l'air. Il apparaît que les poudres de Ta sont les plus réflectives, suivies par les poudres de Nb (Figure 2.17). Pour les poudres de V et Nb, on observe néanmoins un abattement significatif entre les deux durées d'exposition à l'air, contrairement au Ti et au Ta. Pour ces dernières, cela signifie que l'exposition à l'air n'a pas d'impact sur la réflectivité, ou que l'effet sur celle-ci est suffisamment rapide pour déjà être maximum après une semaine d'exposition à l'air.

Cette réflectivité supérieure peut également être un facteur expliquant la présence des particules de Ta et de Nb non fondues. En effet, une réflectivité supérieure signifie que la particule acquiert moins d'énergie lors de son transit à travers le faisceau laser.

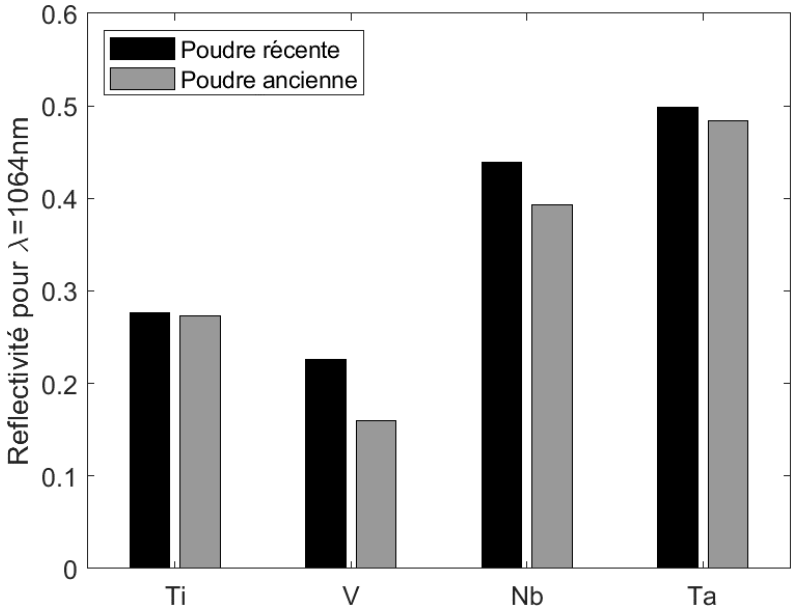


Figure 2.17 – Valeur de réflectivité des poudres (poudre récente et poudre ancienne) pour la longueur d'onde du laser ($\lambda = 1064nm$)

Les infondus apparaissent également concentrés sur le fond du cordon. Cela peut s'expliquer par leur grande densité, qui les conduit à couler au fond du bain de fusion. On remarque tout de même quelques particules à la surface du cordon. Leur présence peut être attribuée à la tension de surface, les empêchant de pénétrer entièrement le bain de fusion.

2.3.2.2 Surface riche en Ti

La ségrégation du Ti à la surface de l'échantillon peut provenir de plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est possible que cette zone riche en Ti se soit formée lors du refroidissement. Cet élément ayant un point de fusion plus faible, il aurait commencé à se solidifier en dernier, menant à sa ségrégation au sommet du bain de fusion, la solidification commençant habituellement au niveau du substrat.

Une autre explication peut être apportée en considérant à nouveau les densités des différents éléments. En entrant dans un métal liquide, une particule solide est soumise à la poussée d'Archimède, générant une force F_{Arch} orientée vers le haut telle que :

$$\overrightarrow{F_{arch}} = \rho_{liquide} V_{imergé} \vec{g} \tag{2.3}$$

Avec $\rho_{liquide}$ la densité du métal liquide et $V_{imergé}$ le volume immergé de la particule. On peut estimer $\rho_{liquide}$ à l'aide de la composition de la matrice rapportée dans la Figure 2.14 en utilisant la loi des mélanges telle que :

$$\rho_{matrice} = \sum C_i \rho_i \tag{2.4}$$

On peut calculer le ratio entre le poids P de la particule et la poussée d'Archimède :

$$\frac{P}{F_{arch}} = \frac{V_i \rho_i g}{V_i \rho_{matrice} g} = \frac{\rho_i}{\rho_{matrice}} \tag{2.5}$$

Les résultats pour chaque élément sont visibles dans la Table 2.6. Il apparaît logiquement que le poids du Ta est largement supérieur à la poussée d'Archimède, expliquant leur position dans le bain de fusion. Pour le Nb, le ratio s'approche de 1. Ces particules pourraient être entraînées vers l'intérieur du bain de fusion par leur vitesse d'impact et par des mouvements de liquide dans le bain de fusion. Enfin, pour les poudres de Ti et de V, on peut voir que le poids est deux fois plus faible que la poussée d'Archimède.

Table 2.6 – Ratio entre le poids et la poussée d'Archimède appliquée sur les poudres pénétrant le bain de fusion pour un échantillon fabriqué avec la BeAM Mobile

	Ti	**V**	**Nb**	**Ta**
P/F_{arch}	0.42	0.57	0.80	1.55

2.4 Implémentation d'une étape de relasage

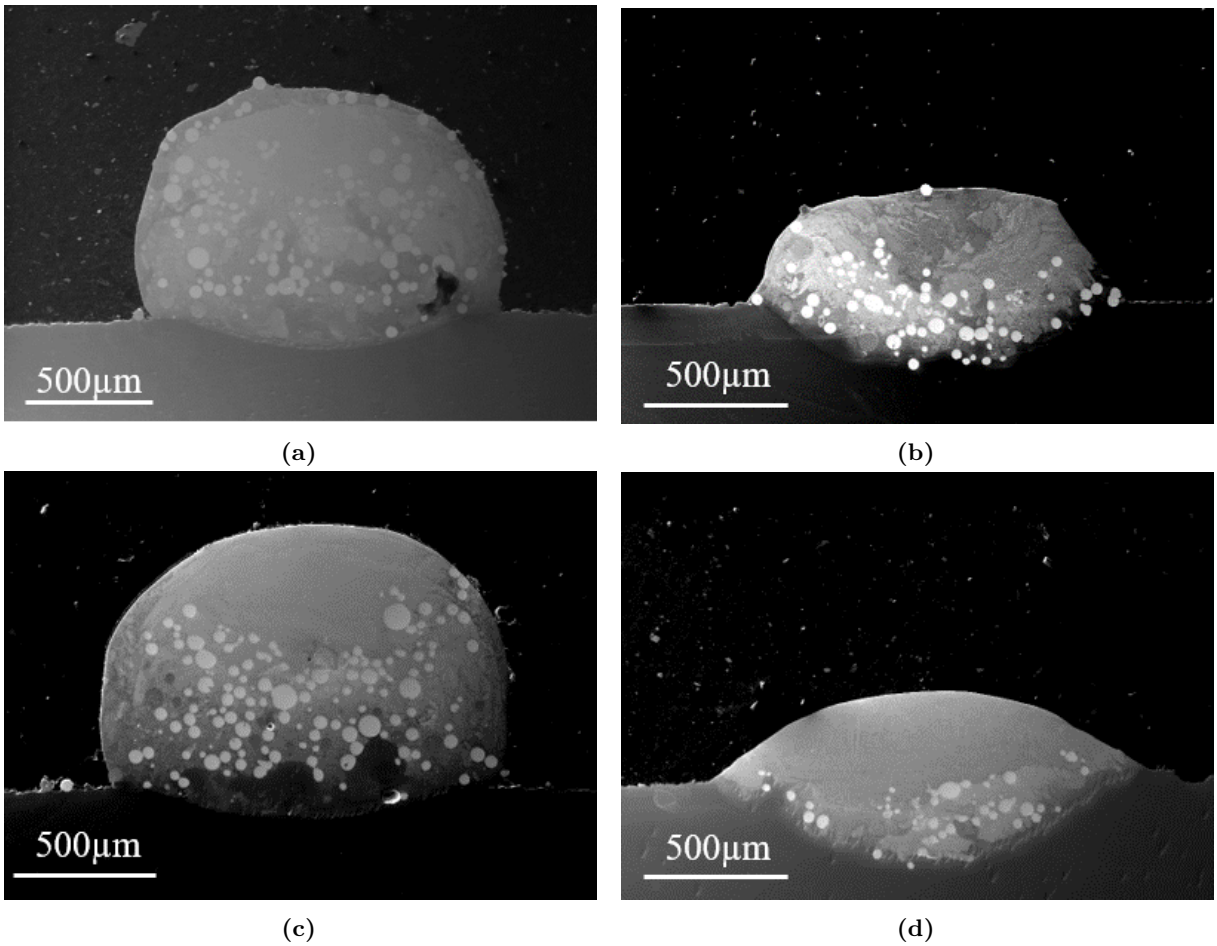
Une fois constatées les hétérogénéités dans les échantillons fabriqués sans relasage, une étape de relasage supplémentaire a été étudiée. Cette étape consiste à passer une seconde fois le laser sur chaque couche, sans ajout de matière. Cette méthode apporte des résultats encourageants, mais conduit à des contraintes supplémentaires lors de la fabrication.

2.4.1 Effet homogénéisant du relasage

L'effet homogénéisant du relasage a été étudié sur les "monocordons" et "murs monocordons" fabriqués avec la buse 10Vx, ainsi que sur les blocs massifs fabriqués avec la buse 24Vx.

2.4.1.1 Homogénéisation des monocordons par relasage

Pour les échantillons "monocordon" fabriqués avec la 10Vx et soumis au relasage, on observe la formation d'une zone homogène sur la partie supérieure du cordon (Figure 2.18).



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

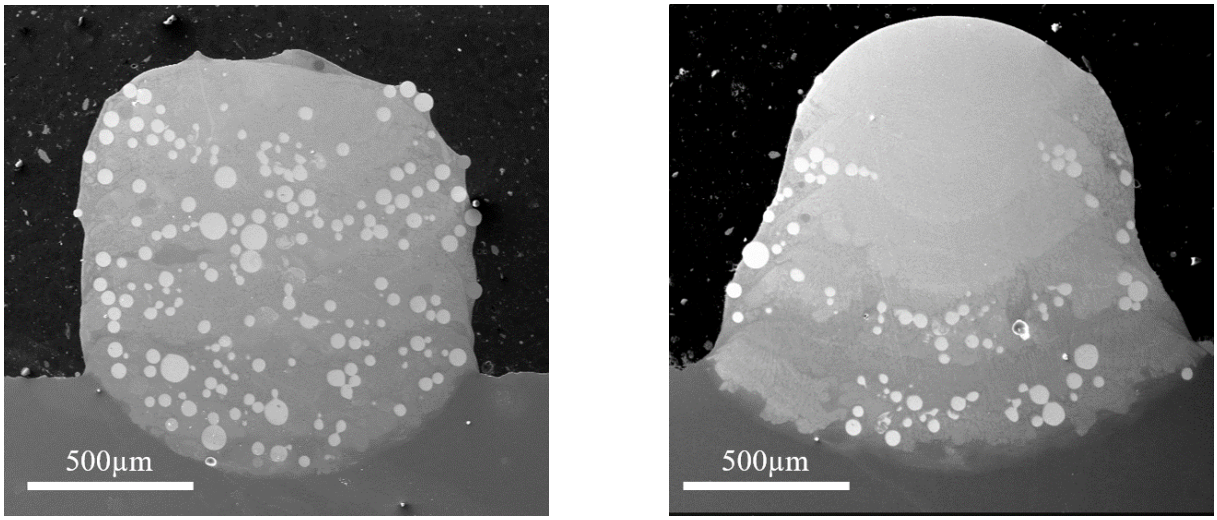
Figure 2.18 – Observation MEB de coupes de monocordons fabriqués avec la buse 10Vx : (a)P=500 W, V=400 mm/min et G=7 g/min (b) P=500 W, V=800 mm/min et G=3 g/min. Les cordons (c) et (d) ont été déposés avec les mêmes paramètres que les cordons (a) et (b), respectivement, et ont en plus été soumis à un relasage avec P=500 W et V=400 mm/min

La profondeur maximale depuis le sommet de l'échantillon de cette zone homogène est comprise entre 147 µm et 554 µm, en fonction des paramètres de fabrication utilisés pour le relasage.

L'homogénéisation du monocordon consiste donc à maximiser le ratio $R_{Pr/H}$ entre la profondeur de la zone relasée et la hauteur totale du cordon. Pour ce faire, il est donc nécessaire d'utiliser les paramètres conduisant à l'épaisseur de cordon minimale et à la profondeur relasée maximale. Cela est visible sur la Figure 2.18. On peut voir que le cordon le plus fin (Figure 2.18b) est quasiment homogène après relasage (Figure 2.18d).

2.4.1.2 Homogénéisation des murs monocordons par relasage

L'efficacité de cette stratégie est confirmée lors de l'observation des coupes des murs monocordon (Figure 2.19). Le relasage, sur un mur fabriqué avec un grammage faible et une haute vitesse de dépôt, permet de significativement améliorer l'homogénéité de l'échantillon. Sur cet échantillon, il existe encore à proximité du substrat une concentration significative de poudres de Ta non fondues (Figure 2.19b). Celle-ci diminue significativement sur les couches subséquentes, la dernière couche étant quasi-entièrement homogène. Les bords de l'échantillon restent hétérogènes, avec des grains de Ta et une concentration plus importante d'éléments légers, visible à l'aspect plus sombre de la zone.



(a) **(b)**

Figure 2.19 – Murs monocordon fabriqués avec la buse 10Vx et les mêmes paramètres de déposition (P=500 W, V=1000 mm/min et G=3.5 g/min) (a) sans relasage et 4 couches et (b) avec relasage (P=500 W et V=400 mm/min) et 5 couches

2.4.1.3 Homogénéisation des blocs massifs par relasage

Deux blocs massifs distincts (avec et sans relasage) ont été fabriqués avec la buse 24Vx. Dans ces deux blocs, des poudres de Ta et de Nb demeurent visibles. Afin de quantifier l'impact du relasage sur l'homogénéité globale de ces blocs massifs, une étude basée sur la comparaison des compositions locales et globales a été menée. Celle-ci a pour objectif de quantifier la fraction des poudres de Ta et Nb ayant effectivement fondu.

La composition globale d'un site de plusieurs mm^2 a été mesurée par EDS (Spectre 2 sur la Figure 2.20). Au sein de ce site, la composition de sous-sites ne présentant pas de particules de Ta infondues a été mesurée (Spectre 3 à 6). En comparant la concentration de Ta globale du site considéré Ta_{sites} et la moyenne des concentrations de Ta des sous-sites $\overline{Ta_{sous-sites}}$, il est possible d'estimer la fraction de poudre de Ta effectivement fondue :

$$f_{fondue} = \frac{\overline{Ta_{sous-sites}}}{Ta_{sites}} \tag{2.6}$$

Ce protocole a été répété sur quatre sites. On observe pour chacun d'eux des valeurs de f_{fondue} supérieures à 90%, avec des valeurs d'écart-type faibles (Table 2.7). Si ces valeurs exactes sont à considérer avec précaution du fait de l'absence d'information sur l'éventuelle présence de particules de Ta pures en sous-surface (invisibles en surface), il reste possible de conclure qu'une fraction importante des poudres de Ta a effectivement fondu lors de la fabrication.

La même procédure a été appliquée au bloc massif réalisé avec relasage. On obtient là aussi des valeurs de f_{fondue} supérieures à 90%. En calculant la valeur moyenne de f_{fondue} pour l'ensemble des sites, on obtient une valeur de 94%, ce qui constitue une très légère augmentation par rapport au cas non relasé (93%).

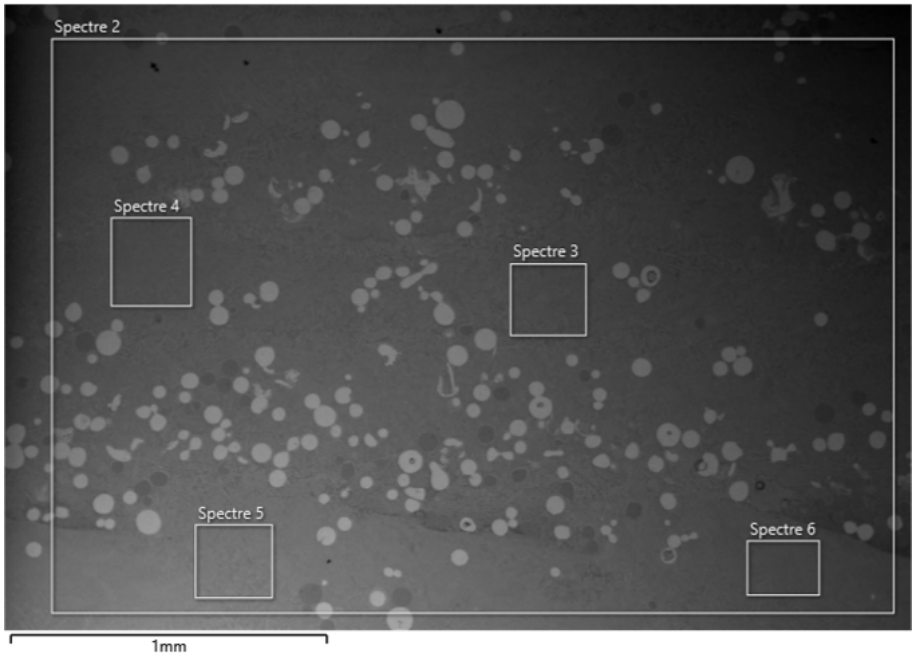


Figure 2.20 – Image MEB (capteur SE) montrant les zones dont la composition moyenne a été mesurée dans le cadre de la quantification de la fraction de poudre de Ta effectivement fondue

Table 2.7 – Résultat de l'analyse locale de composition destinée à estimer la quantité de poudre de Ta infondue dans le bloc massif fabriqué sans relasage

Site	1	2	3	4
$\overline{Ta_{sous-sites}}$	24.36±1.6%	24.36±1.1%	22.46±0.4%	24.15±1.7%
Ta_{site}	26.74%	26.39%	24.11%	25.00%
f_{fondue}	91%	92%	93%	97%

2.4.2 Impact du relasage sur la composition

L'apport d'énergie supplémentaire lié au relasage conduit à des variations dans la composition globale des échantillons. Une comparaison de la composition de deux murs monocordons fabriqués avec et sans relasage et avec les mêmes paramètres de dépôt est visible en Figure 2.21. Ces deux murs sont fabriqués avec la buse 10Vx, P=500 W, V=1000 mm/min et G=3.5 g/min.

On peut tout d'abord voir que la concentration en Ti est plus importante à proximité du substrat. Cela peut s'expliquer simplement par la contamination de la base de l'échantillon par le Ti-6Al-4V du substrat. Il apparaît que le relasage conduit à une diminution de la concentration en Ti et V, les éléments les plus légers. Cette diminution de la concentration de Ti et V est accompagnée d'une augmentation de la concentration de Ta. La concentration de Nb ne semble que peu affectée par le relasage. La réduction du nombre de particules de Nb infondues rend néanmoins la mesure de composition plus stable.

Sur le sommet de l'échantillon, on observe pour les échantillons fabriqués sans relasage une nette augmentation de la concentration en Ti et V, et donc une diminution de la concentration en Ta. Ce phénomène est lié à la présence d'une couche riche en éléments légers en surface de l'échantillon (comme discuté dans la section 2.3.1.1).

Table 2.8 – Résultat de l'analyse locale de composition destinée à estimer la quantité de poudre de Ta infondue dans le bloc massif fabriqué avec relasage

Site	1	2	3	4	5
$\overline{Ta_{sous-sites}}$	24.53±0.5 %	23.49±0.9 %	22.57±0.4 %	23.12±0.4%	23.73±0.6%
Ta_{site}	25.16%	24.34%	25.33%	24.76%	24.9%
f_{fondue}	98%	97%	89%	93%	95%

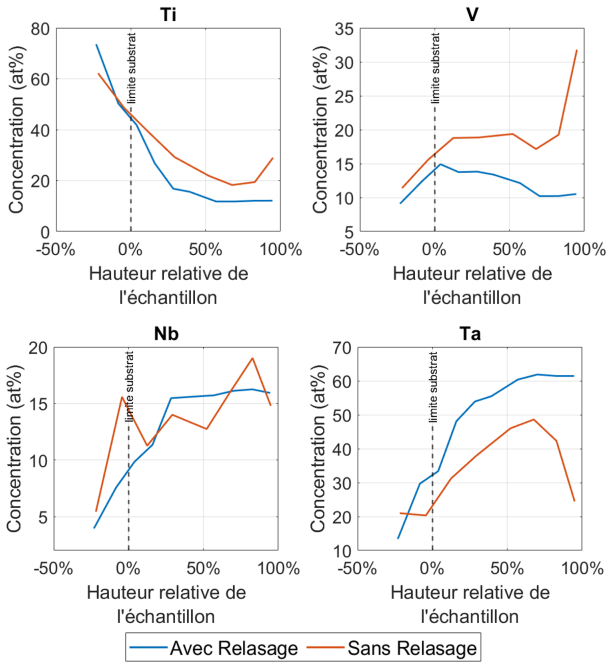


Figure 2.21 – Évolution de la concentration des différents éléments constitutifs de l'alliage en fonction de la hauteur relative de l'échantillon pour deux échantillons fabriqués avec et sans relasage. La ligne pointillée correspond à la hauteur de la surface du substrat

Cette évaporation des éléments à faible point de fusion peut entraîner la formation de porosités au sein de la matière. De plus, elle doit être considérée au moment de l'élaboration de la poudre préalliée ou du mélange de poudres, qui devront être dopés en élément léger pour compenser l'évaporation.

2.4.3 Difficultés de fabrication du TiVNbTa par LP-DED

Le couple matériaux - procédé employé mène à des difficultés spécifiques de fabrication, associées à deux phénomènes distincts : les retours lasers et les hautes températures de fabrication atteintes. Celles-ci sont exacerbées par l'utilisation du relasage, et peuvent entraîner des arrêts de fabrication, voire l'endommagement de la machine.

2.4.3.1 Retour Laser

Lors de l'impact du laser sur le substrat, une partie de l'énergie est réfléchie au lieu d'être absorbée. On appelle ce phénomène "retour laser". Son intensité dépend de la réflectivité intrinsèque du matériau irradié, de la longueur d'onde du laser, ainsi que de son état de surface [132].

Ce retour laser est un danger pour la machine de fabrication additive. En effet, si la fraction d'énergie renvoyée dans la fibre optique du laser est trop importante, ce dernier peut être endommagé, voire détruit.

Les machines utilisées sont équipées de capteurs permettant de mesurer la quantité d'énergie réfléchie, ainsi que d'une sécurité permettant de couper le laser si la fraction d'énergie réfléchie devient trop importante. Cette sécurité n'est néanmoins pas infaillible. De plus, même si celle-ci s'active à temps, l'arrêt de la fabrication ainsi engendré entraîne une perte de temps ainsi qu'un refroidissement de la pièce, le temps de relancer la fabrication. Ce refroidissement affecte directement l'historique thermique de la pièce, et donc potentiellement ses propriétés.

De nombreux arrêts de fabrication pour retour laser ont été rencontrés sur la BeAM Mobile. Pour la BeAM Modulo 400, un unique arrêt pour retour laser a été rencontré. Néanmoins, l'affichage en temps réel de l'intensité des retours laser montrait des valeurs supérieures à la normale. Ces problématiques sont d'autant plus présentes lors des relasages, car aucune poudre n'est présente pour faire ombrage.

Afin de comprendre l'origine de ces retours lasers, des mesures de réflectivité ont été réalisées sur des substrats en Ti-6Al-4V utilisés dans le cadre des fabrications, ainsi que sur des pièces de TiVNbTa massives.

La réflectivité a été mesurée sur deux substrats distincts en Ti-6Al-4V, sélectionnés aléatoirement parmi les substrats disponibles. Pour chacun d'eux, quatre mesures ont été réalisées, à raison de deux mesures par face. Pour chaque face, le substrat a été positionné dans le spectrophotomètre selon deux orientations différentes (0° et 90°) afin d'évaluer l'influence de l'orientation sur la réflectivité. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à ceux d'un échantillon de référence en acier (Figure 2.22).

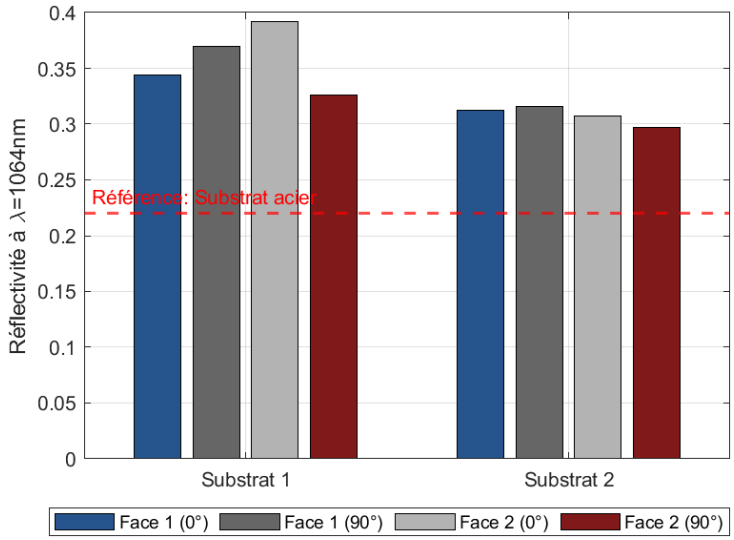


Figure 2.22 – Réflectivité à la longueur d'onde du laser ($\lambda = 1064nm$) pour les substrats en Ti-6Al-4V comparée à un échantillon en acier de référence

Les substrats en Ti-6Al-4V sont plus réfléchissants que l'échantillon de référence en acier, expliquant la plus grande occurrence de retours laser. On remarque néanmoins une variabilité importante de la réflectivité en fonction du substrat, de la face et même de l'orientation considérée. Il pourrait donc être judicieux pour de futures fabrications de choisir des substrats permettant de minimiser la réflectivité.

La réflectivité du substrat n'est cependant pas la seule raison expliquant les retours laser. En effet, le phénomène persiste au-delà de la première couche. Des mesures de réflectivité ont également été conduites sur des échantillons massifs de NbTaTiV. On obtient une valeur de réflectivité ρ=0.19, ce qui est significativement plus faible, mais pouvant être dû à des états de surface différents. La fréquence des retours laser semble indiquer une réflectivité importante du NbTaTiV.

Une première méthode mise en place pour réduire la réflectivité a consisté à couvrir le substrat d'une couche de feutre noir. Cette méthode permet de réduire la réflectivité mesurée de 25% par rapport à un substrat vierge. Néanmoins, cette technique ne fonctionne que pour la première couche, la couche de feutre étant vaporisée au premier passage du laser.

Une autre méthode testée sur la BeAM Modulo 400 consiste à incliner l'échantillon afin de rediriger le faisceau réfléchi ailleurs que sur la buse. Une inclinaison à 10° a permis de réduire le pourcentage de retour laser, passant d'environ 30% à moins de 10%. Néanmoins, cette méthode complique la trajectoire de la buse. En effet, incliner l'échantillon implique de corriger en temps réel la position de la buse en Z pour maintenir la distance focale. De plus, même si le faisceau réfléchi ne frappe pas la buse, il est quasiment impossible de prédire où il va arriver. Pendant la fabrication d'un des blocs massifs, le laser réfléchi est venu frapper une protection en plastique d'un système adjacent, la faisant partiellement fondre. Il convient donc d'utiliser cette méthode avec prudence.

2.4.3.2 Hautes températures de fabrication

La fabrication du TiVNbTa implique de chercher à atteindre un bain de fusion de plus de 3000°C, afin de garantir la fonte du Ta. De telles températures ne sont pas sans risque pour la pièce et pour la machine de fabrication additive utilisée.

Tout d'abord, ces températures entraînent l'apparition de contraintes résiduelles de fortes intensités [133, 134]. Si celles-ci n'ont pas pu être mesurées, leur présence se manifeste par l'apparition d'une courbure du substrat (pourtant très épais) et parfois de fissures (Figure 2.23).

Lors de fabrications de longue durée, comme celle des blocs massifs, la quantité de chaleur dégagée a mené à un dépassement de la température limite de fonctionnement des servomoteurs permettant la rotation de

l'échantillon (80°C), situés sous ce dernier. Ce dépassement a mené à un arrêt de fabrication, le temps de laisser le système refroidir.

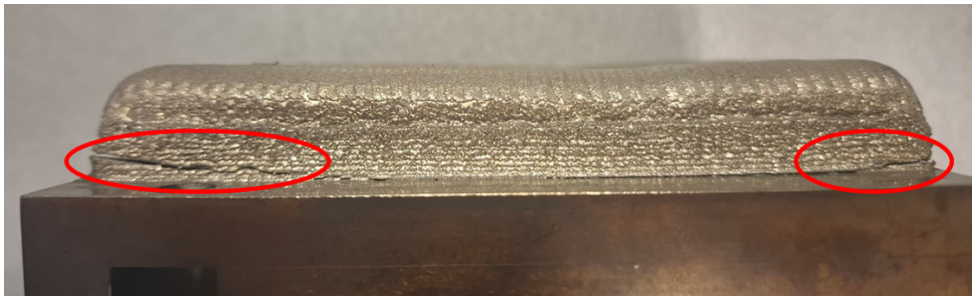


Figure 2.23 – Photographie du bloc massif sans relasage montrant des fissures dues aux contraintes résiduelles (entourées en rouge)

Cette élévation de température est également dangereuse pour les cônes formant la tête de fabrication. Faits de cuivre, leur point de fusion est bas. Cela est d'autant plus critique pour la buse 10Vx, dont la finesse (Figure 2.6a) et la faible distance de travail (Table 2.1) la rendent particulièrement sensible au risque de fonte (Figure 2.24a).

Pour la buse 24Vx, son épaisseur et sa distance de travail augmentée (Figure 2.6b et Table 2.1) la prémunissent contre les risques de fonte. Cependant, l'élévation de température est suffisante pour augmenter l'occurrence de bouchons de poudre fondue dans le cône, du fait du ramollissement de la surface. Ces bouchons, s'ils passent inaperçus, peuvent rapidement grandir jusqu'à obstruer la totalité du conduit de poudre (Figure 2.24b), voire mener à la ruine de la pièce.

Des exemples existent dans la littérature pour fabriquer des têtes de fabrication plus massives, voire les équiper de circuits de refroidissement internes [135].



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2.24 – (a) Cône intermédiaire de buse 10Vx avec un sommet fondu. (b) Cône extérieur de 24Vx présentant un bouchon de matière fondue. (c) Hublot laser présentant des traces d'endommagement thermique. (d) Photographie de la totalité des pièces endommagées durant la campagne de fabrication des blocs massifs

Afin d'empêcher l'infiltration d'impuretés dans la fibre optique du laser, celle-ci est protégée par un hublot. Celui-ci étant parfaitement transparent, le laser le traverse sans y déposer d'énergie. Ce hublot est également une pièce à risque. Lors de la phase de relasage, une fraction du Ti présent dans l'alliage s'évapore, formant une brume de Ti gazeux. Celle-ci peut alors se déposer sur le hublot, l'opacifiant et entraînant son endommagement lors du passage du laser (Figure 2.24c). Ce phénomène peut être prévenu par l'augmentation du débit de gaz de protection. Cependant, cela peut avoir un impact sur la trajectoire et la vitesse des poudres, ce qui peut à son tour affecter l'efficacité globale du dépôt et la composition de l'échantillon (voir Chapitre 3).

La fabrication de ces alliages n'est donc pas sans risque pour la machine, et des surcoûts importants liés au remplacement des pièces endommagées sont à prévoir (Figure 2.24d). On peut considérer qu'aujourd'hui, la fabrication des RHEA par fabrication additive est encore limitée par les machines disponibles commercialement, celles-ci n'ayant pas été conçues pour fonctionner à de telles températures de bain de fusion.

2.5 Optimisation des paramètres procédés

Cette section portera sur les étapes d'optimisation mises en place pour déterminer les paramètres de fabrication optimaux, utilisés pour la fabrication des blocs massifs dans lesquels seront découpées des éprouvettes de caractérisation.

2.5.1 Stratégie d'optimisation

Nous avons pu voir précédemment que le relasage était une stratégie efficace pour améliorer l'homogénéité des pièces fabriquées. Celui-ci s'accompagne cependant d'une intensification des difficultés de fabrication propre au couple RHEA - LP-DED. Ces difficultés pouvant conduire à un endommagement des machines de fabrication additive utilisées, l'étude cherchera à apporter deux jeux de paramètres optimaux : un avec relasage, et un sans relasage.

Dans le cas de la fabrication avec relasage, l'étude portera sur les monocordons et murs monocordons fabriqués avec la BeAM Mobile équipée de la buse 10Vx. L'objectif principal sera la maximisation de l'homogénéité et donc la minimisation de la concentration de poudres infondues.

Dans le cas de la fabrication sans relasage, l'objectif est la maximisation des propriétés mécaniques des pièces élaborées. Cette étude est menée sur la BeAM Modulo 400 équipée de la buse 24Vx. Des monocordons et des murs monocordons ont été fabriqués pour l'ensemble des jeux de paramètres étudiés. Les informations issues de l'analyse de leurs dimensions ont ensuite été utilisées pour réaliser des blocs de matière de faible dimension, à raison d'un bloc par jeu de paramètres, dans lesquels des éprouvettes de traction ont été prélevées. Le jeu de paramètres optimal sera déterminé à partir des résultats des essais de traction, complétés par l'analyse de la porosité des blocs fabriqués.

Dans le cadre de ces deux études, une analyse de sensibilité des dimensions géométriques des monocordons et des murs monocordons aux paramètres de fabrication sera d'abord menée. Cette étape vise à quantifier l'influence relative des paramètres d'entrée sur les dimensions caractéristiques des dépôts, et à identifier les paramètres les plus déterminants. Les résultats de cette analyse constituent un outil d'aide à la sélection et à la hiérarchisation des jeux de paramètres, en amont de la fabrication de géométries plus complexes.

2.5.2 Analyse de sensibilité des dimensions des échantillons aux paramètres d'entrée

Cette étude porte sur l'influence des paramètres de fabrication utilisés sur les dimensions des monocordons et des murs monocordons. Les paramètres d'entrée considérés sont la puissance laser P, la vitesse de tête d'impression V, le grammage G et l'application ou non d'une étape de relasage.

2.5.2.1 Évolution des dimensions des monocordons

Pour l'étude des monocordons, les dimensions analysées sont la hauteur, la largeur et le taux de dilution (Figure 1.15), dont la maîtrise est essentielle pour la fabrication de pièces de plus grandes dimensions. Pour chacune de ces grandeurs, son évolution en fonction de la vitesse de la tête d'impression est représentée à l'aide de deux nuages de points, l'un coloré selon le grammage et l'autre selon la puissance laser. Chaque

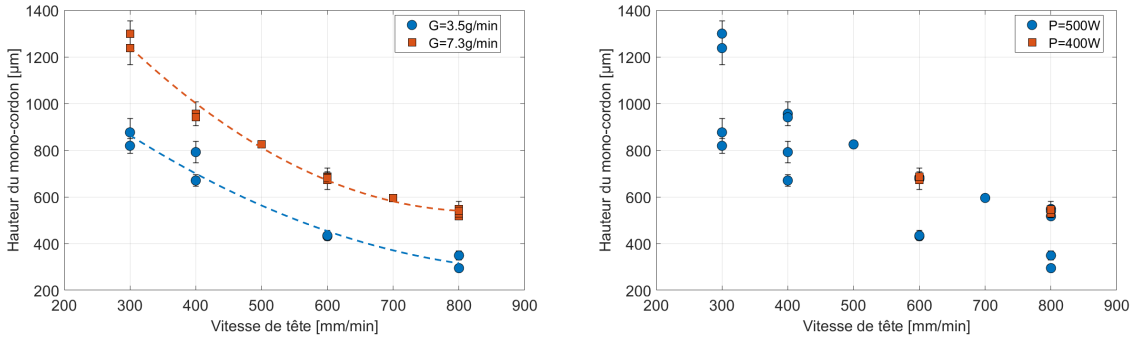
point correspond à un jeu de paramètres de fabrication distinct. Cette analyse est réalisée pour les deux têtes d'impression étudiées, 10Vx et 24Vx. L'occurrence d'un relasage n'a pas démontré d'effet visible sur les dimensions des monocordons par rapport aux autres paramètres d'entrée, et ne sera pas abordée dans cette étude de sensibilité.

La hauteur des cordons montre pour les deux buses une forte sensibilité à la vitesse de dépôt et au grammage (Figure 2.25a et 2.25c). On constate que la hauteur H suit une loi polynomiale de la forme :

$$H = AV^2 + BV + C \tag{2.7}$$

Avec A, B et C des constantes dépendant du grammage.

On n'observe pas d'impact significatif de la puissance laser sur la hauteur des monocordons (Figure 2.25b et 2.25d) sur la plage de puissance considérée, ce qui n'est pas un résultat habituellement retrouvé dans la littérature [136, 137]. Pour la 10Vx le faible nombre de puissances considérées et de cordons réalisés à P=400 W incite à considérer cette observation avec prudence. La plage de puissance considérée (400 W à 500 W) est faible comparée à celle de la vitesse (300 à 1000 mm/min).



(a) Hauteur 10Vx : Effet du grammage

(b) Hauteur 10Vx : Effet de la puissance

(c) Hauteur 24Vx : Effet du grammage

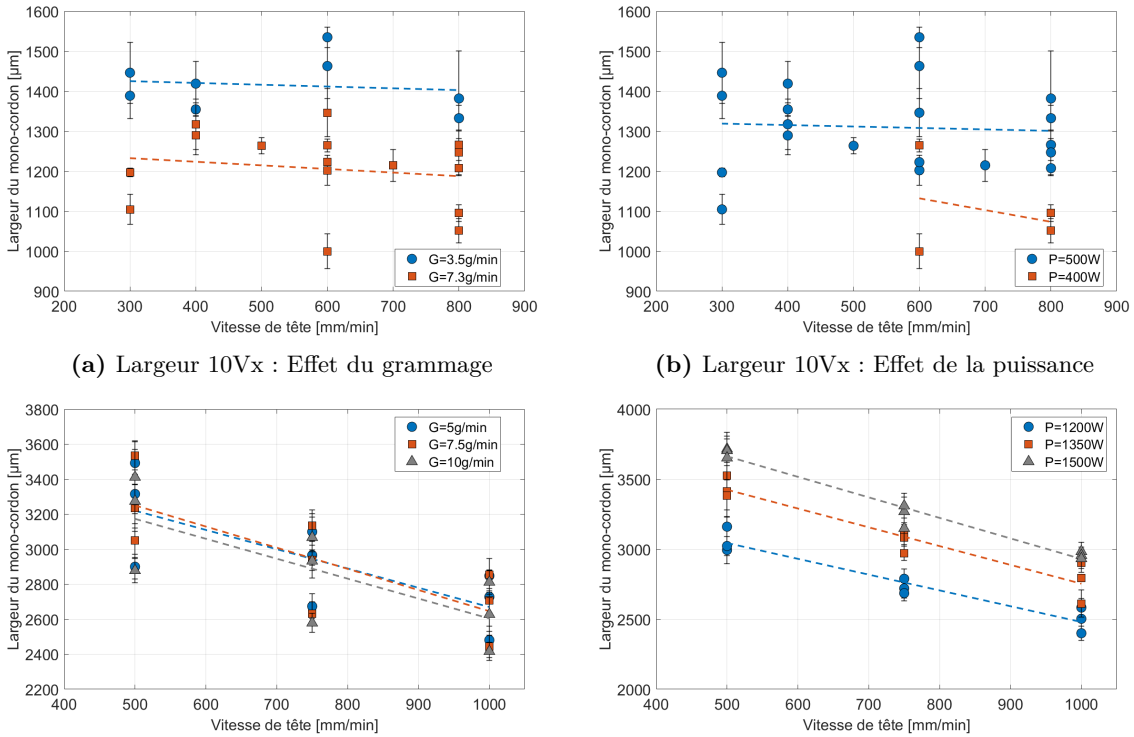
(d) Hauteur 24Vx : Effet de la puissance

Figure 2.25 – Évolution de la hauteur des monocordons en fonction de la vitesse de la tête d'impression pour différentes valeurs de grammage et de puissance, pour les buses 10Vx (a et b) et 24Vx (c et d). Chaque point correspond à un jeu de paramètres différent (P, V, G et occurrence de relasage)

Dans le cas de la largeur, on observe des résultats différents pour la 10Vx (Figure 2.26a et 2.26b) et pour la 24Vx (Figure 2.26c et 2.26d). Pour la 10Vx, on observe que la vitesse de la tête d'impression n'a que peu d'influence sur la largeur. On peut cependant voir que les échantillons fabriqués avec un grammage faible (G=3.5 g/min) sont systématiquement plus larges que ceux fabriqués avec un grammage plus important (G=7.3 g/min) (Figure 2.26a). De même, les monocordons fabriqués avec une puissance élevée (P=500 W) sont plus larges que ceux fabriqués avec une puissance plus faible (P=400 W). Pour la buse 24Vx, on observe au contraire une dépendance forte de la largeur des monocordons à la vitesse de la tête d'impression (Figure 2.25c et 2.25d), avec une décroissance linéaire telle que :

$$L = \alpha V + \beta \tag{2.8}$$

Avec α et β des coefficients dépendants de la puissance laser utilisée (Figure 2.26d). Le grammage n'apparaît pas avoir d'effet notable dans la plage de paramètres étudiés (Figure 2.26c).



(a) Largeur 10Vx : Effet du grammage

(b) Largeur 10Vx : Effet de la puissance

(c) Largeur 24Vx : Effet du grammage

(d) Largeur 24Vx : Effet de la puissance

Figure 2.26 – Évolution de la largeur des monocordons en fonction de la vitesse de la tête d'impression pour différentes valeurs de grammage et de puissance, pour les buses 10Vx (a et b) et 24Vx (c et d). Chaque point correspond à un jeu de paramètres différent (P, V, G et occurrence de relasage)

Enfin, pour la dilution (Figure 2.27), on observe une forte corrélation de ce paramètre avec les 3 paramètres d'entrée considérés (P, V et G). On observe là encore une augmentation linéaire de la dilution D avec la vitesse de dépôt V telle que :

$$D = aV + b \tag{2.9}$$

Avec a et b des constantes dépendant de la puissance et du grammage.

Ces observations peuvent être retrouvées à l'aide d'une analyse de sensibilité formelle. Celle-ci se fonde sur l'observation de trois variables : les coefficients standardisés β_i, la p-value et les $R^2_{partiels}$. Les coefficients β_i sont définis pour chaque dimension Y et valeurs d'entrée comme :

$$Y = \beta_0 + \beta_V V_{std} + \beta_P P_{std} + \beta_G G_{std} \tag{2.10}$$

Dans cette équation, V_{std}, P_{std} et G_{std} sont les valeurs standardisées de la vitesse de dépôt, de la puissance laser et du débit de poudre, définis par :

$$Y_{std} = \frac{Y - \bar{Y}}{\sigma_Y} \tag{2.11}$$

Avec $\bar{Y}$ la valeur moyenne de la dimension considérée et σ_Y son écart-type. La p-value, comprise entre 0 et 1, indique si l'effet d'une entrée est statistiquement significatif sur la dimension considérée. On considère qu'une valeur inférieure à 0.05 indique qu'une corrélation existe entre les deux. Au-delà, l'effet observé peut être attribué au hasard. Le calcul de la p-value est complexe et ne sera pas développé ici.

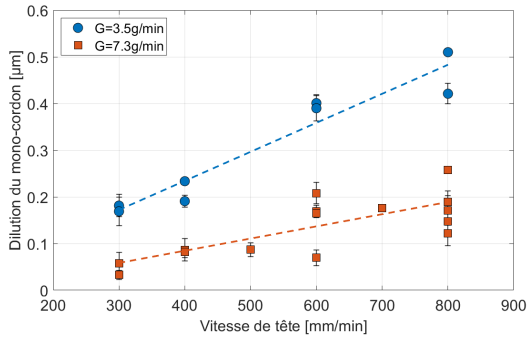
Enfin, les $R^2_{partiels}$ indiquent la perte de précision engendrée par le retrait d'une variable du modèle. On peut la calculer par :

$$R^2_{partiels,i} = R^2_{modèle\ complet} - R^2_{modèle\ sans\ variable} \tag{2.12}$$

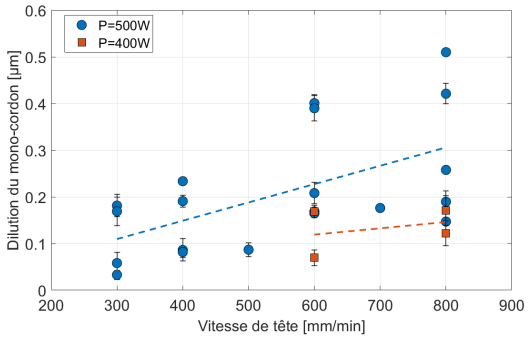
Ces valeurs ont été calculées à l'aide de Matlab. Les résultats pour la buse 10Vx sont visibles dans la Table 2.9

Pour la hauteur, on constate, comme attendu, une prévalence de l'importance de la vitesse et du grammage, montrée par les fortes valeurs de β_i et de $R^2_{partiels}$, et les faibles p-values. La largeur est majoritairement

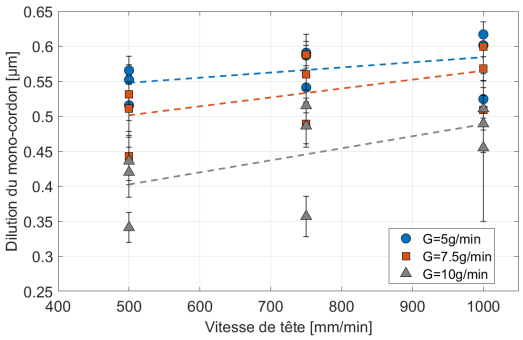
dictée par le grammage, et plus légèrement par la puissance laser. Enfin, la dilution est contrôlée par l'ensemble des paramètres d'entrée. Ces résultats sont à considérer avec précaution, au vu du faible nombre de grammages et de puissances différents testés.



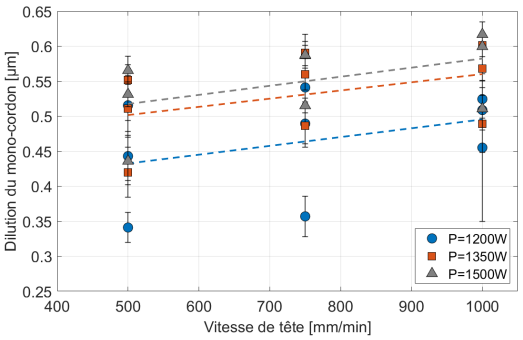
(a) Dilution 10Vx : Effet du grammage



(b) Dilution 10Vx : Effet de la puissance



(c) Dilution 24Vx : Effet du grammage



(d) Dilution 24Vx : Effet de la puissance

Figure 2.27 – Évolution de la dilution des monocordons en fonction de la vitesse de la tête d'impression pour différentes valeurs de grammage et de puissance, pour les buses 10Vx (a et b) et 24Vx (c et d). Chaque point correspond à un jeu de paramètres différent (P, V, G et occurrence de relasage)

Table 2.9 – Résultats de l'analyse de sensibilité pour la 10Vx : coefficients standardisés (β_i), p-values et R^2 partiels

	Hauteur			**Largeur**			**Dilution**		
Paramètre	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p
Vitesse	-227.3	1.19×10^{-11}	0.6852	-0.4249	0.9799	0.1106	0.08062	2.91×10^{-7}	0.3630
Puissance	8.070	0.6422	0.1662	52.05	6.63×10^{-3}	0.1394	0.02398	4.25×10^{-2}	0.0678
Grammage	124.8	3.01×10^{-7}	0.7958	-84.31	6.06×10^{-5}	0.3376	-0.09237	3.74×10^{-8}	0.5964

Les résultats pour les cordons obtenus avec la buse 24Vx sont visibles en Table 2.10

Table 2.10 – Résultats de l'analyse de sensibilité pour la 24Vx : coefficients standardisés (β_i), p-values et R^2 partiels

	Hauteur			**Largeur**			**Dilution**		
Paramètre	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R^2_p
Vitesse	-114.47	3.05×10^{-12}	0.6735	-239.14	7.18×10^{-16}	0.9563	0.02582	5.8×10^{-5}	0.2168
Puissance	1.4407	0.8692	0.1826	194.35	6.76×10^{-14}	0.9522	0.03578	6.11×10^{-7}	0.3080
Grammage	68.068	5.68×10^{-8}	0.9113	-23.381	6.84×10^{-2}	6.07×10^{-2}	-0.0501	1.87×10^{-9}	0.5860

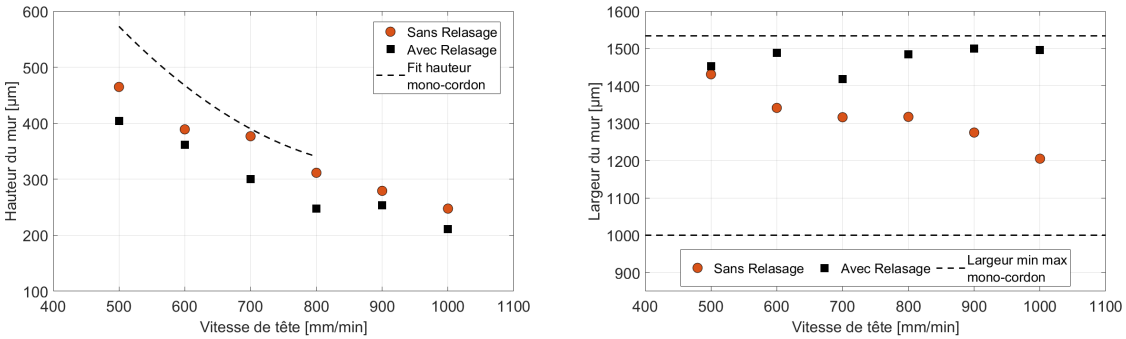
On constate des résultats similaires pour la hauteur et pour la dilution. Pour cette dernière, on observe une influence plus marquée de la puissance. Celle-ci peut s'expliquer par le plus grand nombre de puissances différentes testées. Pour la largeur, contrairement aux résultats obtenus avec la 10Vx, le grammage ne semble avoir qu'un faible impact, avec une valeur de R^2_p de 6.07%. La vitesse de dépôt a ici un impact bien plus important.

2.5.2.2 Évolution des dimensions des murs monocordons

On s'intéresse dans cette section à l'impact des paramètres d'entrée sur les murs monocordons. Les murs monocordons sont constitués de 2 à 5 cordons superposés. Le nombre variable de cordons est dû à des problématiques de retour laser (voir section 2.4.3.1). Les dimensions considérées dans cette étude sont la largeur des murs et leur hauteur divisée par leur nombre de couches.

Les murs monocordons fabriqués avec la buse 10Vx peuvent être utilisés pour étudier l'influence du relasage sur la dimension des murs. Ces murs ont tous été fabriqués avec P=500 W, G=3.5 g/min, avec ou sans relasage et une vitesse de tête d'impression variable.

En considérant la hauteur des murs normalisée par le nombre de couches qui les composent (Figure 2.28a), on observe une tendance décroissante avec l'augmentation de la vitesse de dépôt, semblable à celle mesurée pour les monocordons. En revanche, les hauteurs par couche obtenues pour les murs sont nettement inférieures à celles des cordons fabriqués avec des paramètres identiques. En moyenne, la hauteur des murs est environ 20% plus faible que celle prédite par la loi polynomiale décrivant la hauteur des monocordons (Équation 2.7), représentée par la ligne pointillée sur la Figure 2.28a. Le relasage a un impact significatif sur les dimensions des murs. La réduction de la hauteur par rapport aux monocordons est plus importante pour les échantillons soumis au relasage (-26%) que pour les autres (-14%).



(a) Hauteur 10Vx : Effet du grammage

(b) Largeur 10Vx : Effet de la puissance

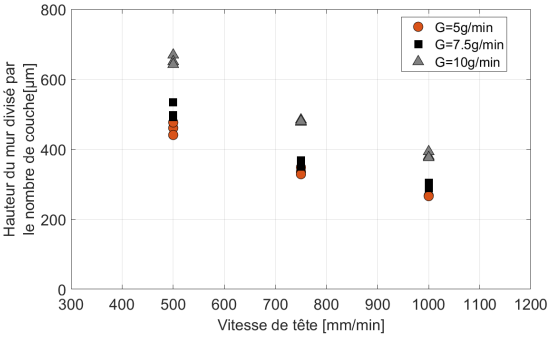
Figure 2.28 – (a) Hauteur des murs divisée par le nombre de couches les constituant, pour des murs fabriqués avec la buse 10VX, P=500 W, G=3.5 g/min, avec ou sans relasage et une valeur de vitesse de tête d'impression variable. (b) Valeurs de largeur pour ces mêmes murs

La largeur des murs est définie comme la largeur mesurée à leur base. Elle se situe dans le même intervalle que celle des monocordons, dont les bornes inférieure et supérieure sont indiquées par des lignes pointillées sur la Figure 2.28b. Pour les murs fabriqués sans relasage, une diminution progressive de la largeur est observée lorsque la vitesse de la tête d'impression augmente. En revanche, cette tendance n'apparaît pas pour les murs fabriqués avec relasage, pour lesquels la largeur reste globalement constante. Cette observation suggère que le relasage induit un aplatissement des échantillons, se traduisant par une diminution de la hauteur et une augmentation de la largeur. Cet effet compense ainsi la réduction de largeur liée à l'augmentation de la vitesse, observée dans le cas des murs fabriqués sans relasage.

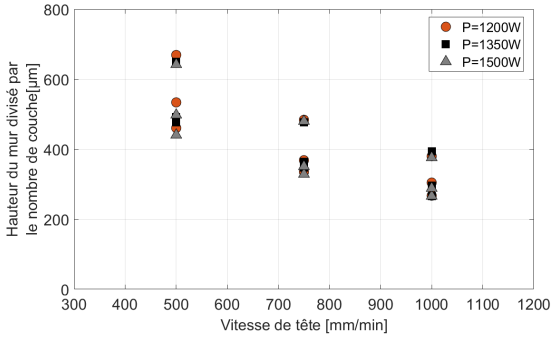
Cependant, la largeur des murs fabriqués avec relasage tend à diminuer le long de leur hauteur, en particulier pour les murs réalisés avec une vitesse de buse élevée et un grammage faible. Dans ces conditions, la réduction de largeur peut atteindre jusqu'à 39% à la dernière couche (Figure 2.19). Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de la courbure des monocordons fabriqués avec relasage (Figure 2.18b et 2.18c). Une particule arrivant sur les bords du bain de fusion aurait donc une probabilité augmentée de ricochet, réduisant sur les bords l'épaisseur de la nouvelle couche déposée. Avec le dépôt de couches subséquentes, la largeur du mur ainsi formé s'en verrait progressivement réduite.

Le relasage n'a pas été étudié pour les murs fabriqués avec la buse 24Vx. L'analyse de ces murs permet néanmoins de mettre là aussi en évidence une diminution de la hauteur des murs avec une augmentation de la vitesse de dépôt, et des murs globalement plus petits qu'attendu au regard de la taille des monocordons correspondants. On observe un écart moyen de 21% entre la hauteur totale des murs divisée par le nombre de couches et la hauteur des cordons (Figure 2.29a).

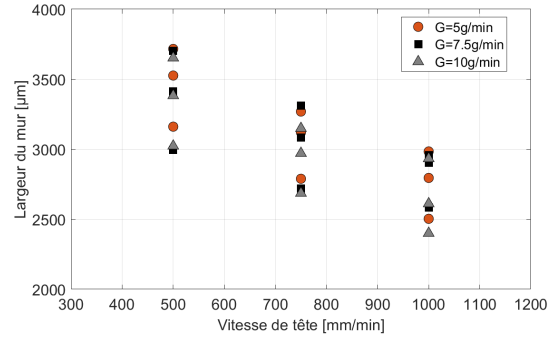
La largeur des murs augmente notablement par rapport aux monocordons, d'en moyenne 4%, montrant qu'un phénomène d'aplatissement similaire est à l'œuvre (Figure 2.29c et 2.29d).



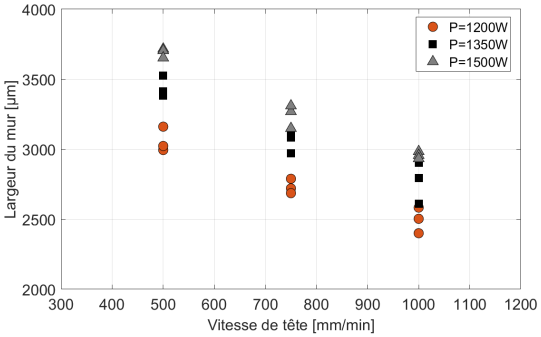
(a) Hauteur/couche 24Vx : Effet du grammage



(b) Hauteur/couche 24Vx : Effet de la puissance



(c) Largeur mur 24Vx : Effet du grammage



(d) Largeur mur 24Vx : Effet de la puissance

Figure 2.29 – (a) et (b) : Nuage de points montrant l'évolution de la hauteur des murs divisée par le nombre de couches en fonction de la vitesse de la tête d'impression pour différentes valeurs de puissance laser et de grammage. (c) et (d) Évolution de la largeur des murs pour différentes valeurs de puissance laser et de grammage. Chaque point correspond à un jeu de paramètres distinct (P, V et G)

2.5.3 Paramètres procédés pour la maximisation de l'homogénéité

Nous avons montré précédemment que, pour maximiser le ratio $R_{Pr/H}$, il est nécessaire de déposer des cordons fins puis de procéder à un relasage.

Au vu de l'analyse de sensibilité réalisée, il apparaît que la stratégie optimale pour maximiser l'homogénéité consiste à utiliser une vitesse de dépôt élevée et un grammage faible. Les puissances de dépôt et de relasage sont fixées au maximum pour garantir une température de bain de fusion élevée et une probabilité de fonte des grains de Ta et Nb maximale. La vitesse de relasage doit également être maintenue faible pour garantir un apport d'énergie maximal lors du relasage.

Parmi les paramètres testés, les paramètres retenus pour la maximisation de l'homogénéité sont :
- Paramètre de dépôt : P=500 W, V=1000 mm/min, G=3.5 g/min
- Paramètre de relasage : P=500 W et V=400 mm/min

L'efficacité de cette stratégie est confirmée lors de l'observation des coupes des murs monocordons (Figure 2.19). Le relasage, sur un mur fabriqué avec un grammage faible et une haute vitesse de dépôt, permet de significativement améliorer l'homogénéité de l'échantillon. Sur cet échantillon, il existe encore à proximité du substrat une concentration significative de grains de Ta non fondu (2.19b), le substrat agissant comme un puits de chaleur. Celle-ci diminue significativement sur les couches subséquentes, la dernière couche étant entièrement homogène.

Cette méthode, bien qu'efficace, est difficilement applicable à grande échelle du fait de la faible épaisseur des couches déposées. Il est donc nécessaire d'imprimer un nombre important de couches. Pour chaque couche, il faut considérer le temps d'amorçage du flux de poudre, puis de désamorçage du flux de poudre avant la phase de relasage. Le temps de fabrication nécessaire est donc particulièrement important. De plus, les temps d'amorçage et de désamorçage du flux de poudre entraînent un refroidissement de la pièce et donc une intensification du cyclage thermique.

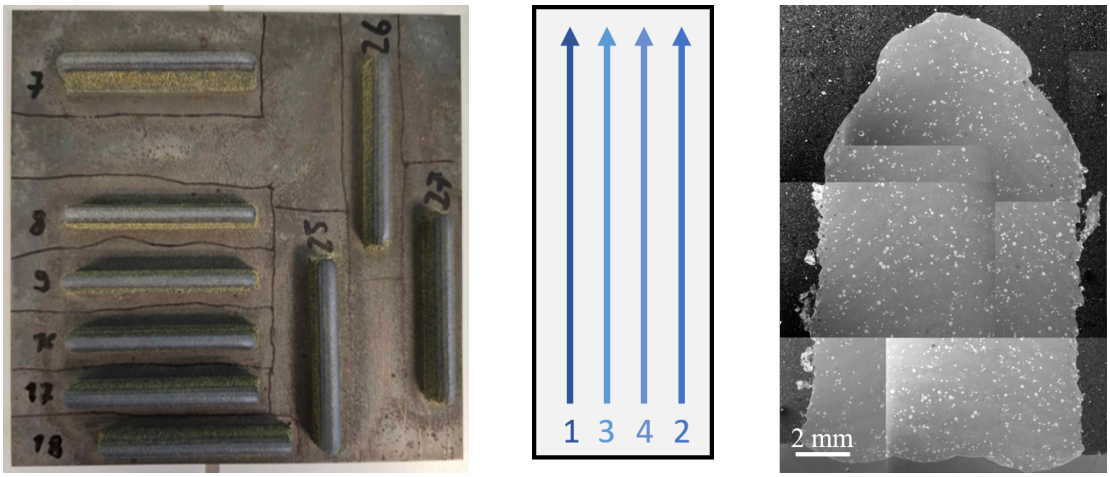
Par ailleurs, dans le cas de la fabrication de pièces massives, la machine de fabrication additive devra être pensée pour résister à l'exposition prolongée aux hautes températures issues de l'utilisation de ce jeu de

paramètres. Au vu du matériel disponible, l'utilisation de ce jeu de paramètres pour la fabrication de blocs massifs n'est pas envisageable, motivant la recherche d'un jeu de paramètres alternatif.

2.5.4 Paramètres procédés pour la maximisation des propriétés mécaniques

2.5.4.1 Protocole des essais pour l'optimisation des paramètres

Cette étude, réalisée sans relasage à l'aide de la BeAM Modulo 400 équipée de la 24Vx, s'est basée en premier lieu sur des essais de traction. En utilisant les données de dimensions des monocordons et murs monocordons, 27 blocs de petites dimensions (60 x 12 x 5 mm) de quatre cordons de largeurs ont été fabriqués, un par jeu de paramètres étudié (Figure 2.30a). Les cordons ont été imprimés successivement dans la séquence indiquée sur la Figure 2.30b, avec une rotation de 180° entre chaque couche. Cette séquence permet la réduction des pertes de poudres en améliorant l'efficacité de dépôt des cordons 3 et 4 [138]. Un taux de recouvrement de 40% a été choisi. L'observation de la section de ces murs a permis de confirmer que ce taux était suffisant pour éviter la formation de porosités intercordons (Figure 2.30c). On remarque également une bonne pénétration des cordons dans le substrat, y compris pour le cordon imprimé en 4e position.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 2.30 – (a) Photographies d'une partie des blocs de petite taille utilisés pour l'optimisation paramétrique (b) Trajectoire de la buse utilisée pour chaque couche (c) Tuillage d'images MEB de la section d'un bloc préliminaire utilisé pour le choix des paramètres procédés. Cet échantillon a été fabriqué avec les paramètres suivants : P=1200 W, V=1000 mm/min et G=7.5 g/min

Une éprouvette de traction plate a été usinée par électro-érosion dans chacun de ces blocs. Les dimensions de cette éprouvette sont rapportées en Figure 2.31. Les essais ont été conduits à température ambiante sur une machine de traction Instron 5900R. Les efforts sont mesurés à l'aide d'une cellule de charge de 50 kN. Les essais ont été pilotés à déformation imposée, avec un taux de déformation constant de $10^{-3}\,s^{-1}$. La déformation a été mesurée par un extensomètre mécanique. Les valeurs d'intérêt des essais sont le module de Young E l'allongement à rupture $A_{\%}$, la limite d'élasticité $\sigma_{0,2\%}$ et la contrainte maximale σ_m.

Une fois la matrice de paramètres réduite à l'aide des essais de traction, le jeu de paramètres final a été sélectionné à l'aide de la porosité apparente des murs. Celle-ci a été déterminée par analyse d'image de tranches prélevées dans les murs dans le sens longitudinal. Ces tranches présentent une surface minimale de 190 mm².

2.5.4.2 Résultats des essais de traction pour l'optimisation des paramètres procédé

Toutes les éprouvettes présentent un comportement élastoplastique. Les valeurs minimales, maximales, moyennes et d'écart-type pour les valeurs d'intérêt issues des essais sont rapportées dans la Table 2.11.

Il apparaît que les paramètres de fabrication affectent significativement les propriétés en traction du matériau. Une étude de sensibilité des résultats de l'analyse de traction aux paramètres de fabrication a été réalisée (Table 2.12).

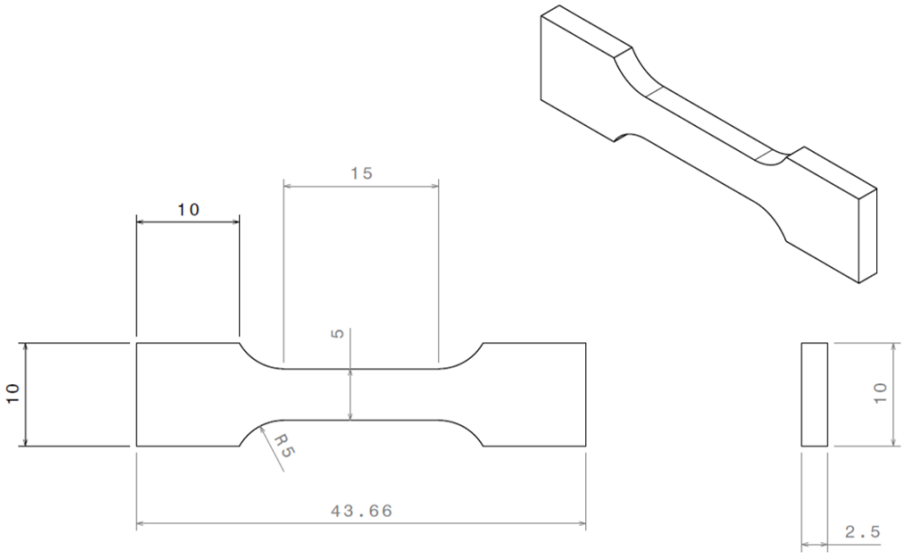


Figure 2.31 – Plan des éprouvettes de traction plates utilisées pour l'optimisation des paramètres procédés

Table 2.11 – Valeur minimale, maximale, moyenne et d'écart-type pour les grandeurs d'intérêt issues de la campagne d'essais de traction à froid

	Valeur Minimale	Valeur Maximale	Valeur Moyenne	Écart Type
E[GPa]	75.49	92.67	85.05	4.56
$\sigma_{0.2\%}$[MPa]	789.5	914.4	832.6	25.5
σ_m [MPa]	820.2	959.3	924.2	25.3
$A_{\%}$[%]	1.3	9.1	5.5	1.7

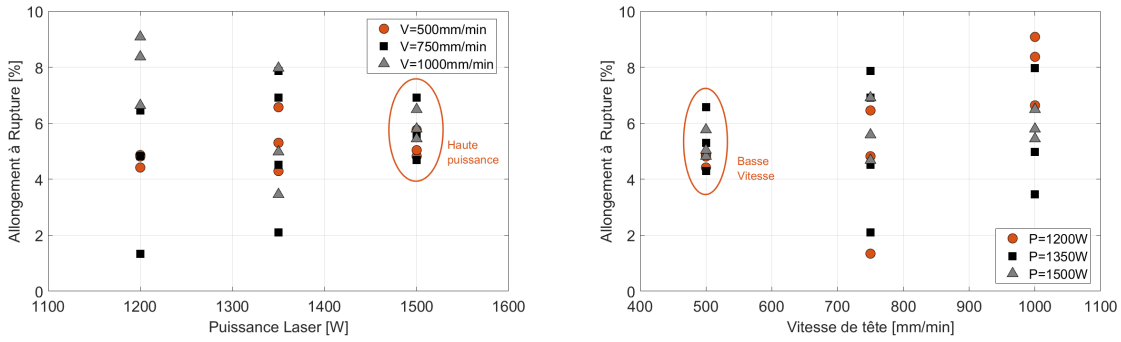
On peut voir que E et $\sigma_{0.2\%}$ augmentent avec la puissance (valeurs de β_i positives) et diminuent avec la vitesse et le grammage (valeurs de β_i négatives). La même chose peut être dite pour σ_m, mais les p-values sont trop importantes pour que l'on puisse considérer ce résultat comme fiable. De même, les valeurs d'allongement à rupture $A_{\%}$ ne semblent pas dépendre des paramètres de fabrication, comme le montrent les p-values élevées. On observe néanmoins une diminution de la dispersion des valeurs d'allongement pour des valeurs de P élevées et pour des valeurs de V faibles (Figure 2.32b).

Au vu de ces résultats, il apparaît nécessaire d'employer une vitesse de dépôt minimale et une puissance laser maximale. On retiendra donc P=1500 W et V=500 mm/min. Une étude complémentaire est nécessaire pour déterminer le grammage optimal.

Table 2.12 – Résultats de l'analyse de sensibilité des valeurs de E, σ_m, $A_{\%}$ et $\sigma_{0,2\%}$ aux variations des paramètres de fabrication

	E			σ_m		
Paramètre	β_i	p-value	R_p^2	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R_p^2
Vitesse	-1.657	8.30×10^{-3}	0.2305	-6.041	0.1959	0.2367
Puissance	1.9319	2.63×10^{-3}	0.2516	11.08	2.24×10^{-2}	0.2391
Grammage	-2.677	1.02×10^{-4}	0.4336	-3.106	0.501	0.0587

	$\sigma_{0,2\%}$			$A_{\%}$		
Paramètre	β_i	p-value	R_p^2	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R_p^2
Vitesse	-9.268	1.64×10^{-2}	0.2586	0.560	9.24×10^{-2}	0.105
Puissance	11.12	4.92×10^{-3}	0.2767	-0.0121	0.970	0.0959
Grammage	-12.49	1.94×10^{-3}	0.3318	-0.4791	0.1468	0.1815



(a) **(b)**

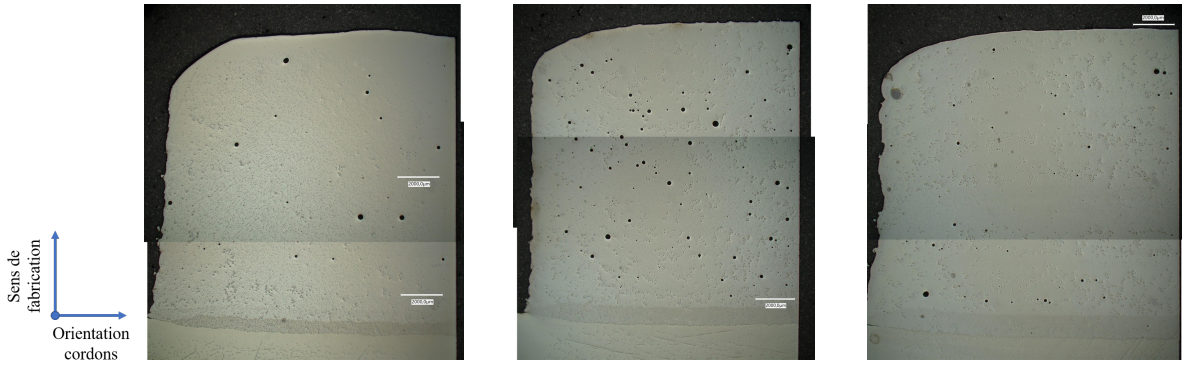
Figure 2.32 – Évolution de l'allongement des éprouvettes de traction utilisées pour l'optimisation des paramètres de fabrication (a) en fonction de la puissance laser (b) en fonction de la vitesse de la tête d'impression. Chaque point correspond à un jeu de paramètres distinct (P, V et G)

2.5.4.3 Résultats de l'analyse de porosité des blocs

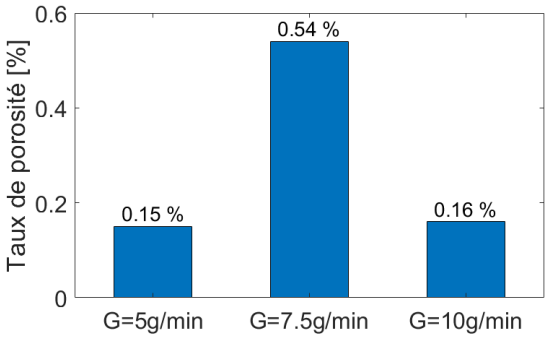
Au vu des résultats de l'étude basée sur les essais de traction, on s'intéresse aux trois éprouvettes fabriquées avec P=1500 W et V=500 mm/min, chacune avec un grammage différent : G=5 g/min, G=7.5 g/min et G=10 g/min. Comme présenté précédemment, la porosité de chaque bloc a été quantifiée par l'observation de coupes longitudinales (Figure 2.33a, 2.33b et 2.33c). Le pourcentage de porosité $Porosité_{\%}$ de chaque bloc est estimé par le ratio entre la surface des porosités apparentes $S_{porosité}$ et la surface de la tranche considérée $S_{tranche}$.

$$Porosité_{\%} = \frac{S_{porosité}}{S_{tranche}} \tag{2.13}$$

Ces surfaces sont mesurées par analyse d'image.



(a) G=5 g/min **(b)** G=7.5 g/min **(c)** G=10 g/min



(d)

Figure 2.33 – Micrographies optiques de tranches extraites des blocs utilisés pour l'optimisation des paramètres de fabrication, fabriqués avec P=1500 W, V=500 mm/min et (a) G=5 g/min (b) G=7.5 g/min (c) G=10 g/min. (d) Taux de porosité relevé sur chaque tranche

Il apparaît immédiatement que le grammage à 7.5 g/min conduit à un taux de porosité plus important que les autres (Figure 2.33d). Cette option peut donc être éliminée. Les grammages à G=5 g/min et G=10 g/min ne peuvent pas être immédiatement discriminés par l'analyse de leur porosité apparente.

Une observation plus rapprochée des porosités montre le sommet de dendrite dans le grain, signifiant qu'elles se seraient formées lors du refroidissement (Figure 2.34). Au vu de leur taille et de leur morphologie circulaire, on peut attribuer ces porosités à des captations d'air pendant la fabrication.

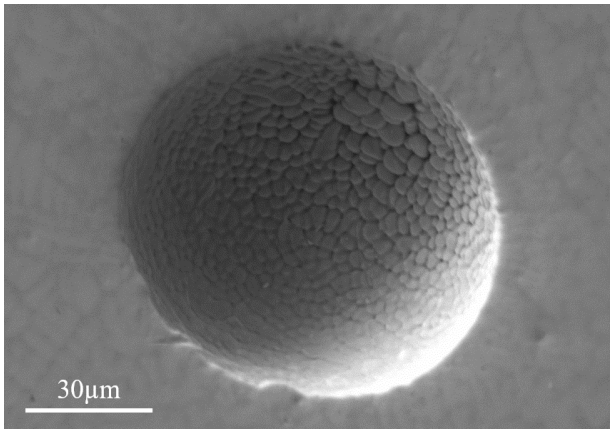


Figure 2.34 – Image MEB d'une porosité observée dans les murs de TiVTaNb

2.5.4.4 Jeu de paramètres retenu pour la maximisation des propriétés mécaniques

À l'issue des essais de traction et de l'analyse de porosité, deux jeux de paramètres de fabrication demeurent pertinents. Ceux-ci se distinguent par leurs grammages respectifs (G=5 g/min et G=10 g/min). Dans un objectif de maximisation de l'homogénéité des échantillons (et donc de minimisation de la concentration de poudres infondues), le grammage le plus faible sera sélectionné.

Le jeu de paramètres de fabrication final retenu pour la maximisation des propriétés mécaniques est donc :
- P=1500 W
- V=500 mm/min
- G=5 g/min

Ce jeu de paramètres a été utilisé pour la fabrication d'un bloc massif sur la BeAM Modulo 400 équipée de la buse 24Vx. Celui-ci sera utilisé pour la découpe d'éprouvettes de caractérisation mécanique et métallurgique. Afin d'également étudier l'impact du relasage sur ces propriétés, un deuxième bloc a été fabriqué avec relasage. Les paramètres de relasage ont été fixés à P=1500 W et V=1000 mm/min, comme compromis entre l'objectif d'homogénéisation de l'alliage et la sécurité de la machine.

2.6 Conclusion

L'objectif de ce premier chapitre était l'étude de la fabricabilité du TiVNbTa par LP-DED à partir de poudres élémentaires. Le matériau obtenu est quasi dense, avec un taux de porosité inférieur à 0,2%, et ne présente aucune microfissure.

Ce couple matériau - procédé conduit à des difficultés spécifiques, qu'il a été nécessaire de considérer dans le cadre de la sélection de paramètres de fabrication optimaux.

Les monocordons et murs monocordons imprimés de façon conventionnelle présentent des hétérogénéités chimiques importantes. Celles-ci prennent majoritairement la forme de poudres de Ta et Nb infondues, dues à leur haut point de fusion et à leur forte réflectivité. Il est à noter que des analyses locales de composition démontrent qu'une fraction significative des poudres de Ta et Nb a été fondue. Dans le cas des échantillons fabriqués avec la buse 10Vx, on observe également une surface riche en Ti, attribuée à sa faible densité.

Il a été démontré que l'ajout d'une étape de relasage constituait une stratégie efficace pour améliorer l'homogénéité des échantillons fabriqués. Néanmoins, celui-ci intensifie les problématiques de fabrication propres au couple TiVNbTa - LP-DED, liées à des phénomènes de retour laser et aux températures extrêmes nécessaires à la mise en solution des éléments à haut point de fusion. Ces problématiques peuvent mener à des arrêts de fabrication et à l'endommagement de la machine de fabrication.

En conséquence, deux jeux de fabrication distincts ont été proposés. Le premier avec relasage, ayant pour objectif la maximisation de l'homogénéité des échantillons, mais se limitant pour l'heure à des pièces de faibles dimensions (monocordon et mur monocordon), et un autre sans relasage, destiné à être utilisé pour la fabrication de blocs massifs dans lesquels seront usinées des éprouvettes de caractérisation mécanique et chimique.

Le jeu de paramètres identifié pour la maximisation de l'homogénéité a permis de réaliser un mur monocordon dont la dernière couche ne présente aucune poudre de Ta et Nb infondue, et est donc entièrement homogène. Le jeu de paramètres permettant de maximiser les propriétés mécaniques a été choisi à la suite d'un protocole incluant des essais de traction et une analyse de la porosité.

Si cette première étape de l'étude a permis d'identifier des stratégies de fabrication favorables à l'homogénéité et aux propriétés des pièces, une autre problématique n'a été que mentionnée au cours de ce chapitre : le contrôle de la composition chimique des échantillons et l'impact du procédé de fabrication sur celle-ci. Elle fera l'objet d'une analyse approfondie dans le chapitre suivant.

3

Analyse de l'écoulement et du dépôt des poudres : maîtrise de la composition des échantillons

3.1 Introduction . . . 60
3.2 Description du parcours d'une poudre . . . 61
3.2.1 Du bol de stockage à la buse . . . 61
3.2.2 Circulation dans la buse . . . 62
3.2.3 De la buse au bain de fusion . . . 63
3.3 Étude expérimentale de la variation de composition chimique . . . 64
3.3.1 Considération expérimentale . . . 65
3.3.2 Comparaison entre la composition chimique dans le bol et la composition chimique à la sortie de buse . . . 66
3.3.3 Comparaison entre la composition des poudres sortant de la buse et la composition des échantillons . . . 66
3.4 Modélisation du processus d'écoulement de la poudre . . . 67
3.4.1 Objectif des simulations et analyse de la littérature disponible . . . 67
3.4.2 Principe des simulations . . . 68
3.4.3 Description du modèle CFD . . . 68
3.4.4 Description du modèle DEM . . . 74
3.4.5 Métriques d'analyse de la trajectoire des poudres . . . 76
3.4.6 Simulations de la buse 10Vx . . . 77
3.4.7 Simulation de la buse 24Vx . . . 81
3.4.8 Comparaison entre les buses 10Vx et 24Vx . . . 83
3.5 Dialogue essai-modèle : maîtrise de la composition chimique du dépôt . . . 85
3.5.1 Influence des variations de rendement . . . 85
3.5.2 Influence de la vitesse d'impact et de la forme du bain de fusion sur l'occurrence des ricochets . . . 85
3.5.3 Effet du ratio masse/surface sur la vitesse d'impact : confrontation avec la littérature 87
3.6 Analyse et discussion . . . 87
3.6.1 Validation du modèle . . . 87
3.6.2 Synthèse et discussion . . . 89
3.7 Conclusion . . . 91

"All models are wrong, but some are useful." — George E. P. Box

3.1 Introduction

Selon les articles disponibles dans la littérature, l'obtention d'échantillons homogènes était le premier problème fréquemment rencontré lors de la fabrication de RHEA par LP-DED à partir de poudres élémentaires. Le deuxième concerne la maîtrise de la composition globale des échantillons. Pouvoir prédire la composition des échantillons fabriqués est indispensable. Sans cela, il apparaît impossible d'utiliser le LP-DED comme un outil d'identification de compositions d'alliage prometteuses, ou pour introduire de façon fiable des gradients de matière dans des pièces fonctionnelles.

L'utilisation de mélanges de poudres n'entraîne pas nécessairement de difficultés dans le contrôle de la composition. De nombreuses études de la littérature rapportent des fabrications réalisées à partir de mélanges de poudres aux propriétés proches, par exemple entre l'Inconel 718 et l'acier 316L, sans que des problèmes significatifs de maîtrise de la composition ne soient observés [85, 139, 140]. En revanche, des difficultés apparaissent lorsque les poudres présentent des différences marquées de propriétés, notamment en termes de densité et de point de fusion, comme c'est le cas lors de la fabrication d'alliages à haute entropie réfractaires (RHEA) [88, 89, 96].

La cause principale de ces déviations de composition provient de l'efficacité de dépôt des différentes poudres utilisées, correspondant à la fraction de poudre sortant de la buse effectivement déposée dans le bain de fusion. Cette problématique bien connue du procédé LP-DED est la cause de pertes importantes de matière première [141, 142]. Dans le cas de dépôt d'un mélange de poudres élémentaires, chacune d'elles aura une efficacité de dépôt différente, expliquant la déviation de composition. Malgré cela, il n'existe que peu de travaux concernant la prédiction de l'efficacité de dépôt d'une poudre. D'autres causes peuvent être évoquées, comme l'évaporation préférentielle de certains éléments [143].

Dans le cas de la fabrication de RHEA par LP-DED, un écart entre la composition cible et la composition réellement obtenue est quasi-systématique. Cependant, cet écart n'est pas toujours discuté dans la littérature : certains auteurs ne le considèrent pas comme significatif. Par exemple, Dobbelstein et al. ainsi que Moorehead et al. ont publié plusieurs travaux portant sur le contrôle précis de la composition de leurs échantillons de RHEA [88, 96, 109]. À l'inverse, Ozalp et al. et Jeong et al. ne commentent pas les imperfections de composition de leurs échantillons [112, 144], car celles-ci ne diffèrent de la composition cible que de quelques pourcents. Or, ces variations, même minimes, peuvent avoir un impact notable sur les propriétés finales des pièces [145, 146].

La fabrication d'échantillons dans le cadre de la présente étude a également mis en évidence des différences entre la composition cible et la composition des pièces obtenues. Afin d'apporter une explication à ce phénomène, une étude combinant des approches analytiques, expérimentales et numériques a été mise en place, avec pour objectif d'identifier des facteurs prédictifs de l'efficacité de dépôt d'une poudre en fonction de ses propriétés (Figure 3.1). Connaître l'efficacité de dépôt de chaque poudre permettrait ainsi de prédire avec précision la composition finale des pièces fabriquées, ouvrant la voie à un contrôle plus fiable du procédé.

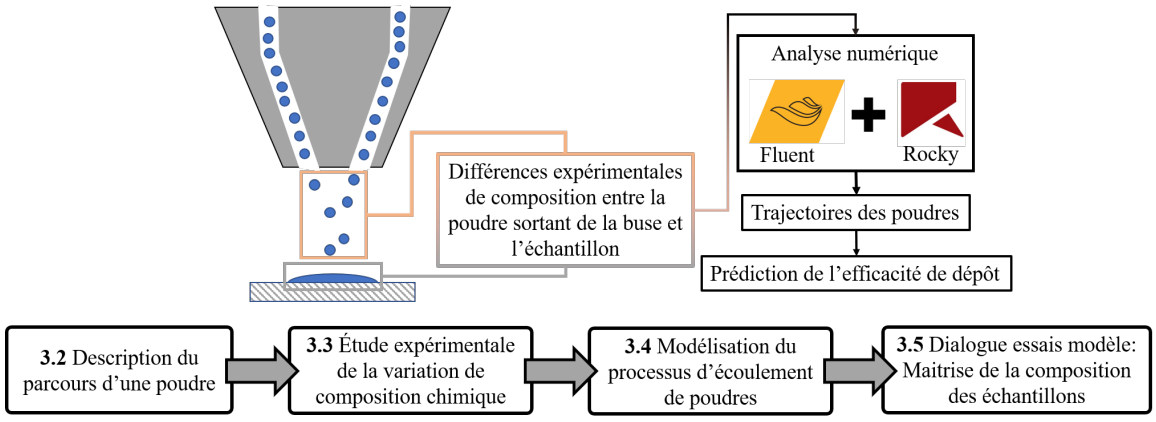


Figure 3.1 – Représentation schématique de l'approche numérique - expérimentale mise en place dans le cadre de l'étude sur la maîtrise de la composition des échantillons, et plan du chapitre

Dans ce chapitre, l'objectif sera donc de présenter les travaux destinés à observer et comprendre la déviation de composition des échantillons de RHEA obtenus à partir de poudres élémentaires.

3.2 Description du parcours d'une poudre

Une fois sortie de son bol de stockage, une poudre va être transportée par le flux d'Argon porteur jusqu'à atteindre le bain de fusion pour y être déposée (Figure 3.2). Ce parcours peut être divisé en trois étapes distinctes :

— Du bol de stockage à la buse
— Le séjour au sein de la buse
— Le vol entre la buse et le bain de fusion

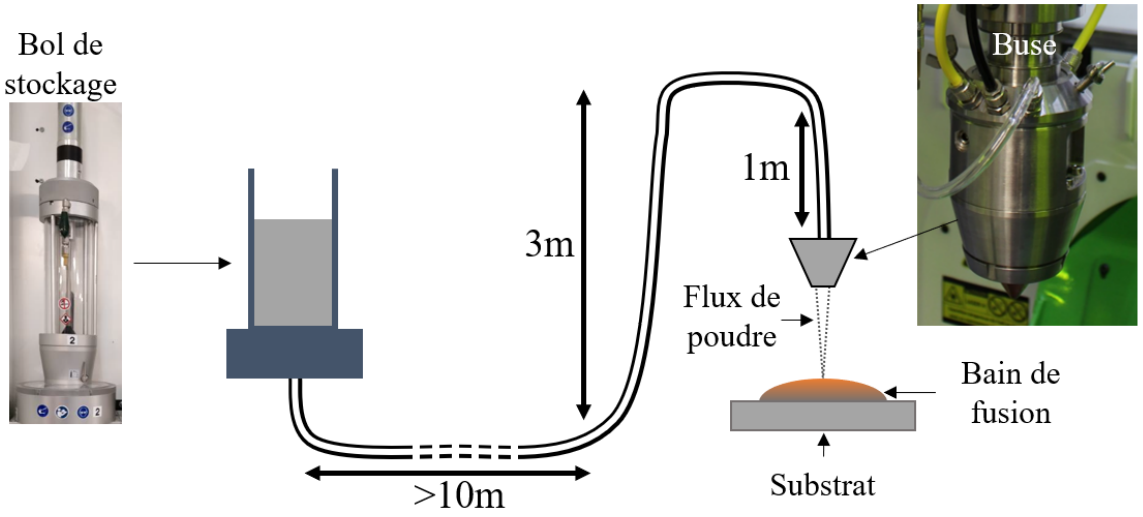


Figure 3.2 – Représentation schématique du trajet d'une particule entre le bol de stockage et le bain de fusion

3.2.1 Du bol de stockage à la buse

Après leur sortie du bol (voir section 2.2.2), les poudres voyagent jusqu'à la buse via un tube flexible de plusieurs mètres de long. Une fois arrivé au pied de la machine, le tube monte jusqu'à son sommet, où il redescend jusqu'à la buse (Figure 3.2). Au vu des différences de densité entre les particules, on peut s'attendre à d'importantes variations de vitesse et de temps de trajet entre deux matériaux différents.

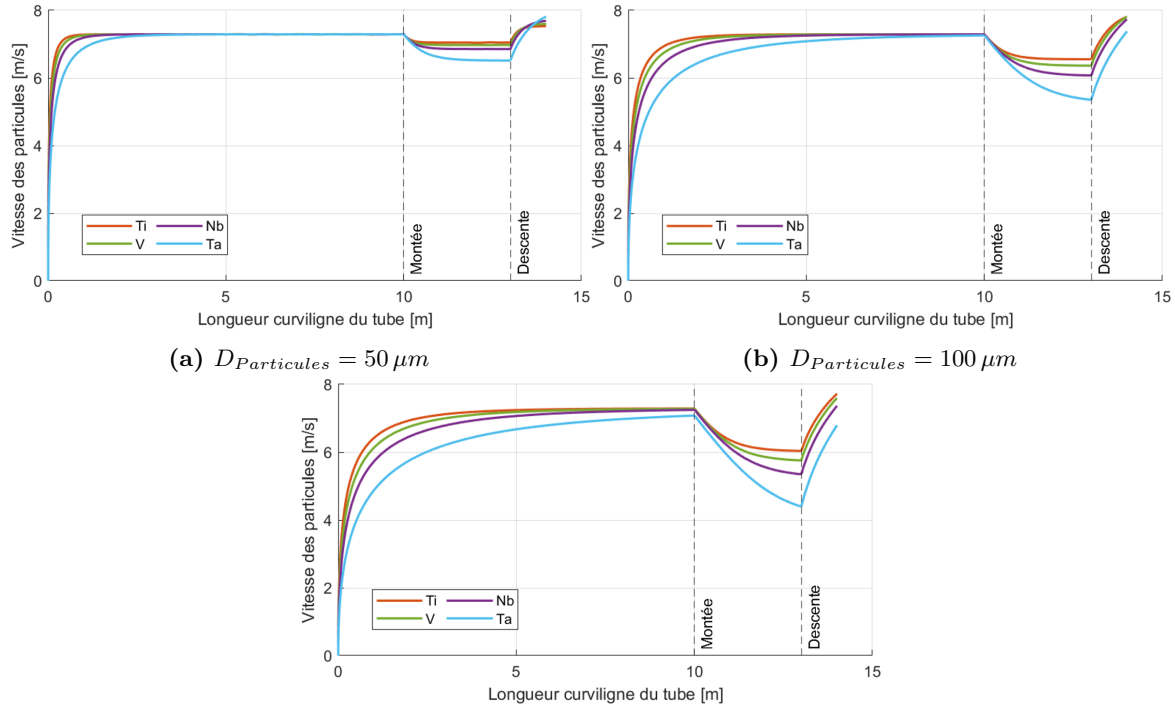
Une étude analytique a donc été conduite pour étudier le transport de poudre dans ce tube. Dans un premier temps, on néglige les contacts particule-particule et particule-parois. La particule est, dans ce contexte, uniquement soumise à l'écoulement d'argon porteur et à son propre poids. On calcule la force aérodynamique à l'aide de la formule de la traînée, avec un coefficient de traînée C_x défini par le modèle de Schiller-Naumann [147] :

$$F_{Ar} = \frac{1}{2}\rho_{Ar} A \Delta V^2 C_x \tag{3.1}$$

$$C_x = \frac{24}{Re}(1 + 0,15Re^{0.687}) \tag{3.2}$$

Avec Re le nombre de Reynolds, ΔV la différence de vitesse entre le fluide et les particules et ρ_{Ar} la densité de l'Argon. Le poids mg des particules n'est pas considéré sur la première partie horizontale. Par la suite, il s'oppose à la portance du gaz sur la partie ascendante. Sur la dernière section, la portance du gaz et le poids sont orientés dans la même direction.

L'application de la Seconde Loi de Newton nous donne l'accélération des particules tout au long du trajet. L'intégration de celle-ci nous permet d'obtenir l'évolution de leur vitesse en fonction de la longueur curviligne du tube pour différentes tailles de particules (Figure 3.3). Les calculs ont été réalisés avec une vitesse d'argon de 7.3 m/s, calculée à partir du débit porteur expérimentalement utilisé et du diamètre du tube flexible.



(a) $D_{Particules} = 50\,\mu m$ **(b)** $D_{Particules} = 100\,\mu m$

(c) $D_{Particules} = 150\,\mu m$

Figure 3.3 – Évolution de la vitesse des particules au sein du flexible reliant le bol de stockage de poudre à la tête d'impression pour différentes tailles de particules (a) $D_{Particules} = 50\,\mu m$, (b) $D_{Particules} = 100\,\mu m$ et (c) $D_{Particules} = 150\,\mu m$

Dans la première section horizontale, il apparaît que le temps que prennent les particules à atteindre la vitesse de fluide augmente avec leur diamètre et leur densité, et donc leur masse. Dans la partie montante, la vitesse des particules va diminuer du fait de leur poids. Là encore les particules les plus lourdes vont être significativement plus ralenties, pour être finalement accélérées davantage dans la dernière partie descendante jusqu'à la buse.

Pour les particules de petite taille, le matériau ne semble pas avoir d'impact majeur, et toutes les particules présentent des vitesses comparables à l'entrée dans la buse. La différence de vitesse en sortie devient significative pour de plus grands diamètres de poudre. Pour des particules de 150 µm, on obtient une différence de vitesse d'1 m/s entre le Ti et le Ta.

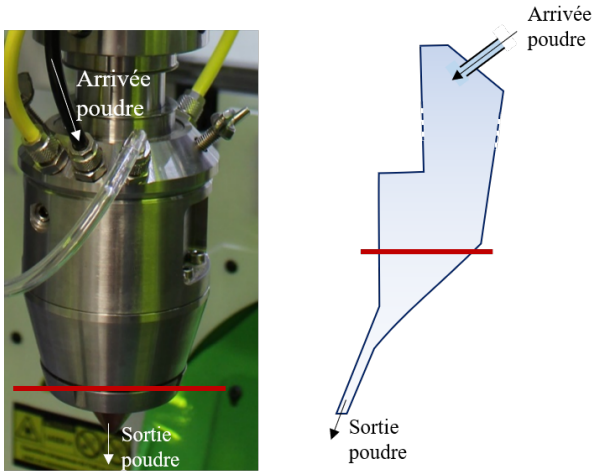
Dans l'hypothèse des calculs, où les contacts ne sont pas considérés, les temps de trajet des particules ne sont que peu affectés. La particule la plus légère considérée (Ti et $D_{particules}$=50 µm) parcourt l'ensemble du flexible en 1.95 s, là où la plus lourde considérée (Ta et $D_{particules}$=150 µm) parcourt la même distance en 2.5 s. Néanmoins, les contacts des particules avec la paroi en polymère du tube entraînent des chutes significatives de vitesse [148]. Les particules les plus lourdes sont les plus impactées par ces contacts, car elles prennent le plus de temps à revenir à leur vitesse maximale. On peut donc s'attendre à des temps de trajet différents pour chaque matériau, même si cette différence est difficilement quantifiable analytiquement.

Une fois l'écoulement établi (régime permanent), le débit de poudre à la sortie du tube flexible sera nécessairement égal au débit de poudre en entrée, sous réserve de l'absence de formation de bouchon dans le tube.

3.2.2 Circulation dans la buse

En amont de la buse, le flexible du gaz porteur se divise en deux conduites, qui se raccordent symétriquement de part et d'autre de la buse.

La géométrie exacte de l'intérieur de la buse n'est pas exactement connue, car elle est soumise à la confidentialité industrielle. On peut néanmoins l'estimer à partir de la géométrie des cônes (Figure 2.5) et de l'extérieur de la buse (Figure 3.4).



(a) **(b)**

Figure 3.4 – Photographie de la buse 10Vx et représentation schématique de l'intérieur de la buse tel qu'il peut être estimé par l'observation des cônes et de la géométrie externe de la buse

En arrivant dans la buse, le gaz porteur voit sa vitesse fortement chuter, du fait de l'augmentation de la section. Les poudres vont rencontrer la paroi de la buse opposée à leur point d'entrée, initiant une succession de rebonds. On peut donc s'attendre à une significative diminution de la vitesse des poudres au moment de leur entrée dans la buse, ainsi qu'à une homogénéisation de cette même vitesse. Par la suite, les particules sont entraînées par le gaz et par leur propre gravité jusqu'à une progressive réduction de section. Elles y sont accélérées jusqu'à être éjectées de la buse en direction du bain de fusion.

Il reste cependant difficile de définir précisément leur trajectoire analytiquement.

3.2.3 De la buse au bain de fusion

De par la nature chaotique du procédé LP-DED, une fraction de la poudre n'atterrit pas dans le bain de fusion et est perdue [119, 138].

La buse est conçue pour que les poudres convergent à une distance égale à sa distance de travail. L'inclinaison du canal du gaz porteur, situé entre les cônes extérieur et intermédiaire, est fixée dans cet objectif, et est donc différente pour les buses 10Vx et 24Vx (Figure 2.1).

Une fois en vol, les particules ne sont plus soumises qu'à leur propre inertie, à leur poids et à l'action de l'écoulement résultant de l'interaction des gaz porteurs, axial et de protection. L'interaction de ces trois flux peut être complexe [149], mais est étudiée pour obtenir un flux vertical stable orienté vers le bas, afin, là encore, de guider les particules vers le bain de fusion.

La trajectoire de la poudre va donc résulter du vecteur vitesse de la poudre en sortant de la buse, des forces aérodynamiques et de sa masse. On peut donc s'attendre à ce que la taille et le matériau de chaque poudre aient un impact significatif sur cette trajectoire, et donc sur la probabilité que la poudre atteigne effectivement le bain de fusion.

Cependant, le fait qu'une particule atteigne le bain de fusion ne signifie pas forcément qu'elle sera déposée. Des phénomènes de rebond sur le bain de fusion ont été rapportés dans la littérature [102, 150-155]. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que la tension de surface est élevée. La vitesse d'impact de la particule joue également un rôle important. Des études analytiques préliminaires ont montré que, pour être absorbée, une particule devait avoir une vitesse suffisante pour vaincre les forces d'interface du bain de fusion, que sont la traînée induite par le métal liquide sur la particule et la force de flottabilité (voir section2.3.2.2) [151, 152]. Cependant, des observations expérimentales montrent qu'augmenter la vitesse des particules nuit à l'efficacité de dépôt [150].

Pour mieux comprendre le rôle de la vitesse sur la probabilité de ricochet, on peut considérer une unique particule entrant en contact avec le bain de fusion (Figure 3.5).

Trois forces vont venir s'appliquer à la particule du fait de sa vitesse d'impact $\vec{V_i}$.

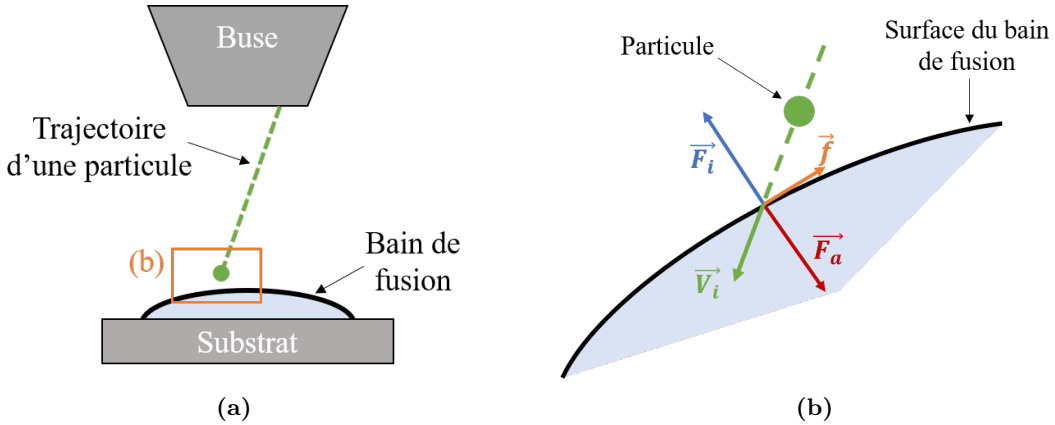


Figure 3.5 – Représentation schématique d'une particule impactant le bain de fusion et les forces d'interaction en résultant

On a tout d'abord la force de frottement visqueux $\vec{f}$. On peut l'estimer à partir de la loi de Stokes décrivant la force de frottement s'exerçant sur une sphère immergée dans un liquide [156] :

$$\vec{f} = -6\pi\eta r\vec{V_{ti}} \tag{3.3}$$

Avec η la viscosité dynamique du métal liquide et V_{ti} la composante de la vitesse d'impact tangentielle à la surface du bain de fusion. Cette formule aura tendance à grandement surestimer la force de frottement, car la poudre n'est pas complètement immergée. Néanmoins, elle nous permet de voir que $\vec{f}$ augmente avec la vitesse d'impact.

La force d'adhésion $\vec{F_a}$ est le résultat de la somme de plusieurs effets physiques. Dans notre cas, elle sera dominée par une force $\vec{F_{cap}}$ liée à la capillarité [157] :

$$F_{cap} = 4\pi r\gamma \tag{3.4}$$

Avec γ la tension de surface du liquide.

Ces deux premières forces participent à la capture de la particule par le bain de fusion. Elles s'opposent à la force d'impact $\vec{F_i}$. Pour une particule sphérique, cette force est définie par [158] :

$$F_i = \frac{2\pi c\sqrt{r^2 - c^2}}{(1 + \frac{m}{M})^3}\rho_l V_i^2 \tag{3.5}$$

Avec c le rayon de la zone mouillée, M la masse de la particule, m la masse de liquide mise en mouvement et ρ_l la densité du liquide.

On peut donc voir que les forces participant à la capture de la poudre vont être proportionnelles à la vitesse, alors que la force d'impact contribuant à la repousser va augmenter avec le carré de la vitesse. On peut donc conclure de cette étude analytique préliminaire que la probabilité de ricochet augmente avec la vitesse d'impact. Cette tendance a également été confirmée par simulation dans la littérature [159].

3.3 Étude expérimentale de la variation de composition chimique

La première étape de l'étude a consisté en une étude analytique du parcours d'une poudre, permettant d'identifier de potentiels leviers pour la prédiction de l'efficacité de dépôt d'une poudre et donc de la composition des échantillons. L'étape suivante est la quantification expérimentale des déviations de composition entre les échantillons et la composition cible. Dans ce cadre, la composition cible est d'abord comparée à celle de la poudre en sortie de buse, puis cette dernière est confrontée à la composition finale des échantillons.

3.3.1 Considération expérimentale

3.3.1.1 Mesure de la composition

Pour l'analyse de composition des échantillons imprimés, la méthode EDS (voir Annexe C.1.1) a été utilisée après polissage. La présence des hétérogénéités décrites dans le chapitre précédent (voir section 2.3.1.1) a complexifié l'analyse de composition en faisant varier la composition locale. Les mesures ont donc été moyennées sur une surface minimale de 0.4 mm². De plus, la composition des mono-cordons n'a pas été considérée dans le cadre de ce chapitre, car leur proximité avec le substrat aurait mené à d'importantes contaminations en Ti.

Un aspect important de l'étude concerne la composition du mélange de poudres à la sortie de la buse pendant la fabrication. Pour cela, de la poudre est collectée sur un adhésif.

Cependant, l'analyse de la composition de la poudre présente sur cet adhésif ne peut pas être réalisée directement par EDS dans les mêmes conditions que pour les échantillons massifs. En effet, cette technique nécessite des surfaces polies pour fournir des mesures quantitatives fiables. L'EDS reste néanmoins utile pour identifier l'élément constitutif de chaque grain de poudre. En combinant ces données d'identification fournies par EDS à l'analyse du diamètre de chaque grain par analyse d'image, on peut remonter à la composition du mélange observé (Figure 3.6). Les détails de cette méthode sont disponibles en Annexe C.2.

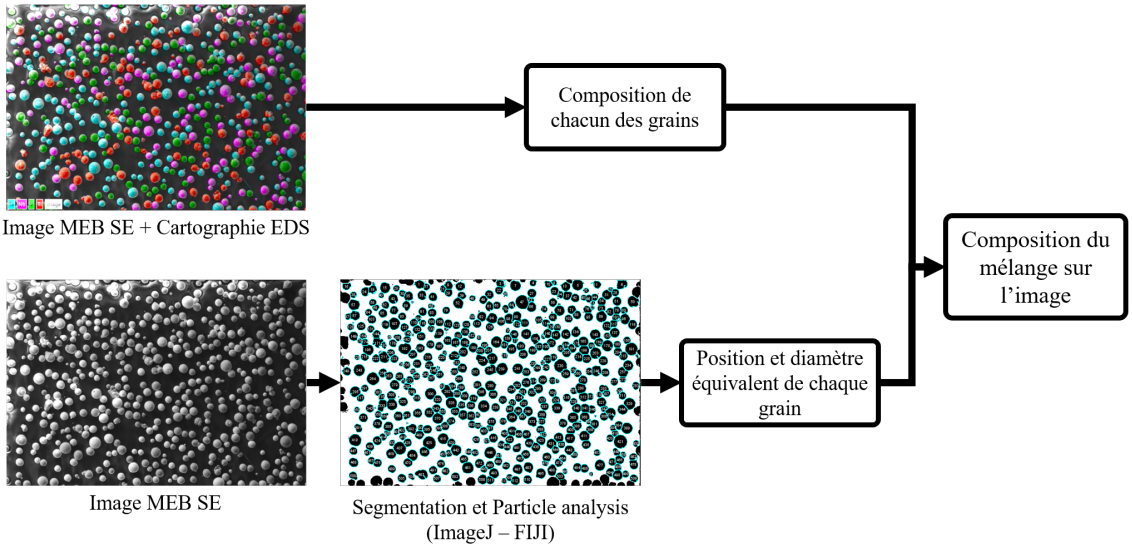


Figure 3.6 – Processus de travail permettant l'identification de la composition d'un mélange de poudre

3.3.1.2 Obtention des échantillons de poudre en sortie de buse

Comme expliqué précédemment, l'analyse de la composition de la poudre en sortie de buse passe par la collecte de celle-ci sur un adhésif. La méthode communément utilisée pour créer un tel échantillon consiste à récolter de la poudre dans un contenant adapté en le plaçant dans le flux de poudre, avant de prélever une fraction de cette poudre à l'aide d'un adhésif apposé à sa surface. Néanmoins, la représentativité de cette mesure a rapidement été remise en question. Sur un échantillon de poudre, deux prélèvements ont été réalisés, en agitant le contenant entre chaque prélèvement. On remarque une importante différence de composition entre les deux échantillons, avec une concentration quasi nulle de Ta avant mélange (Figure 3.7).

Cette différence peut s'expliquer par une stratification des éléments par densité. Les poudres de Ta (de densité élevée) auraient naturellement tendance à se retrouver au fond du contenant. La surface de l'échantillon n'est donc pas représentative de l'ensemble de sa composition.

Ce constat a mis en évidence la nécessité de développer une nouvelle méthode de collecte de la poudre en sortie de buse. Une procédure d'acquisition alternative a ainsi été mise en place. Un substrat en acier de 20 mm de large est tout d'abord recouvert d'une colle acrylique, constituant une surface adhésive. La buse est ensuite positionnée au-dessus de cette « bande collante », à sa distance focale, puis déplacée

à une vitesse de 1000 mm/min, représentative des conditions réelles du procédé, tout en projetant la poudre. Cette approche permet de former une couche unique de particules, qui n'est dès lors pas sujette aux phénomènes de stratification observés avec les méthodes de collecte conventionnelles. La composition de la poudre sur cette bande collante peut par la suite être obtenue par l'approche EDS+analyse d'image présentée précédemment.

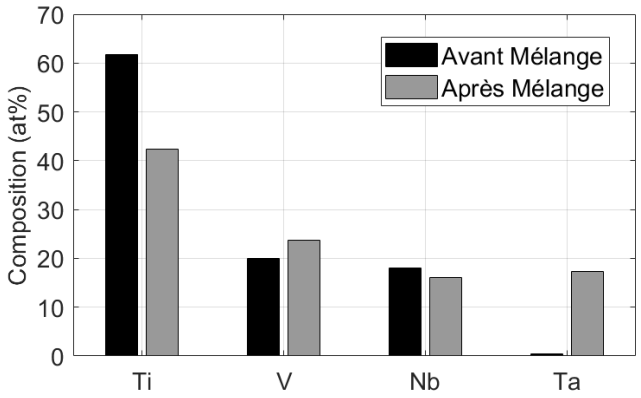


Figure 3.7 – Mesures de composition de poudres prélevées par apposition d'un adhésif sur la surface d'un échantillon

3.3.2 Comparaison entre la composition chimique dans le bol et la composition chimique à la sortie de buse

Pour rappel, la composition du mélange de poudre utilisé a changé entre les campagnes d'essais (Table 2.5). Pour l'analyse suivante, les résultats de la Campagne 2 seront utilisés pour la buse 24Vx (mélange de poudre équimolaire).

Les mélanges de poudre ont été réalisés en versant les masses de poudre voulues dans un contenant en plastique dédié avant de procéder à un mélange manuel. Dans un premier temps, un mélange de poudre d'environ 1.5 kg était réalisé avant d'être directement versé dans le bol. Il a rapidement été réalisé que cette méthode conduisait à un mélange hétérogène et à d'importantes variations locales de composition dans le bol. Cette méthode a été utilisée pour les fabrications d'échantillons avec la buse 10Vx. Il en résulte une composition instable en sortie de buse (Figure 3.8a). Une autre méthode de mélange a donc été utilisée pour les fabrications faites à l'aide de la buse 24Vx. Une quantité plus faible de mélange (400 g) a été préparée et introduite dans le bol à la fois. Il en résulte une composition de sortie beaucoup plus stable (Figure 3.8b).

On remarque néanmoins que la concentration de Ta est systématiquement plus importante que celle des autres éléments. Ce résultat est surprenant, car le bol de poudre a été vidé et rechargé à plusieurs reprises au cours du procédé de dépôt. On s'attendrait donc à obtenir une composition moyenne identique à celle du mélange équimolaire initial. Cette divergence suggère que la méthode d'analyse des bandes collantes tend à surestimer la concentration de Ta. Cette surestimation peut être attribuée à la forte proportion de petites particules de Ta (<30 µm, Figure 2.1b), dont la taille est généralement surestimée lors de l'analyse d'image. En effet, une erreur d'un pixel entraîne une erreur relative plus importante pour une petite particule que pour une plus grande.

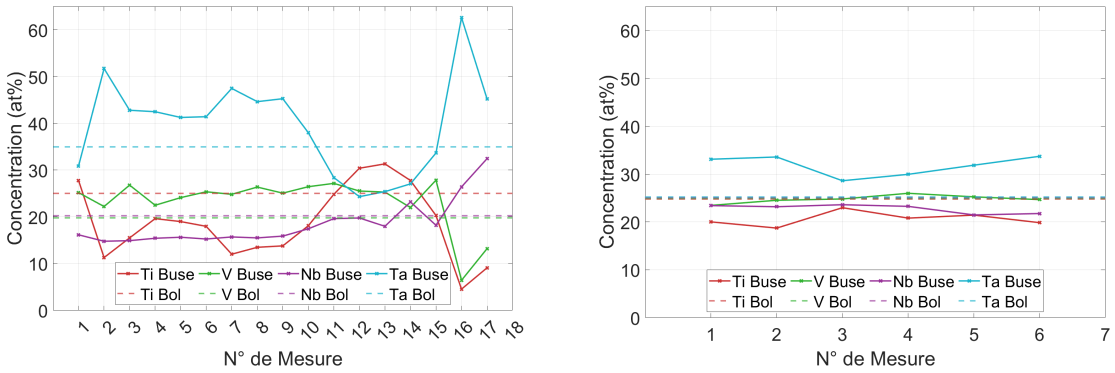
Au vu des variations de composition observées en sortie de buse, la comparaison directe de la composition des échantillons et de la composition de la poudre insérée dans le bol n'est pas adaptée. Celle-ci entraînerait des incertitudes trop importantes, et ne permettrait pas de réellement quantifier l'efficacité de dépôt de chaque poudre considérée. Il est donc nécessaire de comparer directement la composition de la poudre en sortie de buse (mesurée par bande collante) et celle des échantillons fabriqués.

3.3.3 Comparaison entre la composition des poudres sortant de la buse et la composition des échantillons

La composition d'échantillons de type murs monocordons, bloc et bloc massif a été comparée avec celle de la bande collante la plus proche dans le temps. On remarque des différences significatives, avec des tendances

liées aux matériaux. La Table 3.1 montre la valeur moyenne du ratio $R_{S/BC}$ entre la concentration atomique de chaque élément dans un échantillon C_{Sample} et celle relevée sur la bande collante C_{BC} correspondante, pour les deux buses étudiées.

$$R_{S/BC} = \frac{C_{Sample}}{C_{BC}} \tag{3.6}$$



(a) 10Vx **(b)** 24Vx

Figure 3.8 – Évolution de la composition de la poudre sortant de la buse. (a) Cas de la 10Vx et (b) cas de la 24Vx

Table 3.1 – Ratio entre la concentration d'un élément mesurée dans un échantillon et celle mesurée sur la bande collante correspondante

	Ti	V	Nb	Ta
$R_{S/BC}$ 10Vx	1.29±0.355	0.69±0.064	1.02±0.064	0.95±0.157
$R_{S/BC}$ 24Vx	1.34±0.047	0.87±0.023	1.16±0.047	0.76±0.019

Ces résultats conduisent à quatre observations distinctes :

1. Le Ti est surreprésenté dans les échantillons, pour les deux buses.
2. Le Ta est sous-représenté dans les échantillons. Néanmoins, il convient de se rappeler que la méthode d'analyse des bandes collantes tend à surestimer la concentration de Ta (voir section 3.3.2). On peut donc considérer que le Ta est sous-représenté, mais ne l'est significativement que pour la 24Vx.
3. Il n'y a pas de différences majeures entre la concentration de Nb dans les échantillons et celle dans les bandes collantes.
4. Le V est significativement sous-représenté dans les échantillons par rapport aux bandes collantes.

Ces tendances de variation de composition confirment qu'il existe bien des différences d'efficacité de dépôt entre les poudres étudiées. Ces différences dépendent de la poudre, ainsi que de la machine de fabrication additive utilisée. Plusieurs paramètres peuvent être cités comme potentiellement affectant l'efficacité de dépôt : densité, granulométrie, distance focale, débit d'argon porteur, etc. Cependant, il apparaît difficile d'identifier expérimentalement l'impact de chacun de ces paramètres sur la composition des échantillons obtenus, motivant le recours à la simulation.

3.4 Modélisation du processus d'écoulement de la poudre

3.4.1 Objectif des simulations et analyse de la littérature disponible

Les résultats expérimentaux montrent une divergence significative entre la composition souhaitée et la composition effectivement obtenue. Même en comparant directement la composition de la poudre en sortie de buse avec celle des échantillons, un écart persiste. Cet écart est répétable, et varie en fonction de la poudre considérée et de la machine de fabrication additive utilisée.

L'étude analytique initiale permet de montrer que les importantes différences de densité et de granulométrie entre les différentes poudres peuvent mener à des variations de trajectoire et de vitesse d'impact du bain

de fusion, impactant à leur tour l'efficacité de dépôt. Il apparaît donc nécessaire d'étudier plus finement les trajectoires des poudres entre la buse et le bain de fusion.

Une première approche expérimentale a été considérée. Des exemples existent dans la littérature d'observation de poudre en vol pendant le procédé LP-DED, utilisant des caméras rapides [111, 138, 160]. Néanmoins, cette méthode est complexe et coûteuse en termes d'équipement, et ne permet pas d'étudier de façon précise l'ensemble des trajectoires des particules en cas de densité importante de poudre.

Il a donc été décidé de recourir à une approche numérique. La simulation de particules portées par un gaz est une problématique connue et étudiée de la dynamique des fluides computationnelle (Computational Fluid Dynamics, CFD, en anglais). La méthode la plus courante est le Suivi de Particules Lagrangiennes (Lagrangian Particle Tracking en anglais). Dans cette méthode, l'écoulement fluide est calculé sur un domaine eulérien, dans lequel des particules lagrangiennes sont injectées. Ces particules sont considérées comme des points individuels n'interagissant pas entre eux et n'impactant pas le fluide environnant. Leur trajectoire est dictée par la somme des forces s'appliquant sur elles, principalement leur masse et la traînée aérodynamique. Cette méthode a déjà été utilisée dans la littérature, notamment pour calculer le rayon du flux de poudre [161-163].

Néanmoins, cette méthode ne permet pas nativement de modéliser avec précision les interactions particule-particule et particule-paroi, ce qui peut nuire à sa précision.

Une autre méthode existe, plus précise mais plus coûteuse en termes de ressources de calcul : l'approche combinée CFD et Méthode des Éléments Discrets (Discrete Element Method) [164]. Cette méthode a déjà été utilisée par le passé pour modéliser la forme de flux de poudre [165] et observer l'impact de la taille des particules sur leur trajectoire [166]. Néanmoins, elle n'a jamais été utilisée pour déterminer l'influence du matériau des poudres sur cette même trajectoire. Il a donc été décidé d'utiliser cette méthode pour modéliser les écoulements de poudre de Ti, V, Nb et Ta circulant dans la tête d'impression jusqu'au bain de fusion.

3.4.2 Principe des simulations

La géométrie de la simulation a été obtenue en réalisant une reconstruction numérique des cônes constitutifs des buses 10Vx et 24Vx (Figure 2.5). Cette reconstruction a été faite à l'aide d'un outil de numérisation RA 7520 SI 3D, permettant la reconstruction 3D d'une pièce à l'aide du balayage de sa surface par un faisceau lumineux. Ce processus est précis, mais mène à des distorsions locales de la pièce numérique obtenue. Les résultats bruts du scan ont donc été utilisés comme guide pour procéder à la modélisation des pièces sur le logiciel Catia V5.

En utilisant cette modélisation de la géométrie de la buse, un domaine CFD a été mis en place pour modéliser l'interaction des flux d'argon à l'aide du logiciel Ansys Fluent. Les champs de pression et de vitesse résultants ont par la suite servi d'entrée pour une modélisation DEM réalisée à l'aide d'Ansys Rocky, afin de modéliser la trajectoire de chaque particule de poudre.

Le couplage peut être bidirectionnel ou unidirectionnel. Dans le premier cas, on considère que les particules ont un impact significatif sur le fluide. On réalise donc à chaque pas de temps une nouvelle simulation fluide prenant en compte la position des particules dans l'écoulement. Cette approche augmente la fidélité de la simulation, mais à un coût en calcul significativement plus important.

Dans le cas d'un couplage unidirectionnel, on réalise une unique simulation fluide qui sera appliquée à l'ensemble des pas de temps de la simulation DEM (Figure 3.9). Cette méthode est beaucoup plus économique en ressources de calcul, mais n'est valable que si la concentration de poudre considérée est suffisamment faible pour ne pas impacter significativement l'écoulement fluide.

Un couplage unidirectionnel a été utilisé pour les simulations. Une étude de validation de cette approche est disponible en section 3.6.1.2.

3.4.3 Description du modèle CFD

3.4.3.1 Définition du domaine fluide

Les domaines fluides ont été définis à partir de la reconstruction 3D des têtes d'impression.

Afin de tirer avantage de la géométrie de révolution de la buse, seul un quart du domaine fluide a été effectivement modélisé (Figure 3.10).

La limite supérieure du domaine fluide s'arrête au sommet du cône extérieur, car la géométrie précise au-delà de cette limite n'est pas connue.

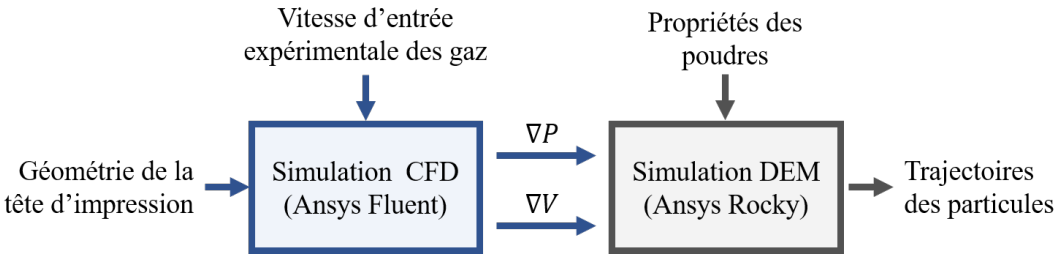
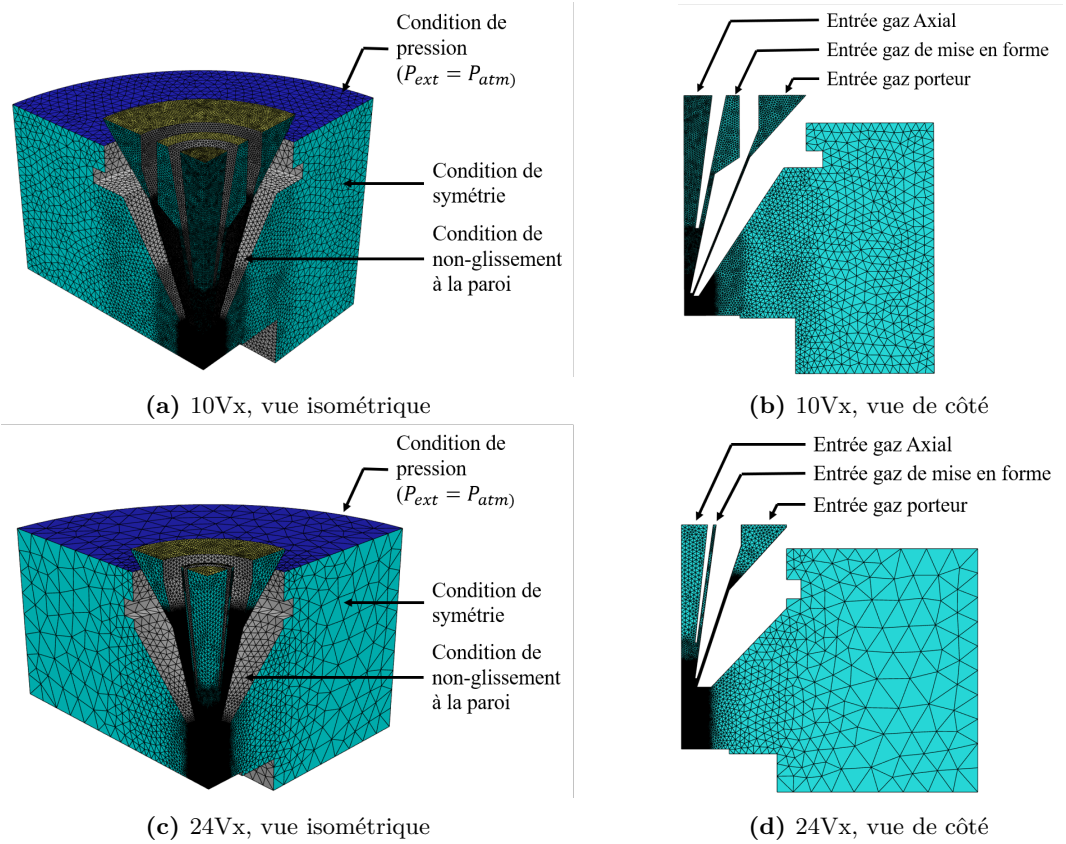


Figure 3.9 – Schéma de principe des simulations CFD+DEM utilisées pour étudier les écoulements de poudre lors du processus LP-DED



(a) 10Vx, vue isométrique

(b) 10Vx, vue de côté

(c) 24Vx, vue isométrique

(d) 24Vx, vue de côté

Figure 3.10 – Représentation 3D des domaines fluides utilisés pour les simulations avec un exemple de maillage tétragonal. (a) Vue isométrique 10Vx, (b) Vue de côté 10Vx, (c) Vue isométrique 24Vx, (d) Vue de côté 24Vx

3.4.3.2 Modèle numérique

Les simulations fluides ont été utilisées pour obtenir les champs de vitesse et de pression dans le cas d'un écoulement établi dans la buse. On obtient donc en sortie un instantané de ces champs. La simulation a été réalisée à l'aide d'une approche "Navier-Stokes à Reynolds moyenné" (Reynolds-Averaged Navier-Stokes, RANS). Ce modèle considère l'écoulement comme la somme d'une partie moyenne et d'une partie turbulente.

Les trois équations de Navier-Stokes formalisent la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie dans un fluide. Dans leur formulation eulérienne, elles s'écrivent [167] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}.(\rho \vec{V}) = 0 \tag{3.7}$$

$$\frac{\partial (\rho \vec{V})}{\partial t} + \vec{\nabla}.(\rho \vec{V} \vec{V}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla}.\boldsymbol{\Sigma} + \rho \vec{g} \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \vec{\nabla}.(\rho E\vec{V}) = \vec{\nabla}.(\boldsymbol{P}.\vec{V}) + \rho\vec{g}.\vec{V} - \vec{\nabla}.\vec{q} - \vec{\nabla}.\vec{q_R} \tag{3.9}$$

Avec : t le temps, ρ la densité du fluide, $\vec{V}$ la vitesse du fluide, p la pression hydrodynamique, $\vec{q}$ le flux de chaleur dû à la conduction thermique et $\vec{q_R}$ le flux de chaleur dû au rayonnement.

$\boldsymbol{P}$ désigne le tenseur des contraintes, défini par :

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\Sigma} - \rho\boldsymbol{I} \tag{3.10}$$

$\boldsymbol{\Sigma}$ désigne le tenseur des contraintes visqueuses, et $\boldsymbol{I}$ désigne le tenseur unité.

E désigne l'énergie totale par unité de masse, calculée par :

$$E = e + \frac{\|\vec{V}\|^2}{2} \tag{3.11}$$

Avec e l'énergie interne par unité de masse.

L'équation de conservation de l'énergie (Équation 3.9) ne sera pas considérée (voir section 3.4.3.5). L'écoulement garde une vitesse relativement faible ($M < 0.3$), et peut donc être considéré comme incompressible. On a donc $\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$.

En moyennant sur le temps, conformément à la méthode RANS, on obtient pour les équations 3.7 et 3.8 :

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial\rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right)\right] - \frac{\partial\overline{\rho u_i' u_j'}}{\partial x_j} \tag{3.13}$$

Dans ces équations, le terme $\rho\overline{u_i' u_j'}$ est le tenseur de Reynolds, représentant les effets des fluctuations turbulentes.

Selon l'hypothèse de Boussinesq, le tenseur de Reynolds peut être exprimé comme fonction de la viscosité turbulente μ_t, du taux de déformation du champ de vitesse moyen, et de l'énergie cinétique turbulente κ tel que :

$$-\rho\overline{u_i' u_j'} = \mu_t\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3}\left(\rho\kappa + \mu_t\frac{\partial u_k}{\partial x_k}\right)\delta_{ij} \tag{3.14}$$

Afin de déterminer la viscosité turbulente, et l'énergie cinétique turbulente, on utilise un modèle $k-\omega$ de transport des efforts de cisaillement (Shear-Stress Transport, ou SST en anglais) [168]. Ce modèle est bien adapté pour modéliser les écoulements dans des conduites. Dans ce modèle, μ_t est défini par :

$$\mu_t = \frac{\rho\kappa}{\omega} \tag{3.15}$$

Avec ω le taux de dissipation spécifique de l'énergie cinétique turbulente.

κ et ω peuvent être calculés en résolvant leurs équations de transport :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\kappa) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\kappa u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\Gamma_\kappa\frac{\partial\kappa}{\partial x_j}\right) + G_\kappa - Y_\kappa + S_\kappa \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\Gamma_\omega\frac{\partial\omega}{\partial x_j}\right) + G_\omega - Y_\omega + D_\omega + S_\omega \tag{3.17}$$

Les termes Γ_κ et Γ_ω représentent la diffusivité de leurs grandeurs respectives. De même, G_κ et G_ω correspondent à la production de ces grandeurs, et Y_κ et Y_ω représentent la dissipation de ces grandeurs. Le terme D_ω est appelé "terme de diffusion croisée", et permet la transition entre le comportement du fluide à proximité et loin des parois.

Les paramètres ajustables du modèle ont été laissés à leurs valeurs par défaut. Une discrétisation spatiale du second ordre a été employée.

3.4.3.3 Paramétrisation

Les propriétés du fluide ont été définies comme celles de l'argon à température ambiante ($\rho = 1,6228\,kg/m^3$ et $\mu = 2.125 \times 10^{-5}\,kg/(m.s)$). Ces valeurs ont été sélectionnées à partir de la base de données d'Ansys.

Les vitesses d'entrée des gaz ont été définies pour correspondre aux débits expérimentaux (Table 3.2 et Figure 3.10). Une condition de pression imposée est définie à la sortie du fluide, égale à la pression atmosphérique. Cette pression correspond à la pression expérimentale fixée au sein de l'enceinte de fabrication inertée.

Table 3.2 – Vitesses d'entrée utilisées pour les différents gaz et pour les différentes têtes d'impression

Vitesse	Gaz axial	Gaz de mise en forme	Gaz porteur
10Vx (m/s)	0.592	0.572	0.096
24Vx (m/s)	1.055	6.127	0.081

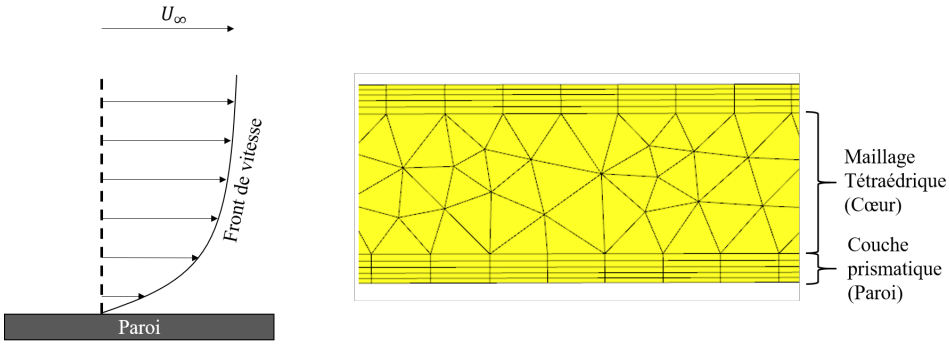
3.4.3.4 Maillage

Une analyse de convergence a été conduite pour déterminer le maillage optimal. Pour la buse 10Vx, quatre maillages de raffinement distincts ont été étudiés, labellisés de 1 à 4. Les nombres d'éléments et de nœuds dans chaque maillage sont rapportés en Table 3.3.

Table 3.3 – Nombre de nœuds et de mailles pour chaque maillage étudié pour les simulations de la buse 10Vx

	Maillage 1	Maillage 2	Maillage 3	Maillage 4
Nombre de nœuds	684 433	1 178 853	3 676 625	7 653 780
Nombre d'éléments	2 396 403	4 412 418	15 410 786	34 151 495

Tous les maillages utilisent des éléments tétraédriques, avec une couche prismatique le long des murs de la tête d'impression (Figure 3.10). Une couche prismatique est une couche d'éléments plus fins en proche paroi permettant de modéliser les phénomènes de couche limite, correspondant au ralentissement du fluide à proximité de la paroi en raison de sa viscosité (Figure 3.11).



(a) **(b)**

Figure 3.11 – (a) Explication du phénomène de couche limite et (b) Exemple de conduite maillée avec une couche de prisme en proche paroi

Un indicateur de la qualité de cette couche de prisme est le y^+ de la première couche, qui correspond à son épaisseur adimensionnelle. On peut déterminer la hauteur y de la première couche afin d'obtenir une valeur de y^+ donnée grâce à l'équation suivante :

$$y = \frac{y^+ \mu}{\rho_{fluide} u^*} \tag{3.18}$$

Avec u^* la vitesse de frottement définie par :

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_\omega}{\rho_{fluide}}} \tag{3.19}$$

Avec τ_ω la contrainte de cisaillement à la paroi, définie par :

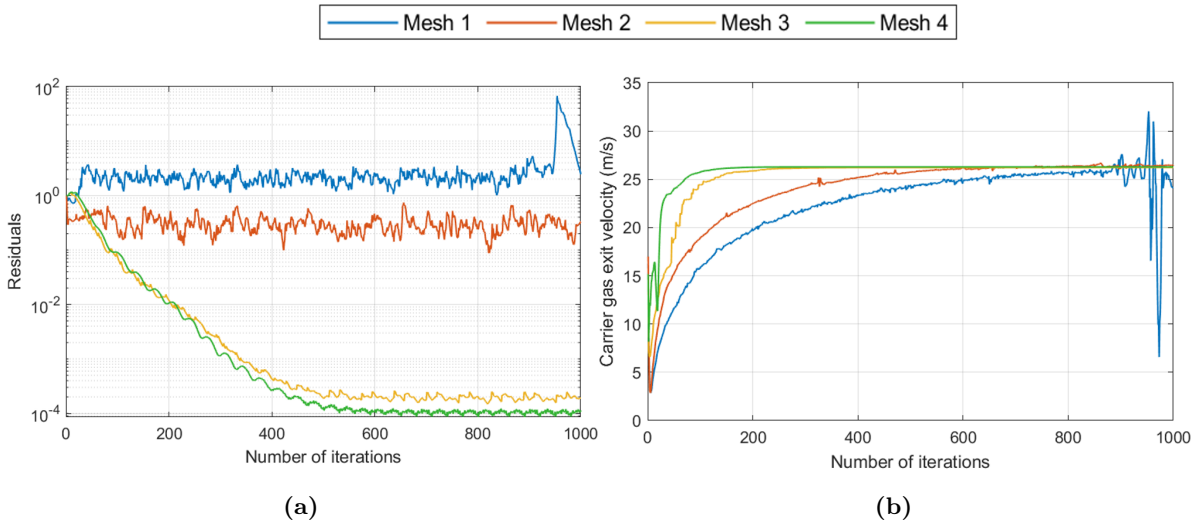
$$\tau_\omega = C_f \frac{1}{2} \rho_{fluide} U_\infty^2 \tag{3.20}$$

Avec U_∞^2 la vitesse du flux libre et C_f le coefficient de frottement à la paroi, défini à l'aide de la formule de Schlichting [169] :

$$C_f = [2log_{10}(Re) - 0.65]^{-2.3} \tag{3.21}$$

Les premières simulations ont permis de déterminer une vitesse libre maximale d'environ 32 m/s. La hauteur de la première couche a donc été fixée à 8.5 10^{-6} m afin d'obtenir une valeur de y^+ égale à 1, valeur communément acceptée comme étant appropriée [170]. Le nombre de couches de prisme a été défini à 5, avec un taux d'inflation de la hauteur de couche de 1.1 entre chaque couche.

Les quatre maillages ont été jugés sur leur capacité à converger vers des résidus de continuité suffisamment faibles. La vitesse du gaz à un point situé à la sortie du conduit du gaz porteur a également été étudiée, afin de voir l'impact du maillage sur celle-ci (Figure 3.12).



(a) **(b)**

Figure 3.12 – Évolution (a) des résidus de continuité et (b) de la vitesse en sortie de buse pour les quatre maillages considérés pour les simulations de la buse 10Vx.

On peut voir que les maillages 1 et 2 ne parviennent pas à converger vers des valeurs de résidus de continuité inférieures à 10^{-1}. Le maillage 1 présente en plus des problèmes de stabilité (Figure 3.12a). Les maillages 3 et 4 présentent des valeurs de résidus plus acceptables, autour de 10^{-4}. De plus, on peut voir que la vitesse du fluide en sortie du conduit du gaz porteur converge vers la même valeur pour les maillages 2, 3 et 4, avec une différence d'environ 0.1 m/s entre chaque maillage (Figure 3.12b). Ceci est un bon indicateur que le résultat n'est plus dépendant du maillage dans la zone d'intérêt de l'étude. Il a donc été décidé d'utiliser le maillage 3 pour le reste de l'étude sur la buse 10Vx, car il associe des résidus suffisamment bas et une vitesse en sortie stable.

Une procédure semblable a été utilisée pour la sélection du maillage de la buse 24Vx

3.4.3.5 Hypothèse : effet négligeable de la température du bain de fusion

La présence d'un bain de fusion à haute température peut en théorie impacter l'écoulement d'argon, en augmentant la température et donc la pression locale du fluide. Néanmoins, la modélisation de la température du bain de fusion complexifie le modèle et rallonge le temps de calcul.

Afin de statuer sur une éventuelle prise en compte de ce phénomène dans les simulations fluide, un modèle 2D simplifié a été étudié. On considère une entrée d'air à vitesse imposée V_{inlet} d'un diamètre égal au diamètre de la buse 10Vx, soufflant sur un mur avec une condition de non-glissement, situé à 3.5 mm de l'entrée d'air, correspondant à la distance de travail de la buse 10Vx. Au centre de ce mur, une zone correspondant au bain de fusion se voit imposer une température $T_{Bain\,de\,fusion}$. Une sortie à pression imposée P_{outelt} est définie sur les bords gauche et droit du domaine (Figure 3.13).

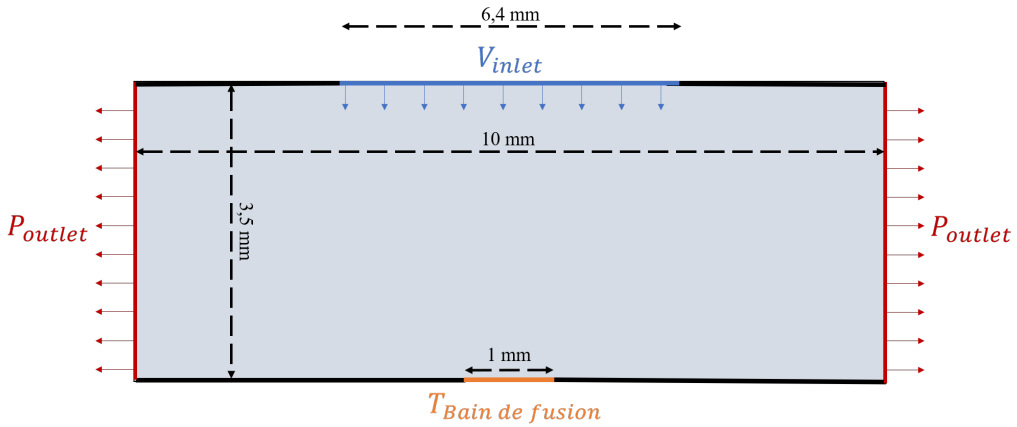
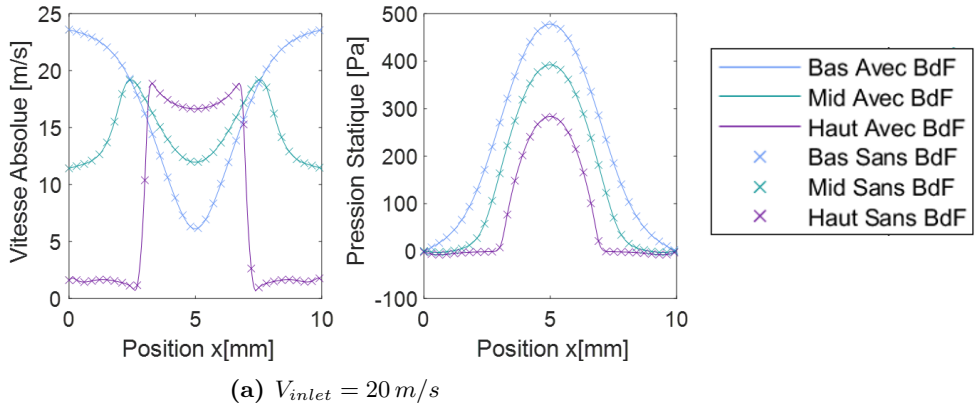
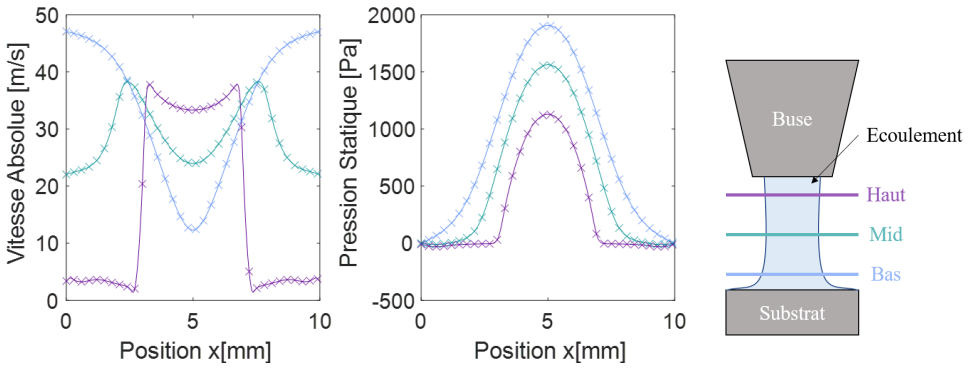


Figure 3.13 – Modèle CFD simplifié pour l'étude de l'influence de la température du bain de fusion

On étudie ce modèle pour une vitesse d'entrée faible (20 m/s) et élevée (40 m/s), avec ou sans le bain de fusion. La température de celui-ci est fixée à 3000 K. La pression de sortie est fixée à la pression atmosphérique. Afin de comparer les différents cas de figure, on observe l'évolution de la vitesse et de la pression le long de trois lignes horizontales situées à 0.75 mm, 1.5 mm et 2.25 mm du substrat, que l'on appelle Bas, Mid et Haut.



(a) $V_{inlet} = 20\,m/s$



(b) $V_{inlet} = 40\,m/s$

Figure 3.14 – Champs de vitesse absolue et de pression statique aux lignes Bas, Mid et Haut, avec et sans considération du bain de fusion, pour deux vitesses d'entrée distinctes : (a) $V_{inlet} = 20\,m/s$ et (b) $V_{inlet} = 40\,m/s$. On observe dans les deux cas pas de différences entre le cas avec bain de fusion et le cas sans bain de fusion

On n'observe aucune différence dans le champ de pression et de vitesse sur les lignes considérées entre les cas avec et sans les bains de fusion (Figure 3.14). On peut donc en conclure que la température du bain de fusion n'affecte pas les résultats de la simulation. Elle ne sera donc pas considérée pour les simulations.

3.4.4 Description du modèle DEM

Dans une simulation DEM, chaque particule est considérée comme un point discret soumis à diverses forces. Dans notre modèle, ces forces sont le poids (orienté selon -$\vec{z}$), les forces de contact (particule-particule et particule-paroi) et la force aérodynamique produite par le flux d'argon.

3.4.4.1 Force de contact

La force normale sur une particule n à l'instant t F_n^t est calculée à l'aide d'un modèle de ressort linéaire avec hystérésis tel que :

$$F_n^t = \begin{cases} \min\left(K_{nl}s_n^t,\ F_n^{t-\Delta t} + K_{nu}\Delta s_n\right) & \text{si } \Delta s_n \geq 0 \\ \max\left(F_n^{t-\Delta t} + K_{nu}\Delta s_n,\ \lambda K_{nl}s_n^t\right) & \text{si } \Delta s_n < 0 \end{cases} \tag{3.22}$$

$$\frac{1}{K_{nl}} = \frac{1}{K_{nl,1}} + \frac{1}{K_{nl,2}} \tag{3.23}$$

$$K_{nu} = \frac{K_{nl}}{\varepsilon^2} \tag{3.24}$$

$$K_{nl} = EL \tag{3.25}$$

Avec K_{nl} la raideur de contact de chargement, K_{nu} la raideur de contact de déchargement. Les indices 1 et 2 font référence aux deux éléments entrant en contact, particule/paroi ou particule/particule. On a ϵ le coefficient de restitution, E le module de Young (de la paroi ou de la particule) et L la taille de la particule. s_n^t est la superposition entre deux particules ou entre la particule et la paroi (Figure 3.15), et Δs_n est la variation de cette quantité entre deux pas de temps. λ est un paramètre adimensionnel égal à 0.001 utilisé pour garantir que F_n^t revienne à 0 quand la superposition atteint 0.

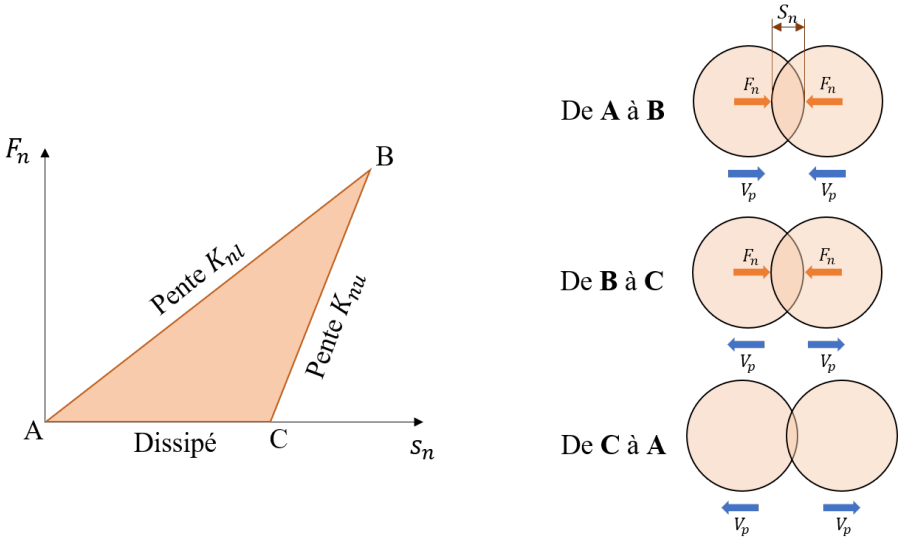


Figure 3.15 – Exemple d'évolution de la force normale telle que calculée par un modèle de ressort linéaire avec hystérésis

La valeur du coefficient de restitution a été fixée à 0.55 [171-173].

La force de contact tangentielle F_τ est obtenue à l'aide d'un modèle de Coulomb :

$$F_\tau = \min\left(\left|F_{\tau,e}^t\right|, \mu F_n^t\right) \frac{F_{\tau,e}^t}{\left|F_{\tau,e}^t\right|} \tag{3.26}$$

$$F_{\tau,e}^{t} = F_{\tau}^{t-\Delta t} - K_{\tau}\Delta s_{\tau} \tag{3.27}$$

$$K_{\tau} = r_k K_{nl} \tag{3.28}$$

Avec Δs_τ le déplacement tangentiel relatif entre les deux éléments entrant en contact, r_κ le ratio de raideur tangentielle et μ le coefficient de frottement. Ce coefficient est égal à μ_d si $\left|F_{\tau,e}^{t}\right| > \mu_s F_n^t$ et à μ_s sinon. Le ratio de raideur tangentielle a été défini à partir du coefficient de Poisson à l'aide de la relation de Mindlin [174].

Le coefficient de frottement est notoirement difficile à déterminer, et dépend de nombreux paramètres, comme la forme des poudres, la vitesse d'impact, l'état de surface et les propriétés mécaniques. À l'aide des résultats disponibles dans la littérature, une valeur de 0.05 a été retenue pour les coefficients de frottement statique et dynamique [175, 176].

3.4.4.2 Force Aérodynamique

Dans notre cas d'étude, où $\rho_{particule} >> \rho_{fluide}$, les forces aérodynamiques du fluide sur les particules $F_{f\to p}$ peuvent être calculées comme la somme de deux influences :

$$F_{f\to p} = F_D + F_{\nabla p} \tag{3.29}$$

$$F_D = \frac{1}{2} C_D \rho_f A' |u - v_p|(u - v_p) \tag{3.30}$$

$$C_D = \max\left[\frac{24}{Re_p}\left(1 + 0.15 Re_p^{0.687}\right), 0.44\right] \tag{3.31}$$

$$Re_p = \frac{\rho_f |u - v_p| d_p}{\mu_f} \tag{3.32}$$

$$F_{\nabla p} = -\nabla p V_p \tag{3.33}$$

F_D est la force de traînée, avec $u - v_p$ la différence de vitesse entre la particule et le fluide environnant, A' la surface projetée dans la direction de l'écoulement, ρ_f la densité du fluide, et C_D le coefficient de traînée calculé à l'aide du modèle de Schiller-Neumann (Équation 3.1). Re_p est le nombre de Reynolds de la particule.

$F_{\nabla p}$ est la force due au gradient de pression, avec V_p le volume de la particule et ∇p le gradient de pression local.

3.4.4.3 Paramétrisation des simulations

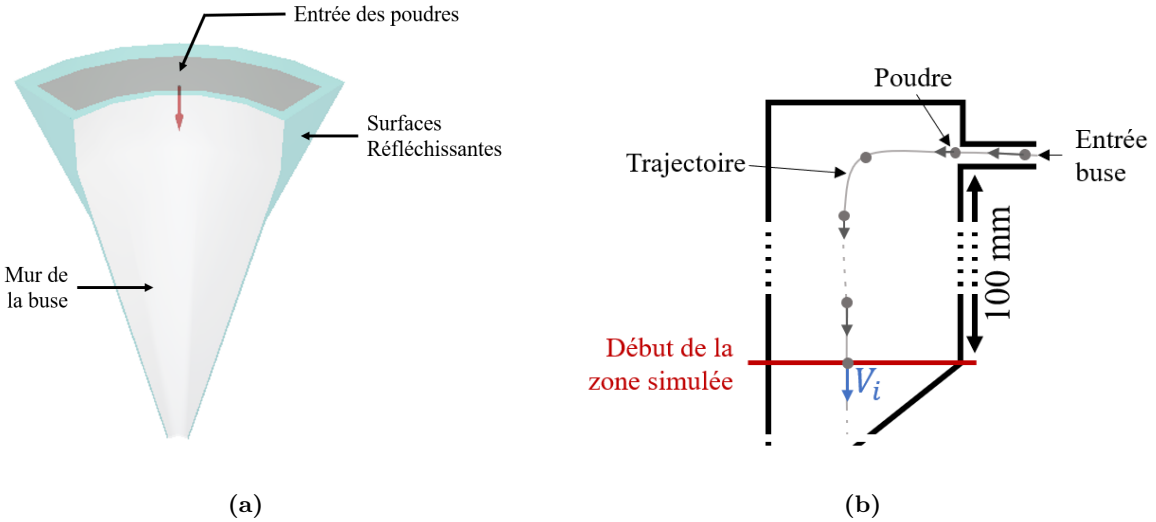
Les particules ont toutes été considérées comme sphériques. Leurs granulométries ont été déterminées comme suivant une répartition égale à celle mesurée expérimentalement (Figure 2.1b). Les propriétés matériaux retenues pour les poudres et pour la paroi en cuivre sont rapportées dans la Table 3.4. Le nombre de particules de chaque matériau est également rapporté dans cette Table. Le nombre total de particules est égal à 5 105. Le nombre élevé de particules de Ta est dû à son importante fraction de poudre de petite taille (Figure 2.1b), ainsi qu'à son importante masse atomique. Il est donc nécessaire d'utiliser une masse de Ta et donc un nombre de particules de Ta plus important pour avoir un mélange équimolaire.

Comme pour le modèle CFD, seulement un quart de la buse a été modélisé pour la simulation DEM (Figure 3.16a). Les surfaces de symétrie sont définies comme des murs parfaitement élastiques.

Le domaine étudié présente la même limite supérieure que le modèle CFD. Le débit de poudre total a été fixé à 2.5 g/min. Le débit de chaque poudre a été fixé pour obtenir un écoulement équimolaire. Les poudres entrent à un point aléatoire d'une surface définie pour épouser les contours du canal (Figure 3.16a).

Table 3.4 – Propriétés matériau considérées pour les simulations DEM

	Cu	Ti	V	Nb	Ta
$\rho[kg/m^3]$	8 960	4 500	6 000	8 570	16 650
E [GPa]	124	116	128	105	185
ν	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Nombre Particules	//	1 103	910	1 008	2 084



(a) **(b)**

Figure 3.16 – (a) Géométrie du domaine DEM et de la surface d'injection des particules pour la buse 10Vx. (b) Représentation schématique du parcours en chute libre d'une poudre entre l'entrée de la buse et le début de la zone simulée

La littérature montre que la vitesse et la direction initiale des poudres peuvent avoir un impact significatif sur les résultats de la simulation [163]. Le domaine d'étude débute à la ligne rouge visible sur la Figure 3.16b. Comme mentionné dans la section 3.2.2, on peut considérer que les particules ralentissent fortement à leur entrée dans la buse, puis accélèrent par gravité (chute libre).

On peut donc estimer leur vitesse à l'entrée du domaine en utilisant l'équation de la traînée (voir Équation 3.1).

L'évolution de la vitesse des particules dépend du matériau et du rayon. On estime que la distance entre le point d'entrée des poudres et le sommet de la zone simulée est d'environ 100 mm. Pour une particule de 100 µm, on obtient, une vitesse après 100 mm de chute comprise entre 0.71 m/s et 1.17 m/s, en fonction du matériau considéré.

La vitesse d'entrée des particules a donc été fixée à 1 m/s, orthogonale à la surface d'injection des poudres. Cette vitesse est légèrement plus élevée que la vitesse moyenne calculée analytiquement dans le paragraphe précédent, afin de prendre en compte la vitesse du fluide.

Le temps total simulé pour chaque cas étudié est de 0.3 s.

3.4.5 Métriques d'analyse de la trajectoire des poudres

Les simulations numériques permettent d'accéder à une grande variété de données relatives aux écoulements de gaz et aux trajectoires des particules. Pour chaque buse, les champs de pression et de vitesse obtenus par CFD sont d'abord analysés. L'influence de ces champs sur la trajectoire des poudres est ensuite étudiée.

Dans ce cadre, deux métriques principales sont considérées : la vitesse d'impact et le rendement.

Le substrat n'étant pas explicitement modélisé dans la simulation DEM, la vitesse d'impact est assimilée à la vitesse des particules au moment où elles atteignent la coordonnée z correspondant à la hauteur du substrat, définie par la distance focale de chaque buse (3.5 mm et 13 mm pour les buses 10Vx et 24Vx, respectivement).

Le rendement des poudres est défini pour chaque poudre élémentaire (Ti, V, Nb et Ta) comme le rapport entre le nombre de particules tombant dans le bain de fusion et le nombre total de particules de cet élément atteignant le substrat (Figure 3.17). Une particule est considérée comme atteignant le bain de fusion lorsqu'elle traverse un cercle de diamètre égal au diamètre moyen des cordons (d=1.5 mm et 3 mm pour les buses 10Vx et 24Vx, respectivement), placé à la distance focale de la buse. Une particule passant à côté de ce cercle est considérée comme non déposée.

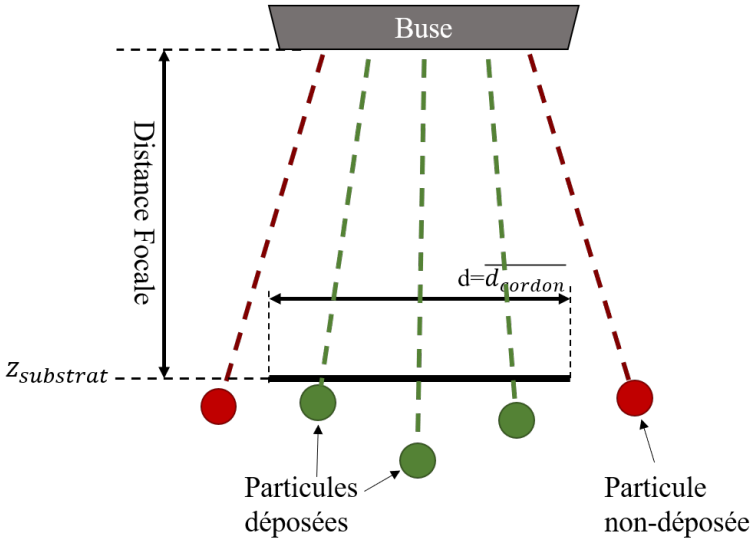


Figure 3.17 – Schéma explicatif de la définition du rendement, calculé pour chaque groupe de poudres élémentaires comme le ratio du nombre de particules atteignant le substrat (particules vertes) et le nombre total de particules

3.4.6 Simulations de la buse 10Vx

3.4.6.1 Simulation des flux de gaz

Les résultats des simulations CFD pour la buse 10VX sont visibles sur la Figure 3.18.

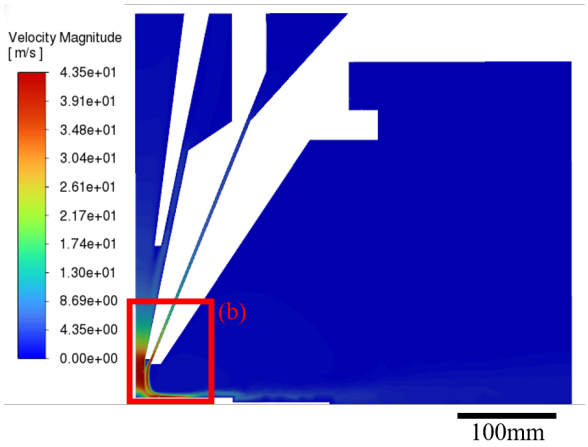
Le flux d'argon présente un débit constant vers le bas. Aucun tourbillon n'est visible à l'interface entre le flux sortant de la buse et l'argon au repos environnant. La présence de ces tourbillons a été rapportée dans la littérature, mais uniquement si l'on considère un flux d'argon soufflant dans une atmosphère d'air [149].

Une zone de recirculation à faible vitesse est visible à la jonction entre les différents flux de gaz, due à la présence d'une zone de basse pression (Figure 3.18c). De plus, on peut voir que les flux ne fusionnent pas totalement. Il existe effectivement une zone de plus faible vitesse entre le gaz porteur et la combinaison des gaz axiaux et de protection.

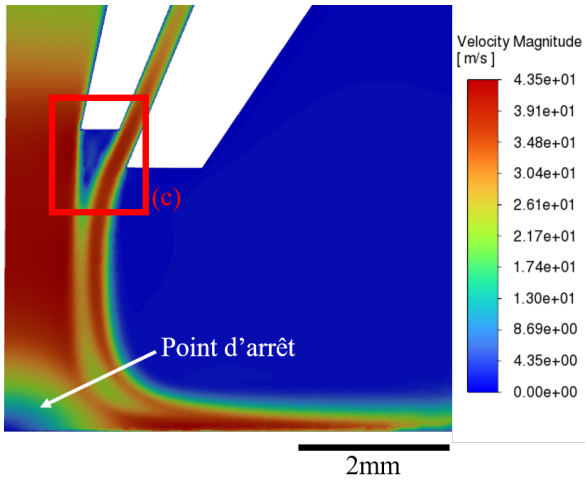
Une zone de haute pression est visible au point où le gaz atteint le substrat, associée à une zone de plus faible vitesse (Figure 3.18d). Cela indique la formation d'un point d'arrêt, que le flux d'argon doit contourner. Le flux d'argon atteint une vitesse maximale de 42.5 m/s à la sortie de la buse, et ce malgré les faibles vitesses d'entrée du gaz (Table 3.2).

3.4.6.2 Composition chimique du dépôt et rendement

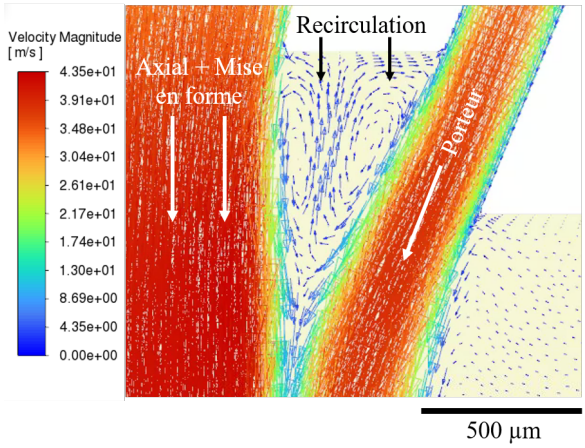
Pour les simulations DEM de la buse 10Vx, on remarque tout d'abord que le rendement est faible pour toutes les poudres (Table 3.5). Pour chacune d'elles, on observe que plus de 70% de la masse de poudre n'atteint pas le bain de fusion. Par ailleurs, il apparaît que plus un élément est léger, plus son rendement sera élevé. Le Ti est donc l'élément avec la perte de matière liée au rendement la plus faible. Néanmoins, malgré sa masse volumique importante, le Ta parvient tout de même à avoir un rendement en masse plus élevé que celui du Nb. Cela peut être attribué à la plus grande fraction de grains de petite taille du Ta, qui seront plus facilement redirigés vers le bain de fusion par les flux porteurs et de mise en forme. En effet, en comparant la granulométrie des particules atteignant le bain de fusion avec celle de l'ensemble des particules arrivant à la hauteur du substrat (Figure 3.19), il apparaît que les particules de Ta de petites tailles (d<30 µm) sont surreprésentées dans le bain de fusion.



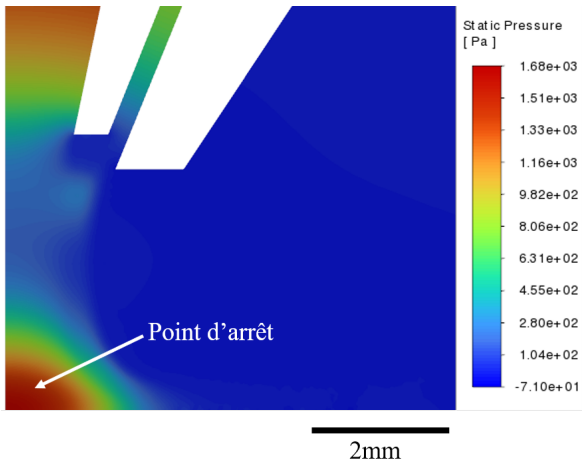
(a) Contours de vitesse



(b) Contours de vitesse, détail



(c) Vecteurs vitesse



(d) Contours de pression

Figure 3.18 – Résultats des simulations CFD menées sur la buse 10Vx. (a) Contours de vitesse sur le plan de symétrie XY, (b) vue détaillée à la sortie de la buse, (c) champs de vecteurs vitesse à la jonction des différents flux d'argon, (d) contours de pression à la sortie de la buse.

Table 3.5 – Rendements des poudres et vitesses d'impact moyennes calculées par simulation de la buse 10Vx pour chaque poudre considérée

	Ti	**V**	**Nb**	**Ta**
Rendement	23.9%	19.4%	16.2%	15.4%
Rendement en masse	28.5%	24.9%	17.6%	19.5%
Vitesse d'impact moyenne [m/s]	5.21 ± 1.87	4.69 ± 2.25	4.15 ± 2.23	3.92 ± 1.82

Une explication pour le meilleur rendement des particules de matériaux de faibles densités pourrait venir d'une moins grande dispersion des poudres à la sortie de la buse. On s'intéresse donc à l'angle entre le vecteur vitesse d'une particule à la sortie de la buse et le vecteur vitesse « idéal », dirigé vers le centre du bain de fusion. Il apparaît effectivement que les matériaux légers présentent un angle de dispersion moyen en sortie de buse plus faible (Figure 3.20). Néanmoins, ces variations restent de l'ordre du degré, et présentent une forte dispersion. On peut donc s'attendre à ce que la force aérodynamique de l'argon entre la buse et le bain de fusion joue un rôle important dans les trajectoires des poudres et dans les variations de rendement entre les matériaux.

3.4.6.3 Vitesse d'impact des poudres sur le substrat

On peut également voir que la vitesse d'impact moyenne varie avec le matériau considéré, étant plus faible pour les matériaux plus denses. En observant un nuage de points des vitesses d'impact en fonction de la

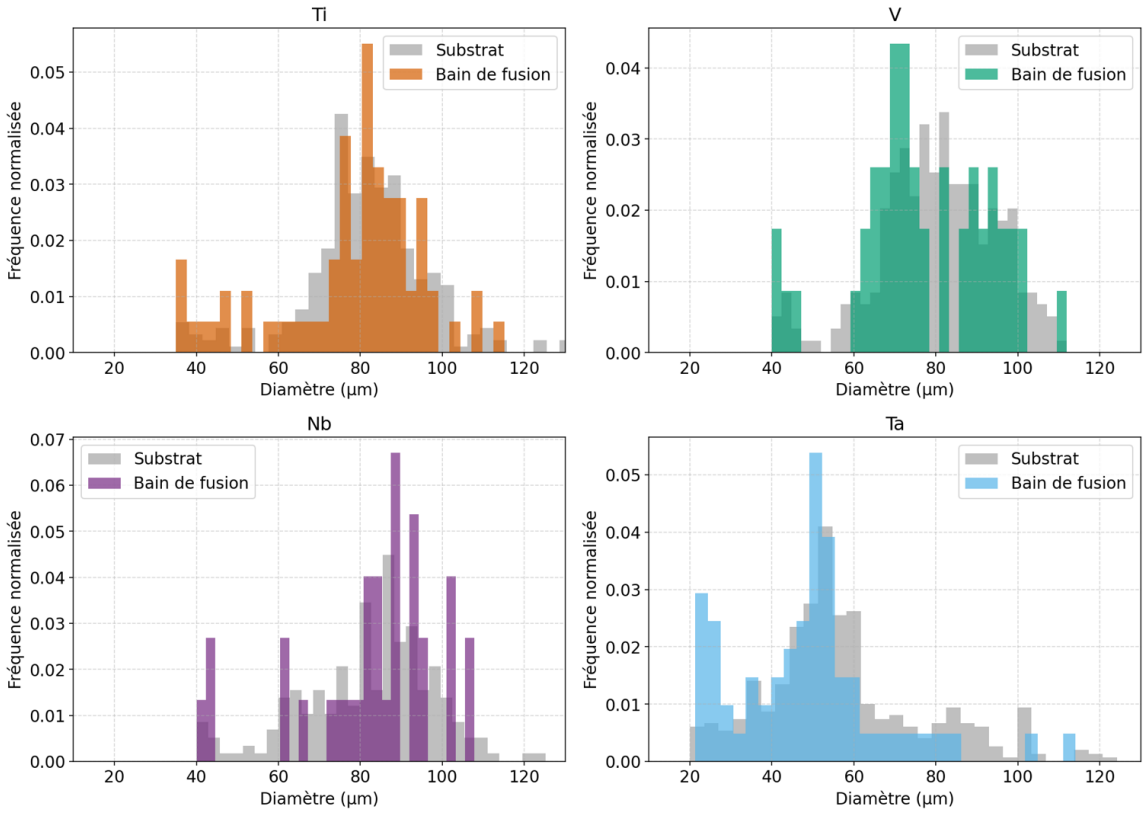


Figure 3.19 – Histogrammes comparant la distribution du diamètre des poudres atteignant le bain de fusion avec celle de l'ensemble des particules atteignant le substrat dans le cas de la buse 10Vx

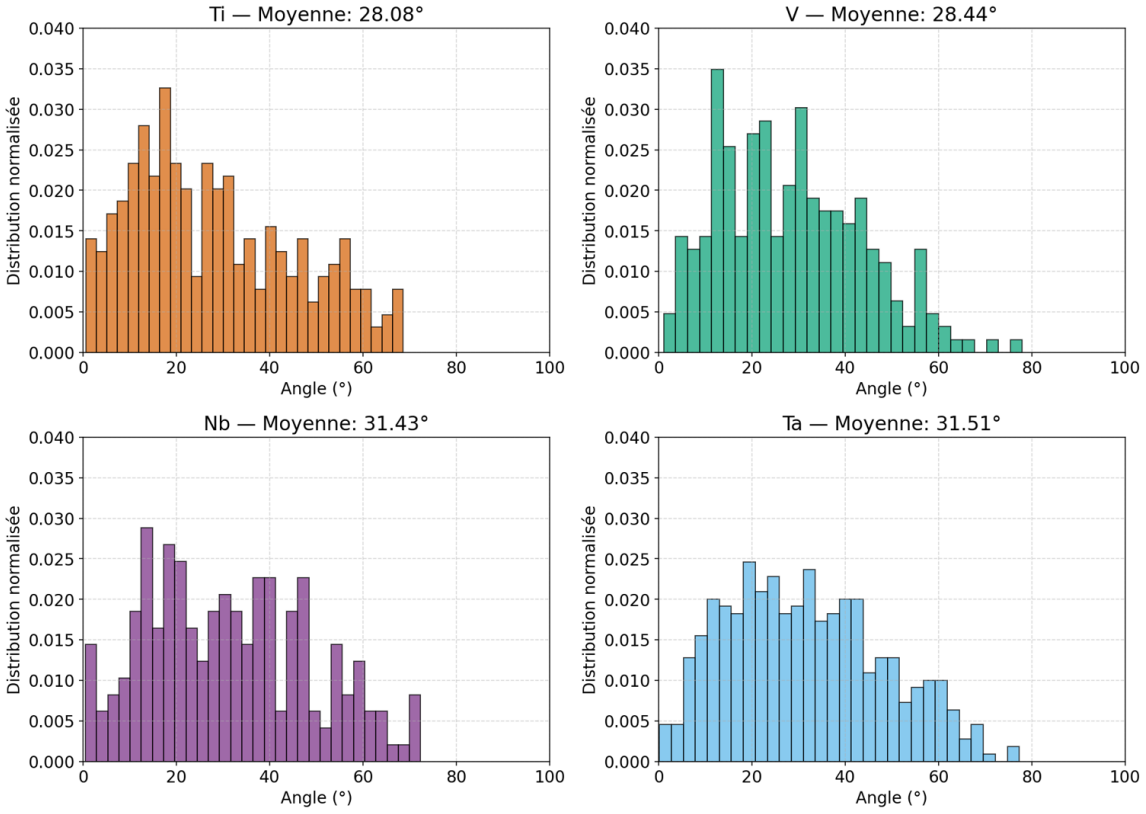
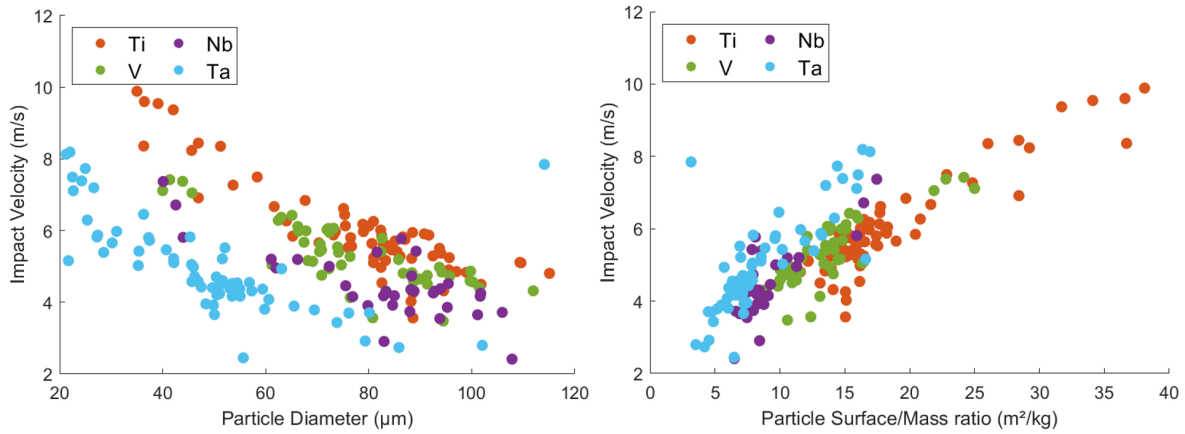


Figure 3.20 – Distribution pour chaque matériau considéré de l'angle entre le vecteur vitesse d'une particule en sortie de buse et le vecteur vitesse idéal dirigé vers le bain de fusion dans le cas de la buse 10Vx

taille de la particule, on peut voir que la vitesse d'impact diminue avec une augmentation de la densité et de la taille des particules (Figure 3.21a). Plus précisément, il apparaît qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse d'impact d'une particule et le ratio entre sa surface et sa masse (Figure 3.21b). On peut lier ceci à l'augmentation de l'effet de la traînée sur la particule par rapport à son inertie.



(a) **(b)**

Figure 3.21 – Nuage de points montrant la vitesse des particules impactant le substrat en fonction (a) de leur diamètre et (b) du ratio entre leur surface et leur masse, montrant une tendance linéaire (Simulation 10Vx)

Cette tendance peut également être étudiée en observant la répartition cumulée de la masse des particules en fonction de leur vitesse d'impact (Figure 3.22). Il apparaît là encore que les particules de Ta sont significativement plus lentes. En effet, 50% de la masse des particules de Ta ont une vitesse inférieure à 3.0 m/s, contre 4.81 m/s, 4.29 m/s et 3.71 m/s pour le Ti, V et Nb, respectivement.

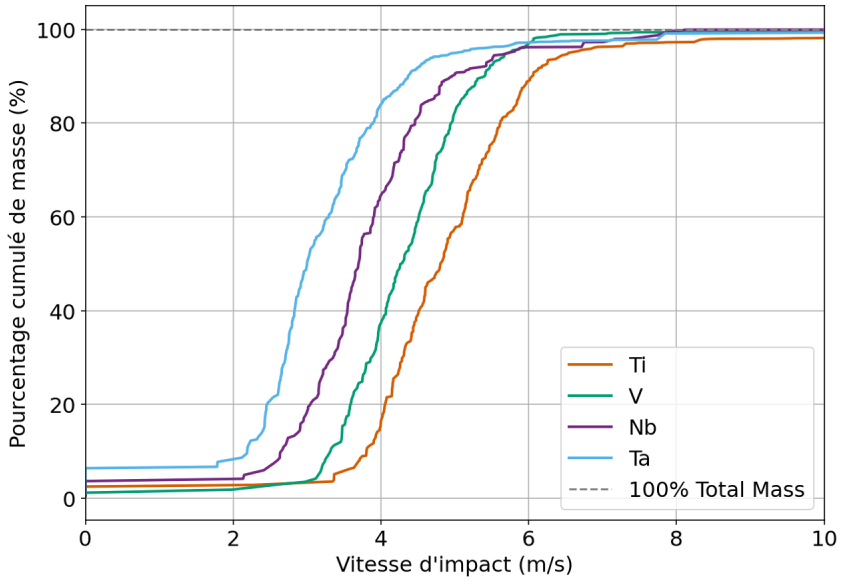


Figure 3.22 – Répartition cumulée de la masse des particules en fonction de leur vitesse d'impact pour la buse 10Vx

En observant les gains de vitesse le long de leur parcours, il apparaît que les particules accélèrent davantage dans la section inférieure fine du canal porteur (appelée Col→ Sortie sur la Figure 3.23) que sur leur trajet entre la sortie de la buse et le substrat.

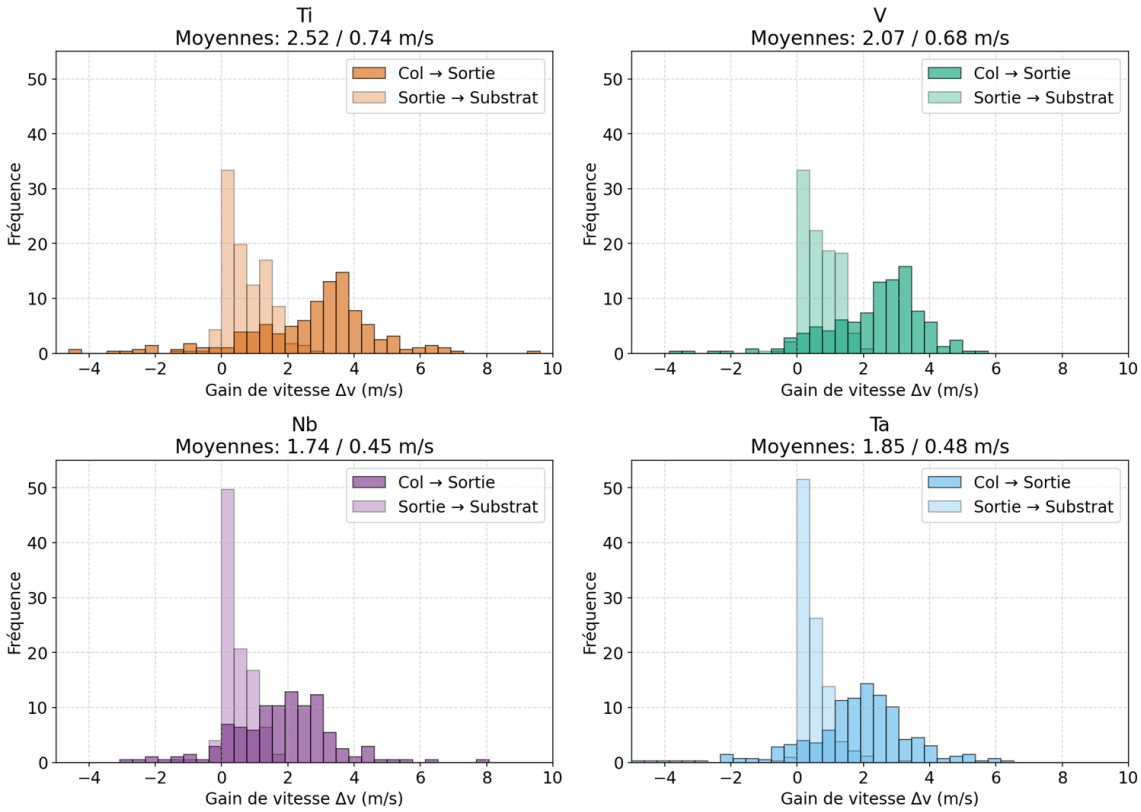


Figure 3.23 – Répartition des gains de vitesse des particules entre le col et la sortie et entre la sortie et le bain de fusion pour les différents matériaux considérés dans le cas des simulations de la buse 10Vx. Les valeurs au-dessus des graphiques correspondent aux valeurs moyennes de gain de vitesse sur les segments "Col - Sortie" et "Sortie - Substrat"

3.4.7 Simulation de la buse 24Vx

3.4.7.1 Simulation des flux de gaz

L'observation des champs de vitesse et de pression en sortie de la buse 24Vx montre une réduction significative de la vitesse maximale du flux d'Ar (Figure 3.24), pouvant être reliée à la largeur plus importante des conduites de cette buse.

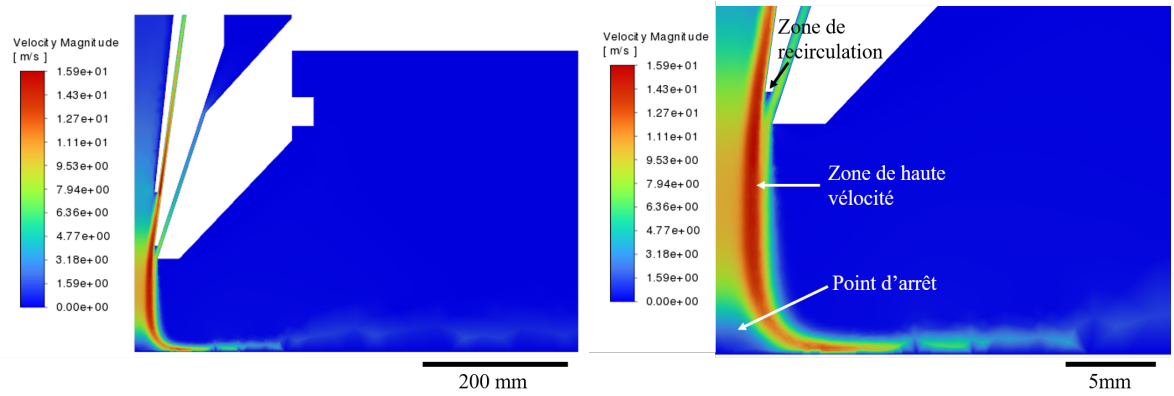
On retrouve certains des éléments déjà observés pour les simulations de la buse 10Vx, comme la zone de recirculation en sortie du conduit du gaz porteur, ainsi que la présence d'un point d'arrêt à l'endroit où le fluide rencontre le substrat.

Il apparaît également que la géométrie de la buse et les débits de gaz utilisés conduisent à la formation d'une zone annulaire de haute vélocité, entourant une zone centrale de vitesse plus faible. Cette dernière semble être due à une vitesse importante du gaz de mise en forme.

3.4.7.2 Composition chimique du dépôt et rendement

L'observation des résultats des simulations DEM pour la buse 24Vx montre tout d'abord un bien meilleur rendement global des particules comparées à celles de la 10Vx. En effet, celui-ci atteint plus de 50% (Table 3.6). Là encore, on observe une tendance décroissante du rendement avec la densité des poudres, avec une exception pour le Ta, plus précis que le Nb. On peut là aussi associer le rendement plus important du Ta à sa plus grande fraction de poudres de petite taille. On retrouve effectivement encore une surreprésentativité dans le bain de fusion des particules de petite taille (Figure 3.25).

L'angle entre le vecteur vitesse d'une particule de poudre en sortie de buse et le vecteur vitesse idéal orienté vers le bain de fusion est globalement moins important pour la buse 24Vx (Figure 3.26). La dispersion des poudres légères est là aussi moins importante.



(a) Contour de vitesse **(b)** Contour de vitesse, détail

Figure 3.24 – Contours de vitesse sur la surface de symétrie XY pour la buse 24Vx

Table 3.6 – Rendement des poudres et vitesses d'impact moyennes calculées par simulation de la buse 24vx pour chaque poudre considérée

	Ti	**V**	**Nb**	**Ta**
Rendement	54.8%	51.2%	43.6%	49.9%
Rendement en masse	50.3%	45.2%	41.0%	48.1%
Vitesse d'impact moyenne [m/s]	4.03 ± 3.67	3.83 ± 8.03	3 ± 2.87	3.00 ± 3.84

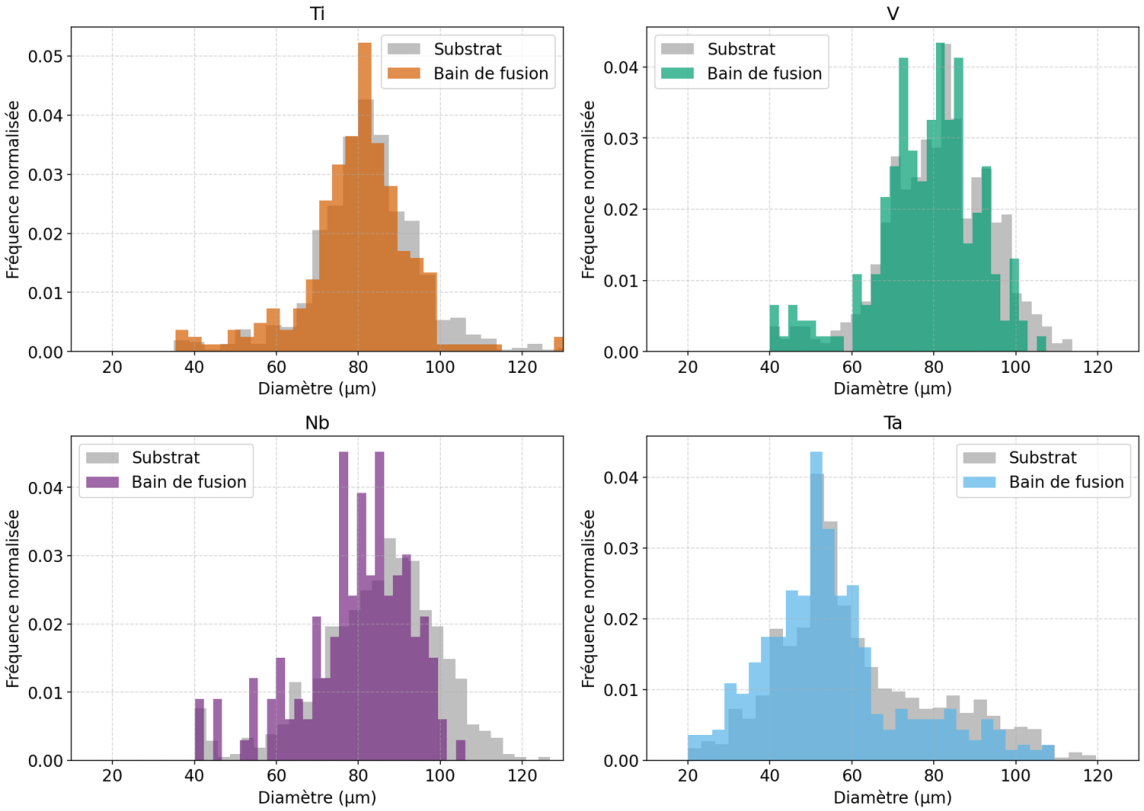


Figure 3.25 – Histogrammes comparant la distribution du diamètre des poudres atteignant le bain de fusion avec celle de l'ensemble des particules atteignant le substrat pour la buse 24Vx

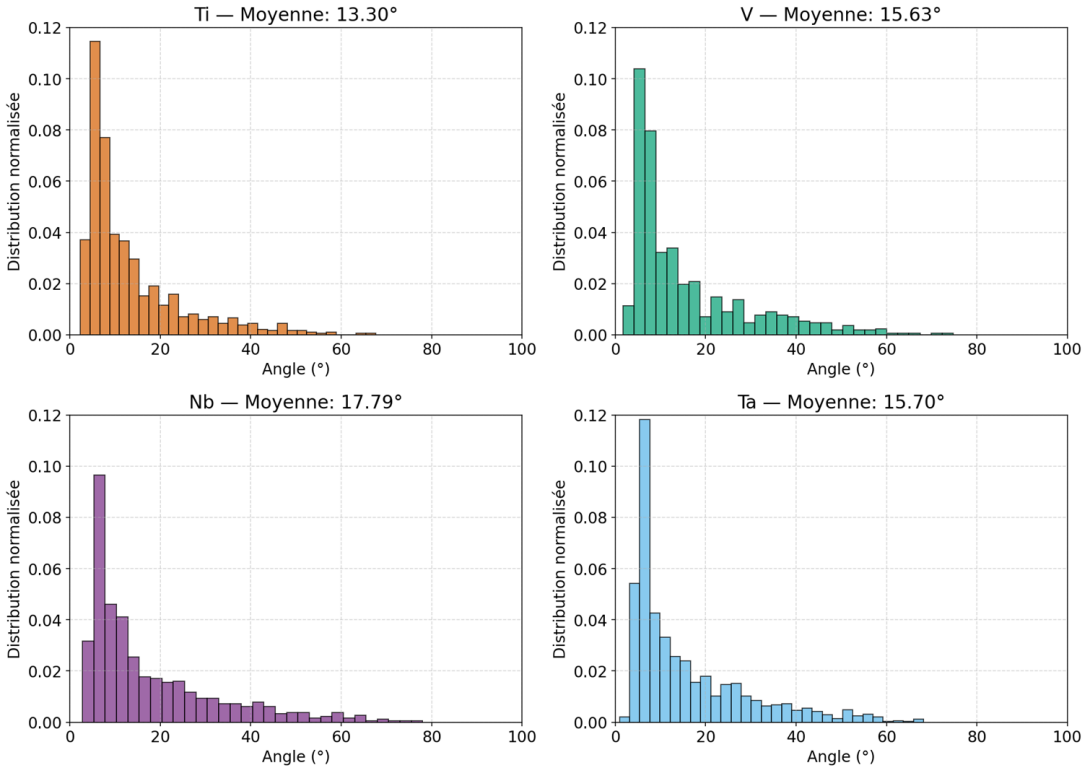


Figure 3.26 – Distribution pour chaque matériau considéré de l'angle entre le vecteur vitesse d'une particule en sortie de buse et le vecteur vitesse idéal dirigé vers le bain de fusion dans le cas de la buse 24Vx

3.4.7.3 Vitesse d'impact des poudres sur le bain de fusion

Les poudres sont globalement plus lentes qu'avec la 10Vx, ce qui s'explique dans un premier temps par les vitesses plus faibles du flux d'argon, mais également par la longueur plus courte de la section fine du conduit du gaz porteur (Figure 3.18 et 3.24). Il en résulte un gain de vitesse dans cette section moins important. La distance de travail augmentée permet des gains de vitesses plus importants entre la sortie de la buse et le substrat, mais cela reste insuffisant pour atteindre les mêmes vitesses d'impact que pour la 10Vx (Figure 3.27).

En observant la répartition cumulée de la masse des particules en fonction de leur vitesse d'impact (Figure 3.28), cette tendance plus lente se confirme : on obtient que 50% de la masse de Ti, V, Nb et Ta ont une vitesse d'impact inférieure à 3.58 m/s, 3.19 m/s, 2.74 m/s et 2.29 m/s, respectivement.

3.4.8 Comparaison entre les buses 10Vx et 24Vx

Au terme des simulations, les observations suivantes peuvent être faites :

- La géométrie des buses et les débits d'argon utilisés affectent significativement les champs de vitesse et de pression en sortie de buse. L'écoulement est globalement plus rapide dans le cas de la buse 10Vx.
- On observe des différences de rendement entre les deux buses, celui-ci étant supérieur pour la buse 24Vx. Ceci est en partie dû à la dispersion plus faible des particules à la sortie de la buse 24Vx comparée à la buse 10Vx. Dans les deux cas, on observe une décroissance du rendement avec la densité des poudres. Néanmoins, le Ta (élément le plus lourd) présente un meilleur rendement qu'attendu, ce qui peut être attribué à la fraction importante de poudres de Ta de petite taille.
- La vitesse d'impact des poudres sur le substrat est plus importante pour la 10Vx que pour la 24Vx. Cela peut être attribué aux vitesses d'argon plus importantes, mais également à la géométrie de la buse et du canal porteur. Celui-ci présente en effet une longue section fine, propice à l'accélération des poudres. La vitesse d'impact des poudres est également dictée par leur ratio surface sur masse, conduisant à des impacts plus rapides pour les éléments légers.

Ces résultats numériques doivent maintenant être comparés aux résultats expérimentaux pour identifier des leviers de contrôle de la composition chimique des dépôts de matière.

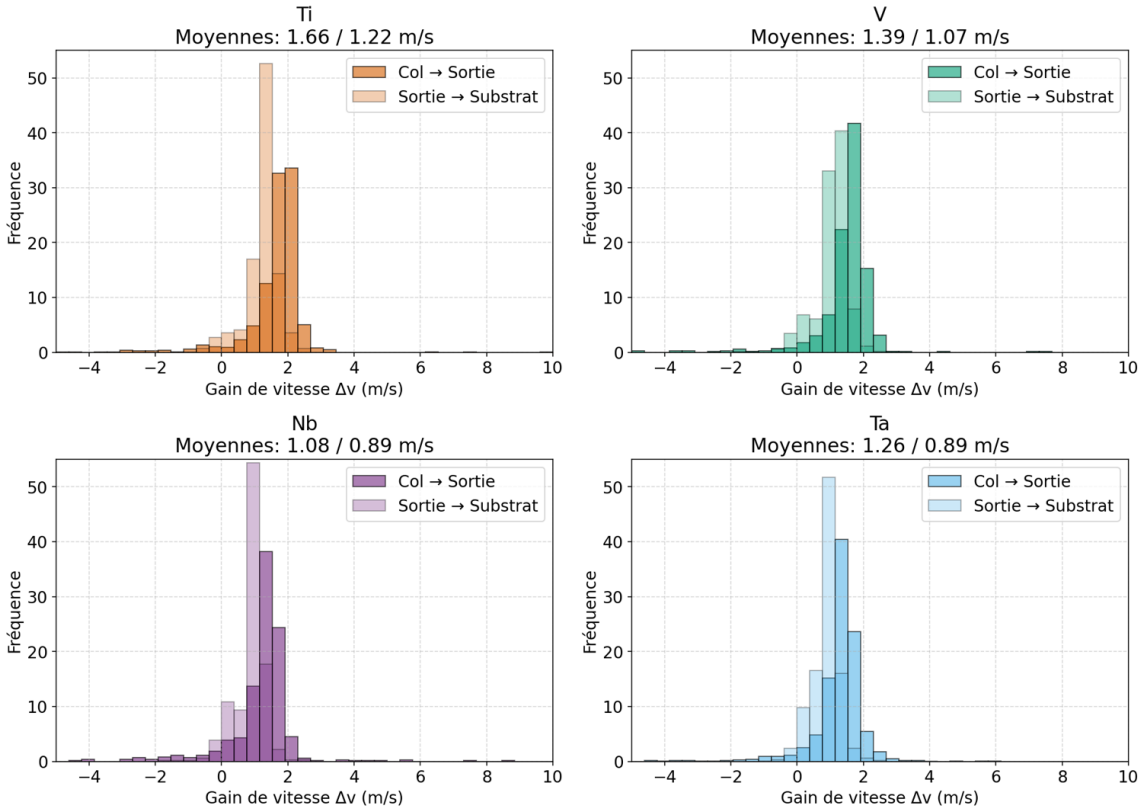


Figure 3.27 – Répartition des gains de vitesse des particules entre le col et la sortie et entre la sortie et le bain de fusion pour les différents matériaux considérés dans le cas des simulations de la buse 24Vx. Les valeurs au-dessus des graphiques correspondent aux valeurs moyennes de gain de vitesse sur les segments "Col - Sortie" et "Sortie - Substrat"

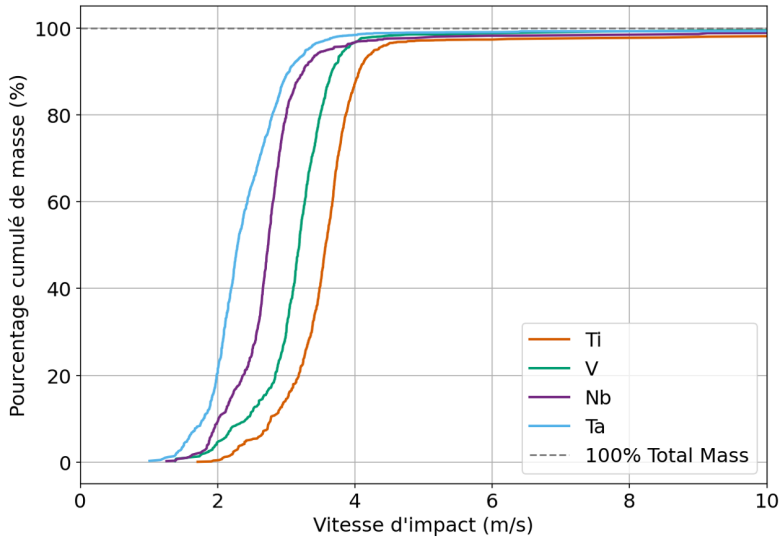


Figure 3.28 – Répartition cumulée de la masse des particules en fonction de leur vitesse d'impact pour la buse 24Vx

3.5 Dialogue essai-modèle : maîtrise de la composition chimique du dépôt

3.5.1 Influence des variations de rendement

En ne considérant que le rendement, il apparaît que, en partant d'un mélange de poudre équimolaire, on devrait obtenir des échantillons enrichis en éléments légers et appauvris en éléments lourds. Pour la buse 10Vx, on peut calculer à partir des résultats numériques visibles en Table 3.5 que la composition de l'échantillon serait $Ti_{31}V_{28}Nb_{19}Ta_{22}$, en prenant en compte la fraction de matière arrivant dans le bain de fusion. De même, pour la 24Vx, en partant d'un mélange équimolaire, on obtient un échantillon de composition $Ti_{27}V_{24}Nb_{22}Ta_{26}$. Cela se rapproche davantage de l'échantillon équimolaire désiré, et la faible granulométrie du Ta lui permet d'être légèrement excédentaire.

Ces compositions théoriques obtenues par simulation peuvent être utilisées pour calculer des ratios $R_{S/BC}$ numériques, pouvant être comparés à ceux déterminés expérimentalement par comparaison de la composition des échantillons et de celle des bandes collantes (Table 3.7).

Table 3.7 – Comparaison des ratios $R_{S/BC}$ expérimentaux (issus de la Table 3.1) avec les ratios obtenus par simulations en considérant les pertes de masse dues au rendement

Buse		Ti	V	Nb	Ta
10Vx	$R_{S/BC}$ expérimental	1.29	0.69	1.02	0.95
	$R_{S/BC}$ numérique	1.26	1.10	0.78	0.86
24Vx	$R_{S/BC}$ expérimental	1.34	0.87	1.16	0.76
	$R_{S/BC}$ numérique	1.09	0.98	0.89	1.04

Cette comparaison permet d'apporter des explications aux observations expérimentales initiales (3.3.3), mais on constate des différences entre les valeurs de $R_{S/BC}$ expérimentales et les valeurs simulées.

- La sur-représentation du Ti (Observation 1) peut s'expliquer dans un premier temps par le meilleur rendement de cette poudre
- Les variations de rendement ne permettent pas d'expliquer pourquoi le Ta n'est sous-représenté que dans les échantillons fabriqués avec la buse 24Vx (Observation 2), alors que les simulations montrent un bon rendement pour cet élément pour les deux buses.
- Le rendement seul ne peut pas expliquer la bonne représentation du Nb et la sous-représentation du V (Observations 3 et 4).

Il apparaît donc nécessaire d'étudier d'autres paramètres que le rendement.

3.5.2 Influence de la vitesse d'impact et de la forme du bain de fusion sur l'occurrence des ricochets

Il a été montré dans la section 3.2.2 que des phénomènes de ricochet des particules sur le bain de fusion sont possibles, et que leur probabilité d'occurrence augmente avec la vitesse d'impact.

L'influence déterminante de l'angle d'incidence sur la capacité d'un solide à rebondir à la surface d'un liquide est largement reconnue, tant à travers une étude de la littérature qu'à travers des observations empiriques courantes. Il est possible de calculer un angle d'attaque critique θ_c au-delà duquel un ricochet ne peut se produire. Pour une sphère, cet angle est donné par [177] :

$$\theta_c = 18° \sqrt{\frac{\rho_{liquide}}{\rho_{sphere}}} \tag{3.34}$$

Cette formule permet de montrer qu'une particule dense de Ta aurait moins de chance de rebondir sur la surface arrondie du bain de fusion comparée à une particule moins dense.

En parallèle, une observation de la section de mono-cordons fabriqués à l'aide de 10Vx et de la 24Vx met en avant des différences significatives de morphologie. En effet, le cordon fabriqué avec la buse 10Vx est plus arrondi (Figure 3.29).

Pour une particule arrivant au centre d'un des bains de fusion, la morphologie du cordon n'entraînera pas de variation significative de son angle d'incidence à l'impact. Cependant, si une particule arrive plus

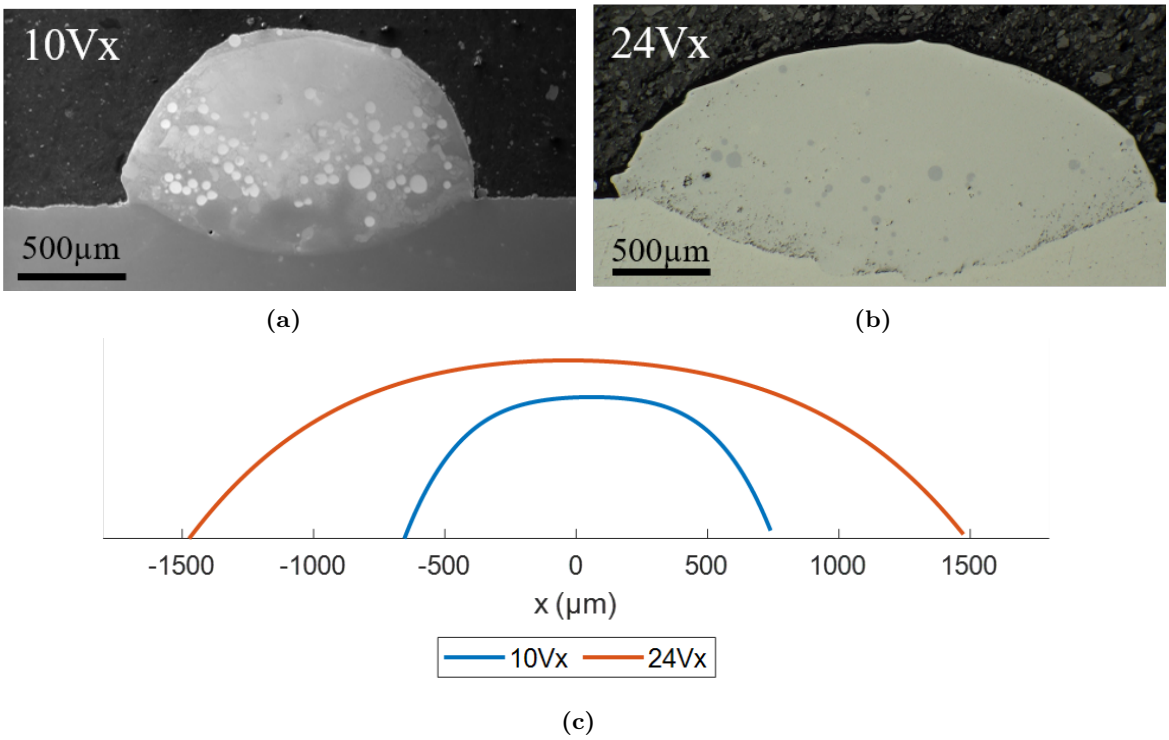


Figure 3.29 – (a) et (b) Observations au MEB et au microscope optique de la section de monocordons fabriqués avec les buses 10vx et 24Vx. (c) Superposition des courbes représentant les surfaces des échantillons

proche du bord de l'échantillon, celle-ci va rencontrer une surface plus inclinée, et donc avoir un angle d'incidence plus faible (Figure 3.30).

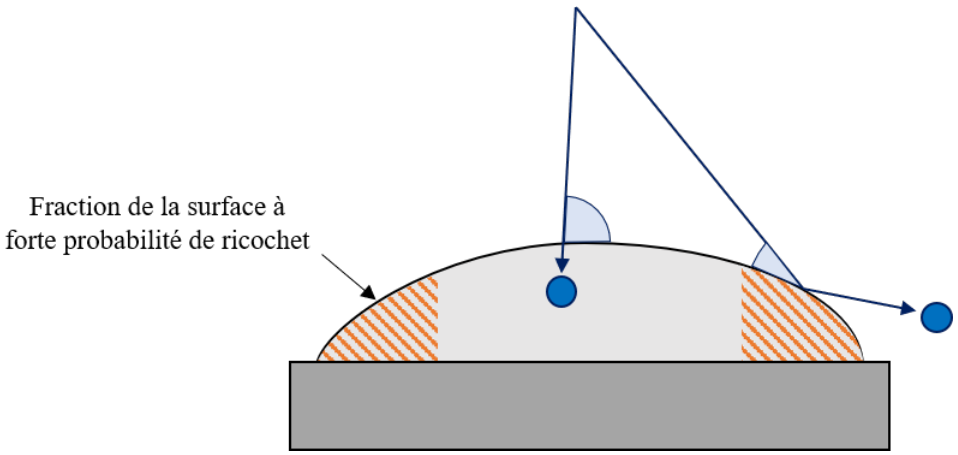


Figure 3.30 – Schéma explicatif de l'influence de la courbure de la surface d'un échantillon sur les probabilités de ricochet d'une particule incidente

On peut donc calculer, pour les deux monocordons présentés en Figure 3.29, une fraction de la surface rendue inutilisable par des angles d'incidence trop importants, dépendant des matériaux considérés.

Les fractions de surface avec haute probabilité de ricochet ont été calculées pour les deux cordons présentés en Figure 3.29 de façon semi-analytique, en calculant l'angle d'incidence de 1 000 particules émises depuis un unique point de coordonnées x=0 et z égal à la distance de travail de la buse considérée, avec chacune un angle différent entre leur vecteur vitesse et la verticale (Table 3.8).

Il apparaît que, pour la buse 10Vx, la fraction de la surface avec une haute probabilité de ricochet augmente pour les éléments à faible densité. Pour les échantillons fabriqués avec la buse 24Vx, cette fraction est nulle pour tous les matériaux, en conséquence de l'aspect plus plat de l'échantillon et de la distance de travail augmentée.

Table 3.8 – Densité des éléments de l'alliage, angles d'incidence critiques θ_c et fraction de la surface avec haute probabilité de ricochet pour les buses 10Vx et 24Vx.

		Ti	**V**	**Nb**	**Ta**
Densité (kg/m^3)		4500	6000	8570	16 650
θ_c		25.36°	21.96°	18.37°	13.18°
Fraction de la surface avec haute probabilité de ricochet	10Vx	29.95%	26.67%	22.85%	16.78%
	24Vx	0%	0%	0%	0%

Les phénomènes de ricochet pourraient donc influencer la composition des matériaux, mais principalement pour la buse 10Vx. Ils permettraient de compenser la faible précision du Ta et du Nb, expliquant la plus haute concentration de ces éléments dans les échantillons fabriqués avec la 10Vx par rapport à ceux fabriqués avec la 24Vx (Table 3.1). Des ricochets pourraient également arriver avec la buse 24Vx, mais le phénomène sera moins significatif.

Cela montre l'influence de la morphologie du bain de fusion sur l'efficacité de dépôt des différentes poudres, et ajoute un niveau supplémentaire de complexité dans sa prédiction. En effet, cette morphologie est le fruit de multiples paramètres, comme la température, les paramètres du laser, la tension de surface et le matériau du substrat.

3.5.3 Effet du ratio masse/surface sur la vitesse d'impact : confrontation avec la littérature

Une analyse de la littérature disponible renforce les résultats de notre modèle. Wang et al. [111] ont conduit des observations in situ du dépôt de poudres de Ti, V, Nb et Mo. Ils obtiennent des vitesses d'impact semblables à ce qui a été calculé dans la présente étude. Les auteurs ne fournissent pas de données précises sur la granulométrie des poudres, mais en utilisant les vitesses et les diamètres équivalents moyens pour chaque particule fournis dans leur article, on retrouve la même relation entre la vitesse d'impact et le ratio entre masse et surface présentée dans notre étude. Les particules de Nb et de V sont légèrement plus lentes que la tendance le prédirait, ce qui peut être attribué à la faible sphéricité de ces poudres, qui affecterait significativement les coefficients de traînée et le ratio entre masse et surface.

3.6 Analyse et discussion

3.6.1 Validation du modèle

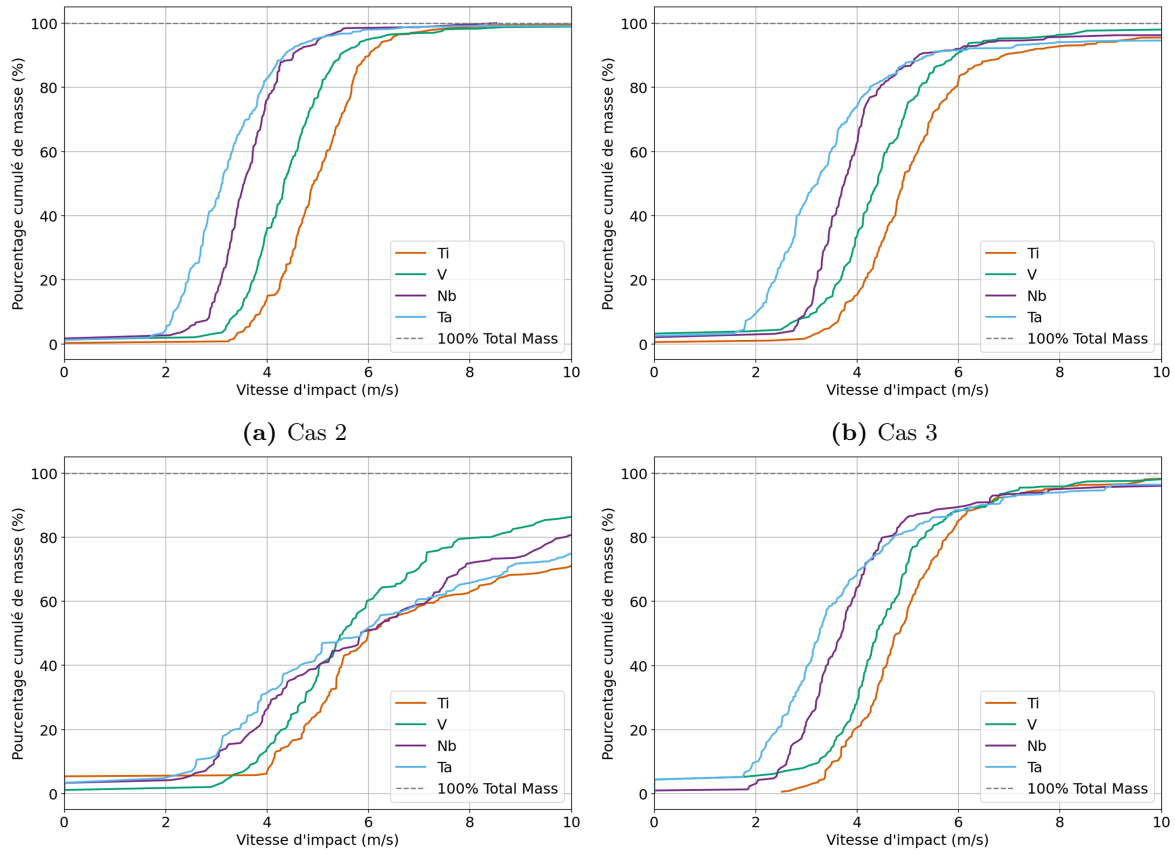
3.6.1.1 Analyse de sensibilité

Comme mentionné dans la section 3.4.4, les coefficients décrivant les contacts entre les particules dans le cadre des simulations DEM sont difficiles à déterminer. Il est donc nécessaire de s'assurer que les conclusions tirées ne soient pas trop sensibles à une variation de ces coefficients. Les valeurs étudiées sont le coefficient de restitution ε, le ratio de raideur tangentielle r_{ct} et le coefficient de frottement μ. Le modèle de la 10Vx a été utilisé pour cette analyse. En plus du cas nominal présenté précédemment, quatre cas supplémentaires ont été étudiés pour observer l'impact de grandes variations des coefficients d'entrée (Table 3.9).

Table 3.9 – Valeurs des coefficients utilisés pour l'analyse de sensibilité du modèle

	Cas 1 *(Nominal)*	**Cas 2** *($\mu \times 3$)*	**Cas 3** *($r_{ct}/2$)*	**Cas 4** *($\varepsilon \times 1.6$)*	**Cas 5** *($\varepsilon \times 1.3$)*
μ	0.05	0.15	0.05	0.05	0.05
r_{ct}	0.82	0.82	0.41	0.82	0.82
ε	0.55	0.55	0.55	0.9	0.7

Il existe peu de différences entre le Cas 1 (Figure 3.22) et les Cas 2 et 3 (Figure 3.31a et 3.31b), montrant que des variations importantes de coefficient de frottement μ et de ratio de raideur tangentielle r_{ct}



(a) Cas 2 **(b)** Cas 3

(c) Cas 4 **(d)** Cas 5

Figure 3.31 – Répartition cumulée de masse des particules en fonction de leur vitesse pour les quatre cas étudiés dans le cadre de l'analyse de sensibilité du modèle aux coefficients décrivant les contacts entre les particules.

n'affectent pas les conclusions. Cependant, on observe une différence significative entre le Cas 1 et le Cas 4 (Figure 3.31c). Il est important de mentionner que la valeur du coefficient de restitution utilisée ici ($\varepsilon = 0.9$) est très importante, bien plus que ce qui est habituellement rencontré dans la littérature pour des contacts métal-métal [171-173]. En utilisant le coefficient de restitution maximal trouvé dans la littérature pour des contacts métal-métal [173] (Cas 5, Figure 3.31d), on retrouve des tendances et des valeurs de vitesse médiane en masse semblables au Cas 1.

Cependant, les valeurs de précision sont fortement affectées par des variations du coefficient de restitution ε. Pour le Cas 5, les particules ont une précision de 9%, 9.8%, 11.3% et 7.4% pour le Ti, le V, le Nb et le Ta, respectivement, ce qui représente une chute significative par rapport au Cas 1 (Table 3.5).

Une augmentation du coefficient de restitution va privilégier les mouvements normaux à la paroi. Il en résulte une augmentation du nombre de rebonds dans la buse, pouvant entraîner une augmentation de la dispersion en sortie. De plus, l'augmentation du nombre de rebonds conduit à une plus longue trajectoire, et donc à un temps dans la buse plus important (Figure 3.32). Il est donc possible que le temps simulé (0.3 s) ne soit pas suffisant pour atteindre un régime établi dans le cas d'un coefficient de restitution augmenté.

3.6.1.2 Validation du couplage unidirectionnel

Le couplage unidirectionnel utilisé implique que l'écoulement du fluide ne soit pas significativement affecté par la présence des poudres.

Une première métrique permettant de vérifier si le fluide va être affecté par les particules est la fraction du volume fluide occupée par des particules. On considère que l'influence des particules sur l'écoulement fluide devient significative si la fraction volumique des poudres dépasse 1% [165, 178]. Dans notre cas, on peut obtenir cette valeur par le ratio entre le volume total des particules présentes dans la buse et le volume du conduit porteur. On utilise la buse 10Vx pour cette validation. En utilisant la position des poudres obtenue par simulation, on peut voir que 0.09% du volume de la buse est occupé par des

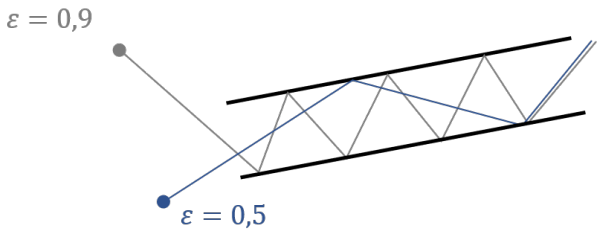


Figure 3.32 – Visualisation schématique de l'impact du coefficient de restitution sur la trajectoire des particules dans la buse

particules. Si on ne considère que la partie inférieure plus fine du canal porteur, on obtient une valeur de 0.68%. Cette valeur est plus importante, mais reste en dessous de la borne critique de 1%. Certaines études rapportent néanmoins un impact du couplage fluide-particules à partir de taux de remplissage de 0.1% [179]. Une étude complémentaire avec couplage bidirectionnel pourrait donc s'avérer appropriée.

Un autre facteur à considérer est le paramètre de couplage de la quantité de mouvement [178], comparant la force de traînée exercée par les particules sur le fluide par rapport à sa quantité de mouvement propre, défini par :

$$\Pi_{QdM} = \frac{Z}{St_{QdM} + 1} \tag{3.35}$$

Avec Z le ratio entre le débit massique des poudres et le débit massique du fluide et St_{QdM} le nombre de Stokes défini par :

$$St_{QdM} = \frac{\tau_V U}{L} \tag{3.36}$$

Avec L la longueur caractéristique de notre écoulement (ici l'épaisseur du canal porteur), U la vitesse du fluide et τ_V le temps de réponse d'une particule à une variation de vitesse du fluide :

$$\tau_V = \frac{\rho_d D^2}{18\mu_c} \tag{3.37}$$

Si $\Pi_{QdM} << 1$, alors l'effet du couplage fluide - particule peut être considéré comme non significatif. En considérant une vitesse d'écoulement de 5 m/s (vitesse moyenne approximative dans la section fine du canal porteur) et une densité moyenne des poudres $8000 kg/m^3$ et un diamètre moyen de 70 µm, on obtient $\Pi_{QdM} = 0.042$, ce qui est suffisamment faible pour que le couplage fluide-particule ne soit pas significatif [178].

3.6.2 Synthèse et discussion

La comparaison des résultats expérimentaux avec les analyses numériques permet de montrer que l'efficacité de dépôt d'une particule est avant tout le résultat d'une compétition entre le rendement, défini comme la fraction des particules atteignant le bain de fusion, et la probabilité de ricochet, dépendante de la vitesse d'impact et de la forme du bain de fusion.

Pour le Ti, les simulations montrent son bon rendement, lui permettant d'avoir la meilleure efficacité de dépôt et menant à sa surreprésentation expérimentale dans les échantillons par rapport à la poudre sortant de la buse.

Le Ta présente un comportement expérimental différent en fonction de la buse considérée : bien représenté dans le cas d'échantillons fabriqués avec la 10Vx, et sous-représenté dans le cas de la 24Vx. Dans les deux cas, les simulations montrent que la densité du Ta conduit à un faible rendement. Toutefois, avec la buse 10Vx, les phénomènes de ricochet induisent une diminution de la concentration des éléments légers au profit des éléments plus lourds, tels que le Ta, ce qui permet de compenser son faible rendement. À l'inverse, avec la buse 24Vx, la géométrie plus plane du cordon déposé réduit la probabilité de ricochet, empêchant ces mécanismes de compenser le faible rendement du Ta.

Dans la continuité de cette analyse, il apparaît que le Nb présente un bon compromis entre rendement et probabilité de ricochet, expliquant sa bonne représentation dans les échantillons obtenus expérimentalement.

À l'inverse, la sous-représentation expérimentale du V suggère que sa forte probabilité de ricochet ne permet pas de compenser son rendement relativement faible obtenu par simulation. Néanmoins, sa faible concentration mesurée dans les échantillons demeure surprenante. Un autre mécanisme susceptible d'expliquer cette observation est l'évaporation du V, liée à sa pression de vapeur significativement plus élevée que celle du Ti [180, 181]. Le V serait ainsi plus volatil que le Ti et pourrait s'évaporer davantage lors du dépôt à haute température.

Les mécanismes identifiés sont cohérents avec les résultats issus de la littérature. En étudiant le dépôt laser de l'alliage HfMoNbTaTi à partir d'un mélange de poudres élémentaires, Ozalp et al. ont obtenu des échantillons enrichis en Ti par rapport à la concentration cible, malgré la puissance laser particulièrement importante utilisée, qui a probablement mené à une évaporation partielle de cet élément [112]. De même, Gou et al. ont fabriqué l'alliage TiZrHfNb et rapportent une concentration plus importante en Ti [182].

En étudiant le dépôt de l'alliage MoNbTaW, Dobbelstein et al. et Moorehead et al. rapportent également une efficacité de dépôt décrue pour les éléments de haute densité. Les auteurs associent cependant cette tendance au plus haut point de fusion des éléments lourds [88, 96]. De la même manière, les auteurs rapportent l'utilisation d'un mélange de poudre appauvri en Ti pour obtenir des échantillons équimolaires de TiZrNbHfTa [109].

Notre étude montre et explique l'impact du matériau de la poudre et de sa granulométrie sur l'efficacité de dépôt, ainsi que l'influence de la tête d'impression et de la morphologie du cordon déposé. Néanmoins, d'autres paramètres sont à considérer, comme la forme des poudres [109, 183], une considération d'autant plus importante qu'il peut être difficile de trouver un fournisseur de poudres d'éléments réfractaires purs de qualité [88, 89, 109]. Un autre paramètre à considérer est le matériau du substrat, pouvant impacter la forme, la température et la viscosité du bain de fusion, affectant à leur tour l'efficacité de dépôt [89, 112].

Notre étude et une analyse de la littérature disponible mettent en avant le grand nombre de paramètres à considérer pour prédire l'efficacité de dépôt d'une poudre. Un résumé des paramètres identifiés et de leur impact sur l'efficacité de dépôt est présenté en Table 3.10.

Table 3.10 – Paramètres identifiés comme influant dans la prédiction de l'efficacité de dépôt d'une poudre

Type de paramètre	**Paramètre**	**Effet sur le contrôle de la composition**
Paramètre procédé	Puissance et distribution du laser	Impactent la température, la forme et la viscosité du bain de fusion
	Débit d'Argon	Impacte la trajectoire et la vitesse d'impact des particules
	Géométrie de la tête d'impression	Impacte la trajectoire et la vitesse d'impact des particules
	Distance de travail	Impacte la trajectoire et la vitesse d'impact des particules
Propriétés des poudres	Granulométrie	Dicte le ratio surface/masse des particules et leur surface d'impact
	Morphologie	Change le coefficient de traînée des particules et leur surface d'impact
Propriété matériau	Densité	Change la masse des particules
	Propriétés thermiques	Poudres : influence le ramollissement et donc l'adhérence ; Substrat : change la forme, la température et la viscosité du bain de fusion
	Tension de surface	Change la morphologie du bain de fusion
	Pression de vapeur	Influence l'évaporation des éléments pendant la fabrication

3.7 Conclusion

La maîtrise de la composition des échantillons de RHEA fabriqués par LP-DED à partir de poudres élémentaires constitue un problème récurrent dans la littérature, lié aux variations d'efficacité de dépôt des poudres. L'objectif de cette étude était de quantifier expérimentalement ces variations lors de la fabrication de nos échantillons de TiVTaNb, puis d'utiliser une approche numérique pour identifier les mécanismes déterminant l'efficacité de dépôt des poudres pures constituant l'alliage.

Une méthode innovante de prélèvement et d'analyse de la composition des poudres en sortie de buse, utilisant des bandes collantes, a été mise en œuvre. La comparaison entre la composition de ces bandes et celle des échantillons imprimés a permis de faire plusieurs observations expérimentales. Il est apparu qu'un biais répétable existe entre la composition des poudres sortant de la buse et celle des échantillons finaux, dépendant à la fois des propriétés des poudres et de la machine de fabrication additive utilisée, particulièrement la géométrie de la buse.

L'approche numérique CFD-DEM a été employée pour expliquer ces observations. Le modèle développé permet de prédire les champs de vitesse et de pression à l'intérieur et à la sortie de la buse, ainsi que la trajectoire et la vitesse de chaque poudre lors du dépôt. La confrontation des résultats expérimentaux et numériques montre que l'efficacité de dépôt d'une poudre résulte d'une compétition entre le rendement, c'est-à-dire la fraction de poudre atteignant le bain de fusion, et la probabilité de ricochet, dépendant de la vitesse d'impact des particules et de la forme du bain de fusion.

Le rendement est influencé par la géométrie de la buse, la buse 24Vx donnant des rendements supérieurs, ainsi que par le matériau et la granulométrie des poudres. Les particules légères et de faible diamètre ont davantage de chance d'atteindre le bain de fusion.

De même, une corrélation forte a été trouvée entre le ratio surface/masse des particules et leur vitesse d'impact. L'augmentation de cette vitesse augmente à son tour la probabilité de ricochet, auquel les poudres légères sont donc particulièrement sensibles. Dans le cas de la buse 10Vx, la forme des cordons déposés renforce encore ce phénomène, favorisant la concentration relative des éléments lourds et compensant leur rendement initialement faible.

D'autres paramètres, tels que la pression de vapeur, ont également été identifiés comme influents sur l'efficacité de dépôt. Cette étude met en évidence le nombre important de facteurs à considérer pour prédire l'efficacité de dépôt de chaque poudre et, par conséquent, pour contrôler la composition des échantillons fabriqués par LP-DED. Ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte simultanément les propriétés des poudres et la géométrie de la buse pour optimiser la composition finale des RHEA.

Ce troisième Chapitre conclut l'étude du procédé de fabrication des RHEA par LP-DED à partir de poudres élémentaires. Les spécificités de celui-ci ont été mises en évidence, et auront un impact direct sur les caractéristiques des pièces obtenues. Dans ce contexte, les Chapitres suivants se concentreront sur l'étude des propriétés du TiVNbTa fabriqué par LP-DED, en s'intéressant dans un premier temps aux propriétés métallurgiques.

4

Propriétés métallurgiques de l'alliage

4.1 Introduction . . . 94
4.2 Matériaux et méthodes . . . 94
4.2.1 Échantillons étudiés . . . 94
4.2.2 Présentation du traitement thermique appliqué . . . 95
4.2.3 Méthodes de préparation et de caractérisation . . . 96
4.2.4 Prédiction des phases: la méthode CALPHAD . . . 97
4.3 Étude des hétérogénéités chimiques . . . 98
4.3.1 Hétérogénéité sur la hauteur des murs monocordons . . . 98
4.3.2 Hétérogénéité des blocs massifs . . . 99
4.4 Analyse des phases présentes dans l'alliage . . . 103
4.4.1 Modélisation thermodynamique . . . 103
4.4.2 Analyse expérimentale des phases . . . 105
4.5 Morphologie et orientation des grains du TiVNbTa obtenu par LP-DED . . . 111
4.5.1 Microstructure des murs monocordons . . . 111
4.5.2 Microstructure des blocs massifs . . . 114
4.6 Analyse de la structure dendritique du TiVTaNb obtenu par LP-DED . . . 119
4.6.1 Évolution de la morphologie des dendrites au sein du bain de fusion . . . 119
4.6.2 Espacements interdendritiques et corrélation avec la vitesse de refroidissement . . . 119
4.6.3 Ségrégation chimique . . . 120
4.7 Effet du traitement thermique . . . 121
4.7.1 Sur les phases . . . 121
4.7.2 Sur la morphologie et l'orientation des grains . . . 122
4.7.3 Sur la structure dendritique . . . 122
4.8 Conclusion . . . 125

"If we crave some cosmic purpose, then let us find ourselves a worthy goal."
— Carl Sagan

4.1 Introduction

La prédiction des propriétés d'un alliage repose en premier lieu sur la compréhension des mécanismes gouvernant la formation de sa microstructure [53, 99, 184]. Si celle-ci est avant tout déterminée par la composition chimique, le procédé d'élaboration joue également un rôle majeur [185]. En fabrication additive, les vitesses de refroidissement élevées et les cycles thermiques répétés imposés au matériau [94, 186, 187] modifient profondément l'organisation atomique et conduisent à des microstructures sensiblement différentes de celles obtenues par des procédés conventionnels [188].

Pour un procédé donné, l'historique thermique dépend en outre fortement des paramètres de mise en œuvre, ce qui influence directement la morphologie des grains et la nature des phases formées [189]. Le procédé LP-DED ne fait pas exception : de nombreuses études ont mis en évidence l'impact de paramètres tels que la puissance laser ou le grammage, capables de faire évoluer la microstructure d'un régime équiaxe vers un régime colonnaire et de modifier l'équilibre des phases [186, 190].

Dans le cas des RHEA, la prédiction des phases demeure par ailleurs un défi majeur du fait de l'absence de données expérimentales en quantité suffisante. De plus, une variation même faible de la composition peut en effet entraîner l'apparition de nouvelles phases, parfois délétères [191, 192].

En l'absence de critères de prédiction fiables, seules les approches thermodynamiques de type CALPHAD et, plus récemment, les outils d'intelligence artificielle permettent pour l'heure d'apporter des éléments de réponse. Cependant, ces approches restent limitées par leurs bases de données, d'autant plus dans le cas de microstructures hors équilibre, typiques des procédés de fabrication additive.

La prédiction des propriétés métallurgiques des RHEA obtenus par LP-DED se confronte donc aux problématiques combinées du matériau (base de données limitée, difficultés de contrôle de la composition exposées au chapitre précédent...) et du procédé (cyclage thermique, vitesse de refroidissement rapide...). Il apparaît dès lors nécessaire de générer des données métallurgiques expérimentales spécifiques à ce couple matériau–procédé, afin d'améliorer à la fois la compréhension du système TiVNbTa élaboré par LP-DED et, plus largement, celle des RHEA fabriqués par voie additive.

Dans ce contexte, ce chapitre a pour objectif de présenter les travaux consacrés à la prédiction et à la caractérisation des propriétés métallurgiques de l'alliage étudié, en s'appuyant sur une approche multiéchelle.

L'étude débute par la mise en évidence des hétérogénéités chimiques notables observées dans les échantillons fabriqués. Elle se poursuit par l'identification des phases en présence, à travers une analyse thermodynamique fondée sur la méthode CALPHAD, couplée à des observations expérimentales. L'échelle suivante concerne la morphologie et la taille des grains, ainsi que l'influence des paramètres de fabrication sur ces caractéristiques. L'analyse des structures dendritiques conclut l'étude des propriétés métallurgiques des pièces brutes d'impression. Enfin, la dernière section de ce chapitre est consacrée à l'évaluation de l'impact d'un traitement thermique sur les propriétés métallurgiques de l'alliage.

4.2 Matériaux et méthodes

4.2.1 Échantillons étudiés

4.2.1.1 Composition chimique des échantillons

Ce chapitre s'intéressera aux propriétés métallurgiques de pièces de différentes dimensions, du monocordon au bloc massif (Figure 2.10), fabriquées avec la 10Vx et la 24Vx. Il est important de noter que, du fait des difficultés de contrôle de la composition étudiées dans le chapitre précédent, tous les échantillons analysés ne présentent pas la même composition chimique :

- Des murs monocordons issus de la 10Vx et de la 24Vx ont été étudiés. Leur composition varie en fonction de la tête de fabrication utilisée. Les murs monocordons fabriqués avec la buse 10Vx sont globalement plus riches en Ta que ceux fabriqués avec la buse 24Vx, en raison du mélange de poudre utilisé et de l'application pour certains murs d'une étape de relasage, conduisant à l'évaporation des éléments légers.
- Un échantillon de type bloc a été soumis à un traitement thermique de longue durée (voir section 4.7). Celui-ci a été fabriqué à l'aide d'un mélange de poudre appauvri en élément lourd (voir Table 2.5). Sa composition moyenne est $Ti_{37}V_{29}Nb_{24}Ta_{10}$

— Les blocs massifs ont été fabriqués à l'aide d'un mélange de poudre équimolaire. La composition moyenne est $Ti_{27}V_{21}Nb_{26}Ta_{26}$.

4.2.1.2 Fabrication des blocs massifs

Les blocs massifs sont constitués de couches de plusieurs cordons juxtaposés. Ils ont été imprimés à l'aide de la BeAM Modulo400 équipée de la buse 24Vx, avec une rotation de 90° entre chaque couche. Dans le cas du bloc relasé, une rotation de la trajectoire du laser de 90° a également été appliquée entre la phase de dépôt et la phase de relasage (Figure 4.1).

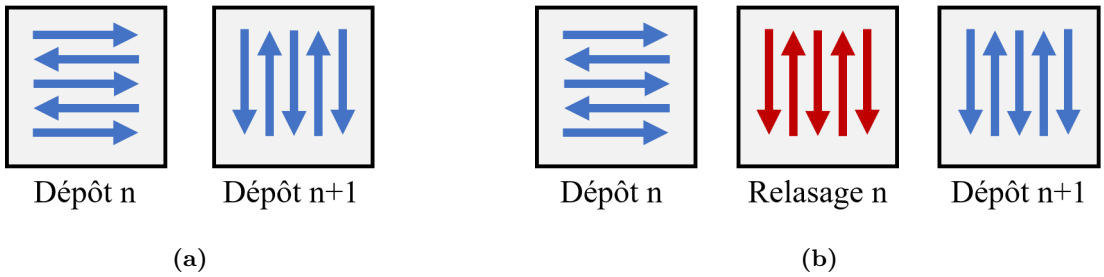


Figure 4.1 – Trajectoire laser utilisée pour l'impression des blocs massifs (a) sans relasage et (b) avec relasage

La dimension cible des blocs est de 100 x 120 x 15 mm, avec la face de 100 x 120 mm en contact avec le substrat (Figure 4.2). Cette approche présente l'avantage de réduire le nombre de couches, et donc les phases d'amorçage et d'arrêt du flux de poudre nécessaires à la fabrication du bloc avec relasage (voir section 2.2.3)

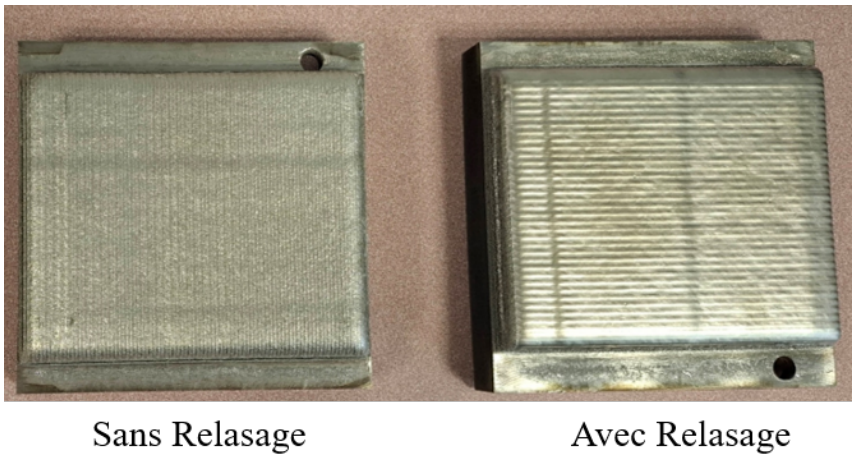


Figure 4.2 – Photographie des blocs massifs fabriqués

4.2.2 Présentation du traitement thermique appliqué

Comme montré dans le Chapitre 2, le relasage ne permet pas à l'heure actuelle de supprimer entièrement les poudres non fondues. De plus, cette méthode s'accompagne de difficultés liées aux hautes températures atteintes lors de la fabrication. Afin de chercher à s'affranchir de l'étape de relasage, une étude préliminaire des traitements thermiques d'homogénéisation a été conduite.

Le traitement thermique a été réalisé à 1100°C pendant 48h. La sensibilité de l'alliage à l'oxygène nécessite que le traitement thermique soit réalisé dans une atmosphère contrôlée. En l'absence de four à atmosphère contrôlée, une autre méthodologie a été mise au point, basée sur l'utilisation d'un sarcophage à atmosphère inerte. L'échantillon de TiVNbTa a été placé dans un récipient cylindrique en acier inoxydable. L'ensemble a été ensuite introduit dans l'enceinte de fabrication de la BeAM Mobile. Un inertage complet a été réalisé, jusqu'à l'obtention d'un taux d'oxygène inférieur à 0,01%. Par la suite, un capuchon a été placé sur le récipient cylindrique contenant l'échantillon, avant d'être scellé par un dépôt de matière de la BeAM Mobile dans une rigole prévue à cet effet (Figure 4.3).

L'échantillon utilisé pour le traitement thermique est une section de longueur 10 mm issue d'un bloc fabriqué avec P=1200 W, V=1000 mm/min et G=7.5 g/min, préalablement séparé de son substrat.

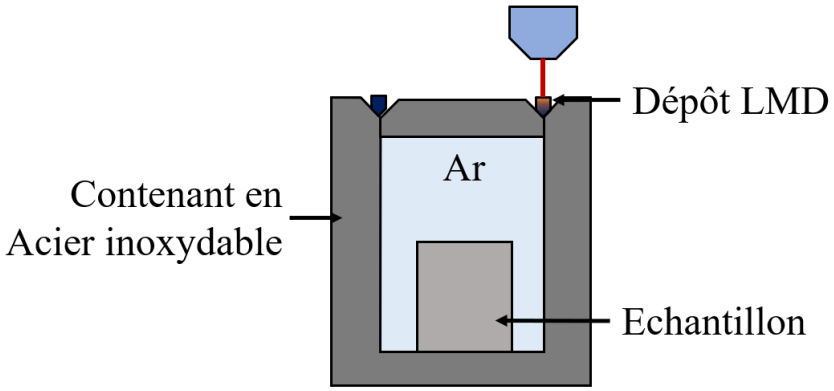


Figure 4.3 – Schéma du montage utilisé pour réaliser les traitements thermiques en atmosphère inerte

4.2.3 Méthodes de préparation et de caractérisation

4.2.3.1 Instruments de caractérisation métallurgique utilisés

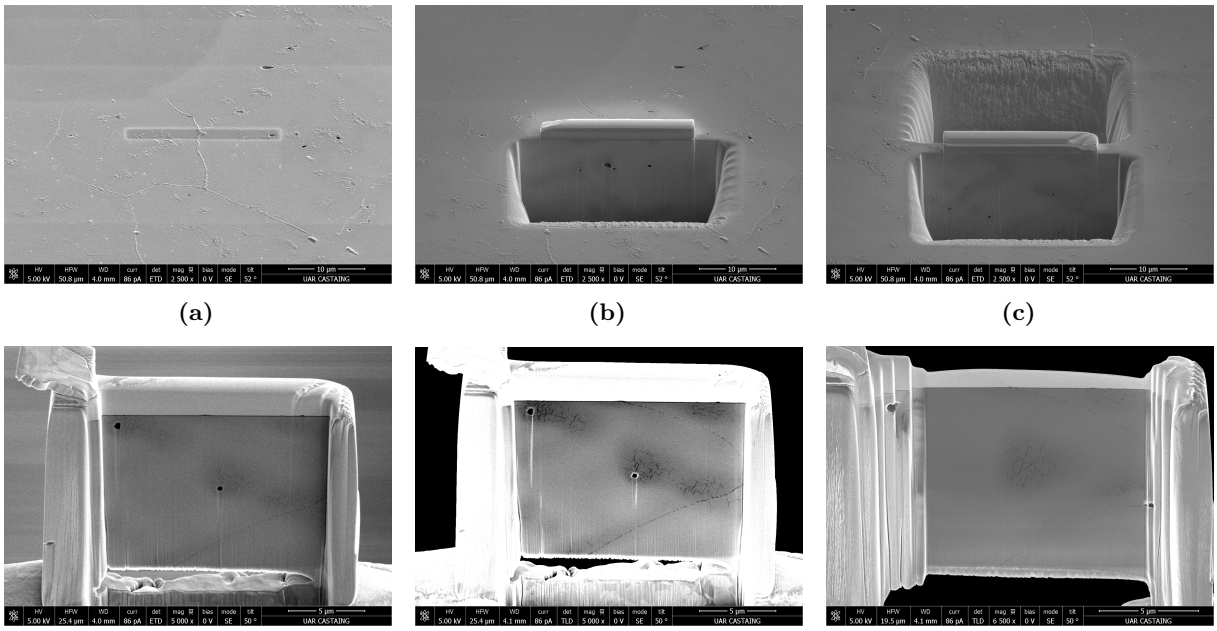
La caractérisation des propriétés métallurgiques des échantillons a utilisé 4 instruments distincts :

- Le MEB, équipé d'un détecteur EDS, déjà utilisé précédemment, a été utilisé pour observer les hétérogénéités chimiques macroscopiques et la structure dendritique des échantillons.
- La Diffraction des Rayons X (DRX) permet également d'identifier les phases et leurs paramètres de maille (voir Annexe C.1.2). Elle repose sur l'analyse des pics d'intensité issus des interférences constructives des rayons X après interaction avec la structure cristalline, ces pics constituant une signature propre à chaque phase.
- La Diffraction des Électrons Retro-Diffusés (EBSD) permet de déterminer l'orientation cristallographique locale et d'identifier les phases (voir Annexe C.1.3). Elle repose sur l'analyse de motifs de diffraction appelés lignes de Kikuchi, générées par la diffraction d'électrons dans la structure cristalline. Cette analyse a été réalisée au centre de microcaractérisation Raimond Castaing, et a été utilisée pour l'analyse des phases en présence et de la morphologie et de l'orientation des grains.
- La Microscopie Électronique en Transmission (MET), permettant des analyses EDS à haute définition, ainsi que la Diffraction Électronique en Aire Sélectionnée (SAED). Cette technique permet d'identifier les phases et leur structure cristalline à l'échelle nanométrique. Son concept, proche de l'EBSD, repose sur l'analyse des motifs de diffraction obtenus par interférence des électrons transmis à travers une zone localisée du matériau, ces motifs constituant là encore une signature de la maille (groupe d'espace et taille de maille). Cette analyse a également été réalisée au centre de microcaractérisation Raimond Castaing.

4.2.3.2 Préparation des échantillons

Les échantillons ont tout d'abord été soumis à une étape de polissage, semblable à celle présentée dans le Chapitre 2 (voir section 2.2.4). Dans le cas de l'étude EBSD, les échantillons ont également reçu un polissage vibratoire à la Suspensions de Polissage aux Oxydes Métallographiques (Oxide Polishing Suspension, OPS) pendant 22h.

Pour les études au MET, une lame mince a été usinée à l'aide d'une sonde ionique dirigée (Focused Ion Beam, FIB). Ce processus utilise un faisceau d'ions de gallium pour venir usiner localement la matière, et a été utilisé pour créer des lames minces pour observation au Microscope Électronique en Transmission (voir section 4.4.2.3). Dans ce processus, une zone de 1 x 10 µm est choisie en surface (Figure 4.4a). Les pourtours de cette zone sont usinés à l'aide du faisceau (Figure 4.4b et 4.4c), permettant d'extraire la lame. L'épaisseur de celle-ci est par la suite réduite jusqu'à une valeur cible de 100 nm (Figure 4.4d, 4.4e et 4.4f).



(a) **(b)** **(c)**

(d) **(e)** **(f)**

Figure 4.4 – Observations MEB du processus d'extraction d'une lame mince pour MET par usinage FIB :(a) Choix de la zone d'intérêt en surface (Capteur SE). (b) et (c) : usinage de la matière autour de la lame (Capteur SE). (d) Lame extraite (Capteur SE). (e) Lame extraite (Capteur BSD). (f) Lame finale, une fois l'épaisseur cible atteinte (Capteur SE)

4.2.4 Prédiction des phases : la méthode CALPHAD

Comme présenté dans la revue bibliographique (voir section 1.2.2.4), la méthode CALPHAD permet de prédire les phases d'un alliage en se basant sur des bases de données expérimentales. Cette méthode repose sur la minimisation, pour une composition et une température données, de l'énergie libre de Gibbs G.

Considérons d'abord un alliage binaire composé de deux éléments A et B. L'énergie libre de Gibbs du mélange G_m peut être définie par :

$$G_m = x_A G_A^\circ(T) + x_B G_B^\circ(T) + x_A x_B L_{AB} + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{4.1}$$

Avec x_i la concentration atomique de l'élément i et G_i° son enthalpie libre standard propre dans la phase considérée. $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ est le terme entropique idéal, avec R la constante universelle des gaz parfaits. L_{AB} est le terme d'interaction entre AB, et considère de nombreux phénomènes physiques.

L'équation 4.1 peut être généralisée à un système de n éléments :

$$G_m = \sum_{i=1}^{n} x_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{n} x_i \ln(x_i) + G_m^{xs} \tag{4.2}$$

Le terme G_m^{xs} est l'énergie libre de Gibbs en excès, et prend en compte l'influence de l'ensemble des termes d'interaction L tel que :

$$G_m^{xs} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij} + \sum_i^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^{n} x_i x_j x_k L_{ijk}, + \ldots \tag{4.3}$$

Et ainsi de suite pour la contribution des systèmes au-delà de ternaire.

Pour un système donné, chaque phase possible va avoir ses propres valeurs de G_i° et L. Chaque phase apporte sa contribution à l'enthalpie libre du système. L'objectif sera donc de trouver, pour la température T, la pression P et la composition données, la combinaison de phases permettant de minimiser G_{total} :

$$G_{total} = \sum_{p} n_p G_p(T, P, \{x_j\}) \tag{4.4}$$

Avec n_p la fraction molaire de la phase p et G_p son énergie libre de Gibbs. Il est donc nécessaire de connaître G_i° et L pour toutes les phases concernées. Néanmoins, ces coefficients ne sont pas constants, mais évoluent avec la composition, la pression et la température. Ils dépendent de multiples phénomènes physiques distincts, et sont difficiles à déterminer de façon analytique.

Ces coefficients seront fournis par une base de données. Celle-ci repose sur une très grande quantité de résultats expérimentaux sur les systèmes binaires, ternaires et quaternaires du type d'alliage étudié. Dans les cas où il n'existe pas de données expérimentales, les coefficients sont obtenus par extrapolation thermodynamique à partir de sous-systèmes connus.

La création d'un diagramme de phase consiste donc à trouver, pour chaque point du domaine considéré, la combinaison de phases permettant de minimiser G_{total}. Les résultats obtenus sont néanmoins dépendants de la qualité de la base de données expérimentale, et il n'est pas rare qu'il existe des différences entre les phases prédites et la réalité, surtout pour des systèmes complexes et peu étudiés comme ceux rencontrés dans le cadre de l'étude des RHEA. Une communication constante existe entre les fournisseurs de logiciels CALPHAD et de bases de données et la communauté scientifique, afin d'inclure les résultats expérimentaux les plus récents dans les bases de données.

Pour cette étude, le logiciel Thermocalc a été utilisé, associé à la base de données TCHEA7, conçue pour l'étude des alliages à haute entropie. Celle-ci fournit des données pour 26 éléments, à travers l'évaluation de 319 systèmes binaires (la quasi-totalité des systèmes binaires sauf 6 d'entre eux) et 526 systèmes ternaires, permettant de proposer des coefficients pour un total de 540 phases différentes.

4.3 Étude des hétérogénéités chimiques

4.3.1 Hétérogénéité sur la hauteur des murs monocordons

4.3.1.1 Évolution de la composition chimique

Une analyse de la composition des murs mono-cordons montre une évolution de la composition des échantillons le long de leur hauteur. Les tendances d'évolution de la composition sont les mêmes pour tous les murs mono-cordon. Un exemple par buse est présenté en Figures 4.5a et 4.5b. Dans les deux cas, il apparaît que la composition s'éloigne progressivement de celle du substrat en Ti-6Al-4V, pour finalement se stabiliser à partir d'une hauteur de 700 µm.

4.3.1.2 Évolution de la dureté sur la hauteur

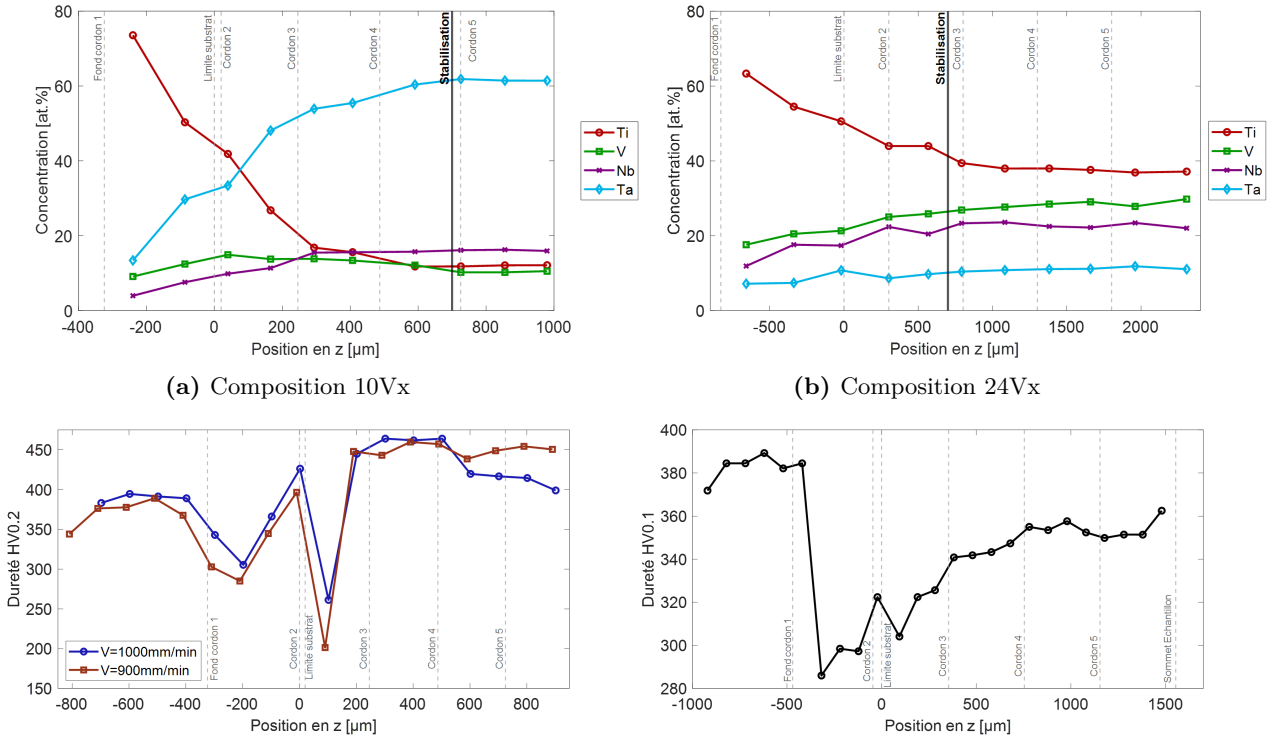
L'étude s'est également intéressée à l'évolution de la dureté sur la hauteur de l'échantillon. La dureté a été étudiée via des filiations de multiples indentations. Celles-ci ont été réalisées à l'aide d'un indenteur Vickers, et une charge de 100 et 200 grammes-force, en fonction de l'échantillon considéré et des capacités de l'appareil utilisé. Afin de garantir la cohérence des résultats, seules les mesures obtenues avec une même charge ont été comparées entre elles.

Pour la 10Vx, seuls les échantillons déposés avec relasage et avec une vitesse de dépôt élevée (V=1000 mm/min et 900 mm/min), et donc une épaisseur de dépôt faible, ont été considérés. Les autres échantillons présentaient en effet une quantité de poudre de Ta et de Nb pures trop importante, perturbant la mesure. Dans le substrat (valeur de hauteur négative), on observe pour ces murs une chute de dureté brutale entre le substrat lui-même et le fond du premier cordon (Figure 4.5c). Par la suite, la dureté augmente progressivement avec l'éloignement du substrat, pour se stabiliser à partir de 200 µm. On peut donc voir que la dureté se stabilise plus rapidement que la composition chimique, indiquant que cette dernière n'est pas le seul facteur impactant la dureté (voir section 4.5.1.1). Sur les deux échantillons étudiés, on observe une chute brutale de dureté au niveau de la couche 2, aux alentours de 100 µm. Cette hauteur correspond à une zone de forte concentration de particules de Ta infondues, perturbant la mesure.

Pour le mur mono-cordon fabriqué à V = 1000 mm/min, une diminution de la dureté d'environ 50 HV0.2 est observée au sommet, alors qu'aucune variation comparable n'est mesurée pour le mur mono-cordon élaboré à V = 900 mm/min. Compte tenu de la faible différence entre les paramètres de fabrication des

deux échantillons, cette chute de dureté peut difficilement être attribuée de manière certaine à la variation de vitesse de dépôt. Elle semble plutôt traduire un effet spécifique à cet échantillon, possiblement lié à une hétérogénéité chimique ou microstructurale ponctuelle, plutôt qu'à une tendance systématique induite par le procédé. Cet échantillon fera l'objet d'une analyse de taille de grain par EBSD (voir section 4.5.1.2)

Des mesures de dureté similaires ont été réalisées sur un mur mono-cordon fabriqué avec la buse 24Vx (Figure 4.5d). On observe une chute de dureté similaire entre le substrat et le fond du cordon. La dureté augmente là aussi progressivement avec la hauteur, mais se stabilise à une hauteur d'environ 600 µm, trois fois plus haut que pour la buse 10Vx. On observe également une augmentation soudaine de la dureté sur le sommet de l'échantillon. Cet échantillon fera également l'objet d'une analyse de la taille et de la morphologie des grains par EBSD (voir section 4.5.1.1).



(a) Composition 10Vx

(b) Composition 24Vx

(c) Dureté 10Vx

(d) Dureté 24Vx

Figure 4.5 – Haut : variation de la composition au sein de murs fabriqués (a) avec la buse 10Vx (P=500 W, V=1000 mm/min et G=3.5 g/min, relasage) et (b) avec la buse 24Vx (P=1500 W, V=500 mm/min et G=5 g/min, sans relasage). Bas : variation de la dureté le long de la hauteur de murs fabriqués (c) avec la buse 10Vx (P=500, G=3.5 g/min, deux valeurs de vitesses, relasage) et (b) avec la buse 24Vx, P=1200 W, V=1000 mm/min, G=7.5 g/min, sans relasage.

4.3.2 Hétérogénéité des blocs massifs

Au-delà de la présence de poudres de Ta et de Nb infondues, d'autres hétérogénéités macrostructurales de chimie ont été observées dans les blocs massifs. La morphologie de celles-ci change avec le relasage.

4.3.2.1 Sans relasage

L'observation du bloc massif fabriqué sans relasage montre les mêmes poudres de Ta (blanches) et Nb (noires) infondues (Figure 4.6). L'accumulation de chaleur issue du dépôt de couches successives n'est donc pas non plus suffisante pour atteindre les températures nécessaires à la fonte du Ta et du Nb.

L'observation de ces coupes met également en avant une nouvelle zone riche en éléments légers (Figure 4.7 et Table 4.1), visible sur les plans XZ et YZ sous la forme de taches sombres au sommet de certains bains de fusion.

Ces zones apparaissent toutes les quatre couches, au sommet de la quasi-totalité des bains de fusion des couches concernées (désignées ci-après comme les couches n). On observe ainsi un cycle périodique de quatre couches, qui peut dans un premier temps être relié à la rotation de 90° appliquée entre chaque

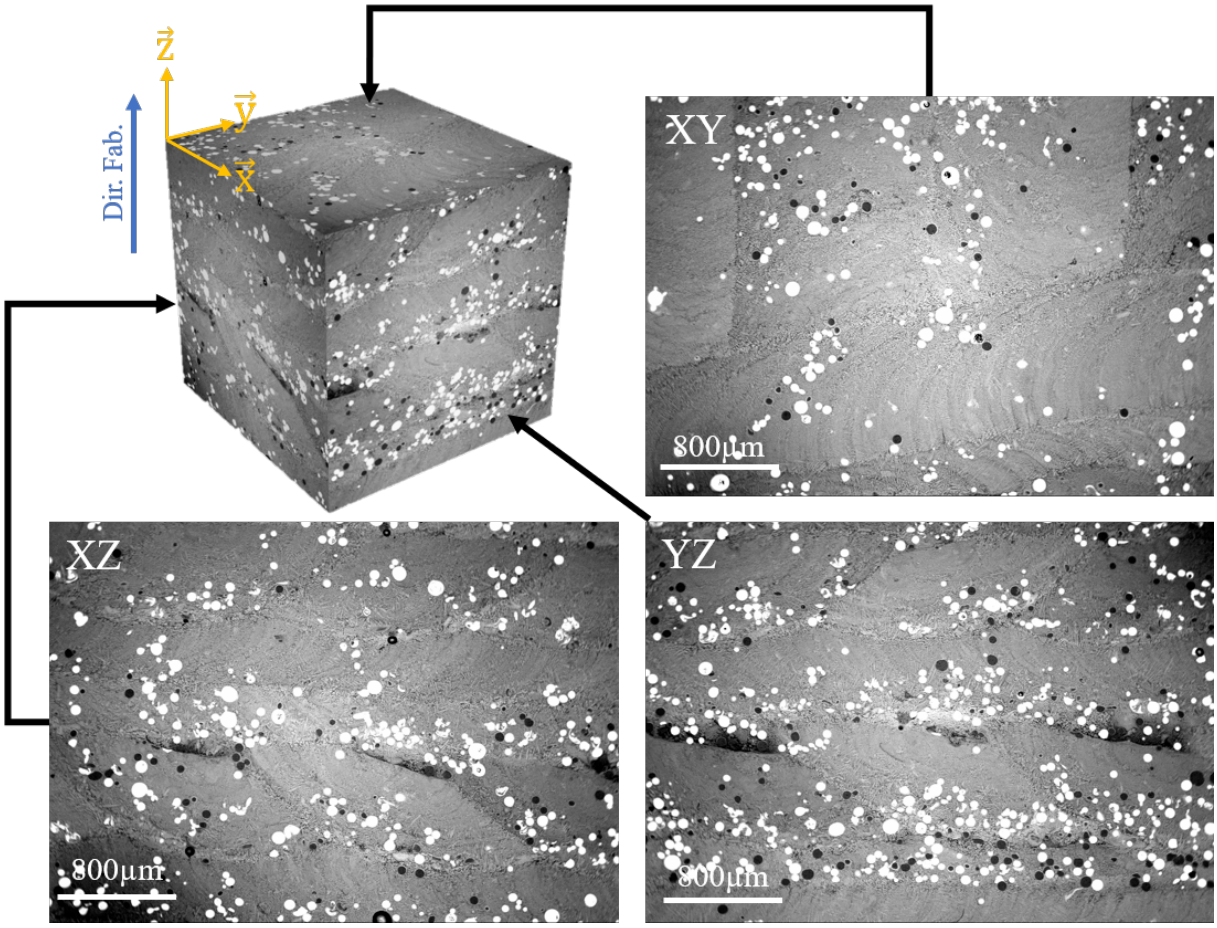


Figure 4.6 – Observation au MEB (détecteur BSD) des plans XY, XZ et YZ du bloc massif fabriqué sans relasage

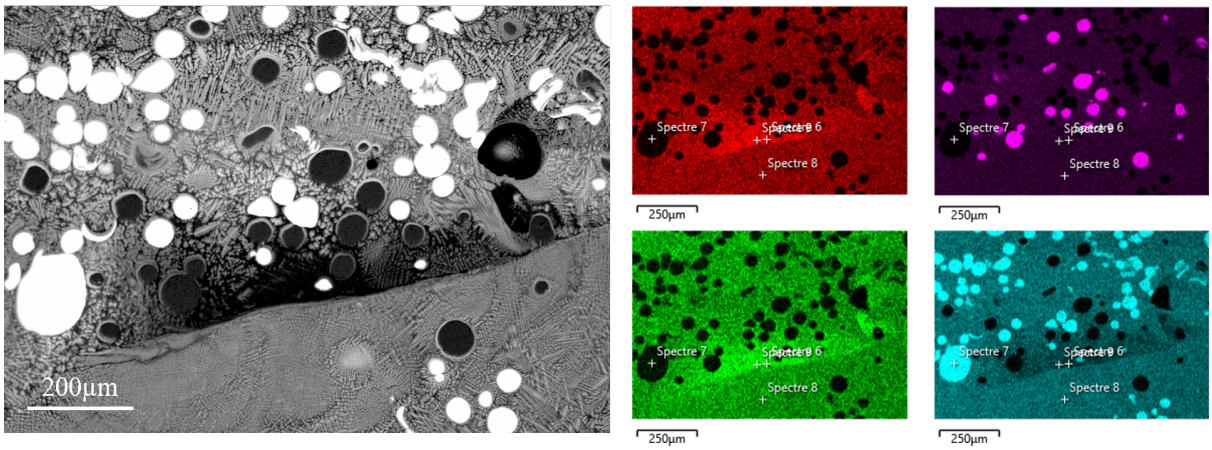


Figure 4.7 – Observation MEB rapprochée d'une zone riche en Ti et V, et cartographie de concentration pour les 4 éléments de l'alliage

Table 4.1 – Concentration atomique des zones riches en éléments légers comparée à la composition globale de l'échantillon massif imprimé sans relasage

Zone	**Ti**	**V**	**Nb**	**Ta**
Globale (at.%)	26,77%	21,34%	25,79%	26,09%
Riche élément léger (at.%)	41,44%	29,54%	15,56%	13,54%

couche. On peut formuler l'hypothèse que ces zones résultent de l'apport thermique associé au dépôt de la couche n+1, lequel provoquerait une ségrégation des éléments légers au sommet des bains de fusion de la couche n.

Le fait que ces zones n'apparaissent que toutes les quatre couches (et non toutes les deux couches) indique que la direction de dépôt de la couche n+1 joue un rôle déterminant. L'échantillon ayant été prélevé à proximité du bord du bloc massif, on peut en outre supposer que ces zones se forment préférentiellement en fin de dépôt de la couche n+1, lorsque l'accumulation thermique est maximale (Figure 4.8).

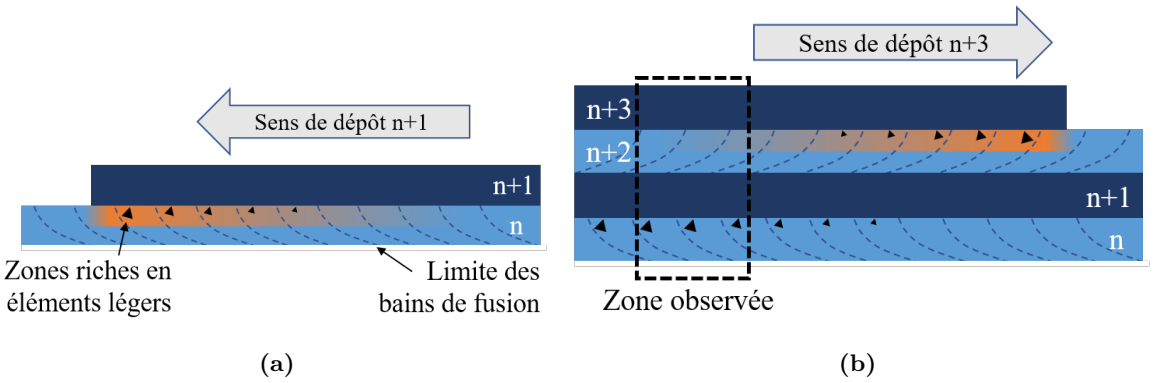


Figure 4.8 – Représentation du processus de dépôt conduisant à la formation des zones riches en éléments légers. (a) Dépôt de la couche n+1 (b) Dépôt de la couche n+3

4.3.2.2 Avec relasage

L'observation des plans XY, XZ et YZ du bloc massif fabriqué avec relasage (Figure 4.9) montre également la présence de poudres de Ta (blanches) et Nb (noires) non fondues. Une autre hétérogénéité sous la forme d'une unique couche riche en éléments légers est également observable. Visible à la fois sur le plan XZ et YZ, cette couche apparaît sur l'ensemble des échantillons prélevés dans le bloc. Cela signifie donc que cette couche recouvre la totalité du massif. Contrairement aux taches observées sur le bloc sans relasage, cette couche ne se répète pas sur la hauteur de l'échantillon. Celle-ci pourrait être liée à un arrêt de l'impression dû à un accident de fabrication.

L'observation au MEB des plans XZ et YZ permet de distinguer les différentes couches, ainsi que la zone relasée (Figure 4.10). Les couches présentent une hauteur d'environ 0.65 mm, correspondant au déplacement en Z entre chaque couche. Néanmoins, la profondeur relasée n'excède pas 0.2 mm, donnant donc un ratio de la profondeur sur la hauteur de couche $R_{Pr/H}$ d'environ 31%. On constate que les zones relasées sont quasiment exemptes de particules de Ta et de Nb infondues.

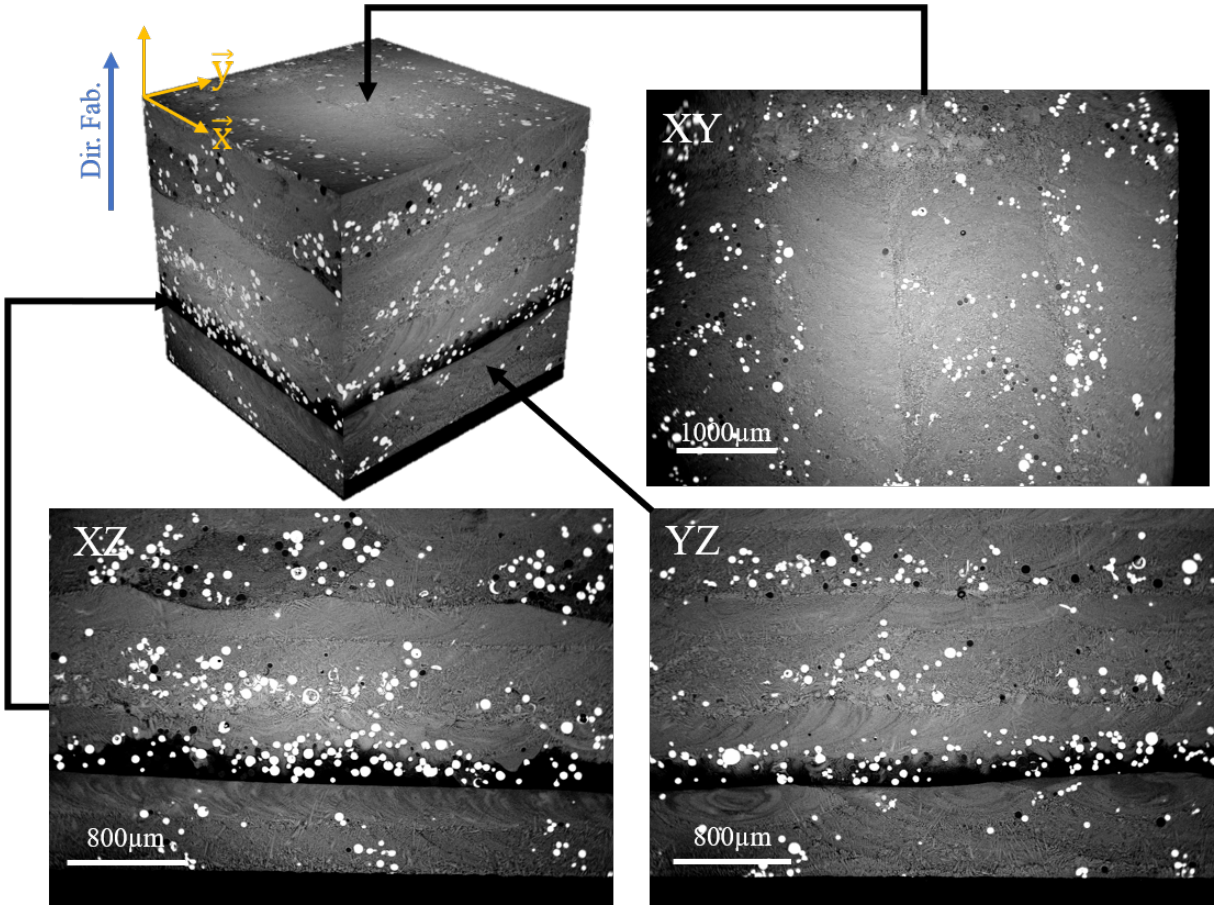


Figure 4.9 – Observation au MEB (détecteur BSD) des plans XY, XZ et YZ du bloc massif fabriqué avec relasage

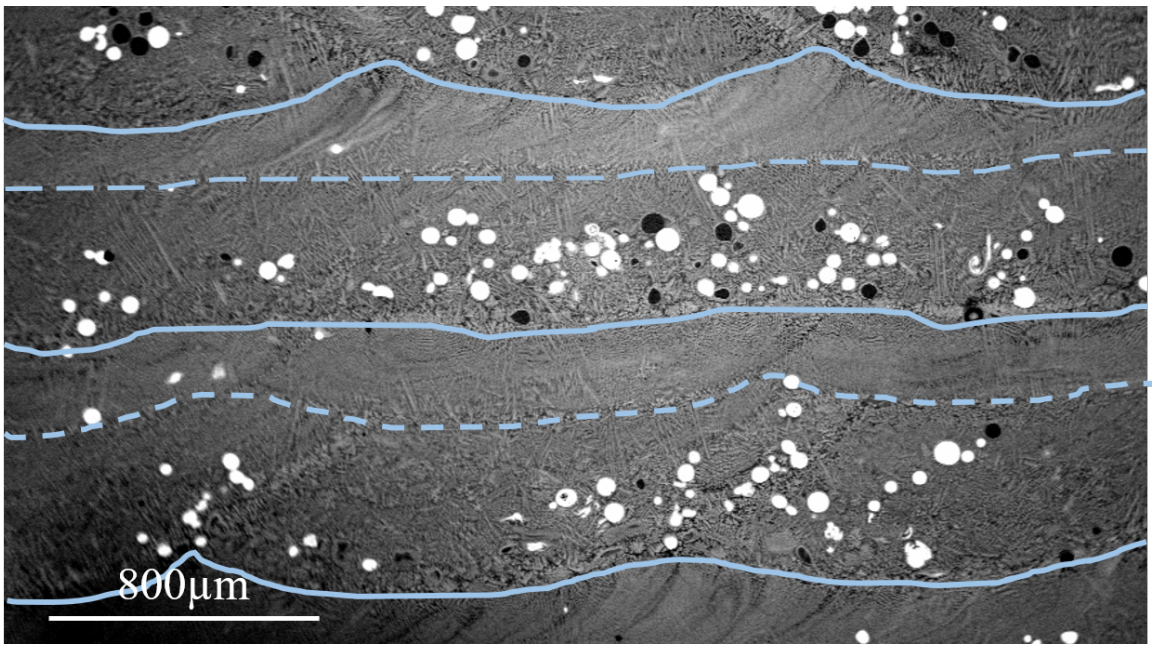


Figure 4.10 – Observation MEB en coupe du massif fabriqué avec Relasage (plan XZ). Les couches sont mises en avant par les lignes pleines, et la zone relasée par les lignes pointillées.

4.4 Analyse des phases présentes dans l'alliage

4.4.1 Modélisation thermodynamique

Cette section est consacrée à l'étude thermodynamique du TiVNbTa par la méthode CALPHAD. L'analyse portera dans un premier temps sur l'alliage équimolaire cible TiVNbTa. Compte tenu des écarts significatifs de composition chimique mis en évidence dans le Chapitre 3, ainsi que des hétérogénéités chimiques présentées précédemment, l'influence de variations de chimie sur la stabilité et la nature des phases en présence sera ensuite examinée.

4.4.1.1 Phases présentes dans l'alliage TiVTaNb équimolaire

Une première analyse a été faite de l'alliage à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire dans une situation hypothétique où l'alliage a eu un temps infini pour arriver dans sa configuration la plus stable. La concentration théorique des phases en fonction de la température dans cette situation est disponible en Figure 4.11.

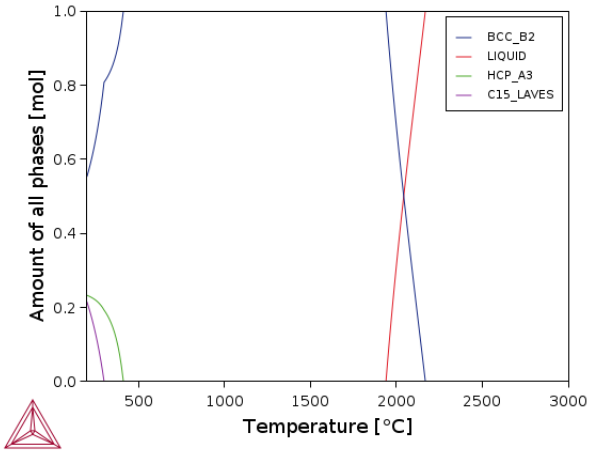


Figure 4.11 – Fractions molaires des phases en présence à l'équilibre pour différentes températures telles que calculées par Thermocalc pour l'alliage TiVNbTa équimolaire

Ce diagramme permet dans un premier temps de déterminer les températures de solidus et de liquidus prédites pour l'alliage à l'équilibre, respectivement de 1940°C et 2166°C.

On observe que la méthode CALPHAD prédit que l'alliage garde une unique phase BCC-B2 sur une large bande de température (entre 450°C et 1900°C). Cette phase correspond à une maille cubique centrée ordonnée, c'est-à-dire que les atomes auront des sites préférentiels dans la lattice (Figure 4.12). Néanmoins, la lecture de la documentation de la base de données TCHEA7 permet de voir que Thermocalc combine la phase BCC-B2 avec son équivalente désordonnée (BCC-A2) si la première est définie.

Il est difficile de différencier expérimentalement les phases A2 et B2. La phase désordonnée A2 est généralement plus stable à haute température, mais des exemples existent dans la littérature de phase ordonnée B2 à de telles températures [193]. Ces deux phases coexistent fréquemment dans le même alliage [193-196]. Il est donc impossible à partir de l'analyse Thermocalc de savoir la ou lesquelles des phases seront présentes.

Une phase hexagonale compacte (HCP) (Figure 4.13a) apparaît vers 410°C, composée exclusivement de Ti. Elle est suivie d'une phase C15-Laves (Figure 4.13b) à 289°, qui sont des phases cubiques intermétalliques de composition AB_2. Dans le cas de notre alliage, celle-ci est composée en majorité de V et Ta, suggérant qu'il s'agit d'une phase TaV_2.

Même si ces phases sont mathématiquement prédites par la méthode CALPHAD, les phases HCP et Laves n'ont que peu de chances d'être observées en réalité, du fait de leur faible température d'apparition. Les présentes prédictions ont été obtenues à l'aide d'une base de données CALPHAD spécifiquement développée pour les alliages à haute entropie réfractaires. Des résultats concordants ont également été rapportés dans la littérature à partir de bases de données Thermo-Calc initialement dédiées aux alliages à base de nickel (TCNI7 et TCNI8) [6, 64], renforçant la fiabilité des phases prédites et confirmant la robustesse des équilibres thermodynamiques identifiés.

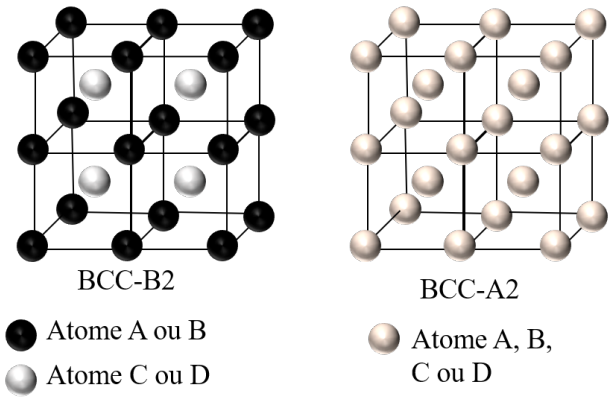


Figure 4.12 – Représentation schématique de quatre cellules unitaires des phases BCC-A2 et BCC-B2 [197]

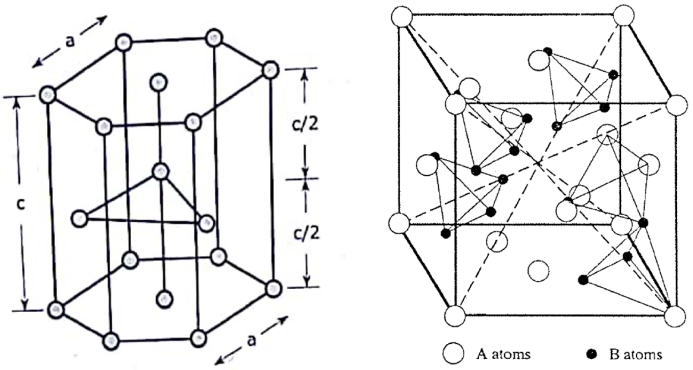


Figure 4.13 – Cellules unitaires des phases (a) HCP-A3 et (b) C15-Laves

Néanmoins, les procédés additifs comme le LP-DED sont connus pour conduire à la formation de phases métastables, hors équilibre, en raison des vitesses de refroidissement [188]. La méthode de Scheil-Gulliver, permettant de prédire les phases en présence pour ce genre de solidification rapide, a donc été utilisée.

Cette méthode va considérer la variation de composition de la phase liquide au fur et à mesure que les éléments à hauts points de fusion se solidifient. On considère trois hypothèses :

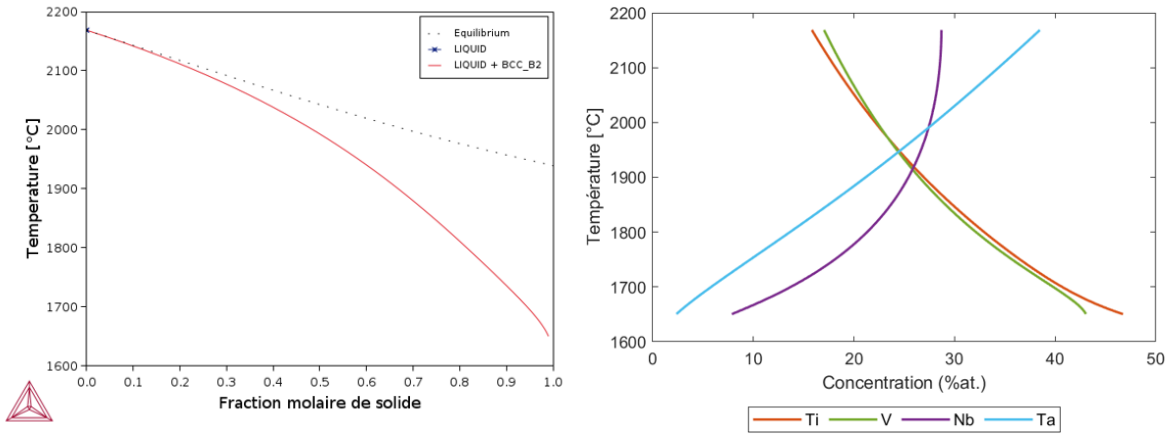
1. La diffusion est considérée comme parfaite dans la phase liquide
2. La diffusion est considérée comme nulle dans la phase solide
3. Il existe un équilibre à l'interface solide-liquide

La méthode va partir du liquidus et, à chaque pas de température, identifier une phase solide thermodynamiquement stable à partir de la composition actuelle du liquide. Une fraction infinitésimale du liquide se solidifie à cette phase et composition, et la composition du liquide est ajustée en conséquence pour le volume solidifié suivant.

On obtient dans le cadre de ce refroidissement une unique phase BCC-B2 (Figure 4.14a). Les températures de solidus et de liquidus calculées avec cette méthode sont de 1651°C et 2164°C. On observe une différence significative entre les valeurs de solidus entre le calcul à l'équilibre et la méthode de Scheil, pouvant s'expliquer par l'importante différence de composition entre la matière solidifiée à haute température, riche en Ta, et celle solidifiée à plus basse température, riche en éléments à plus faible point de fusion (Figure 4.14b). Le Nb présente une concentration intermédiaire dans la matière solidifiée à haute température, et une faible concentration à basse température.

On peut donc s'attendre, au vu de ces résultats, à d'importantes ségrégations des éléments au cours du refroidissement.

Là encore, ces résultats ont été obtenus dans la présente étude à partir d'une base de données dédiée aux alliages à haute entropie réfractaires. Des résultats similaires ont également été obtenus dans la littérature à l'aide de la base de données TCNI8 [6], confirmant la cohérence des résultats et renforçant la confiance dans leur validité.



(a) **(b)**

Figure 4.14 – (a) Évolution de la fraction molaire de solide lors du refroidissement de l'alliage équimolaire TiVNbTa, telle que calculée par Thermocalc à l'aide de la méthode de Scheil-Gulliver et (b) Évolution de la composition de la phase solidifiée au cours du refroidissement

4.4.1.2 Variation de la composition

Du fait des variations de composition rencontrées expérimentalement (voir section 3.3.3), il apparaît nécessaire de vérifier si celles-ci peuvent mener à l'apparition de nouvelles phases.

On utilise donc Thermocalc pour tracer les diagrammes de phase montrant l'évolution en fonction de la concentration des différents éléments (Figure 4.15). Ces diagrammes vont de l'alliage équimolaire sans l'élément concerné (fraction molaire nulle) jusqu'à l'élément pur (fraction molaire égale à 1).

On constate que l'ensemble des diagrammes de phase présente la même phase BCC-B2 sur une large plage de température. Aucune autre phase n'apparaît au-delà de 750°C, à l'exception de la phase HCP-A3 dans le cas de concentrations de Ti supérieures à 90%.

On n'observe pas de nouvelles phases par rapport à l'étude de l'alliage à l'équilibre. Cependant, on observe, pour des concentrations intermédiaires de V (Figure 4.15b) et pour de faibles concentrations en Nb (Figure 4.15c), l'apparition d'une deuxième phase BCC-B2. Ces deux phases, présentes globalement dans les mêmes proportions, se distinguent par leur composition. L'une d'elles est enrichie en éléments lourds, l'autre en éléments légers.

Il apparaît donc que des déviations de la composition, même importantes, ne devraient pas conduire à l'apparition de nouvelles phases.

4.4.2 Analyse expérimentale des phases

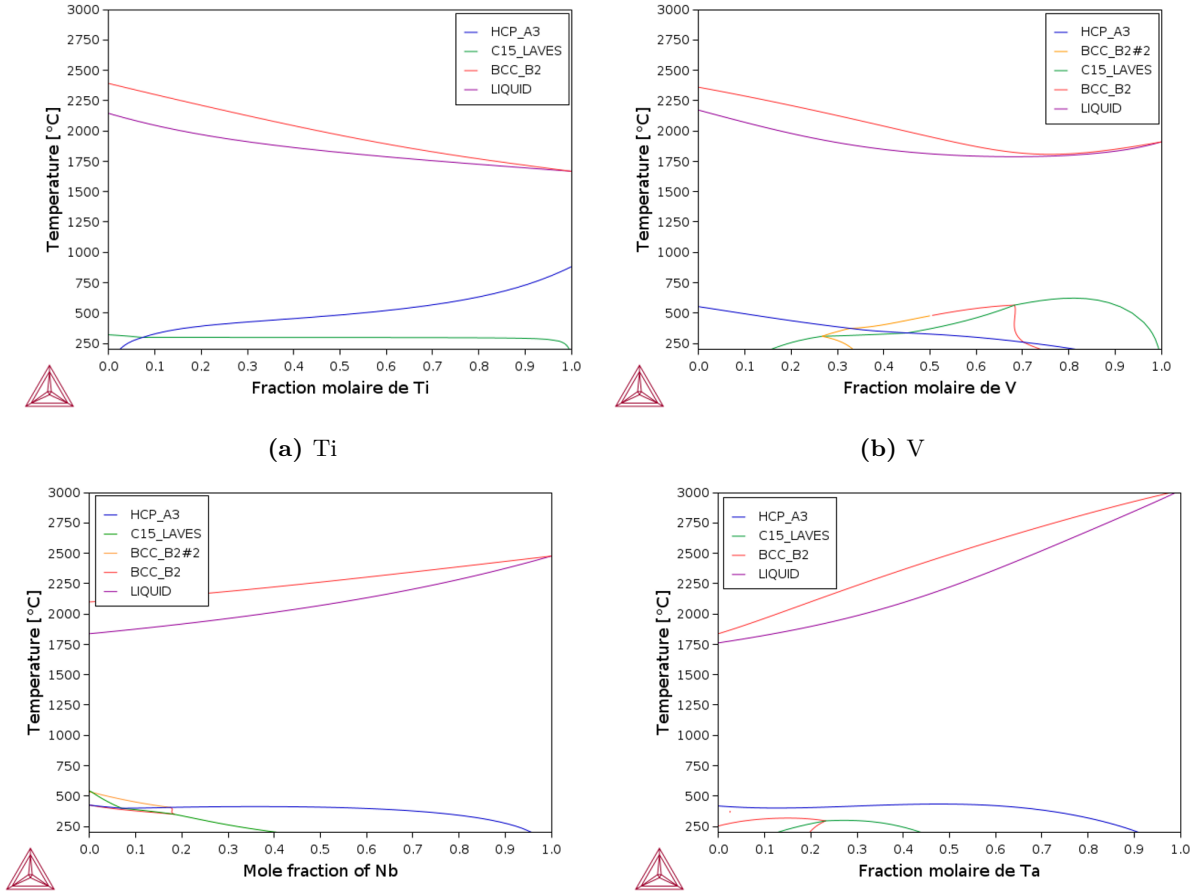
Cette section présente les différents travaux expérimentaux destinés à la caractérisation des phases en présence. Trois types d'analyses ont été utilisés : la Diffraction des Rayons X (DRX, voir Annexe C.1.2), la Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD, voir Annexe C.1.3) et la Microscopie Électronique en Transmission (MET). Cette section s'intéresse aux observations réalisées sur les échantillons bruts d'impression.

4.4.2.1 Diffraction des rayons X

L'analyse DRX a été appliquée à un échantillon de type mur mono-cordon, fabriqué à l'aide de la buse 10Vx, brut de fabrication. On utilise une source d'énergie Cu-Kα. Un intervalle d'angle 2θ compris entre 30° et 90° a été étudié.

Cette analyse met en évidence la présence de trois phases distinctes (Figure 4.16). La première, surlignée en vert, correspond à l'alliage TiVTaNb étudié. Il s'agit d'une phase BCC, avec un paramètre de maille 3.23Å. On observe une autre phase BCC avec un paramètre de maille de 3.3Å, surlignée en rouge, correspondant aux grains infondus de Nb et Ta.

Une dernière phase est mise en évidence par un unique pic de faible intensité à $2\theta \approx 40.2°$, surligné en jaune. Au vu de la faible quantité d'informations fournies, la DRX seule ne permet pas d'identifier cette phase supplémentaire, justifiant le recours à d'autres méthodes d'analyse.



(a) Ti **(b)** V

(c) Nb **(d)** Ta

Figure 4.15 – Diagramme de phases de l'alliage en fonction des variations des différents éléments constitutifs de l'alliage

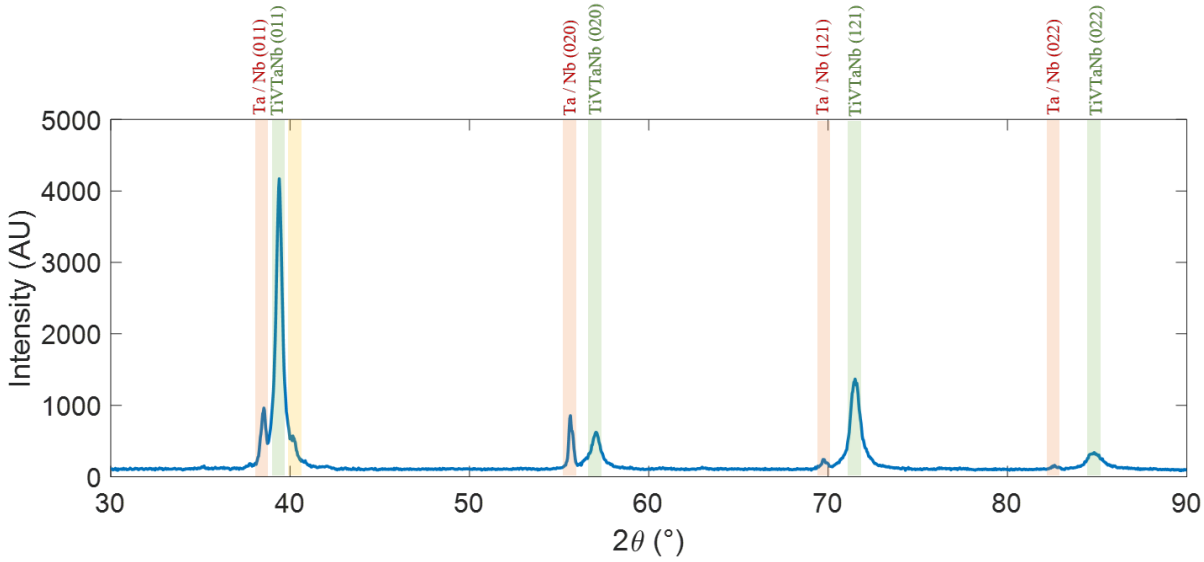


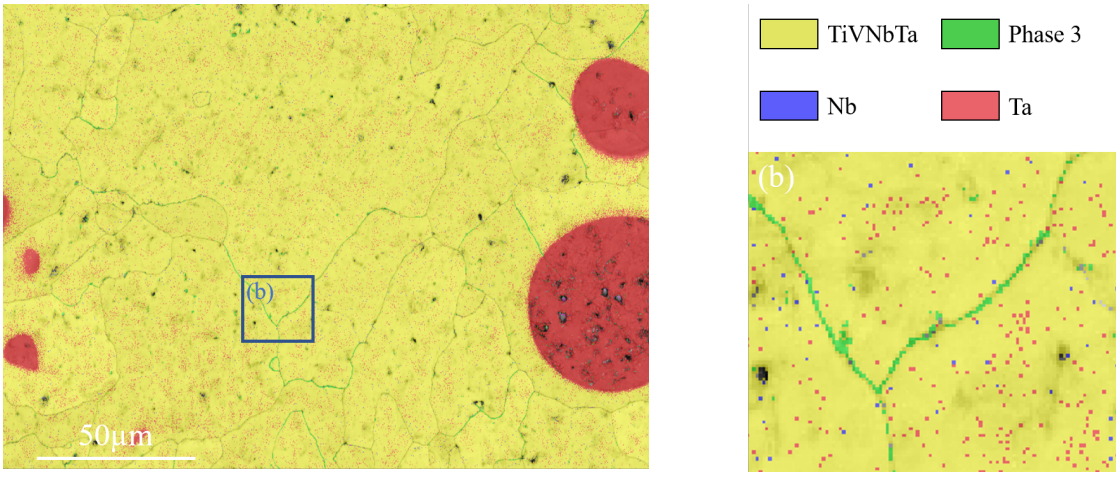
Figure 4.16 – Diffractogramme DRX de l'alliage TiVTaNb brut de fabrication, montrant trois phases distinctes

4.4.2.2 Analyse EBSD des phases

L'analyse EBSD a été utilisée dans un premier temps pour cartographier les phases dans les échantillons bruts de fabrication. Cette analyse a été réalisée sur de multiples échantillons, du mur mono-cordon à l'échantillon massif, fabriqués avec les buses 10Vx ou 24Vx, avec et sans relasage. Les résultats en termes d'analyse de phases sont similaires pour l'ensemble des échantillons bruts de fabrication étudiés. Sont présentés ici les résultats obtenus sur un échantillon massif fabriqué avec la buse 24Vx sans relasage, représentatif de l'ensemble des échantillons (Figure 4.17).

La phase principale apparaît en jaune, mais des pixels bleus et rouges, correspondant au Ta et au Nb purs, sont visibles. L'analyse EBSD est efficace pour différencier les groupes d'espace (BCC, FCC, HCP...). Elle rencontre cependant davantage de difficultés pour différencier les tailles de mailles [198, 199]. Pour différencier les phases TiVNbTa et Ta/Nb (deux phases BCC), il se repose donc sur la composition locale, mesurée par EDS. La présence de ces pixels de Nb et Ta pourrait donc s'expliquer par une concentration localement élevée de ces éléments.

On remarque également aux joints de grain la présence d'une autre phase, correspondant probablement au pic supplémentaire observé sur le diffractogramme DRX (Figure 4.16). Cette phase supplémentaire est indexée par le logiciel d'analyse comme étant une phase FCC. Cependant, sa petite taille rend son analyse précise par EBSD complexe, justifiant le recours à la microscopie électronique en transmission.



(a) **(b)**

Figure 4.17 – Cartographie de phase EBSD d'un échantillon massif brut d'impression fabriqué à l'aide de la buse 24Vx, superposée à une cartographie de contraste de bande. (a) Vue d'ensemble et (b) détail

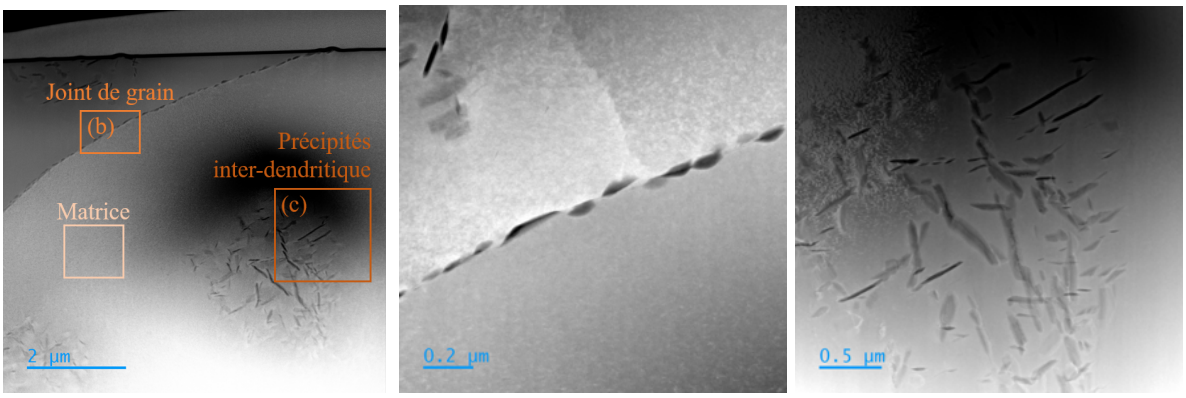
4.4.2.3 Motifs de diffraction en Microscopie Électronique en Transmission

Une analyse au Microscope Électronique en Transmission (MET) a également été conduite dans le but d'identifier et caractériser les phases en présence dans l'échantillon massif brut de fabrication. Trois zones distinctes ont été étudiées (Figure 4.18). La première est un joint de grains, où une phase supplémentaire a été observée lors des analyses EBSD (Figure 4.18b). La deuxième correspond à des précipités observés à l'intérieur d'un grain, dans un espace inter-dendritique (Figure 4.18c). Enfin, une dernière zone, correspondant à la matrice sans précipités, a été considérée comme référence.

Afin d'obtenir des informations sur les phases en présence, la méthode de la diffraction locale des électrons est employée (Selected Area Electron Diffraction, SAED). Comme pour l'analyse des bandes de Kikuchi, l'observation d'un motif de diffraction permet d'apporter des informations sur la structure cristalline considérée. Ici, le motif de diffraction se présente sous la forme de points lumineux, dont la configuration dépend de la structure cristalline observée et de son alignement avec le faisceau d'électrons.

On s'intéresse dans un premier temps à la matrice exempte de précipité (Figure 4.19a). Le motif de diffraction obtenu est visible en Figure 4.19b. Les analyses DRX et EBSD ayant permis d'identifier la phase comme une phase BCC, une analyse de la littérature permet de confirmer qu'un tel motif est obtenu quand le faisceau d'électrons incident est aligné selon la direction [111] du réseau (Figure 4.19c) [200].

Ce motif de diffraction est normalisé à l'aide de la distance séparant l'échantillon et le plan d'observation et de la longueur d'onde des électrons étudiés. Il permet de remonter à certaines distances interréticulaires.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.18 – Observation MET à faible grossissement des zones analysées dans le cadre de l'étude MET dédiée à l'identification des phases en présence dans un échantillon massif brut d'impression

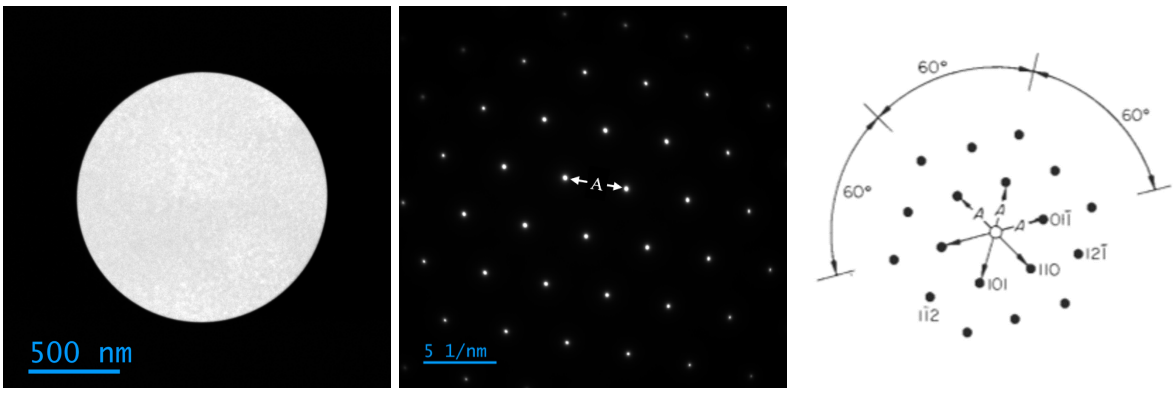
Par exemple, à l'aide de la distance A annotée sur la Figure 4.19b, il est possible de remonter jusqu'à la distance d_{110} séparant les plans 110 [201].

$$d_{110} = \frac{1}{A} \tag{4.5}$$

Connaissant d_{110}, il est possible de remonter à la taille de maille a par :

$$a = \sqrt{2}\, d_{110} \tag{4.6}$$

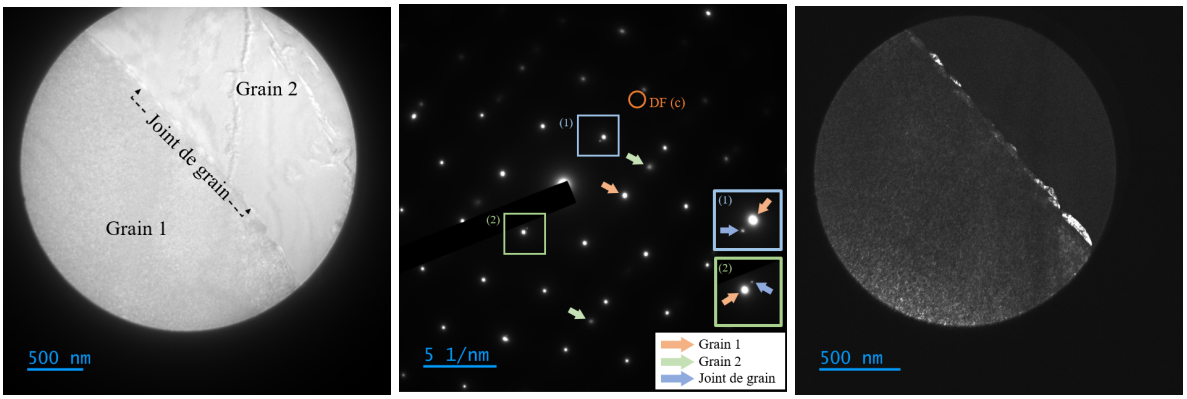
Pour le schéma étudié, on mesure $A = 4.259nm^{-1}$, permettant d'obtenir $d_{110} = 2.35$Å et $a = 3.32$Å. Cette valeur est proche de la taille de maille obtenue par DRX ($a = 3.23$Å, voir section 4.4.2.1).



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.19 – Analyse SAED de la matrice exempte de précipité d'un échantillon massif brut d'impression. (a) Observation MET de la zone étudiée, (b) Schéma SAED résultant (c) Représentation du schéma SAED typiquement obtenu pour une structure BCC avec un faisceau aligné selon [111] [200]

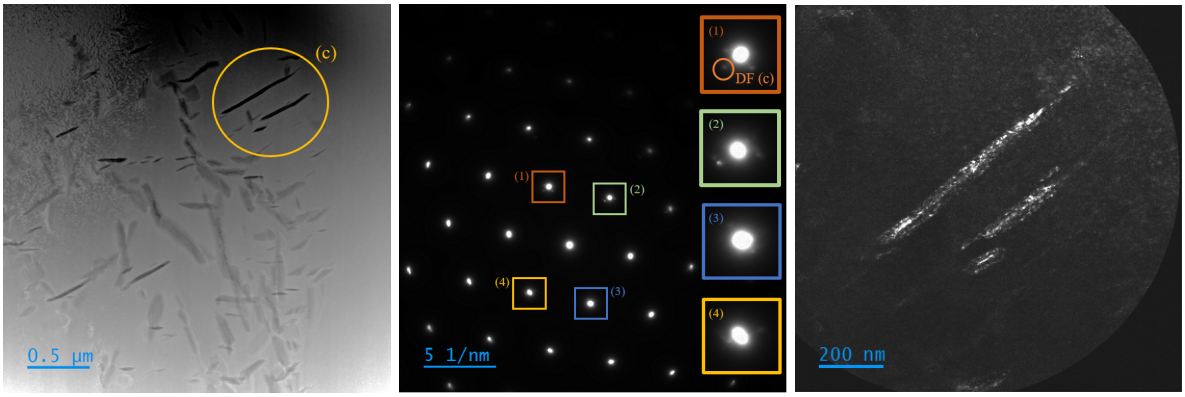
L'analyse suivante a été réalisée sur un joint de grain (Figure 4.20). Le schéma de diffraction obtenu est donc la somme de l'influence de deux grains et du joint de grain à leur interface (Figure 4.20b). La contribution du grain 1, sur lequel le faisceau a été aligné, apparaît nettement (flèches oranges), et est semblable à celle observée pour la matrice seule. La contribution du grain 2, moins bien aligné avec le faisceau, apparaît moins nettement (flèches vertes). Une 3e contribution apparaît sous la forme d'une ligne de faisceau de petite taille (flèches bleues, encadrés (1) et (2)). L'observation en champ sombre de la contribution d'un de ces faisceaux (cercle labellisé DF pour Dark Field, champ sombre) montre qu'ils correspondent au joint de grain. La distance entre chacun de ces faisceaux et le faisceau central est égale à $3.867nm^{-1}$.



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.20 – Analyse SAED d'un joint de grain. (a) Imagerie MET de la zone étudiée (b) Schéma SAED obtenu. Les contributions des grains et du joint de grain sont indiquées par les flèches colorées. Les encadrés (1) et (2) sont des grossissements locaux mettant en avant les schémas de diffraction du joint de grain. (c) Analyse en champ sombre, prenant uniquement le faisceau diffracté entouré sur (b), labellisé DF pour Dark Field, montrant que cette contribution correspond au joint de grain.

Une analyse similaire a été réalisée sur les précipités inter-dendritiques (Figure 4.21). On observe là encore le motif de diffraction correspondant à la matrice sans précipité, cette fois-ci associé à des faisceaux de petite taille entourant ceux de la matrice (Figure 4.21b). Une analyse en champ sombre d'un de ces faisceaux de petite taille confirme qu'ils constituent bien la contribution des précipités (Figure 4.21c).



(a) **(b)** **(c)**

Figure 4.21 – Analyse SAED des précipités. (a) Imagerie MET de la zone étudiée (b) Schéma SAED obtenu. Les encadrés (1) à (4) sont des grossissements locaux mettant en avant les schémas de diffraction des précipités. (c) Analyse en champ sombre, prenant uniquement le faisceau diffracté entouré sur (b), labellisé DF pour Dark Field, montrant que cette contribution correspond aux précipités.

Une analyse EDS en transmission de la composition du joint de grain et des précipités permet d'observer que cette phase supplémentaire est riche en Ti et en C (Figure 4.22 et 4.23).

Au terme de ces analyses DRX, EBSD et MET, les éléments suivants au sujet des précipités sont connus :

1. L'un de ses pics caractéristiques sur l'analyse DRX se trouve à $2\theta \approx 40.2°$.
2. Celle-ci possède une structure FCC
3. La distance séparant un de ses faisceaux du faisceau central sur un schéma SAED est égale à 3.867 nm^{-1}
4. Celle-ci est riche en Ti et en C.

La mise en relation de ces éléments permet d'identifier cette phase supplémentaire comme étant un Carbure de Titane FCC, avec un paramètre de maille a=4.48Å. Cette valeur de paramètre de maille est significativement plus élevée que celle habituellement rencontrée dans la littérature pour un Carbure de Titane TiC stœchiométrique, de 4.33Å [202, 203]. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette différence :

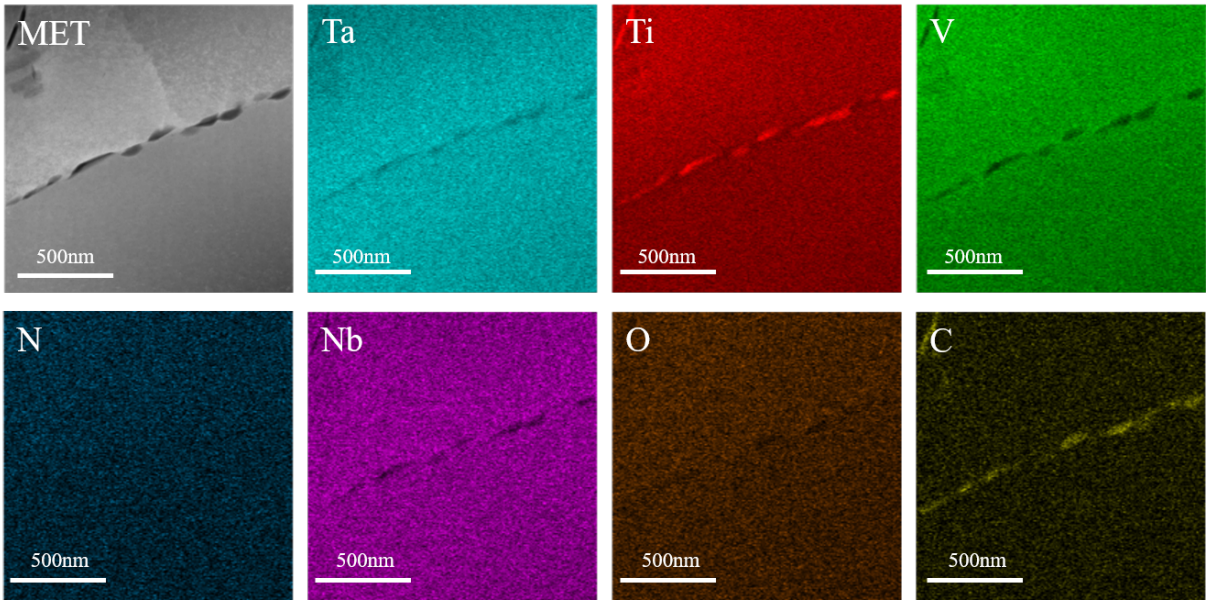


Figure 4.22 – Observation MET du joint de grain étudié et cartographie de concentration de Ta, Ti, V, Nb, N, O et C, montrant une concentration supérieure de Ti et de C au joint de grain

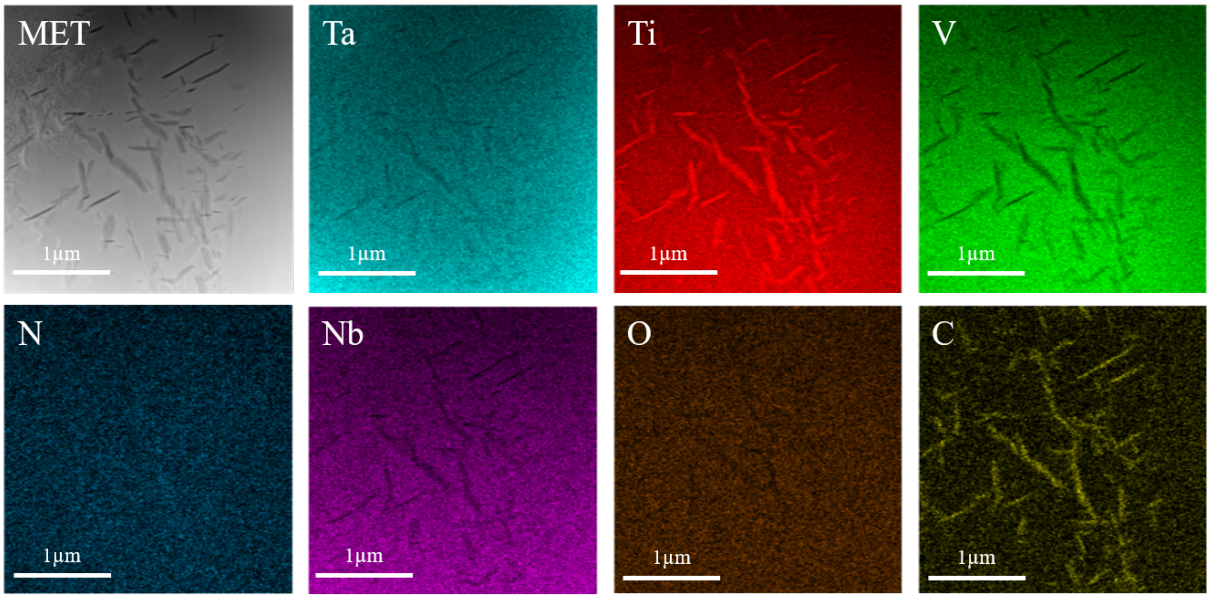


Figure 4.23 – Observation MET des précipités étudiés et cartographie de concentration de Ta, Ti, V, Nb, N, O et C, montrant une concentration supérieure de Ti et de C au sein des précipités

- Le faible nombre de faisceaux de diffraction SAED et de pics DRX conduit à une incertitude importante sur la valeur du paramètre de maille expérimental.
- Une légère déviation de la stœchiométrie (TiC_x avec $0.9 < x < 1$) peut conduire à une légère augmentation de la taille de maille [204].
- Le procédé de fabrication employé peut conduire à des distorsions importantes de la lattice.
- D'autres éléments peuvent être présents dans la phase, dans des proportions suffisamment faibles pour ne pas apparaître sur les cartographies de composition mais suffisamment importantes pour impacter le paramètre de maille.

D'autres études sur le TiVNbTa rapportent la formation de phases riches en Ti [53-56]. Celles-ci peuvent être composées de Ti seul [54, 55], ou combinées à de l'oxygène [53, 56]. Cependant, cette étude est la première à rapporter la précipitation de carbure de titane.

La présence de C dans l'échantillon pourrait être due à une contamination lors de la fabrication, ou lors de la production des poudres. L'analyse de composition des poudres réalisée par le fabricant rapporte en effet la présence de C dans la plupart des poudres (Table 4.2).

Table 4.2 – Concentrations de C dans les poudres pures telles que mesurées par le fournisseur

	Ti	V	Nb	Ta
Concentration C [%m]	0.01	0.0	0.02	0.0015

4.5 Morphologie et orientation des grains du TiVNbTa obtenu par LP-DED

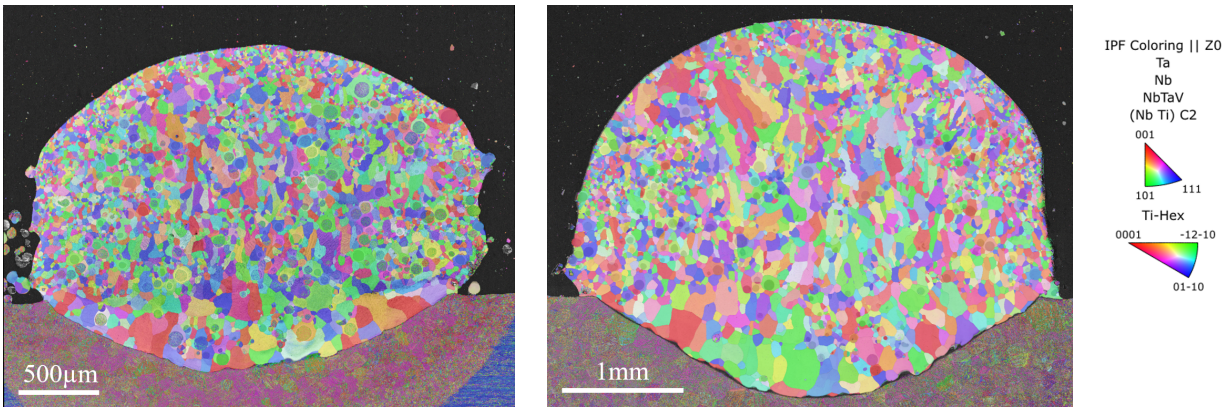
L'analyse EBSD présentée dans la section précédente a également été exploitée pour étudier la taille, l'orientation et la morphologie des grains. Deux grains sont considérés comme distincts si leur désorientation mutuelle atteint au moins 10°. L'influence des paramètres de fabrication sera quantifiée, en commençant par l'effet de l'énergie de dépôt, puis celui du relasage.

4.5.1 Microstructure des murs monocordons

4.5.1.1 Influence de l'énergie de déposition

On s'intéresse dans un premier temps à la morphologie des grains dans des murs de 5 cordons de haut fabriqués avec la buse 24Vx. On s'intéresse à deux murs, le premier fabriqué avec une faible énergie (P=1200 W, V=1000 mm/min et G=7.5 g/min) et un deuxième fabriqué avec une haute énergie (P=1500 W, V=500 mm/min et G=5 g/min).

On observe pour les deux échantillons une microstructure majoritairement équiaxe (Figure 4.24), sans orientation préférentielle. La taille des grains varie le long de la hauteur des échantillons. Celle-ci est maximale sous la ligne de surface du substrat. La partie centrale des échantillons est composée de grains plus allongés le long de la direction de fabrication. Enfin, sur les bords latéraux et supérieurs des échantillons, on observe des grains équiaxes de plus petite taille.



(a) Faible énergie **(b)** Haute énergie

Figure 4.24 – Cartographie d'orientation selon Z de la coupe de murs monocordons fabriqués (a) à faible énergie (P=1200 W, V=1000 mm/min et G=7.5 g/min) et (b) à haute énergie (P=1500 W, V=500 mm/min et G=5 g/min)

On s'intéresse à la taille des grains et à leur allongement. L'allongement est calculé en réalisant une régression elliptique de la morphologie du grain et en calculant le rapport entre les deux diamètres de l'ellipse obtenue. Un grain parfaitement équiaxe aura, dans ce contexte, une valeur d'allongement de 1.

Pour ces deux quantités d'intérêt, on calcule pour les deux échantillons la moyenne arithmétique, la moyenne pondérée par la surface et la médiane. Pour la taille des grains, on remarque que les grains sont significativement plus grands pour l'échantillon fabriqué à haute énergie (Table 4.3). L'utilisation d'une puissance et d'un grammage élevés et d'une vitesse de tête d'impression faible permet de diminuer la vitesse de refroidissement, expliquant la taille de grains supérieure de l'échantillon à haute énergie [186].

Dans les deux échantillons, on peut voir que les valeurs moyennes et médianes d'allongement sont proches de 2, montrant que les grains sont modérément allongés. On n'observe cependant pas de différences significatives entre les deux échantillons (Table 4.4). Ce résultat est surprenant, car l'utilisation d'une

énergie élevée conduit à un gradient de température important, qui devrait à son tour entraîner la formation de grains colonnaires [186].

Table 4.3 – Moyennes arithmétiques, moyennes pondérées par la surface et valeurs médianes des tailles de grains des murs monocordons fabriqués avec la buse 24Vx, avec énergie haute et énergie basse. Cette taille est déterminée à partir de la surface des grains, via un diamètre équivalent.

Échantillon	Taille Moy Arithmétique [μm]	Taille Moy Pondérée [μm]	Taille Médiane [μm]
Faible énergie	27.2	76.1	12.9
Haute énergie	46.2	123	24.0

Table 4.4 – Moyennes arithmétiques, moyennes pondérées par la surface et valeurs médianes des allongements de grains des murs monocordons fabriqués avec la buse 24Vx, avec énergie haute et énergie basse

Échantillon	Allongement Moy Arithmétique	Allongement Moy Pondérée	Allongement Médian
Faible énergie	1.91	1.83	1.68
Haute énergie	1.90	1.97	1.65

Plusieurs facteurs peuvent influencer la morphologie des grains. Les facteurs principaux sont le gradient de température et la vitesse de refroidissement du bain de fusion. Un gradient de température faible et une vitesse de refroidissement élevée vont entraîner la formation de grains équiaxes. L'inverse produira des grains plus colonnaires le long du gradient de température. Dans le cas de la fabrication additive, il est également important de prendre en compte le cyclage thermique d'une couche n au moment du dépôt des couches subséquentes, pouvant entraîner un grossissement local des grains [92].

Pour les gros grains équiaxes situés sous la ligne de surface du substrat, la grande taille des grains peut justement être attribuée à l'échauffement cyclique au cours de la fabrication et à la faible conductivité thermique du substrat, conduisant à une accumulation de chaleur et à ces grains de plus grande taille. L'augmentation de la concentration en Ti liée au substrat peut également avoir un impact.

À l'inverse, la surface de l'échantillon n'a pas subi de cyclage thermique, expliquant sa microstructure plus fine. Leur morphologie équiaxe est le signe d'un gradient thermique faible et d'une vitesse de refroidissement élevée. De plus, les instabilités de la surface du bain de fusion peuvent mener à de multiples sites de nucléation. Cette taille de grain plus faible permet d'apporter une explication à la dureté plus importante relevée au sommet de ces échantillons (voir section 4.3.1.2).

Pour les grains plus allongés dans la zone intermédiaire, cette morphologie montre la présence d'un gradient thermique plus important entre le haut et le bas du bain de fusion au moment du dépôt de la couche. Ces grains ne peuvent néanmoins pas être qualifiés de colonnaires, et ne se propagent pas entre plusieurs couches. Généralement, l'absence de ces grains colonnaires peut être expliquée par une énergie de dépôt faible. Cependant, nous avons pu voir qu'une augmentation de l'énergie ne conduit pas à une augmentation significative de l'allongement moyen des grains (Table 4.4).

Une autre explication peut venir de la présence de poudre de Ta et de Nb non fondus dans l'échantillon. En effet, une observation rapprochée des figures de pôle inverses montre que ces poudres infondues s'intègrent dans la microstructure de l'échantillon (Figure 4.25). Ces poudres seraient donc des points de nucléation pour la microstructure, perturbant la formation de grains colonnaires.

4.5.1.2 Effet du relasage

Une cartographie EBSD a été réalisée sur un mur mono-cordon de 5 couches d'épaisseur. Celui-ci a été imprimé avec la buse 10Vx, avec des paramètres de dépôt permettant une faible épaisseur de couche (P=500 W, V=1000 mm/min et G=3.5 g/min) et un relasage (P=500 W et V=400 mm/min). Ce mur mono-cordon est, à ce jour, l'échantillon présentant la plus faible concentration de poudres de Ta et Nb infondues (Figure 4.26a), la dernière couche en étant totalement exempte (au vu de la section de l'échantillon). Cet échantillon est également celui sur lequel des mesures de dureté ont été réalisées sur la hauteur, montrant une diminution de la dureté sur la dernière couche (Figure 4.5c, courbe bleue).

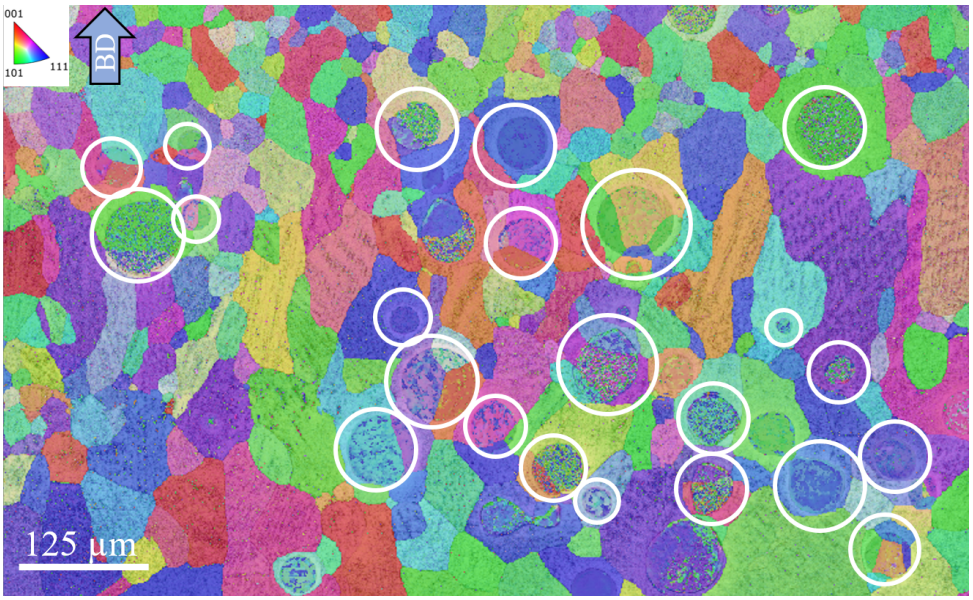
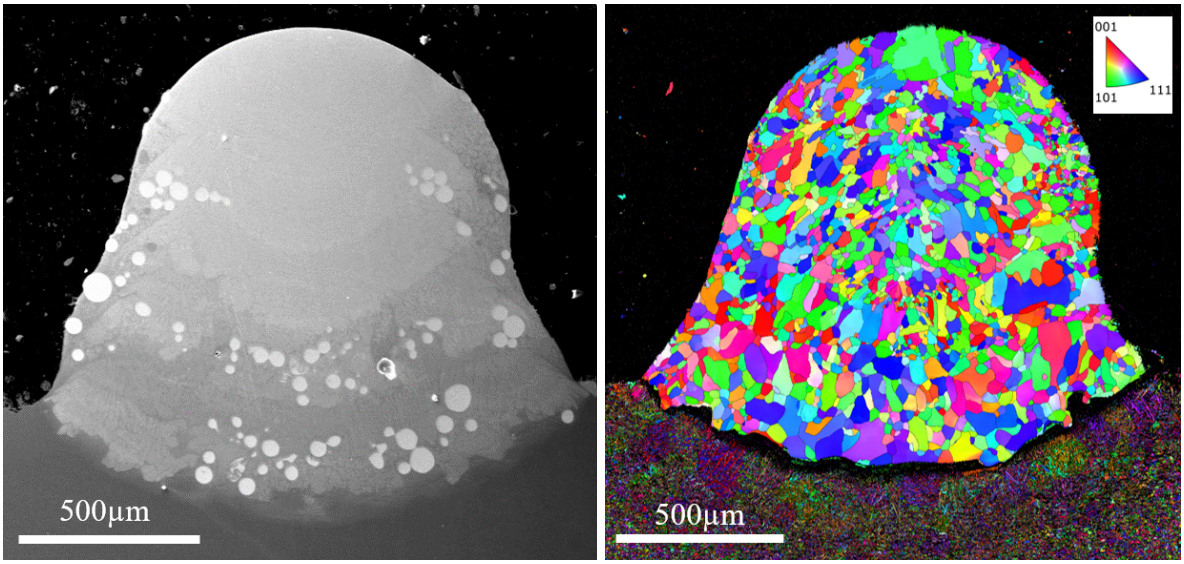


Figure 4.25 – Détail de la cartographie d'orientation selon z du mur mono-cordon fabriqué avec énergie faible. Des poudres de Ta et de Nb non fondues sont mises en évidence par les cercles blancs. On constate qu'elles s'intègrent à la microstructure environnante

On remarque tout d'abord que, malgré l'absence de grains de Ta sur la partie supérieure de l'échantillon, la microstructure demeure constituée de grains de petite taille, ne dépassant pas la limite des bains de fusion (pas de grains colonnaires) (Figure 4.26). Cette observation montre que, si les grains non fondus peuvent agir comme des points de nucléation, leur absence n'est pas une condition suffisante pour expliquer l'absence de grains colonnaires malgré les fortes énergies utilisées. Le haut point de fusion de l'alliage peut également jouer un rôle.

On observe également un grain de grande taille au sommet de l'échantillon, expliquant la chute de dureté observée dans cette zone (Figure 4.5c, courbe bleue).



(a) **(b)**

Figure 4.26 – (a) Observation MEB de la section d'un mur monocordon fabriqué avec les paramètres de dépôt P=500 W, V=1000 mm/min et G=3.5 g/min et une étape de relasage (P=500 W et V=400 mm/min). (b) Cartographie EBSD de l'orientation des grains selon z correspondante

Une analyse de la dureté a été menée sur les murs mono-cordons pour observer l'influence de la vitesse de dépôt et du relasage. La dureté est variable sur la section d'un même échantillon, celle-ci étant influencée par la présence des grains de Ta et Nb. Ceci est particulièrement vrai pour les échantillons non relasés. On s'intéresse donc à la valeur maximale de dureté sur chaque mur mono-cordon, tous fabriqués avec la

buse 10Vx et G=3.5 g/min, P=500 W, avec ou sans un relasage à P=500 W et V=400 mm/min. Les résultats ne montrent pas de tendance entre la valeur de dureté maximale de l'échantillon et la vitesse de dépôt (Figure 4.27).

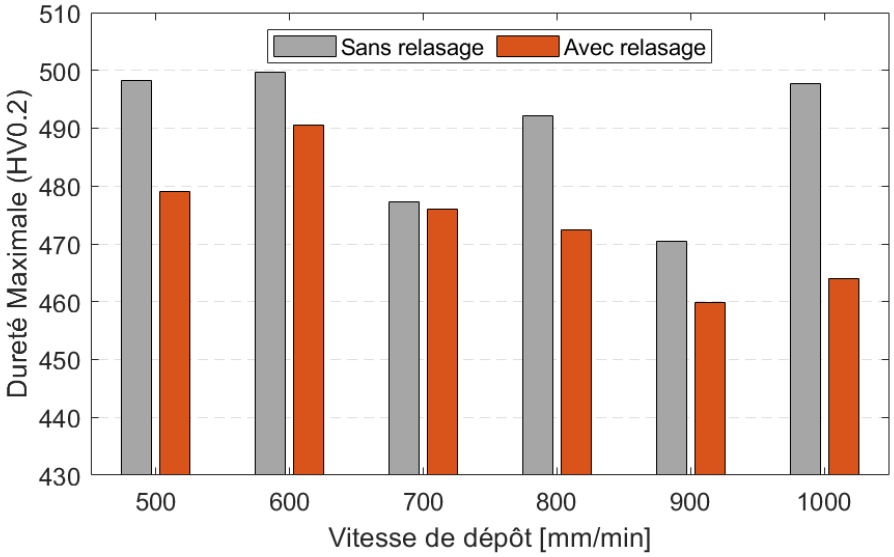


Figure 4.27 – Dureté maximale de murs monocordon fabriqués avec la buse 10Vx et G=3.5 g/min, P=500 W, avec ou sans un relasage à P=500 W et V=400 mm/min et différentes vitesses de dépôt

Cependant, on constate que les échantillons fabriqués sans relasage possèdent une dureté maximale systématiquement plus importante que celle de leurs homologues relasés, et ce malgré la concentration plus importante de grains de Ta et Nb, plus mous, dans ces échantillons. Cette observation peut s'expliquer par les variations de taille de grains (voir section 4.5.2), ainsi que par l'évaporation lors du relasage des éléments légers à faible point de fusion, conduisant à une réduction du durcissement en solution solide.

4.5.2 Microstructure des blocs massifs

Pour chacun des blocs massifs fabriqués (avec et sans relasage), une cartographie EBSD de dimension 2.5 x 2 mm a été réalisée selon le plan XZ, Z étant la direction de fabrication.

La figure de pôle inverse de la cartographie EBSD réalisée sur le bloc massif sans relasage est visible en Figure 4.28. En utilisant une image MEB de la zone d'intérêt, on retrouve les limites inférieures et supérieures du bain de fusion, représentées en pointillé blanc. On observe une différence significative de microstructure entre les parties supérieures et inférieures du bain de fusion, avec une limite nette entre ces deux zones, mise en avant par la ligne pointillée noire.

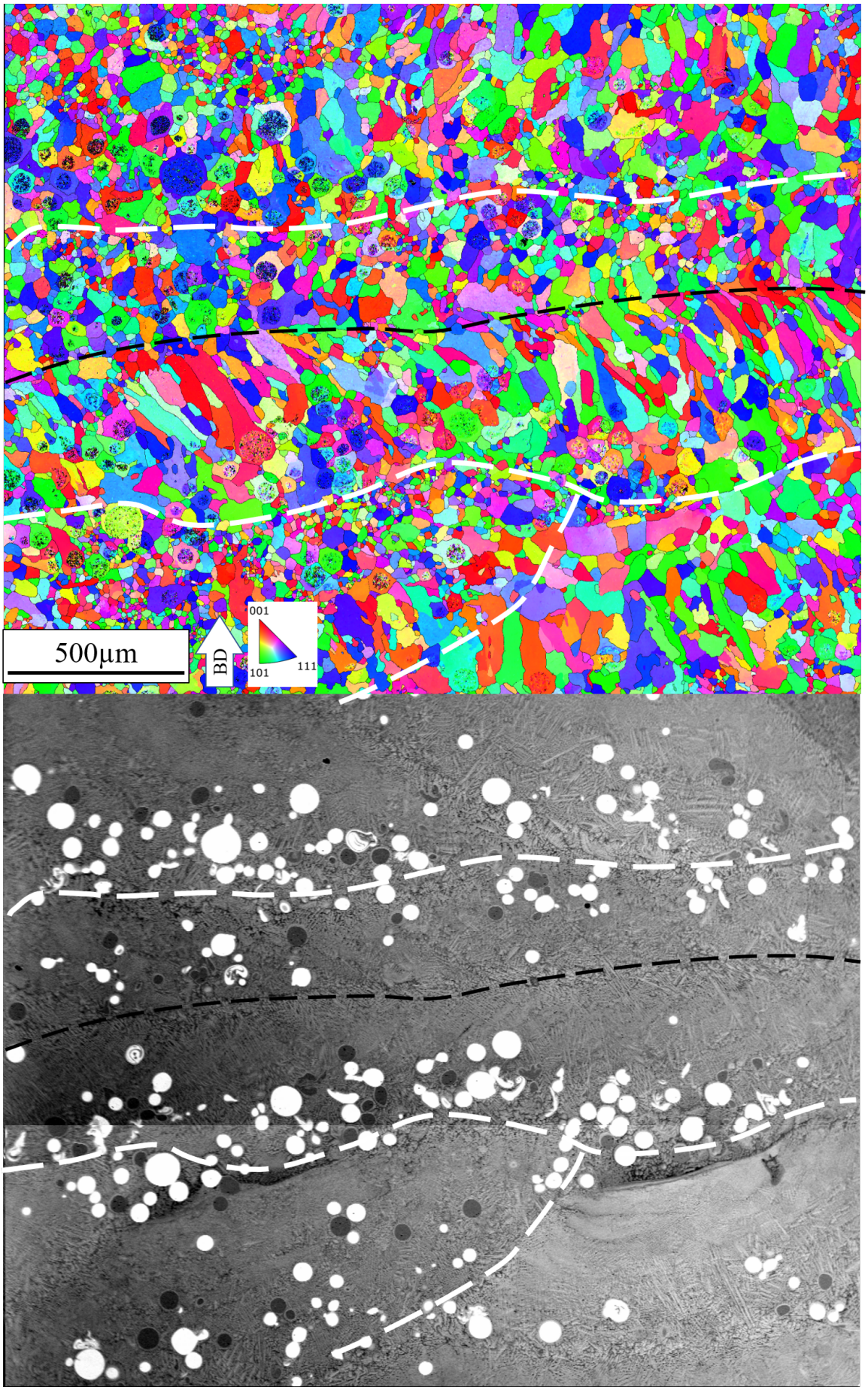


Figure 4.28 – (Haut) Figure de pôle inverse selon z de la cartographie EBSD réalisée sur le bloc massif sans relasage. (Bas) Imagerie MEB (capteur BSD) de la zone où a été réalisée l'analyse EBSD

La partie inférieure présente une fraction significative de grains allongés, orientés selon la direction de fabrication. La partie supérieure est au contraire constituée uniquement de grains équiaxes. On peut, à partir de ces observations, remonter à la cinétique de solidification de l'alliage lors de la fabrication (Figure 4.29).

Le fond du bain de fusion se solidifie sous la forme de grains colonnaires, en raison de sa proximité avec la pièce solide, conduisant à la formation d'un important gradient de température. Cette croissance colonnaire est imparfaite, du fait de la présence de poudres infondues, agissant comme des points de nucléation supplémentaires. Arrivée aux deux tiers environ de la couche, la matière commence à se solidifier en grains équiaxes, ce qui peut être dû à une diminution du gradient thermique local ou à une accélération de la vitesse de refroidissement.

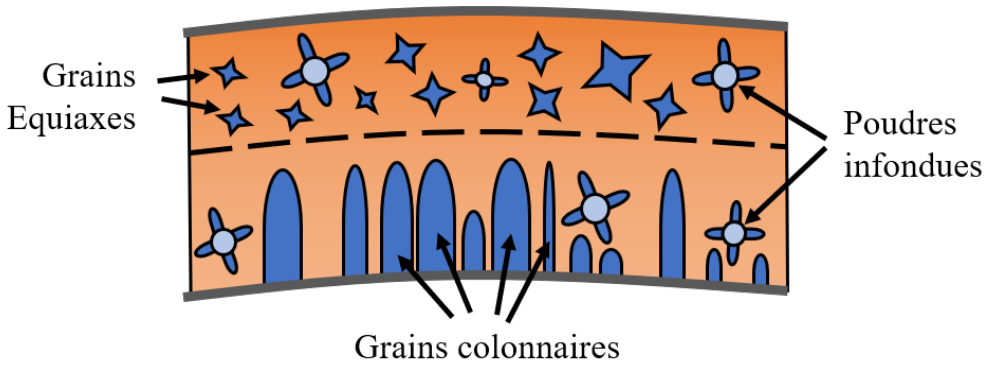


Figure 4.29 – Représentation schématique de la cinétique de refroidissement du bain de fusion dans le cas du bloc massif sans relasage

L'observation de la figure de pôle inverse pour la cartographie réalisée sur le massif avec relasage montre une microstructure différente (Figure 4.30). Contrairement à l'échantillon fabriqué sans relasage, le bas du bain de fusion est majoritairement équiaxe. La partie supérieure, correspondant à la zone fondue par le relasage et délimitée par les pointillés jaunes, présente des grains colonnaires couvrant la hauteur de la zone.

Avant l'étape de relasage, la microstructure devrait être semblable à celle observée sur le massif sans relasage (Figure 4.31a). Lors de l'étape de relasage, la partie supérieure constituée de grains équiaxes est refondue. Ce nouveau bain de fusion se solidifie en une structure colonnaire, du fait du gradient de température engendré par la proximité de la matière solide (Figure 4.31c).

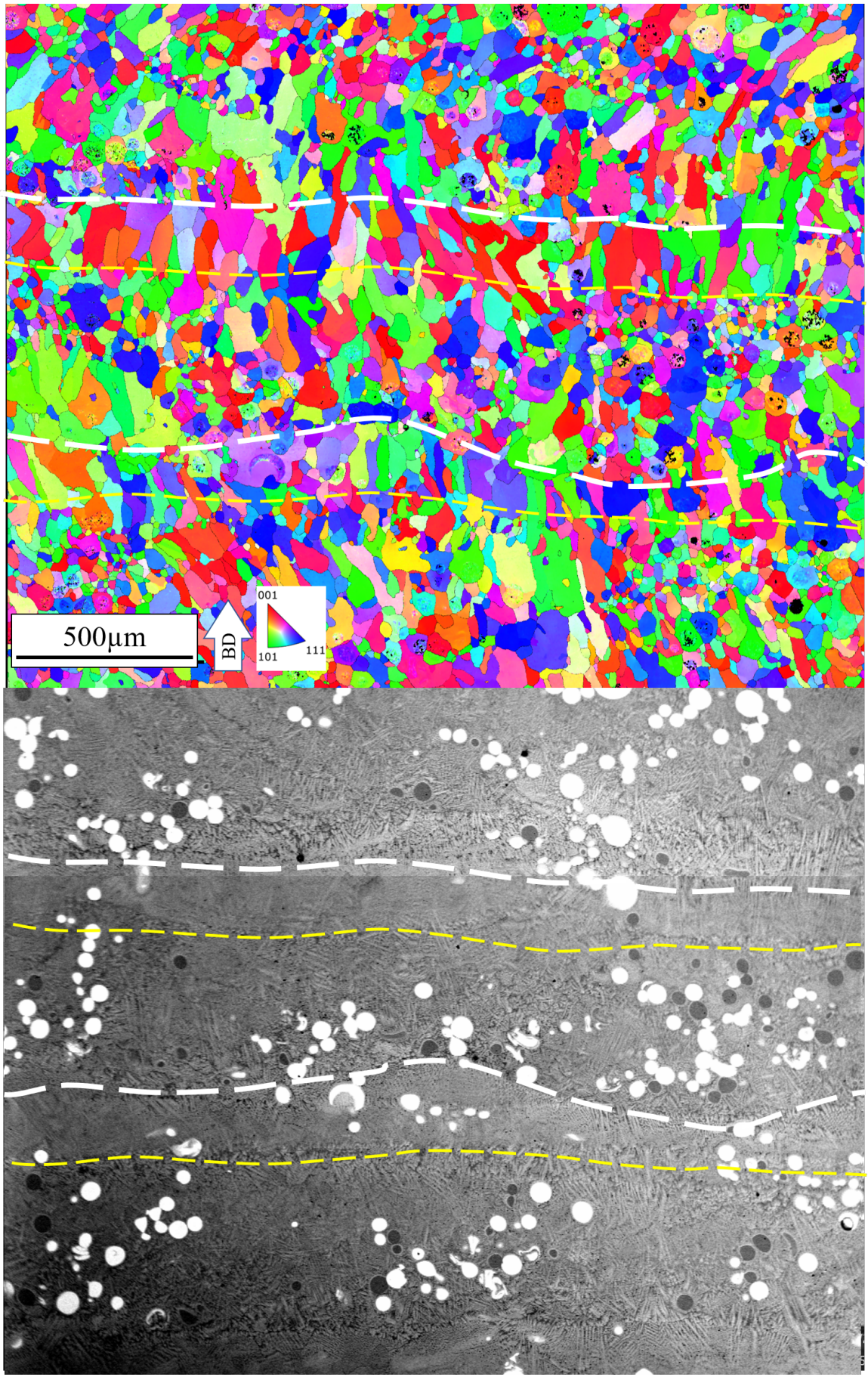


Figure 4.30 – (Haut) Figure de pôle inverse selon z de la cartographie EBSD réalisée sur le bloc massif avec relasage. (Bas) Imagerie MEB (capteur BSD) de la zone où a été réalisée l'analyse EBSD

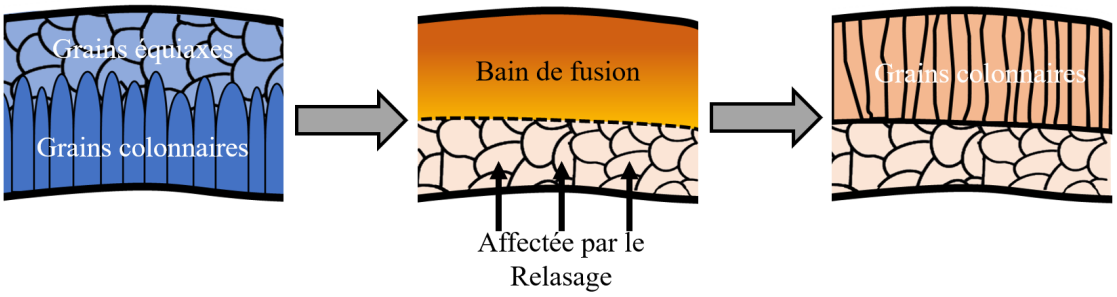


Figure 4.31 – Représentation schématique de l'impact du relasage sur la cinétique de refroidissement et la microstructure de l'échantillon. (a) Microstructure brute de dépôt. (b) Relasage. (c) Solidification post-relasage.

Le comportement de la partie inférieure est plus complexe du fait du cyclage thermique. On peut supposer que la morphologie de ses grains est affectée par l'apport de chaleur du relasage (Figure 4.31b). Cette partie passe donc d'une microstructure colonnaire à équiaxe, expliquant les observations. Néanmoins, cette structure équiaxe pourrait également être due à la présence des poudres non fondues.

Le relasage va également significativement impacter la taille des grains (Table 4.5). On observe une augmentation de la taille moyenne pondérée par la surface, et une diminution de la taille moyenne arithmétique et de la taille médiane. Cela peut se traduire par une augmentation de la taille globale, et l'apparition de multiples grains de petite taille, faisant diminuer les valeurs de médiane et de moyenne arithmétique. En effet, on décompte davantage de grains sur la cartographie du massif relasé (8127) que dans celle du massif non-relasé (7826). L'allongement des grains n'est pas significativement affecté (Table 4.6).

Dans les deux cas, cette microstructure est complexe. Elle est le résultat de nombreux paramètres d'entrée, comme l'historique thermique de la pièce, ainsi que la présence de poudres infondues.

Table 4.5 – Moyennes arithmétiques, moyennes pondérées par la surface et valeur médiane des tailles de grains mesurés sur la cartographie EBSD réalisée sur les blocs massifs, avec et sans relasage

Échantillon	Taille Moy Arithmétique $[\mu m]$	Taille Moy Pondérée $[\mu m]$	Taille Médiane $[\mu m]$
Avec Relasage	23.9	64.2	8.7
Sans Relasage	27.1	60.8	15.4

Table 4.6 – Moyennes arithmétiques, moyennes pondérées par la surface et valeurs médianes de l'allongement de grains mesurés sur la cartographie EBSD réalisée sur les blocs massifs, avec et sans relasage

Échantillon	Allongement Moy Arithmétique	Allongement Moy Pondérée	Allongement Médian
Avec Relasage	2.01	2.09	1.81
Sans Relasage	1.93	2.03	1.68

Malgré cela, la dureté des blocs massifs n'est que peu affectée par le relasage. Trente mesures de dureté ont été réalisées sur un bloc massif. La Table 4.7 montre les valeurs moyennes et d'écart-type de dureté relevée sur les blocs massifs avec et sans relasage. On relève une valeur légèrement supérieure pour le bloc réalisé sans relasage, ce qui peut s'expliquer là encore par sa taille de grain plus faible. Néanmoins, l'écart-type important des valeurs ne permet pas de conclure sur une différence significative de dureté.

L'écart-type important peut s'expliquer par l'hétérogénéité de la microstructure, ainsi que par la présence des particules pures. En effet, même si les sites d'indentation ont été choisis pour être suffisamment éloignés d'une poudre pure visible en surface, il est impossible de connaître leur répartition en sous-surface.

Table 4.7 – Valeurs moyennes de dureté relevées sur les blocs massifs fabriqués avec et sans relasage et écart-type correspondant

Dureté HV0.1	Sans Relasage	Avec Relasage
Moyenne	357	361
Écart-type.	19	13

4.6 Analyse de la structure dendritique du TiVTaNb obtenu par LP-DED

Cette section s'attache à la caractérisation de la structure dendritique des échantillons. Les échantillons bruts de fabrication seront considérés via une analyse de la morphologie des dendrites, puis par une observation des espacements interdendritiques. Enfin, la composition chimique des dendrites et des espaces interdendritiques sera abordée.

4.6.1 Évolution de la morphologie des dendrites au sein du bain de fusion

Pour l'échantillon massif non-relasé, au fond du bain de fusion, les dendrites présentent une forme colonnaire, orientée vers le centre du bain de fusion (Figure 4.32a). On observe également des dendrites de petite taille autour des poudres infondues, orientées radialement vers le centre de celles-ci. Les dendrites au centre du bain de fusion sont plus courtes, et orientées de façon plus aléatoire, signe d'une croissance plus équiaxe. Au sommet du bain de fusion, la structure dendritique commence à s'effacer par mise en solution, laissant apparaître des joints de grains.

Le relasage génère une délimitation nette entre la partie relasée et la non-relasée (Figure 4.32b). Au fond de la partie non-relasée, on observe des dendrites colonnaires, orientées vers le centre du bain de fusion. D'autres dendrites dans cette zone sont orientées de façon plus aléatoire, potentiellement dû à l'apport de chaleur du relasage ou aux poudres non fondues. Le sommet de la partie non-fondue présente là aussi des signes de mise en solution des dendrites. Les dendrites de la partie relasée (au-dessus de la ligne pointillée noire) sont moins marquées, et il est difficile de statuer sur un éventuel aspect colonnaire. Le sommet de cette partie relasée (et donc du bain de fusion) est significativement remis en solution, laissant apparaître des bains de fusion.

4.6.2 Espacements interdendritiques et corrélation avec la vitesse de refroidissement

Les dendrites sont formées de bras principaux se ramifiant en bras secondaires (Figure 4.33).

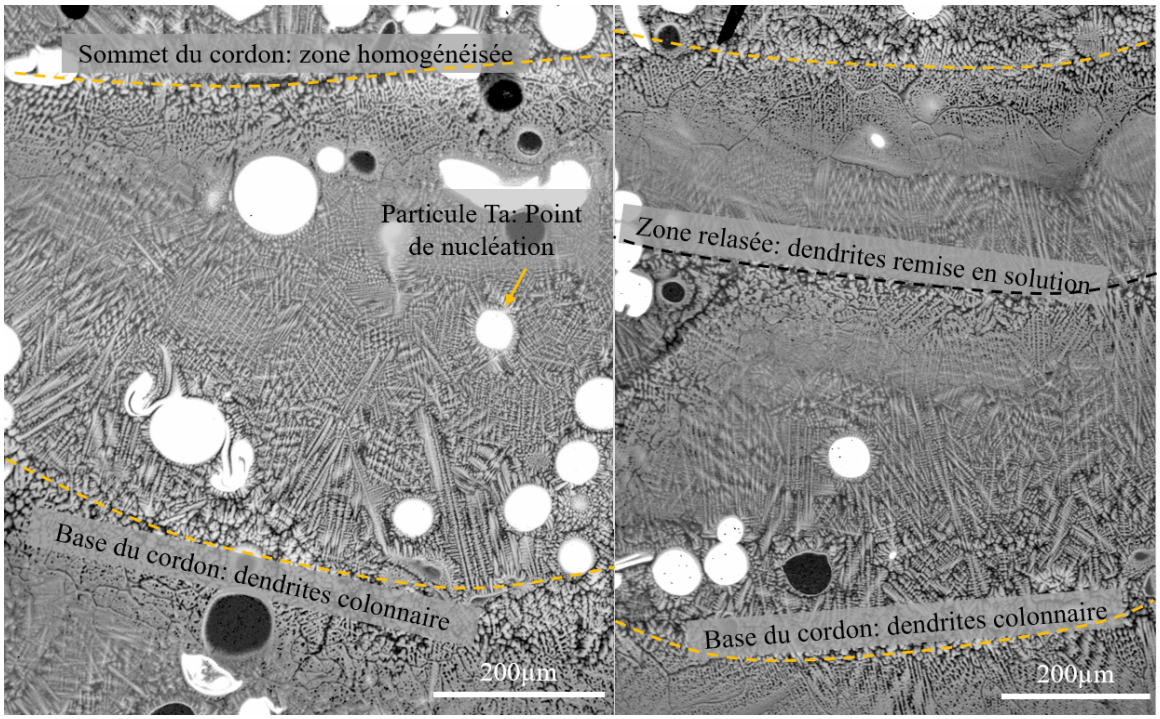
La vitesse de refroidissement $\dot{T}$ en K/s d'un alliage peut être corrélée aux espacements inter-dendritiques λ_1 et λ_2 en µm par les équations suivantes :

$$\dot{T} = \left(\frac{\lambda_1}{K_1}\right)^{-\frac{1}{n_1}} \qquad \dot{T} = \left(\frac{\lambda_2}{K_2}\right)^{-\frac{1}{n_2}} \tag{4.7}$$

Avec K une constante dépendante de l'alliage. Pour le HEA $Co_{22}Cr_{18}Cu_{20}Mn_{16}Ti_{24}$, Derimow et al. ont obtenu une valeur de K_2 égale à 16 [205]. Pour le superalliage base nickel DZ125, Zhang et al. ont déterminé une valeur de K_1 égale à 130. La valeur de n_1 est généralement de 1/3, et de 1/2 pour n_2. [205, 206].

Trois paires de dendrites ont été choisies à la base, au centre et au sommet du bain de fusion (avant la transition vers une structure cellulaire). De bas en haut, les valeurs d'espacement interdendritique primaires (λ_1) sont 11.8, 9.6 et 6.9 µm, correspondant à des valeurs de refroidissement de 9 600, 3 400 et 1 800 K/s, respectivement. Les espacements inter-dendritiques secondaires (λ_2) n'ont pas pu être mesurés avec précision.

Ces coefficients n'étant pas spécifiques à notre alliage obtenu par fabrication additive, les valeurs obtenues ne sont pas quantitativement fiables, mais demeurent utiles pour observer qualitativement la diminution de la vitesse de refroidissement avec la hauteur du bain de fusion.



(a) **(b)**

Figure 4.32 – Observation MEB (détecteur BSD) de la section XZ des blocs massifs fabriqués (a) sans relasage et (b) avec relasage. Les limites des bains de fusion sont marquées en pointillé jaune et la limite inférieure de la zone relasée est marquée en pointillé noir.

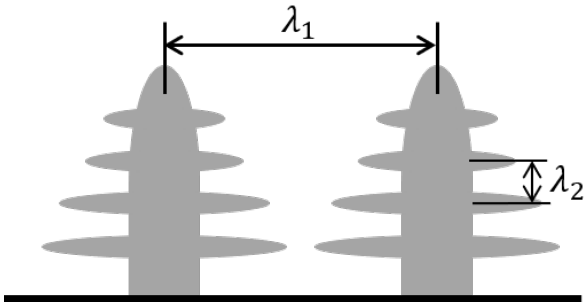


Figure 4.33 – Représentation schématique des dendrites et définition des espacements inter-dendritiques primaires λ_1 et secondaire λ_2

4.6.3 Ségrégation chimique

La composition des dendrites est essentiellement dictée par la température de fusion des éléments de l'alliage. Une cartographie de composition par EDS de l'alliage (Figure 4.34) permet de mettre en avant des dendrites riches en Ta, et des espaces inter-dendritiques riches en Ti et V. La concentration de Nb apparaît également plus importante dans les espaces inter-dendritiques, mais semble mieux répartie. La composition exacte des dendrites et des espaces inter-dendritiques dépend de la composition globale de l'échantillon considéré.

Ces observations expérimentales corroborent l'analyse de Scheil réalisée par la méthode Calphad (Figure 4.14). Celle-ci prédisait que la première matière à se solidifier serait riche en Ta, avec une concentration intermédiaire de Nb et de faibles concentrations de Ti et V. On retrouve cette tendance dans la composition des dendrites, qui constituent la première forme de solidification.

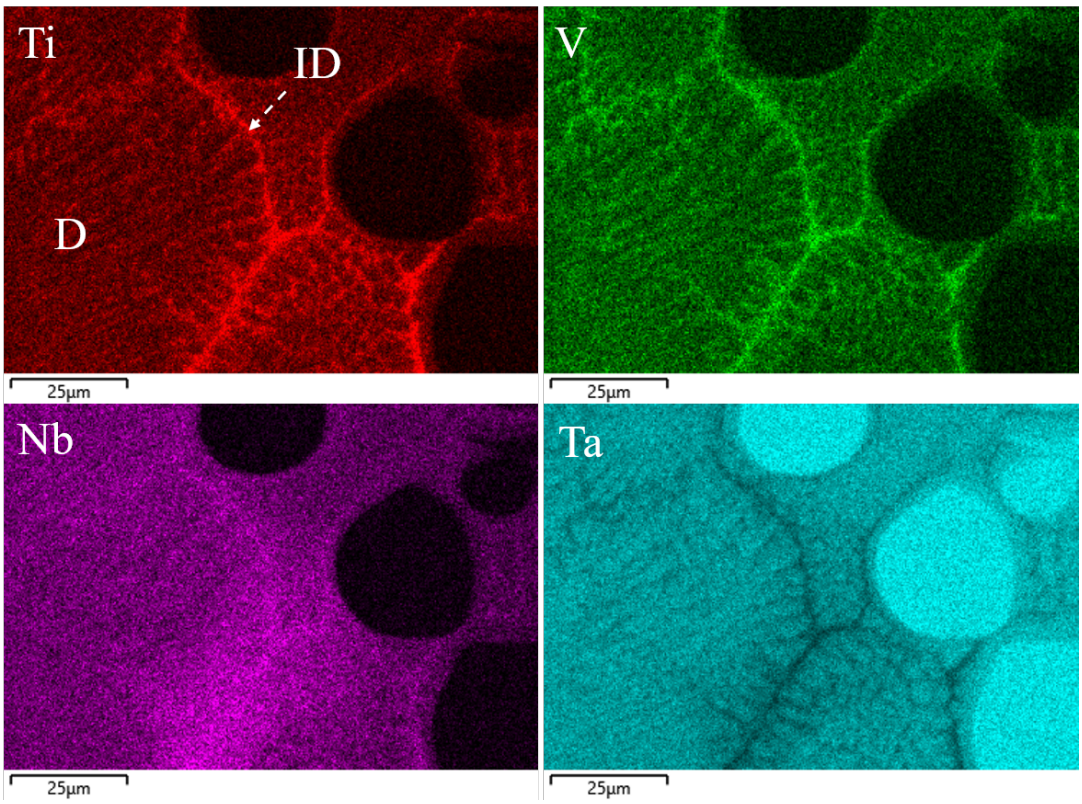


Figure 4.34 – Cartographie de concentration des différents éléments de l'alliage, montrant des dendrites (D) riches en Ta et des espaces inter-dendritiques (ID) riches en Ti et V.

4.7 Effet du traitement thermique

4.7.1 Sur les phases

L'analyse EBSD de phase de l'échantillon soumis au traitement thermique (Figure 4.35) renvoie des résultats semblables à ceux de l'échantillon brut de fabrication. Il apparaît immédiatement que les particules de Ta et Nb n'ont pas pu être remises en solution par le traitement thermique. La phase supplémentaire est également toujours visible aux joints de grains.

L'effet du traitement thermique devient apparent lors de l'observation de la lame FIB correspondante (Figure 4.36a). On note une augmentation significative de la taille des précipités. Par ailleurs, l'analyse du motif SAED réalisé sur l'un d'entre eux révèle la présence de deux phases distinctes (Figure 4.36b). La première, correspondant aux points les plus brillants, se manifeste par six faisceaux disposés en hexagone, dont quatre à une distance A' du centre et deux à une distance B'. La seconde phase apparaît sous la forme de quatre faisceaux de moindre intensité, disposés en rectangle à une distance C' du centre. Ces observations suggèrent que le traitement thermique a entraîné la formation de sous-précipités à l'intérieur des précipités présents dans les échantillons non traités.

Une analyse EDS réalisée sur l'un des précipités met en évidence des différences significatives par rapport à leurs équivalents sans traitement thermique (Figure 4.36c). On observe tout d'abord que le cœur du précipité est occupé par une zone enrichie en Ta, susceptible de s'être formée lors de la croissance du précipité. Ces derniers apparaissant préférentiellement dans les espaces interdendritiques, leur développement pourrait avoir conduit au piégeage d'une dendrite (Figure 4.37).

L'analyse EDS révèle également la présence d'azote dans les précipités. Cette interprétation doit toutefois être considérée avec prudence en raison de la proximité entre la raie caractéristique de l'azote ($K\alpha = 0{,}392$ keV) et l'une des raies du titane ($L\ell = 0{,}395$ keV). Afin de confirmer cette présence, deux spectres EDS ponctuels ont été comparés, l'un acquis dans la matrice et l'autre dans un précipité (Figure 4.38). Pour ce dernier, on observe une intensification marquée du pic situé entre 0,392 et 0,395 keV, attribuable au titane et à l'azote, plus prononcée que celle du pic à 0,452 keV, correspondant uniquement au titane. Cette différence d'intensité tend ainsi à confirmer la présence d'azote au sein des précipités.

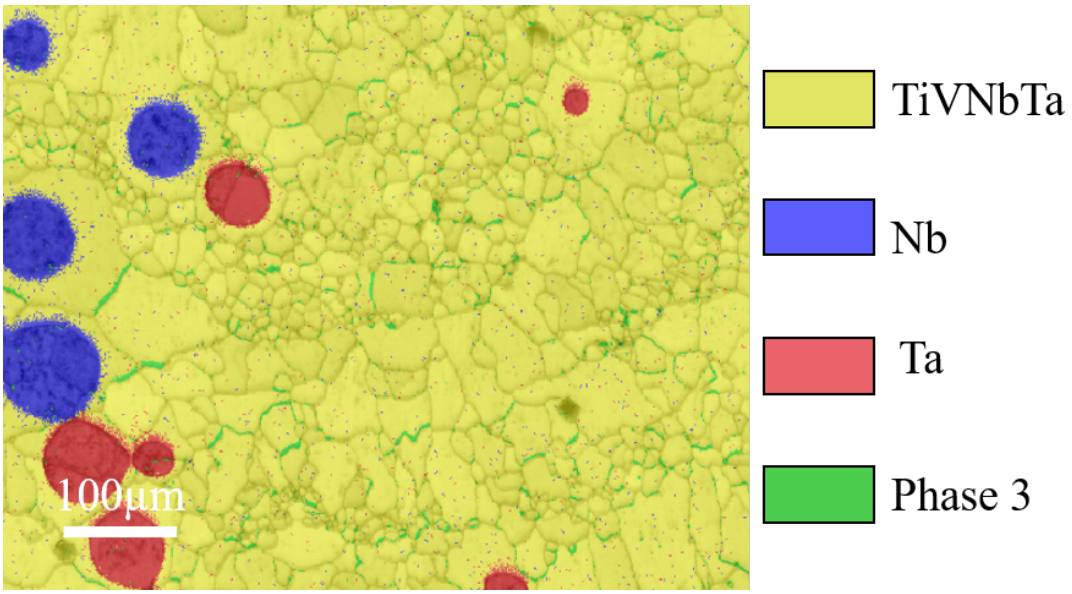


Figure 4.35 – Cartographie de phase EBSD de l'échantillon soumis au traitement thermique à 1100° pendant 48 h, superposée à une cartographie de contraste de bande.

L'analyse du motif SAED permet d'identifier la phase principale des précipités comme une phase FCC de paramètre de maille 4.37 Å, ce qui se rapproche davantage du paramètre de maille du carbure de titane normalement rencontré dans la littérature de 4.33 Å [202, 203].

La seconde phase, associée aux faisceaux de faible intensité observés sur le motif SAED du précipité après traitement thermique, reste difficile à caractériser, en raison de l'absence de données DRX à son sujet.

4.7.2 Sur la morphologie et l'orientation des grains

La cartographie d'orientation des grains selon Z de la section de l'échantillon soumis au traitement thermique à 1100°C pendant 48h est visible en Figure 4.39. On n'observe pas de signes évidents de recristallisation. La morphologie des bains de fusion (mis en évidence par les lignes pointillées blanches) est toujours discernable par l'orientation des grains.

Un nuage de points montrant l'évolution de la dureté en fonction de la hauteur de l'échantillon est visible en Figure 4.40. Il apparaît que le traitement thermique conduit à une réduction globale de la dureté au sein de l'échantillon.

Dans leurs travaux sur le TiVNbTa obtenu par fonderie, Lee et al. [6, 59] rapportent que les traitements d'homogénéisation réalisés sur leurs échantillons conduisent à une augmentation de leur limite d'élasticité (du fait de l'intensification du durcissement en solution solide), ce qui devrait conduire à une augmentation de la dureté [207]. On peut néanmoins supposer que le traitement d'homogénéisation utilisé dans le cadre de notre étude a également conduit à une relaxation des contraintes internes liées au processus LP-DED. De plus, le grossissement des précipités de TiC (voir section 4.4.2.3) peut également impacter la dureté.

On peut également voir pour les deux échantillons une augmentation nette de la dureté à proximité du sommet de l'échantillon. Ceci peut être attribué à la microstructure plus fine du sommet de l'échantillon, ayant été observée sur les cartographies EBSD des murs monocordons (voir section 4.5.1.1). L'observation de cette variation de dureté sur l'échantillon soumis au traitement thermique confirme que celui-ci, même s'il permet de remettre en solution la structure dendritique (voir sous-section suivante 4.7.3), ne conduit pas à une homogénéisation de la taille des grains.

4.7.3 Sur la structure dendritique

L'observation de la section de l'échantillon soumis au traitement thermique permet de mettre en évidence une mise en solution quasi-totale des dendrites (Figure 4.41). Les joints de grains sont également visibles, ainsi que les limites des bains de fusion. Néanmoins, les poudres infondues n'ont pas été affectées par le traitement thermique et restent visibles sur la section étudiée.

Une mise en solution de ces poudres infondues nécessiterait donc un traitement thermique beaucoup plus long, ou à des températures plus importantes.

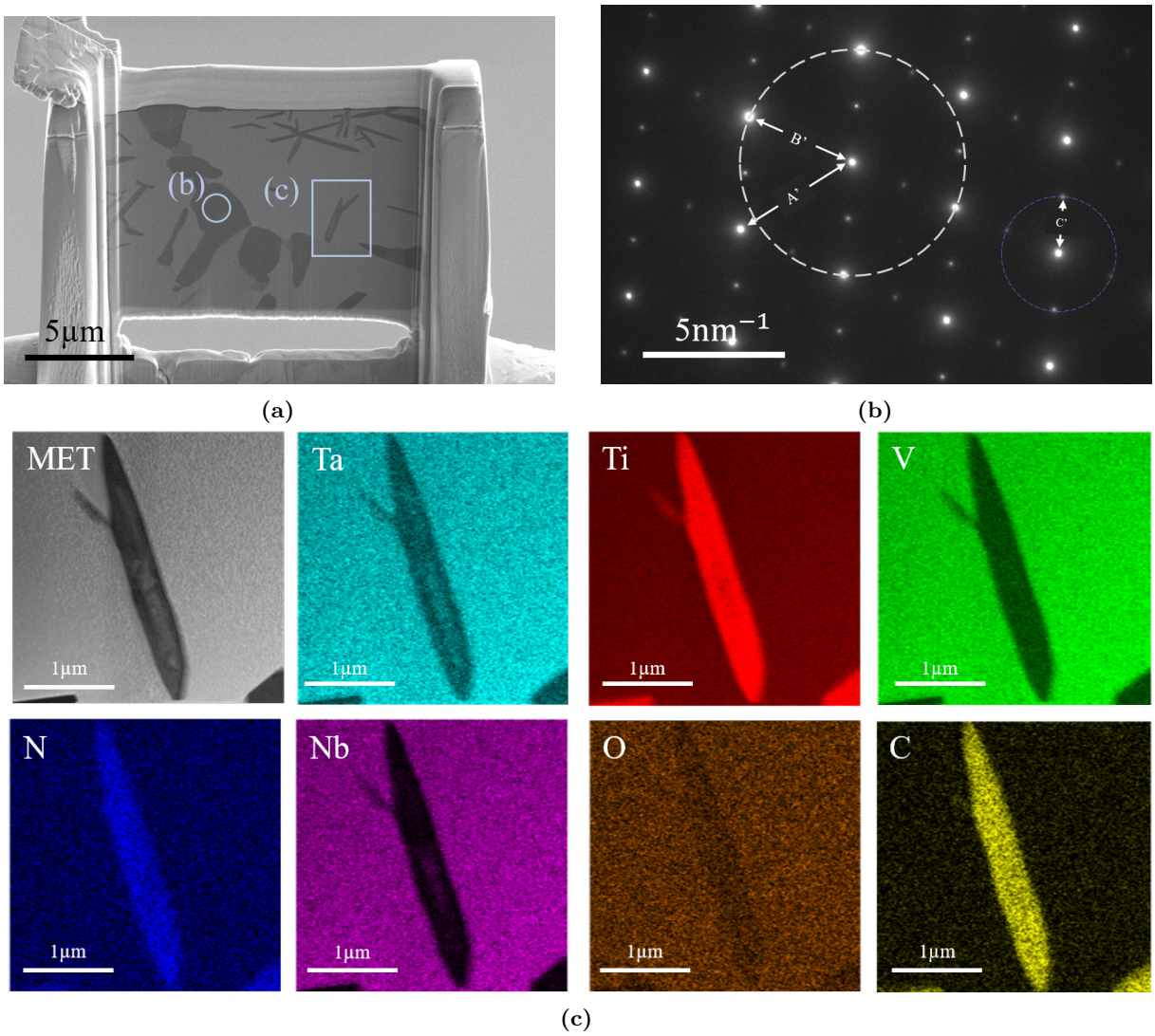


Figure 4.36 – (a) Observation MEB de la lame FIB usinée dans le bloc soumis à traitement thermique, montrant la zone d'étude du motif SAED et de l'analyse EDS. (b) Motif SAED relevé sur un précipité. (c) cartographie de concentration de Ta, Ti, V, Nb, N, O et C

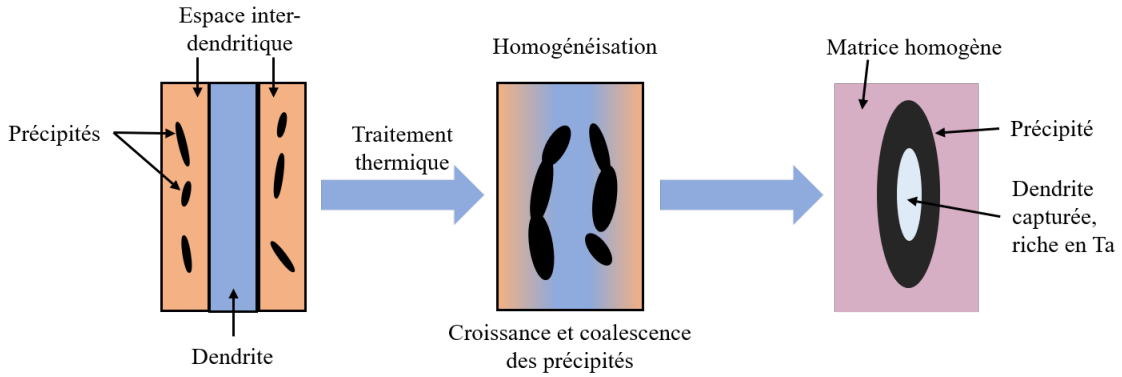


Figure 4.37 – Représentation schématique du processus de piégeage conduisant à la capture d'une zone riche en Ta lors du traitement thermique

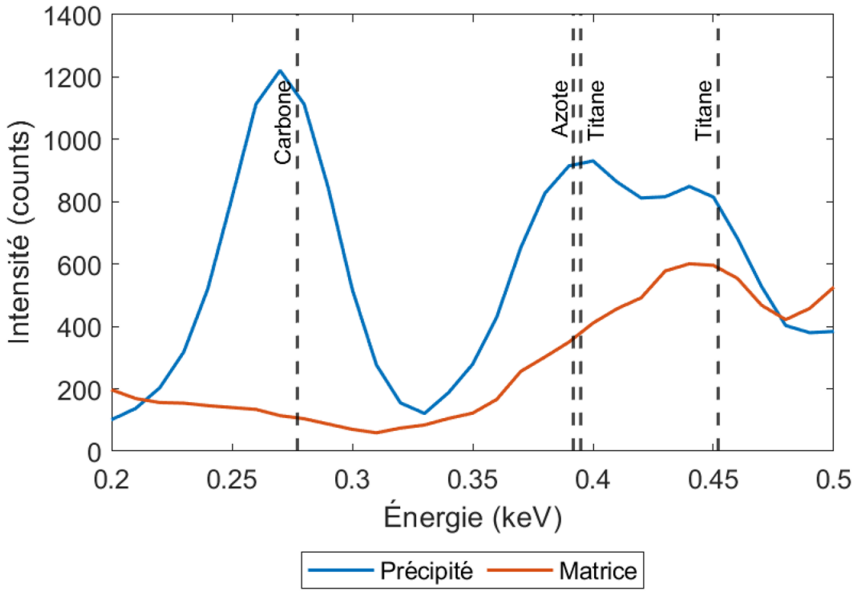


Figure 4.38 – Comparaison des spectres EDS ponctuels acquis sur un des précipités et dans la matrice, montrant une intensification du pic à 0.392-0.395keV

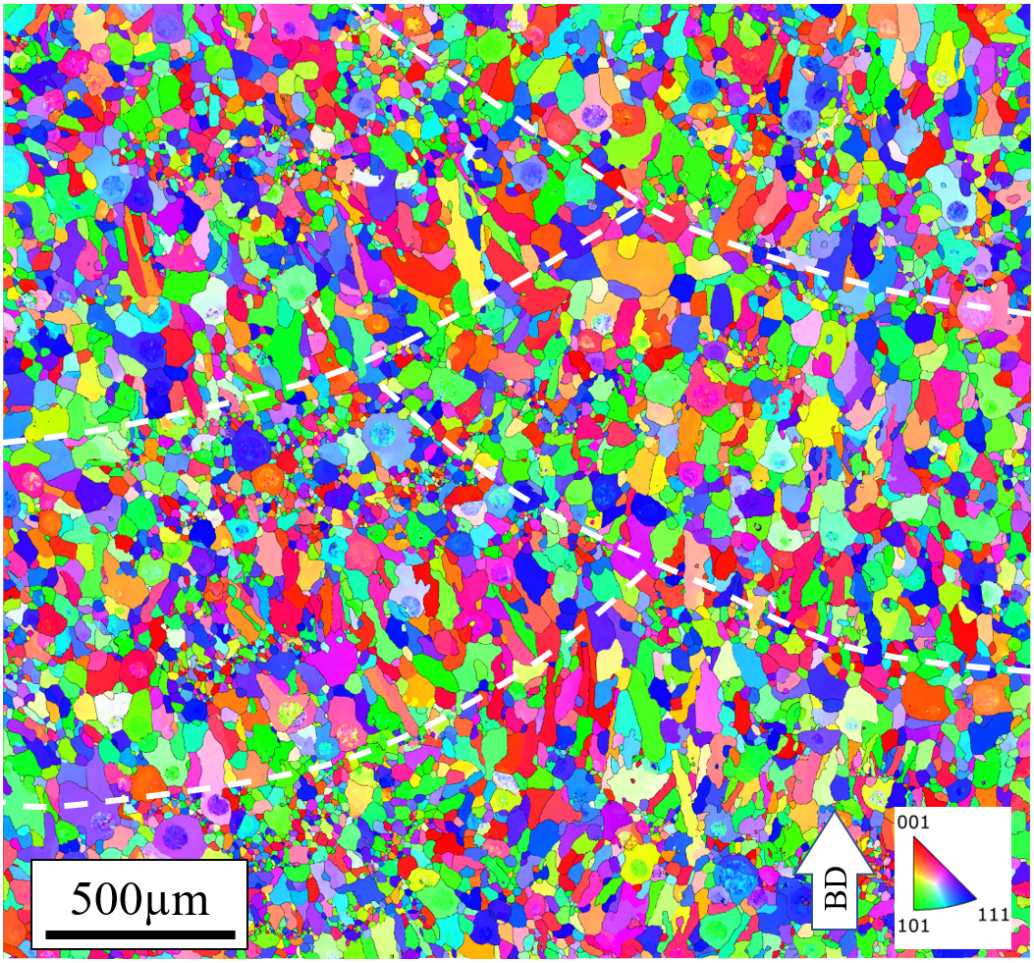


Figure 4.39 – Cartographie d'orientation des grains selon Z de la section de l'échantillon soumis au traitement thermique à 1100°C pendant 48h

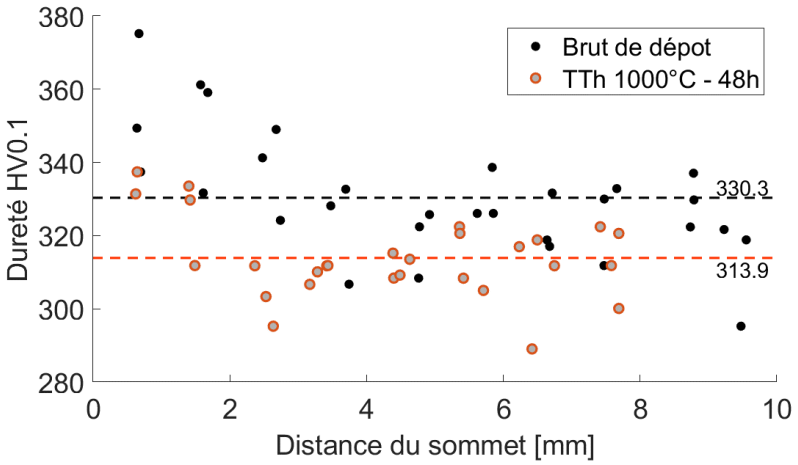


Figure 4.40 – Mesures de dureté en fonction de la distance de la mesure au sommet de l'échantillon

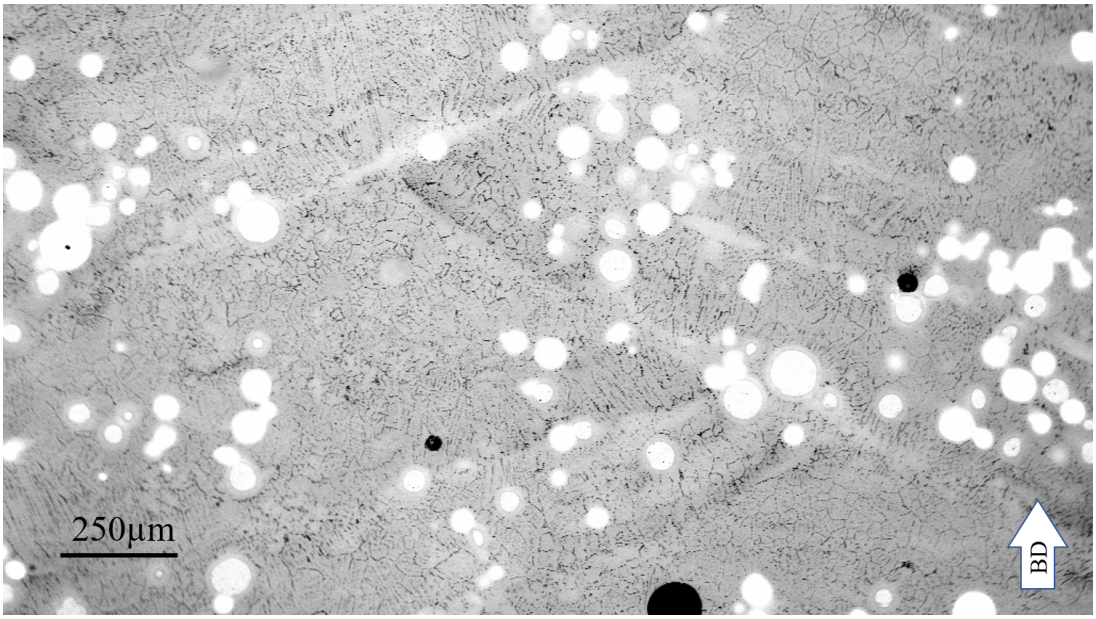


Figure 4.41 – Observation au MEB (détecteur BSD) de la section de l'échantillon soumis à un traitement thermique d'homogénéisation à 1100°C pendant 48h

4.8 Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude des propriétés métallurgiques du TiVNbTa obtenu par LP-DED, via une approche multiéchelle : hétérogénéités macrostructurales, phases (prédites thermodynamiquement et observées expérimentalement), taille et orientation des grains et structure dendritique. L'effet d'un traitement thermique sur cette structure brute a également été étudié.

Cette étude a montré que la fabrication de l'alliage TiVNbTa par LP-DED conduit à des hétérogénéités macrostructurales à plusieurs échelles, en plus des grains de Ta et Nb précédemment étudiés. Dans les murs monocordons, celles-ci prennent la forme d'un gradient de chimie entre la composition du substrat et celle du sommet de l'échantillon, impactant la dureté. Dans les blocs massifs, ces hétérogénéités se retrouvent sous la forme de zones plus riches en éléments légers. Celles-ci peuvent être attribuées à l'historique thermique propre au procédé, conduisant à la ségrégation des éléments légers.

Les calculs CALPHAD montrent que les variations de composition chimique ont un impact limité sur les phases présentes dans le TiVNbTa, l'alliage restant monophasé BCC sur une large plage de température. En revanche, l'analyse expérimentale met en évidence des écarts avec ces prédictions, révélant la présence de trois phases distinctes : une phase BCC majoritaire correspondant à la matrice, une seconde associée aux grains de Ta et Nb non fondus, et une troisième identifiée comme des précipités de TiC.

L'analyse EBSD révèle une microstructure globalement équiaxe, sans texturation marquée. La taille de grain augmente avec l'énergie de déposition. L'observation des échantillons met en évidence un mécanisme de germination complexe. La morphologie des grains évolue le long de la hauteur du bain de fusion sous l'influence des gradients thermiques, de la présence de poudres infondues agissant comme sites de nucléation et d'un éventuel relasage. Il en résulte une microstructure hétérogène, où la forme des grains dépend de l'historique thermique local de la pièce et de la concentration en infondus.

Ces paramètres affectent également l'orientation et la taille des dendrites, qui évoluent aussi avec la hauteur du bain de fusion. L'analyse de la structure dendritique a permis de montrer des dendrites riches en Ta, et des espaces inter-dendritiques riches en Ti et V, conformément aux prédictions de l'analyse CALPHAD.

Le traitement thermique appliqué, s'il n'a pas d'impact sur l'orientation et la taille des grains, conduit à une mise en solution des dendrites, ainsi qu'à la croissance des précipités de TiC.

Les conclusions établies dans ce chapitre sont intrinsèquement liées à l'association entre les RHEA et le procédé LP-DED. Les hétérogénéités observées, les mécanismes de ségrégation chimique, la stabilité globale de la phase BCC, ainsi que le rôle clé de l'historique thermique du procédé, constituent des caractéristiques fortement dépendantes de cette combinaison matériau–procédé. Au-delà de l'étude spécifique du TiVNbTa, ces résultats fournissent un cadre de compréhension générique des microstructures des RHEA élaborés par LP-DED. Celui-ci sert de base pour expliquer les propriétés thermomécaniques du TiVNbTa présentées au chapitre suivant, tout en étant transposable à d'autres systèmes.

5

Propriétés Thermomécaniques de l'Alliage

5.1 Introduction . . . 128
5.2 Matériaux et méthodes . . . 128
5.2.1 Fabrication et composition chimique des échantillons . . . 128
5.2.2 Traction à froid et à chaud . . . 128
5.2.3 Essais de compression . . . 129
5.2.4 Essais d'oxydation . . . 130
5.3 Comportement en traction . . . 131
5.3.1 À froid . . . 131
5.3.2 A chaud . . . 133
5.4 Comportement en compression . . . 135
5.4.1 Analyses des courbes contraintes-déformations . . . 135
5.4.2 Cartographie EBSD de la section des échantillons post-mortem . . . 138
5.4.3 Évolution des mécanismes de déformation avec la température . . . 140
5.5 Résistance à l'oxydation . . . 141
5.5.1 Gains de masse au cours du temps . . . 141
5.5.2 Observation des échantillons après essais . . . 142
5.6 Comparaison avec la littérature . . . 144
5.7 Conclusion . . . 145

"It's tempting to linger in this moment, while every possibility still exists. But unless they are collapsed by an observer, they will never be more than possibilities."
— Kelsey Beachum

5.1 Introduction

Les RHEA se positionnant comme des successeurs potentiels aux superalliages base nickel pour les applications à hautes températures, de nombreuses études de la littérature se sont penchées sur leurs propriétés thermomécaniques et sur leur origine. Pour le TiVNbTa, plusieurs articles apportent des données expérimentales sur ses capacités en termes de résistance mécanique en compression à différentes températures et sur la composition de sa couche d'oxyde [6, 50, 53, 56, 63].

Cependant, de nombreuses données restent manquantes. La résistance de l'alliage en traction à haute température demeure inconnue, et aucune étude n'a été réalisée sur sa cinétique d'oxydation.

Ce manque d'information est d'autant plus flagrant pour les RHEA fabriqués par LP-DED, pour lesquels peu d'informations sur leurs propriétés mécaniques sont disponibles. Les articles se concentrent généralement sur l'étude du procédé de fabrication, sans toujours chercher à quantifier l'impact de celui-ci sur les propriétés de l'alliage. Ceci est d'autant plus vrai pour le TiVNbTa, pour lequel aucune étude concernant sa fabrication par un procédé additif n'a été publiée.

Or, les propriétés thermomécaniques d'un alliage, comme les propriétés métallurgiques dont elles découlent, sont le produit de sa composition chimique et du processus de mise en forme utilisé. Le Chapitre précédent ayant mis en avant une microstructure particulière liée au couple TiVNbTa - LP-DED par poudres élémentaires, il est primordial d'identifier l'impact de celle-ci sur les capacités du RHEA étudié.

L'objectif de l'étude présentée dans ce Chapitre est donc l'analyse expérimentale des propriétés thermomécaniques du TiVNbTa fabriqué par LP-DED à partir de poudres élémentaires. Ces données seront utiles à la caractérisation du TiVNbTa, mais également à l'ensemble des RHEA obtenus par des procédés additifs.

L'étude s'est articulée autour de trois types d'essais : traction, compression et résistance à l'oxydation. Les protocoles expérimentaux utilisés pour chacun de ces essais seront d'abord présentés, avant d'analyser leurs résultats respectifs. Ces résultats seront par la suite comparés à ceux issus de la littérature.

5.2 Matériaux et méthodes

5.2.1 Fabrication et composition chimique des échantillons

Dans le cadre de ce chapitre, les échantillons testés sont pour la quasi-totalité issus des blocs massifs. L'unique exception concerne les éprouvettes plates utilisées pour les essais de traction à froid, issues des blocs de petite taille utilisés pour la campagne d'optimisation des paramètres procédés (voir section 2.5.4.2). Toutes ces pièces ont été réalisées avec la buse 24Vx.

Pour rappel, les blocs de petite taille ont été fabriqués avec un mélange de poudres appauvri en éléments lourds (Table 2.5). Leur composition moyenne est $Ti_{37}V_{29}Nb_{24}Ta_{10}$. La composition moyenne des blocs massifs est de $Ti_{27}V_{21}Nb_{26}Ta_{26}$.

Les éprouvettes ont été directement usinées dans la masse des blocs par électroérosion. Les éprouvettes de traction cylindriques ont en plus subi une opération de tournage afin d'obtenir leur géométrie finale.

5.2.2 Traction à froid et à chaud

Les premiers essais de traction à froid, exposés dans le Chapitre 2 dans le cadre de la campagne d'optimisation des paramètres procédés, ont été réalisés sur des éprouvettes plates découpées dans les blocs de petite taille. Le protocole complet de ces essais est décrit en section 2.5.4.2.

La seconde campagne d'essais de traction a porté sur l'étude de la traction à froid et à haute température. Ces essais ont été réalisés avec des éprouvettes cylindriques, dont la géométrie est disponible en Figure 5.1c. Douze éprouvettes ont été usinées par blocs (avec et sans relasage). L'axe des éprouvettes est perpendiculaire à la direction de fabrication.

Ces essais de traction sur éprouvettes cylindriques ont été réalisés sur un banc fourni par la Direction Générale de l'Armement, division Techniques Aéronautiques (DGA-TA) (Figure 5.1a). Celui-ci est équipé d'un four constitué d'une enceinte en céramique munie d'un jeu de résistances chauffantes. Celles-ci sont pilotées pour maintenir l'éprouvette à une température cible (Figure 5.1b). Cette température est mesurée par trois thermocouples fixés sur l'éprouvette par un fil en fibre céramique. Cette méthode de gestion de

la température conduit à des temps de chauffe particulièrement longs, pouvant aller jusqu'à 50 minutes pour des températures d'essais de 800°C.

Les essais ont été conduits à des températures allant de la température ambiante à 800°C. Les essais à température ambiante sur ces éprouvettes seront comparés à ceux réalisés sur les éprouvettes plates. Du fait de l'impossibilité de réduire la concentration d'oxygène dans l'enceinte du four et du temps nécessaire à la montée et à la stabilisation de la température, des températures supérieures à 800°C n'ont pas pu être testées. Un essai à 1000°C a été tenté, mais l'oxydation excessive de l'échantillon n'a pas permis la mesure.

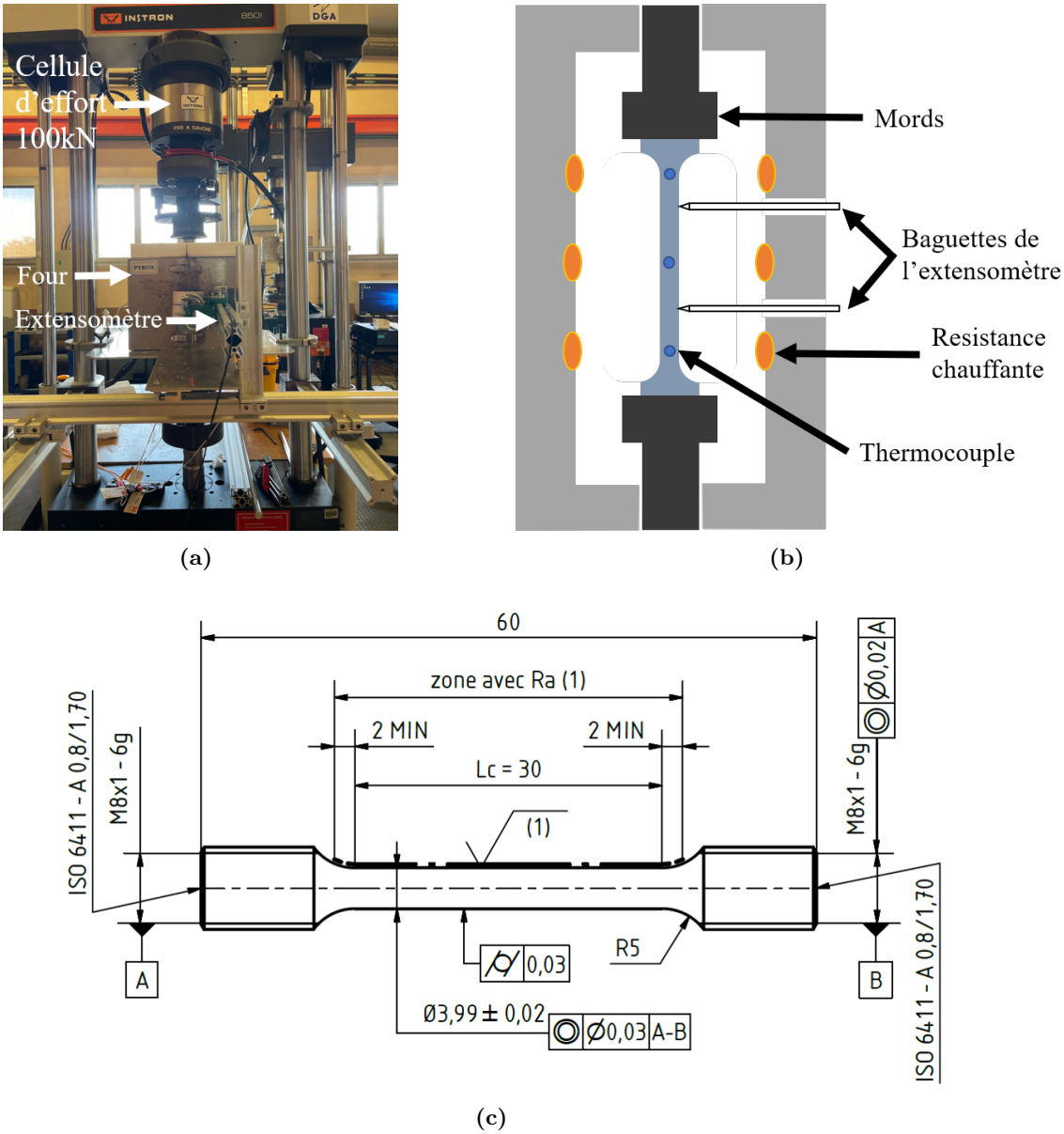


Figure 5.1 – (a) et (b) Montage utilisé pour les essais de traction à haute température. (c) Géométrie de l'éprouvette utilisée.

La déformation de l'éprouvette est mesurée par un extensomètre mécanique à baguettes céramiques. Les essais ont été pilotés à déplacement imposé, avec un taux de déplacement de 0.45 mm/min, correspondant à un taux de déformation approximatif de $2.5 \times 10^{-4}\, s^{-1}$.

Chaque essai a été réalisé deux fois pour attester de sa répétabilité, à l'exception de l'essai à 800°C pour l'éprouvette sans relasage, qui n'a été réalisé qu'une seule fois en raison d'un manque d'éprouvettes.

5.2.3 Essais de compression

Les essais de traction constituent, dans le monde de l'industrie, une référence pour la caractérisation mécanique d'un alliage. Néanmoins, au vu du matériel disponible pour cette étude, ces essais ne permettent

pas de caractériser la résistance de l'alliage à des températures supérieures à 800°C, domaine dans lequel les superalliages conventionnels voient leurs propriétés chuter drastiquement [4, 208]. De plus, la taille importante des éprouvettes requises ne permet pas de réaliser de nombreux essais.

Les essais de compression sont couramment utilisés dans la littérature pour la caractérisation préliminaire d'un alliage [4, 6]. Ils nécessitent des échantillons de plus petite taille et de géométrie plus simple, généralement un cylindre. Cette géométrie permet également de piloter facilement la température de l'échantillon en y faisant circuler un courant électrique asservi par des thermocouples.

La machine utilisée pour ces essais est la GLEEBLE 3500, installée au laboratoire LAMPA de l'ENSAM d'Angers. L'échantillon est placé entre deux enclumes en carbure de tungstène (Figure 5.2a). De fines feuilles de graphite sont placées entre l'échantillon et les enclumes. Celles-ci permettent de réduire les frottements aux interfaces, afin d'obtenir une déformation plus homogène lors de l'essai.

Les échantillons utilisés sont des cylindres de diamètre 6 mm et de hauteur 9 mm, prélevés dans les blocs massifs. L'axe des cylindres est aligné avec la direction de fabrication. La mesure de déformation de l'échantillon n'a pas pu être réalisée par un extensomètre, du fait de la faible dimension de l'échantillon, de sa forte déformation pendant l'essai ainsi que des hautes températures atteintes. La déformation a donc été calculée à partir de la mesure de déplacement de l'enclume mobile, obtenue grâce à un capteur de déplacement placé sur les deux mors (Figure 5.2b). Les essais ont été réalisés à une vitesse de déformation constante de $10^{-2}s^{-1}$ jusqu'à une déformation maximale de 60%.

La montée en température de l'échantillon est réalisée par effet Joule, par la circulation d'un courant électrique ajustable entre les enclumes et à travers l'échantillon. Cette méthode permet d'atteindre des vitesses de chauffe élevées, de l'ordre de 10 000 °C/s. La faible conductivité électrique des enclumes leur permet également de monter en température, minimisant le gradient de température dans l'échantillon (méthode dite des «enclumes chaudes»). Un thermocouple de type K, constitué de deux fils de Chromel (alliage Ni/Cr) et d'Alumel (alliage Ni/Al/Si), est directement soudé sur l'échantillon. Celui-ci est relié à un correcteur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID), permettant de réguler le courant passant à travers un échantillon et donc sa température. Lors de la phase de chauffe, l'échantillon voit sa température augmenter de 10 °C par seconde. S'ensuit un maintien à la température cible pendant 30 s sous un effort constant de 300 N avant de commencer la déformation (Figure 5.2c).

Le montage d'essais est placé dans une enceinte hermétique, mise lors de l'essai sous un vide primaire de 3×10^{-3} Torr.

5.2.4 Essais d'oxydation

En s'oxydant, un alliage gagne en masse du fait de la capture de l'oxygène ambiant sous la forme d'oxyde. La cinétique d'oxydation peut donc être quantifiée par la mesure de ce gain de masse en fonction du temps lors d'expositions à de l'air à haute température.

Des échantillons cubiques de TiVNbTa, de 10 mm de côté, ont été découpés à partir de blocs massifs. Les dimensions exactes de chaque face ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse afin de normaliser le gain de masse par la surface réellement exposée de l'échantillon. Celui-ci a ensuite été placé dans un creuset en alumine, la face en contact avec le creuset n'étant pas prise en compte dans le calcul de la surface exposée.

L'ensemble creuset et échantillon a été pesé pour connaître sa masse initiale, puis a été introduit dans un four préalablement chauffé à une température cible. Le protocole de l'essai a consisté à sortir l'échantillon à intervalles de temps réguliers, le laisser refroidir jusqu'à température ambiante, le peser et le réintroduire dans le four. Les échantillons ont été exposés à de l'air à 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1 000°C pour une durée maximale de 10 h. Les essais à 900°C et 1 000°C ont été interrompus prématurément après 8h et 3h d'exposition cumulée, respectivement.

Afin de s'assurer de la validité des essais, des échantillons d'Inconel 718 de même dimension ont été testés aux côtés des échantillons de TiVNbTa dans les mêmes conditions.

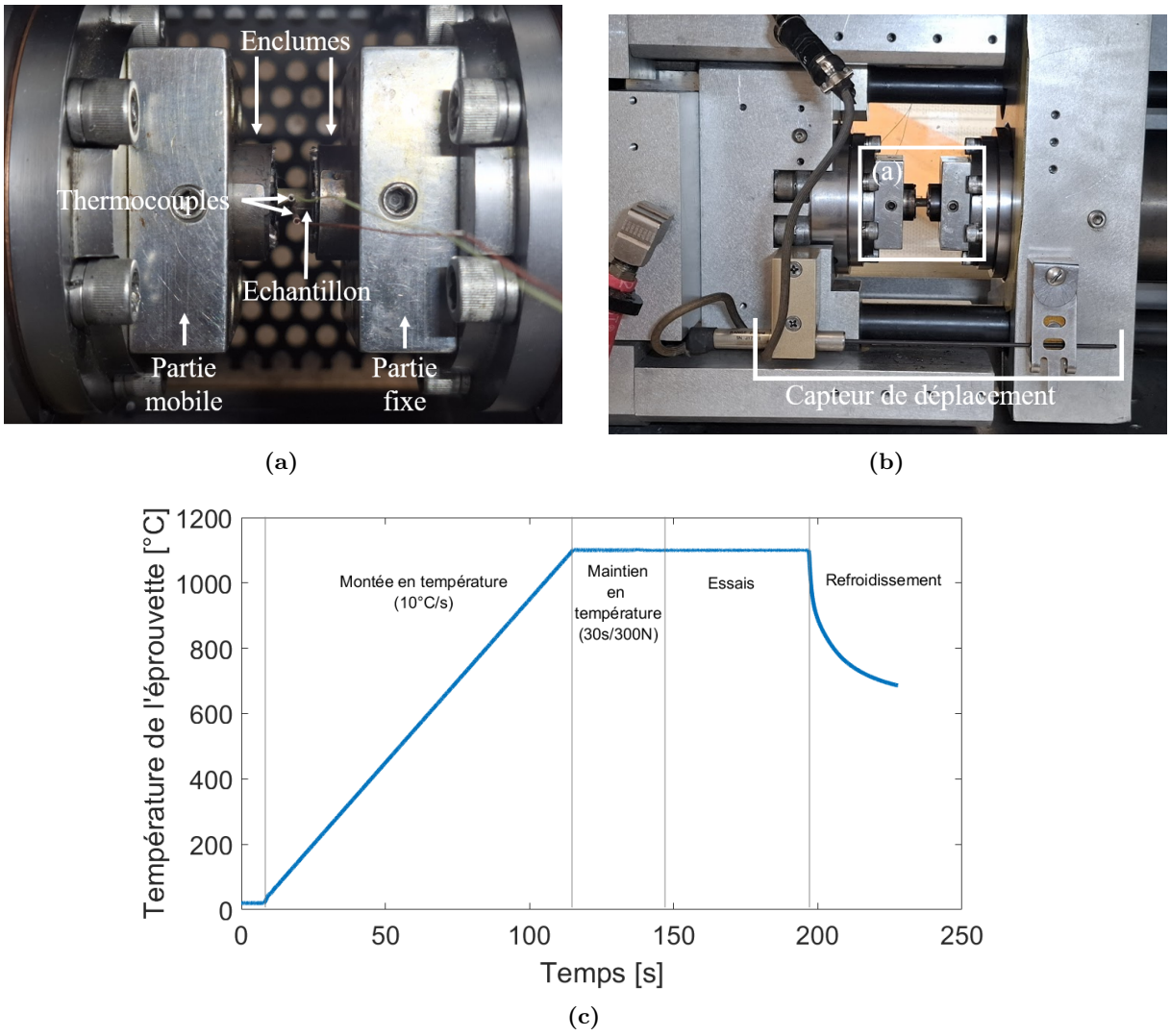


Figure 5.2 – (a) Photographie de l'échantillon installé dans l'enceinte de la Gleeble 3500. (b) Vue arrière du montage, montrant le capteur de déplacement. (c) Évolution de la température de l'éprouvette au cours de l'essai

5.3 Comportement en traction

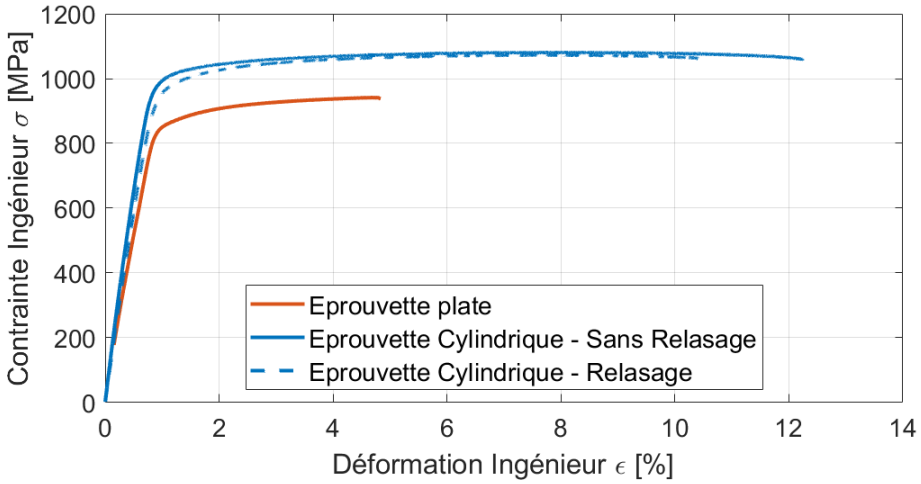
5.3.1 À froid

5.3.1.1 Courbes contraintes - déformation

Les courbes conventionnelles contrainte-déformation sont tracées dans la Figure 5.3 pour les deux géométries d'éprouvettes (plates et cylindriques). L'éprouvette plate représentée a été fabriquée avec le jeu de paramètres optimal. Les éprouvettes cylindriques obtiennent de meilleurs résultats en termes de limite d'élasticité $\sigma_{0.2}$, de résistance maximale σ_m, d'allongement à rupture ε_{max} et de module d'Élasticité E.

Plusieurs facteurs peuvent être avancés pour expliquer ces différences. En premier lieu, les écarts de composition entre les deux types d'éprouvettes sont susceptibles d'induire des variations des propriétés mécaniques. L'appauvrissement en éléments légers observé dans les éprouvettes plates conduit à une réduction du durcissement en solution solide, ce qui peut expliquer leurs performances mécaniques plus faibles. Par ailleurs, l'analyse de la littérature indique que, dans le cas des échantillons issus de la fabrication additive, la géométrie des éprouvettes peut avoir un impact significatif sur les propriétés mécaniques [209, 210].

L'analyse des résultats des éprouvettes cylindriques montre également l'influence du relasage. Celui-ci conduit à une diminution légère mais globale des propriétés mécaniques (Table 5.3b). Cet abattement



(a) Courbes contrainte ingénieur – déformation ingénieur issues des essais de traction à froid.

(b) Valeurs mécaniques issues des essais de traction à froid.

Éprouvette Plate				
	E	$\sigma_{0.2}$	σ_m	ε_{max}
	86.87	861.2	941.9	4.82%
Cylindrique sans relasage				
	E	$\sigma_{0.2}$	σ_m	ε_{max}
Éprouvette 1	135.4	976.3	1056	13.1%
Éprouvette 2	122.6	954.3	1057	12.9%
Moyenne	129	965.3	1056	13.0%
Cylindrique avec relasage				
	E	$\sigma_{0.2}$	σ_m	ε_{max}
Éprouvette 1	115.7	937.9	1034	12.62%
Éprouvette 2	120.2	949.4	1057	11.30%
Moyenne	118	943	1045	11.96%

Figure 5.3 – Résultats des essais de traction à froid sur éprouvettes plates et cylindriques fabriquées avec les paramètres optimisant les propriétés mécaniques.

peut être attribué dans un premier temps à l'augmentation de la taille des grains due au relasage (voir section 4.5.2).

On observe néanmoins pour ces éprouvettes des limites d'élasticité proches du GPa, avec un allongement à rupture supérieur à 10%, montrant un bon compromis entre résistance et ductilité à froid.

5.3.1.2 Faciès de rupture des éprouvettes de traction

Afin d'identifier les mécanismes de rupture des éprouvettes de traction, une analyse fractographique a été menée, dans un premier temps sur l'éprouvette plate. On observe sur celle-ci des signes de fractures inter-dendritiques (Figure 5.4a), montrant que la structure dendritique agit comme un site d'amorçage et de propagation de fissure. Par ailleurs, les faciès de rupture montrent des particules de Ta pures fracturées, signe de la bonne cohésion entre celles-ci et la matrice environnante.

L'observation du faciès des éprouvettes de traction cylindriques testées à température ambiante montre des faciès hybrides. On observe en effet à la fois des signes de fractures inter-dendritiques (ID) et intergranulaires (IG, déjà mis en évidence dans la littérature [52]) (Figure 5.4b). Ces zones ID et IG sont juxtaposées, et leur taille est de l'ordre de la taille des grains, permettant de faire l'hypothèse que l'orientation des grains affecte le type de fracture rencontrée. Sur les échantillons relasés, on observe des bandes de fractures intergranulaires (Figure 5.4c), pouvant correspondre aux zones homogénéisées par l'apport de chaleur du relasage (voir section 4.6.1).

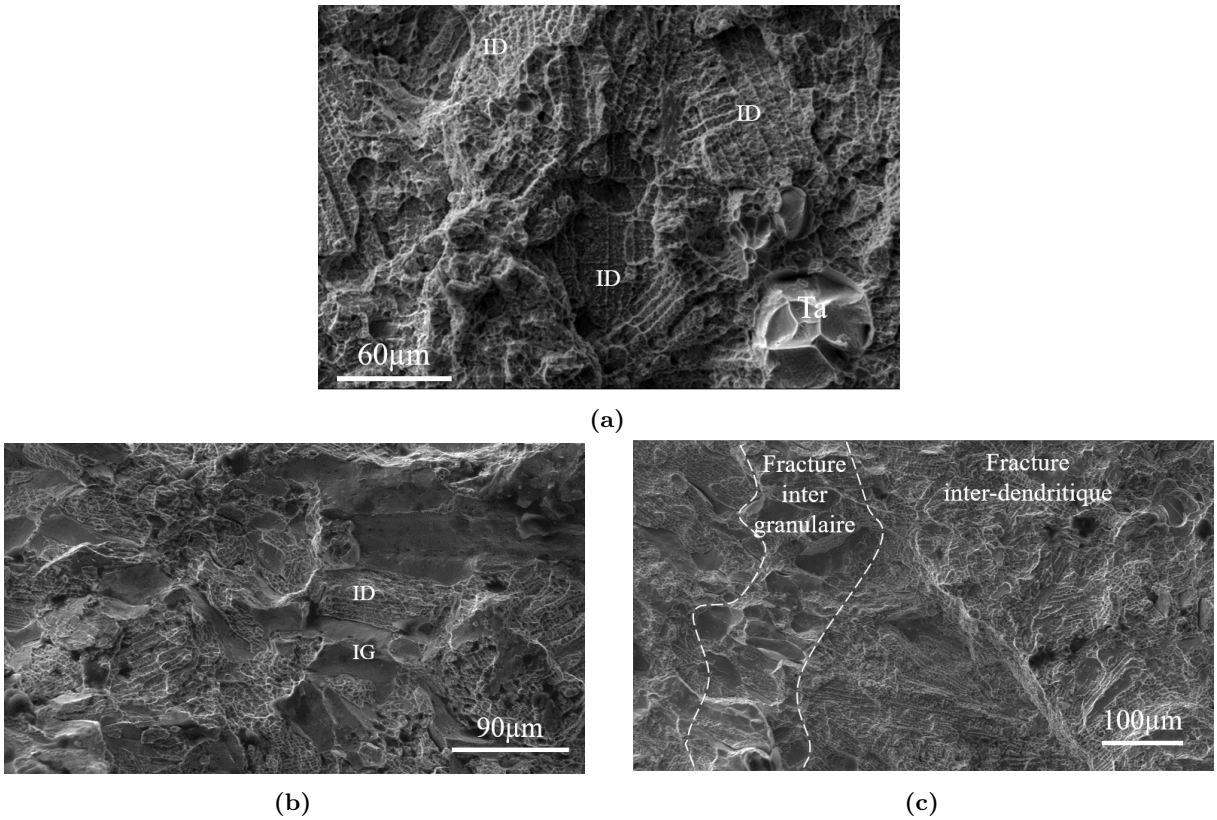


Figure 5.4 – Observation MEB (détecteur SE) des faciès de rupture des éprouvettes de traction. (a) Éprouvette plate montrant des signes de fractures interdentritiques (ID) et une poudre de Ta non-fondue. (b) Éprouvette cylindrique fabriquée sans relasage, montrant des zones de fracture intergranulaire (IG) et interdendritique (ID) juxtaposées, aussi observables dans les échantillons avec relasage. (c) Éprouvette cylindrique fabriquée avec relasage, montrant des bandes de fracture intergranulaire

Ces observations permettent de confirmer que la structure dendritique constitue un point d'amorce et de propagation préférentiel pour les fissures. En fonction de l'orientation des grains, ou dans les zones où la structure dendritique a été homogénéisée, les joints de grains peuvent jouer un rôle similaire. La faiblesse des joints des grains pourrait avoir pour origine la présence des précipités de TiC observés précédemment.

5.3.2 A chaud

5.3.2.1 Évolution des propriétés mécaniques avec la température

Les courbes de traction obtenues à différentes températures sont visibles en Figure 5.5. Les valeurs d'intérêt résultant de ces tests pour les éprouvettes issues des blocs non-relasés et relasés sont rapportées dans la Table 5.1

On observe une décroissance progressive de $\sigma_{0.2}$ et de σ_m avec la température. La résistance de l'alliage reste néanmoins significative, avec une limite d'élasticité moyenne de 504 MPa à 800°C. L'allongement reste stable entre la température ambiante et 400°C, demeurant au-dessus de 10%. À partir de 600°C, on observe un abattement significatif de l'allongement à rupture, atteignant un minimum de 3.8% pour une température d'essais de 700°C. Là encore, les propriétés mécaniques des éprouvettes non-relasées sont légèrement supérieures à celles des éprouvettes relasées.

Ces valeurs de $\sigma_{0.2}$ en traction pour le TiVNbTa sont légèrement inférieures à celles trouvées dans la littérature pour de l'Inconel 718 [208]. Les températures de ces essais de traction n'ont cependant pas dépassé les 800°C, température à partir de laquelle les propriétés de l'Inconel 718 chutent fortement [211]. De plus, il apparaît difficile de décorréler la résistance mécanique de l'alliage à haute température de sa résistance à l'oxydation. Cette difficulté est notamment liée à la durée de la phase de montée en température et à l'absence de contrôle de l'atmosphère d'essai. Ces conditions favorisent une oxydation

significative de l'échantillon, entraînant une diminution de sa résistance mécanique avant même le début de l'essai de traction.

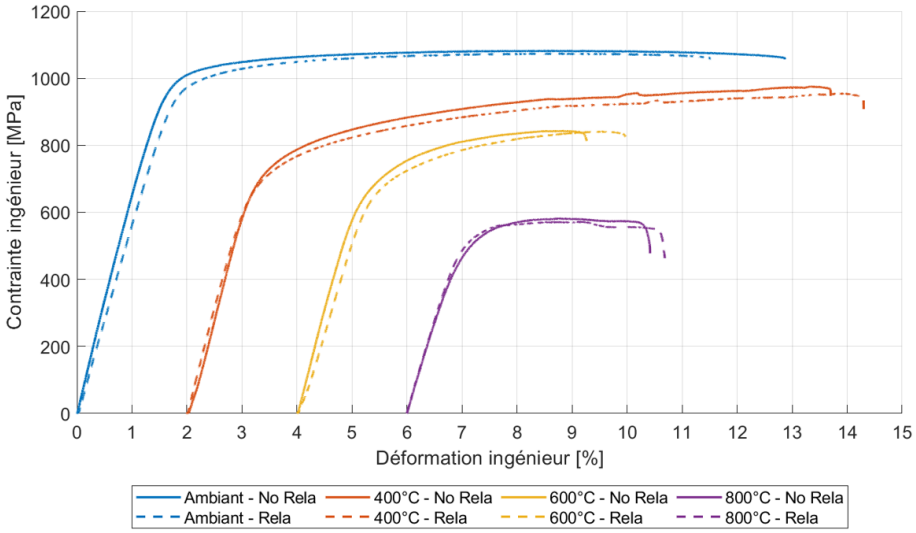


Figure 5.5 – Diagramme conventionnel déformation-contrainte des éprouvettes de traction cylindriques issues des blocs non-relasés et relasés pour différentes températures d'essais

Table 5.1 – Propriétés mécaniques en fonction de la température pour les éprouvettes avec et sans relasage

État	T [°C]	E [GPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	σ_m [MPa]	A [%]
Non-relasé	400	116.6	695.0	933.9	11.72
		112.2	677.4	933.1	11.27
	Moyenne	114.4	686.2	932.6	11.50
	600	110.6	642.6	800.6	5.26
		109.4	646.8	808.7	5.57
	Moyenne	110.0	644.7	804.7	5.42
	700	112.3	574.4	660.5	3.79
		115.9	576.6	687.9	3.80
	Moyenne	114.1	575.5	674.2	3.80
	800	108.8	504.0	579.7	4.41
	Moyenne	108.8	504.0	579.7	4.41
Relasé	400	109.4	675.1	872.0	10.37
		111.9	673.3	892.0	12.30
	Moyenne	110.6	674.2	882.0	11.34
	600	109.4	651.1	820.5	5.97
		108.3	655.1	825.4	5.61
	Moyenne	108.8	653.1	822.9	5.79
	800	103.0	510.2	567.0	4.68
		104.9	498.4	535.6	3.47
	Moyenne	103.9	504.3	551.3	4.08

Afin de quantifier la résistance mécanique du TiVNbTa à des températures dépassant celles des alliages conventionnels, il apparaît nécessaire de recourir à des essais permettant d'atteindre rapidement des températures importantes sans conduire à l'oxydation excessive de l'alliage. Ce constat motive le recours à des essais de compression.

5.4 Comportement en compression

5.4.1 Analyses des courbes contraintes-déformations

5.4.1.1 Évolution de $\sigma_{0.2\%}$, σ_m et $A_\%$

Les diagrammes conventionnels déformation-contrainte issus des essais de compression ainsi que les valeurs d'intérêt issues de ces essais sont disponibles en Annexe B.1.

Il apparaît que le TiVNbTa conserve une résistance mécanique significative à des températures dépassant les 850°C, température à laquelle l'Inconel 718 voit sa résistance chuter drastiquement (Figure 5.6a). À 1100°C, la température maximale des essais, le TiVNbTa présente une limite d'élasticité de 263 MPa, contre 76 MPa pour l'Inconel 718.

L'analyse des valeurs de limite d'élasticité montre là encore une légère prévalence des échantillons fabriqués sans relasage (Figure 5.6a). Les variations en fonction de la température restent similaires pour les deux groupes d'échantillons. On observe tout d'abord une décroissance initiale entre la température ambiante et 200°C, suivie d'un plateau jusqu'à 700°C, avec un maximum local entre 500°C et 600°C. S'ensuit une décroissance nette de la limite d'élasticité, pour atteindre environ 263 MPa à 1100°C.

Ce genre d'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température est courant pour les métaux [58, 212]. Celle-ci est dictée par la température de fusion de l'alliage T_f. En deçà de $0{,}3\,T_f$ (T_f en K), les mécanismes de déformation à froid sont prédominants, et on observe un palier dit "athermique". En prenant T_f égal à la température de solidus de notre alliage (1940°C, voir 4.4.1.1), on a $0.3\,T_f = 391°C$. Dans notre cas, le palier athermique se prolonge dans la zone dite "tiède", servant de transition entre les mécanismes de déformation à froid et à chaud [58]. Ces derniers sont prédominants pour des températures dépassant $0{,}5\,T_f$ (830°C pour le TiVNbTa), ce qui correspond dans notre cas à la température à partir de laquelle l'abattement expérimental de la limite d'élasticité devient significatif.

Jusqu'à 800 °C (température maximale des essais de traction), on observe une limite d'élasticité en compression légèrement supérieure à celle obtenue par traction. L'allongement à rupture est cependant supérieur pour les essais de compression.

En effet, les résultats de ces essais de compression confirment une bonne ductilité du TiVNbTa, qui était une des raisons pour lesquelles il avait été sélectionné pour l'étude. Pour la majorité des températures étudiées, l'échantillon est arrivé à la déformation maximale de 60% (Figure 5.6b). Il existe cependant une plage de température entre 400°C et 700°C où les échantillons se fracturent avant la fin de l'essai. Cette observation fait écho aux essais de traction, où la ductilité minimale avait aussi été atteinte entre 600°C et 700°C. Cette plage de température correspond au maximum local de limite d'élasticité (Figure 5.6a). On remarque également un écrouissage maximal pour les échantillons testés dans cette plage de température, comme mis en évidence par les valeurs de $\sigma_m/\sigma_{0.2\%}$ (Figure 5.6c).

5.4.1.2 Écrouissage et effet PLC

Le comportement en termes d'écrouissage du matériau apparaît donc évoluer avec la température. Il existe plusieurs phénomènes pouvant mener à un écrouissage de l'alliage. Ils reposent sur des interactions entre les dislocations et leur environnement, ralentissant leur déplacement.

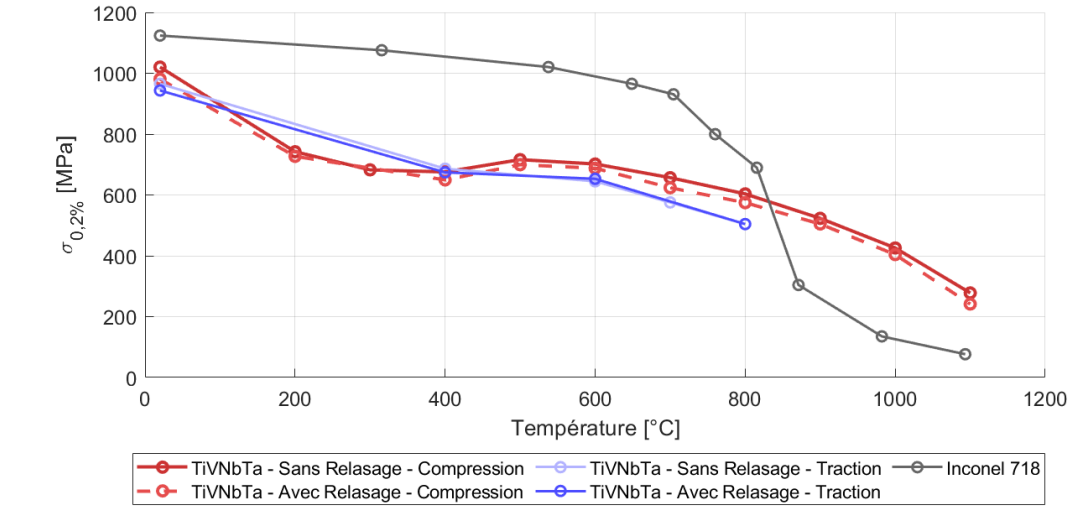
Une dislocation demeure statique jusqu'à ce que la contrainte s'exerçant sur elle dépasse la contrainte Peierls-Nabarro τ_p, pouvant s'estimer à l'aide de la relation de proportionnalité suivante :

$$\tau_p \propto Ge^{-2\pi W/b} \tag{5.1}$$

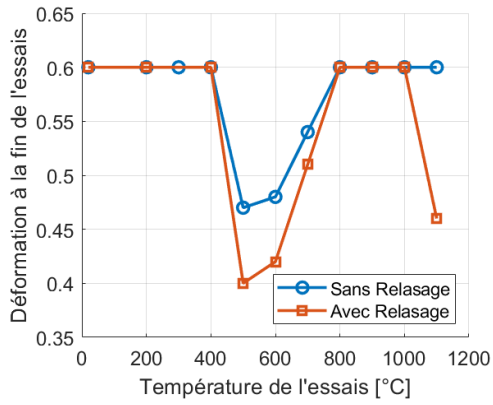
$$W = \frac{d}{1-\nu} \tag{5.2}$$

Avec G le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson, b le module du vecteur de Burgers et d la distance interplan. À cette contrainte τ_p vient s'ajouter l'effet de l'environnement, comme par exemple les joints de grains, ou l'effet des atomes solutés. Ces derniers, au passage de la dislocation, génèrent une force d'épinglage, ralentissant la propagation.

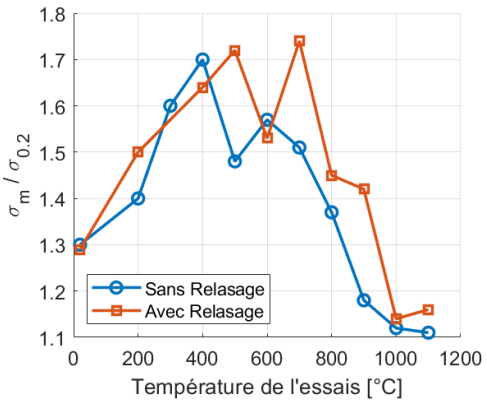
L'observation des courbes de contrainte-déformation brutes (voir Figure 5.6d et Annexe B.1) montre deux caractéristiques aidant à l'identification du phénomène à l'origine de l'écrouissage.



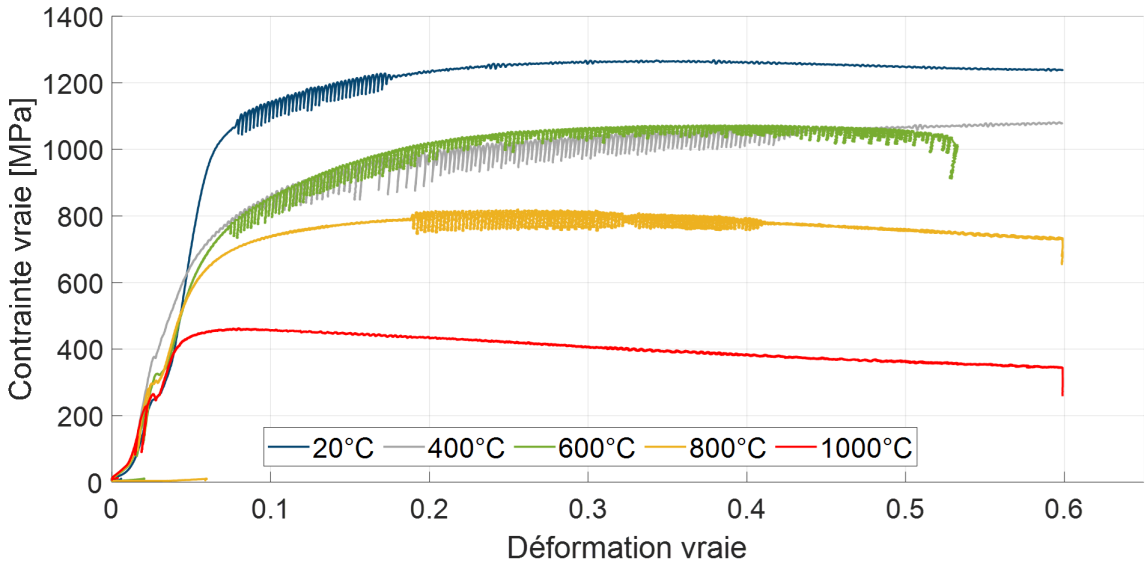
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5.6 – Analyse des résultats des essais de compression à haute température. (a) Évolution de la limite d'élasticité $\sigma_{0.2\%}$ en fonction de la température pour les échantillons testés durant la campagne, comparée à des données issues de la littérature sur l'Inconel718 [208] (b) Déformation moyenne de l'échantillon au terme de l'essai en fonction de la température. (c) Ratio $\sigma_m/\sigma_{0.2\%}$ entre la contrainte maximale et la limite d'élasticité en fonction de la température d'essai. (d) Courbes brutes de Contrainte vraie - Déformation vraie pour différentes températures d'essai de compression.

1. L'écrouissage augmente avec la température jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 700°C (Figure 5.6c)
2. Les courbes présentent des oscillations de forte intensité (∼150 MPa), atteignant également un maximum autour de 700°C

Ces observations permettent d'identifier le phénomène d'écrouissage comme étant lié à l'interaction des dislocations avec des atomes solutés. Si les atomes solutés ont suffisamment de mobilité, ceux-ci vont tendre à migrer vers les dislocations, du fait du champ de contraintes entourant celles-ci (Figure 5.7a). La dislocation va donc être entourée d'un grand nombre d'atomes solutés, formant un nuage de Cottrell ralentissant la diffusion (Figure 5.7b) [213]. Elle nécessitera donc une contrainte plus importante pour être remise en mouvement. Si la contrainte appliquée sur la dislocation atteint une valeur suffisante, ou si un élément perturbateur intervient comme le passage d'une dislocation mobile, la dislocation épinglée se libère soudainement (Figure 5.7d). S'ensuit par avalanche la libération d'autres dislocations et une chute soudaine de la contrainte [213].

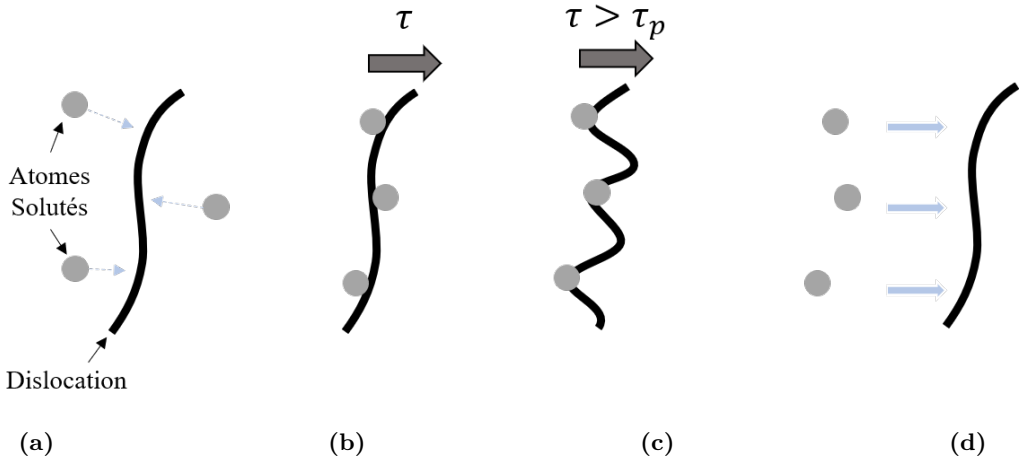


Figure 5.7 – Schéma explicatif de l'effet Portevin-Le Chatelier (PLC). (a) Migration des atomes solutés vers la dislocation. (b) Application d'une contrainte τ sur la dislocation. (c) La contrainte appliquée dépasse la contrainte τ_p. (d) La dislocation est libérée par l'atteinte d'une contrainte critique ou par l'influence d'une autre dislocation mobile

L'effet peut se répéter plusieurs fois, conduisant à l'apparition d'ondulations sur la courbe contrainte-déformation. Ce phénomène est appelé Effet Portevin-Le Chatelier (PLC), et son intensité dépend de la température.

— À faible température, les solutés sont moins mobiles, réduisant leur capacité à migrer jusqu'aux dislocations. Cependant, dans les HEA, les fortes disparités de rayon atomique font que n'importe quel atome, en fonction de son environnement, peut agir comme un atome soluté. De plus, les atomes de C (mis en évidence par la phase carbure, voir section 4.4.2.3) conservent une bonne capacité de diffusion à faible température grâce à leur petite taille [214]. On peut également considérer l'auto-échauffement des échantillons comprimés à température ambiante.
— À température intermédiaire, la mobilité des atomes solutés augmente, facilitant leur migration vers les dislocations. L'écrouissage et l'effet PLC sont donc maximaux.
— À haute température, les atomes solutés sont trop mobiles, et ne restent pas dans le voisinage des dislocations. On observe donc une décroissance de l'intensité des oscillations, et une disparition de l'écrouissage, remplacé par un adoucissement pouvant être attribué à des phénomènes de recristallisation ou de restauration (voir section 5.4.2.2)

Le faible écrouissage observé à basse température malgré la mise en évidence d'un effet PLC peut apparaître surprenant. Ceci montre que, malgré un écoulement "saccadé" des dislocations, leur vitesse globale évolue peu au cours de la déformation à température ambiante. Les phénomènes d'interactions et de multiplications des dislocations sont donc limités, au moins à faible température. Une compréhension approfondie de ces phénomènes pourrait être obtenue par des observations MET in situ du déplacement des dislocations lors de la déformation plastique.

5.4.1.3 Impact de la température d'essai sur la localisation de la déformation

L'évolution des phénomènes d'écrouissage et de la ductilité a une conséquence directe sur la localisation des déformations. Celle-ci peut être mise en évidence par l'aplatissement des particules de Ta non-fondues,

initialement rondes. Il est donc possible d'identifier les zones de déformation préférentielle en observant l'allongement de ces particules.

La Figure 5.8 montre une observation MEB de ces sections. Les particules de Ta sont colorées en fonction de leur allongement : rouge s'il est supérieur à 2, bleu sinon. L'allongement est défini ici comme le ratio grand diamètre/petit diamètre de l'ellipse dans laquelle s'inscrit la particule.

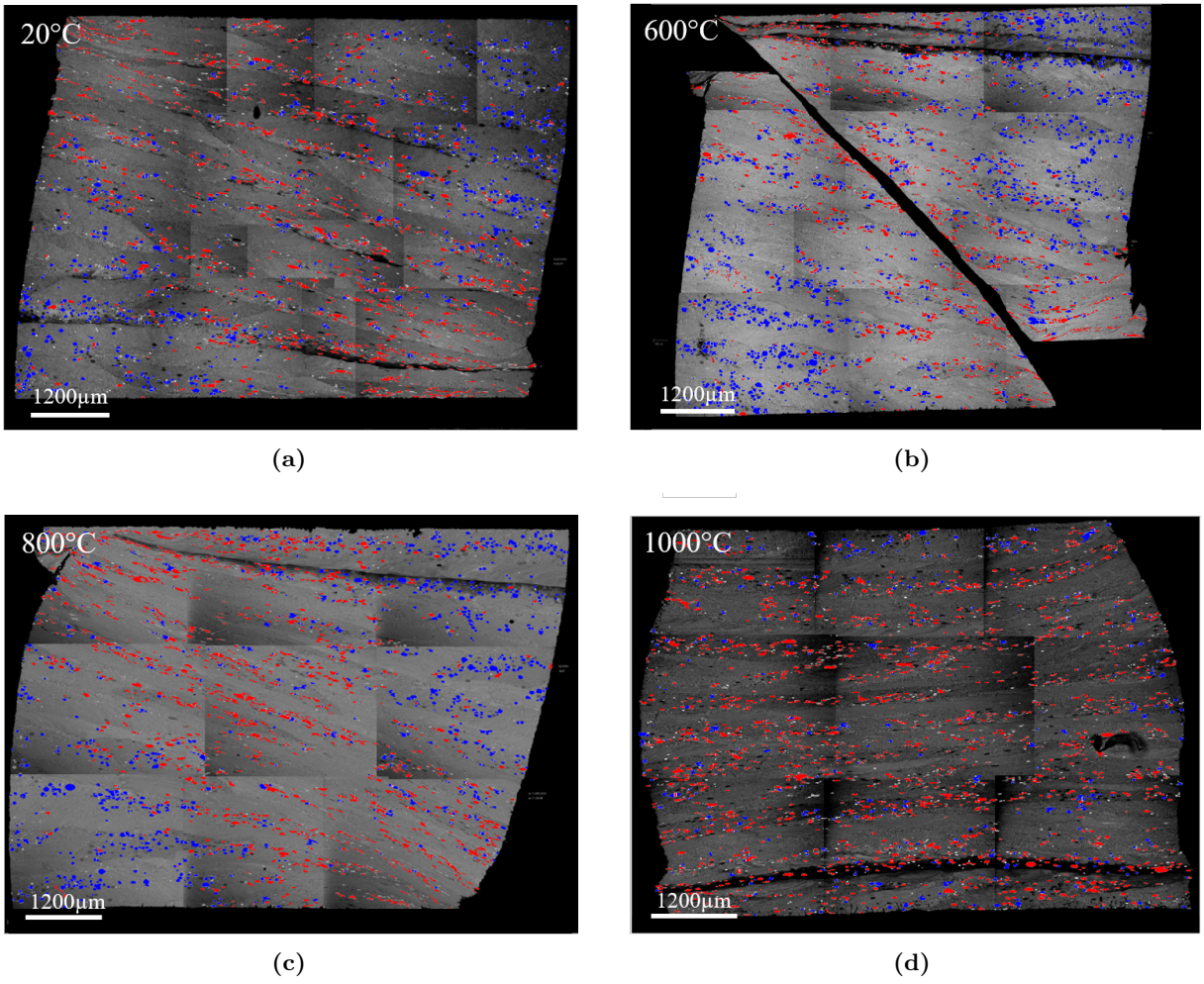


Figure 5.8 – Tuilages d'observation au MEB (capteur BSD) de la section d'échantillons de compression testés à 20°C, 600°C, 800°C et 1000°C. Les grains de Ta visibles sur les sections sont colorés en fonction de leur allongement : rouge si l'allongement est supérieur à 2, bleu sinon.

On remarque, pour les échantillons testés à 20°C, 600°C et 800°C, une unique diagonale orientée à 45° sur laquelle vient se concentrer la déformation. Cette diagonale apparaît moins large sur l'échantillon testé à 600°, signe d'une localisation plus importante de la déformation et d'une ductilité plus faible. Pour l'échantillon comprimé à 1 000°C, la ductilité redevient normale, se traduisant par une déformation beaucoup plus homogène.

5.4.2 Cartographie EBSD de la section des échantillons post-mortem

Les résultats complets de l'analyse EBSD des échantillons de compression post-mortem sont disponibles en Annexe B.2. Pour chaque échantillon sont données :

- Les cartographies d'orientation des grains (en x, y et z), et les figures de pôle inverses associées
- Une cartographie de phase mettant en évidence la position des poudres infondues de Ta et Nb.
- Une cartographie de la concentration des Dislocations Géométriquement Nécessaires (Geometrically Necessary Dislocations en anglais, ou GND).
- Une cartographie de la Désorientation Moyenne du Noyau (Kernel Average Misorientation en anglais, ou KAM).
- Une cartographie des joints de grains. En noir, les joints de grains à forte désorientation ($\theta > 15°$) et en gris, ceux à faible désorientation ($2° < \theta < 15°$).

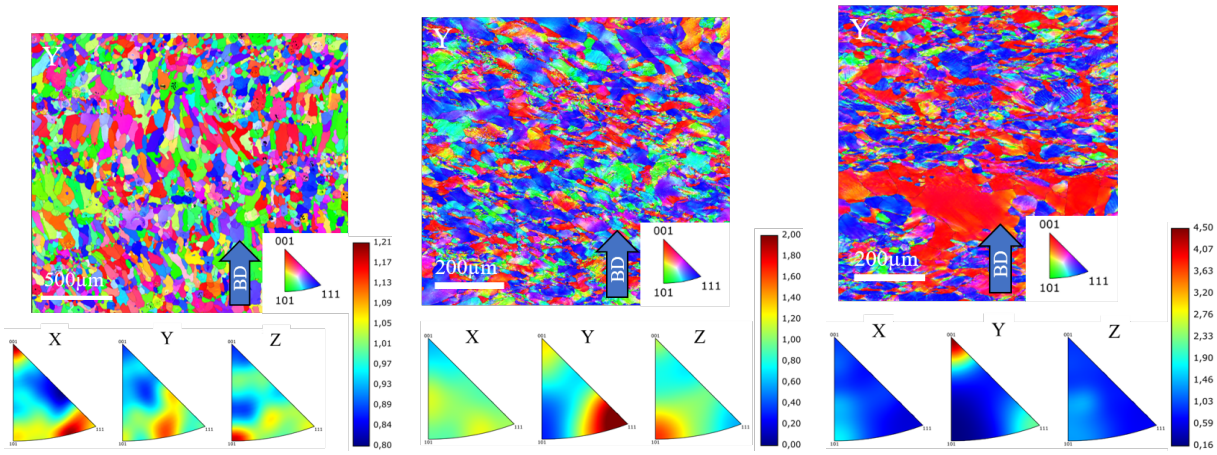
Les cartographies EBSD réalisées sur le bloc massif avec relasage, faisant office de témoin avant compression, sont également fournies.

5.4.2.1 Variation de texture

Pour la matière brute, avant déformation, aucune texture cristallographique particulière n'est observée (Figure 5.9a) : les orientations des grains apparaissent aléatoires. Après déformation, pour toutes les températures d'essai considérées, les cartes IPF montrent l'apparition d'orientations cristallographiques préférentielles.

Dans la direction x, perpendiculaire à la direction de l'effort, les orientations restent aléatoires pour les essais réalisés à température ambiante. Avec l'augmentation de la température, une texture en <101> émerge et se renforce progressivement.

La texturation dans la direction y, correspondant à la direction de l'effort, est la plus prononcée. On observe une surreprésentation des directions <001> et <111> (Figure 5.9b). À basse température, la direction <111> domine, tandis que l'orientation <001> devient majoritaire lorsque la température d'essai augmente (Figure 5.9c).



(a) Brut d'impression **(b)** Post-compression à 20°C **(c)** Post-compression à 1000°C

Figure 5.9 – Cartographie d'orientation en Y (direction de fabrication et de l'effort de compression) et figures de pôle inverse associées. (a) Bloc massif fabriqué avec relasage. (b) Échantillon de compression testé à 20°C. (c) Échantillon de compression testé à 1000°C.

Enfin, en z, la direction hors plan orthogonale à l'effort, on observe une texturation en <101> restant constante avec la température de l'essai.

Ce comportement est typique des alliages BCC, où le glissement se produit principalement sur les plans 110 selon la direction <111>. Ce mécanisme favorise l'alignement préférentiel des plans 111 avec la direction de sollicitation, et un alignement des directions <101> sur un axe perpendiculaire à l'effort [215]. Une composante [100] de la texture a également été rapportée dans la littérature [216, 217]. Le comportement observé pour ces RHEA est donc conforme à celui des alliages BCC conventionnels [43].

5.4.2.2 Mécanismes d'adoucissement à haute température

Les courbes de compression à hautes températures (900°C et plus) montrent toutes un maximum local suivi d'un adoucissement progressif (Figure B.9 à B.11). Cet adoucissement est le signe de phénomènes influençant la microstructure lors de la déformation : la restauration et la recristallisation [58].

La restauration se produit dans les alliages à faible énergie de défaut d'empilement, où les dislocations s'organisent en cellules formant des sous-grains à faible désorientation. La recristallisation, elle, concerne les alliages à haute énergie de défaut d'empilement et implique la nucléation et la croissance de nouveaux grains qui remplacent la microstructure initiale. Dans les deux cas, ces phénomènes se manifestent par une diminution de la KAM et de la GND, avec dans le cas de la recristallisation l'apparition de nouveaux grains équiaxes.

Dans le cas présent, il est cependant difficile d'identifier et de quantifier le phénomène d'adoucissement à l'œuvre.

Tout d'abord, la microstructure hétérogène initiale rend difficile une éventuelle identification de nouveaux grains par leur localisation ou leur taille.

De plus, si on observe localement des grains présentant de faibles KAM et GND (Figure 5.10), il est difficile de conclure sur une éventuelle recristallisation ou restauration locale. En effet, la déformation est elle-même hétérogène, et se localise à proximité des poudres de Ta et Nb infondues, plus molles que la matrice. Un bon exemple est visible pour l'échantillon testé à 1 000°C (Figure B.22 et B.23). Un grain de grande taille est visible entre deux bandes présentant une importante concentration de grains de Ta et Nb infondus. La faible intensité des KAM et la faible concentration en GND pourraient donc signifier que le grain n'a pas été significativement déformé pendant l'essai, et non pas qu'il a subi un processus de restauration ou de recristallisation.

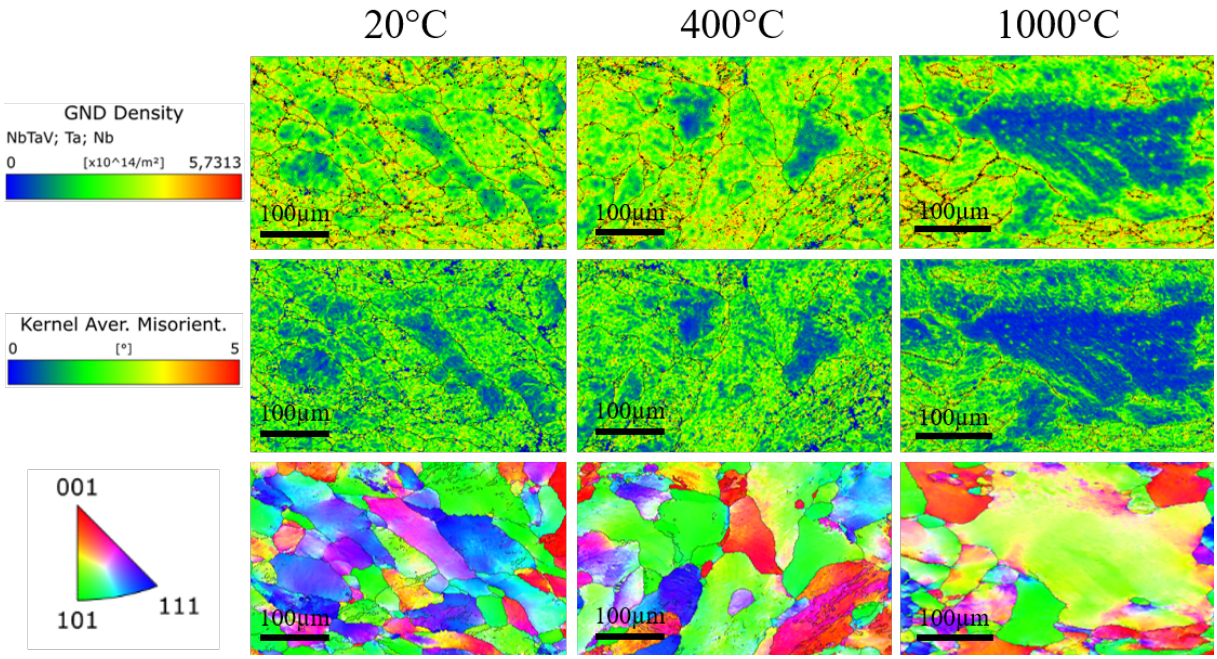


Figure 5.10 – Détails des cartographies EBSD à 20°C, 400°C et 600°C, montrant localement des grains à faibles KAM et GND. La ligne du bas présente les cartographies d'orientation selon Z

Afin d'identifier les mécanismes d'adoucissement à l'œuvre et quantifier la localisation de la déformation, il serait nécessaire de réaliser des essais de déformation in situ ou des essais de déformation interrompus.

5.4.3 Évolution des mécanismes de déformation avec la température

Au terme des essais de compression et de l'analyse des échantillons post-mortem, il est possible d'apporter les conclusions suivantes sur l'évolution des mécanismes de plasticité avec la température :

- À basse température (20° - 400°C), on observe un écrouissage par effet PLC faible, dû à la mobilité limitée des atomes solutés. La compression conduit à l'apparition d'une texturation importante, typique des alliages BCC conventionnels.
- À température intermédiaire (500°C - 700°C), on observe une intensification de l'écrouissage par effet PLC, due à la meilleure mobilité des atomes solutés. Cela conduit à une augmentation de la limite d'élasticité et à une réduction de la ductilité de l'alliage.
- À haute température (>800°C), la mobilité excessive des atomes solutés conduit à une disparition de l'effet PLC et à un regain de ductilité. On observe au contraire des signes d'adoucissement. Cependant, le mécanisme à l'origine de celui-ci est complexe, en raison de la microstructure hétérogène particulière des échantillons étudiés et de la localisation de la déformation autour des particules de Ta et Nb.

5.5 Résistance à l'oxydation

Les essais de compression et de traction ont confirmé l'excellente résistance mécanique de l'alliage à haute température. Toutefois, dans des conditions opérationnelles, les alliages destinés à des applications thermiques sont exposés à des atmosphères fortement oxydantes. Il est donc crucial de quantifier la résistance de l'alliage à l'oxydation. Comme le montreront les tests, et comme l'ont déjà indiqué de nombreuses études sur les RHEA, le TiVNbTa présente une résistance limitée à l'oxydation.

Il demeure néanmoins pertinent de caractériser cette faible résistance, ce qui sera abordé ici par l'analyse de la cinétique d'oxydation et par l'observation détaillée des échantillons après exposition.

5.5.1 Gains de masse au cours du temps

Les températures d'essai vont de 600°C à 1000°C. On observe pour tous les échantillons des gains de masse significatifs, augmentant avec la température (Figure 5.11a et 5.11b). Après une phase initiale transitoire, toutes les courbes montrent un gain de masse par surface exposée linéaire au cours du temps.

La phase transitoire correspond à la formation d'une couche d'oxyde qui, si elle est poreuse, ralentit partiellement la cinétique d'oxydation. Pour les températures de 800°C et inférieures, on observe ainsi une stabilisation progressive du gain de masse au cours du temps. À 900°C, la courbe adopte durant les premières heures une allure semblable à la courbe à 800°C, avant que la cinétique ne s'accélère, probablement en raison de l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde. Enfin, à 1000°C, le processus d'oxydation est extrêmement rapide. La couche d'oxyde formée se fissure rapidement, conduisant à une accélération de la cinétique.

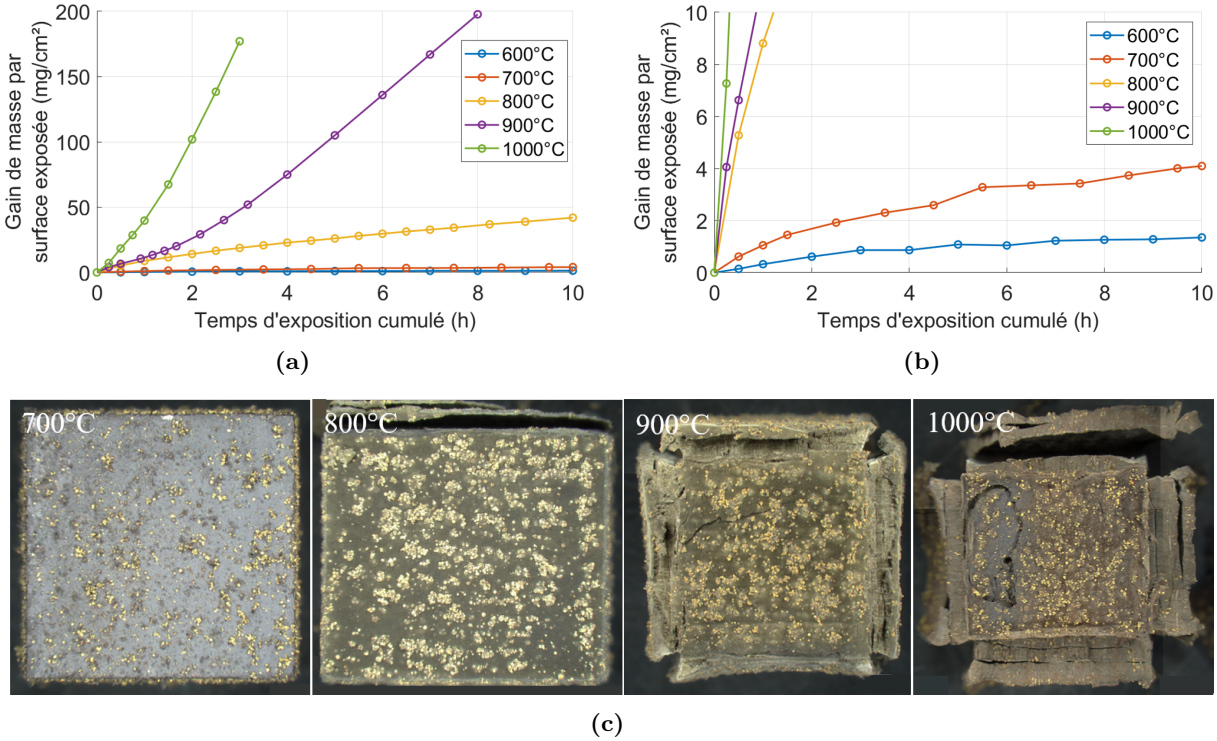


Figure 5.11 – (a) Gains de masse des échantillons de TiVNbTa exposés à de l'air à haute température. (b) Grossissement de (a) montrant les gains de masse pour les températures de 600°C et 700°C. (c) Microscopie optique de la surface des échantillons de TiVNbTa après les essais d'oxydation

Ces gains de masse s'accompagnent de la formation d'une couche d'oxyde sombre cassante recouverte de particules dorées (Figure 5.11c).

On s'intéresse au taux de gain de masse une fois la réaction stabilisée. L'oxydation est un phénomène thermiquement activé, pouvant donc être décrit par une loi d'Arrhenius telle que :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{5.3}$$

Avec k le taux de gain de masse (en $kg.m^{-2}s^{-1}$), T la température de la réaction (en K), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}K^{-1}$), E_a l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$) et A un facteur pré-exponentiel (même unité que k). L'équation 5.3 peut également être exprimée :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}.\frac{1}{T} \tag{5.4}$$

Pour identifier les coefficients A et E_a, on trace donc $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Figure 5.12). On obtient un coefficient directeur $E_a/R = 20\,508$, donc une énergie d'activation $E_a = 170.5\ kJ/mol$, et $\ln A = 7.668$, donc $A = 2\ 138\ kg.m^{-2}s^{-1}$.

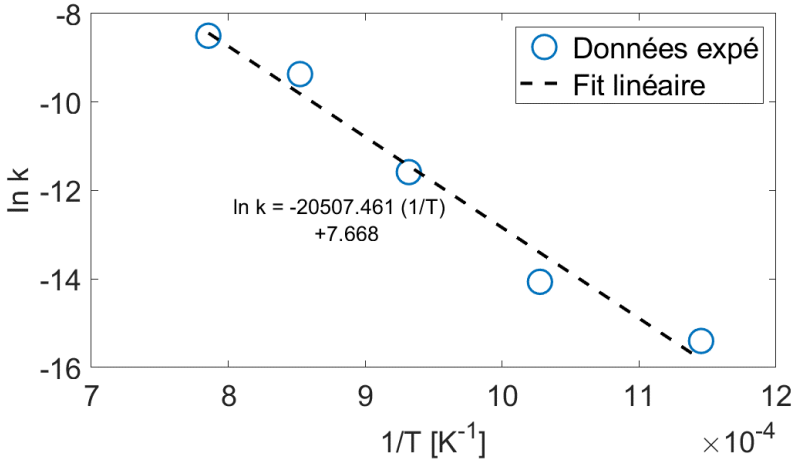


Figure 5.12 – Évolution de $\ln k$ en fonction de $1/T$ et fit linéaire pour détermination des coefficients de la loi d'Arrhenius

5.5.2 Observation des échantillons après essais

5.5.2.1 Observation des oxydes en surface

L'observation MEB de la surface de l'échantillon oxydé montre une morphologie en bâton recouvrant la quasi-totalité de la surface (Figure 5.13). On observe également localement la formation d'un oxyde plus granulaire (Figure 5.13d). L'analyse des particules dorées, ayant pu être identifiées comme provenant des particules de Ta et Nb infondues, montre également cette structure en bâton (Figure 5.13a).

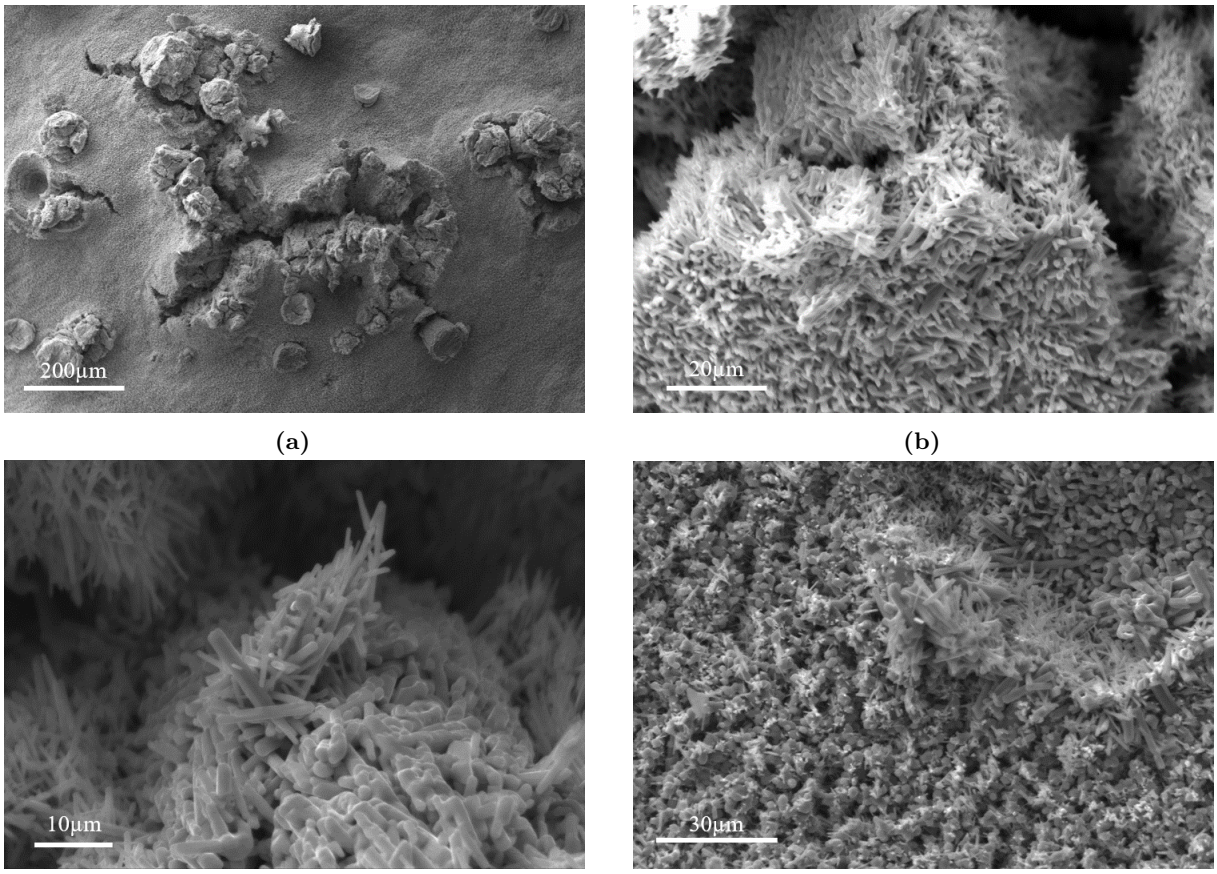
La prédominance de la morphologie en bâton, ainsi que la présence de nombreuses fissures en surface, confirment la porosité de l'oxyde formé et donc l'absence de protection qu'il pourvoit. Ces observations sont semblables à celles rapportées par Zhang et al. [57]. Leur analyse montre la formation d'oxydes simples, suivis de la formation d'oxydes complexes ($NbVO_5$ et Nb_9VO_{25}) par réaction à l'état solide de ces mêmes oxydes simples.

5.5.2.2 Observation de la section des échantillons

Les échantillons oxydés ont été découpés à l'aide d'une microtronçonneuse avant d'être enrobés et polis pour observation de leurs sections au MEB. La découpe de l'échantillon a entraîné la chute d'une partie de la couche d'oxyde sous forme d'écaille. L'observation des sections ne permet donc pas de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde, mais permet néanmoins l'observation de l'interface métal - oxyde.

L'échantillon testé à 600°C ne permet pas l'observation d'une couche d'oxyde généralisée (Figure 5.14a). On observe néanmoins des creux circulaires à la surface. Une étude rapprochée de ceux-ci montre une structure dendritique indiquant à cet endroit la présence précédente d'une particule de Ta ou de Nb infondue (Figure 5.14b). À cette faible température, il apparaît donc que l'oxydation concerne principalement les particules pures de Ta et Nb en surface. L'oxyde issu de cette particule pourrait s'être effrité pendant l'essai, ou s'être déchaussé pendant la découpe.

À partir de 800°C la matrice de l'alliage commence à se développer suffisamment rapidement pour piéger les oxydes issus des particules pures (Figure 5.14c et 5.14e). Cet oxyde se développe en front uniforme à la surface de l'échantillon, ne montrant pas de trace d'oxydation localisée des dendrites, des espaces interdendritiques ou des joints de grain. Il est même encore possible de distinguer la structure dendritique



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figure 5.13 – Microscopie électronique (capteur SE) de la surface de l'oxyde formé par l'échantillon de TiVNbTa exposé à 1000°C pendant 3h

dans la couche d'oxyde (Figure 5.14e). On remarque néanmoins une pénétration plus profonde des oxydes au niveau des particules infondues pures, montrant une résistance plus faible de celles-ci à l'oxydation (Figure 5.14e).

L'observation des coupes confirme la porosité de la couche d'oxyde en profondeur, ainsi que la présence de fissures au sein de celui-ci (Figure 5.14c et 5.14d).

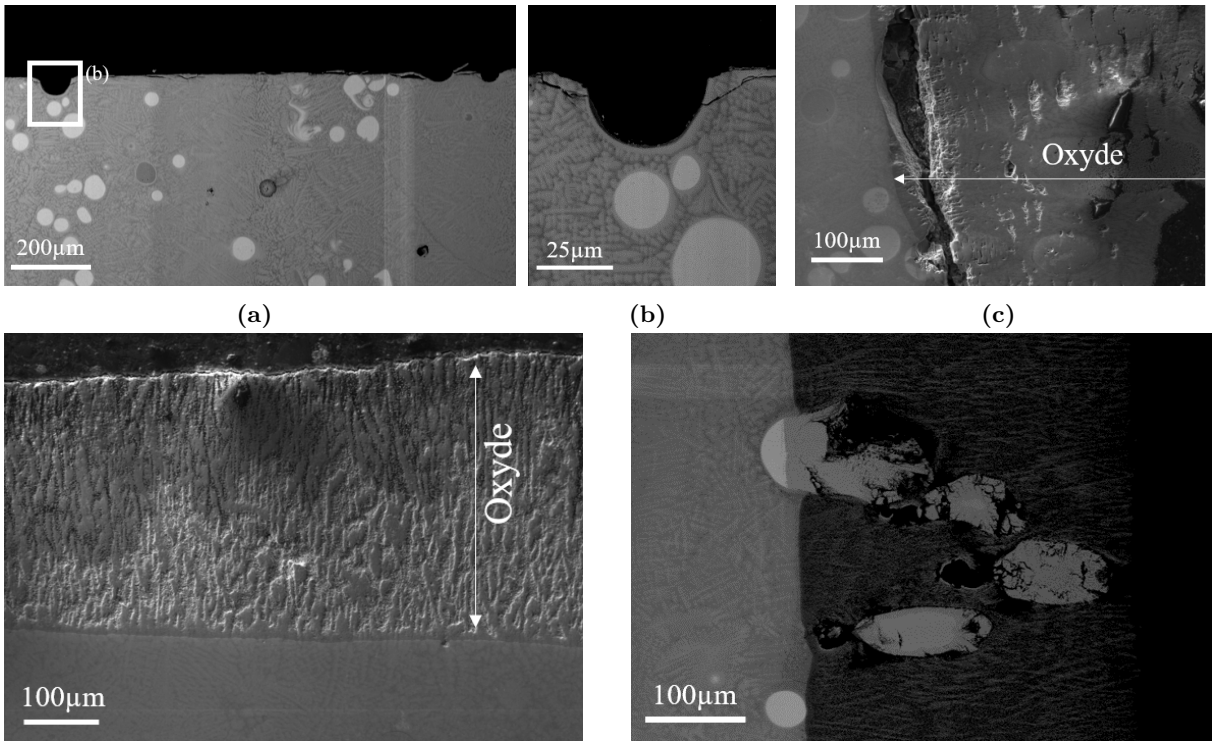


Figure 5.14 – Micrographie Électronique de la section d'échantillons d'oxydation. (a) Coupe de l'échantillon testé à 600°C pendant 10h (capteur BSD). (b) Détail de (a). (c) Coupe de l'échantillon testé à 800°C pendant 10h (capteur SE). (d) Coupe de l'échantillon testé à 1000°C pendant 3h (capteur SE). (e) Même échantillon (capteur BSD)

5.6 Comparaison avec la littérature

La présente étude est la première à étudier la résistance en traction à haute température du TiVNbTa, ainsi qu'à quantifier sa dynamique d'oxydation.

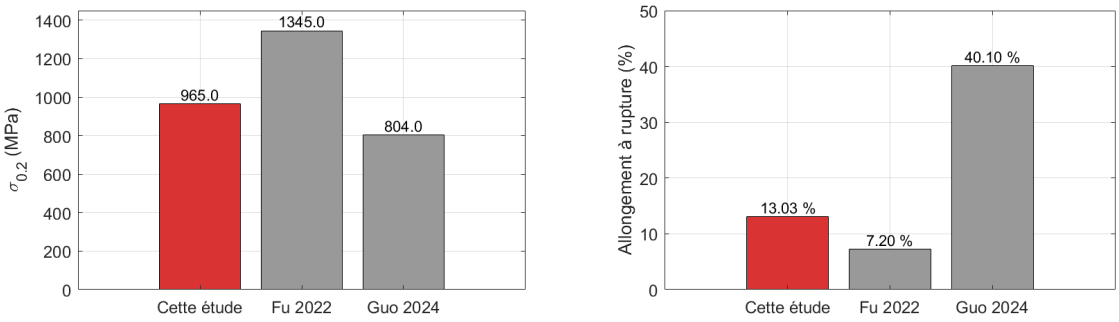
Il est cependant possible de positionner les résultats de cette étude avec ceux de la littérature concernant la traction à froid et en compression à haute température.

Concernant la traction à froid, deux autres résultats sont disponibles dans la littérature :
- L'étude de Fu et al., sur le TiVNbTa fabriqué par métallurgie des poudres [53]
- L'étude de Guo et al. sur le TiVNbTa fabriqué par fonderie [51]

Les résultats de cette étude sont comparables à ceux issus de la littérature (Figure 5.15). Les valeurs de limite d'élasticité obtenues sont supérieures à celles de Guo et al., mais inférieures à celles obtenues par Fu et al. (Figure 5.15a). Ces derniers attribuent la limite d'élasticité élevée de leurs échantillons à la présence d'inclusions, fréquemment observées dans les alliages élaborés par métallurgie des poudres. Si ce procédé permet d'augmenter significativement la résistance mécanique, il se fait toutefois au détriment de la ductilité. En comparaison, les éprouvettes étudiées dans la présente étude présentent un allongement à rupture significativement supérieur à celui rapporté par Fu et al., traduisant un compromis résistance–ductilité plus favorable.

À l'inverse, les résultats obtenus par Guo et al. montrent des allongements à rupture plus élevés (Figure 5.15b), associés à des limites d'élasticité plus faibles. Les auteurs ont utilisé un procédé de fonderie, avec une attention particulière portée à l'homogénéité chimique des échantillons. Bien que ceux-ci présentent toujours une structure dendritique, les différences de composition entre les dendrites et les zones inter-dendritiques restent limitées. De plus, cette structure dendritique n'apparaît pas sur les faciès de rupture présentés par les auteurs, contrairement aux faciès de la présente étude. Ces observations tendent ainsi à confirmer que la structure dendritique constitue un point de faiblesse pour le TiVNbTa.

En compression à haute température, trois études présentent des résultats concernant le TiVNbTa :



(a) **(b)**

Figure 5.15 – Comparaison des valeurs de (a) $\sigma_{O.2}$ et (b) d'Allongement à rupture pour les essais de traction à froid sur le TiVNbTa issu de cette étude avec ceux issus de la littérature [51, 53]

— Lee et al. (2018) pour l'alliage obtenu par fonderie [6]
— Guo et al. (2019) pour l'alliage obtenu par métallurgie des poudres [50]
— Guo et al. (2024) pour l'alliage obtenu par fonderie [51]

Pour ces trois études en compression, les auteurs rapportent une bonne ductilité de l'alliage à température ambiante. L'évolution de la limite d'élasticité de l'alliage en fonction de la température rapportée par les auteurs comparée à celle de la présente étude est rapportée en Figure 5.16. On peut tout d'abord voir que la présente étude est la première à rapporter des données de compression pour le TiVNbTa à des températures dépassant les 1000°C. Malgré la présence d'hétérogénéités dans les échantillons de la présente

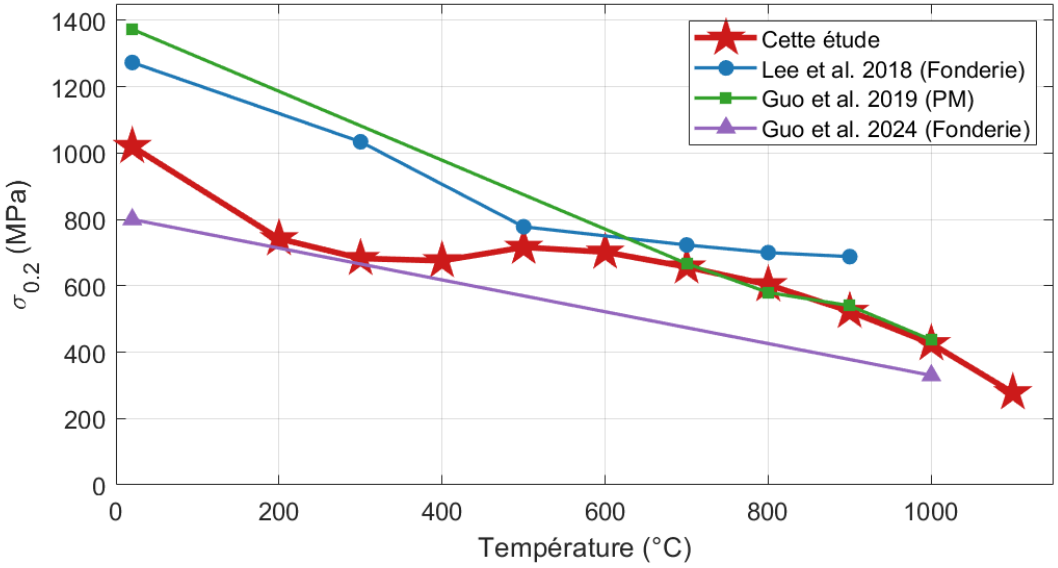


Figure 5.16 – Évolution de la limite d'élasticité en compression en fonction de la température rapportée dans la littérature comparée à ceux obtenus dans la présente étude [6, 50, 51].

étude, ceux-ci se positionnent dans la moyenne des autres études, avec des résultats à hautes températures comparables à ceux obtenus par Guo et al. pour l'alliage fabriqué par métallurgie des poudres.

5.7 Conclusion

Ce chapitre a porté sur la caractérisation des propriétés thermomécaniques des échantillons de TiVNbTa obtenus par LP-DED à partir de poudres élémentaires pures. L'analyse s'est articulée autour de trois types d'essais : traction, compression et oxydation. Des résultats spécifiques au couple matériau-procédé étudié ont été obtenus, permettant de tirer les conclusions suivantes :

1. Le TiVNbTa présente une bonne résistance mécanique à haute température, dépassant les capacités de l'Inconel 718. À 1100°C, la température maximale des essais de compression, le TiVNbTa conserve une limite d'élasticité de 263 MPa.
2. Les essais de traction conduisent à des résistances comparables aux essais de compression. Néanmoins, on obtient une ductilité plus faible. L'étude des faciès de rupture laisse apparaître la structure dendritique, semblant indiquer que celle-ci est un site d'amorçage et de propagation préférentielle de fissure.
3. Les éprouvettes de traction et de compression issues du bloc relasé présentent des limites d'élasticité en traction et en compression globalement inférieures à celles des éprouvettes issues du bloc non-relasé. Cette observation peut être reliée au grossissement des grains observé dans le chapitre précédent.
4. La déformation des échantillons conduit à l'apparition d'une texture typique des métaux BCC. L'écrouissage des échantillons pendant la déformation évolue avec la température. Celui-ci est dû au piégeage des dislocations par les atomes solutés, potentiellement de carbone, dont la mobilité augmente avec la température d'essai. À des températures d'essai intermédiaires (500 - 700 °C), la faible mobilité des dislocations conduit à un pic local de limite d'élasticité et à une diminution de la ductilité. À haute température (>800°C), on observe plutôt un adoucissement de l'alliage au cours de l'essai, et un retour de la ductilité. Le phénomène à l'origine de celui-ci est complexe à identifier, en raison de l'hétérogénéité de la microstructure initiale et de la localisation de la déformation autour des particules de Ta et Nb infondues.
5. Comme les autres RHEA, le TiVNbTa présente une mauvaise résistance à l'oxydation, due à la formation d'une couche d'oxyde poreuse et cassante. On observe une dynamique d'oxydation linéaire. Le front d'oxydation évolue de façon globalement homogène, sans trace de piqûres.
6. Les propriétés mécaniques obtenues pour le TiVNbTa dans cette étude sont comparables à celles issues de la littérature pour le TiVNbTa obtenu par d'autres procédés.

Conclusions et Perspectives

Synthèse de la démarche scientifique

Comme nous avons pu le voir dans cette étude, de multiples domaines industriels nécessitent de nouveaux matériaux, capables de maintenir leurs résistances mécaniques dans des milieux de plus en plus demandants, sortant des conditions opérationnelles des matériaux conventionnels. Dans ce contexte, les HEA et RHEA se placent en successeurs logiques des superalliages base nickel, constituant une piste prometteuse pour les matériaux de demain. Cependant, l'espace compositionnel ouvert par ce changement de paradigme nécessite l'automatisation de la génération de données expérimentales sur ces alliages, afin d'identifier des compositions chimiques prometteuses.

Dans cette optique, le LP-DED à partir de poudres élémentaires se positionne comme un outil approprié pour l'exploration rapide des RHEA. De plus, ce procédé, de par sa capacité à générer des gradients de matière et des géométries complexes, peut compenser certaines des problématiques intrinsèques des RHEA. La combinaison de ce procédé et de ce type de matériaux conduit cependant à des problématiques spécifiques, nuisant à la maîtrise fine du procédé et à sa capacité à produire des données expérimentales fiables, répétables et représentatives. L'objectif de l'étude a donc été d'analyser les spécificités de ce couple matériau - procédé, à travers une étude du procédé de fabrication lui-même et des propriétés métallurgiques et thermomécaniques des échantillons obtenus.

L'alliage d'intérêt de l'étude a été le TiVNbTa, sélectionné pour son bon ratio entre ductilité à température ambiante et résistance mécanique à haute température. De plus, les différences importantes de propriétés thermophysiques entre les différents éléments de l'alliage TiVNbTa font de lui un matériau modèle, permettant d'élargir les conclusions obtenues à d'autres RHEA.

L'étude a traité cet objectif en deux temps :
- L'étude du procédé de fabrication lui-même, via une étape d'optimisation des paramètres procédés et une modélisation des écoulements des poudres.
- L'étude des propriétés métallurgiques et thermomécaniques des échantillons obtenus.

Principaux résultats

1. Identification et optimisation des paramètres procédés

L'observation de la section des premiers échantillons révèle la présence de particules de Ta et de Nb infondues, ces éléments possédant les températures de fusion les plus élevées. Toutefois, la matrice entourant ces particules présente une forte concentration en Ta et en Nb, indiquant qu'en dépit de la présence de poudres résiduelles, une fraction significative de ces éléments a bien fondu et s'est incorporée à la matrice au cours du processus de dépôt. L'application d'une étape supplémentaire de relasage permet l'amélioration de l'homogénéité des échantillons, mais conduit à un renforcement des difficultés de fabrication intrinsèques au couple RHEA - LP-DED. Ces difficultés sont liées au phénomène de retour laser et aux hautes températures atteintes lors de la fabrication, pouvant endommager les machines de fabrication additive utilisées. Deux jeux de paramètres de fabrication optimisés distincts ont donc été proposés : un utilisant le relasage, dédié à la maximisation de l'homogénéité des pièces de petite taille, et un autre, sans relasage, dédié à la maximisation des propriétés mécaniques des pièces de grandes dimensions.

2. Analyse de l'écoulement et du dépôt des poudres : maîtrise de la composition des échantillons

En plus des problématiques d'homogénéité, des difficultés de contrôle de la composition chimique des échantillons ont été rencontrées. Il est apparu que ces difficultés provenaient de variations d'efficacité de dépôt des différentes poudres. Le ratio entre la concentration d'un élément dans la poudre injectée et celle mesurée dans l'échantillon est reproductible, mais dépend à la fois de la machine utilisée et des propriétés de la poudre correspondante.

Une étude numérique CFD+DEM a été mise en place afin d'identifier les causes de ces déviations. Celle-ci permet de modéliser les écoulements de poudres entre la buse et le bain de fusion. Il est apparu que l'efficacité de dépôt d'une poudre est principalement le fruit d'une compétition entre son rendement, c'est-à-dire la fraction des poudres de cet élément atteignant le bain de fusion, et sa probabilité de ricochet, dépendant de sa vitesse d'impact et de la géométrie du bain de fusion. Le rôle clé du ratio masse/surface des poudres et de la géométrie de la buse a été démontré. Un nombre important d'autres paramètres, comme la pression de vapeur, ont également été identifiés comme influents sur l'efficacité de dépôt.

Ceci met en évidence le nombre important de facteurs à considérer pour prédire l'efficacité de dépôt de chaque poudre et donc la composition des échantillons lors de la fabrication des RHEA par LP-DED.

3. Propriétés métallurgiques de l'alliage

Ces particularités de la fabrication des RHEA par LP-DED à partir de poudres élémentaires ont un impact direct sur la microstructure des échantillons obtenus. Celle-ci a été étudiée par une approche multi-échelle, chaque échelle révélant des caractéristiques propres au couple matériau–procédé considéré. À l'échelle macro, on observe des variations locales de chimie, liées au point de fusion des matériaux considérés, au matériau du substrat et au cyclage thermique propre aux procédés additifs.

Une analyse thermodynamique des phases par la méthode CALPHAD montre que, malgré ces variations de chimie, l'alliage devrait conserver une unique phase BCC. Cependant, l'observation expérimentale des échantillons obtenus montre la présence de trois phases distinctes : une phase BCC correspondant au TiVNbTa étudié, une autre liée aux poudres de Ta et Nb infondues, et une troisième phase identifiée comme étant des carbures de titane.

La taille et la morphologie des grains du TiVNbTa sont également influencées par le procédé de fabrication. La germination des grains résulte d'un processus complexe, dépendant à la fois de l'historique thermique imposé par le dépôt et de la présence de particules de Ta et de Nb, qui peuvent agir comme sites de nucléation. Ces éléments affectent par ailleurs la structure dendritique observée, celle-ci étant composée de dendrites enrichies en Ta, en raison de son point de fusion élevé.

Ces micro-ségrégations sont entièrement remises en solution au terme d'un traitement thermique de 1100°C de 48h. Ce traitement thermique conduit également à la croissance des précipités de TiC, mais n'impacte pas la morphologie et la taille des grains. L'ensemble de ces observations microstructurales constitue une base essentielle pour l'interprétation des propriétés mécaniques des échantillons étudiés.

Au-delà du cas du TiVNbTa, ces résultats mettent en évidence des mécanismes généraux liés à l'élaboration de RHEA par LP-DED, et peuvent ainsi être étendus à d'autres systèmes réfractaires élaborés par ce procédé.

4. Propriétés thermomécaniques de l'alliage

La microstructure étudiée a un impact direct sur les propriétés thermomécaniques de l'alliage obtenu. Celles-ci ont été mesurées au moyen d'essais de compression, traction et d'oxydation, sur des éprouvettes fabriquées à l'aide des paramètres de fabrication optimaux. Il apparaît que l'alliage conserve une très bonne résistance mécanique à haute température ($\sigma_{0.2}$=263 MPa à 1100°C en compression), dépassant les capacités de superalliage à base nickel comme l'Inconel 718. Ces propriétés sont comparables à celles obtenues dans la littérature pour le même alliage.

Les éprouvettes fabriquées sans relasage présentent des résistances mécaniques légèrement supérieures à celles des éprouvettes fabriquées avec relasage, ce qui peut être attribué à la taille de grains supérieure de ces derniers. La déformation induit l'apparition d'une texture caractéristique des métaux BCC. Par ailleurs, le taux d'écrouissage évolue avec la température, en lien avec le piégeage des dislocations par des atomes solutés. En effet, la mobilité de ces derniers augmente lorsque la température s'élève. À des températures intermédiaires (500-700°C), la faible mobilité des dislocations entraine une baisse de la ductilité et une

hausse de la limite d'élasticité. Au contraire, à haute température (>800°C) un adoucissement est observé, dont l'origine reste difficile à isoler en raison de l'hétérogénéité microstructurale et de la localisation de la déformation autour des particules de Ta et Nb non fondues. Comme pour les autres RHEA, la faible résistance de l'alliage à l'oxydation contrebalance sa résistance mécanique à haute température, et limite pour l'heure ses applications industrielles. On observe en effet la formation d'une couche d'oxyde poreuse et cassante, ne fournissant pas ou peu de protection.

Perspectives

1. Dopage du TiVNbTa par d'autres éléments

L'alliage TiVNbTa équimolaire possède des propriétés prometteuses, mais présente certains défauts qu'il serait intéressant de pallier, comme sa densité importante, son coût et sa faible résistance à l'oxydation. Une approche possible serait le dopage par un autre élément. Même si cette approche n'a pas pu être testée expérimentalement, une étude CALPHAD préliminaire pour l'ajout de nouveaux éléments a été conduite. Par ailleurs, cette étude constitue une première évaluation de la faisabilité d'un gradient de composition entre l'alliage TiVNbTa et un alliage conventionnel (acier, superalliage base nickel...), dans la perspective de la fabrication d'une pièce à gradient de composition fonctionnel. La liste des éléments d'additions étudiés est visible en Table 5.2.

Table 5.2 – Éléments d'addition étudiés, propriétés d'intérêt et objectifs poursuivis par leur addition [218-221].

	Densité [g/cm^3]	**Rayon atomique [pm]**	**Module de cisaillement [GPa]**	**Point de fusion [°C]**	**Objectif**
Al	2.7	125	27.6	660	Réduction du coût et de la densité, résistance à l'oxydation [222-224]
Cr	7.1	140	115	1860	Résistance à l'oxydation [225, 226]
Fe	7.87	140	83.9	1536	Réduction du coût, gradient vers l'acier
Ni	8.98	135	87.2	1455	Gradient vers superalliage et résistance à l'oxydation [227]
Mo	10.22	145	127.2	2615	Augmentation du solidus
Zr	6.5	155	36.2	1852	Réduction de la densité en maintenant la résistance à haute température
W	15.63	74	161	3422	Augmentation du solidus

Les résultats de cette analyse sont disponibles en Annexe A.

2. Validation et amélioration du modèle de simulation du procédé de fabrication

Concernant le modèle, la prochaine étape logique serait la confrontation de celui-ci à la réalité via des études expérimentales. Là encore, plusieurs approches sont possibles.

Tout d'abord, des essais simples pourraient être réalisés à l'aide de plusieurs poudres de densité et de granulométrie différentes. Chacune d'elles serait utilisée séparément pour fabriquer des pièces simples, comme des monocordons. La masse de l'échantillon fabriqué pourrait être comparée à la masse de poudre injectée. Cet essai permet d'obtenir pour chaque poudre une efficacité de dépôt expérimentale, pouvant être comparée aux tendances prédites par les simulations.

Il serait également intéressant de procéder à des analyses expérimentales des trajectoires des poudres à l'aide de caméras rapides, afin de les confronter aux résultats des simulations. Ces essais demanderaient l'utilisation d'un grand nombre de poudres de densité, de morphologie et de granulométrie différentes, pouvant être des poudres d'alliages conventionnels moins onéreuses que celles utilisées dans la présente étude.

L'approfondissement du modèle pourrait passer dans un premier temps par la prise en compte du mouvement de la buse. En effet, les simulations présentées ici considèrent la buse comme fixe, par souci de simplicité. Le mouvement de la tête d'impression, combiné aux différences de vitesses des poudres, pourrait entraîner des variations d'efficacité de dépôt.

L'étape suivante consisterait en la simulation directe de l'interaction entre une poudre et le bain de fusion, afin de confirmer les hypothèses liées aux ricochets des particules. Ce genre de simulation demande néanmoins un grand nombre de données expérimentales difficiles à obtenir, comme la tension de surface du métal liquide ainsi que sa viscosité.

3. Caractérisations métallurgiques et thermomécaniques supplémentaires

D'autres mesures expérimentales peuvent être réalisées sur les échantillons déjà fabriqués. Un bloc massif fabriqué sans relasage n'a pas encore été utilisé, et pourrait permettre la fabrication de nouvelles éprouvettes. Celles-ci pourraient être utilisées à différentes fins :

- La caractérisation de la résistance de l'alliage à la corrosion, dans l'eau salée puis dans des milieux encore plus agressifs comme des sels fondus, étudiée dans le cadre des futurs réacteurs nucléaires.
- Un traitement thermique optimisé permettant la mise en solution totale des particules de Ta et de Nb infondus doit être étudié. Celui-ci devra être réalisé à haute température et/ou sur une longue durée, dans une atmosphère contrôlée.
- L'analyse de la résistance mécanique à différentes températures (en traction et en compression) de l'alliage après un traitement thermique. En effet, la structure dendritique ayant été identifiée comme un point faible, une homogénéisation pourrait contribuer à l'amélioration des propriétés.

4. Adaptation des machines de fabrication additive aux RHEA à partir de poudres élémentaires

En plus des perspectives scientifiques évoquées, des perspectives technologiques peuvent être mentionnées.

Plusieurs limitations proviennent des machines de fabrication additive actuellement disponibles, celles-ci n'étant pas adaptées à la fabrication des RHEA par mélange de poudres. Différentes approches peuvent être évoquées pour solutionner ces problématiques, classées par difficultés de mise en œuvre :

- Pour les retours laser, l'approche employée lors des fabrications sur la BeAM Modulo400, consistant à incliner la pièce par rapport au laser, est prometteuse. Celle-ci demande néanmoins à être étudiée davantage, pour quantifier l'impact de cette inclinaison sur le processus de fabrication et les propriétés de la pièce obtenue.
- Concernant la problématique des hautes températures atteintes durant la fabrication, une première approche consisterait à mettre en place des temps de refroidissement entre chaque couche. Là encore, l'impact de cette méthode sur les propriétés de la pièce obtenue demande à être étudié.
- Les systèmes de stockage et de distribution de poudre des machines de fabrication additive de l'ISAE-SUPAERO sont davantage adaptés à la fabrication industrielle. La grande taille des bols, leur faible nombre et la distance les séparant de la machine pourraient rendre intéressante la création d'un système de distribution de poudre dédié à la recherche. Ce système permettrait également de faciliter l'étude des matériaux à gradient, et de ne plus avoir à verser un mélange de poudre dans un unique bol. La composition du mélange de poudre en sortie de buse se ferait par la gestion du débit de chacun des bols, contenant chacun un unique type de poudre.
- À long terme , il est possible d'imaginer une machine de fabrication additive LP-DED pour laquelle la possibilité de relasage et la résistance aux hautes températures feraient partie du cahier des charges. Celle-ci pourrait utiliser un laser déporté, similaire à ceux utilisés pour les procédés à lit de poudre, dédié au relasage et pouvant utiliser de hautes puissances laser sans risquer d'endommager la tête d'impression à cause des hautes températures atteintes. Cette dernière pourrait également être conçue pour mieux résister à ces hautes températures, via l'utilisation de matériaux réfractaires, d'une géométrie adaptée et/ou l'implémentation d'un système de refroidissement.

Bibliographie

[1] Brian Cantor. "Multicomponent and High Entropy Alloys". en. In: *Entropy* 16.9 (sept. 2014). Number: 9, p. 4749-4768 (cf. p. 1, 7).

[2] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau et S.-Y. Chang. "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes". In: *Advanced Engineering Materials* 6.5 (2004). _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.200300567, p. 299-303 (cf. p. 1, 6, 7).

[3] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang et P. K. Liaw. "Refractory high-entropy alloys". en. In: *Intermetallics* 18.9 (sept. 2010), p. 1758-1765 (cf. p. 1, 3, 12, xx).

[4] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott et D. B. Miracle. "Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys". en. In: *Intermetallics* 19.5 (mai 2011), p. 698-706 (cf. p. 1-3, 12, 13, 15, 17, 130).

[5] Franz Carl Achard. *Recherches sur les propriétés des alliages métalliques*. fr. Google-Books-ID: xLrJzwEACAAJ. G.J. Decker, 1788 (cf. p. 1).

[6] Chanho Lee, Gian Song, Michael C. Gao, Rui Feng, Peiyong Chen, Jamieson Brechtl, Yan Chen, Ke An, Wei Guo, Jonathan D. Poplawsky, Song Li, A. T. Samaei, Wei Chen, Alice Hu, Hahn Choo et Peter K. Liaw. "Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy". en. In: *Acta Materialia* 160 (nov. 2018), p. 158-172 (cf. p. 3, 11, 13-17, 28, 103, 104, 122, 128, 130, 145, xviii).

[7] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle et C. F. Woodward. "Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy". en. In: *Journal of Materials Science* 47.9 (mai 2012), p. 4062-4074 (cf. p. 3, 12, 15, 17).

[8] O. N. Senkov, S. V. Senkova et C. Woodward. "Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys". en. In: *Acta Materialia* 68 (avr. 2014), p. 214-228 (cf. p. 3).

[9] O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle et C. Woodward. "Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 565 (mars 2013), p. 51-62 (cf. p. 3).

[10] O. N. Senkov et C. F. Woodward. "Microstructure and properties of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 529 (nov. 2011), p. 311-320 (cf. p. 3, 11, 12).

[11] Hang Zhang, Yizhen Zhao, Jianglong Cai, Shaokun Ji, Jiale Geng, Xiaoyu Sun et Dichen Li. "High-strength NbMoTaX refractory high-entropy alloy with low stacking fault energy eutectic phase via laser additive manufacturing". en. In: *Materials & Design* 201 (mars 2021), p. 109462 (cf. p. 3).

[12] J. M. Smith. "Introduction to chemical engineering thermodynamics". In: *Journal of Chemical Education* 27.10 (oct. 1950), p. 584 (cf. p. 6).

[13] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight et A. J. B. Vincent. "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 375-377 (juill. 2004), p. 213-218 (cf. p. 6).

[14] Nokeun Park, Ikuto Watanabe, Daisuke Terada, Yoshihiko Yokoyama, Peter K. Liaw et Nobuhiro Tsuji. "Recrystallization Behavior of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy". en. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 46.4 (avr. 2015), p. 1481-1487 (cf. p. 7).

[15] Xin Xian, Lijing Lin, Zhihong Zhong, Chao Zhang, Chang Chen, Kuijing Song, Jigui Cheng et Yucheng Wu. "Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCux high-entropy alloys". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 713 (jan. 2018), p. 134-140 (cf. p. 7).

[16] Marzena Tokarewicz et Małgorzata Grądzka-Dahlke. "Review of Recent Research on AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy". en. In: *Metals* 11.8 (août 2021). Number: 8, p. 1302 (cf. p. 7).

[17] Woei-Ren Wang, Wei-Lin Wang, Shang-Chih Wang, Yi-Chia Tsai, Chun-Hui Lai et Jien-Wei Yeh. "Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys". en. In: *Intermetallics* 26 (juill. 2012), p. 44-51 (cf. p. 7).

[18] Hamed Shahmir, Mahmoud Nili-Ahmadabadi, Ahad Shafiee, Mariusz Andrzejczuk, Małgorzata Lewandowska et Terence G. Langdon. "Effect of Ti on phase stability and strengthening mechanisms of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 725 (mai 2018), p. 196-206 (cf. p. 7).

[19] Richard A. Swalin. *THERMODYNAMICS OF SOLIDS : Second edition*. 2nd ed. Wiley Series on the Science and Technology of Materials. New York NY: Wiley, 1972 (cf. p. 7, 8).

[20] B. S. Murty, J. W. Yeh et S. Ranganathan. "Chapter 1 - A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys". en. In: *High Entropy Alloys*. Sous la dir. B. S. Murty, J. W. Yeh et S. Ranganathan. Boston: Butterworth-Heinemann, jan. 2014, p. 1-12 (cf. p. 8, 11, 12).

[21] Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang et G. L. Chen. "Microstructure and compressive properties of multicomponent Alx(TiVCrMnFeCoNiCu)100-x high-entropy alloys". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 454-455 (avr. 2007), p. 260-265 (cf. p. 8).

[22] B. S. Li, Y. P. Wang, M. X. Ren, C. Yang et H. Z. Fu. "Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy". en. In: *Materials Science and Engineering: A*. International Conference on Recent Advances in Composite Materials (ICRACM 2007) 498.1 (déc. 2008), p. 482-486 (cf. p. 8).

[23] Yu-Liang Chen, Ya-Huei Hu, Cheng-An Hsieh, Jien-Wei Yeh et Swe-Kai Chen. "Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system". en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 481.1 (juill. 2009), p. 768-775 (cf. p. 8).

[24] U. S. Anamu, O. O. Ayodele, E. Olorundaisi, B. J. Babalola, P. I. Odetola, A. Ogunmefun, K. Ukoba, T. -C. Jen et P. A. Olubambi. "Fundamental design strategies for advancing the development of high entropy alloys for thermo-mechanical application: A critical review". In: *Journal of Materials Research and Technology* 27 (nov. 2023), p. 4833-4860 (cf. p. 8).

[25] Jien-Wei Yeh. "Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys". en. In: *JOM* 65.12 (déc. 2013), p. 1759-1771 (cf. p. 8, 12).

[26] G. Dan Sathiaraj et P. P. Bhattacharjee. "Effect of cold-rolling strain on the evolution of annealing texture of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy". en. In: *Materials Characterization* 109 (nov. 2015), p. 189-197 (cf. p. 8).

[27] Tao-Tsung Shun, Cheng-Hsin Hung et Che-Fu Lee. "Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys". en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 493.1 (mars 2010), p. 105-109 (cf. p. 8).

[28] Florian Peyrouzet, Dorian Hachet, Romain Soulas, Christelle Navone, Stéphane Godet et Stéphane Gorsse. "Selective Laser Melting of Al0.3CoCrFeNi High-Entropy Alloy: Printability, Microstructure, and Mechanical Properties". en. In: *JOM* 71.10 (oct. 2019), p. 3443-3451 (cf. p. 8).

[29] Z. G. Zhu, Q. B. Nguyen, F. L. Ng, X. H. An, X. Z. Liao, P. K. Liaw, S. M. L. Nai et J. Wei. "Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting". en. In: *Scripta Materialia* 154 (sept. 2018), p. 20-24 (cf. p. 8).

[30] N. G. Jones, R. Izzo, P. M. Mignanelli, K. A. Christofidou et H. J. Stone. "Phase evolution in an Al0.5CrFeCoNiCu High Entropy Alloy". en. In: *Intermetallics* 71 (avr. 2016), p. 43-50 (cf. p. 8).

[31] Sheng Guo et C. T. Liu. "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase". en. In: *Progress in Natural Science: Materials International* 21.6 (déc. 2011), p. 433-446 (cf. p. 9).

[32] M. G. Poletti et L. Battezzati. "Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems". In: *Acta Materialia* 75 (août 2014), p. 297-306 (cf. p. 9).

[33] Songge Yang, Jun Lu, Fangzhou Xing, Lijun Zhang et Yu Zhong. "Revisit the VEC rule in high entropy alloys (HEAs) with high-throughput CALPHAD approach and its applications for material design-A case study with Al–Co–Cr–Fe–Ni system". In: *Acta Materialia* 192 (juin 2020), p. 11-19 (cf. p. 9).

[34] L Kaufman et H Bernstein. "Computer calculation of phase diagrams". In: *Academic Press,New York* (1970) (cf. p. 9).

[35] Bharat Gwalani, Stephane Gorsse, Deep Choudhuri, Yufeng Zheng, Rajiv S. Mishra et Rajarshi Banerjee. "Tensile yield strength of a single bulk Al0.3CoCrFeNi high entropy alloy can be tuned from 160 MPa to 1800 MPa". en. In: *Scripta Materialia* 162 (mars 2019), p. 18-23 (cf. p. 10).

[36] E. P. George, W. A. Curtin et C. C. Tasan. "High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms". In: *Acta Materialia* 188 (avr. 2020), p. 435-474 (cf. p. 10).

[37] Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Dhiraj Catoor, Edwin H. Chang, Easo P. George et Robert O. Ritchie. "A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications". eng. In: *Science (New York, N.Y.)* 345.6201 (sept. 2014), p. 1153-1158 (cf. p. 11).

[38] Timothy M. Smith, Christopher A. Kantzos, Nikolai A. Zarkevich, Bryan J. Harder, Milan Heczko, Paul R. Gradl, Aaron C. Thompson, Michael J. Mills, Timothy P. Gabb et John W. Lawson. "A 3D printable alloy designed for extreme environments". en. In: *Nature* (avr. 2023), p. 1-6 (cf. p. 11).

[39] Mehrdad Pourjam, Gabriel Demeneghi, Daniel June, Paul Gradl, Timothy M. Smith, Sammy Tin et Kavan Hazeli. "GRX-810: High-temperature behavior, deformation mechanisms, and size effects". In: *Materials Science and Engineering: A* 948 (déc. 2025), p. 149276 (cf. p. 11).

[40] Oleg N. Senkov, Daniel B. Miracle, Kevin J. Chaput et Jean-Philippe Couzinie. "Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review". en. In: *Journal of Materials Research* 33.19 (oct. 2018), p. 3092-3128 (cf. p. 11).

[41] R. L Fleischer. "Substitutional solution hardening". en. In: *Acta Metallurgica* 11.3 (mars 1963), p. 203-209 (cf. p. 11).

[42] Carlyn R. LaRosa, Mulaine Shih, Céline Varvenne et Maryam Ghazisaeidi. "Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys". In: *Materials Characterization* 151 (mai 2019), p. 310-317 (cf. p. 11).

[43] J. -Ph. Couzinié, L. Lilensten, Y. Champion, G. Dirras, L. Perrière et I. Guillot. "On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy". en. In: *Materials Science and Engineering: A* 645 (oct. 2015), p. 255-263 (cf. p. 11, 12, 139).

[44] Shuaidan Lu, Xiaoxiao Li, Xiaoyu Liang, Wei Yang et Jian Chen. "Effect of V and Ti on the Oxidation Resistance of WMoTaNb Refractory High-Entropy Alloy at High Temperatures". en. In: *Metals* 12.1 (jan. 2022), p. 41 (cf. p. 12).

[45] Zixuan Shangguan, Shuo Ma, Jun Li, Panmei Liu et Zumin Wang. "Study on high-temperature oxidation of TiZrHfNbTaV high-entropy alloy". In: *Materials Letters* 360 (avr. 2024), p. 135907 (cf. p. 12).

[46] Shubin Wang, Mingxu Wu, Da Shu, Guoliang Zhu, Donghong Wang et Baode Sun. "Mechanical instability and tensile properties of TiZrHfNbTa high entropy alloy at cryogenic temperatures". en. In: *Acta Materialia* 201 (déc. 2020), p. 517-527 (cf. p. 12).

[47] L. Lilensten, J. -P. Couzinié, L. Perrière, A. Hocini, C. Keller, G. Dirras et I. Guillot. "Study of a bcc multi-principal element alloy: Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms". en. In: *Acta Materialia* 142 (jan. 2018), p. 131-141 (cf. p. 12).

[48] Wei Yang, Ying Liu, Shujie Pang, Peter K. Liaw et Tao Zhang. "Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy". en. In: *Intermetallics* 124 (sept. 2020), p. 106845 (cf. p. 12).

[49] X. Yang, Y. Zhang et P. K. Liaw. "Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAlx High Entropy Alloys". en. In: *Procedia Engineering*. IUMRS International Conference in Asia 2011 36 (jan. 2012), p. 292-298 (cf. p. 13, 16).

[50] Wenmin Guo, Bin Liu, Yong Liu, Tianchen Li, Ao Fu, Qihong Fang et Yan Nie. "Microstructures and mechanical properties of ductile NbTaTiV refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy". en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 776 (mars 2019), p. 428-436 (cf. p. 13, 15, 16, 128, 145).

[51] Chao Guo, Yuan Xing, Pan Wu, Ruitao Qu, Kexing Song et Feng Liu. "Super tensile ductility in an as-cast TiVNbTa refractory high-entropy alloy". In: *Progress in Natural Science: Materials International* (sept. 2024) (cf. p. 13, 15, 16, 144, 145).

[52] Jingwen Chen, Yaguang Dong, Ke Jin, Benpeng Wang et Yunfei Xue. "Homogenization of TiVTaNb refractory high-entropy alloy". en. In: *Journal of Physics: Conference Series* 2383.1 (déc. 2022), p. 012136 (cf. p. 13, 16, 132).

[53] Ao Fu, Yuankui Cao, Yuxi Liu et Shenghang Xu. "Microstructure and Mechanical Properties of Novel Lightweight TaNbVTi-Based Refractory High Entropy Alloys". en. In: *Materials* 15.1 (jan. 2022), p. 355 (cf. p. 13, 16, 94, 110, 128, 144, 145).

[54] Junliang Liu, Bo-Shiuan Li, Hazel Gardner, Yilun Gong, Fengxian Liu, Guanze He, Michael Moorehead, Calvin Parkin, Adrien Couet, Angus J. Wilkinson et David E. J. Armstrong. "Origin of age softening in the refractory high-entropy alloys". In: *Science Advances* 9.49 (déc. 2023), eadj1511 (cf. p. 13, 14, 16, 110).

[55] Yan Long, You Lou, Kebo Liao, Zhaolin Jiang et Dezhi Zhu. "Phase precipitation behavior and mechanical properties of TiVNbTaAlx refractory high-entropy alloys after annealing at medium temperatures". In: *Journal of Alloys and Compounds* (avr. 2025), p. 180099 (cf. p. 13, 16, 110).

[56] Da Wu, Bo Li, Yimin Gao, Cong Li, Yitong Xu, Xiaohu Hou, Pucun Bai et Chenyu Liang. "Ultrafine grains and in-situ enhanced mechanical properties of NbTaTiV refractory high entropy alloy". In: *Journal of Alloys and Compounds* 1028 (mai 2025), p. 180691 (cf. p. 13, 16, 110, 128).

[57] Xuerun Zhang, Xiufang Cui, Guo Jin, Yuqi Dong, Zhenyu Wang et Yingpeng Qi. "Microstructure evolution and performance enhancement of NbTaTiV-(Cr, Zr, W) single-phase refractory high-entropy alloy coatings: Role of additional elements". en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 951 (août 2023), p. 169918 (cf. p. 14-16, 142).

[58] Frank Montheillet. *Métallurgie en mise en forme*. fr. Juill. 1996 (cf. p. 15, 135, 139).

[59] Chanho Lee, Yi Chou, George Kim, Michael C. Gao, Ke An, Jamieson Brechtl, Chuan Zhang, Wei Chen, Jonathan D. Poplawsky, Gian Song, Yang Ren, Yi-Chia Chou et Peter K. Liaw. "Lattice-Distortion-Enhanced Yield Strength in a Refractory High-Entropy Alloy". en. In: *Advanced Materials* 32.49 (2020). _eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.202004029, p. 2004029 (cf. p. 15, 16, 122, xviii).

[60] Chanho Lee, Francesco Maresca, Rui Feng, Yi Chou, T. Ungar, Michael Widom, Ke An, Jonathan D. Poplawsky, Yi-Chia Chou, Peter K. Liaw et W. A. Curtin. "Strength can be controlled by edge dislocations in refractory high-entropy alloys". en. In: *Nature Communications* 12.1 (sept. 2021). Number: 1, p. 5474 (cf. p. 15).

[61] Yi Chou, Chanho Lee, Peter K. Liaw et Yi-Chia Chou. "Measurement of Lattice Distortion in NbTaTiV and NbTaTiVZr Using Electron Microscopy". en. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 52.6 (juin 2021), p. 2094-2099 (cf. p. 15).

[62] Chanho Lee, George Kim, Yi Chou, Brianna L. Musicó, Michael C. Gao, Ke An, Gian Song, Yi-Chia Chou, Veerle Keppens, Wei Chen et Peter K. Liaw. "Temperature dependence of elastic and plastic deformation behavior of a refractory high-entropy alloy". In: *Science Advances* 6.37 (sept. 2020), eaaz4748 (cf. p. 15).

[63] Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw et Zhao Ping Lu. "Microstructures and properties of high-entropy alloys". en. In: *Progress in Materials Science* 61 (avr. 2014), p. 1-93 (cf. p. 15, 128).

[64] H. W. Yao, J. W. Qiao, M. C. Gao, J. A. Hawk, S. G. Ma, H. F. Zhou et Y. Zhang. "NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling". In: *Materials Science and Engineering: A* 674 (sept. 2016), p. 203-211 (cf. p. 16, 103).

[65] Chanho Lee, Gian Song, Michael C. Gao, Lizhi Ouyang, Ke An, Saryu J. Fensin et Peter K. Liaw. "Effects of Zr addition on lattice strains and electronic structures of NbTaTiV high-entropy alloy". In: *Materials Science and Engineering: A* 831 (jan. 2022), p. 142293 (cf. p. 16).

[66] Xue Yin, Yankun Dou, Xinfu He, Ke Jin, Chenglong Wang, Yaguang Dong, Haoran Wang, Weihua Zhong, Yunfei Xue et Wen Yang. "The Impact Behavior of As-Cast TiVTa(Nb) Refractory Single-Phase Concentrated Solid Solution Alloys". en. In: *JOM* 74.11 (nov. 2022), p. 4326-4334 (cf. p. 16).

[67] J. Temple Black. *DeGarmo's materials and processes in manufacturing /*. 10th ed. Hoboken, NJ : Wiley, (cf. p. 16).

[68] G. H. Gilmer, Hanchen Huang et Christopher Roland. "Thin film deposition: fundamentals and modeling". In: *Computational Materials Science* 12.4 (nov. 1998), p. 354-380 (cf. p. 17).

[69] Thomas Gebhardt, Denis Music, Tetsuya Takahashi et Jochen M. Schneider. "Combinatorial thin film materials science: From alloy discovery and optimization to alloy design". In: *Thin Solid Films* 520.17 (juin 2012), p. 5491-5499 (cf. p. 17).

[70] H. E. Exner et E. Arzt. "Sintering Processes". en. In: *Sintering Key Papers*. Sous la dir. Shigeyuki Sōmiya et Yusuke Moriyoshi. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, p. 157-184 (cf. p. 17).

[71] Lei Huang, Shunhua Chen et Yafei Pan. "Effect of SPS sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of the WNbTaVTi refractory high entropy alloy". In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 129 (juin 2025), p. 107128 (cf. p. 17).

[72] Lei Huang, Shunhua Chen et Yafei Pan. "Dual-phase WNbTaV refractory high-entropy alloy with exceptional strength and hardness fabricated via spark plasma sintering". In: *Materials Today Communications* 43 (fév. 2025), p. 111805 (cf. p. 17).

[73] Baoguang Zhang, Ming Wei, Yuanping Huang et Jian Wang. "Comparison of traditional and spark plasma sintering of porous WMoTaNb refractory high entropy alloy". In: *Journal of Alloys and Compounds* 1047 (déc. 2025), p. 184787 (cf. p. 17).

[74] Jiesheng Han, Bo Su, Jinjun Lu, Junhu Meng, Aijun Zhang et Youzhi Wu. "Preparation of MoNbTaW refractory high entropy alloy powders by pressureless spark plasma sintering: Crystal structure and phase evolution". In: *Intermetallics* 123 (août 2020), p. 106832 (cf. p. 17).

[75] Michael Moorehead, Arin S. Preston, Jorgen Rufner, Alex Pomo et Robert Allen Roach. "High-throughput synthesis of high-entropy alloys via parallelized electric field assisted sintering". en. In: *npj Advanced Manufacturing* 2.1 (mars 2025), p. 6 (cf. p. 17).

[76] K. E. Smetanina, P. V. Andreev, A. V. Nokhrin, E. A. Lantsev et V. N. Chuvildeev. "Carbon contamination during spark plasma sintering of powder materials: A brief overview". In: *Journal of Alloys and Compounds* 973 (fév. 2024), p. 172823 (cf. p. 17).

[77] Gulnaaz Rasiya, Abhinav Shukla et Karan Saran. "Additive Manufacturing-A Review". en. In: *Materials Today: Proceedings*. International Conference on Advances in Design, Materials and Manufacturing 47 (jan. 2021), p. 6896-6901 (cf. p. 17).

[78] Ziheng Wu, Sneha Prabha Narra et Anthony Rollett. "Exploring the fabrication limits of thin-wall structures in a laser powder bed fusion process". en. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 110.1 (sept. 2020), p. 191-207 (cf. p. 17).

[79] D. Dev Singh, T. Mahender et Avala Raji Reddy. "Powder bed fusion process: A brief review". In: *Materials Today: Proceedings*. 2nd International Conference on Manufacturing Material Science and Engineering 46 (jan. 2021), p. 350-355 (cf. p. 17).

[80] Mohsen Ziaee et Nathan B. Crane. "Binder jetting: A review of process, materials, and methods". In: *Additive Manufacturing* 28 (août 2019), p. 781-801 (cf. p. 17).

[81] Chongliang Zhong, Jianing Liu, Tong Zhao, Thomas Schopphoven, Jinbao Fu, Andres Gasser et Johannes Henrich Schleifenbaum. "Laser Metal Deposition of Ti6Al4V—A Brief Review". en. In: *Applied Sciences* 10.3 (jan. 2020). Number: 3, p. 764 (cf. p. 18).

[82] I. John Solomon, P. Sevvel, J. Gunasekaran et P. Tanushkumaar. "A review on additive manufacturing of alloys using laser metal deposition". en. In: *Materials Today: Proceedings*. International Conference on Advanced Materials for Innovation and Sustainability 64 (jan. 2022), p. 44-50 (cf. p. 18, 28).

[83] Yan Li, Chen Su et Jianjun Zhu. "Comprehensive review of wire arc additive manufacturing: Hardware system, physical process, monitoring, property characterization, application and future prospects". In: *Results in Engineering* 13 (mars 2022), p. 100330 (cf. p. 18).

[84] Rodolpho Fernando Vaz, Andrea Garfias, Vicente Albaladejo, Javier Sanchez et Irene Garcia Cano. "A Review of Advances in Cold Spray Additive Manufacturing". en. In: *Coatings* 13.2 (fév. 2023), p. 267 (cf. p. 18).

[85] Yi Su, Bo Chen, Caiwang Tan, Xiaoguo Song et Jicai Feng. "Influence of composition gradient variation on the microstructure and mechanical properties of 316 L/Inconel718 functionally graded material fabricated by laser additive manufacturing". In: *Journal of Materials Processing Technology* 283 (sept. 2020), p. 116702 (cf. p. 18, 60).

[86] Jin Xinyuan, Xianfeng Li, Guoping Zhao, Lixiong Shao, Haowei Wang, Yaqi Deng, Yanchi Chen et Yi Gao. "Research on transition layer microstructure and properties of Al–Cu/Al–Si gradient materials fabricated by cold metal transfer". In: *Journal of Materials Research and Technology* 25 (juill. 2023), p. 3835-3846 (cf. p. 18).

[87] Haojie Lu, Qingkai Shen, Xizhang Chen, Ming Wen et S. Jayalakshmi. "Dual wire arc additive manufacturing of compositionally graded Alx-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy". In: *Journal of Materials Research and Technology* 29 (mars 2024), p. 4052-4062 (cf. p. 18).

[88] Michael Moorehead, Kaila Bertsch, Michael Niezgoda, Calvin Parkin, Mohamed Elbakhshwan, Kumar Sridharan, Chuan Zhang, Dan Thoma et Adrien Couet. "High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing". en. In: *Materials & Design* 187 (fév. 2020), p. 108358 (cf. p. 18, 23, 24, 60, 90).

[89] Michael A. Melia, Shaun R. Whetten, Raymond Puckett, Morgan Jones, Michael J. Heiden, Nicolas Argibay et Andrew B. Kustas. "High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys". en. In: *Applied Materials Today* 19 (juin 2020), p. 100560 (cf. p. 18, 23, 24, 28, 60, 90).

[90] Henrik Dobbelstein, Evgeny L. Gurevich, Easo P. George, Andreas Ostendorf et Guillaume Laplanche. "Laser metal deposition of compositionally graded TiZrNbTa refractory high-entropy alloys using elemental powder blends". en. In: *Additive Manufacturing* 25 (jan. 2019), p. 252-262 (cf. p. 18, 19, 23, 28).

[91] Amal M. Nair, Gopinath Muvvala, Sagar Sarkar et Ashish Kumar Nath. "Real-time detection of cooling rate using pyrometers in tandem in laser material processing and directed energy deposition". In: *Materials Letters* 277 (oct. 2020), p. 128330 (cf. p. 19).

[92] Dong-Gyu Ahn. "Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art". en. In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 8.2 (mars 2021), p. 703-742 (cf. p. 19, 20, 28, 112).

[93] G. K. L. Ng, A. E. W. Jarfors, G. Bi et H. Y. Zheng. "Porosity formation and gas bubble retention in laser metal deposition". en. In: *Applied Physics A* 97.3 (nov. 2009), p. 641-649 (cf. p. 19).

[94] Lilou de Peindray d'Ambelle, Kamel Moussaoui et Catherine Mabru. "Defect detection in 316 L single-bead walls using the instrumentation of a LP-DED process". en. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 140.11 (oct. 2025), p. 6871-6910 (cf. p. 19, 94).

[95] David Svetlizky, Mitun Das, Baolong Zheng, Alexandra L. Vyatskikh, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay, Julie M. Schoenung, Enrique J. Lavernia et Noam Eliaz. "Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications". en. In: *Materials Today* 49 (oct. 2021), p. 271-295 (cf. p. 19).

[96] Henrik Dobbelstein, Magnus Thiele, Evgeny L. Gurevich, Easo P. George et Andreas Ostendorf. "Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW". en. In: *Physics Procedia*. Laser Assisted Net Shape Engineering 9 International Conference on Photonic Technologies Proceedings of the LANE 2016 September 19-22, 2016 Fürth, Germany 83 (jan. 2016), p. 624-633 (cf. p. 19, 23-25, 28, 35, 60, 90).

[97] Lequn Chen, Xiling Yao, Chaolin Tan, Weiyang He, Jinlong Su, Fei Weng, Youxiang Chew, Nicholas Poh Huat Ng et Seung Ki Moon. "In-situ crack and keyhole pore detection in laser directed energy deposition through acoustic signal and deep learning". In: *Additive Manufacturing* 69 (mai 2023), p. 103547 (cf. p. 20).

[98] Arvind Chouhan, Akash Aggarwal et Arvind Kumar. "A computational study of porosity formation mechanism, flow characteristics and solidification microstructure in the L-DED process". en. In: *Applied Physics A* 126.11 (oct. 2020), p. 833 (cf. p. 20).

[99] Sarah J. Wolff, Stephen Lin, Eric J. Faierson, Wing Kam Liu, Gregory J. Wagner et Jian Cao. "A framework to link localized cooling and properties of directed energy deposition (DED)-processed Ti-6Al-4V". In: *Acta Materialia* 132 (juin 2017), p. 106-117 (cf. p. 20, 28, 94).

[100] K Mukai. "Interfacial phenomena, metals processing and properties". en-US. In: *Fundamentals of Metallurgy*. Woodhead Publishing, jan. 2005, p. 237-269 (cf. p. 21).

[101] Adrita Dass et Atieh Moridi. "State of the Art in Directed Energy Deposition: From Additive Manufacturing to Materials Design". en. In: *Coatings* 9.7 (juill. 2019), p. 418 (cf. p. 21, 22, 28).

[102] James C. Haley, Julie M. Schoenung et Enrique J. Lavernia. "Modelling particle impact on the melt pool and wettability effects in laser directed energy deposition additive manufacturing". In: *Materials Science and Engineering: A* 761 (juill. 2019), p. 138052 (cf. p. 21, 63).

[103] Arvind Chouhan, Akash Aggarwal et Arvind Kumar. "Microscale Analysis of Melt Pool Dynamics Due To Particle Impingement and Laser-Matter Interaction in the Spot Laser Metal Deposition Process". en. In: *JOM* 72.3 (mars 2020), p. 1138-1150 (cf. p. 21).

[104] Akash Aggarwal, Sushil Patel, A. R. Vinod et Arvind Kumar. "An integrated Eulerian-Lagrangian-Eulerian investigation of coaxial gas-powder flow and intensified particle-melt interaction in directed energy deposition process". In: *International Journal of Thermal Sciences* 166 (août 2021), p. 106963 (cf. p. 21).

[105] M. L Griffith, M. E Schlienger, L. D Harwell, M. S Oliver, M. D Baldwin, M. T Ensz, M Essien, J Brooks, C. V Robino, J. E Smugeresky, W. H Hofmeister, M. J Wert et D. V Nelson. "Understanding thermal behavior in the LENS process". en. In: *Materials & Design* 20.2 (juin 1999), p. 107-113 (cf. p. 21).

[106] Qiuju Yang, Xuanhong Cai, Liufei Huang, Peilin Dong, Congcong Ren, Yuanfeng Zhou, Jinfeng Li et Maobing Shuai. "High strength-ductile lightweight Al-Ti-Zr-Nb-Ta refractory high-entropy alloy via laser directed energy deposition". In: *Materials Science and Engineering: A* 924 (fév. 2025), p. 147831 (cf. p. 22).

[107] Longxiang Sun, Leilei Wang, Kai Zhao, Lijie Guo, Yumeng Zhang, Jiahao Zhang, Linqin Li et Xiaohong Zhan. "Laser directed energy deposited Al0.8Nb0.5Ti2V2Zr0.5 lightweight refractory high entropy alloy: Regionalization of microstructure characteristics and strengthening mechanisms". In: *Materials Science and Engineering: A* 922 (fév. 2025), p. 147610 (cf. p. 22).

[108] Shuo Feng, Dongzhou Jia, Ying Fu, Xiangqing Kong, Zhenlin Lv, Erjun Zeng et Qi Gao. "Preparation of additive manufacturing powder by external field–enabled: a comparative assessment". en. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 131.5 (mars 2024), p. 3239-3265 (cf. p. 23).

[109] Henrik Dobbelstein, Evgeny L. Gurevich, Easo P. George, Andreas Ostendorf et Guillaume Laplanche. "Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy". en. In: *Additive Manufacturing* 24 (déc. 2018), p. 386-390 (cf. p. 23, 24, 35, 60, 90).

[110] Henrik Dobbelstein, Easo P. George, Evgeny L. Gurevich, Aleksander Kostka, Andreas Ostendorf et Guillaume Laplanche. "Laser metal deposition of refractory high-entropy alloys for high-throughput synthesis and structure-property characterization". en. In: *International Journal of Extreme Manufacturing* 3.1 (déc. 2020), p. 015201 (cf. p. 23).

[111] Hui Wang, Benjamin Gould, Michael Moorehead, Marwan Haddad, Adrien Couet et Sarah J. Wolff. "In situ X-ray and thermal imaging of refractory high entropy alloying during laser directed deposition". en. In: *Journal of Materials Processing Technology* 299 (jan. 2022), p. 117363 (cf. p. 23, 68, 87).

[112] A. Ozalp, C. Okuyucu, B. Koc, O. El-Atwani et E. Aydogan. "Development and directed energy deposition of high strength Hf5Mo15Nb35Ta25Ti20 refractory high entropy alloys". In: *Materials Characterization* 209 (mars 2024), p. 113679 (cf. p. 23, 24, 28, 60, 90).

[113] Bingjie Wang, Qianqian Wang, Nan Lu, Xiubing Liang et Baolong Shen. "Enhanced high-temperature strength of HfNbTaTiZrV refractory high-entropy alloy via Al2O3 reinforcement". In: *Journal of Materials Science & Technology* 123 (oct. 2022), p. 191-200 (cf. p. 24).

[114] Wen Hao Kan, Yves Nadot, Matthew Foley, Lionel Ridosz, Gwénaëlle Proust et Julie M. Cairney. "Factors that affect the properties of additively-manufactured AlSi10Mg: Porosity versus microstructure". en. In: *Additive Manufacturing* 29 (oct. 2019), p. 100805 (cf. p. 28).

[115] Abolfazl Azarniya, Xabier Garmendia Colera, Mohammad J. Mirzaali, Saeed Sovizi, Flavio Bartolomeu, Mare St Weglowski k, Wessel W. Wits, Chor Yen Yap, Joseph Ahn, Georgina Miranda, Filipe Samuel Silva, Hamid Reza Madaah Hosseini, Seeram Ramakrishna et Amir A. Zadpoor. "Additive manufacturing of Ti–6Al–4V parts through laser metal deposition (LMD): Process, microstructure, and mechanical properties". In: *Journal of Alloys and Compounds* 804 (oct. 2019), p. 163-191 (cf. p. 28).

[116] Zhiyuan Yu, Yi Zheng, Junmei Chen, Chuanfeng Wu, Jijin Xu, Hao Lu et Chun Yu. "Effect of laser remelting processing on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel during laser direct metal deposition". In: *Journal of Materials Processing Technology* 284 (oct. 2020), p. 116738 (cf. p. 28).

[117] Z. Zhang, P. Ge, X. X. Yao, T. Li et W. W. Liu. "Numerical studies of residual states and scaling effects in laser-directed energy deposition additive manufacturing". en. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 108.4 (mai 2020), p. 1233-1247 (cf. p. 28).

[118] Meurig Thomas, Gavin J. Baxter et Iain Todd. "Normalised model-based processing diagrams for additive layer manufacture of engineering alloys". In: *Acta Materialia* 108 (avr. 2016), p. 26-35 (cf. p. 28).

[119] Simone Donadello, Valentina Furlan, Ali Gökhan Demir et Barbara Previtali. "Interplay between powder catchment efficiency and layer height in self-stabilized laser metal deposition". In: *Optics and Lasers in Engineering* 149 (fév. 2022), p. 106817 (cf. p. 28, 63).

[120] Ahmet Guner, Prveen Bidare, Amaia Jiménez, Stefan Dimov et Khamis Essa. "Nozzle Designs in Powder-Based Direct Laser Deposition: A Review". en. In: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 23.9 (sept. 2022), p. 1077-1094 (cf. p. 28, 31).

[121] Wanchuck Woo, Dong-Kyu Kim, Ed. J. Kingston, Vladmir Luzin, Floriana Salvemini et Michael R. Hill. "Effect of interlayers and scanning strategies on through-thickness residual stress distributions in additive manufactured ferritic-austenitic steel structure". In: *Materials Science and Engineering: A* 744 (jan. 2019), p. 618-629 (cf. p. 28).

[122] Dennis Karlsson, Amalraj Marshal, Filip Johansson, Mikael Schuisky, Martin Sahlberg, Jochen M. Schneider et Ulf Jansson. "Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy – A comparison between selective laser melting and induction melting". en. In: *Journal of Alloys and Compounds* 784 (mai 2019), p. 195-203 (cf. p. 28).

[123] Marc Thomas, Thierry Malot et Pascal Aubry. "Laser Metal Deposition of the Intermetallic TiAl Alloy". en. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 48.6 (juin 2017), p. 3143-3158 (cf. p. 28).

[124] Yuan Wu, Fei Zhang, Xiaoyuan Yuan, Hailong Huang, Xiaocan Wen, Yihan Wang, Mengyuan Zhang, Honghui Wu, Xiongjun Liu, Hui Wang, Suihe Jiang et Zhaoping Lu. "Short-range ordering and its effects on mechanical properties of high-entropy alloys". In: *Journal of Materials Science & Technology* 62 (jan. 2021), p. 214-220 (cf. p. 28).

[125] Walter J. Moore. "Oxidation of Metals at High Temperatures". en. In: *Journal of The Electrochemical Society* 100.7 (juill. 1953), p. 302 (cf. p. 32).

[126] Ryota Nakazawa, Ayumi Itoh, Shintaro Yasui, Masaki Kurata et Yoshinao Kobayashi. "Measurement of liquidus in metal-rich region of lanthanoid-oxygen binary systems and the thermodynamic evaluation". In: *Calphad* 83 (déc. 2023), p. 102636 (cf. p. 32).

[127] Qing-Rui Li, Li-Hua Zhu, Jun-Cheng Jiang, Yun-Hao Li et An-Chi Huang. "Effects investigation of particle size and concentration on the ignition, explosion characteristics, and behavior of flame propagation in TC4 titanium alloys". In: *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 89 (juill. 2024), p. 105313 (cf. p. 32).

[128] NIST Office of Data and Informatics. *Titanium dioxide (anatase)*. en (cf. p. 33).

[129] NIST Office of Data and Informatics. *divanadium pentaoxide*. en (cf. p. 33).

[130] PubChem. *Niobium pentoxide*. en (cf. p. 33).

[131] PubChem. *Tantalum pentoxide*. en (cf. p. 33).

[132] Eugene Hecht. *Optics*. Fourth edition. Reading, Mass. : Addison-Wesley, [2002] ©2002, 2002 (cf. p. 44).

[133] Haider Ali, Le Ma, Hassan Ghadbeigi et Kamran Mumtaz. "In-situ residual stress reduction, martensitic decomposition and mechanical properties enhancement through high temperature powder bed pre-heating of Selective Laser Melted Ti6Al4V". In: *Materials Science and Engineering: A* 695 (mai 2017), p. 211-220 (cf. p. 45).

[134] Helia Mohammadkamal et Fabrizia Caiazzo. "Numerical Study to Analyze the Influence of Process Parameters on Temperature and Stress Field in Powder Bed Fusion of Ti-6Al-4V". en. In: *Materials* 18.2 (jan. 2025), p. 368 (cf. p. 45).

[135] Catherine Schneider-Maunoury. "Application de l'injection différentielle au procédé de fabrication additive DED-CLAD® pour la réalisation d'alliages de titane à gradients de compositions chimiques". fr. Thèse de doct. Université de Lorraine, déc. 2018 (cf. p. 46).

[136] Faiyaz Ahsan et Leila Ladani. "Temperature Profile, Bead Geometry, and Elemental Evaporation in Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Process". en. In: *JOM* 72.1 (jan. 2020), p. 429-439 (cf. p. 48).

[137] Hamidreza Javidrad, Huseyin Aydin, Burak Karakaş, Sertaç Alptekin, Aylin Sahin Kahraman et Bahattin Koc. "Process parameter optimization for laser powder directed energy deposition of Inconel 738LC". In: *Optics & Laser Technology* 176 (sept. 2024), p. 110940 (cf. p. 48).

[138] Daniel Koti, John Powell, Himani Naesstroem et K. T. Voisey. "Powder catchment efficiency in laser cladding (directed energy deposition). An investigation into standard laser cladding and the ABA cladding technique". In: *Journal of Laser Applications* 35 (fév. 2023). ADS Bibcode: 2023JLasA..35a2025K, p. 012025 (cf. p. 53, 63, 68).

[139] H. P. Qu, P. Li, S. Q. Zhang, A. Li et H. M. Wang. "Microstructure and mechanical property of laser melting deposition (LMD) Ti/TiAl structural gradient material". In: *Materials & Design* 31.1 (jan. 2010), p. 574-582 (cf. p. 60).

[140] Jun Yao, Bo Xin, Yadong Gong et Guang Cheng. "Effect of Initial Temperature on the Microstructure and Properties of Stellite-6/Inconel 718 Functional Gradient Materials Formed by Laser Metal Deposition". en. In: *Materials* 14.13 (jan. 2021). Number: 13, p. 3609 (cf. p. 60).

[141] Sachin Alya et Ramesh Singh. "Discrete Phase Modeling of the Powder Flow Dynamics and the Catchment Efficiency in Laser Directed Energy Deposition With Inclined Coaxial Nozzles". In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 143.081004 (mars 2021) (cf. p. 60).

[142] Jhonattan Gutjahr, Milton Pereira, Jurandir Marcos Sá de Sousa, Henrique Santos Ferreira et Anselmo Thiesen Júnior. "Powder degradation as a consequence of laser interaction: A study of SS 316L powder reuse on the laser directed energy deposition process". en. In: *Journal of Laser Applications* 36.1 (fév. 2024) (cf. p. 60).

[143] David Svetlizky, Baolong Zheng, Tali Buta, Yizhang Zhou, Oz Golan, Uri Breiman, Rami Haj-Ali, Julie M. Schoenung, Enrique J. Lavernia et Noam Eliaz. "Directed energy deposition of Al 5xxx alloy using Laser Engineered Net Shaping (LENS®)". In: *Materials & Design* 192 (juill. 2020), p. 108763 (cf. p. 60).

[144] Ho-In Jeong, Choon-Man Lee et Dong-Hyeon Kim. "Manufacturing of Ti-Nb-Cr-V-Ni-Al Refractory High-Entropy Alloys Using Direct Energy Deposition". en. In: *Materials* 15.19 (jan. 2022). Number: 19, p. 6570 (cf. p. 60).

[145] Adelaide Nespoli, Francesca Passaretti, László Szentmiklósi, Boglárka Maróti, Ernesto Placidi, Michele Cassetta, Rickey Y. Yada, David H. Farrar et Kun V. Tian. "Biomedical NiTi and β-Ti Alloys: From Composition, Microstructure and Thermo-Mechanics to Application". en. In: *Metals* 12.3 (mars 2022), p. 406 (cf. p. 60).

[146] Jan Hajšman, Ludmila Kučerová et Karolína Burdová. "The Influence of Varying Aluminium and Manganese Content on the Corrosion Resistance and Mechanical Properties of High Strength Steels". en. In: *Metals* 11.9 (sept. 2021), p. 1446 (cf. p. 60).

[147] "Drag forces". In: *Multiphase Flow Dynamics 2: Thermal and Mechanical Interactions*. Sous la dir. Nikolay I. Kolev. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 27-70 (cf. p. 61).

[148] Hany A. Sherif et Fahad. A. Almufadi. "Models for Materials Damping, Loss Factor, and Coefficient of Restitution". In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 142.011006 (août 2019) (cf. p. 62).

[149] Elise Ferreira, Morgan Dal, Christophe Colin, Guillaume Marion, Cyril Gorny, Damien Courapied, Jason Guy et Patrice Peyre. "Experimental and Numerical Analysis of Gas/Powder Flow for Different LMD Nozzles". en. In: *Metals* 10.5 (mai 2020), p. 667 (cf. p. 63, 77).

[150] Jehnming Lin. "A simple model of powder catchment in coaxial laser cladding". In: *Optics & Laser Technology* 31.3 (avr. 1999), p. 233-238 (cf. p. 63).

[151] Chongliang Zhong, Norbert Pirch, Andres Gasser, Reinhart Poprawe et Johannes Henrich Schleifenbaum. "The Influence of the Powder Stream on High-Deposition-Rate Laser Metal Deposition with Inconel 718". en. In: *Metals* 7.10 (oct. 2017), p. 443 (cf. p. 63).

[152] J. A Vreeling, V Ocelík, Y. T Pei, D. T. L van Agterveld et J. Th. M De Hosson. "Laser melt injection in aluminum alloys: on the role of the oxide skin". In: *Acta Materialia* 48.17 (nov. 2000), p. 4225-4233 (cf. p. 63).

[153] James C. Haley, Julie M. Schoenung et Enrique J. Lavernia. "Observations of particle-melt pool impact events in directed energy deposition". In: *Additive Manufacturing* 22 (août 2018), p. 368-374 (cf. p. 63).

[154] J. Volpp, H. S. Prasad, M. Riede, F. Brueckner et A. F. H. Kaplan. "Powder particle attachment mechanisms onto liquid material". en. In: *Procedia CIRP*. 10th CIRP Conference on Photonic Technologies [LANE 2018] 74 (jan. 2018), p. 140-143 (cf. p. 63).

[155] Himani Siva Prasad, Frank Brueckner et Alexander F. H. Kaplan. "Powder catchment in laser metal deposition". In: *Journal of Laser Applications* 31.2 (avr. 2019), p. 022308 (cf. p. 63).

[156] Sergey P. Kiselev, Evgenii V. Vorozhtsov et Vasily M. Fomin. "Viscous Fluid". en. In: *Foundations of Fluid Mechanics with Applications: Problem Solving Using Mathematica®*. Sous la dir. Sergey P. Kiselev, Evgenii V. Vorozhtsov et Vasily M. Fomin. Boston, MA: Birkhäuser, 1999, p. 267-310 (cf. p. 64).

[157] R. Allen Bowling. "A Theoretical Review of Particle Adhesion". en. In: *Particles on Surfaces 1: Detection, Adhesion, and Removal*. Sous la dir. Kashmiri Lal Mittal. Boston, MA: Springer US, 1988, p. 129-142 (cf. p. 64).

[158] E G Richardson. "The Impact of a Solid on a Liquid Surface". In: *Proceedings of the Physical Society*. T. 61. 4. Journal Abbreviation: Proc. Phys. Soc. Oct. 1948, p. 352-367 (cf. p. 64).

[159] Fantao Ren, Yi Jiang, Yusen Niu, Baosheng Yang et Zhengyu Su. "Application of Moving Particle Simulation Method on Water-skipping". English. In: 2508.1 (2023). Num Pages: 012013 Place: Bristol, United Kingdom, p. 012013 (cf. p. 64).

[160] Dana Dabiri et Charles Pecora. *Particle Tracking Velocimetry*. en. IOP Publishing, nov. 2019 (cf. p. 68).

[161] Srdja Zekovic, Rajeev Dwivedi et Radovan Kovacevic. "Numerical simulation and experimental investigation of gas–powder flow from radially symmetrical nozzles in laser-based direct metal deposition". In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 47.1 (jan. 2007), p. 112-123 (cf. p. 68).

[162] J. I. Arrizubieta, I. Tabernero, J. Exequiel Ruiz, A. Lamikiz, S. Martinez et E. Ukar. "Continuous Coaxial Nozzle Design for LMD based on Numerical Simulation". In: *Physics Procedia*. 8th International Conference on Laser Assisted Net Shape Engineering LANE 2014 56 (jan. 2014), p. 429-438 (cf. p. 68).

[163] Liqun Li, Yichen Huang, Chunyu Zou et Wang Tao. "Numerical Study on Powder Stream Characteristics of Coaxial Laser Metal Deposition Nozzle". en. In: *Crystals* 11.3 (mars 2021). Number: 3, p. 282 (cf. p. 68, 76).

[164] Lorenzo Pedrolli, Beatriz Achiaga Menor, Inger Martinez De Arenaza et Alejandro López. "Comparison of CFD-DEM and MP-PIC in the Simulation of Metal Powder Conveying for Laser Metal Deposition". In: *OpenFOAM® Journal* 4 (fév. 2024), p. 26-40 (cf. p. 68).

[165] Mauro Murer, Giovanni Formica, Franco Milicchio, Simone Morganti et Ferdinando Auricchio. "A coupled multiphase Lagrangian-Eulerian fluid-dynamics framework for numerical simulation of Laser Metal Deposition process". en. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 120.5 (mai 2022), p. 3269-3286 (cf. p. 68, 88).

[166] Ahmet Guner, Prveen Bidare, Amaia Jiménez, Chang Shu, Nikolina Kovacev et Khamis Essa. "A numerical model for predicting powder characteristics in LMD considering particle interaction". In: *Advanced Powder Technology* 35.3 (mars 2024), p. 104348 (cf. p. 68).

[167] P. L. Lions. *Mathematical topics in fluid mechanics*. eng. OCLC: 34517004. Oxford, New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1996 (cf. p. 69).

[168] F.R. Menter. "Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications". In: *AIAA Journal* 32.8 (août 1994), p. 1598-1605 (cf. p. 70).

[169] Hermann Schlichting (Deceased) et Klaus Gersten. "Fundamentals of Boundary–Layer Theory". en. In: *Boundary-Layer Theory*. Sous la dir. Hermann Schlichting (Deceased) et Klaus Gersten. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, p. 29-49 (cf. p. 72).

[170] Thijs van Druenen et Bert Blocken. "CFD simulations of cyclist aerodynamics: Impact of computational parameters". In: *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 249 (juin 2024), p. 105714 (cf. p. 72).

[171] Martin C. Marinack Jr., Richard E. Musgrave et C. Fred Higgs III. "Experimental Investigations on the Coefficient of Restitution of Single Particles". In: *Tribology Transactions* 56.4 (juill. 2013), p. 572-580 (cf. p. 74, 88).

[172] Ming Dong, Yaokui Mei, Xue Li, Yan Shang et Sufen Li. "Experimental measurement of the normal coefficient of restitution of micro-particles impacting on plate surface in different humidity". In: *Powder Technology* 335 (juill. 2018), p. 250-257 (cf. p. 74, 88).

[173] R. Fathallah, G. Inglebert et L. Castex. "Determination of Shot Peening Coefficient of Restitution". en. In: *Surface Engineering* 19.2 (avr. 2003), p. 109-113 (cf. p. 74, 88).

[174] B. N. Lucas, J. C. Hay et W. C. Oliver. "Using multidimensional contact mechanics experiments to measure Poisson's ratio". en. In: *Journal of Materials Research* 19.1 (jan. 2004), p. 58-65 (cf. p. 75).

[175] Faruk Güner, Ömer Necati Cora et Hasan Sofuoğlu. "Effects of friction models on the compaction behavior of copper powder". In: *Tribology International* 122 (juin 2018), p. 125-132 (cf. p. 75).

[176] Mengcheng Zhou, Shangyu Huang, Jianhua Hu, Yu Lei, Fangli Zou, Shiwei Yan et Mei Yang. "Experiment and finite element analysis of compaction densification mechanism of Ag-Cu-Sn-In mixed metal powder". In: *Powder Technology* 313 (mai 2017), p. 68-81 (cf. p. 75).

[177] W. Johnson. "The ricochet of spinning and non-spinning spherical projectiles, mainly from water. Part II: An outline of theory and warlike applications". In: *International Journal of Impact Engineering* 21.1 (jan. 1998), p. 25-34 (cf. p. 85).

[178] Clayton T. Crowe, John D. Schwarzkopf, Martin Sommerfeld et Yutaka Tsuji. *Multiphase Flows with Droplets and Particles*. 2e éd. Boca Raton: CRC Press, août 2011 (cf. p. 88, 89).

[179] Ansan Pokharel, V'yacheslav Akkerman, Ismail B. Celik, Richard L. Axelbaum, Alain Islas et Zhiwei Yang. "Impact of particle loading and phase coupling on gas–solid flow dynamics: A case study of a two-phase, gas–solid flow in an annular pipe". In: *Physics of Fluids* 33.7 (juill. 2021), p. 073308 (cf. p. 89).

[180] James W. Edwards, Herrick L. Johnston et Paul E. Blackburn. "The Vapor Pressures of Inorganic Substances. VI. Vanadium Between 1666 °K. and 1882 °K.1". In: *Journal of the American Chemical Society* 73.10 (oct. 1951), p. 4727-4729 (cf. p. 90).

[181] James W. Edwards, Herrick L. Johnston et Walter E. Ditmars. "Vapor Pressures of Inorganic Substances. XI. Titanium between 1587 and 1764 °K., and Copper between 1143 and 1292 °K.1". In: *Journal of the American Chemical Society* 75.10 (mai 1953), p. 2467-2470 (cf. p. 90).

[182] Shuyuan Gou, Mingyu Gao, Yunzhu Shi, Shunchao Li, Youtong Fang, Xinhuan Chen, Huaican Chen, Wen Yin, Jiabin Liu, Zhifeng Lei et Hongtao Wang. "Additive manufacturing of ductile refractory high-entropy alloys via phase engineering". en. In: *Acta Materialia* 248 (avr. 2023), p. 118781 (cf. p. 90).

[183] Qi Jing, Qingming Liu, Dan Wang, Yang Shen et Zhisong Wang. "Calculation model for drag coefficient and multi-phase flow characteristics in dust removal process: Comparison between flake aluminum powder and spherical aluminum powder". In: *Powder Technology* 405 (juin 2022), p. 117550 (cf. p. 90).

[184] Wei Xu, Edward Lui, A Pateras, Ma Qian et Milan Brandt. "In situ tailoring microstructure in additively manufactured Ti-6Al-4V for superior mechanical performance". In: *Acta Materialia* 125 (fév. 2017), p. 390-400 (cf. p. 94).

[185] Xu Kaikai, Gong Yadong et Zhao Qiang. "Comparison of traditional processing and additive manufacturing technologies in various performance aspects: a review". en. In: *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 23.3 (juill. 2023), p. 188 (cf. p. 94).

[186] Jiayun Shao, Gang Yu, Xiuli He, Shaoxia Li, Ru Chen et Yao Zhao. "Grain size evolution under different cooling rate in laser additive manufacturing of superalloy". In: *Optics & Laser Technology* 119 (nov. 2019), p. 105662 (cf. p. 94, 111, 112).

[187] Paul A. Hooper. "Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion". In: *Additive Manufacturing* 22 (août 2018), p. 548-559 (cf. p. 94).

[188] Maxime Piras, Anis Hor et Eric Charkaluk. "Control of the Microstructure and Mechanical Properties of a Super Duplex SAF 2507 Steel Produced by Additive Manufacturing". en. In: *Advances in Additive Manufacturing: Materials, Processes and Applications*. Sous la dir. Tarek Mabrouki, Habib Sahlaoui, Haifa Sallem, Farhat Ghanem et Nourredine Benyahya. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024, p. 1-9 (cf. p. 94, 104).

[189] Shubo Gao, Zhi Li, Steven Van Petegem, Junyu Ge, Sneha Goel, Joseph Vimal Vas, Vladimir Luzin, Zhiheng Hu, Hang Li Seet, Dario Ferreira Sanchez, Helena Van Swygenhoven, Huajian Gao et Matteo Seita. "Additive manufacturing of alloys with programmable microstructure and properties". en. In: *Nature Communications* 14.1 (oct. 2023), p. 6752 (cf. p. 94).

[190] Yanchuan Tang, Neng Wan, Mingxue Shen, Haitao Jiao, Dejia Liu, Xingchang Tang et Longzhi Zhao. "A comparison of the microstructures and hardness values of non-equiatomic (FeNiCo)-(AlCrSiTi) high entropy alloys having thermal histories related to laser direct metal deposition or vacuum remelting". In: *Journal of Materials Research and Technology* 15 (nov. 2021), p. 696-707 (cf. p. 94).

[191] Fengxia Wei, Siyuan Wei, Kwang Boon Lau, Wei Hock Teh, Jing Jun Lee, Hwee Leng Seng, Cheng Cheh Tan, Pei Wang et Upadrasta Ramamurty. "Compositionally graded AlxCoCrFeNi high-entropy alloy manufactured by laser powder bed fusion". In: *Materialia* 21 (mars 2022), p. 101308 (cf. p. 94).

[192] Elaf A. Anber, Nathan C. Smith, Peter K. Liaw, Christopher M. Wolverton et Mitra L. Taheri. "Role of Al additions in secondary phase formation in CoCrFeNi high entropy alloys". In: *APL Materials* 10.10 (oct. 2022), p. 101108 (cf. p. 94).

[193] Eric A. Lass. "On the Thermodynamics and Phase Transformation Pathways in BCC-B2 Refractory Compositionally Complex Superalloys". en. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 53.12 (déc. 2022), p. 4481-4498 (cf. p. 103).

[194] Sebastian A. Kube, Carolina Frey, Chiyo McMullin, Ben Neuman, Kaitlyn M. Mullin et Tresa M. Pollock. "Navigating the BCC-B2 refractory alloy space: Stability and thermal processing with Ru-B2 precipitates". In: *Acta Materialia* 265 (fév. 2024), p. 119628 (cf. p. 103).

[195] M. Z. Wang, Y. F. Shen, N. Jia, W. Y. Xue et Z. D. Wang. "Ultrahigh strength triggered by BCC and B2 eutectic-phase interfaces in a novel FeCrVNiAl high-entropy alloy". In: *Materials Research Letters* 12.10 (oct. 2024), p. 745-755 (cf. p. 103).

[196] Yue Ma, Jiamiao Hao, Qing Wang, Chuan Zhang, Chunling Li et Chuang Dong. "Temperature-affected microstructural stability of coherent cuboidal B2 particles in precipitation-strengthened body-centered-cubic Al0.7CoCr2FeNi high-entropy alloy". en. In: *Journal of Materials Science* 54.11 (juin 2019), p. 8696-8710 (cf. p. 103).

[197] S. B. Roy et P. Chaddah. "Interesting normal state and superconducting properties of the intermediate valence compound CeRu2". en. In: *Pramana* 53.4 (oct. 1999), p. 659-684 (cf. p. 104).

[198] M. Han, C. Chen, G. Zhao, L. Li, G. Nolze, B. Yu, X. Huang et Y. Zhu. "Blind lattice-parameter determination of cubic and tetragonal phases with high accuracy using a single EBSD pattern". en. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 74.6 (nov. 2018), p. 630-639 (cf. p. 107).

[199] Ming Han, Guangming Zhao et Ye Zhu. "Accurate determination of low-symmetry Bravais unit cells by EBSD". In: *Ultramicroscopy* 195 (déc. 2018), p. 136-146 (cf. p. 107).

[200] J. W. Edington. "Typical Electron Microscope Investigations". en. In: *Typical Electron Microscope Investigations*. Sous la dir. J. W. Edington. London: Macmillan Education UK, 1976, p. 1-112 (cf. p. 107, 108).

[201] Mohsen Asadi Asadabad, Mohammad Jafari Eskandari, Mohsen Asadi Asadabad et Mohammad Jafari Eskandari. "Electron Diffraction". en. In: *Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences*. IntechOpen, fév. 2016 (cf. p. 108).

[202] YanHong Li, WanFeng Wang, Bo Zhu, Ming Xu, Jun Zhu, YanJun Hao, WeiHu Li et XiaoJiang Long. "Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations". en. In: *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* 54.12 (déc. 2011), p. 2196-2201 (cf. p. 109, 122).

[203] Zhinan Cao, Na Jin, Jinwen Ye, Xu Du et Ying Liu. "First-principles study on the effects of N and Al doping on the mechanical properties and electronic structures of TiC". en. In: *RSC Advances* 10.60 (oct. 2020), p. 36295-36302 (cf. p. 109, 122).

[204] K. E. Tan, A. M. Bratkovsky, R. M. Harris, A. P. Horsfield, D. Nguyen-Manh, D. G. Pettifor et A. P. Sutton. "Carbon vacancies in titanium carbide". en. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 5.3 (mai 1997), p. 187 (cf. p. 110).

[205] N. Derimow, T. Clark et R. Abbaschian. "Solidification processing and cooling rate effects on hexagonal Co22Cr18Cu20Mn16Ti24 high-entropy alloys". In: *Materials Chemistry and Physics* 240 (jan. 2020), p. 122188 (cf. p. 119).

[206] Weiguo Zhang, Lin Liu, Xinbao Zhao, Taiwen Huang, Zhuhuan Yu, Min Qu et Hengzhi Fu. "Effect of cooling rates on dendrite spacings of directionally solidified DZ125 alloy under high thermal gradient". en. In: *Rare Metals* 28.6 (déc. 2009), p. 633-638 (cf. p. 119).

[207] David Tabor. "A simple theory of static and dynamic hardness". In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 192.1029 (fév. 1948), p. 247-274 (cf. p. 122).

[208] *Inconel 718 Tech Data* (cf. p. 130, 133, 136).

[209] Gitanjali Shanbhag, Evan Wheat, Shawn Moylan et Mihaela Vlasea. "Effect of specimen geometry and orientation on tensile properties of Ti-6Al-4V manufactured by electron beam powder bed fusion". In: *Additive Manufacturing* 48 (déc. 2021), p. 102366 (cf. p. 131).

[210] Vincent Kullo, Arun Vikram K, P Ramya, A M Venkata Praveen et T V Krishna Kanth. "Integrated approach to specimen design for accurate tensile and compressive testing using FEA and experiments". en. In: *Engineering Research Express* 7.2 (juin 2025), p. 025582 (cf. p. 131).

[211] Lorenzo Peroni et Martina Scapin. "Plastic Behavior of Laser-Deposited Inconel 718 Superalloy at High Strain Rate and Temperature". en. In: *Applied Sciences* 11.16 (jan. 2021), p. 7765 (cf. p. 133).

[212] H.J. McQueen et J.J. Jonas. "Recovery and Recrystallization during High Temperature Deformation". In: *Treatise on Materials Science & Technology* 6 (1975), p. 393-493 (cf. p. 135).

[213] R.E. Smallman et A.W.H. Ngan. "Plastic Deformation and Dislocation Behaviour". en. In: *Modern physical metallurgy*. 8e Edition. 2014, p. 357-414 (cf. p. 137).

[214] Yemao Lu, Horst Hahn et Yulia Ivanisenko. "Carbon Segregation in CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Driven by High-Pressure Torsion at Room and Cryogenic Temperatures". en. In: *Advanced Engineering Materials* 25.9 (2023), p. 2201473 (cf. p. 137).

[215] B. Vishwanadh, K. V. Mani Krishna, A. K. Revelly, I. Samjdar, R. Tewari et G. K. Dey. "Textural and microstructural evolutions during deformation and annealing of Nb–1% Zr–0.1% C (wt%) alloy". In: *Materials Science and Engineering: A* 585 (nov. 2013), p. 343-355 (cf. p. 139).

[216] I. L. Dillamore, H. Katoh et K. Haslam. "The Nucleation of Recrystallisation and the Development of Textures in Heavily Compressed Iron-Carbon Alloys". en. In: *Texture, Stress, and Microstructure* 1.3 (1974), p. 212564 (cf. p. 139).

[217] Yusuke Onuki, Kazuto Okayasu et Hiroshi Fukutomi. "Formation of {001} Fiber Texture in Fe-3mass%Si Alloy during Uniaxial Compression Deformation at Elevated Temperatures". In: *ISIJ International* 51.9 (2011), p. 1564-1565 (cf. p. 139).

[218] J. C. Slater. "Atomic Radii in Crystals". In: *The Journal of Chemical Physics* 41.10 (nov. 1964), p. 3199-3204 (cf. p. 149).

[219] Dean L. Preston et Duane C. Wallace. "A model of the shear modulus". In: *Solid State Communications* 81.3 (jan. 1992), p. 277-281 (cf. p. 149).

[220] Kaveh Edalati et Zenji Horita. "High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness". In: *Acta Materialia* 59.17 (oct. 2011), p. 6831-6836 (cf. p. 149).

[221] Surya Kanta Das, C. H. R. V. S. Nagesh, T. Sreenivas, Tonmoy Kundu et Shivakumar I. Angadi. "A treatise on occurrence, beneficiation and plant practices of tungsten-bearing ores". In: *Powder Technology* 429 (nov. 2023), p. 118938 (cf. p. 149).

[222] Luděk Stratil, Vít Horník, Petr Dymáček, Pavla Roupcová et Jiří Svoboda. "The Influence of Aluminum Content on Oxidation Resistance of New-Generation ODS Alloy at 1200 °C". en. In: *Metals* 10.11 (nov. 2020), p. 1478 (cf. p. 149).

[223] Y. Garip, N. Ergin et O. Ozdemir. "Resistance sintering of CoCrFeNiAlx (x = 0.7, 0.85, 1) high entropy alloys: Microstructural characterization, oxidation and corrosion properties". In: *Journal of Alloys and Compounds* 877 (oct. 2021), p. 160180 (cf. p. 149).

[224] Yi Wang, Guanglong Li, Hao Qi, Wei Zhang, Ruirun Chen, Ruiming Su et Yingdong Qu. "Effect of Al content on the corrosion behavior and mechanism of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys". In: *Journal of Materials Research and Technology* 30 (mai 2024), p. 5977-5989 (cf. p. 149).

[225] Youyou Zhang, Huibin Wu, Xinpan Yu et Di Tang. "Role of Cr in the high-temperature oxidation behavior of CrxMnFeNi high-entropy alloys at 800 °C in air". In: *Corrosion Science* 200 (mai 2022), p. 110211 (cf. p. 149).

[226] Kun Qian, Shasha Qu, Lei Shu, Peng Xue, Xiaobing Li, Bo Chen et Kui Liu. "Effect of Chromium Content on the Oxidation Behavior of a Ta Stabilized γ'-Strengthened Polycrystalline Co-30Ni-10Al-4W-4Ti-2Ta Alloy". en. In: *Materials* 15.17 (jan. 2022), p. 5833 (cf. p. 149).

[227] Chen Yang, Hongxi Liu, Yaxia Liu, Xuanhong Hao, Yueyi Wang et Haifang Liu. "Wear and high-temperature oxidation resistance of (AlCrFeTiV)100-xNix high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding on Ti6Al4V alloy". In: *Surface and Coatings Technology* 489 (août 2024), p. 131147 (cf. p. 149).

[228] Martin Walbrühl, David Linder, John Ågren et Annika Borgenstam. "Modelling of solid solution strengthening in multicomponent alloys". In: *Materials Science and Engineering: A* 700 (juill. 2017), p. 301-311 (cf. p. xviii).

[229] T. M. Butler, K. J. Chaput, J. R. Dietrich et O. N. Senkov. "High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs)". In: *Journal of Alloys and Compounds* 729 (déc. 2017), p. 1004-1019 (cf. p. xviii).

[230] Franz Müller, Bronislava Gorr, Hans-Jürgen Christ, Julian Müller, Benjamin Butz, Hans Chen, Alexander Kauffmann et Martin Heilmaier. "On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys". In: *Corrosion Science* 159 (oct. 2019), p. 108161 (cf. p. xviii).

[231] Yuan-kui Cao, Yong Liu, Bin Liu, Wei-dong Zhang, Jia-wen Wang et Meng Du. "Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys". In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 29.7 (juill. 2019), p. 1476-1483 (cf. p. xviii).

[232] S. Schellert, B. Gorr, H.- J. Christ, C. Pritzel, S. Laube, A. Kauffmann et M. Heilmaier. "The Effect of Al on the Formation of a CrTaO4 Layer in Refractory High Entropy Alloys Ta-Mo-Cr-Ti-xAl". en. In: *Oxidation of Metals* 96.3 (oct. 2021), p. 333-345 (cf. p. xviii).

[233] Fuming Chu et David P. Pope. "Deformation twinning in intermetallic compounds—the dilemma of shears *vs.* shuffles". In: *Materials Science and Engineering: A* 170.1 (oct. 1993), p. 39-47 (cf. p. xix).

[234] T. Takasugi, S. Hanada et M. Yoshida. "High temperature mechanical properties of C15 Laves phase Cr2Nb intermetallics". In: *Materials Science and Engineering: A*. 3rd International Conference on High Temperature Intermetallics 192-193 (fév. 1995), p. 805-810 (cf. p. xix).

[235] A. V. Kazantzis, M. Aindow, I. P. Jones, G. K. Triantafyllidis et J. Th. M. De Hosson. "The mechanical properties and the deformation microstructures of the C15 Laves phase Cr2Nb at high temperatures". In: *Acta Materialia* 55.6 (avr. 2007), p. 1873-1884 (cf. p. xix).

[236] Fei Wang, Tiechui Yuan, Ruidi Li, Shiqi Lin, Pengda Niu et Valentino Cristino. "Effect of Mo on the morphology, microstructure and mechanical properties of NbTa0.5TiMox refractory high entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion using elemental mixed powders". en. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 111 (fév. 2023), p. 106107 (cf. p. xx).

[237] Vasile-Dan Hodoroaba. "Chapter 4.4 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)". In: *Characterization of Nanoparticles*. Sous la dir. Vasile-Dan Hodoroaba, Wolfgang E. S. Unger et Alexander G. Shard. Micro and Nano Technologies. Elsevier, jan. 2020, p. 397-417 (cf. p. xlv).

[238] William Henry Bragg et William Lawrence Bragg. "The reflection of X-rays by crystals". In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88.605 (juill. 1913), p. 428-438 (cf. p. xlvi).

[239] *Interpreting the Diffraction Pattern in EBSD*. en (cf. p. xlvii).

A

Étude Thermocalc : influences des éléments d'addition

A.1 Introduction . . . xvii
A.2 Méthode: prédiction de la limite d'élasticité . . . xvii
A.3 Résultats d'analyse . . . xviii
A.3.1 Résistance à l'oxydation . . . xviii
A.3.2 Réduction des coûts et gradient vers des alliages conventionnels . . . xix
A.3.3 Amélioration des propriétés mécaniques à haute température . . . xx
A.4 Diagrammes de phase et évolution de la limite d'élasticité . . . xx
A.4.1 Aluminium . . . xx
A.4.2 Chrome . . . xx
A.4.3 Fer . . . xxi
A.4.4 Molybdène . . . xxi
A.4.5 Nickel . . . xxii
A.4.6 Tungstène . . . xxii
A.4.7 Zirconium . . . xxiii

A.1 Introduction

Cette étude complémentaire a pour objectif l'identification d'éléments de dopage intéressants pour le système TiVNbTa via une étude CALPHAD. Les éléments étudiés sont rapportés en Table 5.2.

L'étude présentera une amélioration sur les axes suivants : résistance à l'oxydation, réduction de la densité, réduction des coûts / gradient vers des matériaux conventionnels et l'amélioration de la résistance mécanique à haute température.

Les diagrammes de phases obtenus pour l'étude de l'ajout de chaque élément sont disponibles en section A.4.

A.2 Méthode : prédiction de la limite d'élasticité

Thermocalc est également doté d'un module permettant de prédire la limite d'élasticité d'un alliage à partir de sa composition. Celle-ci est définie comme la somme de multiples contributions telles que :

$$\sigma_{0.2\%} = \sigma_i + \sigma_{gb} + \sigma_{SSH} + \sigma_p + \sigma_c \tag{A.1}$$

Avec σ_i la résistance intrinsèque de la lattice, dépendant de la phase et des éléments purs la constituant, σ_{gb} le durcissement lié aux joins de grains, σ_{SSH} le durcissement en solution solide, σ_p le durcissement lié aux précipités et σ_c un durcissement constant imposé par l'auteur, permettant de prendre en compte d'autres phénomènes.

Les coefficients σ_{gb} et σ_p ne seront pas considérés dans cette étude préliminaire. En effet, la définition de leur valeur nécessite des données sur les tailles de grains et sur les précipités, qui ne sont pas disponibles pour l'ensemble des alliages étudiés dans le cadre de cette analyse préliminaire. De plus, σ_c sera considéré comme nul.

On s'intéresse donc uniquement à la résistance intrinsèque de la lattice σ_i et au durcissement en solution solide σ_{SSH}, ce dernier étant considéré comme le plus important pour les HEA [6, 59].

σ_i est déterminé par Thermocalc à l'aide d'un modèle adapté à la composition et à la phase en présence. σ_{SSH} est lié à la distorsion de la lattice causée par les différences de rayon atomique et de coefficient de cisaillement des différents éléments constitutifs de l'atome. Sa valeur est déterminée à l'aide du modèle de Walbrühl [228].

À titre d'exemple, l'évolution de la limite d'élasticité calculée par Thermocalc en fonction de la température pour l'alliage TiVNbTa équimolaire est visible en Figure A.1. Plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, on voit que le durcissement en solution solide est plus significatif que la résistance intrinsèque de la lattice. On remarque que, à très faible température, la limite d'élasticité globale est bien plus faible que pour les autres températures. Ceci peut être lié à l'apparition de nouvelles phases à cette température, conduisant à des ségrégations des éléments et donc à une réduction de la distorsion de la lattice. Cependant,comme exposé précédemment, la formation effective de ces phases en conditions réelles demeure peu probable au regard des températures considérées.

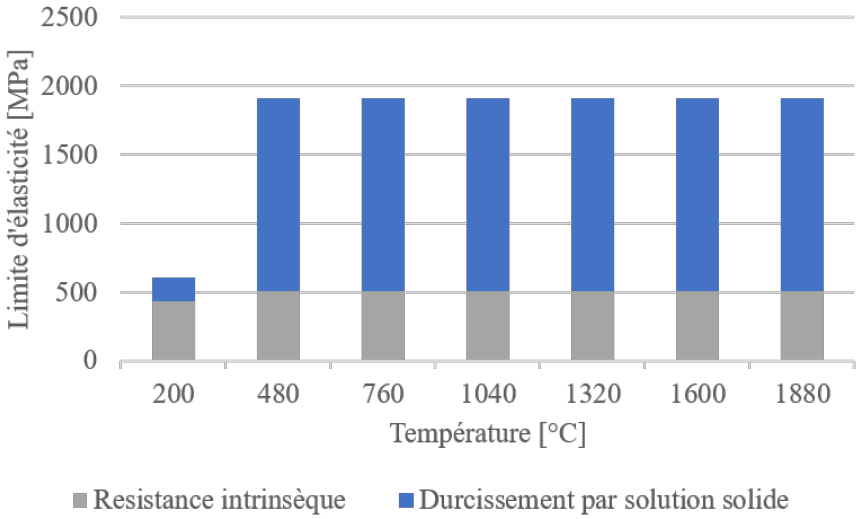


Figure A.1 – Évolution des contributions de la résistance intrinsèque et du durcissement par solution solide en fonction de la température pour l'alliage TiVNbTa équimolaire tels que calculés par Thermocalc

On remarque par ailleurs que la limite d'élasticité reste constante au-delà de 480°C. Le modèle n'est donc pas capable de prédire la perte en résistance liée à la température. Il reste néanmoins qualitativement utile pour estimer l'impact de variations de composition et de l'ajout de nouveaux éléments sur les contributions à la limite d'élasticité.

A.3 Résultats d'analyse

A.3.1 Résistance à l'oxydation

L'ajout d'Al et de Cr a pour but, dans un premier temps, de renforcer la résistance à l'oxydation en promouvant la formation d'oxydes stables comme Al_2O_3 et Cr_2O_3 ou, dans le cas de notre alliage, la formation d'oxydes complexes comme $CrTaO_4$, $AlNbO_4$ et $AlTaO_4$.

Une étude de la littérature montre qu'une concentration entre 10 et 20%atm d'un de ces deux éléments dans un RHEA permet une amélioration notable de la résistance à l'oxydation [229-232].

Il apparaît que l'ajout d'Al dans l'alliage entraîne l'apparition de nouvelles phases (Figure A.3), notamment la phase fragile sigma, commençant à apparaître à des températures supérieures à 1000°C pour une

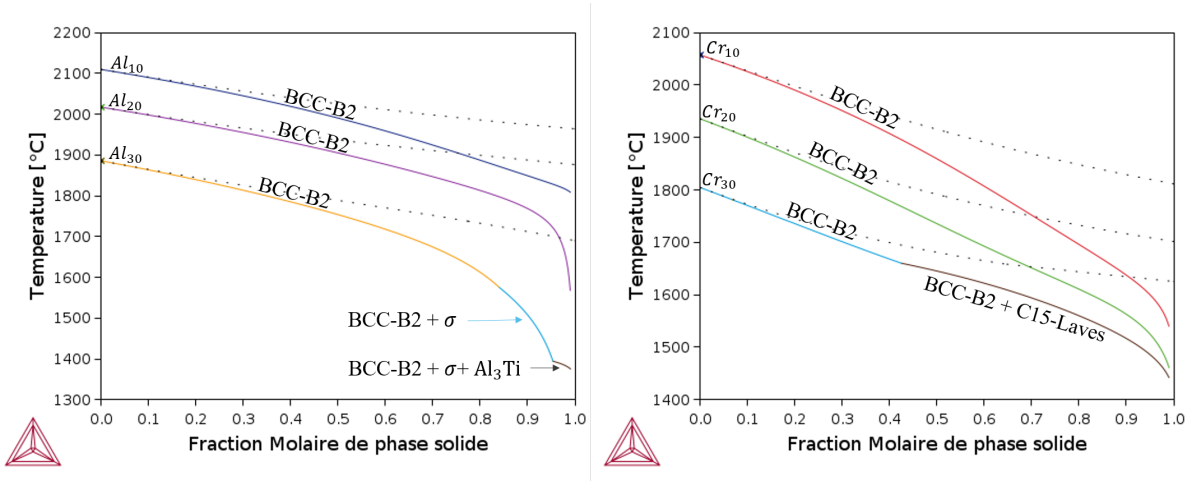


Figure A.2 – Évolution des phases en présence durant la solidification telle que prédite par la méthode de Scheil, pour l'alliage TiVNbTa associé à diverses quantités d'Al et de Cr

concentration d'Al supérieure à 20%. En ajoutant uniquement 10%atm d'Al, on conserve une large plage de température (entre 1000°C et 2000°C) où l'alliage garde une unique phase BCC-B2. Cependant, on peut s'attendre à l'apparition d'espaces inter-dendritiques riches en Al durant le refroidissement, où une phase sigma pourrait précipiter, due au très faible point de fusion de l'Al. L'ajout d'Al entraîne également une diminution de la résistance intrinsèque de la lattice et du durcissement par solution solide à 800 °C, ainsi que du solidus de l'alliage. L'utilisation d'Al comme élément de dopage pour améliorer la résistance à l'oxydation pourrait significativement compromettre la résistance mécanique de l'alliage.

L'ajout de Cr présente les mêmes problèmes de diminution du solidus et d'apparition de phases, mais avec la phase C15 Laves. Celle-ci précipite à des températures supérieures à 1250°C à partir d'une concentration de 10%atm (Figure A.4). Cette phase intermétallique est connue pour être fragile, mais certaines études ont démontré de bonnes résistances à haute température et une capacité à être déformée à température ambiante par maclage [233-235]. On observe de plus une augmentation de la limite d'élasticité à 800°C, grâce au renforcement du durcissement en solution solide.

Une analyse par la méthode de Scheil montre que, pour des concentrations d'Al et de Cr inférieures à 20%atm, un refroidissement rapide permet de garder une unique phase BCC au terme de la solidification (Figure A.2). Cette configuration est néanmoins métastable.

A.3.1.1 Réduction de la densité

Les deux éléments étudiés pour la réduction de la masse de l'alliage sont l'Al et le Zr.

L'Al permet la réduction la plus significative de densité. Une concentration de 20%atm d'Al fait passer la densité de l'alliage TiVTaNb de $8.89 g/cm^3$ à $7.97 g/cm^3$. Ceci s'accompagne néanmoins des problèmes décrits dans la section précédente sur la résistance à l'oxydation.

L'ajout de Zr dans les mêmes proportions permet d'obtenir une densité calculée de $8.27 g/cm^3$, ce qui reste une diminution significative. Le Zr permet également de conserver une unique phase BCC sur une large plage de température (Figure A.9). On peut néanmoins voir que l'ajout de Zr, même dans des proportions faibles, conduit à une diminution significative de la température de solidus.

A.3.2 Réduction des coûts et gradient vers des alliages conventionnels

Le RHEA d'intérêt est composé de multiples éléments coûteux. Il serait donc intéressant de réduire ce coût en l'associant à des éléments plus abordables. Ceci peut être fait en ajoutant directement l'élément à l'alliage, ou en générant un gradient entre le TiVNbTa et un alliage conventionnel.

Les alliages conventionnels les plus courants dans l'industrie sont les aciers (base Fe), les superalliages base Ni et les alliages d'Al, déjà mentionnés dans les paragraphes précédents. L'ajout de Ni et de Fe à l'alliage entraîne l'apparition d'un très grand nombre de phases dans l'alliage (Figure A.5 et A.7).

Pour le Fe, deux plages de stabilité existent pour des concentrations comprises entre 0 et 10%atm (pour de hautes températures) et entre 70 et 100%atm. Il serait donc nécessaire de trouver un chemin de gradient approprié pour éviter l'ensemble des phases supplémentaires néfastes (sigma, Mu...).

Pour le Nickel, on observe un abattement considérable du solidus pour des concentrations atomiques de Ni aussi faibles que 3%atm ($T_{solidus} = 910°C$). Il apparaît donc très complexe de venir associer cet élément au TiVNbTa, ou de générer un gradient entre cet RHEA et un alliage à base de nickel.

A.3.3 Amélioration des propriétés mécaniques à haute température

Afin d'améliorer encore davantage la résistance mécanique à haute température, l'ajout d'autres éléments réfractaires est considéré. Le W et le Mo sont couramment étudiés dans le cadre des RHEA [3, 236]. Il apparaît que l'ajout de ces éléments ne compromet pas la présence d'une unique phase BCC à haute température (Figure A.8 et A.6). De plus, l'ajout de ces deux éléments permet une augmentation significative du solidus. Enfin, l'ajout de Mo conduit à une intensification du durcissement en solution solide à 800°C, atteignant un maximum pour une concentration de 30%atm.

Le Mo pourrait donc être une piste prometteuse pour renforcer les points forts déjà existants de l'alliage.

A.4 Diagrammes de phase et évolution de la limite d'élasticité

A.4.1 Aluminium

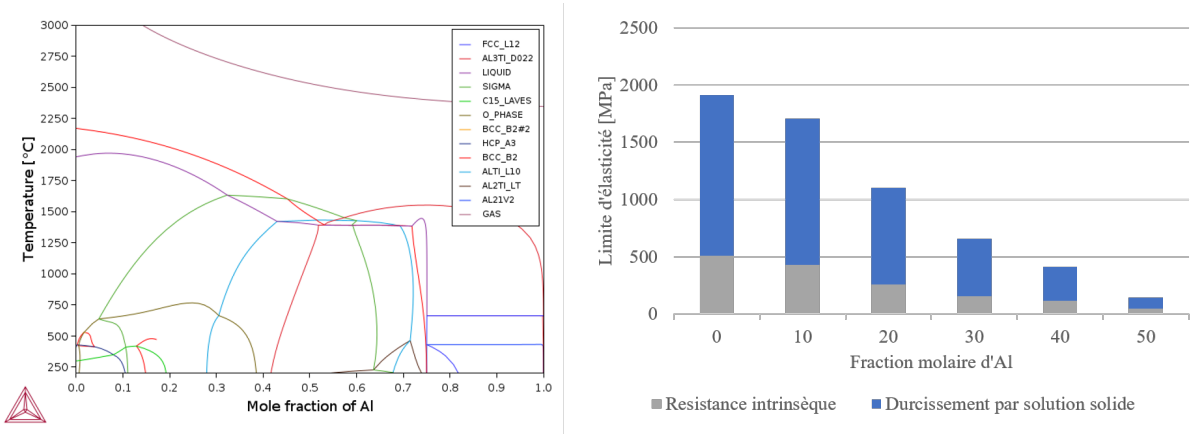


Figure A.3 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques d'Al en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.2 Chrome

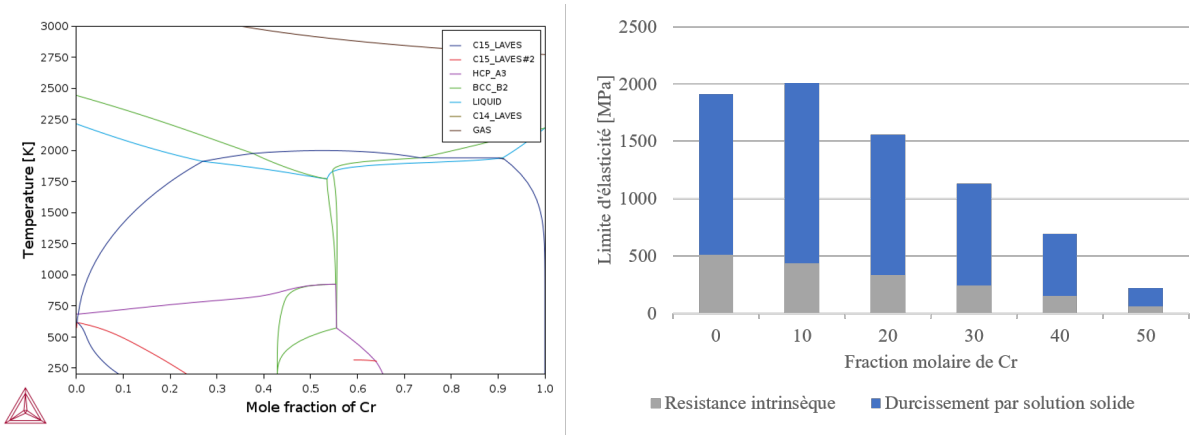


Figure A.4 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de Cr en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.3 Fer

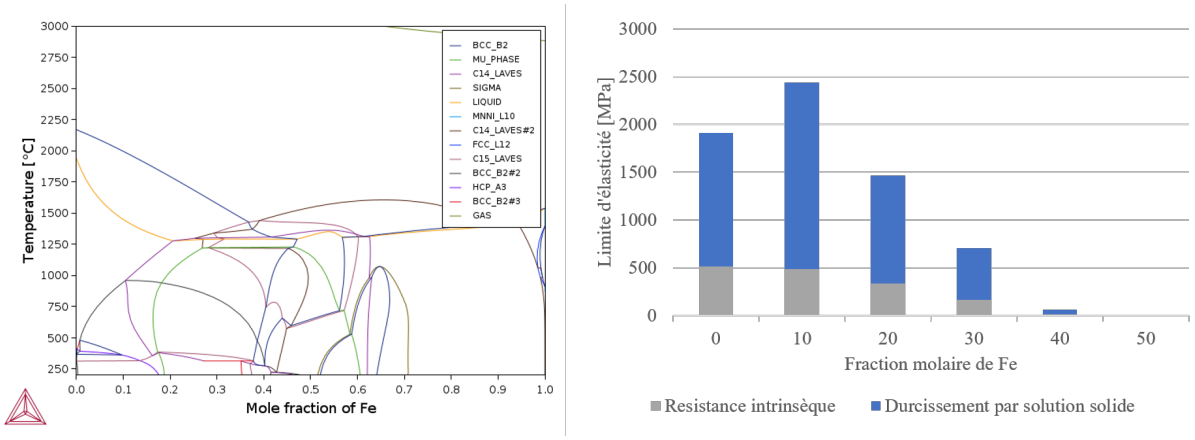


Figure A.5 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de Fe en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.4 Molybdène

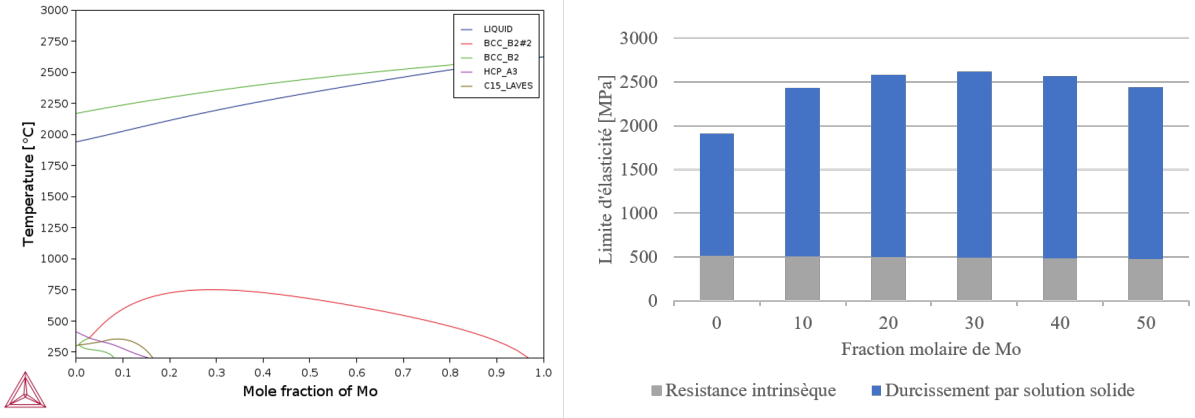


Figure A.6 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de Mo en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.5 Nickel

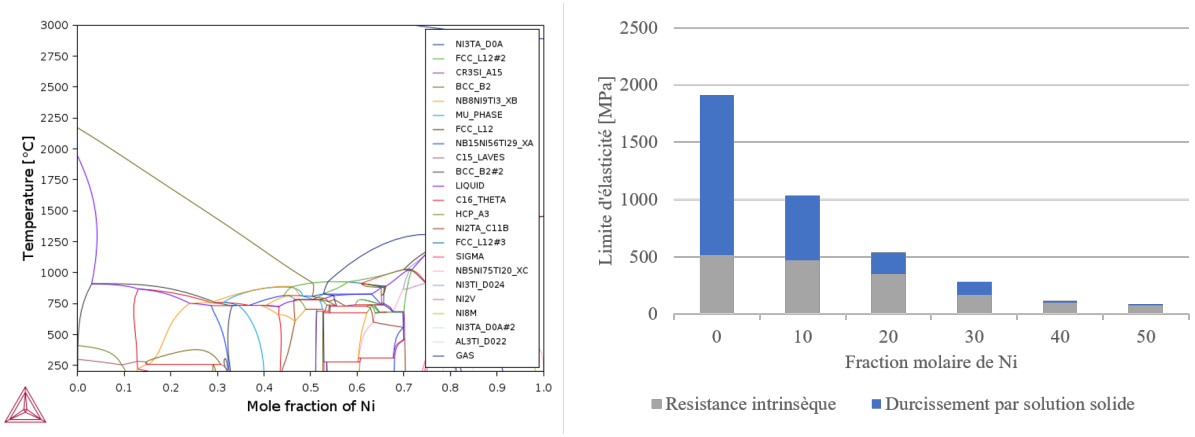


Figure A.7 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de Ni en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.6 Tungstène

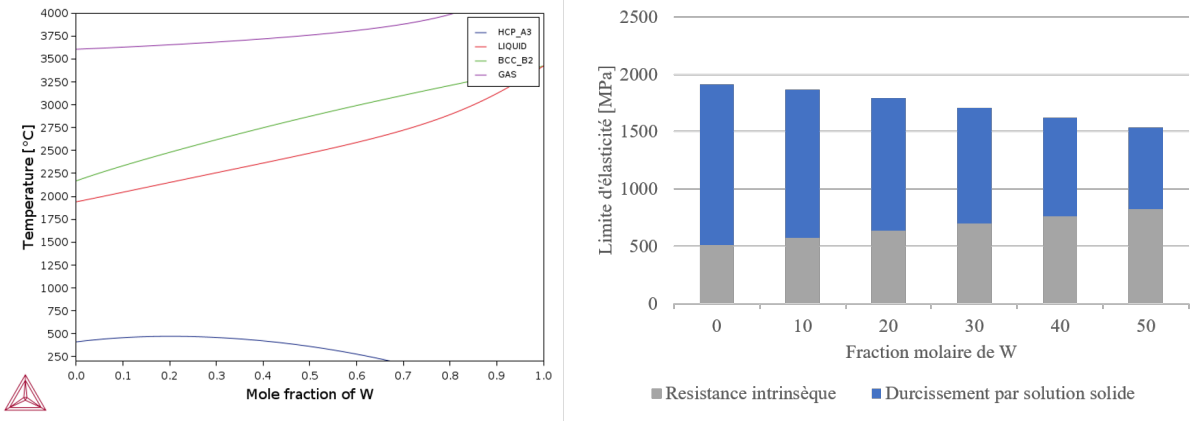


Figure A.8 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de W en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

A.4.7 Zirconium

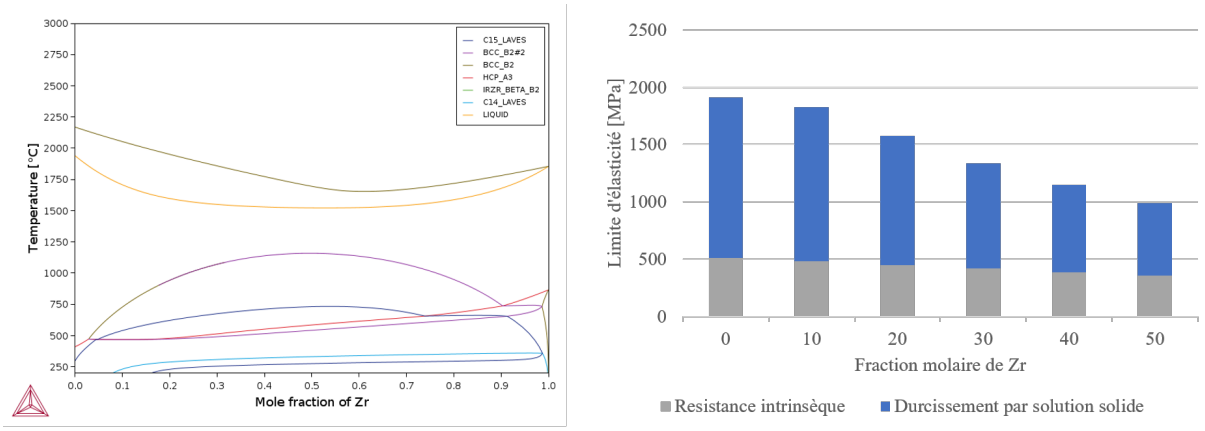


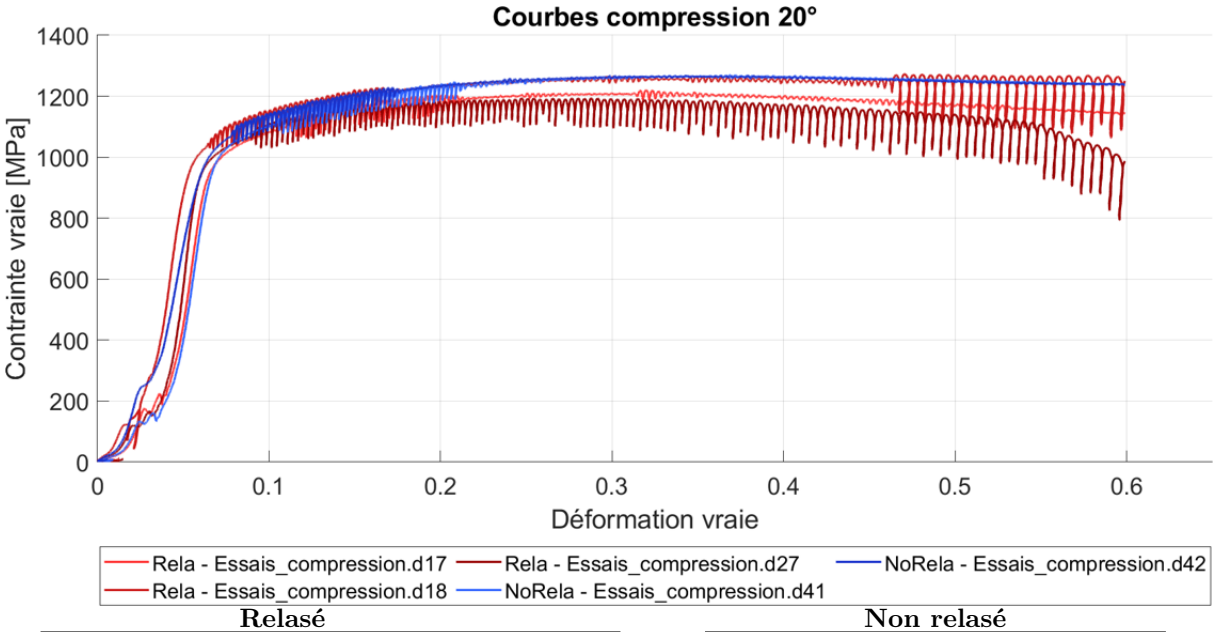
Figure A.9 – Diagramme des phases en présence pour différentes concentrations atomiques de Zr en fonction de la température dans l'alliage TiVNbTa, et évolution de la limite d'élasticité à 800° calculée par Thermocalc

B

Résultats des essais de compression à chaud

B.1 Courbes Contrainte-Déformation xxvi
B.2 EBSD des échantillons de compression xxxii
B.2.1 Relasé - Massif avant compression xxxii
B.2.2 Non Relasé - 20° xxxiv
B.2.3 Relasé - 20° xxxvi
B.2.4 Relasé - 400° xxxviii
B.2.5 Relasé - 600° xl
B.2.6 Relasé - 1000° xlii

B.1 Courbes Contrainte-Déformation



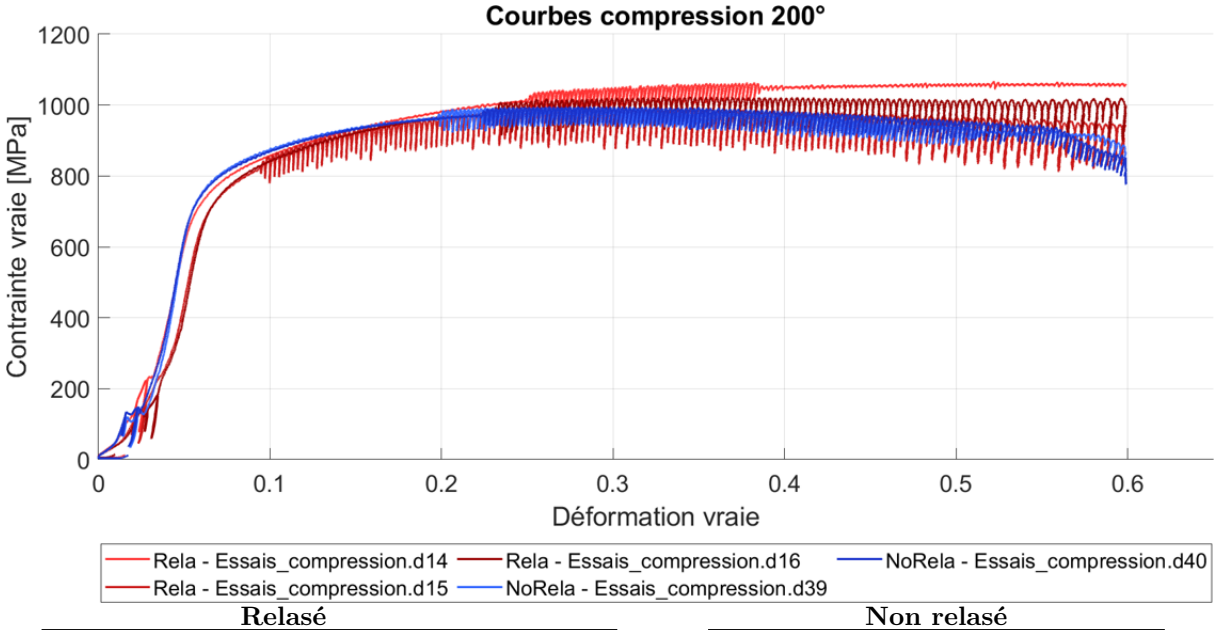
Relasé

	Test 17	Test 18	Test 27	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	923.62	952.08	925.53	933.74
σ_{max}	1207.00	1256.08	1160.24	1207.77
ε_{max}	0.60	0.60	0.60	0.60

Non relasé

	Test 41	Test 42	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	936.71	942.92	939.82
σ_{max}	1264.76	1264.82	1264.79
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Figure B.1 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 20°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



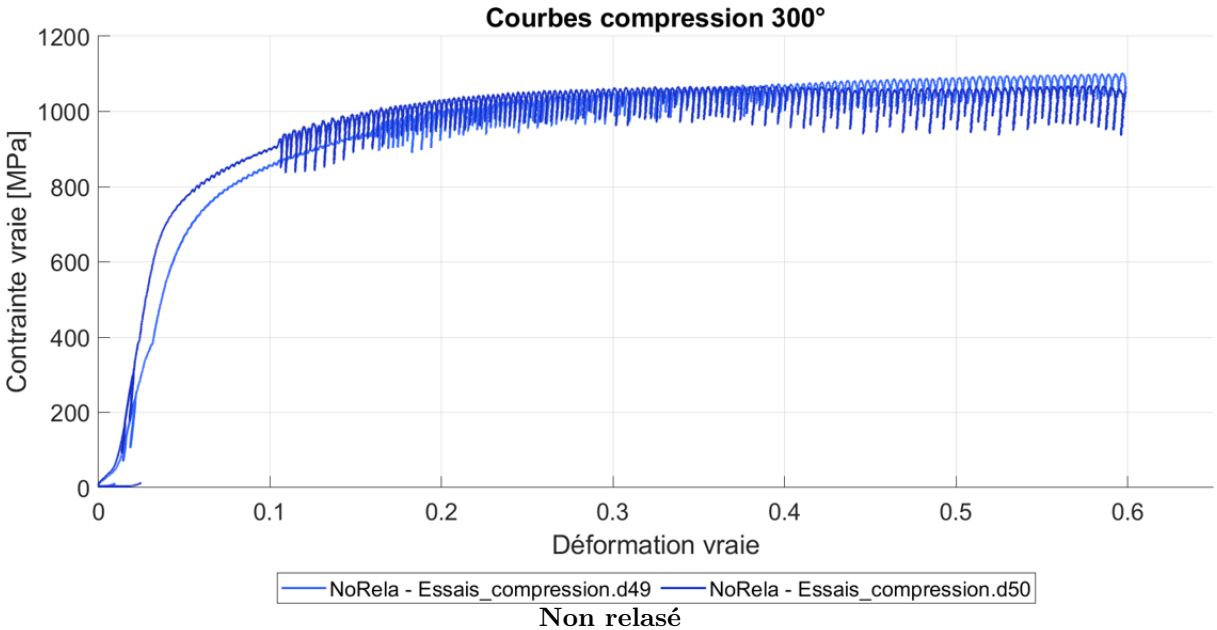
Relasé

	Test 14	Test 15	Test 16	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	673.69	618.03	697.60	663.11
$\sigma_{\max}$	1059.21	939.56	982.74	993.84
$\varepsilon_{\max}$	0.60	0.60	0.60	0.60

Non relasé

	Test 39	Test 40	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	689.60	697.49	693.54
$\sigma_{\max}$	966.02	969.23	967.63
$\varepsilon_{\max}$	0.60	0.60	0.60

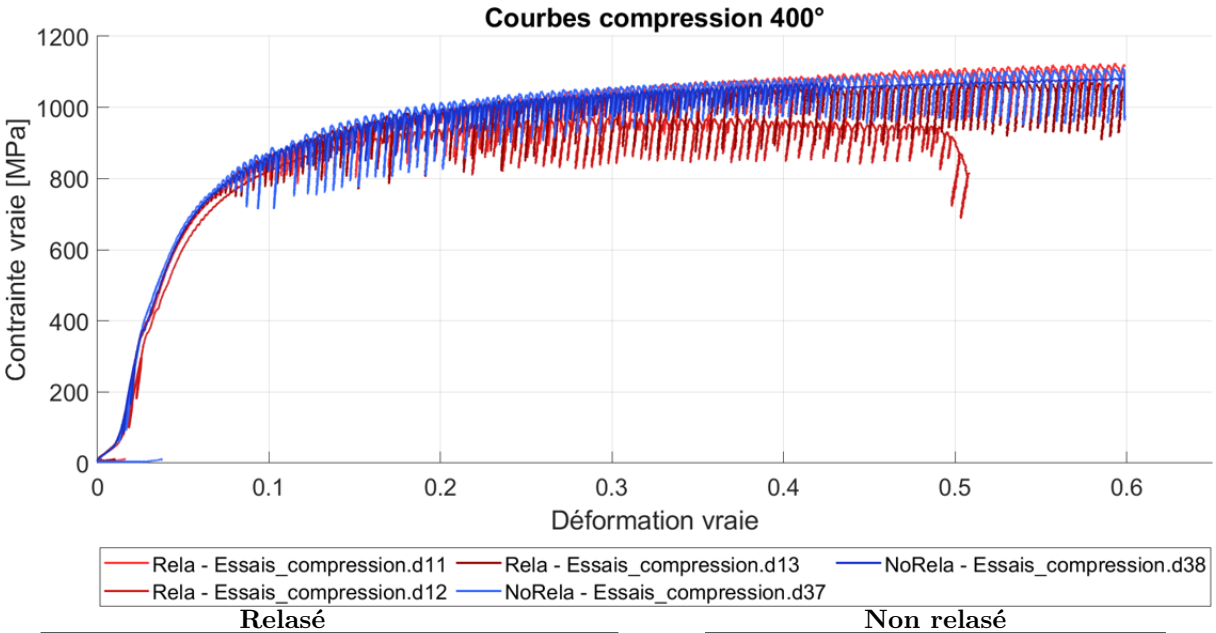
Figure B.2 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 200°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Non relasé

	Test 49	Test 50	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	645.40	664.33	654.86
$\sigma_{\max}$	1069.59	1031.47	1050.53
$\varepsilon_{\max}$	0.60	0.60	0.60

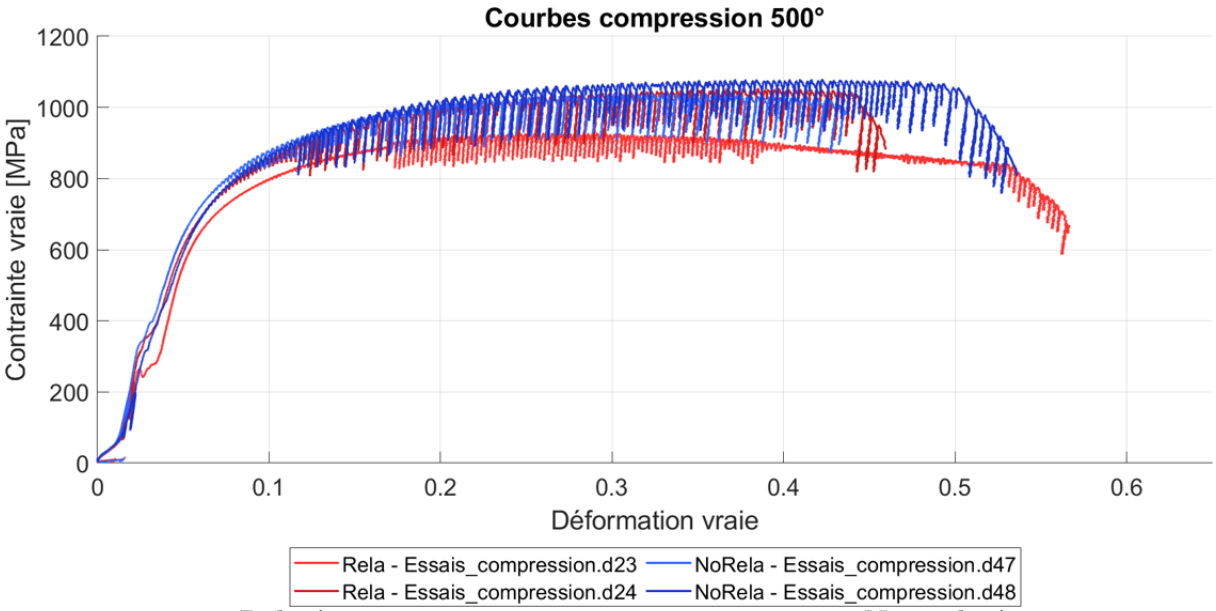
Figure B.3 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 300°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé				
	Test 11	Test 12	Test 13	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	610.57	598.95	629.77	613.10
σ_{max}	1077.82	930.86	1006.98	1005.22
ε_{max}	0.60	0.49	0.60	0.56

Non relasé			
	Test 37	Test 38	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	654.67	633.26	643.96
σ_{max}	1106.34	1080.83	1093.58
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

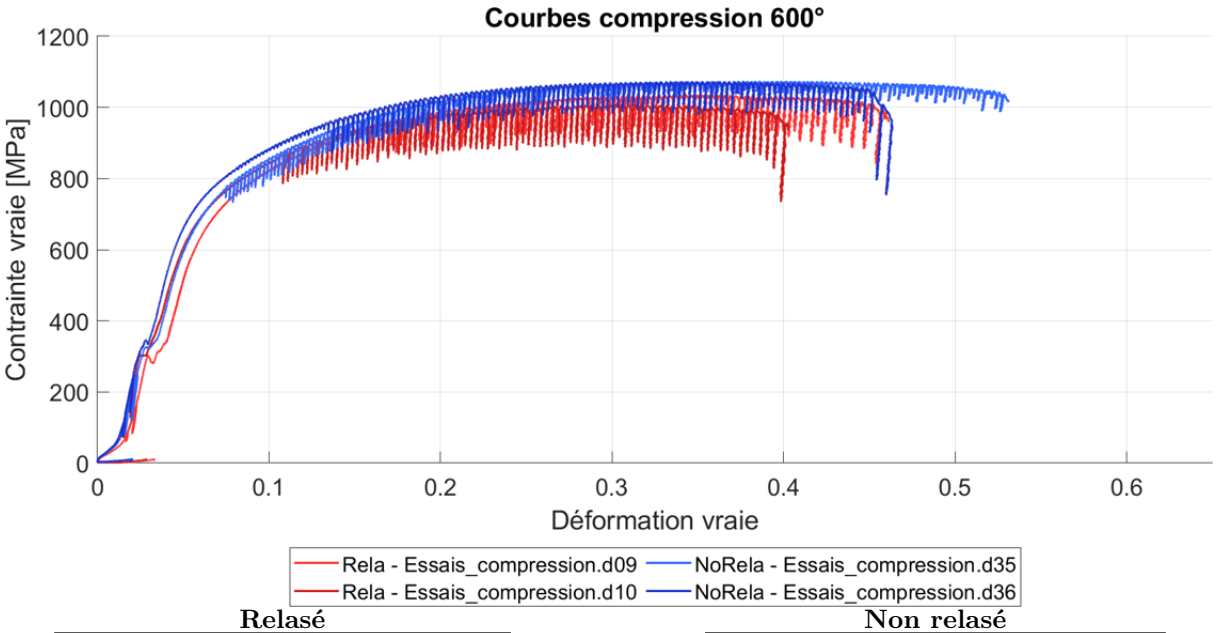
Figure B.4 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 400°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé			
	Test 23	Test 24	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	544.49	617.91	581.20
σ_{max}	1027.92	958.00	992.96
ε_{max}	0.43	0.38	0.40

Non relasé			
	Test 47	Test 48	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	700.99	691.19	696.09
σ_{max}	1002.35	1058.47	1030.41
ε_{max}	0.43	0.50	0.47

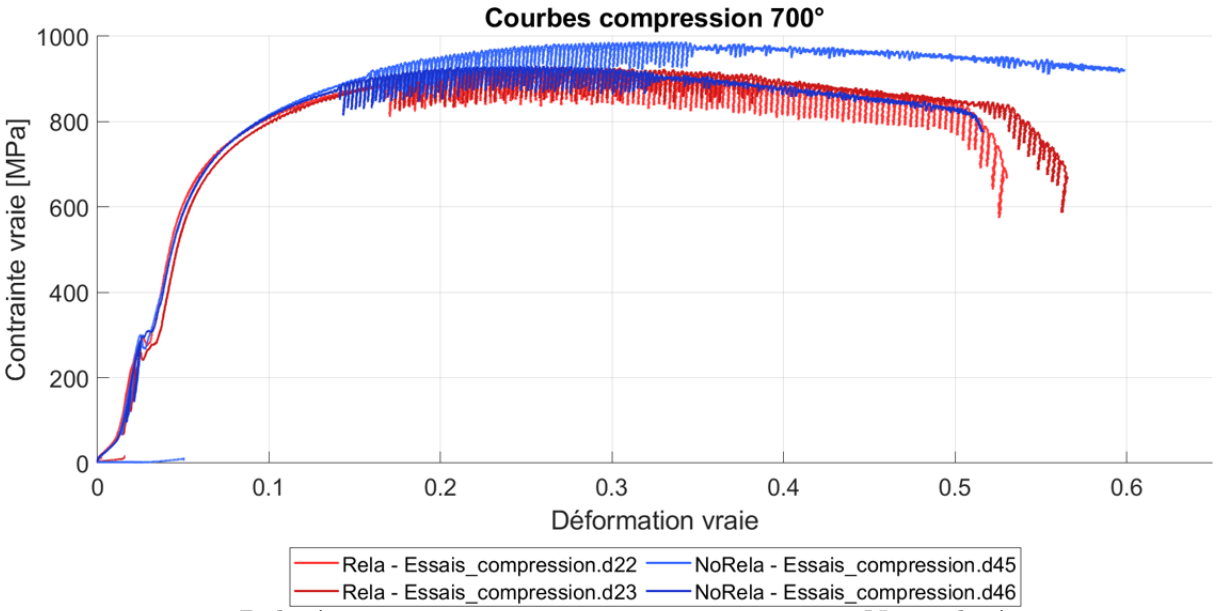
Figure B.5 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 500°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé			
	Test 09	Test 10	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	596.21	685.75	640.98
σ_{max}	994.47	956.86	975.66
ε_{max}	0.44	0.39	0.42

Non relasé			
	Test 35	Test 36	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	655.70	688.72	672.21
σ_{max}	1060.89	1050.20	1055.55
ε_{max}	0.52	0.44	0.48

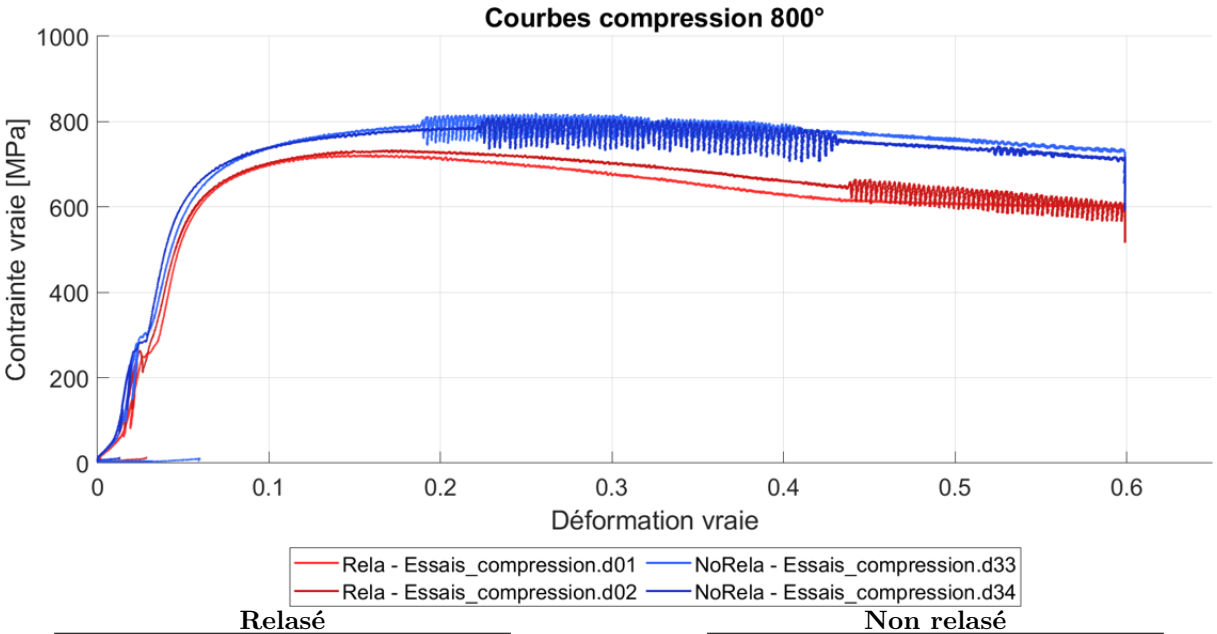
Figure B.6 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 600°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé			
	Test 22	Test 23	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	495.49	530.25	512.87
σ_{max}	880.90	898.30	889.60
ε_{max}	0.50	0.52	0.51

Non relasé			
	Test 4	Test 46	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	630.71	609.54	620.12
σ_{max}	972.26	902.85	937.55
ε_{max}	0.60	0.49	0.54

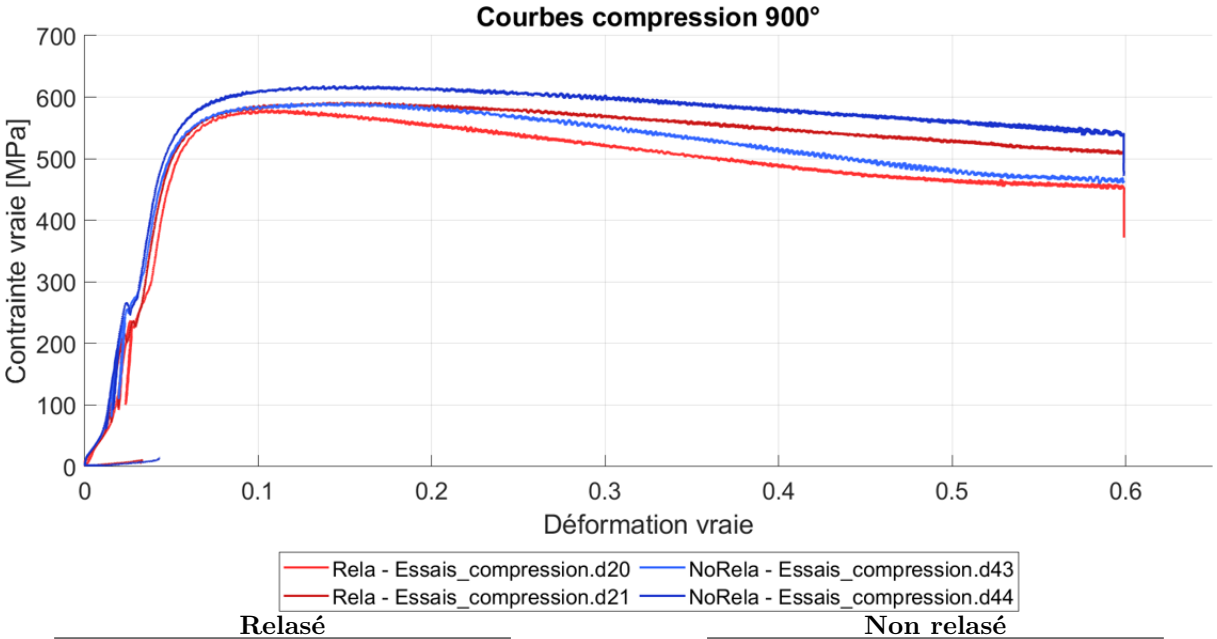
Figure B.7 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 700°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé			
	Test 01	Test 02	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	507.57	495.41	501.49
σ_{max}	719.54	730.46	725.00
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Non relasé			
	Test 33	Test 34	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	578.42	566.34	572.38
σ_{max}	789.86	783.99	786.93
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

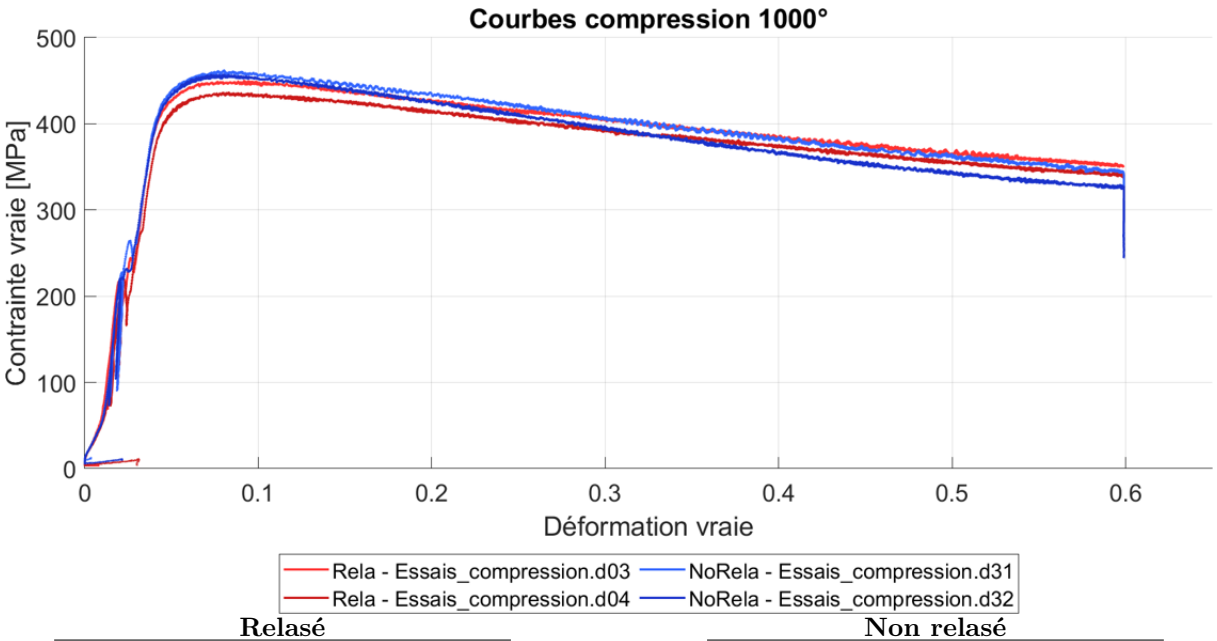
Figure B.8 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 800°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé			
	Test 20	Test 21	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	389.74	431.92	410.83
σ_{max}	576.68	589.10	582.89
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Non relasé			
	Test 43	Test 44	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	506.30	512.65	509.48
σ_{max}	588.05	615.41	601.73
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Figure B.9 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 900°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



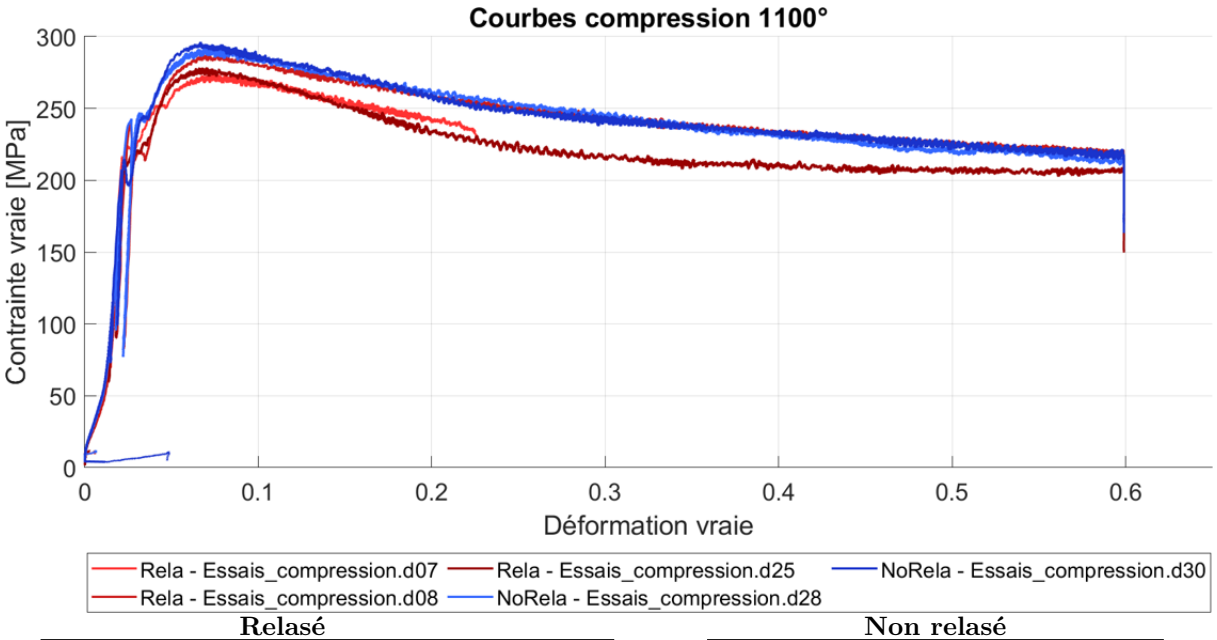
Relasé

	Test 03	Test 04	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	393.61	381.09	387.35
σ_{max}	447.47	434.29	440.88
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Non relasé

	Test 31	Test 32	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	409.30	409.91	409.60
σ_{max}	459.13	454.92	457.02
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Figure B.10 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 1000°C, et valeurs d'intérêt issues des essais



Relasé

	Test 07	Test 08	Test 25	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	223.06	246.78	245.29	238.38
σ_{max}	271.21	284.78	275.72	277.23
ε_{max}	0.21	0.60	0.60	0.47

Non relasé

	Test 28	Test 30	Moyenne
$\sigma_{0.2}$	264.36	261.83	263.09
σ_{max}	289.27	293.41	291.34
ε_{max}	0.60	0.60	0.60

Figure B.11 – Courbes Contrainte Vraie - Déformation Vraie issues des essais de compression réalisés sur le TiVNbTa à 1100°C, et valeurs d'intérêt issues des essais

B.2 EBSD des échantillons de compression

B.2.1 Relasé - Massif avant compression

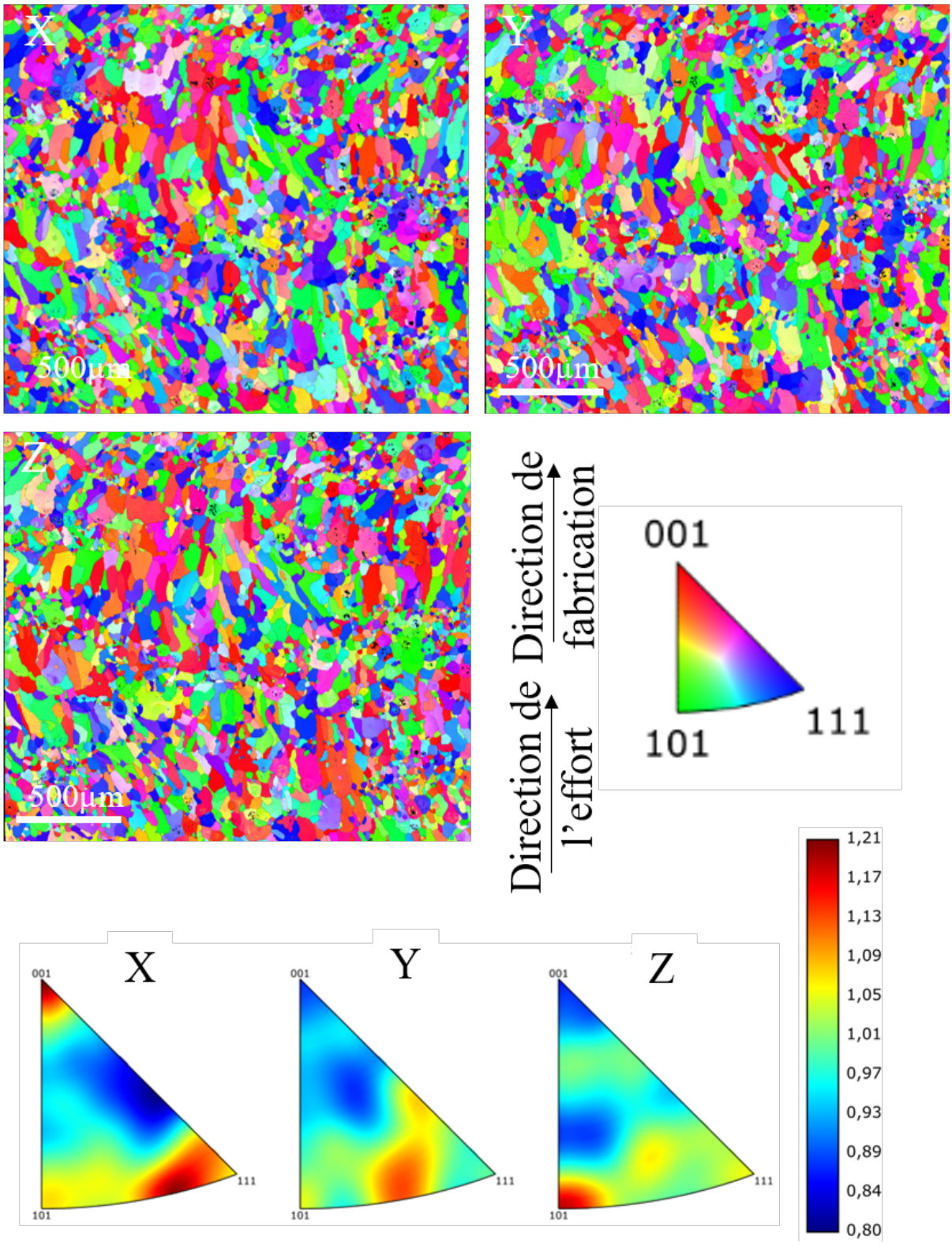


Figure B.12 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section du bloc massif fabriqué avec relasage brut de dépôt, et figures de pôle inverses associées

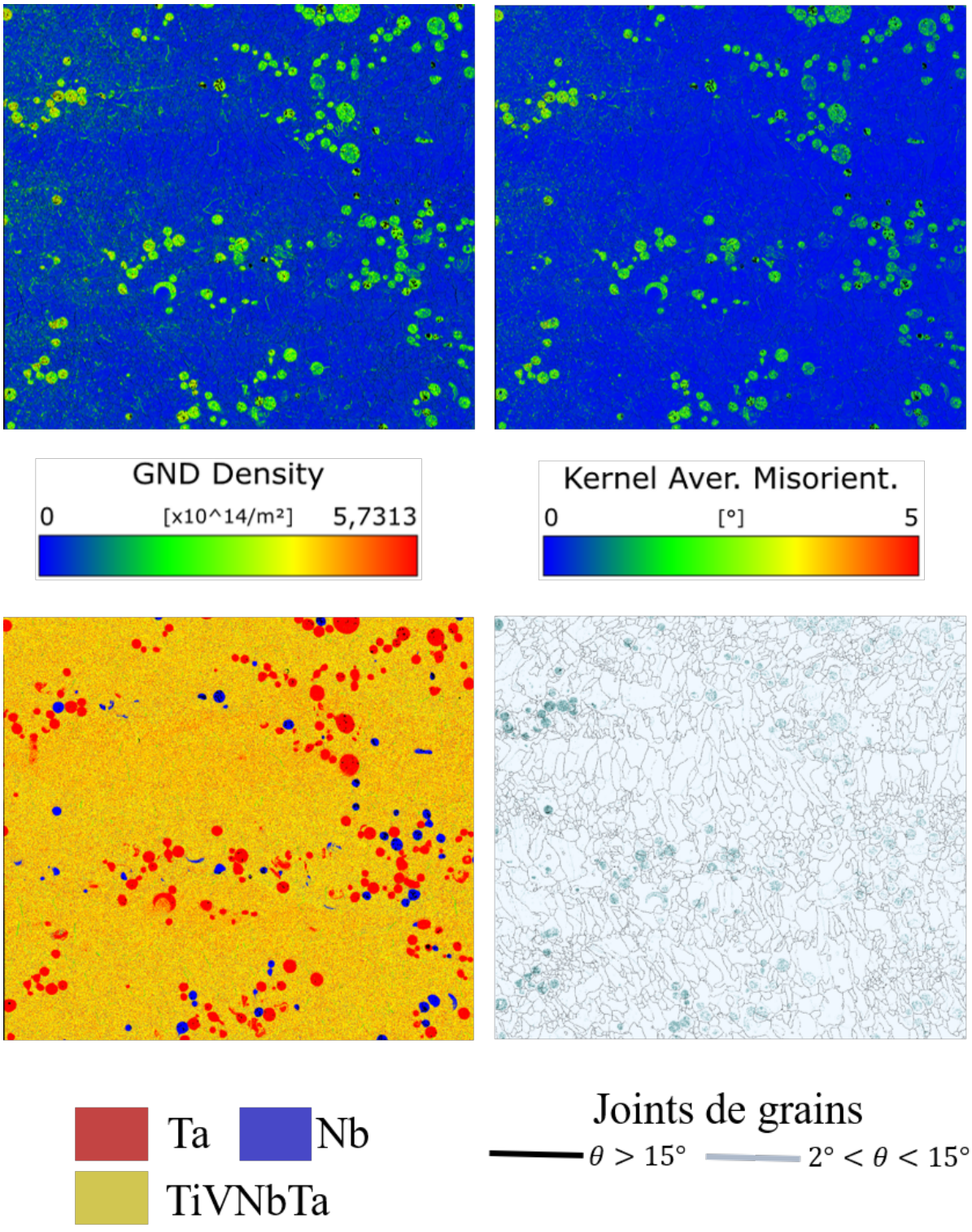


Figure B.13 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau (KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un bloc massif fabriqué avec relasage brut de dépôt

B.2.2 Non Relasé - 20°

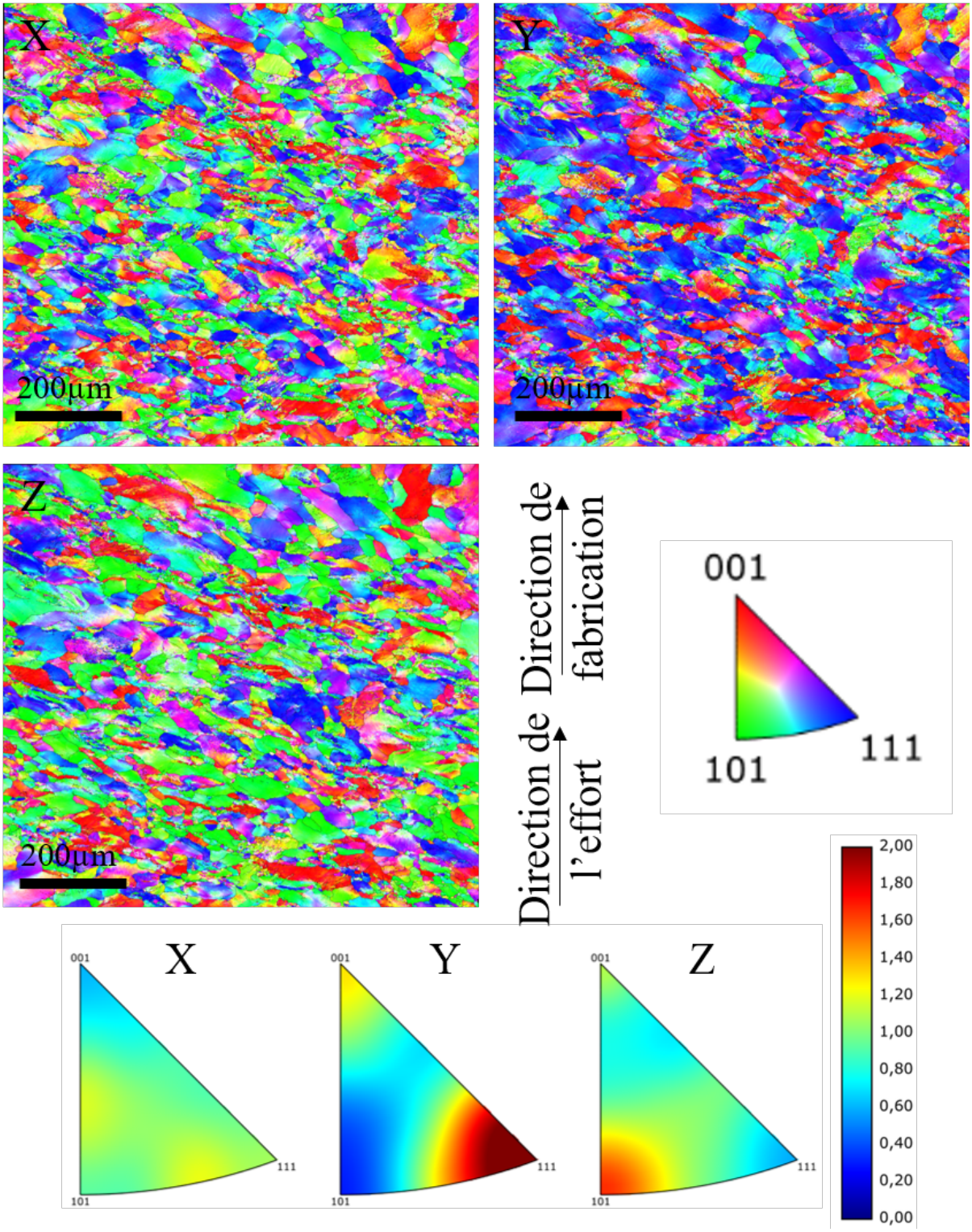


Figure B.14 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section d'un échantillon de compression sans ralasage post-mortem testé à température ambiante, et figures de pôle inverse associées

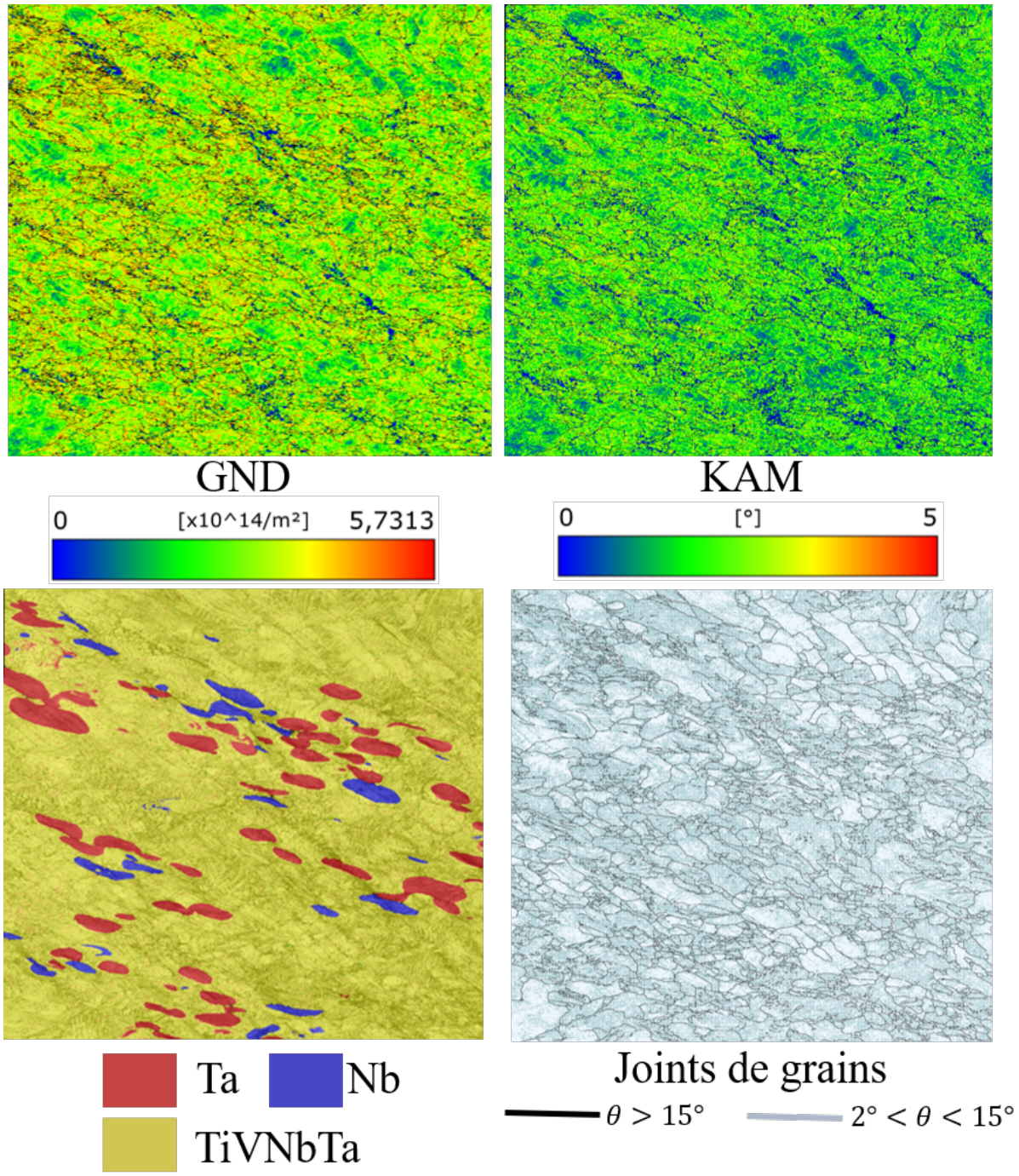


Figure B.15 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau (KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un échantillon de compression sans ralasage post-mortem testé à température ambiante

B.2.3 Relasé - 20°

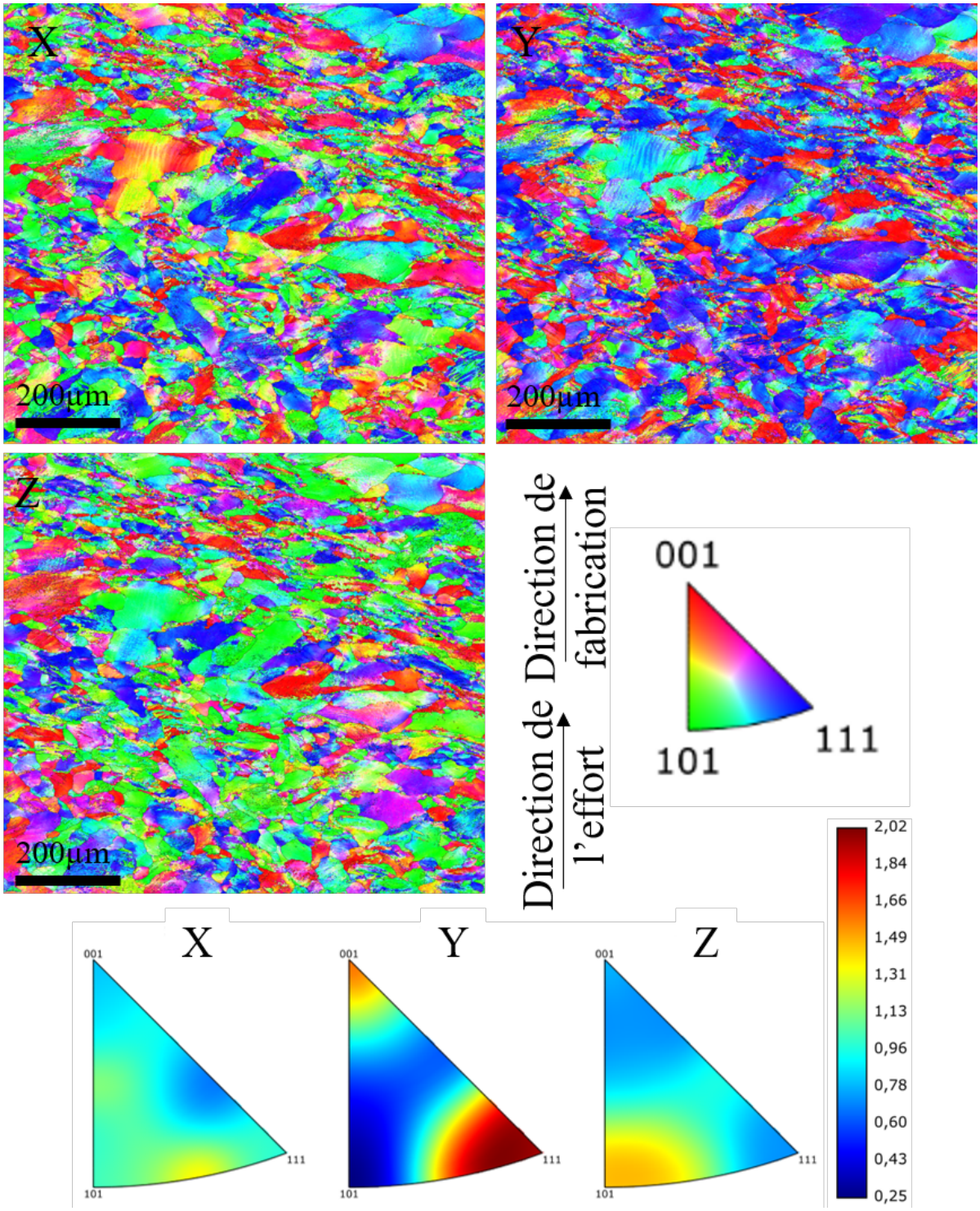


Figure B.16 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section d'un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé à température ambiante, et figures de pôle inverse associées

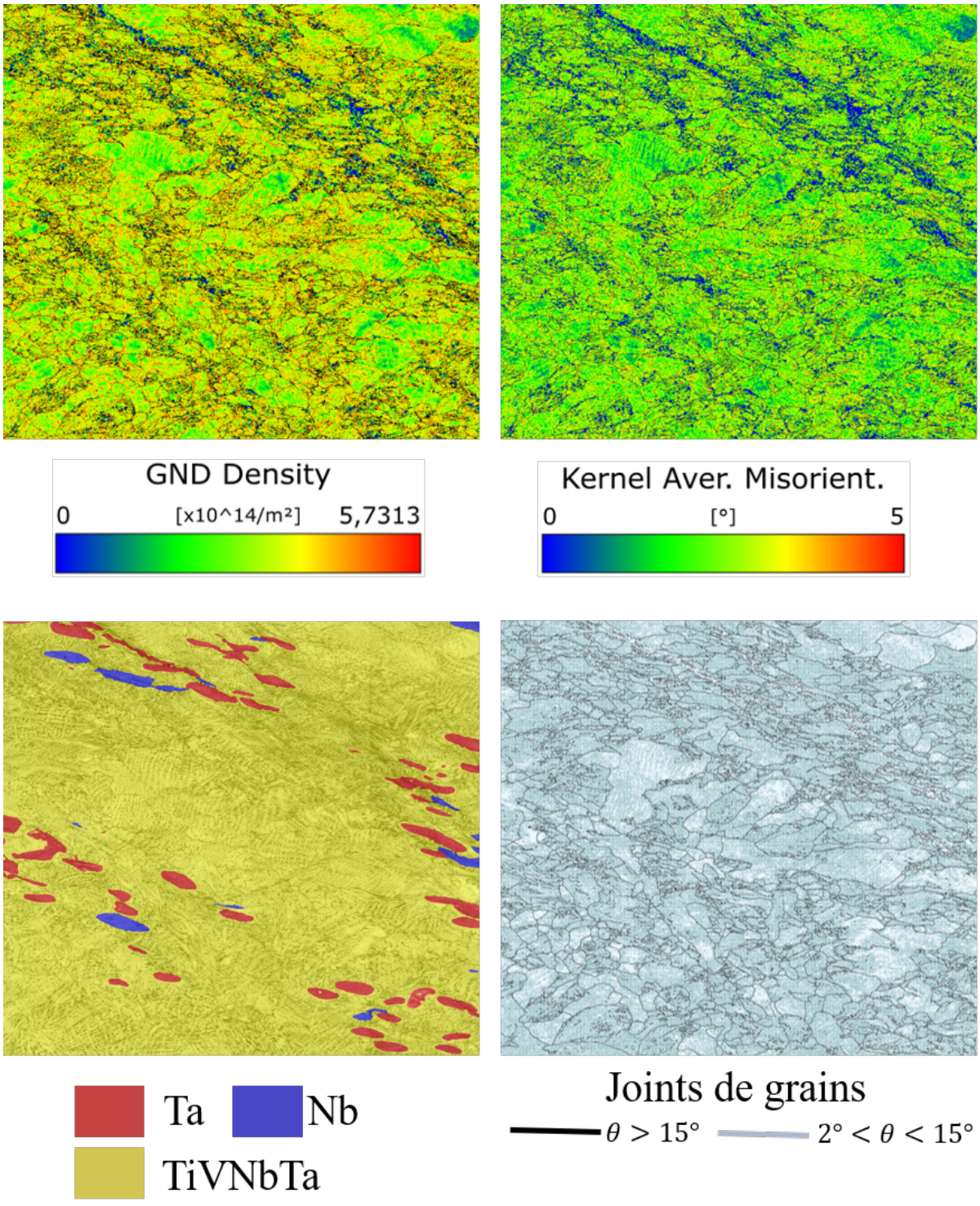


Figure B.17 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau (KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé à température ambiante

B.2.4 Relasé - 400°

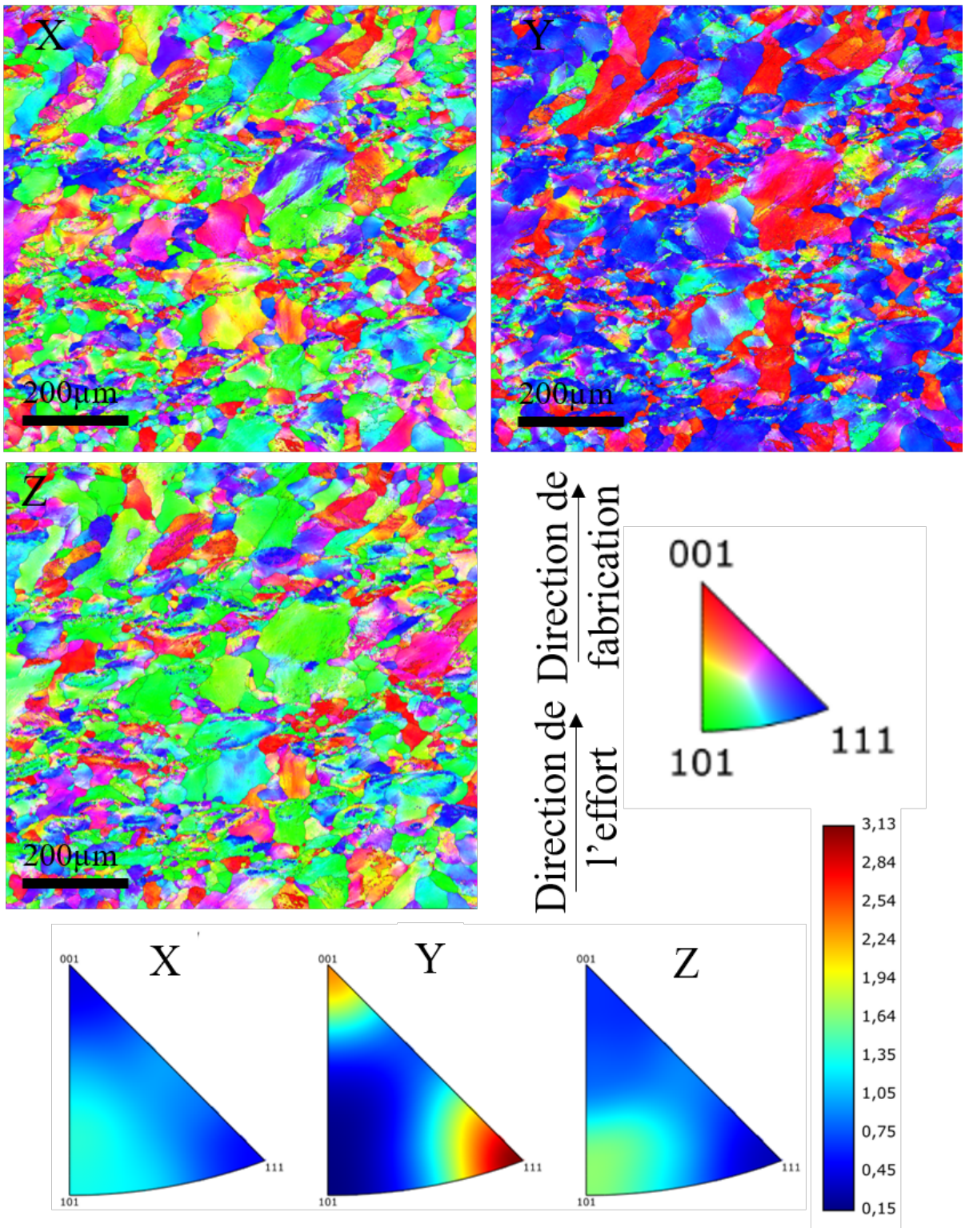


Figure B.18 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section d'un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé à 400°C, et figures de pôle inverse associées

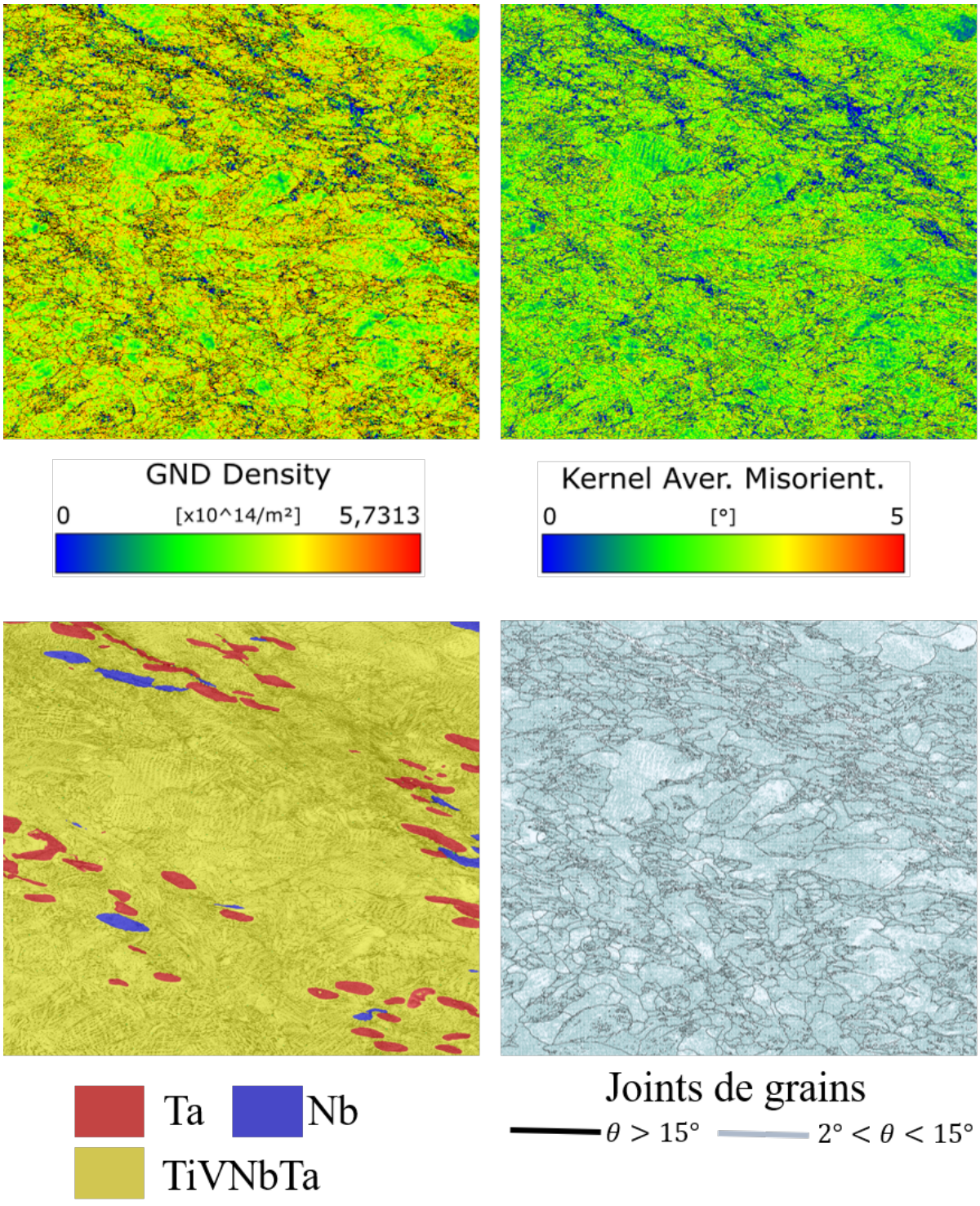


Figure B.19 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau (KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé 400°C

B.2.5 Relasé - 600°

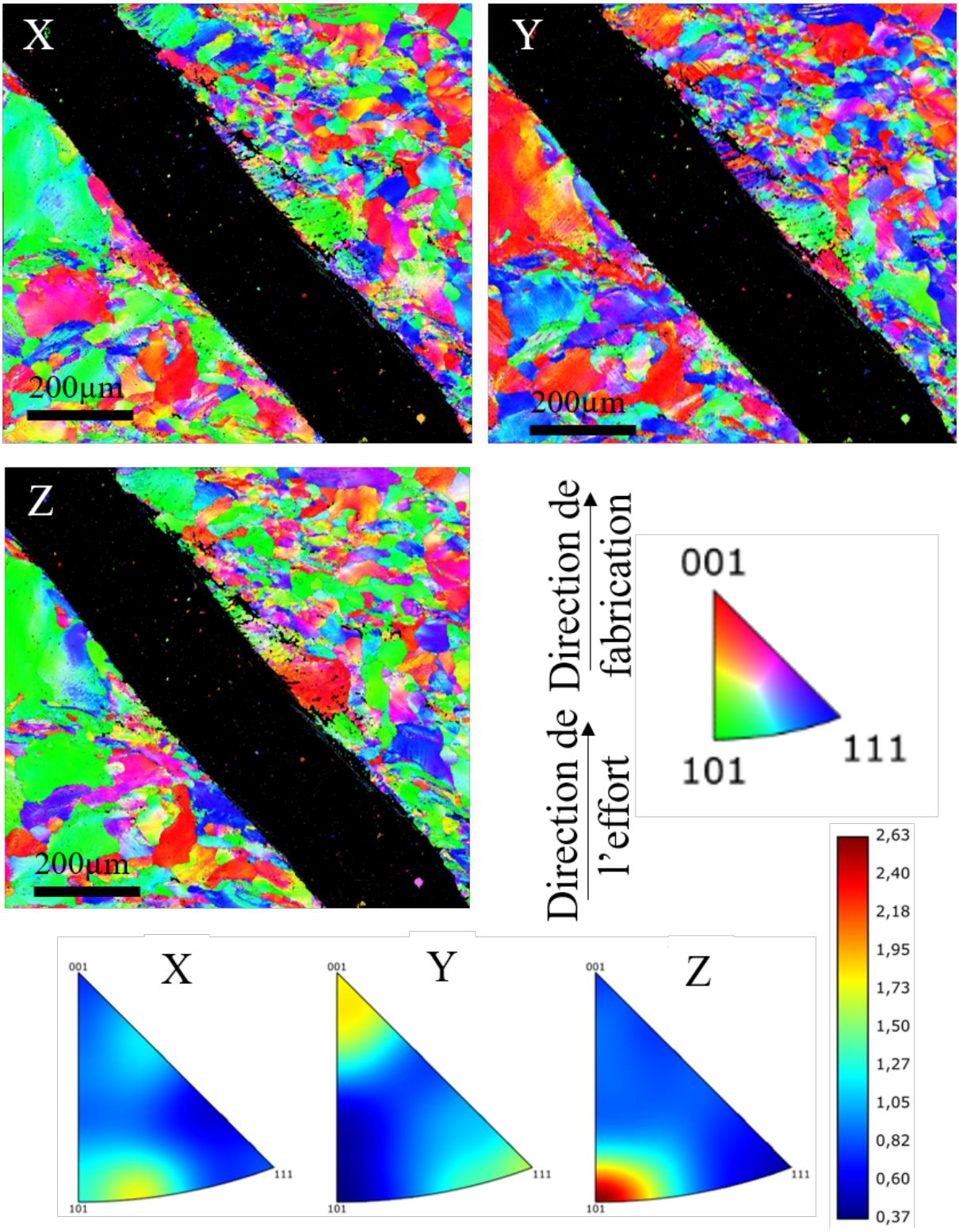


Figure B.20 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section d'un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé à 600°C, et figures de pôle inverse associées

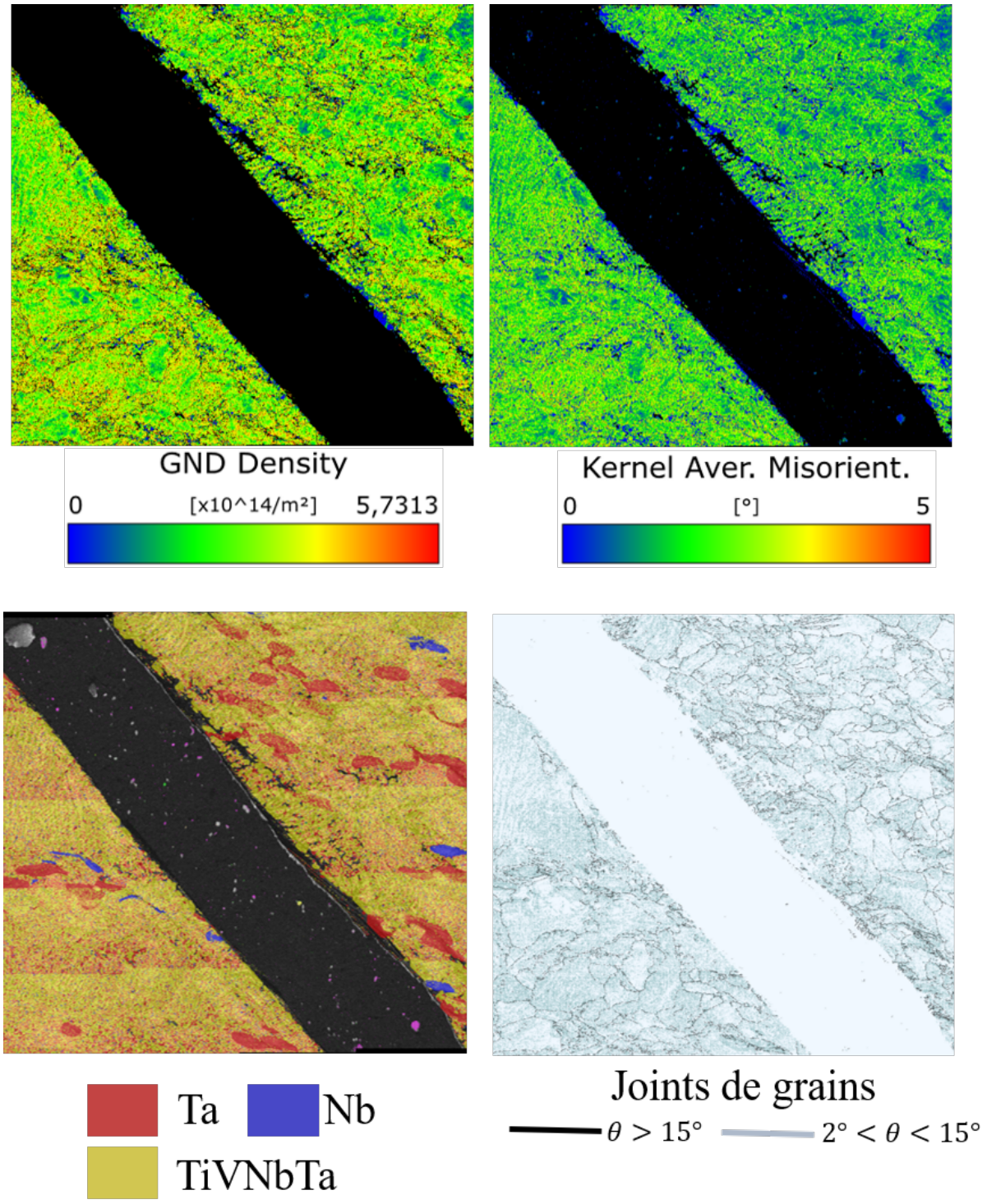


Figure B.21 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau(KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé 600°C

B.2.6 Relasé - 1000°

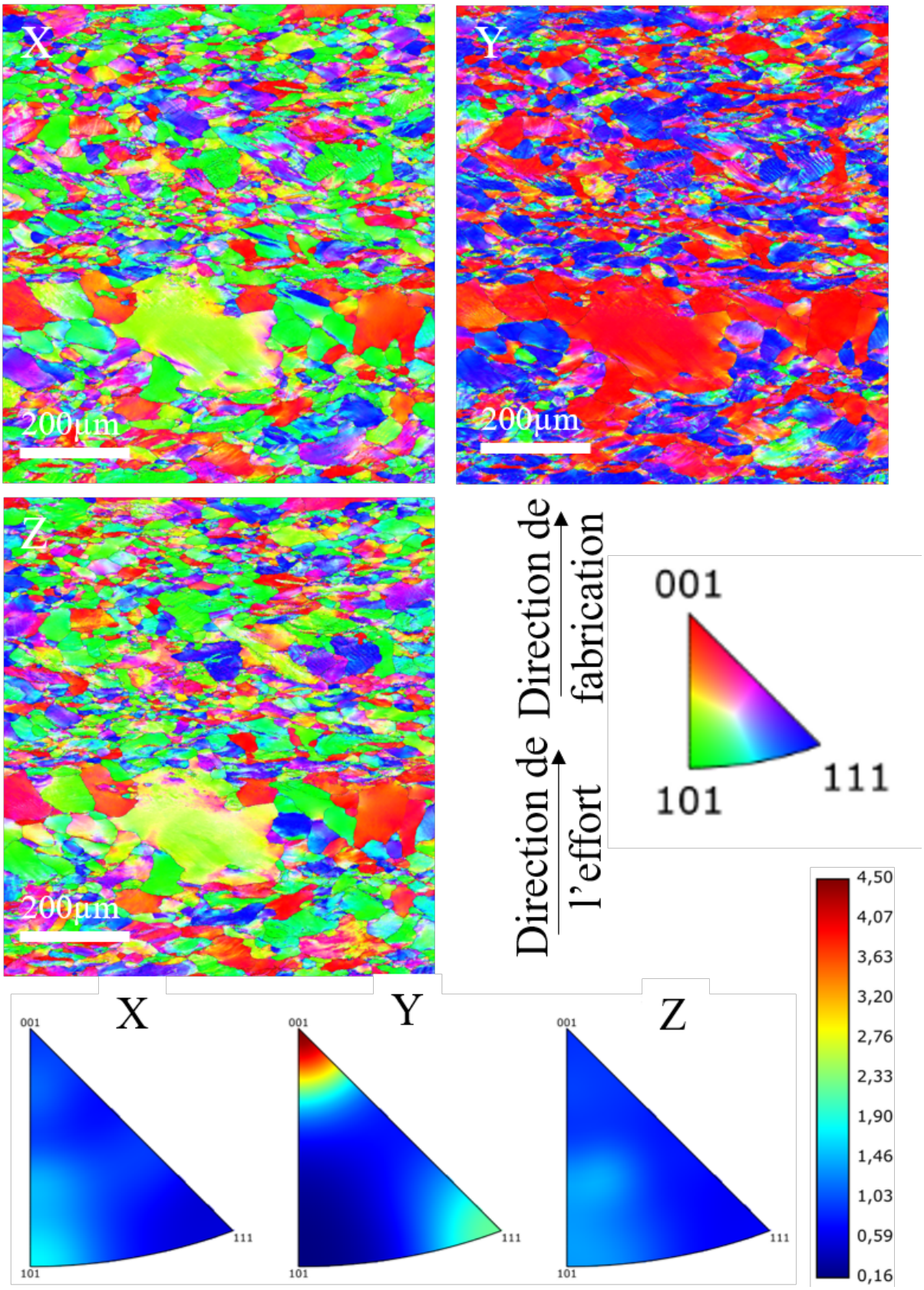


Figure B.22 – Cartographie d'orientation des grains observés dans la section d'un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé à 1000°C, et figures de pôle inverse associées

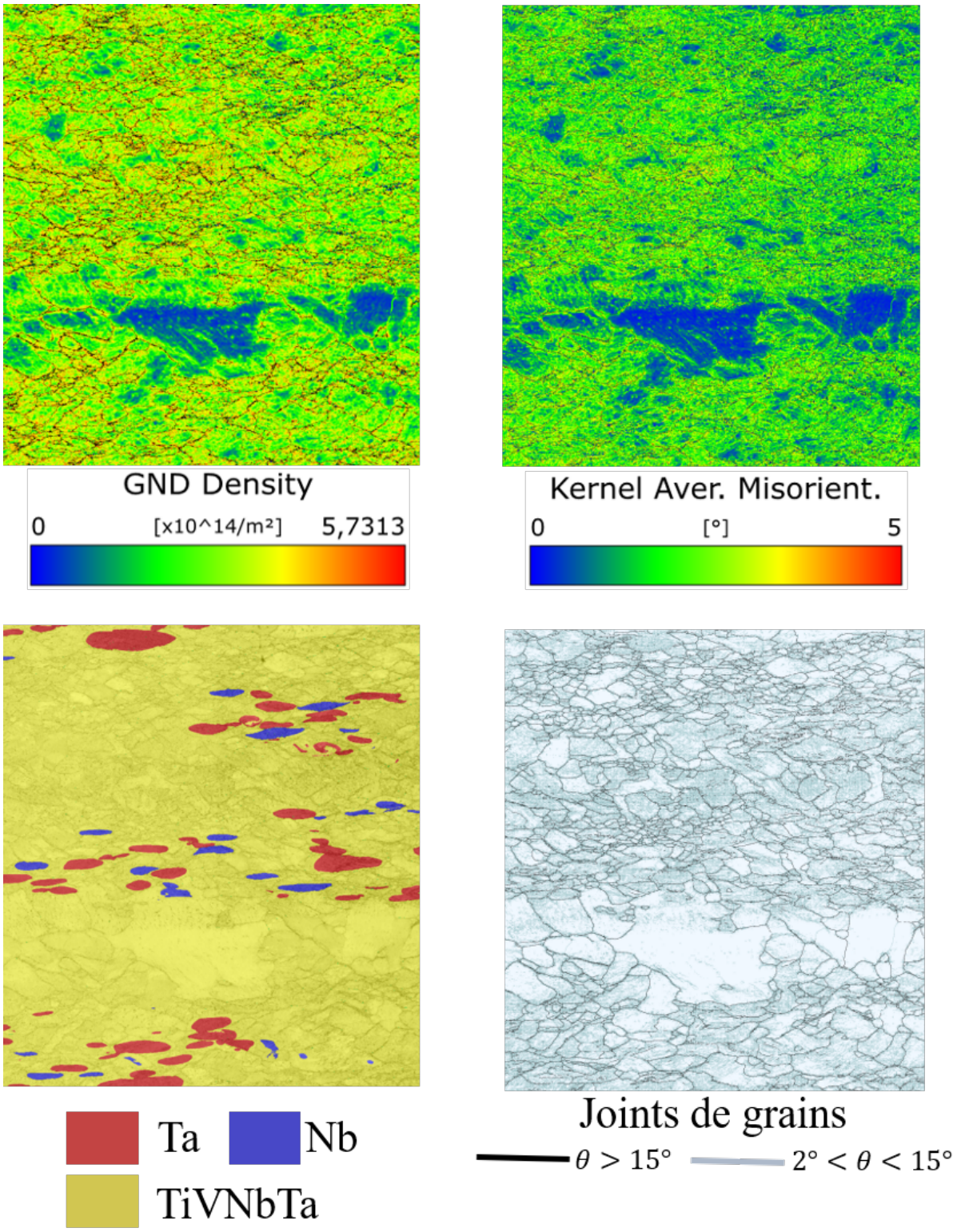


Figure B.23 – Cartographie de densité de dislocation géométriquement nécessaire (GND), de mésorientation moyenne du noyau(KAM), de phase et des joints de grains à faible et forte mésorientation pour un échantillon de compression avec ralasage post-mortem testé 1000°C

C

Détails des méthodes expérimentales d'analyse

C.1 Méthodes d'analyse de la microstructure . . . xlv
C.1.1 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) . . . xlv
C.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX) . . . xlv
C.1.3 Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD) . . . xlvi
C.2 Méthode d'analyse de la composition des bandes collantes . . . xlvii
C.3 Gamme de polissage . . . xlviii
C.4 Mesures de Réflectivité . . . xlviii

C.1 Méthodes d'analyse de la microstructure

C.1.1 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La méthode EDS utilise un capteur dédié couplé à un MEB. Cette technologie permet d'analyser la composition chimique d'un échantillon. Elle repose sur l'analyse de l'histogramme (ou spectre) de l'énergie des rayons X émis par l'échantillon lors de son bombardement par les électrons émis par le MEB. Lors de sa pénétration au sein de la matière, un électron incident peut éjecter un électron d'une couche interne d'un atome (Figure C.1 gauche). Ce dernier étant maintenant dans une configuration instable, un électron d'une couche supérieure doit descendre jusqu'à la couche déficitaire, émettant un photon X dans le processus.

L'énergie de ce photon X est représentative de l'atome impacté, et est égale à la différence d'énergie entre les deux couches de l'atome. En fonction de la couche de départ et d'arrivée de l'électron migrant, on observe des photons X d'énergies différentes, dont le nom dépend de leur couche de départ et d'arrivée (par exemple : Kα, Kβ ou Lα). Ces photons sont captés par le détecteur EDS. Le spectre résultant présente des pics aux énergies des photons X émis (Figure C.1 droite). À partir de l'intensité de ces pics, on peut remonter à la composition locale de l'échantillon [237].

C.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse de phases par Diffraction des Rayons X (DRX) repose sur la longueur d'onde des photons X, qui est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. En rencontrant un atome de la lattice, ce rayonnement est réémis à la même fréquence.

Considérons deux plans parallèles du réseau cristallin séparés par une distance d_{hkl}, et deux rayonnements X de longueur d'onde λ arrivant à un angle θ par rapport aux plans considérés (Figure C.2 gauche). Ces deux rayonnements vont rencontrer la lattice et être réfléchis et , à la sortie du cristal, interagir. Une interférence constructive entre ces deux faisceaux sera possible uniquement si la distance supplémentaire parcourue par le faisceau venant frapper la couche inférieure est un multiple de la longueur d'onde du

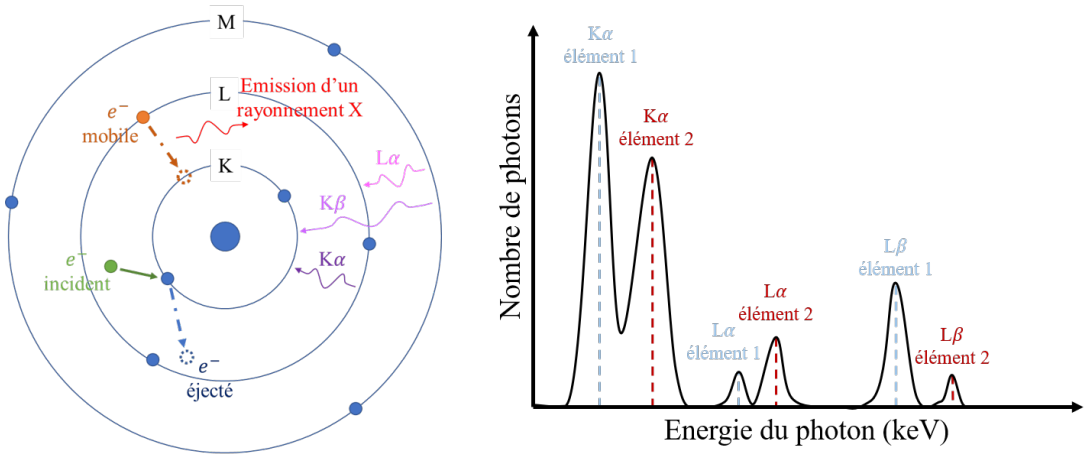


Figure C.1 – Schéma de principe de la Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

rayonnement X utilisé. On tire de cette observation la loi de Bragg, donnant les angles θ pour lesquels on obtient une interférence constructive [238] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{C.1}$$

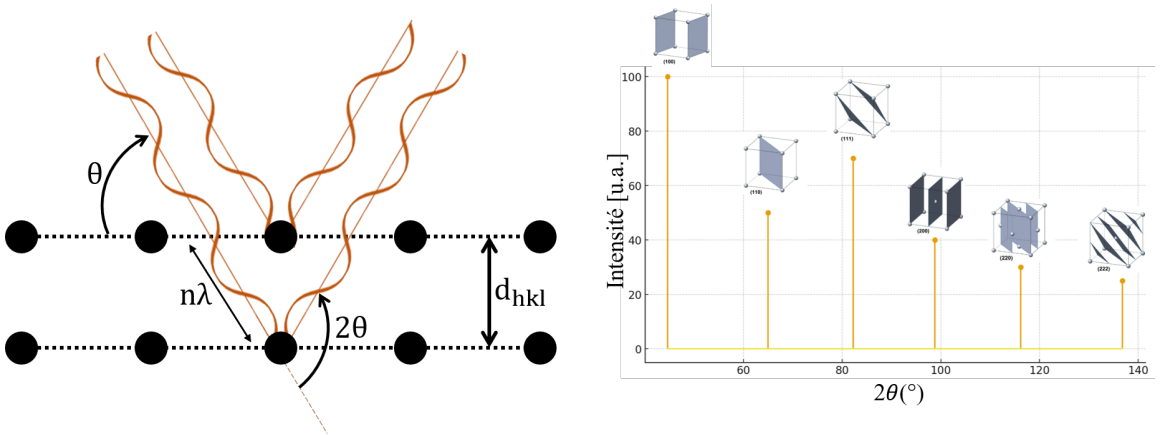


Figure C.2 – Schéma explicatif de l'interaction entre le rayonnement X incident et le réseau cristallin, conduisant à une interférence constructive, et exemple de spectre DRX résultant

L'appareil utilisé pour une analyse DRX vient donc balayer un intervalle d'angle θ, et observe l'intensité du faisceau d'électron sortant de l'échantillon étudié. Il en résulte un spectre de l'intensité de ce faisceau en fonction de l'angle 2θ entre les faisceaux incident et réfléchi, sur lequel des pics apparaissent aux angles auxquels des interférences constructives sont rencontrées (Figure C.2 droite). Chaque pic correspond à des plans parallèles, et une combinaison de pics va constituer la signature d'une phase spécifique.

En comparant les angles auxquels apparaissent les pics avec une base de données de phases, on peut identifier les phases présentes dans un échantillon.

C.1.3 Diffraction d'Électrons Rétrodiffusés (EBSD)

La méthode de Diffraction d'électrons rétrodiffusés (Electron Backscatter Diffraction en anglais, ou EBSD) est utilisée pour l'analyse cristallographique d'un matériau. Elle tire parti des motifs de diffraction générés par les électrons rétrodiffusés. Là encore, elle utilise un détecteur EBSD dédié, couplé à un MEB.

L'échantillon est placé à un angle de 70° du canon à électrons, avant d'être exposé au faisceau d'électron (Figure C.3). Les électrons rétrodiffusés vont former des cônes de diffraction, dont l'angle et l'orientation vont dépendre des plans cristallographiques avec lesquels ils ont interagi et de l'orientation de la maille. On observe la projection de ces cônes sur un écran phosphorescent. On peut ainsi connaître la phase et l'orientation locale d'un échantillon (Figure C.4), et les cartographier.

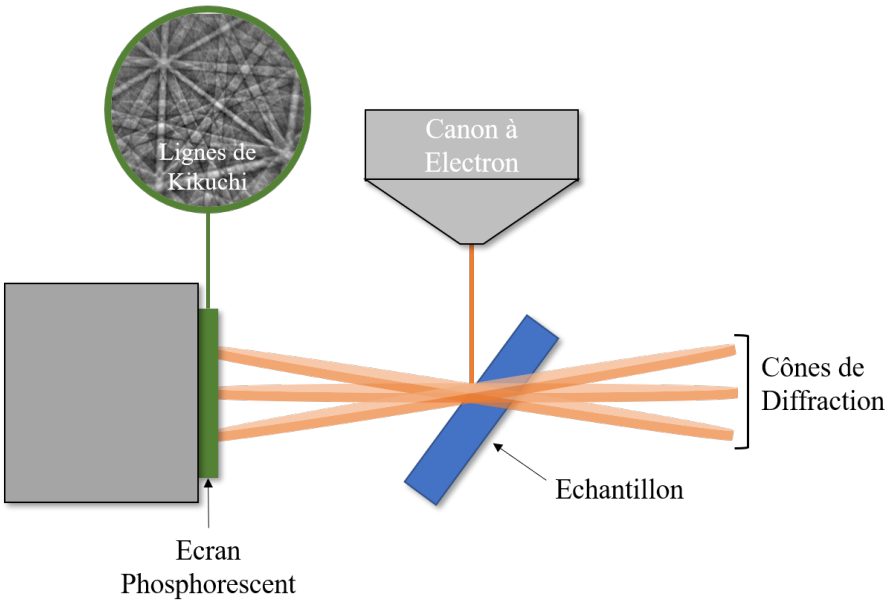


Figure C.3 – Schéma explicatif du montage de la technique EBSD

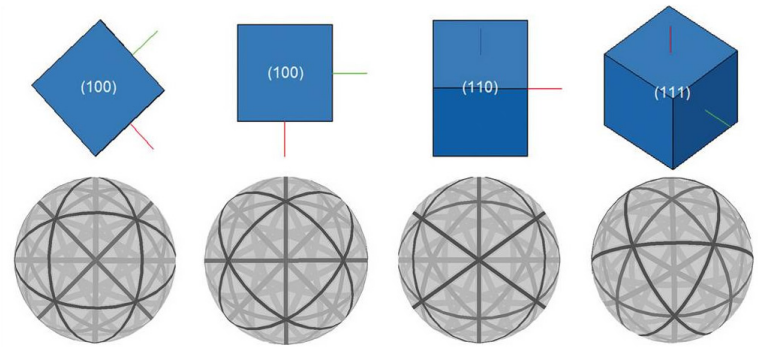


Figure C.4 – Représentation schématique de l'impact d'une rotation du cristal sur les lignes de Kikuchi observées [239]

C.2 Méthode d'analyse de la composition des bandes collantes

Cette section est dédiée aux détails de la méthode d'analyse de la composition des bandes collantes. Comme précisé dans le Chapitre 3, cette approche combine analyse EDS des poudres présentes sur la bande, permettant d'identifier la composition de chacune d'elles, et analyse d'image pour obtenir la position et la taille de chacune des poudres (Figure 3.6).

Cette approche donne des résultats à première vue fiables, mais elle demeure chronophage et difficile à automatiser. La principale difficulté réside dans la segmentation des poudres, particulièrement lorsque leur densité sur l'image est élevée.

Des outils de partition basés sur l'intelligence artificielle (tels que Trainable Weka Segmentation) ont été utilisés, mais une étape supplémentaire de correction manuelle est quasi-toujours nécessaire. Il est donc difficile d'appliquer cette méthode à grande échelle.

On peut toutefois comparer la valeur de concentration d'un élément obtenue par EDS (valeurs relatives, faciles à obtenir mais non quantitatives) avec celle obtenue par analyse d'image. Pour les dix échantillons analysés à l'aide des deux méthodes, le ratio entre ces deux valeurs est globalement constant (Table C.1).

En utilisant ces rapports, on peut alors estimer la composition des échantillons de poudre pour lesquels l'analyse d'image n'a pas pu être réalisée.

Table C.1 – Ratio entre la concentration d'un élément dans un mélange de poudre obtenue par EDS et celle obtenue par analyse d'image

Ratio EDS/Analyse d'image	Ti	V	Nb	Ta
Moyenne	1.59	1.16	0.99	0.46
E.T.	0.182	0.168	0.075	0.068

C.3 Gamme de polissage

Le polissage a été réalisé à l'aide de papier abrasif SiC sur une polisseuse automatique Presi Mecatech 250 SPC. Une succession incrémentalement fine de papier a été utilisée, de P320 jusqu'à P2400, avant de parachever le polissage à l'aide d'une solution diamantée 3 µm puis 1 µm (Table C.2).

Table C.2 – Gamme de polissage utilisée pour la préparation des sections du TiVNbTa pour observation

Papier	Temps	V Plateau	V tête	Force	Note
P320	60	250	150	2	
P600	60	250	150	1.5	
P1200	60	250	150	1.2	
P2400	60	250	150	1.2	
3 μm	300	120	90	1.5	0,35ml/30s
1 μm	300	120	100	1.2	0,35ml/30s

L'étape de polissage s'est avérée complexe, du fait des hétérogénéités des échantillons. Celles-ci étant significativement moins dures que la matrice les entourant, les premières étapes de polissage les creusent davantage (Figure C.5b). Afin de revenir à une surface plane, la méthode identifiée a été d'appliquer un polissage à P2400 ou à la solution diamantée 3 µm un très grand nombre de fois (15+ fois), jusqu'à polir l'épaisseur de matrice excédante (Figure C.5c).



Figure C.5 – Évolution de la profondeur excédentaire des hétérogénéités. (a) Avant le polissage, (b) Après les premières étapes de polissage (c) Après utilisation répétée du papier P2400 ou d'une solution dimantée 3 µm

C.4 Mesures de Réflectivité

En rencontrant le substrat, l'intensité du faisceau se divise en 3 composantes (Figure C.6) telle que :

$$I_\alpha = I_R + I_A + I_T \tag{C.2}$$

Avec I_R la fraction réfléchie, I_T la fraction transmise et I_A la fraction absorbée. On peut considérer au vu de l'épaisseur du substrat que I_T est nul, de sorte que la réflectivité ρ peut être définie comme :

$$\rho = \frac{I_R}{I_\alpha} \tag{C.3}$$

L'appareil utilisé pour mesurer la réflectivité est un spectrophotomètre. Celui-ci détermine, dans un intervalle de longueur d'onde donné, la réflectivité d'un échantillon en le comparant à un échantillon de référence, dont la réflectivité est considérée comme étant égale à 1. L'échantillon de référence utilisé ici est fait de cuivre et a donc une réflectivité légèrement inférieure à 1. Un facteur correctif de 0,94 est donc appliqué à la valeur brute R pour obtenir une valeur corrigée ρ telle que :

$$\rho = 0.94R \tag{C.4}$$

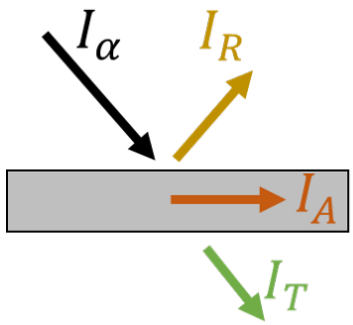


Figure C.6 – Représentation schématique de la répartition d'un faisceau incident I_α en un faisceau réfléchi (I_R), absorbé (I_R) et transmis (I_T).

Table C.3 – Résultats de l'analyse de sensibilité des valeurs de $A_{\%}$ et $\sigma_{0,2\%}$ aux variations des paramètres de fabrication

	$\sigma_{0,2\%}$			$A_{\%}$		
Paramètre	β_i	p-value	R_p^2	$\hat{\beta}_{std}$	p-value	R_p^2
Vitesse	-9.268	1.64×10^{-2}	0.2586	0.560	9.24×10^{-2}	0.105
Puissance	11.12	4.92×10^{-3}	0.2767	-0.0121	0.970	0.0959
Grammage	-12.49	1.94×10^{-3}	0.3318	-0.4791	0.1468	0.1815

Résumé

Alliage à forte entropie réfractaire TiTaVNb obtenu par fabrication additive LP-DED : élaboration et caractérisation métallurgique et mécanique

Le développement de matériaux capables de fonctionner durablement à très haute température constitue un enjeu majeur pour de nombreuses ruptures technologiques contemporaines. Dans ce contexte, les alliages réfractaires à haute entropie (RHEA), composés de plusieurs éléments en proportions proches de l'équimolaire, apparaissent comme des successeurs prometteurs aux superalliages à base de nickel, en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques à chaud. Néanmoins, la quantité limitée de données à leur sujet et le très grand nombre de compositions chimiques possibles complexifient l'identification de RHEA prometteurs. Le Dépôt d'Énergie Dirigée par Laser sur Poudre (LP-DED) apparaît comme une solution à ce problème, permettant de générer rapidement de nombreux échantillons métalliques de compositions différentes grâce à l'utilisation de poudres élémentaires. Cependant, ce couple matériau-procédé conduit à des problématiques de fabrication et à des propriétés thermostructurales spécifiques. L'étude présentée ici se consacre donc à l'étude d'un RHEA, le TiVNbTa équimolaire, élaboré par LP-DED à partir de poudres élémentaires. Le processus de fabrication a été étudié expérimentalement et numériquement, en commençant par une première étape d'optimisation du procédé. Les échantillons obtenus sont pour la plupart hétérogènes, du fait de la présence de poudres de tantale et de niobium non fondues. Une étape supplémentaire de relasage a été étudiée afin de les remettre en solution, menant à des résultats encourageants mais difficilement applicables à des pièces de grandes dimensions. Le contrôle de la composition des échantillons s'est également avéré complexe, en raison des différences de propriétés entre les différentes poudres utilisées. L'écoulement des poudres durant le procédé a été simulé par une approche combinée CFD-DEM, permettant de mettre en évidence des variations de précision (fraction des poudres arrivant dans le bain de fusion) et de vitesse d'impact liées à la densité et à la taille des particules. Il a été démontré que la vitesse d'impact peut être corrélée à la probabilité de ricochet d'une particule sur le bain de fusion. D'autres paramètres influençant la fraction de poudre effectivement déposée en fonction de ses propriétés et des paramètres de fabrication sont également présentés. La microstructure et les propriétés des échantillons obtenus ont été caractérisées, montrant qu'elles sont directement influencées par le procédé (présence de poudres non fondues, relasage…). L'alliage est majoritairement de structure BCC. Une phase FCC supplémentaire, identifiée comme un carbure de titane, a également été observée. La forme et la taille des grains sont influencées par le cyclage thermique (dépôt puis relasage), ainsi que par la présence de poudres non fondues, agissant comme sites de nucléation. Le RHEA obtenu présente des propriétés mécaniques à haute température prometteuses, mais sa résistance à l'oxydation doit être améliorée avant d'envisager des applications industrielles.

Mots-clés : Alliages à haute entropie réfractaires, Fabrication Additive, Relasage, Balayage des compositions d'alliages, CFD-DEM, Haute température

---

Abstract

Refractory High Entropy Alloy TiVNbTa by LP-DED additive manufacturing: manufacturability and metallurgical and mechanical characterization

The development of materials capable of operating durably at very high temperatures represents a major challenge for many contemporary technological breakthroughs. In this context, refractory high-entropy alloys (RHEAs), composed of several elements in near-equimolar proportions, appear as promising successors to nickel-based superalloys due to their excellent high-temperature mechanical properties. Nevertheless, the limited amount of available data and the very large number of possible chemical compositions make the identification of promising RHEAs particularly challenging. Laser Powder Directed Energy Deposition (LP-DED) appears to be a solution to this issue, as it enables the rapid production of numerous metallic samples with different compositions through the use of elemental powders. However, this material–process combination leads to specific manufacturing issues and thermostructural properties. The present study therefore focuses on the investigation of an equimolar TiVNbTa RHEA produced by LP-DED from elemental powders. The manufacturing process was studied both experimentally and numerically, starting with an initial optimization step of the processing parameters. Most of the fabricated samples are heterogeneous, due to the presence of unmelted tantalum and niobium particles. An additional laser remelting step was investigated in order to dissolve these particles into the matrix, leading to encouraging results, although this approach is difficult to apply to large-scale parts. The control of the

sample composition also proved to be complex, owing to the differences in physical properties between the various powders used. Powder flow during the process was simulated using a coupled CFD–DEM approach, which highlighted variations in deposition efficiency (fraction of powders reaching the melt pool) and impact velocity as a function of particle density and size. It was shown that the impact velocity is related to the probability of particle rebound on the melt pool surface. Other parameters affecting the fraction of powder effectively deposited, depending on both powder properties and processing conditions, are also discussed. The microstructure and properties of the fabricated samples were characterized, showing that they are strongly influenced by the process (presence of unmelted particles, remelting, etc.). The alloy is mainly of BCC structure. An additional FCC phase, identified as titanium carbide, was also observed. Grain shape and size are affected by thermal cycling (deposition and subsequent remelting), as well as by the presence of unmelted particles acting as nucleation sites. The resulting RHEA exhibits promising high-temperature mechanical properties; however, its oxidation resistance must be improved before industrial applications can be considered.

Keywords: Refractory High Entropie Alloy, Additive Manufacturing, Remelting, Alloy composition scanning, CFD-DEM, High Temperature