

Titre: Développement d'une poudre d'acier allié pour la production par fabrication additive par fusion par laser sur lit de poudre de pièces résistantes à l'usure et à l'oxydation à hautes températures
Title:

Auteur: Vincent Wuelfrath-Poirier
Author:

Date: 2022

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Wuelfrath-Poirier, V. (2022). Développement d'une poudre d'acier allié pour la production par fabrication additive par fusion par laser sur lit de poudre de pièces résistantes à l'usure et à l'oxydation à hautes températures [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/10329/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/10329/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Doctorat en génie métallurgique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Développement d'une poudre d'acier allié pour la production par fabrication additive par fusion par laser sur lit de poudre de pièces résistantes à l'usure et à l'oxydation à hautes températures

VINCENT WUELFRATH-POIRIER

Département de mathématiques et de génie industriel

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

Génie métallurgique

Avril 2022

© Vincent Wuelfrath-Poirier, 2022.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée:

Développement d'une poudre d'acier allié pour la production par fabrication additive par fusion par laser sur lit de poudre de pièces résistantes à l'usure et à l'oxydation à hautes températures

présentée par **Vincent WUELFRATH-POIRIER**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Sylvain TURENNE, président

Gilles L'ESPÉRANCE, membre et directeur de recherche

Jean-Philippe HARVEY, membre

Nick VIRGILIO, membre

Jacques L'ÉCUYER, membre externe

DÉDICACE

À ma conjointe Audrey et mes enfants, Alfred et Éléonore, pour leur soutien et leur patience.

Je vous aime.

REMERCIEMENTS

Pour moi, le doctorat était avant tout un projet dans lequel je me suis lancé pour développer mes aptitudes personnelles et professionnelles, en vue de faire carrière dans le domaine de la recherche et développement. Je crois avoir réussi à me pousser au plus loin de mes capacités et d'avoir appris et grandi durant cette aventure. L'un des apprentissages qu'y demeurera avec moi tout au long de ma carrière est que ces projets d'envergure, dans lesquels on se lance et dans lesquels on peut se perdre, ne peuvent pas être complétés seul.

C'est pourquoi je tiens à remercier profondément tous les gens du centre de caractérisation microscopique des matériaux, le (CM)², de l'École Polytechnique Montréal. Gilles L., merci pour ton support dans les moments difficiles, pour ta façon de toujours pousser un peu plus loin les idées préconçues, pour ta confiance et pour ton sens de la rigueur que j'espère avoir été capable d'absorber en partie. Jean-Philippe M. et Paul L., merci pour toute l'aide que vous m'avez apportée en microscopie électronique en transmission, parfois dans des délais très courts et avec des demandes plus ou moins bien définies. Les derniers mois de ma thèse reposaient sur votre excellent travail et j'espère lui avoir fait honneur. Philippe P. et Olivier S-L, merci pour votre aide en microscopie électronique à balayage, incluant la spectrométrie EDS, qui représente une grande partie de cette thèse. Vos conseils m'ont permis de grandement augmenter la qualité des micrographies et des analyses EDS qui sont présentées dans ce document. Éric D. et Arslane B., merci de m'avoir accueilli quand j'étais simplement stagiaire et de m'avoir encadré dans mon développement au (CM)². Vous avez été mes points d'entrée dans mon parcours avec toute l'équipe du laboratoire et je vous en suis très reconnaissant. Élise C., merci de ton dévouement et du support incroyable que tu offres à toute l'équipe au point de vue administratif. Je ne sais honnêtement pas ce que j'aurais fait sans ton aide lorsque venait le temps de régler mes problèmes à ce niveau. Finalement, Philippe D., Julien B. et Olivier G., merci de vous être ajoutés à l'équipe et d'avoir apporté votre énergie à l'ambiance de travail. La COVID a changé bien des choses, mais j'ai encore à cœur les dîners qu'on passait à raconter des histoires ou les bières qu'on prenait en discutant de Ça ou ça? Bonne chance dans vos carrières les gars.

Et à vous, Audrey, Alfred et Éléonore, merci pour tout. Les deux dernières années ont été si difficiles à trouver le juste milieu entre le travail, la famille et tous les défis que la COVID nous a apportés. Une vie à moitié à Sorel et l'autre à Montréal. J'aurais aimé être plus présent et je vous remercie de votre patience. La page se tourne maintenant sur cette étape de ma vie que je n'aurais pas pu réaliser sans vous à mes côtés.

Merci à tous

Vincent

RÉSUMÉ

Cette thèse décrit les travaux qui ont mené à la conception d'une nouvelle poudre d'acier fortement allié destinée à des applications nécessitant une excellente résistance à l'usure et à l'oxydation à hautes températures. Pour ces applications, des aciers inoxydables austénitiques présentant une fraction volumique élevée de carbures riches en Cr, Mo et/ou W sont généralement utilisés. Lorsque la performance globale de ces matériaux n'est pas suffisante, des alliages à forte teneur en Co sont utilisés puisqu'ils présentent des résistances à l'usure et à l'oxydation nettement supérieures. Cependant, le coût relatif de l'utilisation des alliages riches en Co est significativement plus élevé que celui des aciers inoxydables austénitiques, c'est pourquoi il existe un besoin réel de trouver des solutions économiquement favorables au remplacement des alliages à forte teneur en Co. La solution proposée et décrite dans cette thèse fait intervenir deux hypothèses principales pour l'amélioration des propriétés d'intérêt des aciers inoxydables austénitiques soit :

- Le remplacement partiel des carbures riches en Cr, W et/ou Mo par des carbures de niobium (Nb) afin d'augmenter la dureté de l'acier à hautes températures et d'ainsi augmenter sa résistance à l'usure.
- Le remplacement de la couche d'oxyde de Cr protectrice qui se forme naturellement à la surface des aciers inoxydables conventionnels par une couche d'oxyde d'Al offrant une protection supérieure contre l'oxydation à très hautes températures.

Le projet se penche sur un type de pièces en particulier, soit les composantes de turbocompresseurs utilisés dans des moteurs au diesel et à l'essence. Les pièces qui composent la section turbine des turbocompresseurs (e.g. douille de soupape de décharge) sont exposées à des températures pouvant atteindre 1000 °C et pour lesquelles le mode de défaillance principal est l'usure excessive causée par un glissement entre les pièces en mouvement. L'approche proposée fait intervenir les procédés de fabrication additive par laser (L-PBF) pour mettre en forme la nouvelle poudre d'acier fortement allié. La poudre AFA6 présente la composition chimique suivante :

- Fe – 24 Ni – 20 Cr – 4 Al – 3 Mo – 3 Nb – 1C.

Une fois déposé, le nouvel acier présente une densité élevée et une microstructure complètement austénitique contenant une fraction volumique élevée de carbures riches en Cr-Fe-Mo et de carbures riches en Nb. Cette microstructure est toutefois fortement instable dû à la solidification et

au refroidissement rapide des bains de fusion lors de l'impression. C'est pourquoi les échantillons imprimés doivent être traités thermiquement avant d'évaluer les propriétés de l'acier AFA6. Un traitement thermique a été développé dans le cadre du projet et consiste en un séjour de 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C afin d'obtenir une microstructure stable pour une utilisation à hautes températures. À la suite du traitement thermique, l'acier AFA6 présente une microstructure austénitique contenant une dispersion de carbures riches en Cr-Fe-Mo, de carbures riches en Nb et d'intermétalliques NiAl.

La résistance mécanique en traction de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement est supérieure à celle de l'acier austénitique Nitronic 60 à 25 °C, 400 °C et 800 °C. L'allongement à la rupture est cependant inférieur puisque la fraction volumique élevée de phases durcissantes (i.e. carbures et intermétalliques) dans sa microstructure lui confère un comportement relativement fragile. Ce comportement fragile est d'autant plus apparent à la suite d'essais de résistance à l'impact de type Charpy. La résistance à l'usure de l'acier AFA6 à 400 °C est excellente et supérieure à celle d'aciers austénitiques présentement utilisés pour les applications visées. L'acier AFA6 présente une résistance à l'usure similaire à celle d'alliages à forte teneur en Co à 400 °C. À 800 °C, la résistance à l'usure de l'acier AFA6 est similaire à celle d'aciers austénitiques fortement alliés. La résistance à l'usure élevée de l'acier AFA6 est en partie due à la formation d'une couche d'oxyde qui recouvre la surface de glissement et diminue l'usure. De plus, la résistance à l'oxydation de 700 °C à 1000 °C de l'acier AFA6 est supérieure à celle de tous les matériaux hautes températures présentement utilisés pour les applications visées. Cette résistance supérieure est attribuée à la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium protectrice à la surface de l'acier dans ces conditions. Le coût des éléments purs qui composent la poudre AFA6 équivaut à celui de poudres d'aciers austénitiques présentement utilisées pour les applications visées, et est 2,5 fois inférieur à celui d'alliages de Co haute performance. D'un point de vue industriel, l'utilisation d'un procédé de fabrication additive flexible, tel que le placage laser, permettrait une meilleure pénétration de la solution proposée. L'évaluation de la mise en forme de la poudre AFA6 par ce procédé est détaillée dans le cadre d'un projet en partenariat industriel faisant suite au projet décrit dans cette thèse.

ABSTRACT

This document presents the scientific work that led to the development of a new highly alloyed steel powder for applications that require excellent wear resistance and oxidation resistance at high temperatures. Alloyed austenitic stainless steels are commonly used for these applications. The microstructure of these materials contains a large amount of alloyed carbides rich in either Cr, W, and/or Mo to increase their resistance to sliding wear. In the most extreme conditions, Co-based alloys are preferred as they show tremendous resistance to wear and oxidation at high temperatures. The relative cost of using Co-based alloys can however be prohibitive and extensive research effort is put into developing cost-effective alternatives to Co-based materials. The solution that is proposed and described in this thesis is based on two main hypotheses to increase the properties of austenitic stainless steels:

- Alloying the steel with Nb to partially replace the Cr, W and/or Mo carbides with Nb carbides that are harder at high temperatures. This should increase the overall wear resistance.
- Alloying the steel with Al to replace the naturally forming Cr_2O_3 layer by an Al_2O_3 layer which offers greater protection against oxidation at high temperatures.

The targeted applications for the powder under development are turbocharger components used in diesel and gasoline engines. The components that make up the turbine section of these turbochargers are exposed to temperatures up to 1000 °C and typically fail due to excessive wear. The manufacturing approach that is being investigated for the new material is laser deposition by additive manufacturing (AM) processes, mainly laser powder bed fusion (L-PBF). The chemical composition of the new powder (AFA6) is:

- Fe – 24 Ni – 20 Cr – 4 Al – 3 Mo – 3 Nb – 1C.

The as-printed samples show high densities, and a fully austenitic microstructure that contains Cr-Fe-Mo rich carbides and Nb rich carbides. The as-printed material, however, must be heat treated as the as-printed microstructure is highly unstable due to the high cooling rates involved in laser-based AM. A heat treatment was developed during the project and consists in a dwell time of 2 hours at 1100 °C followed by 2 hours at 800 °C. The resulting microstructure is fully austenitic and contains a distribution of fine Cr-Fe-Mo rich carbides, Nb rich carbides and NiAl.

The tensile strength of heat treated AFA6 processed by L-PBF is higher than that of austenitic stainless steel Nitronic 60 at 25 °C, 400 °C and 800 °C. Elongation to fracture, however, is lower due to the large amount of hard phases (i.e. carbides and intermetallics) in the microstructure of AFA6 that makes it relatively brittle. The brittle nature of heat treated AFA6 is even more apparent following Charpy impact strength testing. The overall wear resistance of AFA6 is excellent and better than the currently used austenitic stainless steels at 400 °C. AFA6 offers similar wear resistance to Co-containing alloys at 400 °C. At 800 °C, the wear resistance of AFA6 is similar to those of austenitic stainless steels. The excellent resistance to wear of AFA6 steel is attributed to the formation of a compact oxide layer when subjected to sliding wear that covers the surface of the material and reduces subsequent wear. Furthermore, the oxidation resistance of AFA6 is better than those of the reference austenitic stainless steels and Co-based alloys up to 1000 °C. The excellent oxidation resistance of AFA6 is attributed to the formation of a stable and protective Al_2O_3 layer at high temperatures that protects the underlying steel from oxidation. The overall production cost of AFA6 based on raw materials is similar to those of currently used austenitic stainless steels and is 2,5 times lower than those of Co-based alloys. Following the success of the current project, a new research agreement was developed and aim at evaluating if the AFA6 powder can be used for laser cladding, a process that offers more flexibility for our industrial partner than L-PBF.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXII
LISTE DES ANNEXES.....	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES.....	6
2.1 Aciers à outils.....	6
2.1.1 Aciers à outils alliés au niobium	9
2.2 Aciers inoxydables	12
2.2.1 Aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine (AFA)	16
2.3 Alliages ferreux mis en forme L-PBF.....	18
2.3.1 Aciers inoxydables	23
2.3.2 Aciers à outils.....	23
CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT DE LA POUDRE D'ACIER AFA.....	26
3.1 Conception de l'acier	26
3.1.1 Première atomisation : Poudre AFA3 atomisée au gaz.....	28
3.1.2 Deuxième atomisation : Poudre AFA5 atomisée à l'eau	37
3.1.3 Troisième atomisation : Poudre AFA6 atomisée au gaz	45
3.2 Distribution de taille, morphologie et porosité.....	48

3.3	Impression de la poudre AFA6 par L-PBF	51
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE		61
4.1	Observations microscopiques.....	61
4.2	Essais d'usure	62
4.3	Essais de résistance à l'adoucissement.....	63
4.4	Essais de traction.....	63
4.5	Essais de résistance à l'impact	64
4.6	Essais d'oxydation à hautes températures	65
CHAPITRE 5 MICROSTRUCTURE DE L'ACIER AFA6		67
5.1	Microstructure près de l'équilibre	67
5.2	Microstructure de la poudre atomisée au gaz.....	72
5.3	Microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé	83
5.4	Microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement.....	89
5.5	Résumé de la caractérisation microstructurale de l'acier AFA6.....	98
CHAPITRE 6 PROPRIÉTÉS DE L'ACIER AFA6 MIS EN FORME PAR L-PBF		100
6.1	Limitation des résultats obtenus.....	100
6.2	Propriétés mécaniques.....	103
6.3	Résistance à l'usure	113
6.4	Résistance à l'oxydation à hautes températures	120
CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS		127
7.1	Estimation du coût de la poudre AFA6.....	130
7.2	Limitations des résultats présentés et recommandations.....	132
RÉFÉRENCES.....		134
ANNEXES		141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Composition chimique d'aciers à outils commerciaux. Adapté de [1, 3].	6
Tableau 2.2 Propriétés mécaniques après traitement thermique d'aciers à outils commerciaux. Adapté de [1, 3].	7
Tableau 2.3 Familles de carbures observés dans les aciers à outils. Adapté de [1, 3].	8
Tableau 2.4 Sommaire des propriétés mécaniques en traction et de la résistance à l'impact de différents aciers mis en forme par L-PBF	25
Tableau 3.1 Phases prédites dans l'acier AFA3, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.	29
Tableau 3.2 Phases prédites dans l'acier AFA3-Mo, les intervalles de température dans lesquels elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.	32
Tableau 3.3 Phases prédites dans l'acier AFA5, les intervalles de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent. Selon FACTSage 7.1.	39
Tableau 3.4 Phases prédites dans l'acier AFA5, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent. Selon FACTSage 7.3.	43
Tableau 3.5 Phases prédites dans l'acier AFA6, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.	46
Tableau 3.6 Composition chimique (% _m) réelle et nominale des poudres AFA6 atomisées au gaz.	48
Tableau 3.7 Plages des paramètres opérationnels étudiés lors du premier essai d'impression de la poudre AFA6 par L-PBF.	51
Tableau 3.8 Plages des paramètres opérationnels étudiés lors de la deuxième série d'essai d'impressions de la poudre AFA6 par L-PBF.	57
Tableau 4.1 Paramètres utilisés lors des essais de résistance à l'usure	63
Tableau 5.1 Ratios d'intensités des éléments détectés dans chacune des phases observées de la microstructure de l'échantillon AFA6 refroidi lentement. Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.	69

Tableau 5.2 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite et les carbures observés dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée. Moyennes de 5 spectres acquis à 5 keV.	73
Tableau 5.3 Description de la structure cristalline des phases observées dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.	81
Tableau 5.4 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite et les carbures observés dans un échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé. Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.	85
Tableau 5.5 Description de la structure cristalline des phases observées dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé.	89
Tableau 5.6 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite, les carbures et les intermétalliques NiAl observés dans un échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF traité thermiquement. Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.	93
Tableau 5.7 Caractérisation de la structure cristalline des phases observées dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).	97
Tableau 5.8 Dureté des échantillons ainsi que la composition chimique des phases observées à différentes étapes du procédé de mise en œuvre.	99
Tableau 6.1 Propriétés mécaniques en traction des aciers AFA6 et 316L mis en forme par L-PBF et de l'acier Nitronic 60 corroyé et recuit.	104
Tableau 6.2 Résistance à l'impact de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60 (évaluée sur des échantillons sous-dimensionnés).	111
Tableau 6.3 Dureté à chaud (HRA) de l'acier AFA6 et des différents matériaux hautes températures sur la plage de 25 °C à 600 °C.	112
Tableau 6.4 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS (excluant l'oxygène) à 25 keV dans les lames minces d'échantillons d'acier AFA6 testés en usure à 400 °C et à 800 °C.	118
Tableau 6.5 Distances interréticulaires théoriques du cristal α -Al ₂ O ₃ et des cristaux appartenant à la couche interne et externe de l'oxyde formé à 900 °C.	123

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma d'une soupape de décharge pour turbocompresseur.	3
Figure 1.2 Schéma des zones de la douille de soupape de décharge soumises à de l'usure.	3
Figure 1.3 Microstructure des aciers austénitiques a) AA1 et b) AA2 présentement utilisés pour la fabrication de douille de soupape de décharge pour turbocompresseur.....	4
Figure 2.1 Relation entre la taille des carbures d'un acier à outils Fe – 10V – 5Cr – 1,4Mo – 2,6C et sa résistance à l'usure par abrasion. PM : Métallurgie des poudres classique, SF : Formage par projection. Adapté de [3].....	9
Figure 2.2 Produit de solubilité de certains carbures et nitrures dans l'austénite en fonction de la température. Les produits de solubilité des carbures de Cr et de Mo sont supérieurs aux valeurs présentées sur la figure. Adapté de [3].....	10
Figure 2.3 Mécanismes d'oxydation d'un alliage binaire menant à a) l'oxydation interne de l'élément B et b) l'oxydation sélective de l'élément B [29].	13
Figure 2.4 Oxydation d'un alliage Fe – 10Al (% _a) à 1000 °C dans 1 atm d'O ₂ en fonction de sa teneur en Cr (% _a) [32].	14
Figure 2.5 Cartographie de la thermocinétique de formation des couches d'oxydes métalliques. Adapté de [33].....	15
Figure 2.6 Schéma des paramètres opérationnels importants du procédé de fusion par laser sur lit de poudre.	19
Figure 2.7 a) Micrographies MEB d'une coupe transversale d'un simple trait d'acier 316L déposé par L-PBF [52]. b) Effet du gradient thermique et de la vitesse de solidification sur la morphologie des dendrites lors de la solidification [53].	21
Figure 2.8 Micrographies optiques d'une pièce en 316L imprimée par L-PBF montrant a) la présence de bains de fusion lenticulaires et de zones affectées thermiquement (flèches rouges) et b) des régions de croissance épitaxiale (flèches jaunes) traversant différents bains de fusion [54].	22
Figure 2.9. Micrographies EBSD d'une coupe a) normale et b) parallèle à la direction d'assemblage d'une pièce en acier 316L produite par L-PBF [54].	22

Figure 3.1 Schéma de la microstructure visée pour l'acier en développement.....	27
Figure 3.2 Fraction massique des phases prédites dans l'acier AFA3 entre 700 °C et 1700 °C. ...	30
Figure 3.3 Photographie du bouchon formé à l'embout de la buse d'atomisation et préparation d'une coupe transversale de l'alliage solidifié dans la buse d'atomisation.....	30
Figure 3.4 Micrographie MEB d'une coupe transversale de l'alliage solidifié récupéré dans la buse d'atomisation de la poudre AFA3. Une grande quantité de NbC est observée.....	31
Figure 3.5 Fraction massique des phases prédites dans l'acier AFA3-Mo entre 700 °C et 1500 °C.	32
Figure 3.6 Micrographie MEB montrant a) la morphologie sphérique et b) la microstructure des particules de poudre AFA3-Mo.....	33
Figure 3.7 Échantillons minces d'acier AFA3-Mo déposés par L-PBF sur la plaque d'impression.	34
Figure 3.8 Micrographie MEB montrant la microstructure d'un échantillon L-PBF produit à partir de la poudre AFA3-Mo à l'état a) tel qu'imprimé et b) traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).	35
Figure 3.9 Résultats des essais d'usure effectués sur l'acier AFA3-Mo à 400 °C et 800 °C. Les résultats sont comparés aux matériaux hautes températures de notre partenaire et à l'acier austénitique Nitronic 60.	36
Figure 3.10 Micrographie en MEB d'un échantillon AFA3-Mo traité thermiquement à la suite d'un essai d'oxydation de 24 heures à 900 °C dans l'air.....	36
Figure 3.11 Fraction massique des phases de la poudre d'acier AFA5 entre 700 °C et 1500 °C. Calculée par FACTSage 7.1	39
Figure 3.12 Micrographies MEB montrant a) la morphologie irrégulière des particules et b) la microstructure des particules et l'oxydation interne de la poudre AFA5.	40
Figure 3.13 Schéma du mécanisme par lequel un écart (δ) entre le dessus des échantillons et le dessus du lit de poudre se crée lorsque la densité apparente de la poudre est trop faible.	41

Figure 3.14 Photographie de la plateforme à la suite de l'arrêt de l'impression de la poudre d'acier AFA5. Des billes de métal fusionné sont observées sur certains échantillons.	41
Figure 3.15 Micrographie MEB montrant la microstructure des échantillons L-PBF produits à partir de la poudre AFA5 à l'état a) tel qu'imprimé et b) traité thermiquement (i.e. 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).	42
Figure 3.16 Fraction massique des phases de la poudre d'acier AFA5 entre 700 °C et 1500 °C. Calculée par FACTSage 7.3.....	43
Figure 3.17. Résultats des essais d'usure effectués sur l'acier AFA5 à 400 °C et 800 °C. Les résultats sont comparés aux matériaux hautes températures de notre partenaire et à l'acier austénitique Nitronic 60.	44
Figure 3.18 Surface des échantillons AFA3-Mo et AFA5 à la suite d'essais d'usure à 800 °C. La surface de l'échantillon AFA5 montre une résistance à l'oxydation marquée comparativement à celle de l'acier AFA3-Mo.....	44
Figure 3.19 Distribution des phases de la poudre d'acier AFA6 entre 700 °C et 1500 °C. Calculée par FACTSage 7.3.....	47
Figure 3.20 Distribution de la taille de la poudre AFA6 à la suite d'un tamisage à 75 µm.....	49
Figure 3.21 Micrographies MEB montrant a) la morphologie sphérique des particules de poudre AFA6 et b) une coupe transversale d'une particule de poudre AFA6.	50
Figure 3.22 Plateforme d'impression présentant les 49 échantillons d'acier AFA6. De la fissuration est observée à la base de certains échantillons.....	53
Figure 3.23 Relation entre la densité mesurée des échantillons d'acier AFA6 imprimés par L-PBF et la densité volumique d'énergie résultante des paramètres opérationnels.....	55
Figure 3.24 Relation entre la densité mesurée des échantillons d'acier AFA6 imprimés par L-PBF et la puissance de laser employée pour l'impression.	55
Figure 3.25 Micrographie optique d'une coupe transversale de l'échantillon AFA6 imprimé par L-PBF selon les paramètres optimaux de la première série d'essai ($P = 100 \text{ W}$, $v = 175 \text{ mm/s}$, $h = 0,12 \text{ mm}$, $t = 0,05 \text{ m}$ et $E = 95 \text{ J/mm}^3$).....	56

Figure 3.26 Comparaison des densités atteintes en fonction de la densité volumique d'énergie utilisée pour l'impression lors de la 1 ^{ère} et la 2 ^{ème} série d'essais d'optimisation.	58
Figure 3.27 Micrographie optique d'une coupe transversale de l'échantillon AFA6 imprimé par L-PBF selon les paramètres optimaux définis suite à la deuxième série d'essais ($P = 70 \text{ W}$, $v = 155 \text{ mm/s}$, $h = 0,10 \text{ mm}$, $t = 0,05 \text{ m}$ et $E = 90 \text{ J/mm}^3$).	58
Figure 3.28 Plateforme d'impression présentant les échantillons utilisés pour l'évaluation des propriétés d'intérêt de l'acier AFA6.	60
Figure 4.1 Tribomètre bille sur bloc UMT2 de Bruker utilisé pour l'évaluation de la résistance à l'usure de l'acier AFA6 et des matériaux de référence.	62
Figure 4.2 Illustration des paramètres d'essai d'usure.	63
Figure 4.3 Schéma d'un échantillon de traction utilisé pour l'évaluation des propriétés mécaniques de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60. L'épaisseur des échantillons est de 3 mm.	64
Figure 4.4 Schéma d'un échantillon Charpy sous-dimensionné utilisé pour l'évaluation de la résistance à l'impact de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60.	65
Figure 4.5 Photographie montrant un échantillon utilisé pour les essais d'oxydation inséré dans un contenant cylindrique en alumine.	65
Figure 5.1 Micrographie optique de la microstructure de l'acier AFA6 à la suite d'une solidification et d'un refroidissement lent. Tel que poli par vibromet dans une solution d'alumine.	68
Figure 5.2 Cartographies EDS du Fe, du Cr, du Mo et du Nb détectés dans la microstructure d'un échantillon AFA6 fusionné et refroidi lentement.	68
Figure 5.3 Spectre EDS d'un carbure riche en Nb acquis à 25 keV montrant que la raie $K\alpha$ du Mo (17,45 keV) n'est pas présente. Nb^+ est un pic de sommation du Nb $L\alpha$	69
Figure 5.4 Diagramme d'équilibre de l'acier AFA6 montrant les réactions qui se déroulent à hautes températures ($T > 1150 \text{ }^\circ\text{C}$) pour une teneur en carbone avoisinant 1 % _m	70
Figure 5.5 Micrographie MEB d'une coupe transversale d'une particule AFA6 telle qu'atomisée montrant la structure dendritique. Tel que poli au vibromet dans une solution d'alumine.	72

- Figure 5.6 Micrographies MEB à fort grossissement d'un même endroit de la microstructure de la poudre AFA6 telle qu'atomisée a) contraste d'électrons secondaires montrant la structure dendritique et b) contraste chimique et cristallin mis en évidence par les électrons rétrodiffusés.....73
- Figure 5.7 Micrographie MEB des bras secondaires des dendrites formées dans la poudre AFA6 ainsi que des carbures riches en Cr-Fe-Mo et riches en Nb qui forment le réseau interdendritique.74
- Figure 5.8 Spectre EDS de la famille des raies L du Nb détectée dans un carbure de Nb faiblement allié (bleu) analysé dans l'échantillon refroidi lentement et de cinq carbures riches en Nb (lignes colorées) analysés dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.75
- Figure 5.9 Micrographie MET a) à faible grossissement de la microstructure de la poudre d'acier AFA6 montrant deux grains de désorientation élevée et b) à fort grossissement montrant les deux types de carbures observés dans la microstructure.76
- Figure 5.10 Indexation des clichés de diffraction de l'austénite observée dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.77
- Figure 5.11 Cartographies EDS acquises par MET à 200 keV de la poudre AFA6 montrant les carbures riches en Cr et Mo et les carbures riches en Nb dans une matrice austénitique riche en Ni, en Cr et Al.78
- Figure 5.12 Cliché de diffraction acquis à l'axe de zone [001] de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures $M_{23}C_6$ juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.79
- Figure 5.13 Schéma de la relation entre la maille cubique d'austénite et celle du carbure $M_{23}C_6$ expliquant la cohérence cristallographique entre ces deux phases [84].79
- Figure 5.14 Cliché de diffraction acquis à l'axe de zone [001] de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures NbC juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.80
- Figure 5.15 Micrographies MET à faible grossissement de la poudre AFA6 telle qu'atomisée dans des conditions a) fond clair, b) fond sombre centré sur le vecteur de diffraction (110) des carbures riches en Nb et c) de fond sombre centré sur le vecteur de diffraction (110) des carbures riches en Cr-Fe-Mo.....81

Figure 5.16 Cartographies EDS à fort grossissement acquises par MET à 200 keV de la poudre AFA6 montrant l'absence de zones riches en Ni et Al qui suggèreraient la présence de nanoprécipités NiAl.....	82
Figure 5.17 Micrographies MEB de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé a) à faible grossissement en électrons rétrodiffusés et b) des zones affectées thermiquement aux chevauchements des bains de fusion en électrons secondaires.	84
Figure 5.18 Micrographie MEB près d'une ZAT de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé montrant des zones de dendrites a) équiaxes et b) basaltiques par électrons secondaires.	86
Figure 5.19 Micrographie MEB d'une zone de dendrites basaltiques de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé montrant des carbures riches en Nb et des carbures riches en Cr-Fe-Mo.....	87
Figure 5.20 Clichés de diffraction acquis à l'axe de zone [112] de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures a) $M_{23}C_6$ et b) NbC juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.	88
Figure 5.21 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).	90
Figure 5.22 Micrographies MEB en électrons secondaires de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) a) à faible grossissement et b) à fort grossissement montrant les microbandes de carbures.....	91
Figure 5.23 Cartographies EDS prises à 5 keV de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) montrant les 2 types de carbures et les intermétalliques NiAl.	93
Figure 5.24 Spectre EDS de la famille des raies L du Nb détectée dans un carbure de Nb faiblement allié (bleu) analysé dans un échantillon refroidi lentement et de cinq carbures riches en Nb (lignes colorées) analysés dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).	94
Figure 5.25 Spectre EDS acquis au MET à 200 keV d'un intermétallique NiAl.	94

- Figure 5.26 Clichés de diffraction a) de l'austénite, b) des carbures $M_{23}C_6$, c) des carbures NbC et d) des intermétalliques NiAl analysés dans l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).95
- Figure 6.1 Photographies montrant l'état du lit de poudre à la suite de a) l'impression d'une couche et b) la déposition d'une nouvelle couche de poudre. 101
- Figure 6.2 Coupes transversales polies de deux échantillons d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF montrant une quantité importante et variable de larges porosités dans la microstructure. ..102
- Figure 6.3 Propriétés mécaniques en traction de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60. a) résistance à la traction, b) limite d'élasticité, c) allongement à la rupture et d) module de Young. 105
- Figure 6.4 Micrographie en MEB de la surface de rupture d'échantillons de traction à la suite d'essais à 25 °C. a) Bonnes propriétés en traction ($R_m = 930$ MPa) et b) mauvaises propriétés en traction ($R_m = 345$ MPa)..... 107
- Figure 6.5 Faciès de rupture d'un échantillon AFA6 testé à 25 °C montrant a) la présence de cupules et de surface de clivage et b) la présence de zones dépourvues de déformation..... 108
- Figure 6.6 Faciès de rupture d'un échantillon d'acier AFA6 testés en traction à a) 400 °C et b) 800 °C montrant une apparence clivée caractéristique d'une fracture fragile beaucoup plus importante à hautes températures. 109
- Figure 6.7 Micrographie MEB à fort grossissement d'une zone de clivage sur le faciès de rupture d'un échantillon AFA6 testé à 800 °C montrant l'apparence fibreuse de cette dernière. 110
- Figure 6.8 Dureté à chaud de l'acier AFA6, de l'acier Nitronic 60 et des matériaux hautes températures de notre partenaire de 25 °C à 600 °C. 113
- Figure 6.9 Profondeur d'usure maximale mesurée sur les aciers AFA3-Mo, AFA5 et AFA6, l'acier Nitronic 60 et les matériaux hautes températures de notre partenaire à la suite d'essais d'usure à 400 °C et 800 °C..... 114
- Figure 6.10 Micrographies MEB de la surface d'échantillons AFA6 à la suite d'essais d'usure à a) 400 °C et b) 800 °C. 116
- Figure 6.11 Micrographie MEB d'une lame mince montrant une coupe transversale de la couche d'usure formée sur l'acier AFA6 à la suite d'un essai à a) 400 °C et à b) 800 °C..... 118

- Figure 6.12 Micrographie MEB de la couche tribologique formée sur un échantillon AFA6 testé en usure à 800 °C avec cartographie EDS de l'aluminium superposée montrant une couche d'oxyde d'aluminium à l'interface entre la couche tribologique et l'acier AFA6. 119
- Figure 6.13 Changement de masse de l'acier AFA6, de l'acier Nitronic 60 et des matériaux hautes températures de notre partenaire à la suite d'essais d'oxydation de 100 heures dans l'air. . 120
- Figure 6.14 Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 1000 °C dans l'air. 121
- Figure 6.15 Micrographies en MET des couches d'oxyde formées à la surface d'échantillons d'acier AFA6 à la suite d'essais d'oxydation de 100 heures dans l'air à a) 700 °C. b) 800 °C, c) 900 °C et d) 1000 °C. 122
- Figure 6.16 Caractérisation en MET incluant a) une micrographie, b) un cliché de diffraction et c) un spectre EDS d'un cristal appartenant à la couche interne de l'oxyde formé à la surface d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 900 °C. 124
- Figure 6.17 Caractérisation en MET incluant a) une micrographie, b) un cliché de diffraction et c) un spectre EDS d'un cristal appartenant à la couche externe de l'oxyde formé à la surface d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 900 °C. 125
- Figure 7.1 Estimation du coût relatif des poudres utilisées pour les applications visées basée sur le coût des éléments bruts. La poudre d'acier austénitique AA1 est utilisée comme référence. 131

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

CET	Coefficient d'expansion thermique
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
EBS	Diffraction des électrons rétrodiffusés (<i>Electron Backscattered Diffraction</i>)
EDM	Usinage par électro-érosion (<i>Electrical discharge machining</i>)
EDS	Spectrométrie à dispersion d'énergie (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
FA	Fabrication additive
FIB	Faisceau ionique focalisé (<i>Focused Ion Beam</i>)
HIP	Pressage isostatique à chaud (<i>Hot Isostatic Pressing</i>)
L-DMD	Déposition métallique directe par laser (<i>Laser direct metal deposition</i>)
L-PBF	Fusion par laser sur lit de poudre (<i>Laser powder bed fusion</i>)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MP	Métallurgie des poudres
SF	Formage par projection (<i>Spray Forming</i>)
SLPS	Frittage en phase liquide (<i>Supersolidus Liquid Phase Sintering</i>)
XPS	Spectrométrie de photoélectron induit par rayons X (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
ZAT	Zones affectées thermiquement

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Coupes transversales de 30 particules de poudre AFA6.....	141
Annexe B Résultats de simulation FACTSAGE pour l'acier AFA6 sous 700 °C.....	146
Annexe C Rapports d'essais mécaniques en traction.....	147
Annexe D Optimisation de la composition chimique de l'acier AFA6 basée sur FACTsage	152

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le procédé de métallurgie des poudres classique comporte deux étapes essentielles soit 1) la compaction des poudres et 2) le frittage à hautes températures des pièces compactées (dites « à cru »). Quoique des étapes supplémentaires de prétraitement des poudres (e.g. tamisage, revenu, réduction des oxydes) et de post-traitement des pièces frittées (e.g. trempe, vieillissement, usinage) soient souvent nécessaires, ce procédé de production s'est taillé une place dans un environnement industriel compétitif, notamment dû à son faible coût de production et à sa haute productivité. Du point de vue de la métallurgie physique, chaque particule de poudre agit tel un lingot de taille micrométrique, ce qui confère à ce procédé plusieurs avantages face aux procédés traditionnels de corroyage et de moulage. Notons par exemple la diminution de la ségrégation des éléments d'alliages dans les matériaux fortement alliés, l'augmentation de l'homogénéité microstructurale et le maintien d'une faible taille de grains. Ce sont notamment ces avantages qui ont motivé le développement de poudres d'acier à outils fortement alliés destinées au procédé de compaction et frittage (e.g. PM23, PMT15, PM30¹). Ces poudres, lorsque mises en forme par le procédé de compaction et frittage, permettent d'obtenir des pièces qui présentent une microstructure contenant une distribution homogène de fins carbures. Cette particularité permet l'atteinte d'une résistance à l'impact plus élevée que celle d'aciers à outils mis en forme par moulage ou corroyage [1]. Une multitude de ces poudres d'acier à outils, développées spécifiquement pour le procédé de compaction et frittage par le domaine industriel, sont produites à travers le monde. Plusieurs d'entre elles ne figurent pas dans les ouvrages de référence, mais tirent avantages des particularités du procédé de compaction et frittage afin de maximiser les propriétés des pièces en service.

Puisque la métallurgie des poudres réduit la ségrégation microstructurale et chimique, il est possible de repousser les limites imposées par les procédés de moulage et de corroyage vis-à-vis la teneur en éléments d'alliages des aciers à outils. Cependant, l'ajout d'éléments d'alliages provoque

¹ PM23: Fe – 6,2W – 5Mo – 4Cr – 3V – 1,25C

PMT15: Fe – 12W – 5Co – 4,9V – 4Cr – 1,6C

PM30: Fe – 8,5Co – 6,4W – 5Mo – 4Cr – 3V – 1,25C

inévitablement des changements métallurgiques au niveau de la stabilité et de la chimie des phases présentes dans les poudres d'acier. Dans la majorité des cas, l'ajout d'éléments d'alliages aux poudres mène à une augmentation de leur dureté due à des mécanismes de durcissement par solution solide et/ou par précipitation. Avec une augmentation de la dureté vient inévitablement une diminution de la compressibilité de la poudre. Pour les matériaux très fortement alliés, les poudres peuvent devenir peu compressibles, ce qui rend difficile la mise en forme de pièces par compaction. De plus, certains éléments d'alliage (e.g. Al, Ti, Mg), lorsque présents en forte teneur dans les poudres, forment des oxydes stables et difficiles à réduire qui couvrent la surface des particules et empêchent la création de liens métallurgiques solides lors du frittage. L'ajout de tels éléments d'alliages aux poudres destinées au procédé de compaction et frittage est donc limité. La compressibilité et l'aptitude au frittage des poudres sont deux enjeux majeurs qui doivent être pris en compte lors de la conception de nouvelles poudres pour ce procédé de production.

Heureusement, d'autres procédés de mise en forme des poudres métalliques permettent de palier en partie à ces limitations. Par exemple, le procédé de pressage isostatique à chaud (HIP) permet de mettre en forme des poudres à faible compressibilité. Pour sa part, le procédé de frittage en phase liquide (SLPS) permet dans certains cas de déstabiliser l'oxyde en surface des particules afin de former des liens métallurgiques résistants entre ces dernières pendant le frittage [2]. Un cas d'intérêt pour le projet actuel sont les procédés de fabrication additive (FA), soit une nouvelle classe de procédés de production de pièces à partir de poudres métalliques. Ces derniers permettent d'éliminer les contraintes liées à la faible compressibilité et/ou la faible aptitude au frittage des poudres. En effet, des procédés tels que la fusion par laser sur lit de poudre (L-PBF) ou la déposition métallique directe par laser (L-DMD) fusionnent complètement les poudres afin de les consolider à partir de l'état liquide. Ces procédés gagnent en popularité et ils motivent le développement de nouvelles poudres spécifiquement conçues pour ces derniers, notamment des matériaux métalliques fortement alliés tels que les aciers à outils.

Dans le cadre du projet décrit dans cette thèse, une nouvelle poudre d'acier fortement allié résistant à l'usure et à l'oxydation à hautes températures est développée. Afin de repousser les limites imposées par le procédé de compaction et frittage, une approche expérimentale basée sur la

production de pièces par les procédés de FA par laser est employée. Le développement de la poudre s'effectue conjointement avec un partenaire industriel qui fabrique des pièces par métallurgie des poudres classique pour le domaine automobile. Parmi ces pièces, on retrouve des sièges de valve et des guides de valve utilisés dans les moteurs à combustion interne. De plus, notre partenaire produit des pièces pour turbocompresseur, soit un système utilisé pour augmenter la puissance des moteurs à combustion interne tout en réduisant leurs émissions en gaz nocifs. Un exemple de pièce d'intérêt pour le projet est la douille de la soupape de décharge (« *turbocharger wastegate bushing* ») qui équipe certains types de turbocompresseurs. La fonction première de la soupape de décharge est de réguler le flux des gaz d'échappement du moteur qui servent à faire tourner la turbine du turbocompresseur. La soupape de décharge est installée du côté de la turbine, soit le côté exposé aux gaz d'échappement. Les pièces qui la constituent doivent donc résister à l'environnement corrosif des gaz d'échappement, qui peuvent atteindre plus de 1000 °C. La Figure 1.1 schématise un montage typique d'une soupape de décharge qui inclut l'arbre, la douille et la vanne. Lorsque les gaz d'échappement du moteur provoquent une vitesse de rotation trop importante de la turbine, un actionneur électronique pousse sur une extrémité de l'arbre afin de le faire tourner sur son axe. Ce mouvement de rotation provoque l'ouverture de la vanne située à l'autre extrémité de l'arbre, ce qui permet d'évacuer une certaine quantité de gaz et diminue la pression exercée sur la turbine. Cependant, la rotation de l'arbre dans la douille provoque de la friction aux points de contact entre ces deux pièces, ce qui mène inévitablement à de l'usure. La Figure 1.2 présente les forces en jeu lors de l'ouverture de la vanne de la soupape par l'actionneur ainsi que les points de contact entre l'arbre et la douille où l'usure est susceptible de survenir.

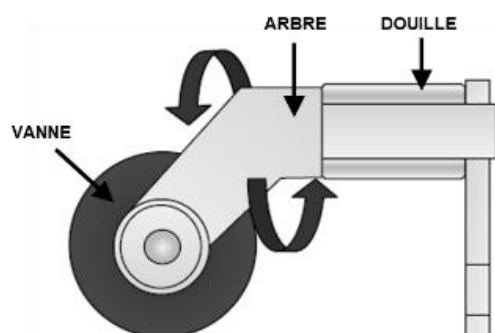


Figure 1.1 Schéma d'une soupape de décharge pour turbocompresseur.

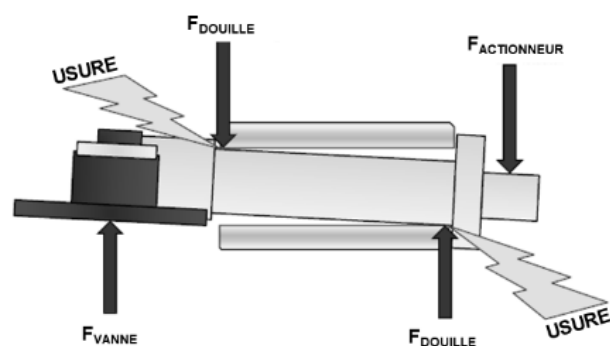


Figure 1.2 Schéma des zones de la douille de soupape de décharge soumises à de l'usure.

Pour cette application, notre partenaire utilise principalement deux types de matériaux soit des aciers austénitiques fortement alliés et des alliages à forte teneur en cobalt. Dans la majorité des cas, les aciers austénitiques offrent une bonne performance en service ce qui en fait les matériaux de référence pour cette application. Dans les cas où les conditions d'utilisation sont plus exigeantes, les alliages à forte teneur en cobalt sont utilisés puisqu'ils offrent une résistance à l'usure supérieure. Cependant, le prix du cobalt est élevé et est soumis aux fluctuations du marché depuis la dernière décennie dû à son utilisation technologique importante, notamment dans les batteries ². Nous désirons donc augmenter la performance des aciers austénitiques fortement alliés, sans l'ajout de Co. À titre de référence, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) de la microstructure de deux aciers austénitiques actuellement utilisés pour produire les douilles de soupape de décharge (i.e. AA1 et AA2) sont présentées à la Figure 1.3. Comme le démontre les micrographies, la microstructure des deux aciers contient une fraction volumique élevée de carbures, principalement alliés au W, Cr, et/ou Mo. C'est la présence de ces carbures dans la microstructure qui confère la résistance à l'usure nécessaire pour cette application exigeante. De plus, une teneur élevée en Cr en solution dans l'austénite assure une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion via la formation d'une couche protectrice d'oxyde de Cr (i.e. Cr_2O_3) en surface des pièces.

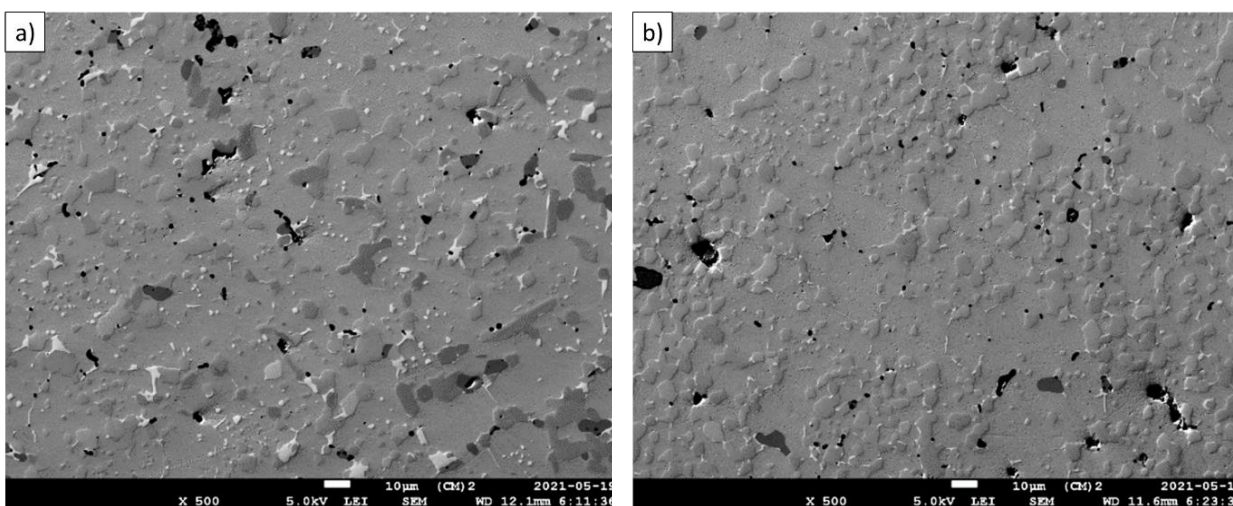


Figure 1.3 Microstructure des aciers austénitiques a) AA1 et b) AA2 présentement utilisés pour la fabrication de douille de soupape de décharge pour turbocompresseur.

² En date du 9 mars 2022 (\$US/kg) : Co = 81, Ni = 48, Mo = 42, Cu = 10 (<https://www.lme.com>).

Cette thèse décrit donc le développement d'une nouvelle poudre d'acier dédiée à la production de pièces et de revêtements résistants à l'usure et à l'oxydation pour des applications à hautes températures, notamment les douilles pour soupape de décharge de turbocompresseur. La solution proposée se base sur deux hypothèses principales afin d'augmenter les propriétés d'intérêt des aciers inoxydables austénitiques soit :

- 1) Le remplacement partiel des carbures riches en Mo, Cr et/ou W par des carbures de Nb afin d'augmenter la dureté à hautes températures du matériau et sa résistance à l'usure.
- 2) Le remplacement de la couche d'oxyde de chrome (i.e. Cr_2O_3) protectrice qui se forme naturellement sur les aciers inoxydables présentement utilisés par une couche d'oxyde d'aluminium (i.e. Al_2O_3) qui résiste mieux à l'oxydation à hautes températures.

Ce document présente d'abord les fondements théoriques sur lesquels s'appuie le développement de la nouvelle poudre soit : la métallurgie des aciers à outils et des aciers inoxydables ainsi que les avancements au niveau de la mise en forme d'alliages ferreux par L-PBF. Par la suite, les étapes de la conception de la composition chimique de l'alliage assistée par le logiciel de calculs thermodynamiques FACTSage ainsi que par des observations microstructurales y sont présentées. Le cœur de la thèse consiste en l'analyse et la discussion entourant la caractérisation microstructurale et la mise en forme de la nouvelle poudre par le procédé L-PBF ainsi que les propriétés d'intérêt du nouvel acier, soit sa résistance à l'usure et sa résistance à l'oxydation à hautes températures, sa résistance en traction et sa résistance à l'impact. Cette discussion présente les résultats importants obtenus sur le nouvel acier, lesquels sont comparés à ceux retrouvés dans la littérature pour des aciers mis en forme par L-PBF (i.e. 316L, H13, M2) ainsi qu'un alliage commercial de référence, l'acier austénitique Nitronic 60. Le tout est supporté par des observations en microscopie électronique à balayage et en microscopie électronique en transmission (MET). La présentation des propriétés du nouvel acier mène inévitablement à une comparaison de ses propriétés vis-à-vis les matériaux hautes températures présentement utilisés par notre partenaire ainsi que des applications potentielles du nouveau matériau dans un contexte de production de pièces et de revêtements pour le secteur automobile.

CHAPITRE 2 FONDEMENTS THÉORIQUES

Cette section de la thèse présente les fondements théoriques sur lesquels se base le développement de la nouvelle poudre d'acier. En premier lieu, les aspects métallurgiques des aciers à outils y sont présentés. Une attention particulière est portée aux poudres d'aciers à outils alliés au niobium. De plus, les caractéristiques des aciers inoxydables, dont les aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine, y sont discutées. Ces deux familles d'aciers fortement alliés ont inspiré le développement de la nouvelle poudre, qui vise à unifier les avantages de ces dernières afin de créer un nouvel alliage démontrant une excellente résistance à l'usure et à l'oxydation à hautes températures. Finalement, les particularités et les avancements qui concernent la mise en œuvre de pièces en alliages ferreux par le procédé de fusion par laser sur lit de poudre sont présentés.

2.1 Aciers à outils

Les aciers à outils sont une classe d'alliages ferreux fortement alliés qui présentent une microstructure contenant une fraction volumique élevée de carbures. Pour ce faire, une quantité importante de carbone (C) et d'éléments d'alliages qui forment des carbures tels que le chrome (Cr), le vanadium (V), le tungstène (W) et/ou le molybdène (Mo) sont ajoutés aux aciers à outils. Leur composition chimique varie principalement en fonction de leurs applications, qui peuvent être pour le travail à chaud (grade H), le travail à froid (grades A, O et D), les outils de coupe rapide (grades M et T) ou les moules (grade P). Des exemples de composition chimique d'aciers à outils commerciaux sont présentés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Composition chimique d'aciers à outils commerciaux. Adapté de [1, 3].

Grade	Fe	C	W	Mo	Cr	V	Co
D2	Bal.	1,50	---	1,0	12,0	1,0	---
P20	Bal.	0,35	---	0,4	1,7	---	---
H13	Bal.	0,35	---	1,5	5,0	1,0	---
T15	Bal.	1,50	12,0	---	4,0	5,0	5,0
M4	Bal.	1,30	5,5	4,5	4,0	4,0	---
M42	Bal.	1,10	1,5	9,5	3,75	1,15	8,0

Les aciers à outils subissent généralement un traitement thermique afin d'atteindre les propriétés mécaniques souhaitées en service. Un traitement thermique typique inclut les étapes 1) d'austénitisation à haute température, 2) de trempe et 3) de revenu [1, 3]. Les objectifs du traitement thermique sont la transformation de la matrice de l'acier en martensite revenue et la précipitation de fins carbures. Pour les aciers à outils commerciaux, les propriétés mécaniques d'intérêt soit la dureté, la résistance à l'usure, la résistance à l'impact et la résistance à l'adoucissement à hautes températures obtenues à la suite du traitement thermique sont bien documentées. Le Tableau 2.2 compare les propriétés mécaniques anticipées après traitement thermique pour les aciers à outils présentés au Tableau 2.1. Comme le montre ce tableau, les différents grades d'acier à outils permettent de couvrir une large plage de performance en ce qui a trait aux propriétés mécaniques d'intérêt.

Tableau 2.2 Propriétés mécaniques après traitement thermique d'aciers à outils commerciaux. Adapté de [1, 3].

Grade	Dureté (HRC) après traitement thermique	Résistance à l'impact	Résistance à l'adoucissement	Résistance à l'usure
D2	54 - 61	Faible	Élevée	Élevée
P20	28 - 37	Élevée	Faible	Faible
H13	38 - 53	Très élevée	Élevée	Moyenne
T15	63 - 68	Faible	Exceptionnelle	Exceptionnelle
M4	60 - 65	Faible	Très élevée	Exceptionnelle
M42	65 - 70	Faible	Exceptionnelle	Très élevée

Les facteurs importants qui déterminent les propriétés des aciers à outils sont 1) la nature de la matrice ferreuse (i.e. ferrite, martensite, austénite), 2) la nature des carbures (e.g. M_3C , M_2C , MC), 3) la distribution spatiale et la taille des carbures dans la microstructure ainsi que 4) la présence de microfissures ou d'austénite résiduelle [1, 3]. Dans la majorité des cas, ces aciers présentent une matrice composée de martensite revenue en service. La nature, la fraction volumique et la taille des carbures sont dictées par la composition chimique de l'acier ainsi que son historique thermomécanique. Le Tableau 2.3 présente les familles de carbures généralement observés dans les aciers à outils, les éléments d'alliages principaux qui les constituent et leur dureté approximative. Les carbures de type MC , principalement formés de W, V ou de Nb, présentent les duretés les plus élevées. Notons que les aciers à outils qui contiennent une forte teneur en W et/ou V (e.g. M4, T15) présentent en général une résistance à l'usure exceptionnelle (voir Tableau 2.2).

Tableau 2.3 Familles de carbures observés dans les aciers à outils. Adapté de [1, 3].

Phase	Éléments d'alliages principaux	Dureté
MC	W, V, Ti et Nb	2300 HV
M₂C	Mo et W	1800 HV
M₆C	Mo et W	1500 HV
M₇C₃	Cr	1600 HV
M₂₃C₆	Cr	1300 HV
M₃C	Fe, Mn	1000 HV
Martensite de trempe	Acier 0,8 %m C	900 HV

L'usure demeure cependant un mode de défaillance aux mécanismes complexes. Il existe différents modes d'usure (e.g. usure par abrasion, usure d'adhérence, usure par glissement, usure par frottement) pour lesquels les caractéristiques microstructurales optimales des aciers à outils se trouvent à être différentes. Dans le cas de l'usure par abrasion, une technique efficace pour limiter l'endommagement des aciers à outils est d'augmenter la taille des carbures dans leur microstructure [3-5]. Ce phénomène est observé à la Figure 2.1 pour un acier Fe – 10V – 5Cr – 1,4Mo – 2,6C mis en forme par métallurgie des poudres (MP) ou par formage par projection (SF) soumis à de l'usure contre un papier abrasif de particules d'Al₂O₃ d'environ 200 µm de diamètre. En règle générale, la taille optimale des carbures augmente en fonction de l'augmentation de la taille de l'abrasif. Dans les cas de l'usure par glissement ou de l'usure d'adhérence, qui sont des types d'usure moins agressifs que l'usure par abrasion, il semble préférable de réduire la taille des carbures pour mieux combattre l'endommagement [6-8]. Les facteurs qui influencent la résistance à l'usure des matériaux sont multiples et complexes et il est généralement nécessaire d'effectuer une évaluation de la résistance à l'usure d'un matériau dans des conditions semblables à celles rencontrées en service afin de tirer des conclusions fiables.

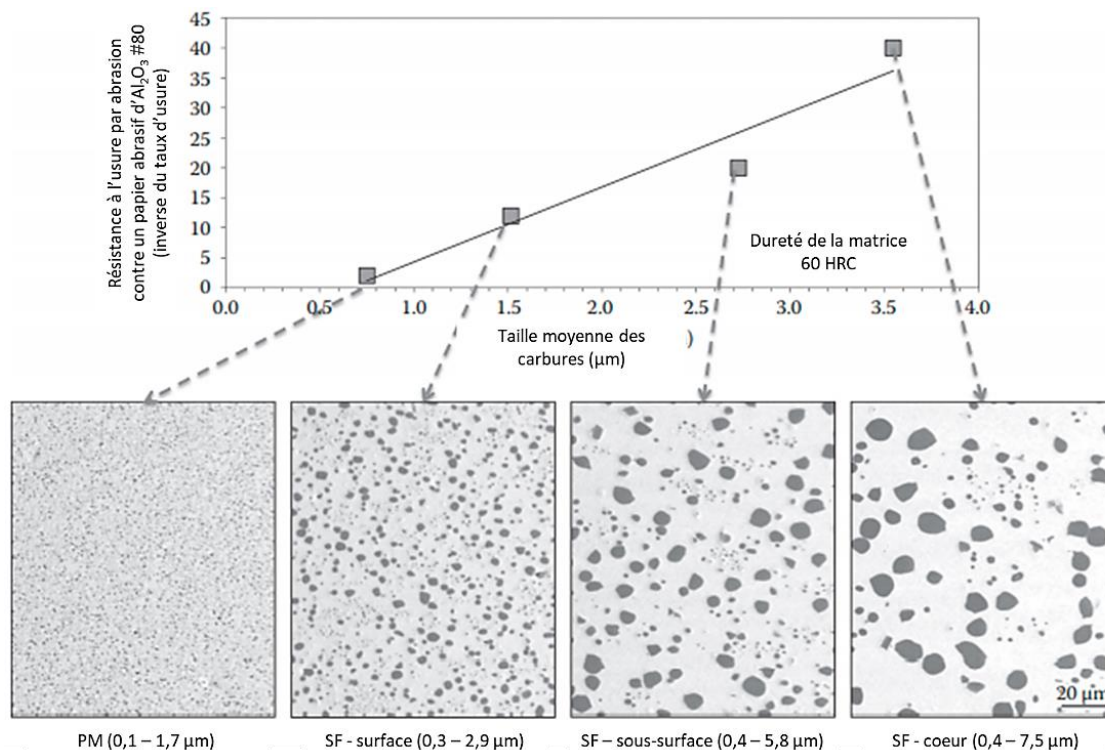


Figure 2.1 Relation entre la taille des carbures d'un acier à outils Fe – 10V – 5Cr – 1,4Mo – 2,6C et sa résistance à l'usure par abrasion. PM : Métallurgie des poudres classique, SF : Formage par projection. Adapté de [3].

2.1.1 Aciers à outils alliés au niobium

Dans les alliages ferreux tels que les aciers et les fontes, le niobium (Nb) a une très forte affinité pour le carbone et forme des carbures de type MC qui présentent les duretés les plus élevées des carbures retrouvés dans ces matériaux (voir Tableau 2.3). Les carbures de niobium (i.e. NbC) sont caractérisés par une haute stabilité thermodynamique qui les rend pratiquement insolubles dans l'austénite à hautes températures [9]. La Figure 2.2 présente le produit de solubilité de différents carbures et nitrures dans l'austénite en fonction de la température. Les carbures de Nb présentent le produit de solubilité (i.e. %C x %Nb en solution) le plus faible parmi les carbures observés dans les aciers à outils (e.g. Cr_xC_y, Mo_xC, VC). En effet, pour une température et une teneur en carbone donnée, il est possible de mettre en solution approximativement 100 fois plus de carbures VC que de carbures NbC.

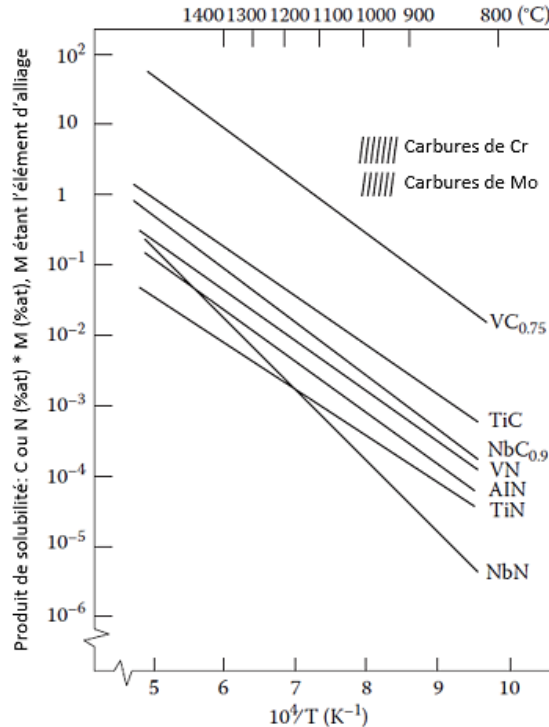


Figure 2.2 Produit de solubilité de certains carbures et nitrures dans l'austénite en fonction de la température. Les produits de solubilité des carbures de Cr et de Mo sont supérieurs aux valeurs présentées sur la figure. Adapté de [3].

L'ajout de 0 à 3 %_m de Nb aux fontes fortement alliées en chrome a pour effet de remplacer une partie des carbures (Fe,Cr)₇C₃ par des carbures de Nb qui présentent une dureté plus élevée [10-16]. La résistance à l'usure est augmentée et le Cr demeure en solution solide dans la matrice. La caractérisation microstructurale de fontes Fe – 4Ni – 3C – 2,5Si contenant de 0,1 %_m à 0,8 %_m en Nb montre une augmentation de la taille des NbC en fonction de la teneur en Nb [14]. Des carbures de 4 μm sont observés dans la fonte contenant 0,4 %_m Nb tandis que les NbC observés dans la fonte contenant 0,8 %_m de Nb sont de 8 μm. La formation préférentielle des carbures de Nb comparativement aux autres types de carbures est aussi notée dans les aciers à outils alliés au Nb [17-21]. Des observations effectuées sur des aciers D2 [18] et H13 [20] contenant environ 1 %_m de Nb montrent que la présence des NbC dans leur microstructure permet d'affiner la taille des carbures de Cr et provoque une augmentation de la dureté et de la résistance à l'impact du matériau. Cependant, l'ajout de niobium est limitée à 2-3 %_m puisque l'ajout excessive mène inévitablement à une croissance importante de la taille des NbC et une diminution marquée de la résistance à

l'impact. En effet, l'ajout de plus de 3 %_m de Nb aux fontes et aux aciers à outils cause la précipitation importante de carbures de Nb primaires dans le bain liquide [10]. Ces carbures primaires continuent de croître jusqu'à la solidification complète de l'alliage.

Les procédés de métallurgie des poudres ont été évalués afin d'augmenter la teneur en Nb dans les aciers à outils au-delà de 3 %_m [22-28]. Par exemple, des poudres d'acier à outils M2 modifié (Fe – 6W – 5V – 5Co – 4,5Mo – 4Cr – 2C) contenant de 1 à 5 %_m de Nb ont été atomisées au gaz et densifiées par pressage isostatique à chaud et martelage [23]. À la suite d'une série de traitements thermiques de trempe et de revenu, la microstructure de l'échantillon préparé à partir de la poudre d'acier alliée avec 5 %_m Nb contient 23 %_v de carbures, dont 95 % sont des carbures de type MC d'environ 1 μm. L'ajout de Nb est accompagné d'une augmentation de la résistance à l'usure et de la résistance à l'adoucissement à hautes températures. Une distribution homogène de NbC d'environ 1 μm a aussi été observée dans un échantillon préparé à partir d'une poudre d'acier à outils D2 contenant 5 %_m de Nb [24]. La métallurgie des poudres est donc une voie efficace pour limiter la croissance des carbures de Nb dans les aciers à outils.

L'atomisation de poudres d'acier à outils fortement alliées au Nb (≈ 5 %_m) s'est toutefois avérée problématique puisque la formation de NbC primaires directement dans le bain liquide peut causer un bouchon dans la buse d'atomisation [24]. La stratégie employée par Huth et Theisen [24-28] pour contourner le problème est d'atomiser des poudres d'acier fortement allié au Nb, mais à faible teneur en carbone. Le carbone est ajouté sous forme de graphite dans les mélanges et il diffuse dans les poudres lors du frittage. Cette technique a été employée pour produire une poudre d'acier Fe – 12Cr – 9Nb – 2Mo par atomisation au gaz. La poudre a ensuite été mélangée avec 1,4 %_m de poudre de graphite et les mélanges ont été densifiés par pressage isostatique à chaud. La microstructure des échantillons densifiés contient une dispersion homogène de NbC micrométriques (1 à 2 μm). L'ajout de 2,3 %_m de poudre de graphite à la poudre d'acier (Fe – 12Cr – 9Nb – 2Mo + 2,3C) permet la formation combinée de NbC micrométriques et de carbures (Cr,Fe,Mo)₂₃C₆ et (Cr,Fe)₇C₃ de taille plus importante. Ce mélange présente une résistance à l'usure nettement supérieure à celle d'un acier Fe – 20Cr – 4V – 1Mo – 1.9C dans les mêmes conditions [25].

2.2 Aciers inoxydables

Pour des applications à hautes températures (i.e. $T > 600\text{ °C}$), la performance générale des aciers à outils face à l'oxydation est largement inférieure à celle des aciers inoxydables. La principale raison qui explique la faible performance des aciers à outils face à l'oxydation est que le Cr ajouté à ces aciers se trouve principalement sous forme de carbures dans la microstructure. La teneur en Cr en solution dans la matrice est donc insuffisante pour favoriser l'oxydation sélective du Cr et assurer la formation d'une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) protectrice en surface de l'acier à hautes températures.

L'oxydation sélective des alliages métalliques (e.g. Fe-Cr) signifie que l'élément d'alliage B (i.e. Cr) dans le métal parent A (i.e. Fe) s'oxyde préférentiellement afin de créer une couche d'oxyde B_xO_y à la surface de l'alliage [29-31]. Pour que l'oxydation sélective soit possible, les conditions suivantes doivent être remplies.

- La variation de l'énergie libre de Gibbs par mole d' O_2 de la formation de l'oxyde B_xO_y doit être plus négative que celle de la formation de l'oxyde A_xO_y (i.e. $\Delta G_{\text{B}_x\text{O}_y} < \Delta G_{\text{A}_x\text{O}_y}$).
- Le métal parent A doit avoir une certaine solubilité pour l'oxygène.
- La concentration en élément d'alliage B en solution dans le métal parent doit être supérieure à la teneur critique (x_c).

À faibles concentrations en élément B, l'oxyde B_xO_y se forme sous la couche d'oxyde A_xO_y sans toutefois être en mesure de former une couche continue. Ce phénomène d'oxydation interne de l'élément B est présenté à la Figure 2.3a. Le mécanisme d'oxydation interne nécessite qu'une certaine quantité d'oxygène soit dissoute dans le métal parent. Cet oxygène va réagir avec l'élément A pour former une couche d'oxyde en surface de l'alliage et avec l'élément B en solution pour former l'oxyde B_xO_y qui est plus stable que l'oxyde A_xO_y . Le flux continu d'ions O^- dissous dans le métal parent provoque un appauvrissement graduel en élément B sous la surface. Pour cette raison, le front d'oxydation avance progressivement dans le métal parent sans toutefois que l'élément B soit en mesure de former une couche d'oxyde continue qui protège efficacement de l'oxydation.

Lorsque la teneur en élément B dans l'alliage est supérieure à la teneur critique, le flux ionique de l'élément B vers la surface est suffisant et une couche continue de B_xO_y se forme à l'interface métal-gaz. Le mécanisme d'oxydation sélective des éléments d'alliages (voir Figure 2.3b) est à la base du développement des alliages résistants à l'oxydation. La concentration en élément B critique pour l'atteinte d'un régime d'oxydation sélective dépend du système d'alliage (e.g. Fe-Cr, Ni-Cr, Co-Cr) et des conditions d'exposition (i.e. température, atmosphère, pression) [29].

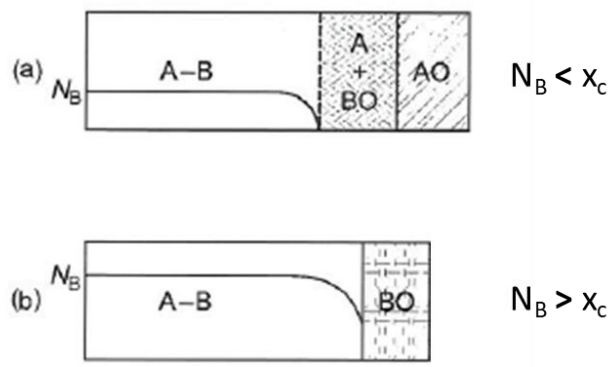


Figure 2.3 Mécanismes d'oxydation d'un alliage binaire menant à a) l'oxydation interne de l'élément B et b) l'oxydation sélective de l'élément B [29].

De plus, l'addition d'un troisième élément d'alliage à un système binaire peut permettre d'augmenter la résistance à l'oxydation du système via l'effet d'élément capteur (« *gettering element effect* ») [29, 30]. Pour qu'un élément C joue ce rôle, il doit former un oxyde présentant une stabilité thermodynamique comprise entre celle du métal parent A et celle de l'élément d'alliage B (i.e : $\Delta G_{B_xO_y} < \Delta G_{C_xO_y} < \Delta G_{A_xO_y}$). Dans ces conditions, l'élément C en solution dans l'alliage s'oxyde et réagit avec une partie des anions O^- dissous dans le métal parent. L'oxydation combinée des éléments B et C permet de diminuer l'appauvrissement en élément B près de la surface. Après un certain temps, une couche continue de B_xO_y se forme à une concentration en B inférieure à la concentration critique pour l'alliage binaire A-B [29, 30]. Ce comportement est présenté à la Figure 2.4 pour un alliage ternaire Fe-Al-Cr [32]. La formation d'une couche d'oxyde de fer et l'oxydation interne de l'aluminium sont observées pour un alliage binaire Fe – 10Al (%_a) à la suite d'une exposition à 1000 °C dans une atmosphère d'oxygène ($p_{O_2} = 1$ atm). Cependant, l'ajout de 5 %_a de Cr à l'alliage permet de diminuer significativement le gain de masse de l'alliage

dû à l'oxydation. L'ajout de 5 %_a de Cr favorise la formation d'une couche protectrice d'Al₂O₃ sous la couche d'oxyde de fer. Une fois formée, cette couche d'oxyde d'aluminium limite l'oxydation subséquente du fer. Lorsque 10 %_a de Cr est ajouté, la couche d'oxyde d'Al₂O₃ se forme rapidement à la surface et l'oxyde de fer n'est pas observé.

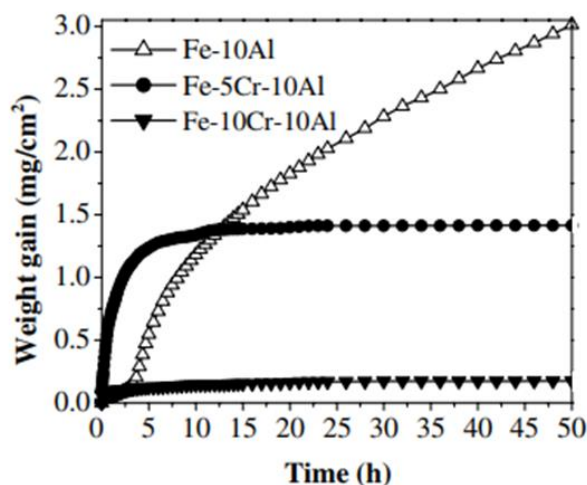


Figure 2.4 Oxydation d'un alliage Fe – 10Al (%_a) à 1000 °C dans 1 atm d'O₂ en fonction de sa teneur en Cr (%_a) [32].

La protection qu'offre certaines couches d'oxydes contre l'oxydation provient du fait que la cinétique de diffusion au travers de ces dernières est très faible. Ces couches créent donc une barrière à la diffusion ionique ce qui protège le métal sous-jacent de l'oxydation. La Figure 2.5 présente le taux parabolique d'oxydation de certains oxydes, qui reflète leur vitesse de croissance dans le temps. Cette dernière présente aussi l'énergie libre de Gibbs (ΔG) de formation de ces oxydes, qui témoigne de leur stabilité thermodynamique. Comme la figure le montre, il n'y a pas de corrélation directe entre la vitesse de croissance et la stabilité thermodynamique d'un oxyde. Cependant, l'analyse de cette figure montre que trois oxydes en particulier soit : l'oxyde de chrome (Cr₂O₃), l'oxyde de silicium (SiO₂) et l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃), présentent à la fois une faible vitesse de croissance et une forte stabilité thermodynamique. Parmi ceux-ci, l'oxyde de chrome est de loin le plus utilisé pour la protection des alliages ferreux.

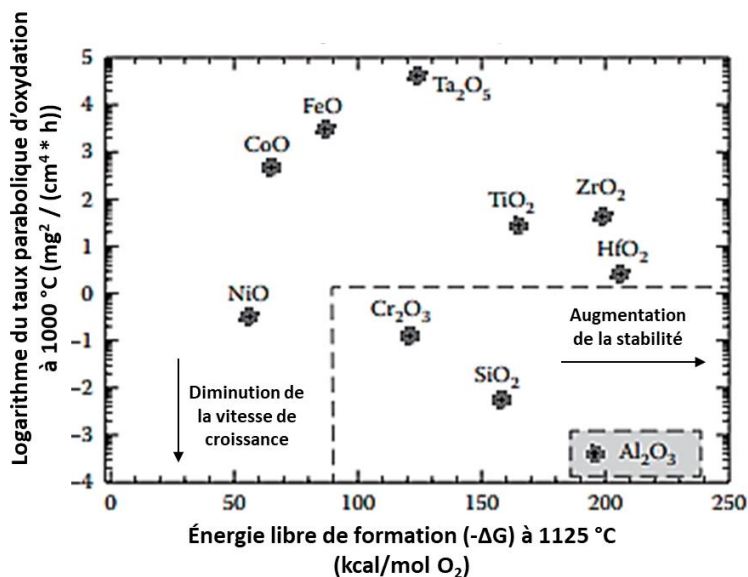
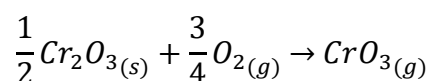


Figure 2.5 Cartographie de la thermocinétique de formation des couches d'oxydes métalliques. Adapté de [33].

Cependant, l'oxyde de chrome perd de son pouvoir protecteur à très hautes températures (i.e. $T > 1000\text{ °C}$). En effet, à ces températures l'oxyde de chrome se déstabilise et forme un oxyde volatil, ce qui a pour effet de lentement éliminer la couche protectrice à la surface des alliages. L'oxyde de Cr réagit avec l'oxygène dans l'air pour former un oxyde volatil selon la réaction suivante [34, 35]:



À très hautes températures, d'autres oxydes peuvent être utilisés pour la protection d'alliages ferreux, tels que l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Cet oxyde présente une vitesse de croissance plus faible que le Cr_2O_3 et une stabilité thermodynamique plus élevée (voir Figure 2.5).

2.2.1 Aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine (AFA)

Récemment, une nouvelle classe d'aciers inoxydables austénitiques alliés à l'aluminium a été développée pour des applications à hautes températures nécessitant une excellente résistance au fluage et à l'oxydation. [36-44]. Les aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine (AFA) sont mis en forme par corroyage ou par moulage et sont basés sur le système Fe-Ni-Cr-Al-Nb-C. La mise en œuvre de ces aciers inclut plusieurs étapes telles qu'un traitement thermique d'homogénéisation et de mise en solution à hautes températures (i.e. 1200 °C – 1300 °C), un laminage à froid et un revenu. Lors de la mise en solution, une grande partie des carbures de niobium demeurent dans la microstructure puisqu'ils ne sont que très peu solubles dans l'austénite. L'étape de laminage à froid permet d'écrouir la microstructure et d'en augmenter la densité de dislocations, après quoi ces dislocations s'assemblent sous forme de cellules et permettent d'affiner la microstructure suite à leur recristallisation pendant le revenu. De plus, les dislocations présentes dans la structure cristalline peuvent agir comme site de germination pour la précipitation secondaire de NbC nanométriques lors du revenu [39]. La difficulté lors de l'élaboration de ces alliages est de stabiliser une matrice complètement austénitique en présence de teneurs élevées en Cr et en Al, soit deux éléments fortement alphagène. De plus, une attention particulière doit être portée à la formation de phase sigma et de ferrite delta à hautes températures dans les aciers austénitiques fortement alliés en Al et en Cr. Lorsqu'elles sont présentes, ces phases diminuent les propriétés mécaniques de ces aciers. Des simulations à partir d'un logiciel de calculs thermodynamiques permettent de prédire efficacement la présence de ces phases dans la microstructure [40, 41].

L'ajout de seulement 2,5 %_m d'aluminium à un acier Fe – 21Ni – 14Cr – 1,7Nb – 1,6Mo – 0,04C offre une protection efficace contre l'oxydation à 800 °C dans l'air [37]. Après une exposition de 1000 heures dans ces conditions, une couche d'oxyde d'aluminium de moins d'un micron d'épaisseur recouvre la surface exposée de l'acier. L'augmentation de la teneur en Ni, en Cr et en Al de ces aciers hausse leur température critique d'oxydation, soit la température limite à laquelle ils peuvent être mis en service sans développer de problèmes d'oxydation sévères. Par exemple, un acier austénitique Fe – 25Ni – 15Cr – 4Al – 2,5Nb montre un gain de masse de seulement 0,5 mg/cm² de surface exposée suite à un séjour de 1000 heures à 950 °C dans l'air humide (10 %_v H₂O) [36]. Plus récemment, un alliage Fe – 35Ni – 25Cr – 4Al – 1Nb a démontré un gain de masse

de 1,0 mg/cm² de surface exposée suite à un séjour de 1000 heures à 1100 °C dans l'air humide [42].

Afin de limiter la présence de carbures de niobium de taille imposante dans les aciers AFA corroyés ou moulés, des efforts ont été entrepris pour remplacer en partie le Nb par du vanadium et/ou du titane [37]. Ces deux éléments ont la capacité de former des carbures de type MC qui peuvent être complètement mis en solution à hautes températures, contrairement au NbC. Il serait ainsi possible de former une microstructure contenant une fraction volumique élevée de précipités nanométriques via la précipitation secondaire de carbures de vanadium et/ou titane. Par contre, il a été démontré que l'ajout combiné de V et de Ti aux aciers AFA diminue significativement leur résistance à l'oxydation à hautes températures et favorise la formation d'une couche d'oxydes riches en Fe et en Cr en surface de l'acier [37]. Pour cette raison, leur utilisation est limitée à environ 0,1 %_m dans ces aciers. De plus, la réduction de la teneur en Nb (i.e. 0,15 %_m Nb vs 0,85 %_m Nb) d'un acier Fe – 20Ni – 14Cr – 2,5Al diminue significativement sa résistance à l'oxydation. L'idéal est d'ajouter entre 1,5 %_m et 3 %_m de Nb aux aciers AFA puisque le Nb sert à former des carbures de Nb et semble jouer un rôle dans la stabilisation de la couche d'Al₂O₃ à hautes températures, probablement dû à une diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'acier [37, 43]. Le mécanisme exact par lequel le Nb augmente la résistance à l'oxydation des aciers AFA n'est toutefois pas complètement élucidé.

Finalement, afin de rendre les aciers AFA plus compétitifs, des travaux ont été entrepris pour substituer le Ni, utilisé pour stabiliser la structure austénitique, par un élément moins coûteux [44]. Le manganèse représente un choix logique puisque le prix de ce dernier est 10 fois inférieur à celui du nickel (i.e. 4 \$/kg vs. 48 \$/kg) et que ce dernier est un élément gammagène. Cependant, l'ajout de Mn en quantité suffisante pour remplacer une partie du Ni mène à une dégradation marquée de la résistance à l'oxydation des aciers AFA. Un compromis acceptable est atteint pour un acier Fe – 14Cr – 10Ni – 10Mn – 2,5Al – 0,6Nb, mais son utilisation est limitée à environ 800 °C après quoi des nodules d'oxydes riches en Mn sont observés à la surface de l'acier et la couche d'Al₂O₃ perd de son effet protecteur [44].

2.3 Alliages ferreux mis en forme L-PBF

L'impression de pièces par fusion par laser sur lit de poudre (L-PBF) s'effectue dans une chambre fermée dans laquelle circule un gaz inerte (i.e. Ar, N₂) afin de limiter l'oxydation des pièces pendant l'impression. Le procédé débute par l'application d'une mince couche de poudre (< 100 μm) sur une plaque d'impression via l'utilisation d'un racloir automatisé. Il est possible d'appliquer une préchauffe à la plaque d'impression afin de limiter l'accumulation de contraintes dans les pièces lors de l'impression. Par la suite, un laser fusionne de façon précise le lit de poudre afin de recréer une tranche bidimensionnelle d'un objet tridimensionnel. Une fois l'impression de la couche terminée, le racloir automatisé applique une nouvelle couche de poudre au-dessus de la précédente et le processus se poursuit jusqu'à l'obtention de la pièce finale. Les microstructures obtenues sont caractérisées par une faible hétérogénéité chimique et une faible taille de grains. Les avantages de la métallurgie des poudres classique sont donc toujours présents.

Les paramètres opérationnels importants du procédé L-PBF sont présentés à la Figure 2.6. Ces paramètres (i.e. P, h, v, t) doivent être optimisés en fonction du matériau à imprimer afin de permettre le chevauchement latéral et vertical des bains de fusion. Par exemple, une puissance de laser élevée et une grande vitesse de balayage provoqueront la formation de bains de fusion étroits et profonds. Un chevauchement inadéquat entre les bains de fusion peut mener à des zones non fusionnées qui créeront des porosités dans les pièces finales [45]. La puissance maximale des lasers utilisés en L-PBF varie de 200 W à plus de 1000 W en fonction du fabricant des appareils et du type de laser utilisé (e.g. fibre, Nd:YAG, CO₂). De plus, il est utile de combiner les paramètres importants du procédé de L-PBF afin de créer une base de comparaison commune, soit la densité volumique d'énergie (E). Cette dernière est exprimée en J/mm³ et se calcule de la façon suivante :

$$E = \frac{P}{vht}$$

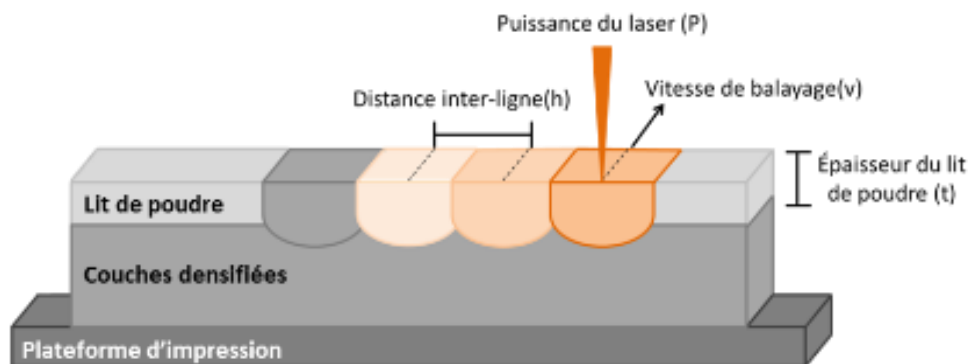


Figure 2.6 Schéma des paramètres opérationnels importants du procédé de fusion par laser sur lit de poudre.

Les poudres utilisées pour l'impression par L-PBF sont en général très fines, soit de 15 à 45 μm de diamètre, afin de permettre l'impression de couches minces et donc augmenter la précision dimensionnelle des pièces. De plus, les poudres doivent bien s'écouler et doivent présenter une densité apparente élevée afin que le racloir automatisé produise des couches uniformes et de haute densité pendant l'impression. C'est pourquoi des poudres sphériques, obtenues par atomisation au gaz ou par atomisation au plasma, sont majoritairement employées pour la mise en forme de pièces par ce procédé.

L'utilisation de poudres atomisées à l'eau permettrait d'offrir un avantage économique clair puisque le coût de production de ces dernières est beaucoup moins important que celui des poudres atomisées au gaz ou au plasma. Cependant, les désavantages des poudres atomisées à l'eau sont leur morphologie irrégulière, leur teneur en oxygène élevée et leur faible densité apparente [45]. Il a néanmoins été démontré que l'impression par L-PBF de poudres d'aciers inoxydables 17-4PH et 316L atomisées à l'eau est possible et que les propriétés mécaniques obtenues sont similaires à celles obtenues sur les aciers corroyés [46, 47]. Il n'est toutefois pas recommandé d'utiliser les mêmes paramètres d'impression que ceux employés pour l'impression d'une poudre atomisée au gaz. Dans le cas des aciers à outils, l'impression de poudres d'acier à outils M3/2 et M2 atomisées à l'eau s'est avérée difficile due à la formation de billes de métal liquide (« *balling* »). Ces billes se forment à même les bains de fusion, et leur formation mène à la présence de larges porosités dans la microstructure finale [48, 49]. De manière générale, la réduction de la teneur en oxygène

des poudres permet de limiter leur formation pendant l'impression [49, 50]. De plus, une teneur élevée en carbone pré-allié à la poudre semble favoriser la formation de billes de métal liquide pendant l'impression. En effet, l'impression d'une poudre d'acier à outils H13 (0,35 %_m C) atomisée à l'eau a permis d'obtenir des pièces présentant une densité relative d'environ 90 %, contrairement à environ 65 % pour une poudre d'acier à outil M2 (0,85 %_m C) [51]. L'hypothèse avancée pour expliquer ce résultat est que la teneur élevée en carbone de la poudre d'acier M2 augmente la tension de surface du métal liquide et favorise la formation de billes de métal liquide pendant l'impression.

L'une des particularités du procédé de L-PBF qui le démarque des procédés de fabrication conventionnels est l'historique thermique complexe par lequel le matériau est fusionné, refroidi et solidifié lors de l'impression. De plus, les régions préalablement solidifiées sont soumises à des variations de température importantes lorsque le laser fusionne la poudre située en bordure de ces dernières, ou lorsqu'une nouvelle couche est fusionnée au-dessus d'elles à la suite de l'application d'un nouveau lit de poudre. Afin d'étudier la solidification d'une poudre d'alliage ferreux (i.e. 316L) lors de l'impression par L-PBF, Li et coll. ont caractérisé la microstructure d'un simple trait déposé sur une plaque en acier [52]. La Figure 2.7a présente des micrographies d'une coupe transversale d'un simple trait qui montrent une croissance dendritique basaltique en bordure de la région déposée, tandis qu'une croissance dendritique équiaxe est observée au centre. Ces observations ont été confirmées par d'autres groupes de recherche, dont celui de Zhang et coll. qui explique les différentes morphologies microstructurales via le rapport du gradient thermique (G) sur la vitesse de solidification (V) [53]. Un rapport G/V élevé mène à une croissance basaltique tandis qu'un rapport G/V faible mène à une croissance équiaxe (voir Figure 2.7b). Puisque le gradient thermique est plus élevé en bordure du bain de fusion en contact avec la plateforme, la structure dans cette région est basaltique et est orientée dans la direction d'extraction de la chaleur. Dans tous les cas, la taille des dendrites est très fine, soit de l'ordre du micromètre, puisqu'elle dépend fortement de V , qui est beaucoup plus élevé en L-PBF que pour les procédés plus traditionnels de moulage.

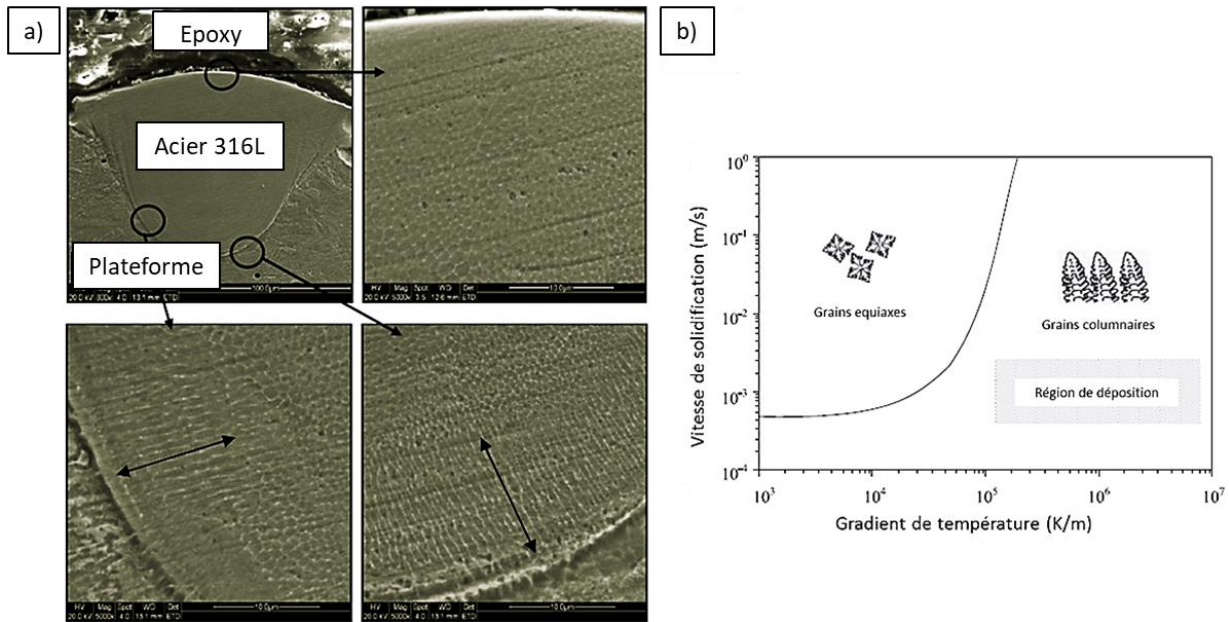


Figure 2.7 a) Micrographies MEB d'une coupe transversale d'un simple trait d'acier 316L déposé par L-PBF [52]. b) Effet du gradient thermique et de la vitesse de solidification sur la morphologie des dendrites lors de la solidification [53].

La juxtaposition horizontale et verticale de traits simples mène ultimement à la formation de la pièce finale. La Figure 2.8 présente des micrographies optiques de la microstructure d'une pièce d'acier 316L imprimée par L-PBF montrant la présence de bains de fusion lenticulaires séparés par des zones affectées thermiquement (ZAT) [54]. De plus, une région présentant une croissance épitaxiale entre les différents bains de fusion est identifiée sur cette dernière. Dans ces régions, la structure cristalline des grains est maintenue de part et d'autre des ZAT. Le liquide solidifie donc préférentiellement selon les plans cristallographiques du grain de la couche précédente. Cette croissance épitaxiale mène à la formation de grains basaltiques allongés selon la direction d'assemblage, tels qu'observés sur les images en EBSD présentées à la Figure 2.9 [54]. Celle-ci contient des grains basaltiques de 50 à 100 μm qui sont orientés parallèlement à la direction d'assemblage, soit dans la direction du gradient thermique. La présence de bains de fusion de forme lenticulaire, de zones affectées thermiquement, de régions de croissance épitaxiale et de grains basaltiques traversant plusieurs bains de fusion sont des caractéristiques communes des microstructures obtenues par L-PBF.

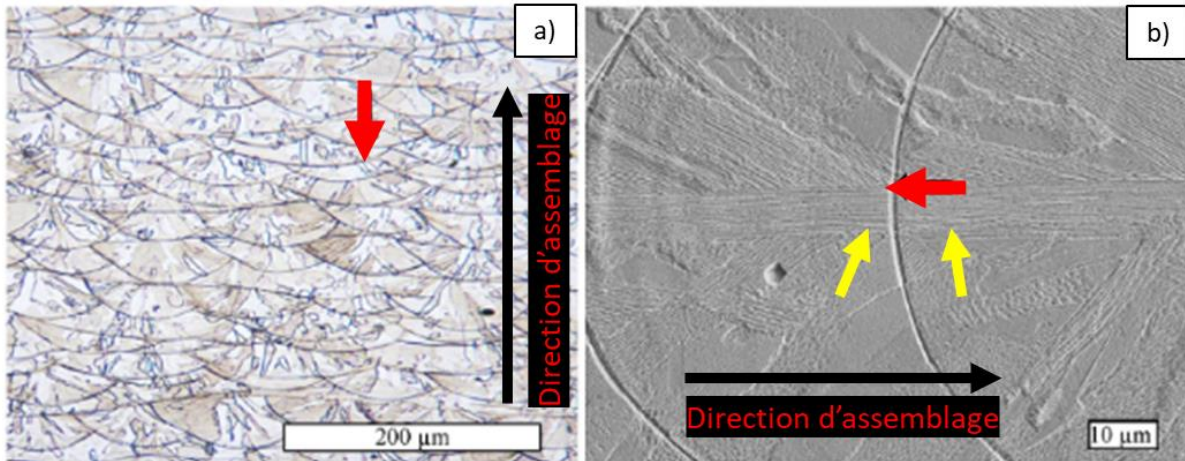


Figure 2.8 Micrographies optiques d'une pièce en 316L imprimée par L-PBF montrant a) la présence de bords de fusion lenticulaires et de zones affectées thermiquement (flèches rouges) et b) des régions de croissance épitaxiale (flèches jaunes) traversant différents bords de fusion [54].

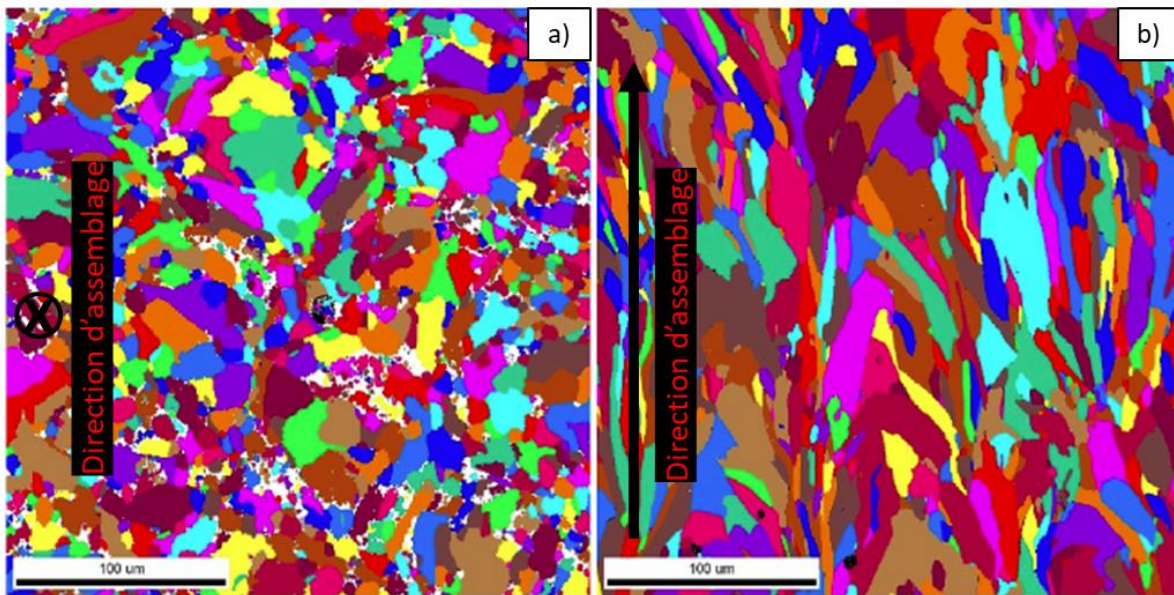


Figure 2.9. Micrographies EBSD d'une coupe a) normale et b) parallèle à la direction d'assemblage d'une pièce en acier 316L produite par L-PBF [54].

2.3.1 Aciers inoxydables

En ce qui a trait aux propriétés mécaniques de pièces produites par L-PBF, des pièces en acier 316L ont démontrées une limite d'élasticité de 536 MPa, une résistance mécanique de 668 MPa et un allongement à la rupture de 25 % [55]. La résistance en traction des pièces imprimées est supérieure à celle de pièces d'acier 316L corroyées et recuites, mais leur ductilité est inférieure ($R_e = 270$ MPa; $R_m = 620$ MPa; $A\% = 50\%$). Les propriétés mécaniques en traction des échantillons imprimés sont supérieures lorsque testés dans la direction d'assemblage dû à l'anisotropie de la microstructure, qui est orientée parallèlement à la direction d'assemblage. De plus, la ténacité (K_{IC}) des pièces imprimées par L-PBF est inférieure à celle de pièces corroyées ($87 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ vs. $112 - 278 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) dû à la présence d'environ 2 %_v de porosités dans les pièces imprimées.

L'acier inoxydable martensitique durci par précipitation 17-4PH a aussi été évalué pour la production de pièces par L-PBF [56-58]. La microstructure des pièces est principalement martensitique, mais peut contenir jusqu'à 10 %_v d'austénite résiduelle. Les propriétés mécaniques en traction des échantillons tels que fabriqués sont $R_e = 570$ MPa, $R_m = 944$ MPa et $A\% = 50\%$. Suite à un traitement thermique de mise en solution à 1070 °C, une trempe et un revenu à 550 °C, la résistance mécanique augmente ($R_e = 1126$ MPa; $R_m = 1457$ MPa) mais l'allongement diminue à 12 % [57]. Le traitement thermique permet la précipitation de précipités de Cu et l'élimination de l'austénite résiduelle [58]. Les valeurs de références pour l'acier 17-4PH trempé et revenu sont semblables à celles des pièces fabriquées par L-PBF ($R_e = 1170$ MPa, $R_m = 1310$ MPa et $A\% = 10\%$).

2.3.2 Aciers à outils

Quelques études sur la mise en forme de pièces en acier à outil H13 par L-PBF ont été publiées [59-65]. Cet acier présente une teneur en carbone autour de 0,4 %_m. Des pièces fabriquées suite à l'optimisation des paramètres du procédé présentent une densité relative de 99,7 % [61]. L'atteinte des densités les plus élevées nécessite l'utilisation d'une densité volumique d'énergie (E) de 67 à 106 J/mm³. Les propriétés mécaniques sont supérieures lorsque les échantillons sont testés parallèlement à la direction d'assemblage puisque la microstructure est anisotrope [59]. La

microstructure de pièces telles qu'imprimées contient majoritairement de la martensite avec une faible quantité d'austénite résiduelle. Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont montré que l'application d'une préchauffe de la plateforme de 400 °C pendant l'impression permet de diminuer significativement la présence d'austénite résiduelle dans les pièces imprimées et augmente les propriétés mécaniques des pièces [60].

L'acier à outil M2 qui contient 0,9 %_m de carbone a aussi été évalué pour la production de pièces par L-PBF [66-68]. Des analyses DRX sur des échantillons imprimés à différentes vitesses de balayage montrent une structure principalement martensitique contenant une faible quantité d'austénite résiduelle. La quantité d'austénite résiduelle augmente lorsque la vitesse de balayage augmente puisque le taux de refroidissement augmente à haute vitesse de balayage [67]. Les pièces montrent une fissuration importante qui serait causée par les contraintes résiduelles élevées dans la structure martensitique fragile [66]. L'application d'une préchauffe de 200 °C pendant l'impression permet de réduire significativement la fissuration des pièces et permet l'impression de pièces présentant une densité relative de 99,8 %. Ces densités sont atteintes pour des densités volumiques d'énergie (E) de 70 à 139 J/mm³ soit des valeurs similaires à celles employées pour l'acier H13.

Une comparaison sommaire des propriétés mécaniques des aciers mis en forme par L-PBF discutés dans cette section est présentée au Tableau 2.4. De manière générale, la résistance mécanique et la limite d'élasticité des alliages ferreux mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé sont supérieures à celles d'alliages identiques mis en forme par procédés conventionnels à l'état recuit. Pour leur part, l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact sont inférieures aux valeurs obtenues sur des échantillons conventionnels à l'état recuit. Cette observation concorde avec un état métallurgique présentant une quantité élevée de contraintes thermiques résiduelles à la suite de l'impression. Après un traitement thermique adéquat, les propriétés en tension obtenues sur des échantillons mis en forme par L-PBF sont similaires à celles obtenues sur des échantillons mis en forme par procédés conventionnels. Cependant, la résistance à l'impact des échantillons mis en forme par L-PBF demeure inférieure à celle d'échantillons conventionnels même après un traitement thermique. Cette différence peut être expliquée par la faible porosité résiduelle présente dans les échantillons mis en forme par L-PBF.

Tableau 2.4 Sommaire des propriétés mécaniques en traction et de la résistance à l'impact de différents aciers mis en forme par L-PBF

	État	Charpy (J)	Rm (MPa)	Re (MPa)	Allong (%)	REF
316L	L-PBF : Tel qu'imprimé	50 - 100	600 - 700	540 - 580	25 - 35	[69-71]
	Conventionnel : Recuit	350	515	205	60	[72]
Maraging 300	L-PBF : Tel qu'imprimé	25 - 60	1110 - 1160	920 - 970	11 - 12	[69, 73-75]
	L-PBF : 1 hr @ 815 °C + 3 hr @ 480 °C	10 - 15	1920	1850	5 - 6	[69, 74, 75]
	Conventionnel : Coulé		1750	1650	8	[72]
	Conventionnel : 1 hr @ 815 °C + 3 hr @ 480 °C	22-37	1930 - 2050	1860 - 2000	5 - 7	[72, 74, 76]
H13	L-PBF : Tel qu'imprimé	5 - 14	1700 - 1910	1200 - 1230	5 - 12	[60, 63, 64]
	L-PBF : 2 hr @ 900 °C + 2 hr @ 600 °C	11	1300	1100	10	[63]
	Conventionnel : Trempé	5	1990	1650	9	[3, 60]
	Conventionnel : 2 hr @ 900 °C + 2 hr @ 600 °C	18	1400	1230	11	[3, 63]
M2	L-PBF : Tel qu'imprimé	1,6 ¹	1300		1	[68]
	Conventionnel : Traité thermiquement	10	800		16	[68]
	Conventionnel : Trempé	10	1620		1	[68]

¹ : L'évaluation de la résistance à l'impact a été faite sur un échantillon sous-dimensionné de section 10 mm x 2,5 mm.

CHAPITRE 3 DÉVELOPPEMENT DE LA POUDRE D'ACIER AFA

Dans ce chapitre, il sera question de détailler la démarche qui a mené au développement de la nouvelle poudre d'acier pour des applications en usure à hautes températures. Pour ce faire, plusieurs poudres ont dû être atomisées et caractérisées afin d'optimiser la composition chimique de la poudre finale. C'est pourquoi cette section présente les détails pertinents qui sont ressortis des travaux portant sur les poudres AFA3, AFA3-Mo et AFA5. Ces travaux ont permis de concevoir la composition chimique de la poudre d'acier AFA6. La mise en forme de la poudre AFA6 par L-PBF, l'évolution microstructurale à différentes étapes de sa mise en œuvre et ses propriétés d'intérêt représentent le cœur de cette thèse. La gamme de température d'applications pour cette poudre est définie comme étant de 700 °C à 1000 °C, soit les températures rencontrées en service pour des pièces de turbocompresseur.

3.1 Conception de l'acier

La composition chimique de la nouvelle poudre d'acier est inspirée des aciers à outils alliés au Nb (voir Section 2.1.1) ainsi que des aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine (voir Section 2.2.1). Un prérequis important pour la conception de l'acier est que la microstructure finale des pièces doit être austénitique puisqu'il est critique que le coefficient d'expansion thermique (CET) du matériau soit similaire à celui des autres matériaux avec lequel il sera en contact. Une différence trop importante entre les CET de matériaux en contact peut mener à des problèmes de grippage à hautes températures. À fin de comparaison, le CET moyen dans la plage de 0 °C à 538 °C de l'acier inoxydable austénitique 304 est de 18,4 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$, celui de l'acier inoxydable ferritique 430 est de 11,4 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ et celui de l'acier inoxydable martensitique 410 de 11,6 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ [72]. De plus, la microstructure de l'acier doit contenir une fraction volumique élevée de carbures afin d'assurer une bonne résistance à l'adoucissement à hautes températures et une bonne résistance à l'usure. Le projet actuel évalue l'effet d'ajouter du niobium aux aciers austénitiques fortement alliés afin de former des carbures de niobium (NbC) qui présentent une dureté élevée et qui sont stables dans l'austénite à hautes températures (voir Section 2.1.1). Finalement, la composition chimique de la poudre doit permettre à une couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) de se former naturellement à la surface de l'acier. Cette couche d'oxyde d'aluminium permet de protéger plus efficacement l'acier

sous-jacent de l'oxydation qu'une couche d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) classique (voir Section 2.2.1). La Figure 3.1 illustre les 3 points importants à atteindre dans la microstructure de l'acier soit : 1) une matrice austénitique, 2) une fraction volumique élevée de NbC et 3) une couche protectrice d' Al_2O_3 en surface.

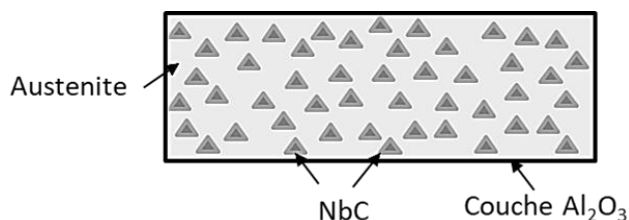


Figure 3.1 Schéma de la microstructure visée pour l'acier en développement.

Logiciel FACTSage

Le logiciel de calculs thermodynamiques FACTSage s'est avéré un outil indispensable lors de l'étape de conception de la composition chimique de la poudre. Ce logiciel permet de simuler les phases en présence dans un alliage en fonction de la température pour une composition chimique donnée. Dans les sections qui suivent, plusieurs résultats de simulation FACTSage sont présentés. Ces derniers prennent la forme de graphiques où la fraction massique des phases stables (axe y) est présentée en fonction de la température (axe x). Puisqu'ils sont au cœur de la discussion présentée dans ces sections, il est important de mentionner les 3 points suivants concernant les résultats de simulation FACTSage.

- Ces calculs sont purement basés sur l'équilibre thermodynamique et ne prennent pas en considération la cinétique de formation des phases. En réalité, la cinétique de formation de la majorité des phases diminue significativement lorsque la température diminue. Les estimations à basses températures prédites par FACTSage se sont avérées être différentes de ce qui est observé expérimentalement près de l'équilibre. Pour cette raison, les prédictions FACTSage présentées dans cette section se limitent à des températures de 700 °C et plus, soit la gamme de température d'intérêt pour les applications visées.
- Le logiciel FACTSage est un outil en développement. Au début du projet, la composition chimique de la poudre s'appuyait sur les calculs provenant de la version 7.1, mais d'autres

versions sont apparues au fil du temps. Des différences marquées dans les résultats prédits pour le système Fe-Ni-Cr-Nb-Al-C sont apparues à la version 7.3. En effet, la nature de la phase intermétallique NiAl est passée de composé stœchiométrique pur (FACTSage 7.1) à solution solide (FACTSage 7.3). Il s'en suit une différence significative dans la stabilité relative de la ferrite et de l'austénite ainsi que dans la température de mise en solution de la phase intermétallique NiAl. Les observations expérimentales ont confirmé la justesse des calculs de la version 7.3 qui fut utilisée pour la conception de la poudre finale.

- FACTSage utilise la nomenclature conventionnelle pour désigner les composés stœchiométriques purs (e.g. oxyde d'aluminium : Al_2O_3). Cependant, le logiciel nomme les solutions solides par leur structure cristalline (e.g. austénite : FCC_A1). Un problème dans l'appellation des solutions solides peut survenir lorsque l'une d'entre elles disparaît lorsque la température change. Pour le système Fe-Ni-Cr-Nb-Al-C, FACTSage donne l'appellation FCC_A1#1 à la phase FCC dominante, soit l'austénite. Les carbures de Nb ont aussi une structure FCC et prennent l'appellation FCC_A1#2. Le problème d'identification survient à très hautes températures, soit lorsque l'austénite est presque complètement dissoute dans le liquide, mais que les carbures de niobium sont toujours stables. À ces températures, FACTSage renomme les NbC comme étant la phase FCC dominante (i.e. FCC_A1#1), ce qui rend la lecture de certains graphiques problématique. Ces derniers sont annotés dans la section qui suit.

3.1.1 Première atomisation : Poudre AFA3 atomisée au gaz

La première poudre d'acier AFA a été atomisée au gaz (N_2) et avait pour objectif de maximiser la formation de NbC dans sa microstructure. De cette façon, il serait possible d'évaluer si une fraction volumique élevée de NbC dans la microstructure aide à l'atteinte d'une bonne résistance à l'adoucissement et à l'usure à hautes températures. Pour ce faire, la teneur en carbone de l'acier fut fixée à 1,0 %_m, soit une teneur pour laquelle la littérature a démontré qu'il était possible de mettre en forme des poudres d'aciers à outils sans fissuration (voir Section 2.3.2). Afin de lier tout le carbone disponible, un minimum de 7,75 %_m de Nb doit être ajouté à l'acier puisque le NbC présente un ratio stœchiométrique de 1 :1 ($M_{\text{Nb}} = 92,9$ et $M_{\text{C}} = 12,0$). De plus, un excédent de 2,25 %_m Nb est ajouté à l'acier puisque les travaux décrits à la Section 2.2.1 suggèrent que le Nb en

solution dans l'austénite aide à la stabilisation de la couche protectrice d' Al_2O_3 à hautes températures. Au total, 10 %_m de Nb est ainsi ajouté à l'acier AFA3. Pour assurer une bonne résistance à l'oxydation, il est nécessaire d'avoir suffisamment de Cr et d'Al en solution dans l'austénite à hautes températures. C'est pourquoi 12 %_m de Cr et 4 %_m Al sont ajoutés à l'acier AFA3, ce qui permet d'obtenir une teneur d'approximativement 14 %_m de Cr et 4 %_m d'Al dans l'austénite à 1000 °C selon les estimations FACTSage. Ces valeurs sont similaires à celles estimées à la même température pour l'acier AFA corroyé Fe – 25Ni – 15Cr – 4Al – 2,5Nb développé par ORNL. Finalement, 24 %_m de Ni est ajouté afin de stabiliser la structure austénitique. La composition chimique finale de l'acier AFA3 est donc Fe – 24Ni – 12Cr – 10Nb – 4Al – 1C.

La Figure 3.2 présente les fractions volumiques des phases prédites dans l'acier AFA3 entre 700 °C et 1700 °C telles que calculées par FACTSage 7.3. Comme cette dernière le montre, une structure austénitique contenant environ 10 %_m de carbures de Nb et des intermétalliques NiAl est à prévoir sur toute la plage de températures d'intérêt. La transition dans l'appellation de la phase FCC_A1#1 de l'austénite vers les carbures de Nb à environ 1300 °C est présentée sur la figure. Le Tableau 3.1 présente les intervalles de température pour lesquels les phases prédites sont stables. Les éléments principaux qui les composent y sont aussi présentés.

Tableau 3.1 Phases prédites dans l'acier AFA3, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.

Phases	Intervalle de températures	Éléments principaux (%_a décroissant)
Austénite	... – 1349 °C	Fe – Ni – Cr – Al – Nb
NiAl	... – 1059 °C	Ni – Al – Fe
NbC	... – 1692 °C	Nb – C
Liquide	1249 °C - ...	

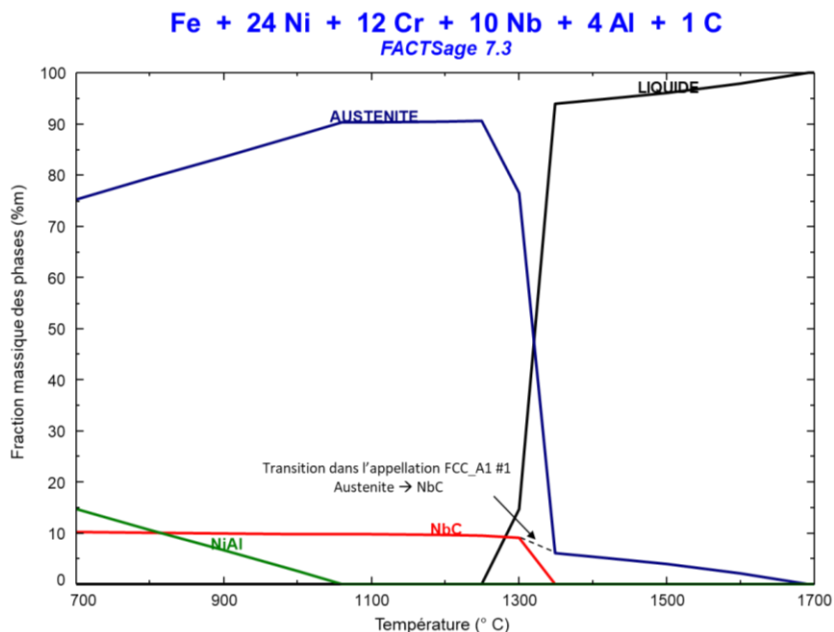


Figure 3.2 Fraction massique des phases prédites dans l'acier AFA3 entre 700 °C et 1700 °C.

Le liquidus de l'acier AFA3 est estimé à 1692 °C. Sous cette température, une certaine quantité de carbures de Nb demeurent stables dans le liquide. Cependant, la température de préparation de l'acier avant l'atomisation avoisine 1600 °C. Un bouchon s'est donc créé dans la buse d'atomisation (voir Figure 3.3) et des observations du bouchon récupéré montrent bien la présence d'une grande quantité de NbC. La Figure 3.4 présente une micrographie en MEB d'une coupe transversale de l'alliage solidifié à l'intérieur de la buse d'atomisation. À la suite de cette observation, la difficulté d'atomiser des poudres d'acier à outils présentant une teneur en Nb supérieure à 5 %_m a été relevée dans la littérature (voir Section 2.1.1).



Figure 3.3 Photographie du bouchon formé à l'embout de la buse d'atomisation et préparation d'une coupe transversale de l'alliage solidifié dans la buse d'atomisation.

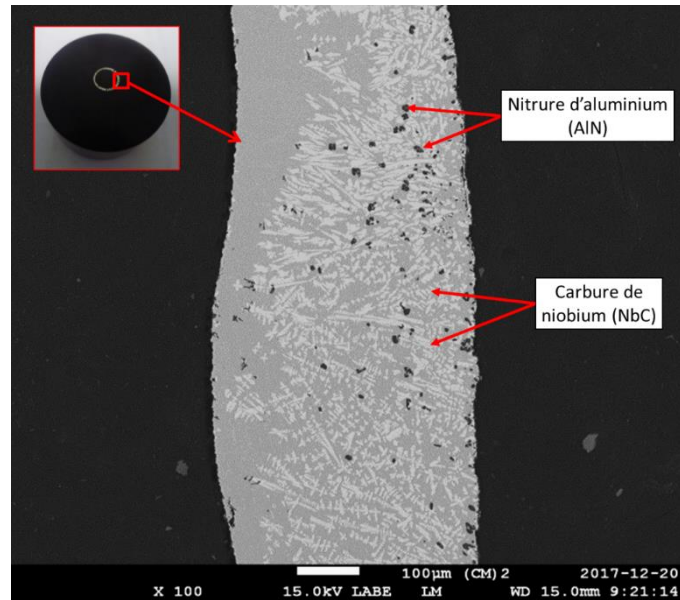


Figure 3.4 Micrographie MEB d'une coupe transversale de l'alliage solidifié récupéré dans la buse d'atomisation de la poudre AFA3. Une grande quantité de NbC est observée.

Par ailleurs, une erreur qui s'est finalement avérée très utile s'est produite lors de l'atomisation de la poudre AFA3 et une deuxième poudre ne contenant pas de Nb, mais bien du molybdène (Mo), a aussi été atomisée. Cette nouvelle poudre appelée AFA3-Mo présente une composition en tout point identique à la poudre AFA3 originale à part le remplacement du Nb par le Mo. La composition chimique de la poudre AFA3-Mo est donc Fe – 24Ni – 12Cr – 10Mo – 4Al – 1C. La Figure 3.5 présente les fractions massiques des phases prédites entre 700 °C et 1500 °C telles que calculées par FACTSage 7.3 pour l'acier AFA3-Mo. De plus, le Tableau 3.2 dénote les éléments importants qui les constituent ainsi que les plages de températures pour lesquelles elles sont stables. Selon les estimations FACTSage, une microstructure austénitique dans laquelle se trouvent environ 17 %_m de carbures riches en Cr de type $M_{23}C_6$, 6 %_m de carbures riches en Mo de type M_6C et des intermétalliques NiAl est à prévoir sur toute la plage de températures d'intérêt (i.e. 700 °C – 1000 °C). De plus, le liquidus de la poudre AFA3 est estimé à 1309 °C. Des changements dans la stabilité relative des différents carbures à des températures supérieures à 1130 °C mènent à la formation de carbures riches en Mo de type M_2C .

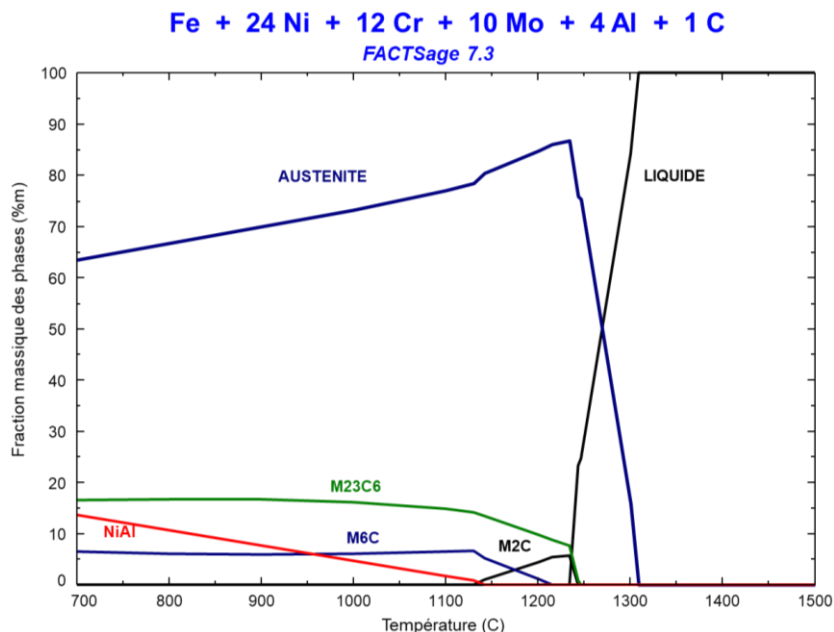


Figure 3.5 Fraction massique des phases prédites dans l'acier AFA3-Mo entre 700 °C et 1500 °C.

Tableau 3.2 Phases prédites dans l'acier AFA3-Mo, les intervalles de température dans lesquels elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.

Phases	À 800 °C	Intervalle de températures	Éléments principaux (%a décroissant)
Austénite	66,7 %m	... – 1309 °C	Fe – Ni – Al – Cr – Mo
M₂₃C₆	16,7 %m	... – 1246 °C	Cr – Fe – C – Mo
NiAl	10,5 %m	... – 1142 °C	Ni – Al – Fe
M₆C	6,1 %m	... – 1215 °C	Mo – Fe – C – Cr
M₂C	0 %m	1130 °C – 1244 °C	Mo – C – Cr – Fe
Liquide	0 %m	1234 °C – ...	

La poudre AFA3-Mo a été atomisée au gaz (N₂) et a été tamisée afin de conserver seulement les particules plus petites que 75 µm. La Figure 3.6 présente la morphologie sphérique des particules d'acier AFA3-Mo, qui contiennent très peu de satellites, soit de petites particules attachées à la surface des particules plus grosses. La microstructure de la poudre présentée à la Figure 3.6b consiste en une matrice austénitique dans laquelle est dispersée un réseau de carbures riches en Mo et de carbures riches en Cr. Elle présente une dureté de 405 HV_{0.05} (41,1 HRC).

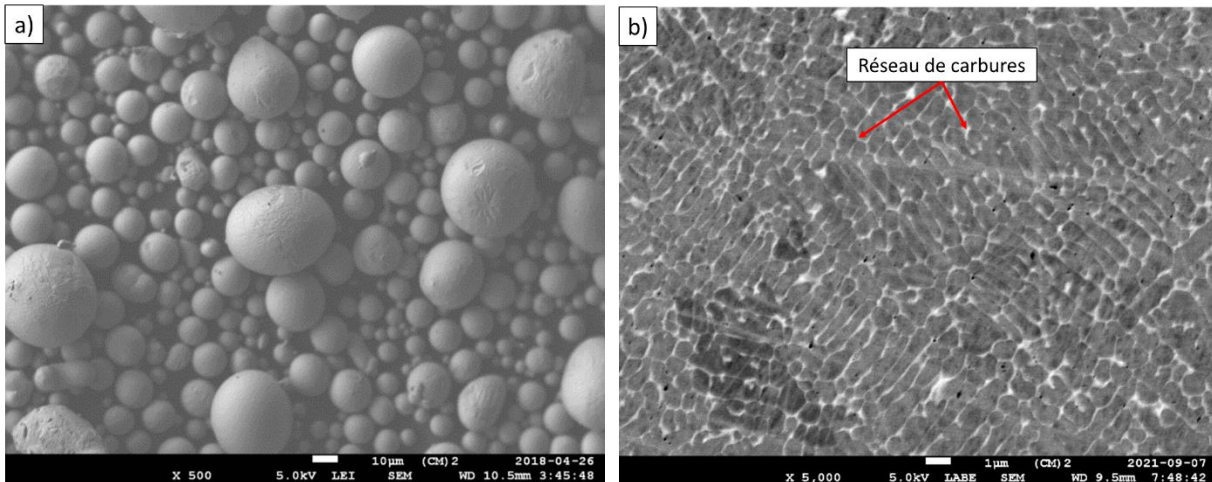


Figure 3.6 Micrographie MEB montrant a) la morphologie sphérique et b) la microstructure des particules de poudre AFA3-Mo.

Des essais d'impression par L-PBF ont permis d'étudier la mise en forme de la poudre AFA3-Mo par ce procédé. Pour ce faire, plusieurs échantillons de 1 à 2 millimètres d'épaisseur ont été déposés sur une plaque d'impression en acier 1045 afin d'identifier des paramètres opérationnels permettant l'atteinte d'un dépôt dense et sans fissuration (voir Figure 3.7). La faible quantité de poudre expérimentale AFA3-Mo disponible pour l'impression a fait en sorte qu'il n'a pas été possible de produire des échantillons volumineux à ce stade du projet. À la suite de l'impression, la plaque d'impression a été découpée afin de préparer des échantillons pour la caractérisation microstructurale et l'évaluation sommaire des propriétés (i.e. dureté et résistance à l'usure). La microstructure des échantillons fut caractérisée à l'état tel qu'imprimé et aussi à la suite d'un traitement thermique. Le traitement thermique appliqué consiste en un traitement d'homogénéisation de 2 heures à 1100 °C suivi d'un séjour de 2 heures à 800 °C. Comme le montre la Figure 3.5, un séjour prolongé à 1100 °C devrait permettre de mettre en solution une quantité élevée d'intermétallique NiAl tout en évitant la formation de carbures M_2C qui sont instables à basses températures. La durée du traitement d'homogénéisation doit être suffisamment longue pour permettre de réorganiser le réseau de carbures en une distribution homogène de fins carbures. Finalement, un revenu de 2 heures à 800 °C est appliqué afin de permettre la précipitation secondaire de l'intermétallique NiAl et stabiliser la microstructure pour des applications à hautes températures.

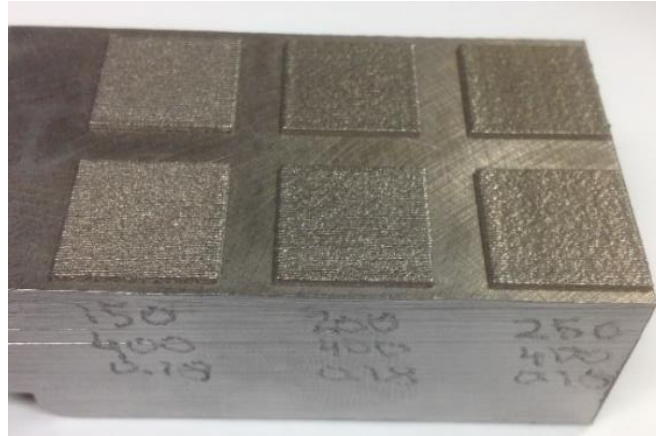


Figure 3.7 Échantillons minces d'acier AFA3-Mo déposés par L-PBF sur la plaque d'impression.

À l'état tel qu'imprimé, la microstructure de l'acier AFA3-Mo mis en forme par L-PBF est très semblable à la microstructure de la poudre AFA3-Mo. Ce résultat était à prévoir puisque les taux de refroidissement du métal liquide lors de l'atomisation et lors du procédé de L-PBF sont tous deux très élevés. En effet, le taux de refroidissement lors de l'atomisation au gaz (10^5 K/s [77]) est semblable à celui rencontré lors de la mise en forme par L-PBF (10^6 K/s [78, 79]). Des observations expérimentales en MEB, présentées à la Figure 3.8, montrent la microstructure obtenue à la suite du traitement thermique d'homogénéisation (i.e. 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C). Celle-ci consiste en une matrice austénitique dans laquelle une distribution de carbures riche en Cr, de carbures riches en Mo et de NiAl est observée. Les carbures et l'intermétallique NiAl observés dans la microstructure sont bien distribués et ont un diamètre moyen de l'ordre du micromètre. Ces observations confirment les résultats obtenus par simulation FACTSage (voir Figure 3.5). La dureté des échantillons traités thermiquement est de 361 HV_{0.5} (38,5 HRC) tandis que la dureté des échantillons tels que fabriqués est de 426 HV_{0.5} (43,4 HRC)

Afin d'évaluer les hypothèses de départ, les échantillons traités thermiquement ont été testés en usure à hautes températures. Les essais d'usure sont réalisés sur un tribomètre bille sur bloc, soit un dispositif qui permet d'appliquer une force entre une bille d'alumine et la surface du matériau pour ensuite effectuer un mouvement répétitif de va-et-vient pour une durée prédéterminée. Ces essais ont été effectués à 400 °C et à 800 °C pendant 4 heures après quoi la profondeur d'usure totale est évaluée par un profilomètre optique.

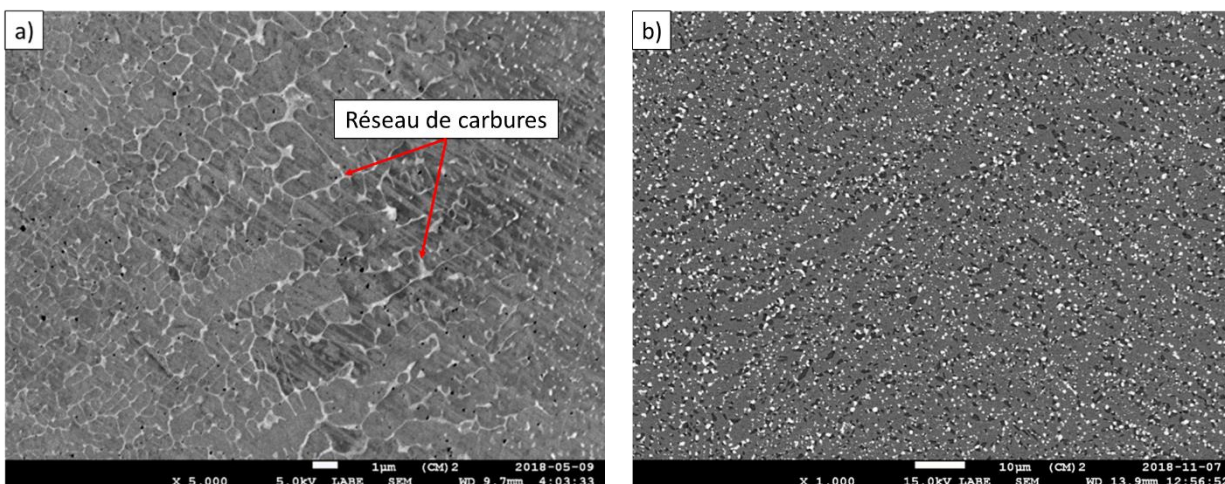


Figure 3.8 Micrographie MEB montrant la microstructure d'un échantillon L-PBF produit à partir de la poudre AFA3-Mo à l'état a) tel qu'imprimé et b) traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

Les profondeurs maximales d'usure mesurées à 400 °C et à 800 °C sont comparées à celles mesurées sur les matériaux hautes températures de notre partenaire et sur l'acier austénitique de référence, le Nitronic 60. Les résultats présentés à la Figure 3.9 montrent que l'acier AFA3-Mo a une excellente résistance à l'usure aux deux températures d'essais. Sa performance à 400 °C est supérieure à celle des aciers austénitiques présentement utilisés pour les applications visées (i.e. AA1 et AA2) et l'acier austénitique Nitronic 60. De plus, la résistance à l'usure de l'acier AFA3-Mo à 400 °C est similaire à celle d'alliages à forte teneur en Co. Cependant, un essai d'oxydation à hautes températures a montré que la protection de l'acier via la formation d'une couche d'alumine n'est pas observée, possiblement en raison de la très faible teneur en Cr dans l'austénite. En effet, sans la présence de Nb dans l'acier AFA3-Mo, la majorité du Cr est utilisé pour former des carbures riches en chrome. Le Cr restant en solution dans l'austénite, estimé à 5 %_m par FACTSage, est insuffisant pour assister la formation de la couche d'Al₂O₃ via son rôle de capteur d'oxygène (voir Section 2.2.1). La Figure 3.10 présente une micrographie en MEB d'une coupe transversale d'un échantillon d'acier AFA3-Mo traité thermiquement à la suite d'un essai d'oxydation de 24 heures à 900 °C dans l'air. Cette figure montre la formation de nodules d'oxydes riches en Fe et en Cr à la surface de l'acier, sous lesquels se forme une couche d'oxyde d'aluminium non-protectrice.

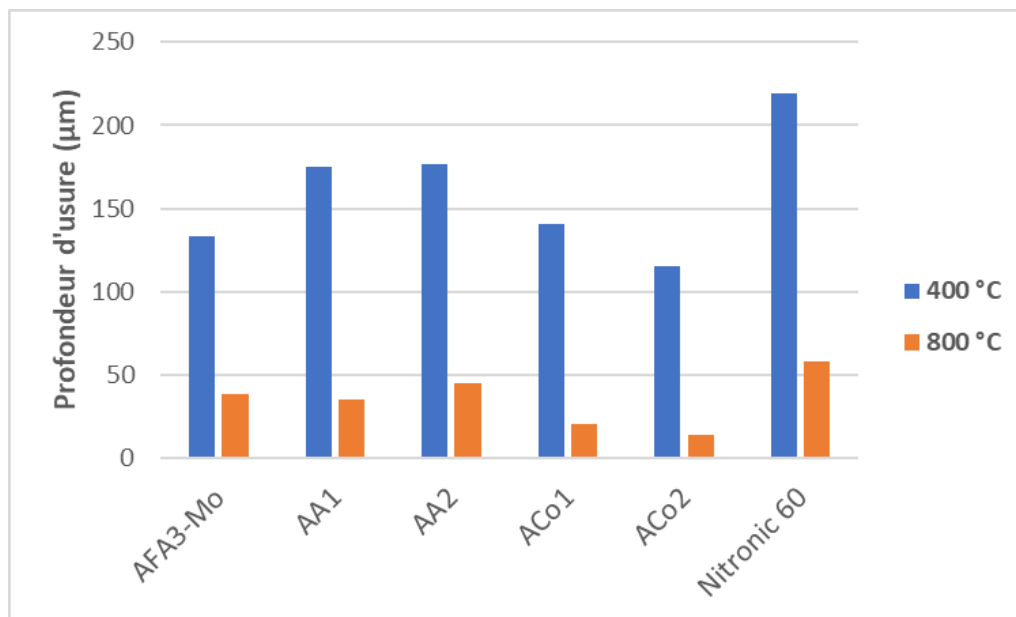


Figure 3.9 Résultats des essais d'usure effectués sur l'acier AFA3-Mo à 400 °C et 800 °C. Les résultats sont comparés aux matériaux hautes températures de notre partenaire et à l'acier austénitique Nitronic 60.

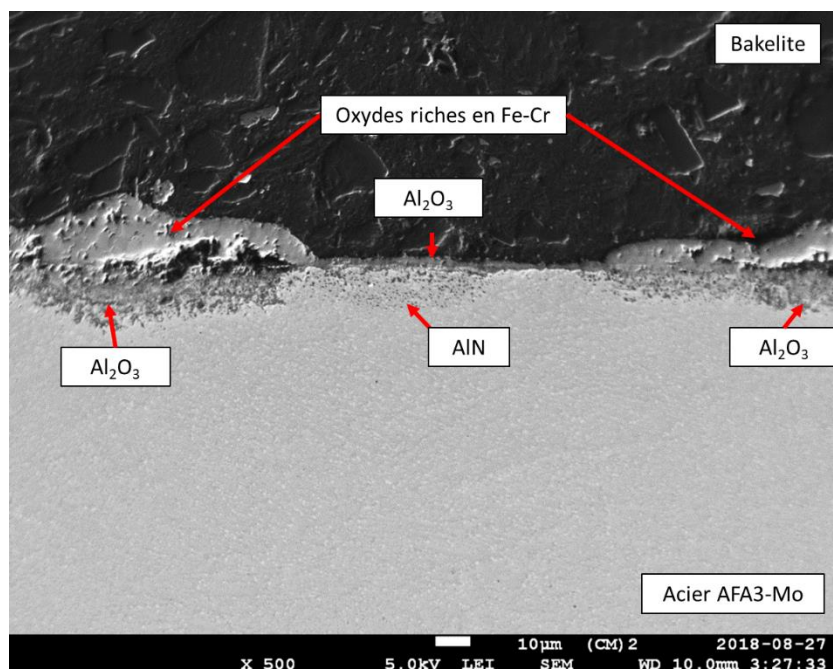


Figure 3.10 Micrographie en MEB d'un échantillon AFA3-Mo traité thermiquement à la suite d'un essai d'oxydation de 24 heures à 900 °C dans l'air.

En conclusion, les travaux effectués sur les poudres AFA3 et AFA3-Mo ont permis d'en apprendre davantage sur le système Fe-Ni-Cr-Nb-Al-Mo-C. Les points importants pour la suite du projet sont les suivants :

- Il est nécessaire de limiter la teneur en Nb dans la poudre afin de maintenir le liquidus de l'acier sous une limite acceptable et permettre l'atomisation de cette dernière. Cette limite est fixée à 1450 °C, ce qui permet l'atteinte d'une surchauffe d'environ 150 °C avec l'équipement d'atomisation disponible (i.e. atomisation à 1600 °C).
- La résistance à l'usure des échantillons produits par L-PBF à partir de la poudre AFA3-Mo est excellente. Cependant, cette poudre ne contient pas de Nb, ce qui fait en sorte que sa microstructure ne présente pas de NbC. Puisque l'une des hypothèses principales du projet est l'atteinte d'une haute résistance à l'usure via la formation d'une fraction volumique élevée de NbC, il sera nécessaire d'atomiser une nouvelle poudre contenant du Nb afin de valider notre hypothèse.
- La formation de carbures riches en chrome a pour effet de diminuer la teneur en Cr dans l'austénite à hautes températures ($\approx 5\%_m$), ce qui diminue significativement la résistance à l'oxydation de l'acier.

3.1.2 Deuxième atomisation : Poudre AFA5 atomisée à l'eau

La conception de la poudre d'acier AFA5 s'inspire des points importants relevés lors de la caractérisation et des essais effectués sur les poudres AFA3 et AFA3-Mo. De plus, la poudre AFA5 a pour objectif particulier d'évaluer la possibilité de mettre en forme des échantillons par L-PBF à partir d'une poudre AFA atomisée à l'eau. L'utilisation de poudres atomisées à l'eau présente un avantage industriel significatif puisque le coût de production de telles poudres est beaucoup plus faible que celui de poudres atomisées au gaz ou au plasma.

Une approche similaire à celle utilisée pour la conception de la poudre d'acier AFA3 est employée pour la conception de la poudre d'acier AFA5. La teneur en carbone a encore une fois été fixée à 1,0 %_m afin d'atteindre une fraction volumique élevée de carbures dans la microstructure tout en

limitant les risques de fissuration lors de la déposition par L-PBF. Par la suite, la teneur en Nb a été fixée en prenant compte que les NbC doivent être solubles dans le liquide à une température d'environ 1450 °C afin de permettre l'atomisation. Cette limite vis-à-vis le liquidus de l'acier AFA5 fixe la teneur en Nb à 3 %_m. La teneur en Cr est définie en prenant en considération qu'une quantité importante sera consommée par le surplus de carbone libre pour la formation de carbures riches en Cr. En effet, environ 0,39 %_m de C se lie au 3 %_m de Nb allié à la poudre AFA5 selon les relations stœchiométriques/massiques suivantes (pour 100 g de poudre AFA5):

$$aNb + bC = cNbC$$

$$a = b = c$$

$$\frac{3 \text{ g Nb}}{92} = \frac{x \text{ g C}}{12}$$

$$x = 0,39 \text{ g C}$$

Le carbone libre restant, soit 0,61 %_m (i.e. 1,0 – 0,39 %_m), formera des carbures avec le chrome en solution dans l'austénite. Au total, environ 8 %_m de Cr est ainsi consommé pour la formation de carbures alliés riches en Cr. Un total de 22 %_m de Cr est donc ajouté à l'acier AFA5 afin d'atteindre une teneur en Cr suffisante dans l'austénite à hautes températures pour assurer une bonne résistance à l'oxydation (\approx 14 %_m). La teneur en Al de l'acier AFA5 a été légèrement augmentée par rapport à celle de l'acier AFA3-Mo, passant de 4 %_m à 5,5 %_m. Cette modification est justifiée par la faible résistance à l'oxydation de l'acier AFA3-Mo à 900 °C. Finalement, 17 %_m de Ni est ajouté à l'acier AFA5 afin de stabiliser une structure austénitique sur toute la plage de températures d'intérêt. La composition chimique finale est donc Fe – 22 Cr – 17 Ni – 5,5 Al – 3 Nb – 1 C.

La Figure 3.11 présente les fractions massiques des phases prédites dans l'acier AFA5 en fonction de la température. Le logiciel FACTSage 7.1 prédit une microstructure austénitique dans laquelle on retrouve une fraction massique importante de carbures et de NiAl. L'acier AFA5 devrait présenter 2 types de carbures soit des NbC et des carbures riches en Cr de type Cr₂₃C₆ sur toute la plage de températures d'intérêt. De plus, FACTSage 7.1 prédit que tous les NbC seront dissous dans le liquide à 1455 °C, ce qui concorde avec la limite imposée pour l'atomisation. Le Tableau 3.3 présente les intervalles de températures pour lesquels les différentes phases stables de l'acier AFA5 sont prédites ainsi que les éléments principaux qui les constituent.

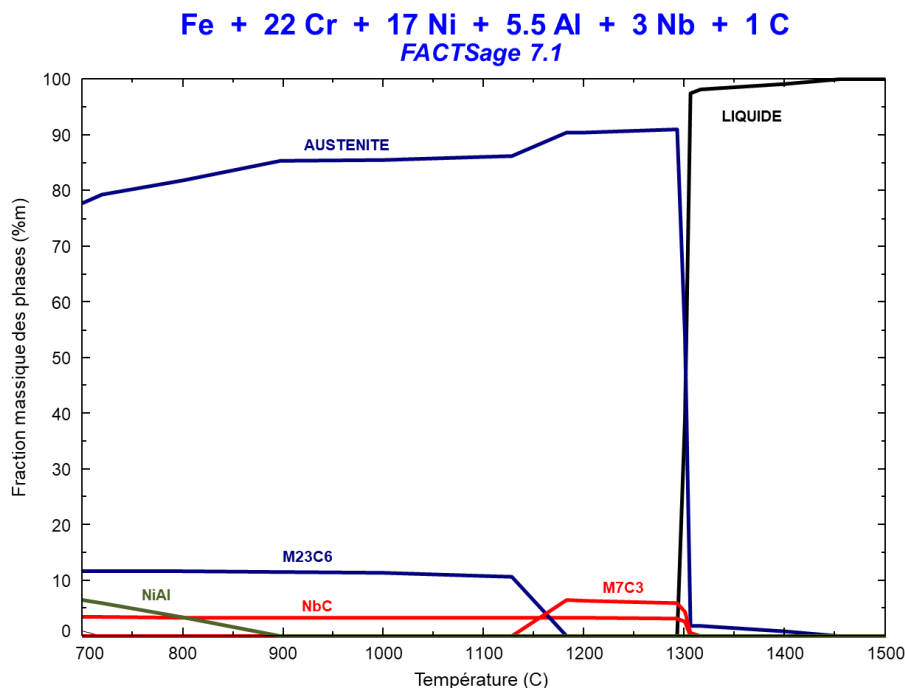


Figure 3.11 Fraction massique des phases de la poudre d'acier AFA5 entre 700 °C et 1500 °C. Calculée par FACTSage 7.1

Tableau 3.3 Phases prédites dans l'acier AFA5, les intervalles de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent. Selon FACTSage 7.1.

Phases	Intervalle de températures	Éléments principaux (% _a décroissant)
Austénite	... – 1306 °C	Fe – Ni – Cr – Al – Nb
M₂₃C₆	... – 1183 °C	Cr – C – Fe
NiAl	... – 898 °C	Ni – Al
M₇C₃	1128 °C – 1316 °C	Cr – C – Fe
NbC	... – 1454 °C	Nb – C
Liquide	1292 °C – ...	

La poudre d'acier AFA5 a été atomisée à l'eau et a ensuite été tamisée afin de garder seulement les particules plus petites que 75 µm pour les essais d'impression par L-PBF. Comparativement à la poudre d'acier AFA3-Mo atomisée au gaz, la poudre d'acier AFA5 a une morphologie très irrégulière (voir Figure 3.12). La surface de la poudre est recouverte d'une fine couche d'oxyde riche en aluminium. La microstructure de la poudre telle qu'atomisée contient des carbures de

niobium et des carbures riches en chrome. De plus, des oxydes d'aluminium convolutés sont observés dans le cœur des particules. La dureté de la poudre AFA5 est de 662 HV_{0.05} (58,4 HRC). Cette dureté est significativement plus élevée que celle mesurée sur la poudre AFA3-Mo et peut être due à la présence de carbures de Nb dans la microstructure de la poudre AFA5.

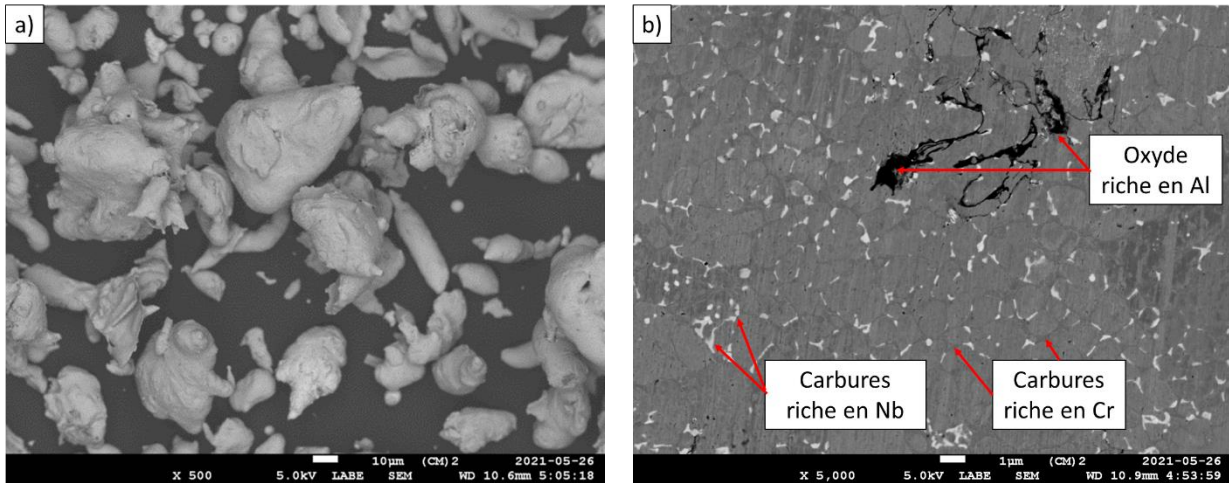


Figure 3.12 Micrographies MEB montrant a) la morphologie irrégulière des particules et b) la microstructure des particules et l'oxydation interne de la poudre AFA5.

Des essais d'impression L-PBF similaires à ceux réalisés avec la poudre AFA3-Mo ont été effectués avec la poudre AFA5. Cependant, l'impression a dû être arrêtée après seulement une quinzaine de couches puisqu'un écart important se creusait entre le dessus des échantillons et le lit de poudre. L'hypothèse qui permet d'expliquer ce phénomène est que la densité apparente de la poudre AFA5 à morphologie irrégulière est trop faible, ce qui fait que la densité du lit de poudre est aussi trop faible. Lorsque le laser fusionne les régions qui représentent les échantillons à produire, il n'y a pas suffisamment de poudre à fusionner pour remplir l'espace. Cet écart entre le dessus de l'échantillon et le dessus du lit de poudre continu à croître jusqu'à ce que l'épaisseur effective du lit de poudre que le laser doit fusionner devienne si importante que le laser n'est plus en mesure de fusionner complètement la poudre située dans ces régions. La Figure 3.13 illustre le mécanisme par lequel un écart entre le dessus des échantillons et le dessus du lit de poudre se creuse lorsque la densité apparente de la poudre est trop faible. À fin de comparaison, la densité apparente de la poudre AFA5 atomisée à l'eau est de 2,20 g/cm³ tandis que celle de la poudre AFA3-Mo atomisée au gaz est de 4,38 g/cm³.

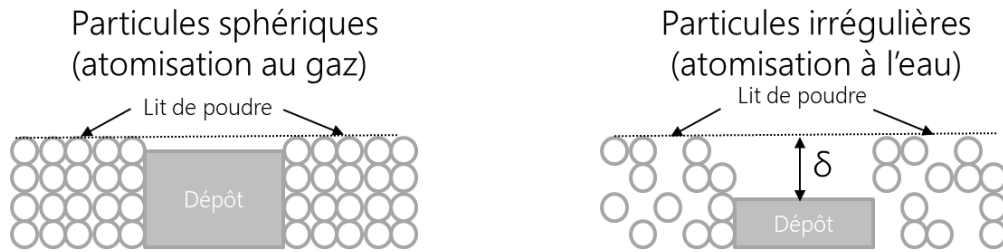


Figure 3.13 Schéma du mécanisme par lequel un écart (δ) entre le dessus des échantillons et le dessus du lit de poudre se crée lorsque la densité apparente de la poudre est trop faible.

La Figure 3.14 montre le plateau à la suite de l'arrêt de l'impression. Bien que l'impression fût arrêtée, certains échantillons ont été récupérés et ont permis d'effectuer une caractérisation microstructurale sommaire et une évaluation des propriétés d'intérêt. Il n'a cependant pas été possible d'identifier des paramètres opérationnels menant à l'impression d'échantillons denses et sans fissuration à partir de la poudre AFA5 atomisée à l'eau. La figure montre que des billes de métal fusionné sont observées à la surface de certains échantillons. La formation de ces dernières peut être expliquée par la faible mouillabilité du métal liquide due aux teneurs élevées en carbone et en oxygène de la poudre AFA5 atomisée à l'eau, tel que décrit à la Section 2.3.

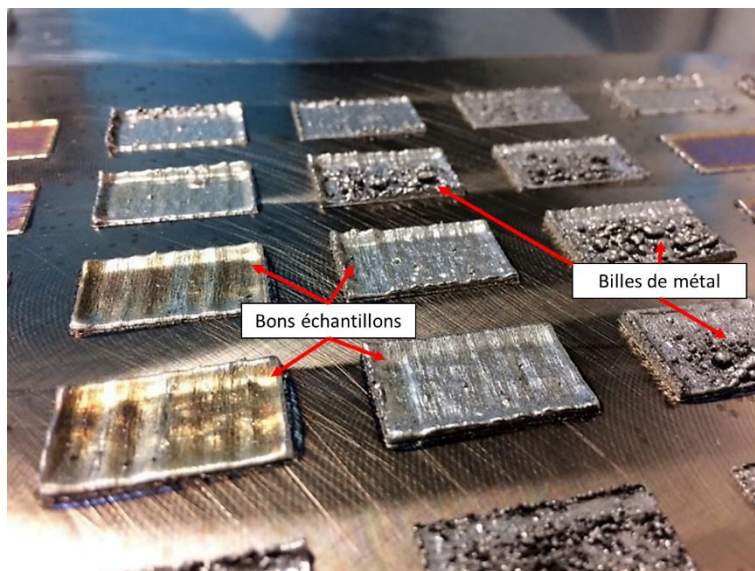


Figure 3.14 Photographie de la plateforme à la suite de l'arrêt de l'impression de la poudre d'acier AFA5. Des billes de métal fusionné sont observées sur certains échantillons.

La microstructure de l'acier AFA5 à l'état tel qu'imprimé présentée à la Figure 3.15 est très semblable à celle de la poudre AFA5. De plus, la microdureté des échantillons tels qu'imprimés est de 653 HV_{0.5} (58 HRC), soit une dureté similaire à celle mesurée sur la poudre AFA5 telle qu'atomisée (662 HV_{0.05}). Les échantillons AFA5 ont été soumis à un traitement thermique identique à celui appliqué aux échantillons AFA3-Mo, soit 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C. La microstructure résultante consiste en une matrice duplex, contenant de l'austénite et de la ferrite, dans laquelle sont dispersés de fins carbures de Nb, des carbures de Cr plus imposants et des intermétalliques NiAl. Cette microstructure est différente de la structure complètement austénitique prédite par FACTSage 7.1 (voir Figure 3.11). Comme il a été discuté en introduction à cette section, la mise à jour du logiciel FACTSage vers la version 7.3 a permis de prédire avec justesse les phases en présence dans l'acier AFA5. Ces estimations sont présentées à la Figure 3.16 et au Tableau 3.4. Selon FACTSage, cette microstructure duplex contient environ 30 %_m de ferrite, 3 %_m de carbures de Nb, 12 %_m de carbures riches en Cr et des intermétalliques NiAl. La dureté des échantillons traités thermiquement est de 429 HV_{0.5} (43,5 HRC), soit une dureté plus élevée que celle des échantillons AFA3-Mo traités thermiquement (38,5 HRC). Cette augmentation de la dureté pourrait être due au remplacement des carbures riches en Mo par des carbures riches en Nb.

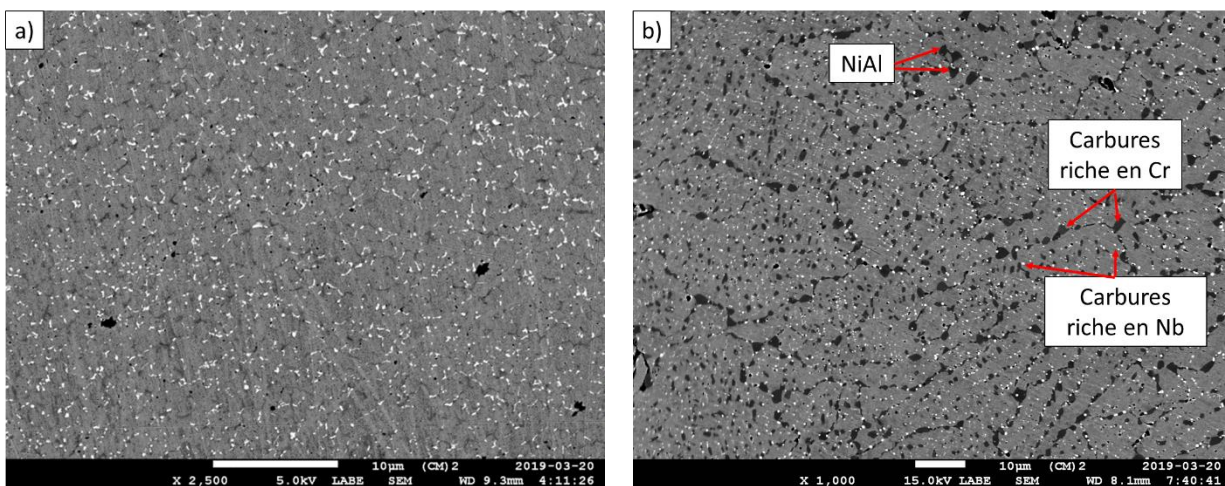


Figure 3.15 Micrographie MEB montrant la microstructure des échantillons L-PBF produits à partir de la poudre AFA5 à l'état a) tel qu'imprimé et b) traité thermiquement (i.e. 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

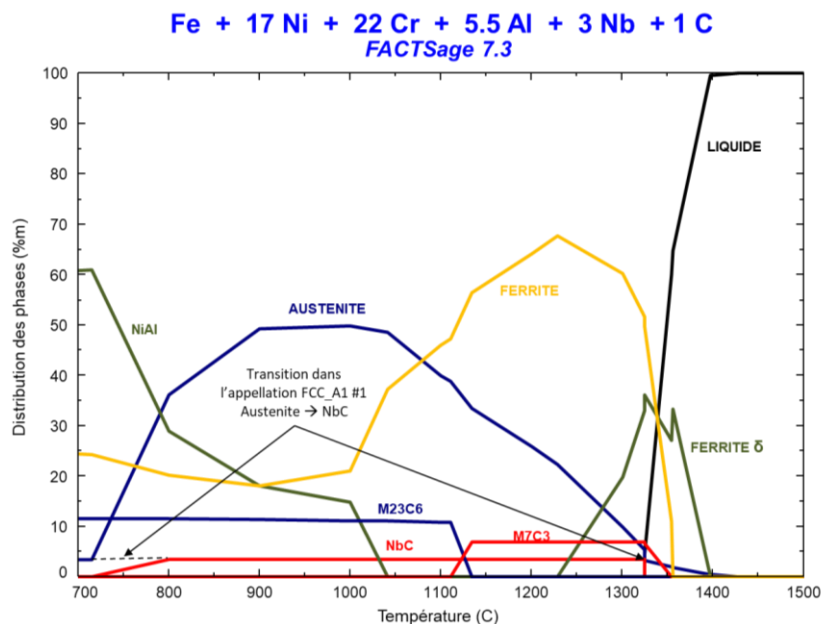


Figure 3.16 Fraction massique des phases de la poudre d'acier AFA5 entre 700 °C et 1500 °C. Calculée par FACTSage 7.3

Tableau 3.4 Phases prédites dans l'acier AFA5, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent. Selon FACTSage 7.3.

Phases	À 800 °C	Intervalle de températures	Éléments principaux (% _a décroissant)
Austénite	36,2 %m	714 °C – 1324 °C	Fe – Cr – Ni – Al
Ferrite	28,9 %m	... – 1356 °C	Fe – Cr – Al – Ni
Ferrite-δ	0 %m	1228 °C – 1398 °C	Fe – Cr – Ni – Al
M ₂₃ C ₆	11,4 %m	... – 1134 °C	Cr – C – Fe
NiAl	20,2 %m	... – 1041 °C	Ni – Al – Fe
M ₇ C ₃	0 %m	1110 °C – 1354 °C	Cr – C – Fe
NbC	3,4 %m	... – 1428 °C	Nb – C
Liquide	0 %m	1324 °C – ...	

La résistance à l'usure à 400 °C et 800 °C d'échantillons AFA5 traités thermiquement a été évaluée avec le tribomètre bille sur bloc. Les résultats obtenus montrent une excellente résistance à l'usure, légèrement supérieure à celle de l'acier AFA3-Mo (voir Figure 3.17). À 400 °C, la résistance à l'usure de l'acier AFA5 est supérieure à celle de tous les matériaux hautes températures de notre partenaire. À 800 °C, elle est équivalente à celle des aciers austénitiques utilisés par notre

partenaire, mais est légèrement inférieure aux alliages à forte teneur en cobalt (i.e. ACo1 et ACo2). Aux deux températures d'essais, la résistance à l'usure de l'acier AFA5 est supérieure à celle de l'acier austénitique Nitronic 60. De plus, la surface de l'acier AFA5 à la suite de l'essai d'usure à 800 °C montre une très faible oxydation comparativement à la surface de l'acier AFA3-Mo après le même essai. La Figure 3.18 témoigne de l'excellente résistance à l'oxydation de l'acier AFA5 à la suite d'une exposition à 800 °C.

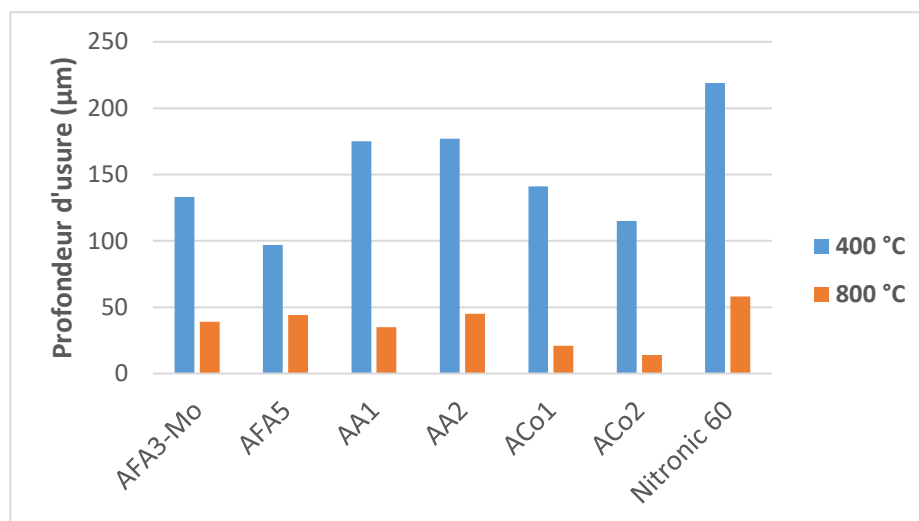


Figure 3.17. Résultats des essais d'usure effectués sur l'acier AFA5 à 400 °C et 800 °C. Les résultats sont comparés aux matériaux hautes températures de notre partenaire et à l'acier austénitique Nitronic 60.

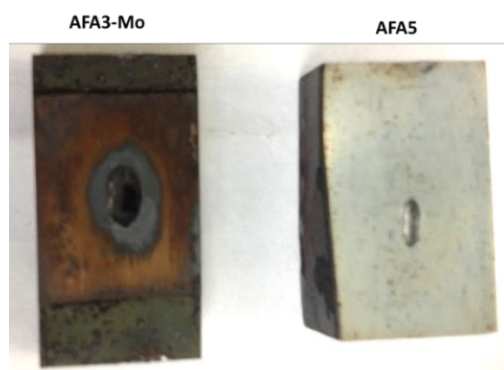


Figure 3.18 Surface des échantillons AFA3-Mo et AFA5 à la suite d'essais d'usure à 800 °C. La surface de l'échantillon AFA5 montre une résistance à l'oxydation marquée comparativement à celle de l'acier AFA3-Mo.

En conclusion, les travaux effectués sur l'acier AFA5 ont permis d'identifier plusieurs pistes d'optimisation pour permettre l'atteinte des objectifs du projet. Les points suivants ont été relevés et seront pris en compte lors de la conception de la poudre AFA6 :

- L'atomisation d'une poudre contenant 1 %_m de C et 3 %_m de Nb est possible avec l'équipement utilisé. Le liquidus de l'acier AFA5 est estimé à 1428 °C, soit environ 175 °C sous la température d'atomisation de 1600 °C.
- Il est difficile d'imprimer des poudres AFA atomisées à l'eau puisqu'elles présentent une faible densité apparente. La faible densité apparente de la poudre AFA5 fait en sorte qu'un écart important se creuse entre le dessus de l'échantillon imprimé et le dessus du lit de poudre. Pour l'instant, le projet se concentre sur des poudres sphériques atomisées au gaz.
- Le remplacement des carbures riches en Mo par des carbures riches en Nb a permis d'augmenter la dureté des échantillons, ce qui a légèrement augmenté la résistance à l'usure comparativement à l'acier AFA3-Mo.
- L'acier AFA5 a mieux résisté à l'oxydation à 800 °C que l'acier AFA3-Mo. La teneur en Cr (15,3 %_m) et en Al (3,3 %_m) dans l'austénite à hautes températures est donc adéquate.
- La microstructure contient une fraction importante de ferrite (29 %_m à 800 °C). FACTSage 7.3 réussi à prédire cette microstructure comparativement à la version 7.1 qui prédit une microstructure complètement austénitique. La prochaine poudre devra former une matrice complètement austénitique basée sur les prédictions de FACTSage 7.3.

3.1.3 Troisième atomisation : Poudre AFA6 atomisée au gaz

La poudre AFA6 est la dernière poudre atomisée dans le cadre du projet. Elle a été atomisée au gaz (N₂) puisqu'il a été impossible de mettre en forme des échantillons par L-PBF à partir de la poudre AFA5 atomisée à l'eau. Sa composition chimique est basée sur les éléments importants relevés dans les travaux décrits précédemment. Les teneurs en carbone (1 %_m) et en niobium (3 %_m) sont les mêmes que celles de l'acier AFA5. Les teneurs en Cr et en Al ont été légèrement diminuées comparativement à celles de l'acier AFA5 (20 %_m Cr et 4 %_m Al vs. 22 %_m Cr et 5,5 %_m Al) puisque ces éléments fortement alphagènes favorisent la stabilisation de la ferrite dans la

microstructure de l'acier AFA5. La teneur en Ni de la poudre AFA6, un élément gammagène, a été augmentée comparativement à celle de la poudre AFA5 (24 %_m vs. 17 %_m) afin d'éliminer la présence de ferrite dans la microstructure. De plus, 3 %_m de Mo a été ajouté à la poudre puisqu'il a été relevé dans la littérature que cet élément se retrouve dans les carbures de Cr de type $M_{23}C_6$ et en augmente la dureté [80]. Les détails de l'optimisation de la composition chimique à l'aide de FACTSage sont présentés à l'Annexe D. Finalement, 0,1 %_m Y a été ajouté à l'acier afin de protéger l'aluminium de l'oxydation lors de l'atomisation. En effet, l'oxyde d'yttrium est l'un des rares oxydes présentant une stabilité thermodynamique plus élevée que celle de l'oxyde d'aluminium. L'yttrium représente donc un choix logique comme désoxydant du bain liquide. La composition chimique finale de la poudre AFA6 est donc Fe – 24Ni – 20Cr – 4Al – 3Nb – 3Mo – 1C – 0,1Y.

La Figure 3.19 présente les prédictions de FACTSage 7.3 pour l'acier AFA6. Cet acier devrait présenter une structure complètement austénitique dans laquelle se trouvent environ 3 %_m de carbures de Nb, 13 %_m de carbures riches en Cr (i.e. $M_{23}C_6$) et des intermétalliques NiAl. Son liquidus est estimé à 1339 °C, soit suffisamment bas pour permettre l'atomisation d'une poudre à partir de cet acier. De plus, FACTSage prédit que des carbures de type M_7C_3 riche en Cr sont stable sur un court intervalle de température entre 1265 °C et 1305 °C. Ces températures sont cependant plus élevées que les températures d'applications visées pour la poudre AFA6. Le Tableau 3.5 présente les phases prédites dans l'acier AFA6, les intervalles de températures dans lesquels elles sont stables et les éléments principaux qui les composent.

Tableau 3.5 Phases prédites dans l'acier AFA6, les gammes de températures pour lesquelles elles sont stables et les éléments principaux qui les constituent.

Phases	À 800 °C	Intervalle de températures	Éléments principaux (% _a décroissant)
Austénite	70,4 %m	... – 1310 °C	Fe – Ni – Cr – Al – Mo – Nb
$M_{23}C_6$	13,0 %m	... – 1295 °C	Cr – C – Fe – Mo
NiAl	13,4 %m	... – 1194 °C	Ni – Al – Fe
M_7C_3	0 %m	1264 °C – 1306 °C	Cr – C – Fe – Mo
NbC	3,2 %m	... – 1339 °C	Nb – C
Liquide	0 %m	1293– ...	

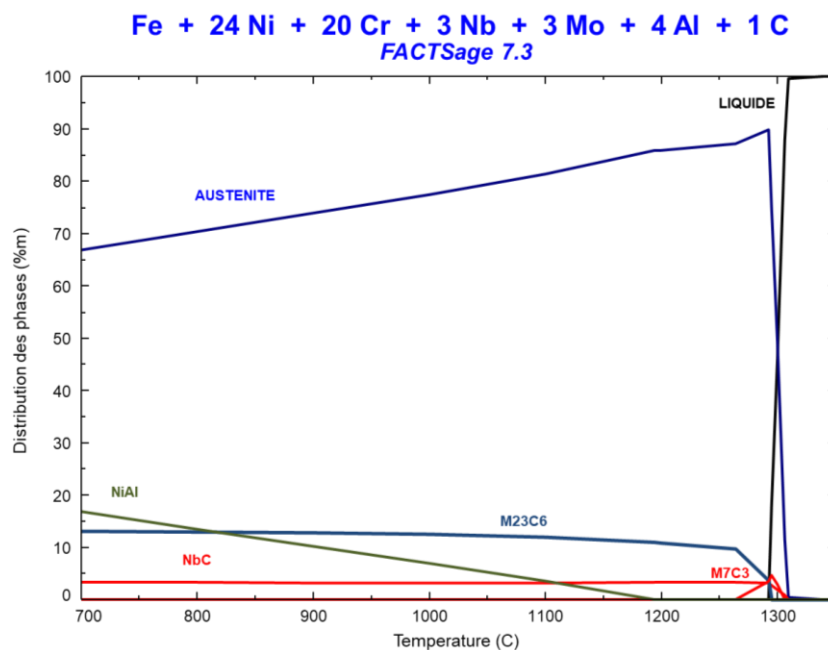


Figure 3.19 Distribution des phases de la poudre d'acier AFA6 entre 700 °C et 1500 °C.
Calculée par FACTSage 7.3.

Deux lots de poudre AFA6 ont été atomisés au gaz afin d’obtenir une quantité suffisante de poudre pour effectuer des essais d’impression d’échantillons volumineux par L-PBF. Chacun des lots a été préparé à partir d’environ 13,5 kg d’éléments purs (i.e. Fe, Ni, Cr, Al, Mo, Nb, Y) et d’un ferro-alliage Fe-Cr riche en carbone. Tous ces matériaux ont été fusionnés dans un creuset en zircone sous une atmosphère d’argon afin de limiter l’oxydation du bain. L’acier liquide a par la suite été atomisé par des jets de N₂ pressurisés et approximativement 12 kg de poudre ont été récupérés dans la chambre d’atomisation. Les paramètres d’atomisation (i.e. pression, débit, angle...) sont des informations confidentielles. La poudre récupérée a été tamisée pour en retirer les particules de plus de 75 µm après quoi un peu plus de 5,5 kg de poudre tamisée étaient disponibles pour les essais d’impression.

La composition chimique de chacun des lots a été évaluée individuellement par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) pour les éléments lourds (i.e. Ni, Cr, Al, Mo, Nb, Y) et par

combustion des gaz pour les éléments légers (i.e. O, N, C). Le Tableau 3.6 présente les résultats de l'analyse chimique de chacun des lots de poudre et les compare à la composition nominale de la poudre AFA6. Ce dernier montre que la composition réelle de la poudre est proche de la composition recherchée et que la teneur en oxygène est faible (≈ 650 ppm). À fin de comparaison, une poudre d'acier 316L atomisée au gaz montre une teneur en oxygène de 660 ppm tandis qu'une poudre d'acier 316L atomisée à l'eau montre une teneur en oxygène de 2400 ppm [81]. Les teneurs en oxygène des poudres AFA6 sont donc similaires à celles de poudres d'aciers austénitiques commerciales atomisées au gaz. Les deux lots de poudre tamisés ont par la suite été mélangés afin d'obtenir environ 11 kg de poudre pour effectuer des essais d'impression par L-PBF. La poudre AFA6 telle qu'atomisée présente une dureté $408 \text{ HV}_{0.5}$ ($41,6 \text{ HRC}$), soit une dureté similaire à celle de l'acier AFA3-Mo qui ne contient pas de Nb et une dureté significativement plus basse que celle de l'acier AFA5 qui contient 3 %_m de Nb. La dureté plus élevée de la poudre AFA5 pourrait être due à la formation de martensite dans sa microstructure à la suite d'un refroidissement rapide puisque l'acier AFA5 contient de la ferrite à l'état stable contrairement aux aciers AFA3-Mo et AFA6. Cependant, des observations microstructurales d'un échantillon attaqué (Nital 3%) d'acier AFA5 mis en forme à l'état tel qu'imprimé ne montre pas la présence de martensite dans la structure de l'acier AFA5 refroidi lentement, ce qui suggère qu'un autre mécanisme de durcissement structural (e.g. nanoprécipités, solution solide) provoque l'augmentation marquée de la dureté de l'acier AFA5.

Tableau 3.6 Composition chimique (%_m) réelle et nominale des poudres AFA6 atomisées au gaz.

	Fe	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	C	Y	O	N
Lot 1	Bal.	24,81	20,56	4,07	3,12	3,02	1,04	0,05	0,057	0,04
Lot 2	Bal.	24,38	19,50	3,88	3,07	3,06	0,97	0,03	0,073	0,04
Nominale	Bal.	24	20	4,0	3,0	3,0	1,0	0,1	---	---

3.2 Distribution de taille, morphologie et porosité

La flexibilité qu'offre le procédé L-PBF vis-à-vis du contrôle des paramètres d'impression importants (voir Section 2.3) fait en sorte qu'il est en théorie possible d'imprimer des poudres de distribution de taille variées. Il est cependant avantageux de sélectionner une distribution de taille

fine afin de réduire l'épaisseur du lit de poudre et d'ainsi augmenter la précision dimensionnelle des pièces imprimées. La tendance actuelle dans la littérature est d'utiliser des poudres présentant une distribution de taille de 15 – 45 μm . Dans le cadre du projet, un tamisage visant cette distribution de taille de particules aurait mené à une quantité de poudre insuffisante pour permettre l'impression de tous les échantillons nécessaires à l'évaluation des propriétés de l'acier AFA6. Pour cette raison, la poudre a été tamisée afin d'obtenir une distribution de taille plus large, soit de 0 – 75 μm . L'analyse de la distribution de taille de la poudre a été effectuée grâce à un analyseur de particules par laser Coulter LS200. La Figure 3.20 présente les résultats de l'analyse qui montrent trois caractéristiques soit : 1) une queue qui tend lentement vers 0 puisque les particules fines n'ont pas été retirées et 2) une cassure marquée à environ 70 μm qui témoigne du tamisage des particules de taille supérieure à 75 μm et 3) un léger épaulement à environ 100 μm qui suggère la présence de quelques particules grossières. Selon l'analyse, 10 %_v des particules présentent un diamètre moyen inférieur à 17 μm tandis que 10 %_v des particules présentent un diamètre moyen supérieur à 84 μm .

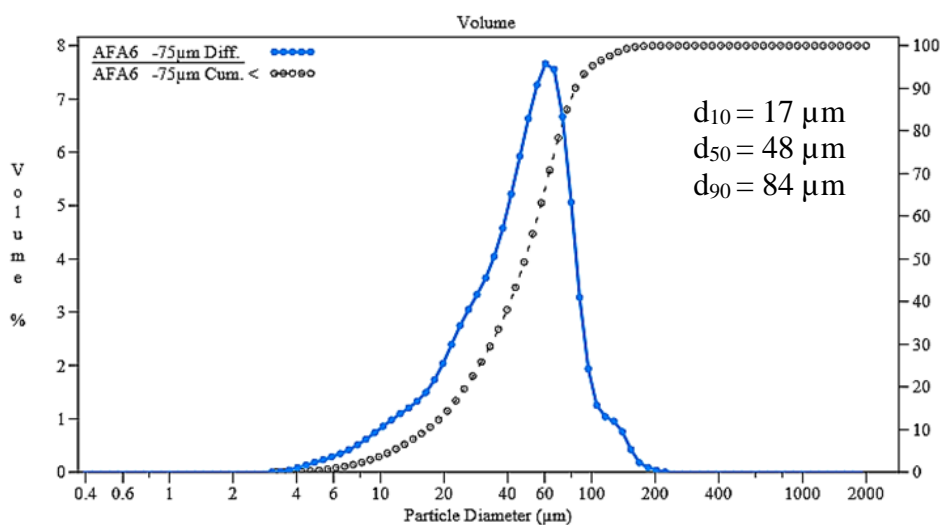


Figure 3.20 Distribution de la taille de la poudre AFA6 à la suite d'un tamisage à 75 μm .

Un échantillon de poudre AFA6 a été déposé sur un ruban adhésif en carbone afin d'observer la morphologie générale de cette dernière au MEB. La Figure 3.21a présente une micrographie prise à faible grossissement d'une centaine de particules de poudre AFA6 et montre bien la morphologie sphérique de la poudre. Plusieurs particules de moins de 10 μm sont observées, ce qui confirme les

résultats de l'analyse granulométrique. La poudre ne contient que très peu de satellites, soit de petites particules qui se collent à la surface de particules plus grosses durant l'atomisation.

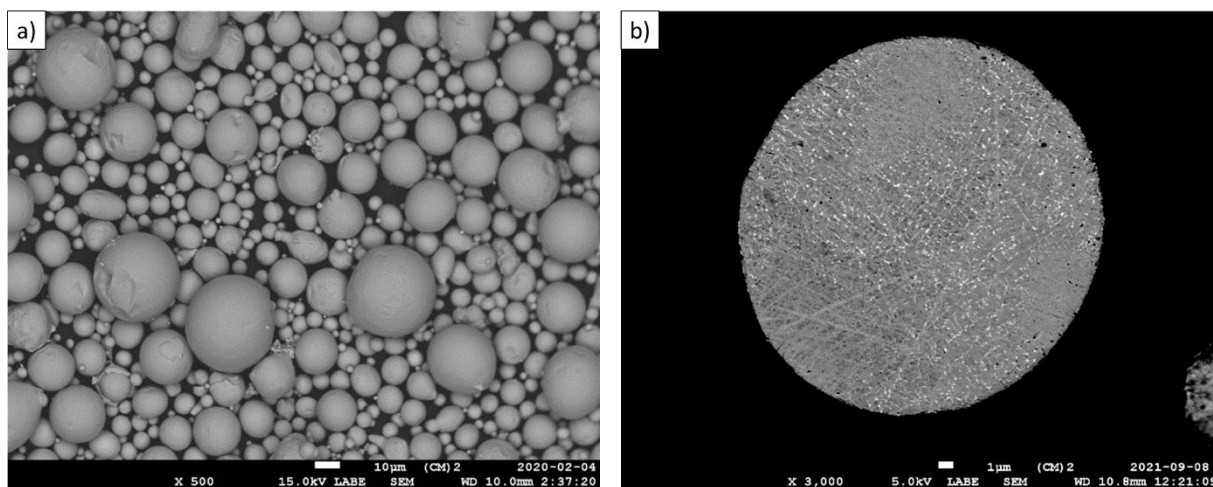


Figure 3.21 Micrographies MEB montrant a) la morphologie sphérique des particules de poudre AFA6 et b) une coupe transversale d'une particule de poudre AFA6.

La masse volumique de la poudre AFA6 a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre au gaz et elle est de $7,53 \text{ g/cm}^3$. Cette valeur est basse comparativement à la masse volumique d'une poudre d'acier austénitique 316, mesurée à $7,83 \text{ g/cm}^3$. Cette différence marquée dans la masse volumique des deux aciers pourrait être due à la présence de porosités internes dans la poudre AFA6. Plusieurs coupes transversales de particules de poudre AFA6 ont donc été observées au MEB à la suite de l'enrobage et de la préparation par polissage mécanique d'un échantillon de poudre. Au total, une trentaine de coupes transversales ont été observées afin de caractériser de manière qualitative leur porosité (voir Annexe A). Ces observations confirment la morphologie généralement sphérique de la poudre (voir Figure 3.21b). De plus, la quantité de porosités observées dans les particules est jugée négligeable. Ce résultat est significatif puisque ces porosités internes auraient faussé la mesure de masse volumique obtenue par pycnomètre au gaz. La valeur mesurée ($7,53 \text{ g/cm}^3$) est donc jugée valable et servira de référence pour la masse volumique théorique de l'acier AFA6.

3.3 Impression de la poudre AFA6 par L-PBF

L'un des objectifs principaux du projet est la mise en forme de la poudre AFA6 par le procédé de L-PBF. Afin d'optimiser l'étape de mise en forme, plusieurs essais d'impression de la poudre ont été effectués à l'aide d'un appareil EOS-M290 équipé d'un laser à fibre Yb de 400 W. Les impressions ont été effectuées sous une atmosphère d'argon. La plateforme d'impression était préchauffée à 190 °C, soit la température maximale de préchauffe de l'appareil, afin de réduire l'accumulation de contraintes dans les échantillons et limiter les risques de fissuration. Cette technique s'est avérée efficace pour éliminer la fissuration lors de l'impression d'aciers à outils à forte teneur en carbone [68, 82]. De plus, toutes les impressions ont été effectuées sans l'impression de supports afin de limiter l'utilisation de la poudre.

Premier essai d'optimisation

Une première impression à partir de la poudre AFA6 tamisée avait pour objectif de produire 49 échantillons de 10 mm x 10 mm x 5 mm (L x l x h) en balayant une large fenêtre opérationnelle pour évaluer plusieurs jeux de paramètres différents. La densité des échantillons a par la suite été mesurée par poussée d'Archimède et la microstructure des échantillons présentant les densités les plus élevées a été observée. Cette analyse a permis d'identifier une fenêtre opérationnelle plus restreinte qui permet l'impression d'échantillons de haute densité et sans fissuration. Les plages des paramètres étudiées dans le cadre de la première série d'essais sont présentées au Tableau 3.7.

Tableau 3.7 Plages des paramètres opérationnels étudiés lors du premier essai d'impression de la poudre AFA6 par L-PBF.

Paramètre	1^{ère} série
Épaisseur du lit (t)	0,05 mm
Puissance du laser (P)	100 à 300 W
Distance inter-ligne (h)	0,08 et 0,12 mm
Vitesse de balayage (v)	75 à 575 mm/s
Densité volumique d'énergie (E)	60 à 250 J/mm ³

Les étapes qui ont mené à la sélection de ces plages opérationnelles à l'étude sont les suivantes :

1. L'épaisseur du lit (t) a été fixée à $50\ \mu\text{m}$, soit une valeur fréquemment utilisée dans la littérature scientifique et qui concorde avec la taille des particules utilisées pour l'impression ($0 - 75\ \mu\text{m}$).
2. La puissance du laser (P) minimale étudiée était de $100\ \text{W}$ et la puissance maximale de $300\ \text{W}$. Cette plage a été découpée en 5 tranches: $100\ \text{W}$, $150\ \text{W}$, $200\ \text{W}$, $250\ \text{W}$ et $300\ \text{W}$. Au total 49 échantillons ont été imprimés, soit 10 par puissance de laser inférieure à $300\ \text{W}$, et 9 échantillons pour la puissance de $300\ \text{W}$.
3. La distance inter-ligne (h) variait de $80\ \mu\text{m}$ à $120\ \mu\text{m}$, soit de part et d'autre de la valeur standard de $100\ \mu\text{m}$ qui représente le diamètre du faisceau laser. Cinq échantillons étaient imprimés par distance inter-lignes et ce, pour chacune des puissances de laser à l'étude.
4. La vitesse de balayage (v) a été définie en fonction de la densité volumique d'énergie (E) résultante pour chacun des jeux de paramètres. La plage de densité volumique d'énergie d'intérêt, soit de 60 à $250\ \text{J}/\text{mm}^3$, a été définie à partir des travaux effectués sur les poudres AFA3-Mo et AFA5 et qui s'inspire des énergies volumiques utilisées pour l'impression d'acier inoxydable et d'acier à outils commerciaux (voir Section 2.3.2).

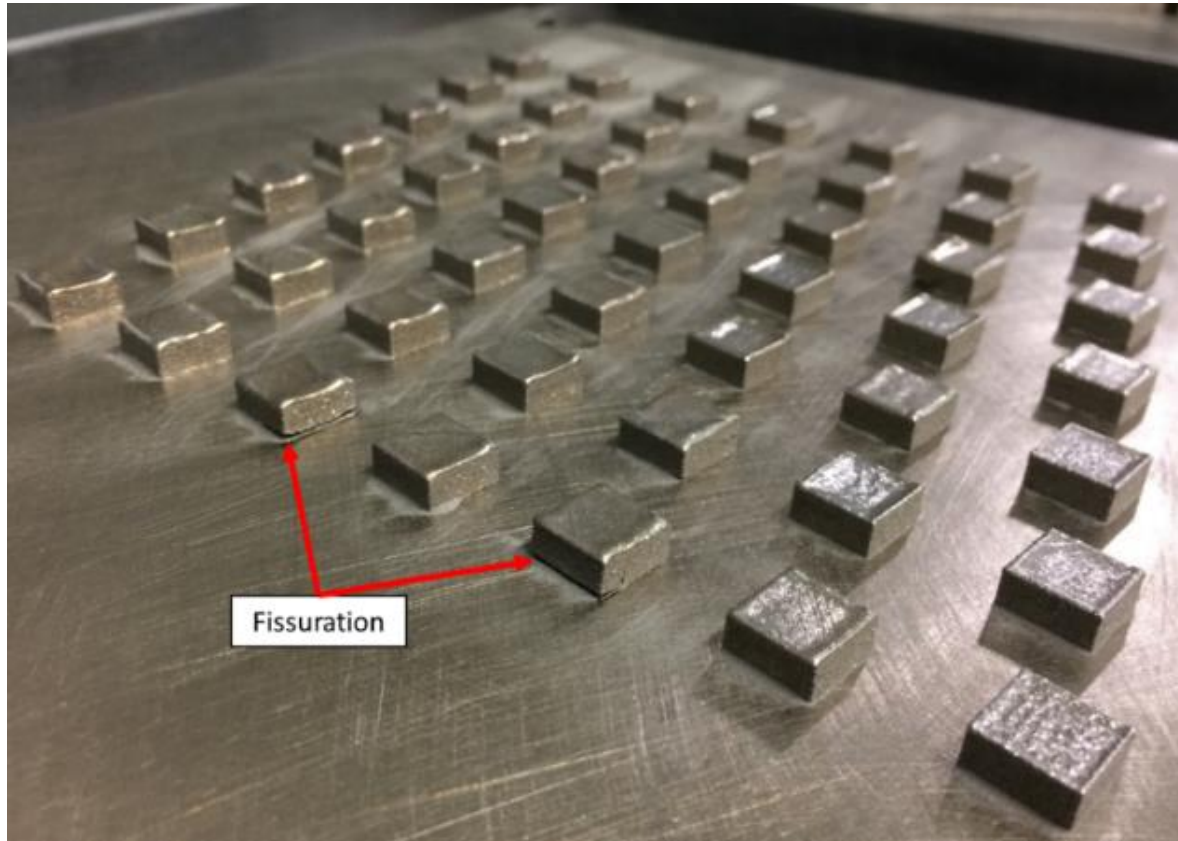


Figure 3.22 Plateforme d'impression présentant les 49 échantillons d'acier AFA6. De la fissuration est observée à la base de certains échantillons.

La première série d'impression s'est avérée être un succès et les 49 jeux de paramètres opérationnels ont permis de mettre en forme des échantillons pouvant être étudiés. La Figure 3.22 montre la plateforme d'impression sur laquelle sont déposés les 49 échantillons d'acier AFA6. Cette figure montre aussi que la base de certains échantillons présente de la fissuration à la suite de l'impression. La quantité importante de contraintes internes créées par l'historique thermique complexe lors de l'impression peut forcer le détachement des échantillons de la plaque [68]. Tous les échantillons ont été séparés de la plateforme d'impression par usinage par électro-érosion (EDM) afin d'évaluer leur densité par poussée d'Archimède et leur microstructure.

L'évaluation de la densité des échantillons par poussée d'Archimède s'est toutefois avérée inexacte, puisqu'environ la moitié des échantillons évalués présentent une densité supérieure à la valeur théorique de $7,53 \text{ g/cm}^3$ mesurée par pycnomètre au gaz. Cette erreur dans la mesure est

causée par la masse trop faible des échantillons qui ne sont que 1,5 g en moyenne. En comparaison, la masse du crochet utilisé pour évaluer le poids des échantillons submergés est de 2,0 g. La technique devient donc extrêmement sensible aux variations de masse comme en témoigne les exemples suivants qui utilisent les valeurs moyennes des 49 échantillons comme base :

$$\rho = \frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{sub} + M_{crochet}}$$

$$\rho = \frac{1,553}{1,553 - 3,394 + 2,042}$$

$$\rho = \frac{1,553}{0,201} = 7,736 \text{ g/cm}^3$$

En pratique, des bulles de gaz peuvent s'attacher à la surface des échantillons lorsqu'ils sont submergés et des gouttelettes d'eau peuvent se déposer sur le crochet pendant la prise de mesure. Ces variations expérimentales ont un effet significatif sur la densité mesurée, comme en témoigne le calcul suivant qui prend en considération une erreur absolue de 0,01 g sur la mesure de la masse submergée ou du crochet.

$$\rho = \frac{1,553}{0,201-0,01} = 8,131 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho = \frac{1,553}{0,201+0,01} = 7,360 \text{ g/cm}^3$$

Une erreur expérimentale de seulement 0,01 g mène à une variabilité de 0,35 g/cm³ (5 %) sur la densité mesurée. Cette erreur demeure toutefois constante d'un échantillon à l'autre et l'analyse des résultats de densité peut être utilisée pour tenter d'identifier des tendances pour l'amélioration des paramètres opérationnels. Deux tendances ont été identifiées soit : 1) l'utilisation d'une densité volumique d'énergie d'environ 100 J/mm³ et 2) l'utilisation d'une puissance de laser autour de 100 W. Ces deux conclusions sont apparentes sur les Figure 3.23 et 3.24. La première montre une diminution de la densité des échantillons en fonction d'une augmentation de la densité volumique d'énergie. La deuxième montre que l'utilisation d'une puissance de laser de 100 W permet d'atteindre des densités mesurées élevées. La Figure 3.25 présente une micrographie optique d'une coupe transversale d'un échantillon présentant une densité mesurée élevée. Les paramètres opérationnels utilisés pour imprimer cet échantillon sont les suivants : P = 100 W, v = 175 mm/s, h = 0,12 mm, t = 0,05 m et E = 95 J/mm³. Cette figure montre que de la fissuration est observée près de la base de l'échantillon et que la planéité de la surface de l'échantillon est faible. Plusieurs petites taches foncées, qui représentent des porosités et des oxydes d'aluminium sont aussi

observées dans le cœur de l'échantillon. La dureté des échantillons tels qu'imprimés est de 454 HV_{0.5} (45,7 HRC), soit une dureté similaire à celle mesurée sur la poudre AFA6 telle qu'atomisée (408 HV_{0.05})

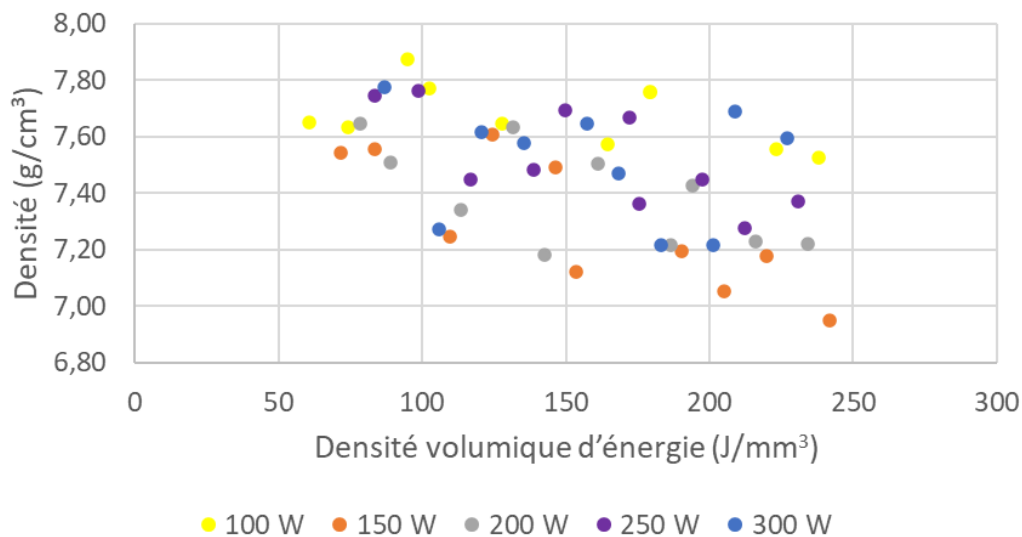


Figure 3.23 Relation entre la densité mesurée des échantillons d'acier AFA6 imprimés par L-PBF et la densité volumique d'énergie résultante des paramètres opérationnels.

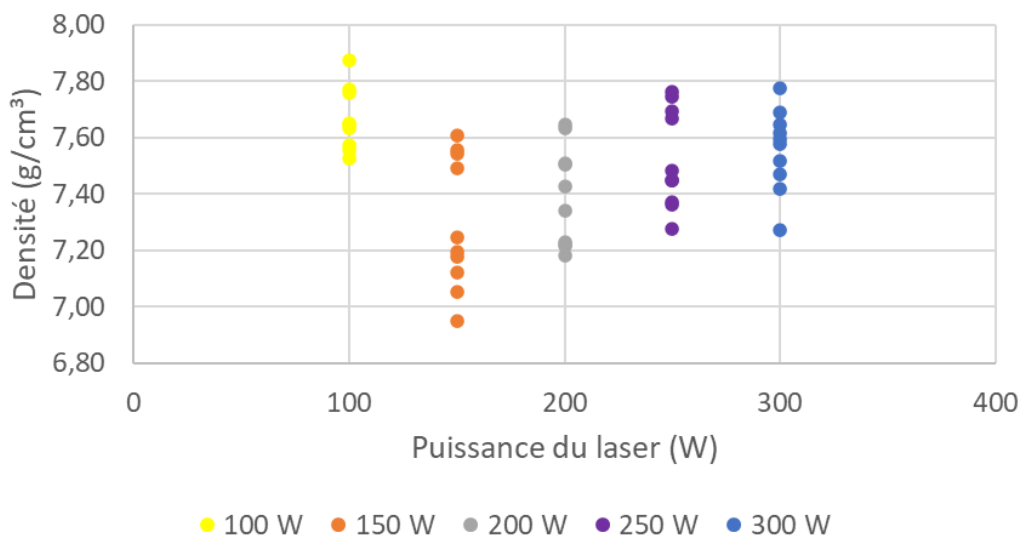


Figure 3.24 Relation entre la densité mesurée des échantillons d'acier AFA6 imprimés par L-PBF et la puissance de laser employée pour l'impression.

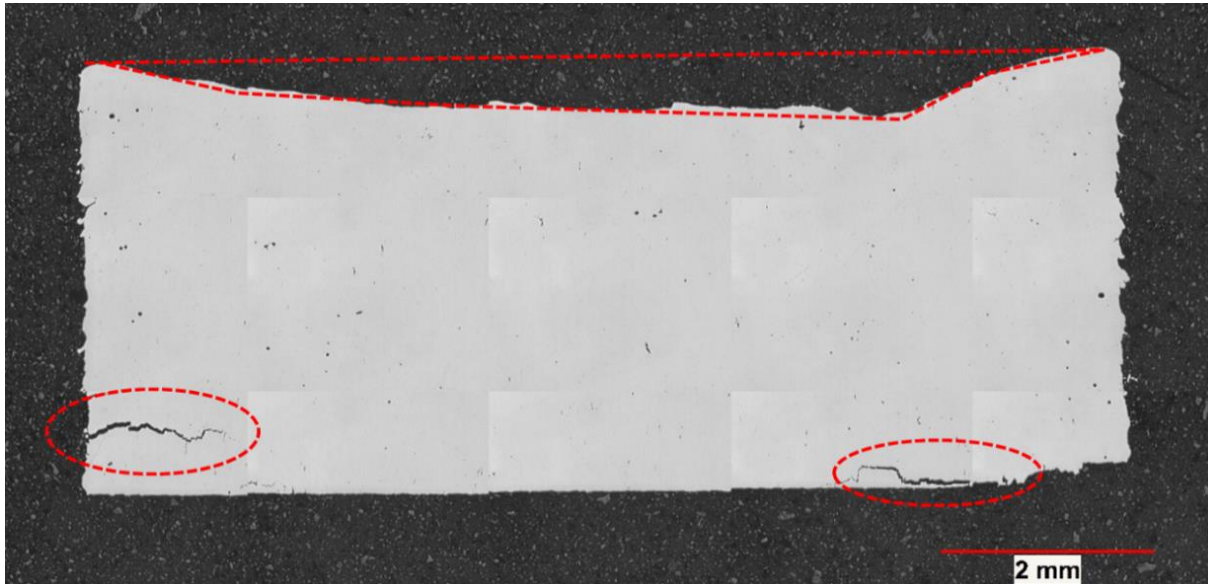


Figure 3.25 Micrographie optique d'une coupe transversale de l'échantillon AFA6 imprimé par L-PBF selon les paramètres optimaux de la première série d'essai ($P = 100 \text{ W}$, $v = 175 \text{ mm/s}$, $h = 0,12 \text{ mm}$, $t = 0,05 \text{ m}$ et $E = 95 \text{ J/mm}^3$).

Deuxième essai d'optimisation

La deuxième série d'essai d'optimisation des paramètres opérationnels présentait une plage opérationnelle plus étroite, principalement centrée autour de l'impression à partir d'un laser de faible énergie ($P < 120 \text{ W}$) et avec une densité volumique d'énergie faible ($E < 100 \text{ J/mm}^3$). Ces changements sont motivés par les observations relevées lors de la première série d'impressions. De plus, la distance inter-ligne a été fixée à $0,10 \text{ mm}$, soit le diamètre moyen du faisceau laser. Le Tableau 3.8 présente les plages des paramètres opérationnels utilisés dans le cadre de cette deuxième série d'essais d'impression et les compare à celles de la première série d'essais. 49 échantillons de $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ($L \times l \times h$) ont été imprimés lors de la deuxième série.

Tableau 3.8 Plages des paramètres opérationnels étudiés lors de la deuxième série d'essai d'impressions de la poudre AFA6 par L-PBF.

Paramètre	1^{ère} série	2^{ème} série
Épaisseur du lit (t)	0,05 mm	0,05 mm
Puissance du laser (P)	100 à 300 W	60 à 120 W
Distance inter-ligne (h)	0,08 et 0,12 mm	0,10 mm
Vitesse de balayage (v)	75 à 575 mm/s	120 à 600 mm/s
Densité volumique d'énergie (E)	60 à 250 J/mm ³	40 à 100 J/mm ³

Une caractérisation et une analyse similaires à celles effectuées lors de la première série d'optimisation ont été faites sur les 49 échantillons de la deuxième série. Ces travaux ont permis d'identifier un jeu de paramètres optimaux qui permet l'impression d'échantillons denses et sans fissuration. La Figure 3.26 compare les densités mesurées sur les échantillons imprimés en fonction de la densité volumique d'énergie utilisée dans le cadre de la première et de la deuxième série d'essais d'optimisation. À fin de comparaison, une poudre d'acier H13 requiert entre 85 et 100 J/mm³ d'énergie pour être densifiée [64, 65]. Les paramètres opérationnels optimaux identifiés sont les suivants : $P = 70 \text{ W}$, $v = 155 \text{ mm/s}$, $h = 0,10 \text{ mm}$, $t = 0,05 \text{ m}$ et $E = 90 \text{ J/mm}^3$. Cette deuxième série d'optimisation des paramètres opérationnels a permis d'éliminer la fissuration à la base de l'échantillon et d'augmenter la planéité de la surface comparativement à l'échantillon optimal défini à la suite de la première série d'essais d'impression (voir Figure 3.27).

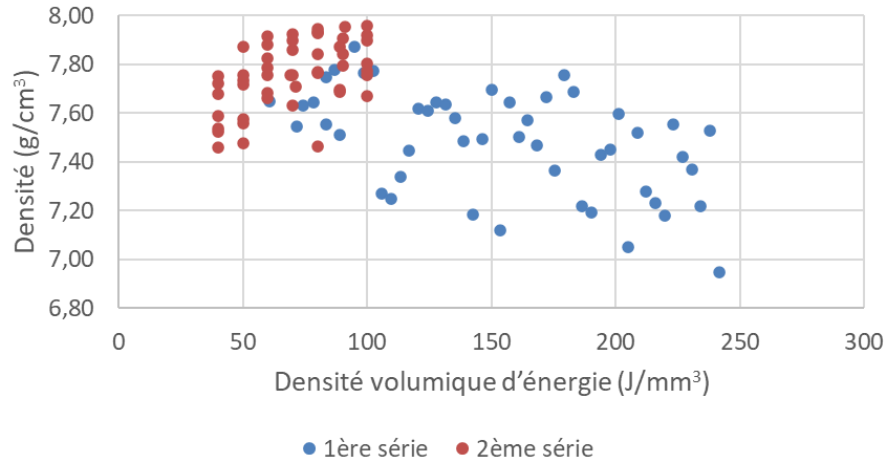


Figure 3.26 Comparaison des densités atteintes en fonction de la densité volumique d'énergie utilisée pour l'impression lors de la 1^{ère} et la 2^{ème} série d'essais d'optimisation.

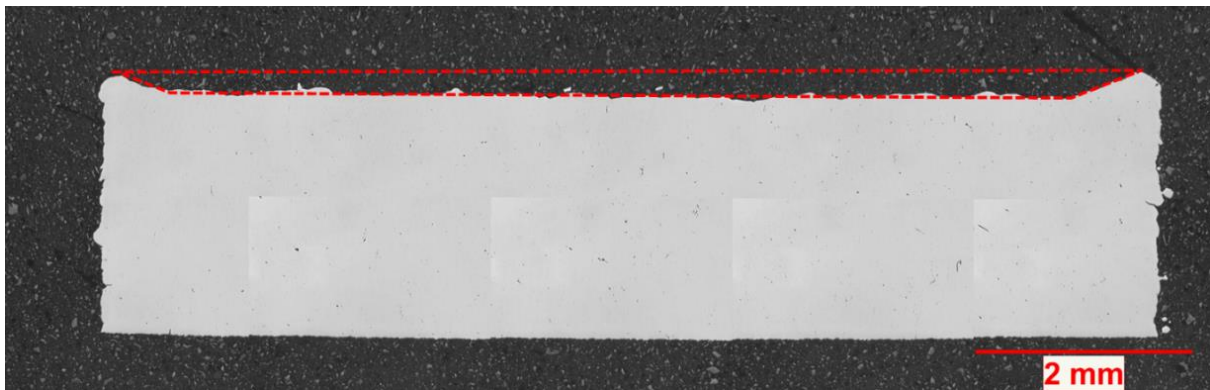


Figure 3.27 Micrographie optique d'une coupe transversale de l'échantillon AFA6 imprimé par L-PBF selon les paramètres optimaux définis suite à la deuxième série d'essais ($P = 70 \text{ W}$, $v = 155 \text{ mm/s}$, $h = 0,10 \text{ mm}$, $t = 0,05 \text{ m}$ et $E = 90 \text{ J/mm}^3$).

Impression des échantillons finaux

Les paramètres d'impression identifiés dans le cadre de la deuxième série d'essais d'optimisation ont été utilisés pour imprimer plusieurs types d'échantillons pour essais mécaniques (voir Figure 3.28). Ces échantillons ont été utilisés pour caractériser la nano/microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF, ainsi que pour évaluer les propriétés d'intérêt de l'acier, qui seront présentées dans le Chapitre 6. Ces propriétés sont : la résistance en traction, la résistance à l'impact Charpy, la dureté à chaud, la résistance à l'usure et la résistance à l'oxydation.

Dans les préparatifs menant à l'impression des échantillons finaux, une quantité importante de poudre AFA6, soit environ 5 kg, a été contaminée lors d'un tamisage dans un appareil qui n'avait pas été convenablement nettoyé. Cette poudre a dû être jetée, ce qui ne laissait que 6 kg de poudre pour effectuer l'impression. L'une des particularités du procédé de L-PBF est que la charge circulante de poudre nécessaire pour l'impression de pièces est élevée puisque le lit de poudre doit être déposé sur toute la plateforme à chaque étape de l'impression. Pour cette raison, l'utilisation de la poudre a été limitée au strict minimum et les précautions suivantes ont été prises afin de rendre l'impression de tous les échantillons possible :

- La configuration des échantillons sur le plateau d'impression a été concentrée sur la partie en contact avec le panier répartiteur de poudre. De cette façon, le racloir automatisé balaie en premier lieu tous les échantillons avant de balayer la deuxième moitié du plateau qui ne contient pas d'échantillons (voir Figure 3.28).
- Le « *dosing factor* », soit une représentation de la quantité de poudre qui est étalée par le racloir automatisé sur chaque couche, a été fixé au minimum acceptable (i.e. 80 %) permettant de couvrir la partie du plateau d'impression où se situe les échantillons. De cette façon, il n'y avait que très peu de poudre qui était envoyée dans le bac de récupération de l'autre côté du plateau d'impression.



Figure 3.28 Plateforme d'impression présentant les échantillons utilisés pour l'évaluation des propriétés d'intérêt de l'acier AFA6.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

Cette section décrit les techniques utilisées pour la préparation, l'observation et la caractérisation de la microstructure des poudres et des échantillons ainsi que pour l'évaluation des propriétés d'intérêt de l'acier AFA6.

4.1 Observations microscopiques

L'observation et la caractérisation de la microstructure des poudres et des échantillons au microscope optique et au MEB nécessitaient en premier lieu la préparation de coupes transversales polies. Pour ce faire, les échantillons étaient enrobés dans une résine thermodurcissable (bakélite) et ils étaient par la suite polis en utilisant une série de papiers abrasifs de SiC de plus en plus fins. Le polissage final des échantillons s'effectuait avec des suspensions diamantées de 9 μm et de 1 μm suivi d'une étape de polissage dans une suspension d'alumine colloïdale de 0,05 μm . Les observations optiques étaient effectuées sur un microscope muni d'une caméra tandis que les observations en MEB ont été faites sur un JSM-7600TFE muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG). Des détecteurs en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés permettaient la prise d'images à contraste topographique et à contraste chimique respectivement. De plus, un détecteur EDS a permis l'acquisition de spectres rayons X émis par les phases observées, ce qui a rendu possible l'identification des éléments principaux qui les composent.

La préparation des échantillons pour le MET s'est faite grâce à un faisceau ionique focalisé (FIB) (FB-2000A, Hitachi). Cet appareil a permis d'amincir des sections d'intérêt de la surface ou du cœur des échantillons afin de produire des lames minces d'approximativement 100 nm d'épaisseur qui peuvent être observées au MET. Le FIB a aussi permis la préparation de coupes transversales de la surface de certains échantillons d'intérêt, notamment les échantillons ayant subi un essai d'oxydation ou un essai d'usure, afin d'effectuer des observations au MEB. La préparation de ces coupes transversales par FIB permet d'éliminer les déformations mécaniques importantes causées par un polissage mécanique qui peuvent modifier l'état de la surface des échantillons. L'observation des lames minces a été effectuée par un MET JEM-2100F équipé d'un canon à effet de champ (MET-FEG). Un détecteur EDS a permis d'analyser la composition chimique des phases observées.

4.2 Essais d'usure

La résistance à l'usure de l'acier AFA6 a été évaluée à l'aide d'un tribomètre bille sur bloc UMT2 de Bruker (voir Figure 4.1) selon les recommandations de la norme ASTM-G133. Les échantillons utilisés pour les essais d'usure étaient des prismes rectangulaires de 23 mm de longueur, 12 mm de largeur et 7 mm de hauteur traités thermiquement. L'une des surfaces de 23 mm x 12 mm fut polie jusqu'à l'obtention d'un fini miroir et cette surface a été utilisée pour les essais d'usure. Des échantillons identiques ont aussi été préparés à partir des matériaux hautes températures de notre partenaire (i.e AA1, AA2, ACo1, ACo2) et d'acier austénitique Nitronic 60.

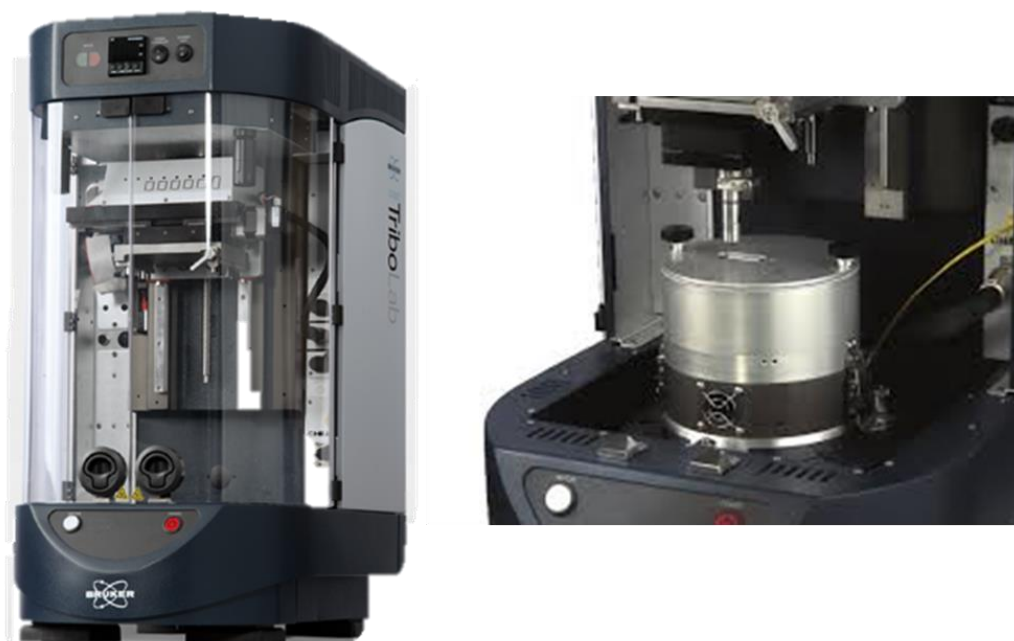


Figure 4.1 Tribomètre bille sur bloc UMT2 de Bruker utilisé pour l'évaluation de la résistance à l'usure de l'acier AFA6 et des matériaux de référence.

Les paramètres des essais d'usure doivent être sélectionnés de façon à reproduire le type d'usure rencontré par les pièces en service pour l'application visée. La résistance à l'usure de tous les matériaux présentés a donc été évaluée en utilisant les mêmes paramètres que ceux utilisés par notre partenaire lors du développement de leurs matériaux hautes températures. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 4.1 et ils sont illustrés à la Figure 4.2. Des billes en alumine de 6,35 mm de diamètre ont été utilisées pour les essais. À la fin de l'essai, la profondeur maximale d'usure était mesurée grâce à un profilomètre optique.

Tableau 4.1 Paramètres utilisés lors des essais de résistance à l'usure

Paramètres	
Force (F)	25 N
Fréquence (f)	10 Hz
Longueur (L)	2,5 mm
Durée	4 heures
Température	400 °C et 800 °C
Environnement	Air

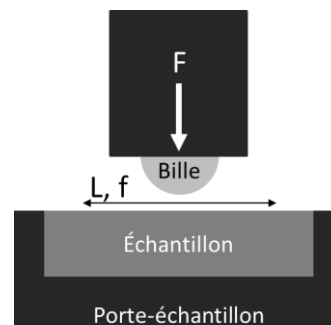


Figure 4.2 Illustration des paramètres d'essai d'usure.

4.3 Essais de résistance à l'adoucissement

La résistance à l'adoucissement à hautes températures de l'acier AFA6 a été évaluée en utilisant le même appareillage que celui utilisé pour les essais d'usure, soit un tribomètre UMT2 de Bruker. Pour ce faire, un échantillon d'acier AFA6 de 23 mm de longueur, de 12 mm de largeur et de 7 mm de hauteur a été traité thermiquement et a ensuite été poli afin d'obtenir une surface de 12 mm x 23 mm au fini miroir. La mesure de dureté se faisait à l'aide d'un goujon d'indentation diamant de type Rockwell et en appliquant une charge de 60 kg (i.e. HRA). Cinq mesures de dureté ont été prises à 25 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C et à 600 °C et la moyenne des valeurs a été calculée pour chaque température. Les échantillons étaient conditionnés pendant 10 minutes à la température d'essai avant d'effectuer la prise de dureté. Les essais ont été répliqués sur les matériaux hautes températures de notre partenaire (i.e. AA1, AA2, ACo1, ACo2) ainsi que sur l'acier austénitique Nitronic 60.

4.4 Essais de traction

L'évaluation des propriétés mécaniques en traction de l'acier AFA6 (i.e. E, R_e , R_m , A%) a été faite dans un laboratoire externe (*Westmoreland Mechanical Testing & Research*, PA, É-U) selon les recommandations des normes ASTM E8 et ASTM E21. Les échantillons utilisés pour ces essais étaient des prismes rectangulaires de 100 mm de longueur, 10 mm de largeur et 6 mm d'épaisseur traités thermiquement. Ces derniers ont été découpés à la scie diamantée afin d'obtenir deux sections identiques de 50 mm de longueur qui ont par la suite été usinées en échantillon de traction plats troués aux extrémités (voir Figure 4.3).

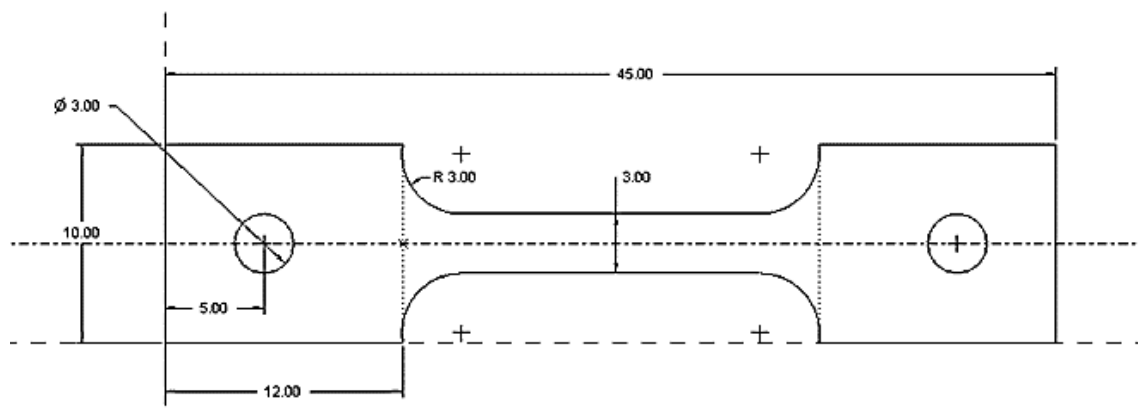


Figure 4.3 Schéma d'un échantillon de traction utilisé pour l'évaluation des propriétés mécaniques de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60. L'épaisseur des échantillons est de 3 mm.

Afin d'effectuer une comparaison des propriétés en traction de l'acier AFA6 sur des bases similaires avec un matériau de référence, des échantillons identiques ont aussi été préparés à partir de tiges corroyées d'acier austénitique Nitronic 60 à l'état recuit. Au total, 24 échantillons de traction en acier AFA6 traités thermiquement (i.e. 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) ont ainsi été préparés ainsi que 12 échantillons d'acier austénitique Nitronic 60. Les propriétés mécaniques en traction ont été évaluées à température ambiante, à 400 °C et à 800 °C pour les deux matériaux. La vitesse de déplacement des mors était fixée à 0,005 po/po/min. Les échantillons pour essais à hautes températures étaient conditionnés pendant 30 minutes à température avant d'être testés.

4.5 Essais de résistance à l'impact

Les essais de résistance à l'impact ont été effectués au même laboratoire externe qui a été contracté pour les essais de traction (*Westmoreland Mechanical Testing & Research*, PA, É-U). La résistance à l'impact à température ambiante de l'acier AFA6 a été évaluée sur des échantillons Charpy avec entaille sous-dimensionnés de 5 mm x 5 mm de section selon la norme ASTM E23. Quatre échantillons de 57 mm de longueur, 7 mm de largeur et 7 mm de hauteur ont été traités thermiquement avant d'être usinés selon les dimensions présentées à la Figure 4.4. Des échantillons identiques ont aussi été fabriqués à partir d'une tige d'acier austénitique Nitronic 60 à l'état recuit afin d'obtenir une base de comparaison pour la résistance à l'impact de l'acier AFA6.

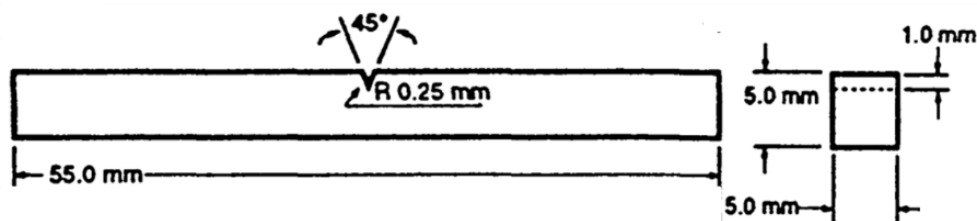


Figure 4.4 Schéma d'un échantillon Charpy sous-dimensionné utilisé pour l'évaluation de la résistance à l'impact de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60.

4.6 Essais d'oxydation à hautes températures

La résistance à l'oxydation de l'acier AFA6 a été évaluée dans un four tubulaire équipé d'un tube en quartz selon les recommandations de la norme ISO-21608. Pour ce faire, des échantillons de 10 mm de largeur, de 10 mm de largeur et de 6 mm d'épaisseur ont été traités thermiquement et ont par la suite été usinés en prismes rectangulaires de 8 mm x 8 mm x 3 mm. Des échantillons identiques ont été préparés à partir des matériaux hautes températures de notre partenaire (i.e. AA1, AA2, ACo1, ACo2) ainsi que l'acier austénitique Nitronic 60. Les échantillons usinés furent légèrement polis afin d'enlever les bavures d'usinage et lavés au méthanol dans un bain ultrason. La masse de chaque échantillon a été mesurée à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,0001$ g). Une fois pesés, les échantillons ont été déposés dans de petits contenants cylindriques en alumine de 25 mm de hauteur et 12,5 mm de diamètre (voir Figure 4.5). Ces contenants ont permis de récupérer les résidus d'oxydation dans les cas où la couche d'oxyde venait à s'écailler pendant l'essai. Les contenants étaient orientés horizontalement dans le tube et un trou a été percé au fond de ces derniers afin de laisser les gaz circuler pendant les essais d'oxydation.

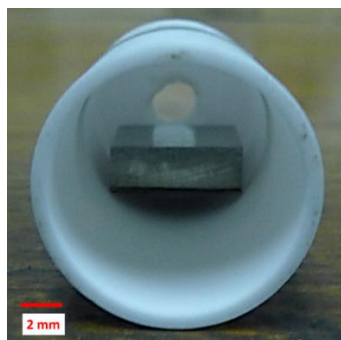


Figure 4.5 Photographie montrant un échantillon utilisé pour les essais d'oxydation inséré dans un contenant cylindrique en alumine.

Les essais d'oxydation consistaient en un séjour de 100 heures à 700 °C, 800 °C, 900 °C ou 1000 °C dans l'air. Un échantillon de chacun des matériaux à l'essai était inséré dans un tube de quartz de 55 mm de diamètre dans lequel circulait de l'air comprimée à un débit de 3 pi.cu/min. Le four était ensuite mis en marche et le taux de chauffe fixé à 500 °C/h. Lorsque la température atteignait la consigne (i.e. 700 °C, 800 °C, 900 °C ou 1000), le contrôleur du four maintenait la température fixe pour 100 heures après quoi le retour à la température ambiante s'effectuait à 500 °C/h. Le contenu de chaque creuset en alumine était par la suite pesé afin d'évaluer le changement de masse des échantillons dû à l'oxydation à hautes températures.

CHAPITRE 5 MICROSTRUCTURE DE L'ACIER AFA6

La section suivante présente l'évolution de la microstructure de l'acier AFA6 à différentes étapes de sa mise en œuvre. La caractérisation débute par des observations de la microstructure à la suite d'une solidification et d'un refroidissement près de l'équilibre. Par la suite, la microstructure de la poudre telle qu'atomisée est caractérisée et permet d'évaluer l'effet du refroidissement rapide sur cette dernière. La poudre est ensuite utilisée pour mettre en forme des échantillons par L-PBF et la microstructure des échantillons est caractérisée à l'état tel qu'imprimé et à la suite d'un traitement thermique de 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C.

5.1 Microstructure près de l'équilibre

Un échantillon de poudre AFA6 a été chauffé pendant 1 heure à 1400 °C, soit à une température supérieure à son point de fusion théorique (i.e. 1339 °C selon FACTSage), afin de fusionner la poudre et refroidir lentement le métal liquide dans le four. Cette expérience permet d'étudier la microstructure que prendrait l'acier AFA6 si les conditions de solidification et de refroidissement se déroulaient près de l'équilibre. La microstructure de l'échantillon fusionné et refroidi lentement est présentée à la Figure 5.1. Cette dernière est formée de larges dendrites d'austénite entourées d'un réseau de phases secondes. Des précipités de morphologie angulaire sont dispersés dans les dendrites d'austénite. La dureté de cet échantillon est de 62 HRA (23 HRC).

Des cartographies EDS de la microstructure de l'échantillon AFA6 refroidi lentement sont présentées à la Figure 5.2. Cette dernière montre que le réseau de phase seconde représente en fait des carbures lamellaires riches en Cr. La morphologie lamellaire de ces carbures suggère que leur formation s'est effectuée lors d'une réaction eutectique dans laquelle une phase (i.e. liquide) s'est transformée en deux phases distinctes (i.e. carbures riches en Cr, austénite). Les précipités angulaires sont des carbures riches en Nb qui se forment probablement dans le liquide lors de la solidification, tel que discuté à la section 2.1.1. La présence de NbC angulaires dans les dendrites de ferrite est aussi notée pour des aciers à outils alliés contenant plus de 2 %_m de Nb [17, 18]. De plus, trois analyses ponctuelles par EDS à 5 keV ont été effectuées dans la matrice et les deux types de carbures afin de calculer les ratios d'intensité des éléments détectés dans ces phases (excluant le carbone). Les résultats sont présentés au Tableau 5.1 et montrent que la matrice ferreuse est riche

en Ni, en Cr et en Al. La teneur en Mo et en Nb de la matrice est faible puisque ces éléments se lient avec le carbone libre afin de former les carbures observés dans la microstructure. Pour leur part, les carbures riches en Cr contiennent une teneur élevée en Mo et en Fe. Une teneur élevée en Mo est aussi détectée dans les carbures de Nb, mais pourrait être due à la convolution des raies énergétiques La du Mo et du Nb utilisées pour les calculs de ratios d'intensité.

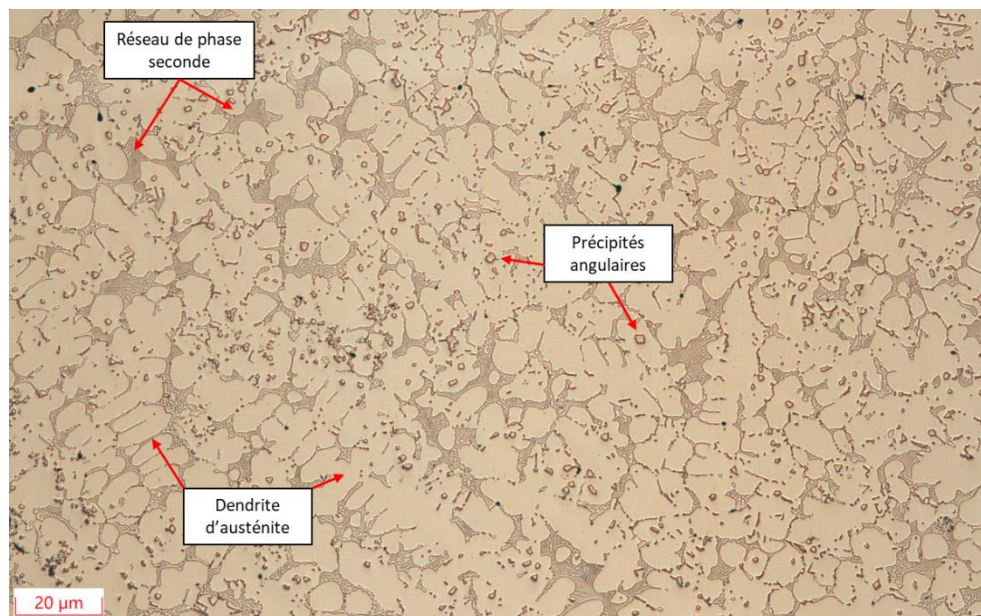


Figure 5.1 Micrographie optique de la microstructure de l'acier AFA6 à la suite d'une solidification et d'un refroidissement lent. Tel que poli par vibromet dans une solution d'alumine

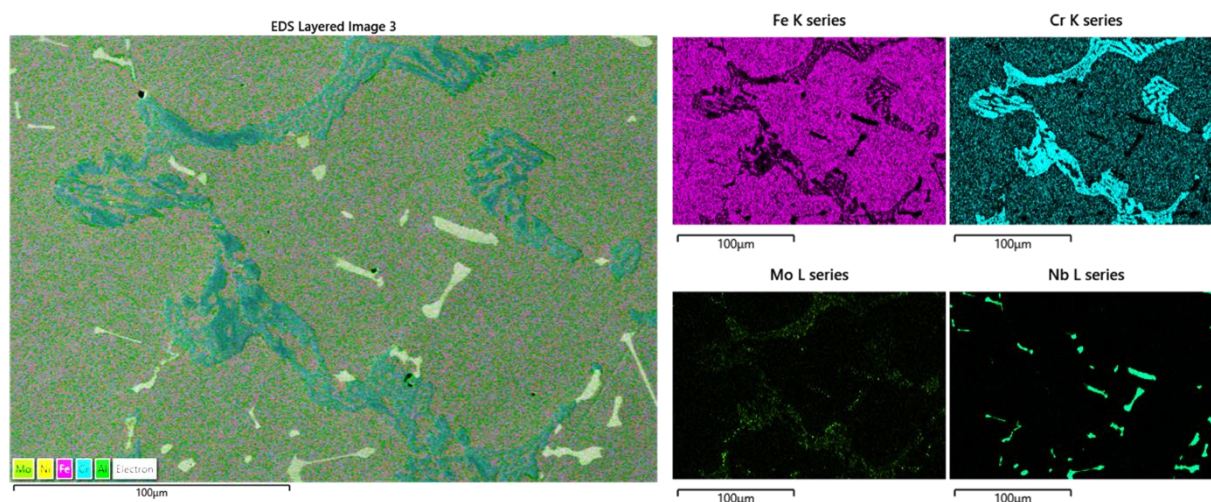


Figure 5.2 Cartographies EDS du Fe, du Cr, du Mo et du Nb détectés dans la microstructure d'un échantillon AFA6 fusionné et refroidi lentement.

Tableau 5.1 Ratios d'intensités des éléments détectés dans chacune des phases observées de la microstructure de l'échantillon AFA6 refroidi lentement. Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.

	Fe (L α)	Ni (L α)	Cr (L α)	Al (K α)	Mo (L α)	Nb (L α)
Austenite	38,4	39,6	9,4	10,9	1,3	0,3
Carbure Cr-Fe-Mo	25,2	1,7	62,4	0,7	9,4	0,6
Carbure Nb	0,1	0,1	0,2	0,5	13,1	86,1

Une analyse EDS effectuée à 25 keV d'un carbure riche en Nb (voir Figure 5.3) montre que la raie K α spécifique du molybdène à 17,45 keV n'est pas détectée dans cette phase. Ce résultat confirme que la teneur en Mo élevée mesurée dans les carbures de Nb par les ratios d'intensité est due à la convolution des raies L α du Mo et du Nb lors des analyses à 5 keV. En effet, la raie L α du Nb présente une énergie de 2,17 keV tandis que la raie L α du Mo présente une énergie de 2,29 keV. Puisque la résolution spectrale du détecteur EDS est d'environ 0,13 keV, il est difficile de différencier ces deux éléments par l'utilisation des raies L α . De plus, les raies détectées du Fe et du Cr proviennent de la matrice environnante puisque l'augmentation de la tension d'accélération des électrons à 25 keV mène à une augmentation du volume d'émission des rayons X comparativement aux analyses effectuées à 5 keV (Tableau 5.1). L'analyse effectuée à 25 keV confirme que les carbures de Nb observés dans la microstructure de l'échantillon ne contiennent pas une teneur significative en Mo et conjointement avec les analyses effectuées à 5 keV, montre que les carbures de Nb sont très peu alliés.

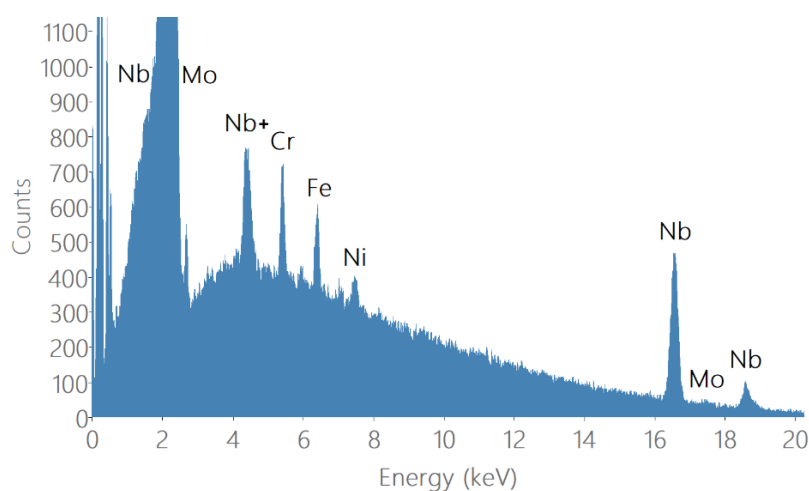


Figure 5.3 Spectre EDS d'un carbure riche en Nb acquis à 25 keV montrant que la raie K α du Mo (17,45 keV) n'est pas présente. Nb+ est un pic de sommation du Nb L α .

L'analyse du diagramme d'équilibre de l'acier AFA6 proposé par FACTSage (voir Figure 5.4) permet d'expliquer la formation de la microstructure observée dans l'échantillon fusionné et refroidi lentement. En effet, les carbures de Nb primaires se forment en premier dans le liquide. Par la suite, les dendrites d'austénite commencent à croître après quoi la formation de carbures M_7C_3 primaires est possible. Selon FACTSage, ces derniers sont des carbures de Cr avec une très faible teneur en Mo. Des carbures $M_{23}C_6$ riches en Cr et en Mo se forment pratiquement au même stade où le liquide résiduel disparaît complètement. Ces carbures riches en Cr et en Mo sont observés dans la microstructure. Leur formation serait donc le résultat d'une réaction eutectique autour de 1295 °C où le liquide solidifie en lamelles alternées de carbures $M_{23}C_6$ et d'austénite. La formation de carbures primaires, de dendrites d'austénite et de carbures eutectiques sont toutes des étapes de solidification typiques pour les aciers à outils fortement alliés [1, 3]. Une particularité de l'acier AFA6 est qu'il contient des teneurs élevées en Ni et en Al, ce qui devrait aussi provoquer la précipitation d'intermétalliques NiAl selon les simulations FACTSage.

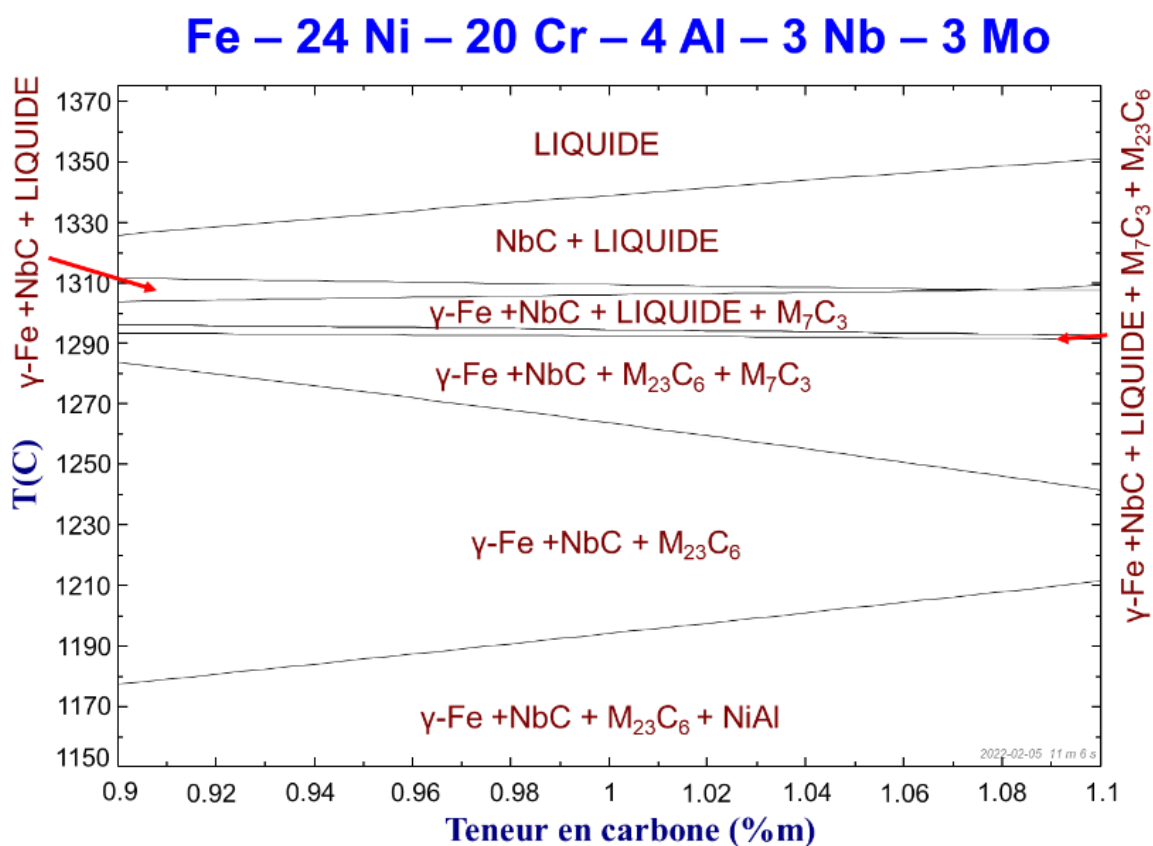


Figure 5.4 Diagramme d'équilibre de l'acier AFA6 montrant les réactions qui se déroulent à hautes températures ($T > 1150$ °C) pour une teneur en carbone avoisinant 1 %_m.

La formation des carbures M_7C_3 à faible teneur en Mo n'a toutefois pas pu être confirmée par les observations de la microstructure de l'échantillon refroidi lentement. De plus, FACTSage prédit que les carbures M_7C_3 ne sont stables que pour une courte gamme de températures, soit d'environ 1310 °C à 1270 °C. En théorie, la présence de ces carbures à très hautes températures pourrait être confirmée par la trempe d'un échantillon à partir de 1300 °C et la caractérisation subséquente de sa microstructure. Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pourraient aussi permettre d'identifier des pics exothermiques ou endothermiques liés à la formation et la disparition d'une phase dans la plage de température de 1200 °C à 1300 °C. Cependant, cette gamme de températures est supérieure à la gamme de températures d'intérêt pour les applications visées et ces observations ne seront pas incluses dans cette thèse, mais seront ajoutées aux travaux futurs possibles.

Quant à la phase NiAl, des observations à fort grossissement des dendrites d'austénite n'ont pas permis d'identifier la présence d'une autre phase de taille nanométrique dans ces dernières. Cependant, le diagramme d'équilibre FACTSage de l'acier AFA6 présenté à la Figure 5.4 suggère la formation de trois précipités stables soit : 1) des carbures riches en Nb (i.e. NbC), 2) des carbures riches en Cr-Fe-Mo (i.e. $M_{23}C_6$) et des intermétalliques NiAl. Des observations futures au MET de l'échantillon refroidi lentement permettraient de confirmer la formation de nanoprecipités de NiAl dans l'austénite à la suite d'un refroidissement lent.

Cette expérience a permis de valider les résultats de simulations FACTSage et d'ainsi justifier la démarche expérimentale basée sur les simulations thermodynamiques ayant mené à la conception de la poudre d'acier AFA6. Le diagramme de phase présenté dans cette section se limite à des températures supérieures à 1150 °C afin de permettre l'observation des différentes régions d'intérêt qui sont parfois très courtes. De plus, la Figure 3.19 montre que sous cette température, les phases prédites par FACTSage demeurent inchangées jusqu'à 700 °C. Comme il a été mentionné en introduction au Chapitre 3, les simulations à basses températures se sont avérées inexactes, puisque FACTSage prédit une microstructure ferritique avec des phases riches en Ni et riches en Cr (voir Annexe B), ce qui n'est pas observé dans l'échantillon près de l'équilibre.

5.2 Microstructure de la poudre atomisée au gaz

Lors de l'atomisation de la poudre, l'acier AFA6 est fusionné à hautes températures avant d'être atomisé par des jets de gaz pressurisés (N_2). Il s'en suit la formation de gouttelettes micrométriques qui se solidifieront presque instantanément et se refroidiront à un taux pouvant atteindre 10^5 K/s [77]. Ces conditions de solidification et de refroidissement sont loin de l'équilibre et provoquent la formation de la microstructure présentée à la Figure 5.5, qui est différente de la microstructure observée à la suite d'un refroidissement lent. En effet, cette figure montre la formation de fines dendrites d'austénite de 10 à 50 μm en taille. Il est bien connu que l'augmentation du taux de refroidissement mène à une diminution de la taille des grains et une augmentation générale de la finesse des constituants microstructuraux. Une micrographie de la zone encadrée en rouge est présentée à la Figure 5.6. La poudre AFA6 telle qu'atomisée présente une microdureté de 408 $HV_{0.05}$ (42 HRC), soit une dureté significativement plus élevée que celle mesurée sur l'échantillon refroidi lentement (23 HRC).

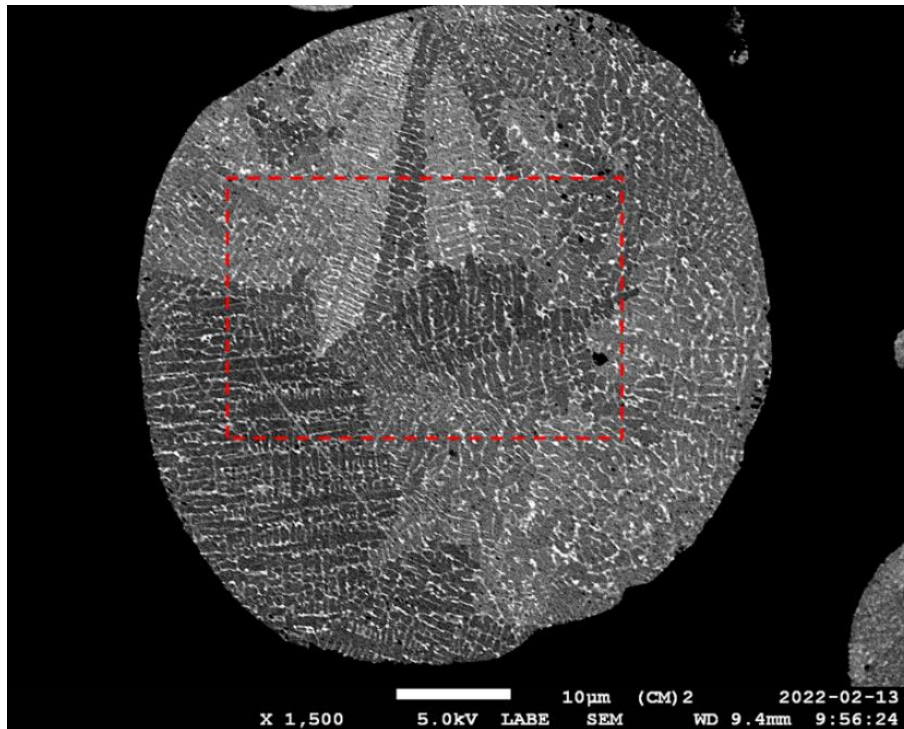


Figure 5.5 Micrographie MEB d'une coupe transversale d'une particule AFA6 telle qu'atomisée montrant la structure dendritique. Tel que poli au vibromet dans une solution d'alumine.

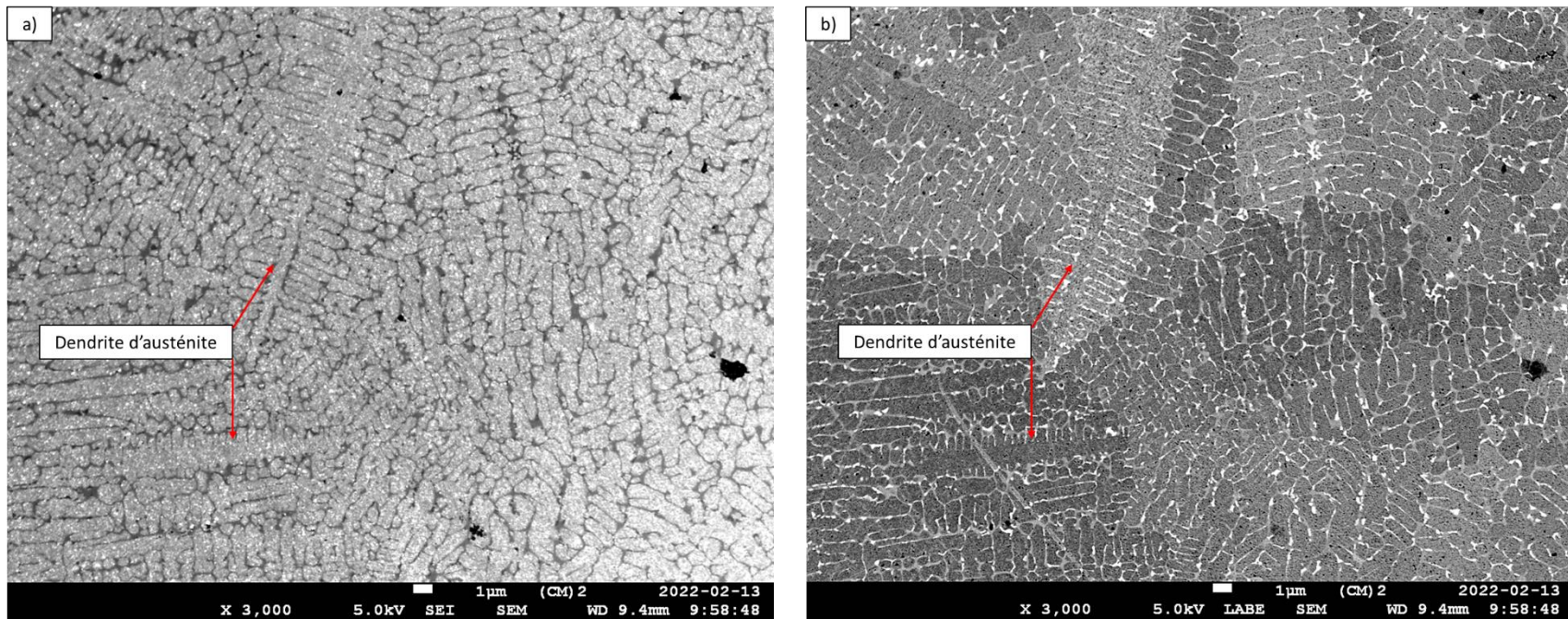


Figure 5.6 Micrographies MEB à fort grossissement d'un même endroit de la microstructure de la poudre AFA6 telle qu'atomisée a) contraste d'électrons secondaires montrant la structure dendritique et b) contraste chimique et cristallin mis en évidence par les électrons rétrodiffusés.

Tableau 5.2 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite et les carbures observés dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée. Moyennes de 5 spectres acquis à 5 keV.

	Fe ($L\alpha$)	Ni ($L\alpha$)	Cr ($L\alpha$)	Al ($K\alpha$)	Mo ($L\alpha$)	Nb ($L\alpha$)
Austénite	39,6	39,0	9,7	9,9	1,3	0,5
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	38,5	14,5	33,2	2,6	8,1	3,0
Carbure riche en Nb	22,4	22,2	9,7	5,6	8,8	31,3

Les bras secondaires des dendrites sont délimités par un réseau continu de phase seconde. L'espacement des bras secondaires des dendrites est de l'ordre du micron. Les micrographies MEB présentées aux Figure 5.6a-b ont été prises au même endroit, mais avec deux détecteurs d'électrons différents. La comparaison de ces dernières permet de démontrer que les dendrites observées à la Figure 5.6a forment des grains avec une orientation cristallographique distincte, tel que démontré par le contraste cristallin observé à la Figure 5.6b. Une image à fort grossissement du réseau interdendritique est présentée à la Figure 5.7. Deux types différents de carbures sont observés dans l'espace interdendritique soit des carbures riches en Cr-Fe-Mo et des carbures riches en Nb. Ces observations suggèrent donc que le refroidissement rapide de l'acier AFA6 retarde la germination des carbures NbC primaires, qui se retrouvent principalement dans le réseau interdendritique de la poudre AFA6 comparativement à leur présence dans les dendrites d'austénite de l'échantillon refroidi lentement. Ces derniers ainsi que l'austénite ont été analysés par EDS afin d'évaluer les ratios d'intensité des éléments qui les composent. Les résultats sont présentés au Tableau 5.2. Notons que la faible taille des carbures fait en sorte que le signal détecté par EDS provenant de ces phases contient aussi du signal provenant des phases avoisinantes. Les ratios d'intensité calculés permettent donc d'observer l'enrichissement d'éléments dans les carbures relativement à la matrice, mais ne peuvent pas être comparés avec les ratios présentés pour l'acier AFA6 près de l'équilibre qui présente des phases de volume plus important.

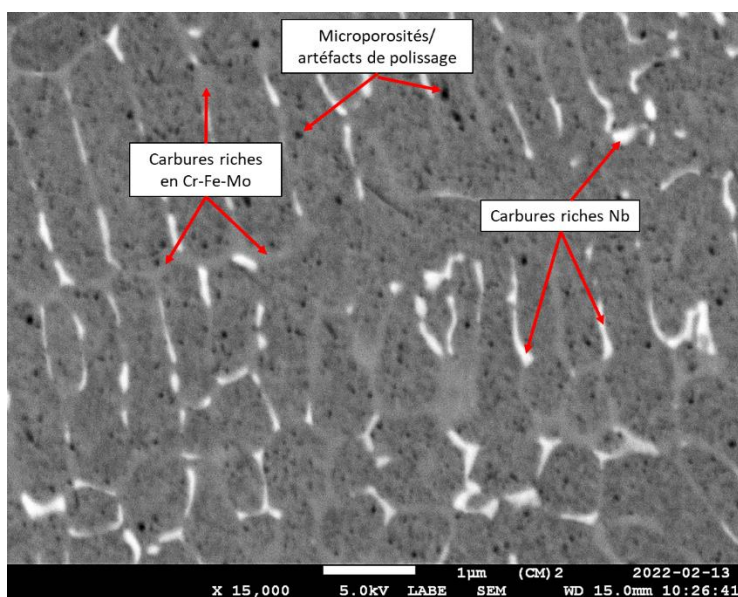


Figure 5.7 Micrographie MEB des bras secondaires des dendrites formées dans la poudre AFA6 ainsi que des carbures riches en Cr-Fe-Mo et riches en Nb qui forment le réseau interdendritique.

Les ratios d'intensité montrent que les deux carbures semblent contenir une teneur égale en Mo. Cependant, les analyses ont été effectuées à 5 keV et les ratios ont été calculés en utilisant les raies $L\alpha$ du Mo et du Nb pour lesquelles une convolution importante est présente. Afin d'évaluer la présence de Mo dans les carbures riches en Nb, l'apparence générale de la raie $L\alpha$ du Nb détectée dans ces carbures est comparée à celle détectée dans les carbures de Nb faiblement alliés caractérisés précédemment dans l'échantillon refroidi lentement. La Figure 5.8 présente en bleu la famille des raies L du Nb telle que détectée dans un carbure de Nb faiblement allié et la compare à celles des cinq analyses utilisées pour déterminer les ratios d'intensités des carbures riches en Nb de la poudre AFA6. Un épaulement marqué est observé à droite de la raie $L\alpha$ du Nb pour toutes les analyses effectuées sur ces carbures, ce qui témoigne de la présence de Mo dans les carbures riches en Nb présents dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.

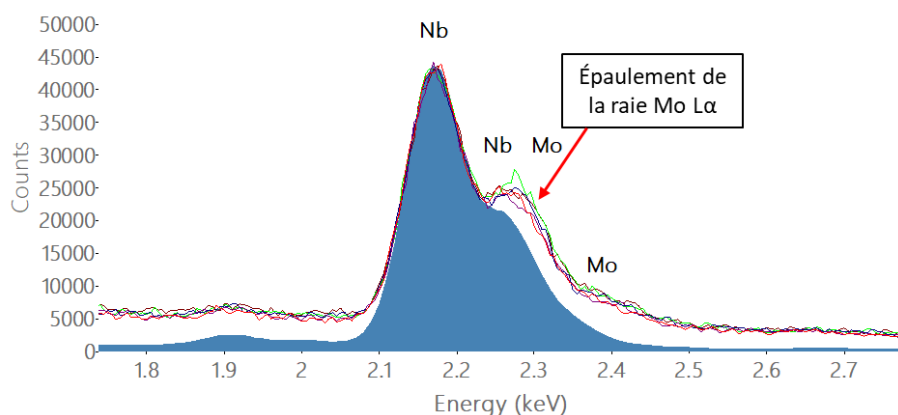


Figure 5.8 Spectre EDS de la famille des raies L du Nb détectée dans un carbure de Nb faiblement allié (bleu) analysé dans l'échantillon refroidi lentement et de cinq carbures riches en Nb (lignes colorées) analysés dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.

Les observations en MET ont permis d'identifier la structure cristalline des carbures contenus dans l'espace interdendritique de la poudre AFA6. La Figure 5.9a présente une micrographie en MET à faible grossissement de la microstructure, sur laquelle sont observés 2 grains distincts présentant une taille d'au moins 5 μm . La désorientation d'un grain par rapport à l'autre a été évaluée par diffraction des électrons et a démontré une forte désorientation, ce qui concorde avec la présence d'un joint de grain à l'interface. Une micrographie MET à fort grossissement de la structure dendritique et du réseau de carbures est présentée à la Figure 5.9b.

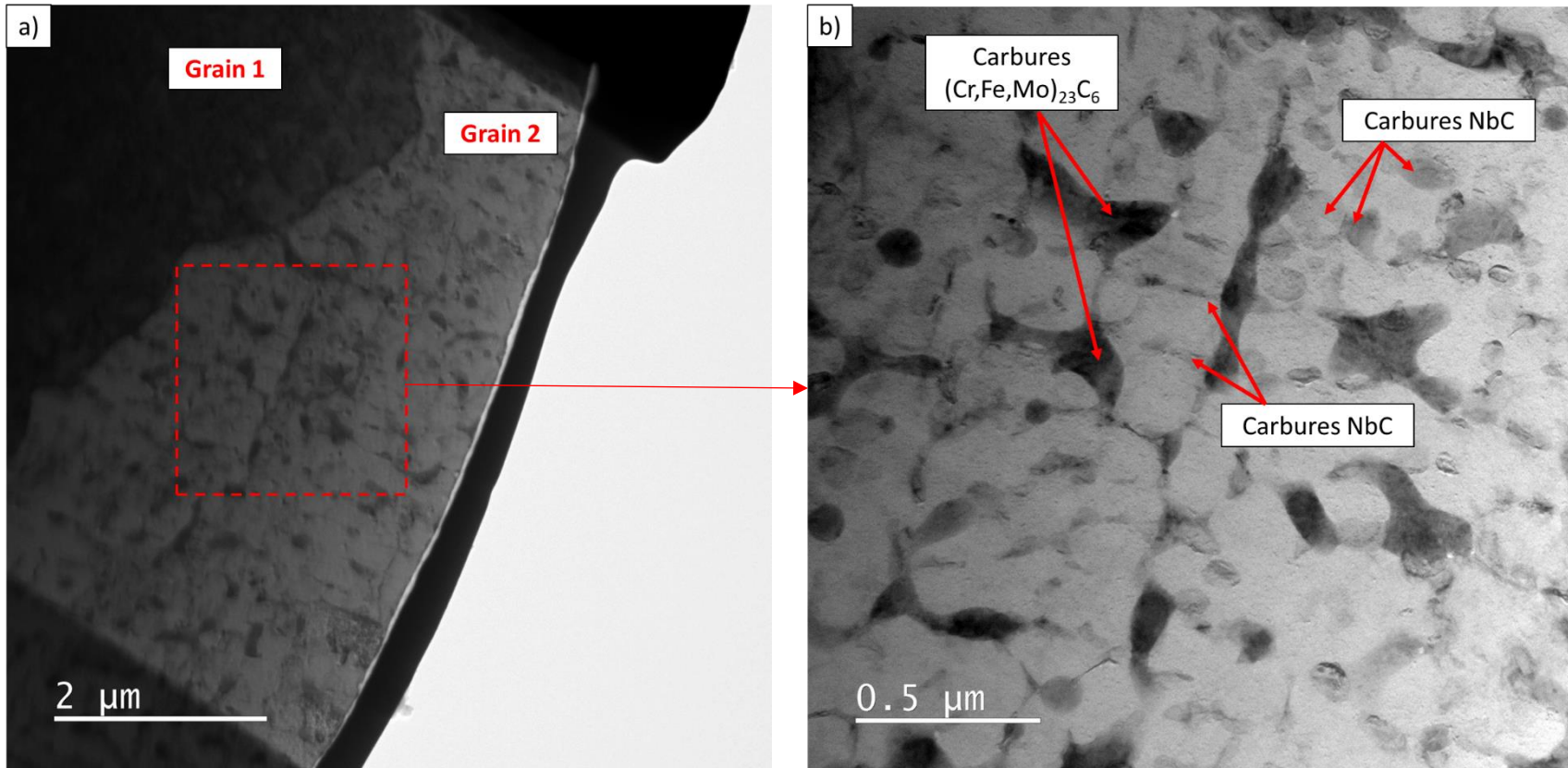


Figure 5.9 Micrographie MET a) à faible grossissement de la microstructure de la poudre d'acier AFA6 montrant deux grains de désorientation élevée et b) à fort grossissement montrant les deux types de carbures observés dans la microstructure.

La matrice, qui contient tous les éléments d'alliage, fut indexée par inclinaison contrôlée dans le réseau réciproque comme étant de l'austénite. Les détails de l'indexation sont présentés à la Figure 5.10. L'indexation spécifique des plans $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{2}20)$ et (020) a permis de comparer les distances interréticulaires mesurées sur les clichés de diffraction avec celles retrouvées dans la littérature pour ces familles de plans dans l'austénite. Les valeurs mesurées sont en moyenne 2,3 % plus grandes que celles de référence (voir Tableau 5.3). Une augmentation du paramètre de maille de l'austénite d'environ 1,5 % a été mesurée dans une poudre d'acier à outil D2 et est expliquée par la sursaturation de la maille en éléments d'alliage à la suite du refroidissement rapide causé par l'atomisation [83]. De la même façon, la maille de l'austénite de la poudre AFA6 est légèrement plus large que la maille de référence due à la présence d'une quantité élevée d'éléments d'alliage en solution dans cette dernière.

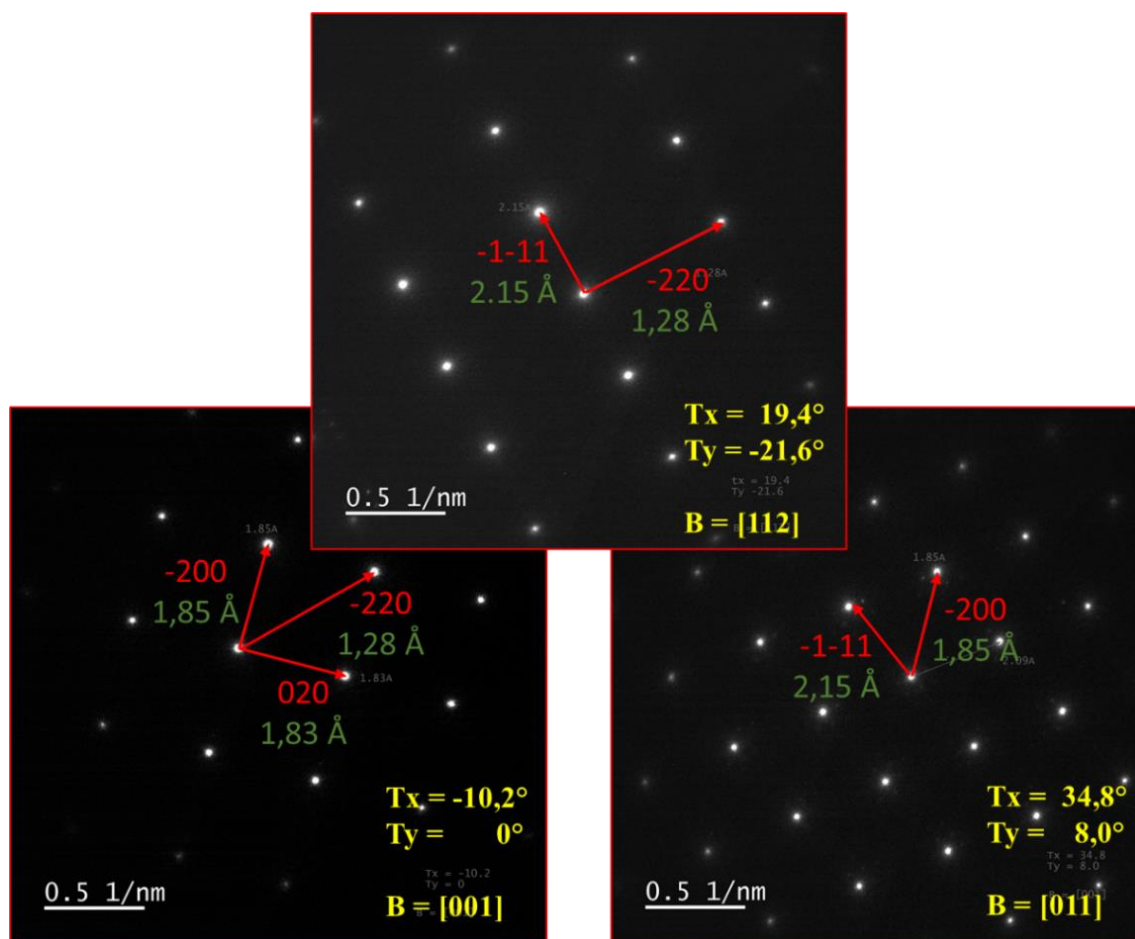


Figure 5.10 Indexation des clichés de diffraction de l'austénite observée dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.

Les observations MET à fort grossissement du réseau de carbures montrent qu'il est composé de deux types de carbures, soit des carbures riches en Cr-Fe-Mo et des carbures riches en Nb. Ceux-ci sont apparents sur les cartographies EDS présentées à la Figure 5.11 et ces résultats sont cohérents avec ceux observés par MEB.

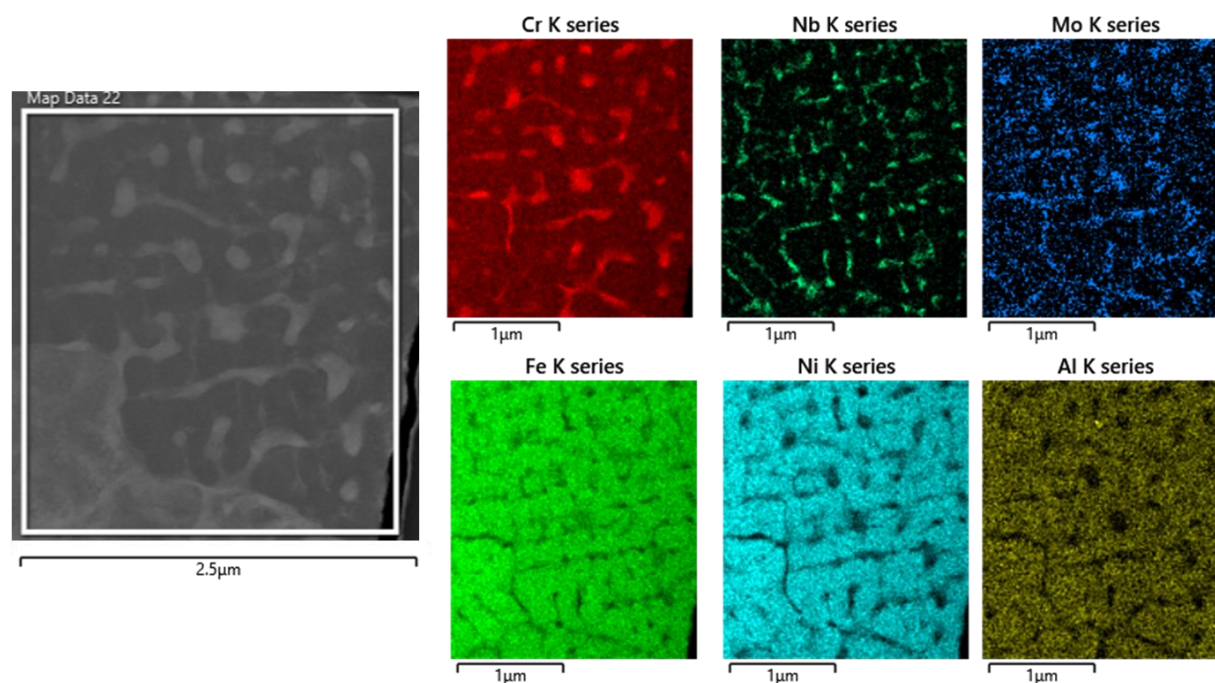


Figure 5.11 Cartographies EDS acquises par MET à 200 keV de la poudre AFA6 montrant les carbures riches en Cr et Mo et les carbures riches en Nb dans une matrice austénitique riche en Ni, en Cr et Al.

Les distances interréticulaires d'un carbure riche en Cr-Fe-Mo ont été mesurées en sélectionnant une région contenant à la fois la matrice austénitique précédemment indexée et un carbure Cr-Fe-Mo, puisqu'il n'était pas possible de sélectionner seulement un de ces carbures dû à leur faible taille. La Figure 5.12 présente le cliché de diffraction acquis dans ces conditions où les taches de diffraction appartenant au carbure Cr-Fe-Mo ont été mesurées. Ces dernières présentent un écart d'au plus 2,7 % avec les distances interréticulaires de référence du cristal Cr_{23}C_6 . Cet élargissement de la maille du cristal peut être causé par la substitution d'atomes de Cr par des atomes de Fe et de Mo dans la maille cristalline. L'identification des familles de plans suggère une cohérence entre l'austénite et les carbures $(\text{Cr, Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$ puisque les taches de diffraction des carbures sont colinéaires avec celles de l'austénite pour une famille de plans donnée.

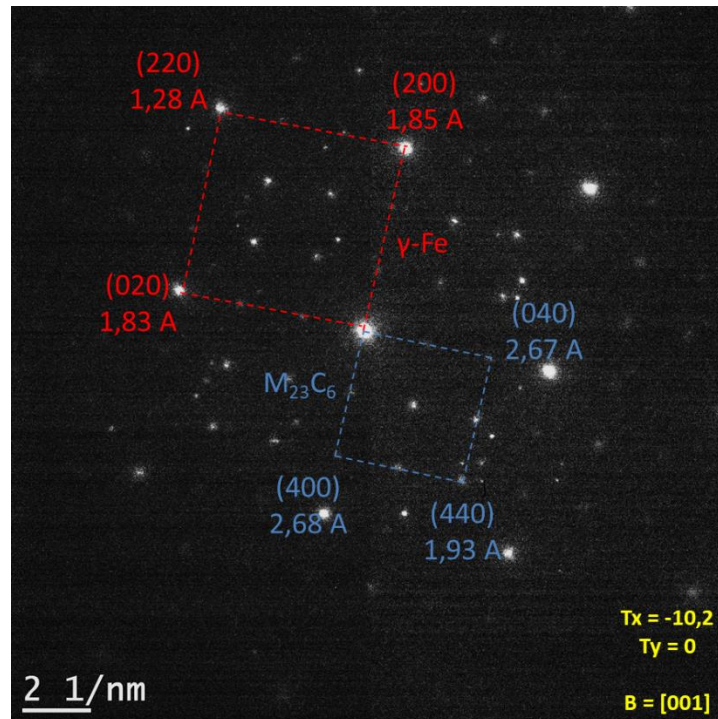


Figure 5.12 Cliché de diffraction acquis à l'axe de zone [001] de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures $M_{23}C_6$ juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.

Cette cohérence entre les carbures $M_{23}C_6$ et l'austénite est relevée dans la littérature pour un acier Fe – 10Mn – 1C [84]. La croissance des carbures $M_{23}C_6$ dans l'austénite est de type cube sur cube puisque les deux phases partagent une structure cristalline cubique face centrée (CFC). Le schéma présenté à la Figure 5.13 présente la relation entre la maille cubique de l'austénite et celle d'un carbure $M_{23}C_6$ [84].

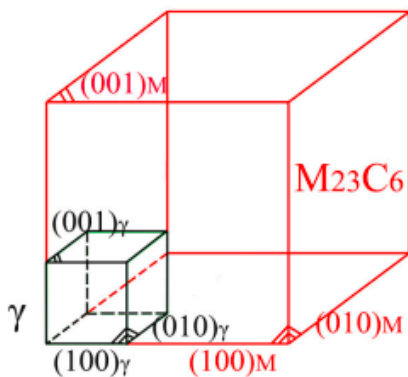


Figure 5.13 Schéma de la relation entre la maille cubique d'austénite et celle du carbure $M_{23}C_6$ expliquant la cohérence cristallographique entre ces deux phases [84].

La même technique a été utilisée pour effectuer la caractérisation de la structure cristalline des carbures riches en Nb. Un cliché de diffraction acquis en incluant à la fois l'austénite et un carbure de Nb est présenté à la Figure 5.14. Une croissance cohérente entre les NbC et l'austénite a été identifiée et s'appuie sur les mêmes fondements cristallographiques que celle relevée entre les carbures $M_{23}C_6$ et l'austénite discutée précédemment. En effet, la structure cristalline des NbC est elle aussi cubique face centrée, tout comme celle de l'austénite et des carbures $M_{23}C_6$. Notons que le patron de diffraction d'un carbure $M_{23}C_6$ est aussi présent sur la figure et confirme la cohérence cristallographique entre ces trois phases. La cohérence cristallographique entre l'austénite et des NbC est relevée dans la littérature pour un acier AFA corroyé [85]. Un résumé de la caractérisation cristallographique en MET de la matrice et des carbures est présenté au Tableau 5.3.

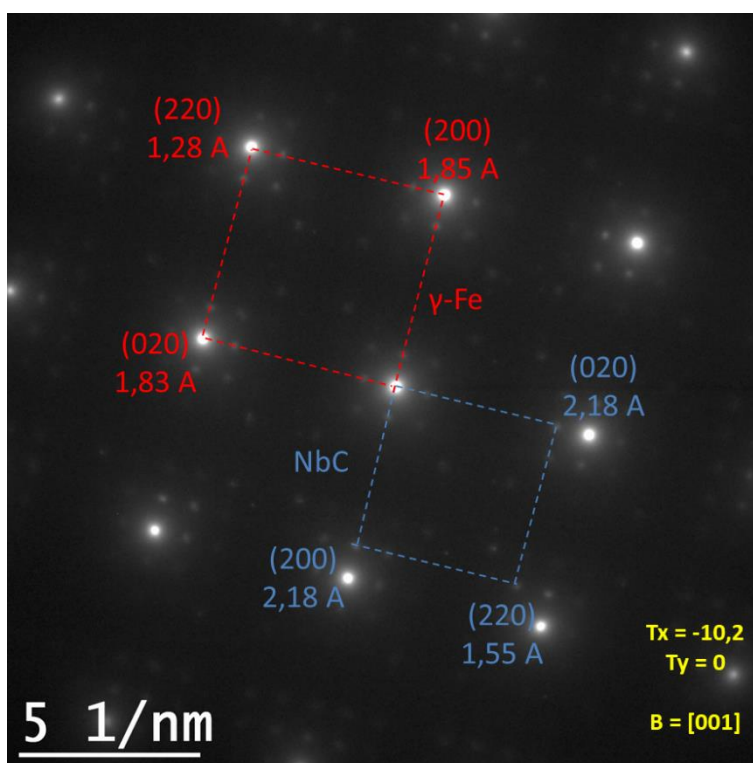


Figure 5.14 Cliché de diffraction acquis à l'axe de zone [001] de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures NbC juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.

Tableau 5.3 Description de la structure cristalline des phases observées dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée.

	Distances mesurées	Distances théoriques	Référence	a	b	c
Matrice	2,15 Å ($\bar{1}\bar{1}1$)	2,08 Å (111)	Austénite	3,59 Å	3,59 Å	3,59 Å
	1,83 Å (020)	1,80 Å (200)	CFC			
	1,28 Å ($\bar{2}20$)	1,27 Å (220)	(33-0397)			
Carbure riche en Nb	2,50 Å (111)	2,58 Å (111)	NbC	4,47 Å	4,47 Å	4,47 Å
	2,18 Å (200)	2,24 Å (200)	CFC			
	1,55 Å (220)	1,58 Å (220)	(38-1364)			
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	3,13 Å (222)	3,08 Å (222)	Cr_{23}C_6	10,66 Å	10,66 Å	10,66 Å
	2,68 Å (400)	2,67 Å (400)	CFC			
	1,93 Å (440)	1,88 Å (440)	(35-0783)			

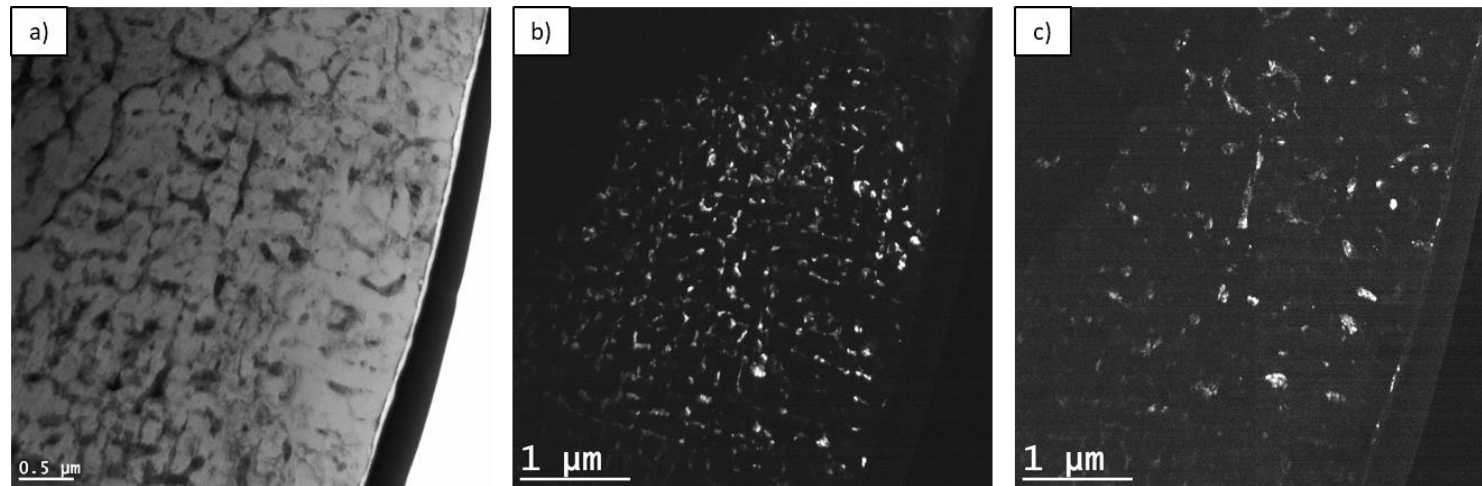


Figure 5.15 Micrographies MET à faible grossissement de la poudre AFA6 telle qu'atomisée dans des conditions a) fond clair, b) fond sombre centré sur le vecteur de diffraction (110) des carbures riches en Nb et c) de fond sombre centré sur le vecteur de diffraction (110) des carbures riches en Cr-Fe-Mo.

La distribution spatiale des deux types de carbures dans la microstructure de la poudre d'acier AFA6 est mise en évidence par des micrographies MET en fond sombre. Les micrographies présentées à la Figure 5.15 montrent la distribution homogène des carbures dans la microstructure, et montrent une précipitation des NbC dans les dendrites d'austénite. En effet, la caractérisation par MEB de la microstructure de la poudre révélait la formation de fines dendrites présentant un espacement des bras secondaires de l'ordre du micron, entre lesquels se retrouve un réseau de carbures riches en Cr-Fe-Mo et riches en Nb. Cependant, la caractérisation de la microstructure par MET montre la présence d'une distribution fine de carbures de Nb avec un espacement bien inférieur au micron, ce qui suggère la présence de ces derniers dans les dendrites d'austénite. Finalement, la présence d'intermétallique NiAl n'a pas été relevée à la suite de la caractérisation de la microstructure par MET. En effet, des précipités nanométriques n'ont pas été détectés par diffraction des électrons dans l'austénite et ils n'ont pas été observés par imagerie. De plus, des cartographies EDS à fort grossissement présentées à la Figure 5.16 ne révèlent pas la présence de zones riches en Ni et en Al qui suggèreraient la formation de nanoprecipités NiAl. Il est possible que la formation de ces derniers soit inhibée par le taux de refroidissement très rapide de la poudre lors de l'atomisation.

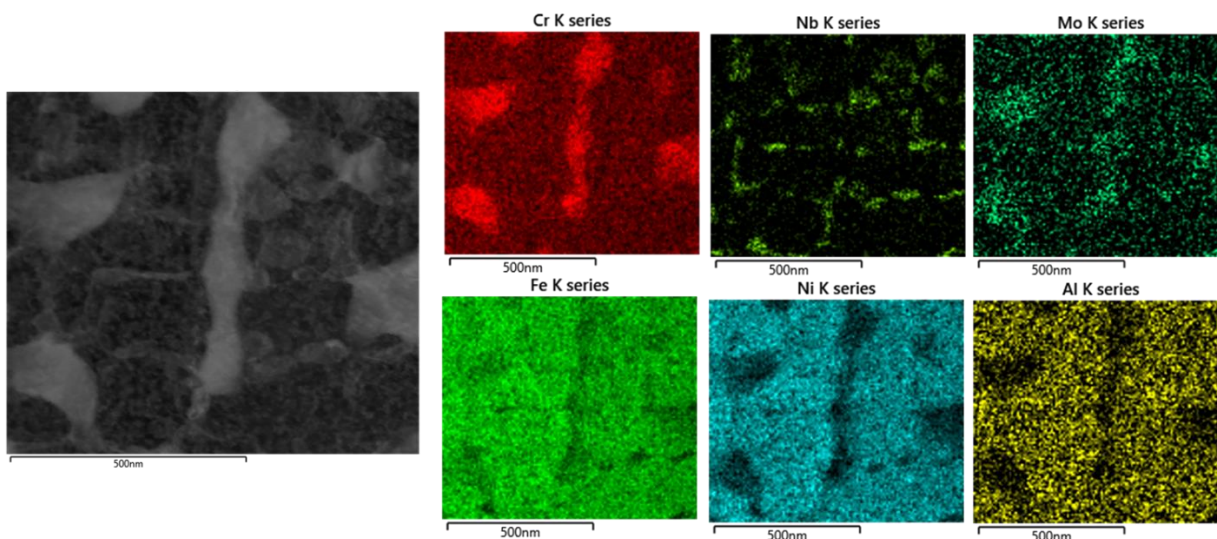


Figure 5.16 Cartographies EDS à fort grossissement acquises par MET à 200 keV de la poudre AFA6 montrant l'absence de zones riches en Ni et Al qui suggèreraient la présence de nanoprecipités NiAl.

5.3 Microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé

Lors de la mise en forme par L-PBF, la poudre AFA6 est complètement fusionnée avant de se resolidifier selon le tracé du laser. Le volume de poudre fusionnée à tout instant est faible, puisque le diamètre moyen du laser n'est que de 100 μm et ce faible volume de métal liquide est refroidi extrêmement rapidement. Le taux de refroidissement en L-PBF est estimé à 10^6 K/s [78, 79], soit légèrement plus rapide que le taux de refroidissement estimé lors de l'atomisation au gaz (i.e. 10^5 K/s). La caractérisation microstructurale devrait donc relever des similitudes entre la microstructure de la poudre AFA6 telle qu'atomisée et la microstructure d'échantillons AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé.

Il subsiste tout de même des différences majeures entre ces deux microstructures qui sont inhérentes aux particularités du procédé de L-PBF. L'une de ces différences est la présence de longs grains basaltiques dans la microstructure de l'acier AFA6 à l'état tel qu'imprimé. Ces grains sont préférentiellement orientés dans la direction d'assemblage dû à un gradient de température important qui se développe entre le bas et le haut de la pièce tout au long de l'impression. Ces grains sont observés par imagerie MEB en électrons rétrodiffusés à la Figure 5.17a. La Figure 5.17b présente une micrographie MEB en électrons secondaires de la région indiquée par un encadré bleu à la Figure 5.17a. Cette figure montre la présence de zones affectées thermiquement (ZAT) qui découpent la microstructure selon les bords de fusion de forme lenticulaire. La microstructure est légèrement plus grossière dans ces zones dû au traitement thermique in situ qu'elles subissent à la suite de la déposition juxtaposée de nouvelles couches lors de l'impression. Les longs grains basaltiques observés dans la microstructure traversent de part et d'autre des ZAT ce qui témoigne de la solidification préférentielle des bords de fusion selon les plans cristallographiques des couches sous-jacentes, phénomène qui s'apparente à une croissance épitaxiale [86]. Ces trois particularités, soit 1) la présence de grains basaltiques orientés selon la direction d'assemblage, 2) la présence de bords de fusion lenticulaires délimités par des ZAT et 3) l'orientation cristallographique maintenue au travers des ZAT sont typiques des microstructures observées dans des alliages métalliques mis en forme par L-PBF (voir Section 2.3).

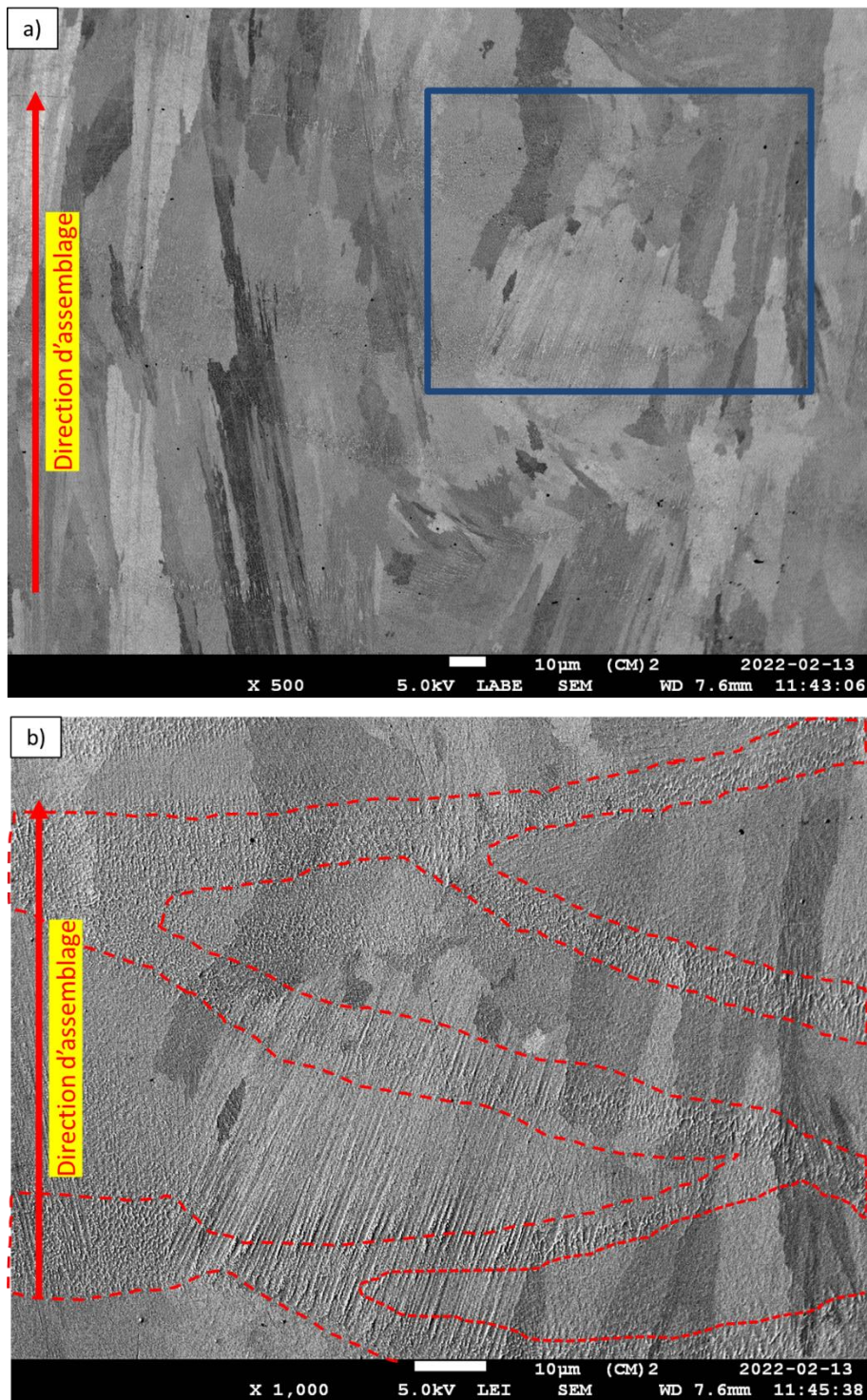


Figure 5.17 Micrographies MEB de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé a) à faible grossissement en électrons rétrodiffusés et b) des zones affectées thermiquement aux chevauchements des bains de fusion en électrons secondaires.

Des observations MEB à plus fort grossissement des ZAT montrent la microstructure de solidification de la poudre AFA6, qui peut être de type dendritique équiaxe (voir Figure 5.18a) ou dendritique basaltique (voir Figure 5.18b). La structure de solidification est principalement influencée par le gradient thermique et le taux de solidification (voir Figure 2.7b), soit des facteurs qui peuvent varier d'un endroit à l'autre lors de l'impression. Ces deux structures de solidification sont aussi observées lors de la mise en forme d'une poudre d'acier austénitique 316L par L-PBF (voir Section 2.3). Dans les deux cas, les dendrites d'austénite sont délimitées par un réseau de carbures situé dans l'espace interdendritique. Cette microstructure dendritique et de réseaux de carbures est aussi observée pour des aciers à outils M2 [82] et H13 [64] mis en forme par L-PBF.

La microstructure des dendrites basaltiques est présentée à fort grossissement à la Figure 5.19, sur laquelle deux types de carbures ont été identifiés. Tout comme dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée, des carbures riches en Cr-Fe-Mo et des carbures riches en Nb sont observés dans la microstructure de l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé. Des analyses EDS de l'austénite et des deux types de carbures ont été effectuées afin de calculer les ratios d'intensité des éléments détectés dans ces phases. Les résultats présentés au Tableau 5.4 montrent bien l'enrichissement des carbures en Cr, Fe et Mo ou en Nb, et sont similaires aux résultats obtenus sur les carbures présents dans la poudre AFA6 présentés au Tableau 5.2. Tout comme dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée, les ratios d'intensité à 5 keV surestiment la teneur en Mo des carbures de Nb, mais ils en contiennent tout de même une faible quantité.

Tableau 5.4 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite et les carbures observés dans un échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé.

Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.

	Fe (Lα)	Ni (Lα)	Cr (Lα)	Al (Kα)	Mo (Lα)	Nb (Lα)
Austénite	42,2	36,6	9,5	9,3	1,5	0,7
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	40,0	22,2	21,4	5,3	6,2	4,9
Carbure riche en Nb	29,3	24,2	10,8	6,8	6,2	22,7

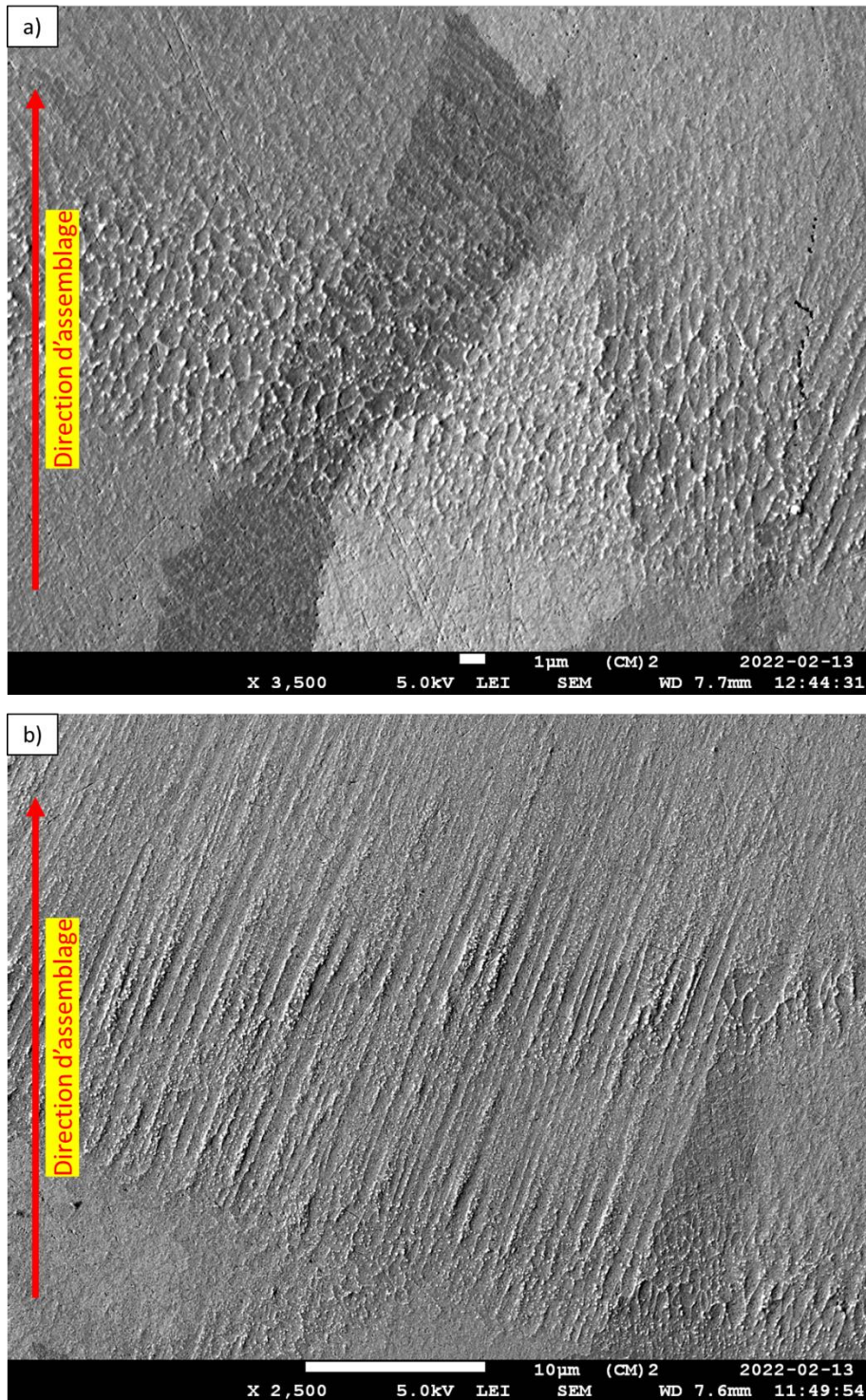


Figure 5.18 Micrographie MEB près d'une ZAT de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé montrant des zones de dendrites a) équiaxes et b) basales par électrons secondaires.

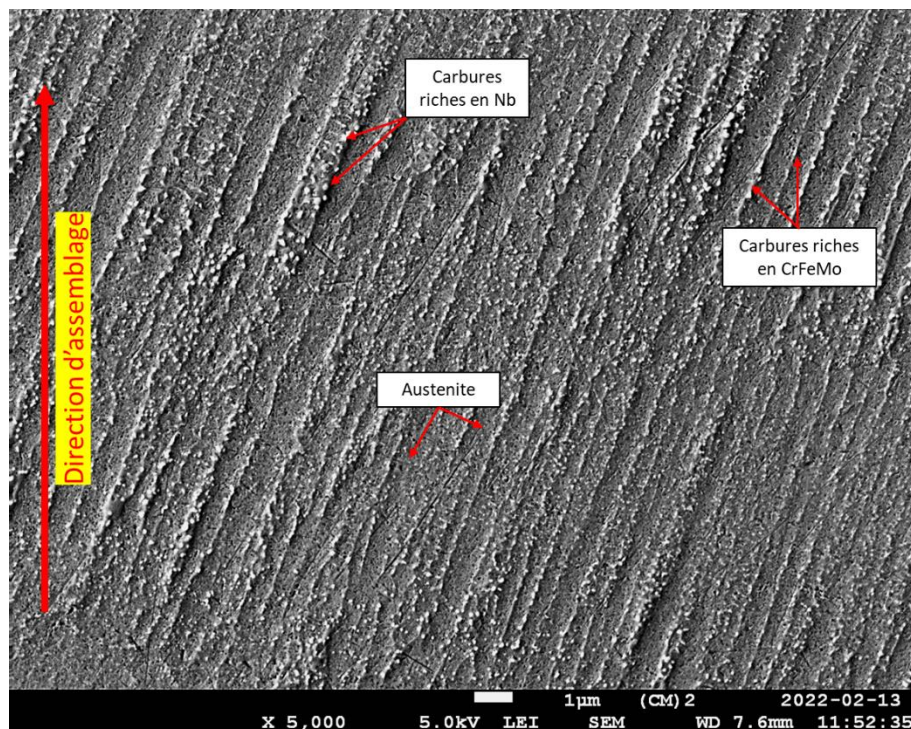


Figure 5.19 Micrographie MEB d'une zone de dendrites basaltiques de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé montrant des carbures riches en Nb et des carbures riches en Cr-Fe-Mo.

La caractérisation MET des deux types de carbures a permis d'identifier leur structure cristalline. Les carbures présents dans les échantillons mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé sont les mêmes que ceux observés dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée, soit des carbures $M_{23}C_6$ riches en Cr-Fe-Mo et des carbures NbC. L'indexation de la structure cristalline de ces carbures a été effectuée par inclinaison contrôlée dans le réseau réciproque et les résultats sont présentés à la Figure 5.20. Encore une fois, les patrons de diffraction ont été acquis en incluant à la fois la matrice et un des deux types de carbures, puisque la taille des carbures est trop faible pour permettre de les analyser individuellement. Les points de diffraction appartenant aux différentes phases sont identifiés sur les figures et permettent la mesure des distances interréticulaires des cristaux. De plus, les cohérences cristallographiques observées entre l'austénite, les carbures $M_{23}C_6$ et les carbures NbC dans la poudre AFA6 telle qu'atomisée sont toujours observées dans l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé. Ces cohérences sont observées sur les patrons de diffraction superposés à la Figure 5.20.

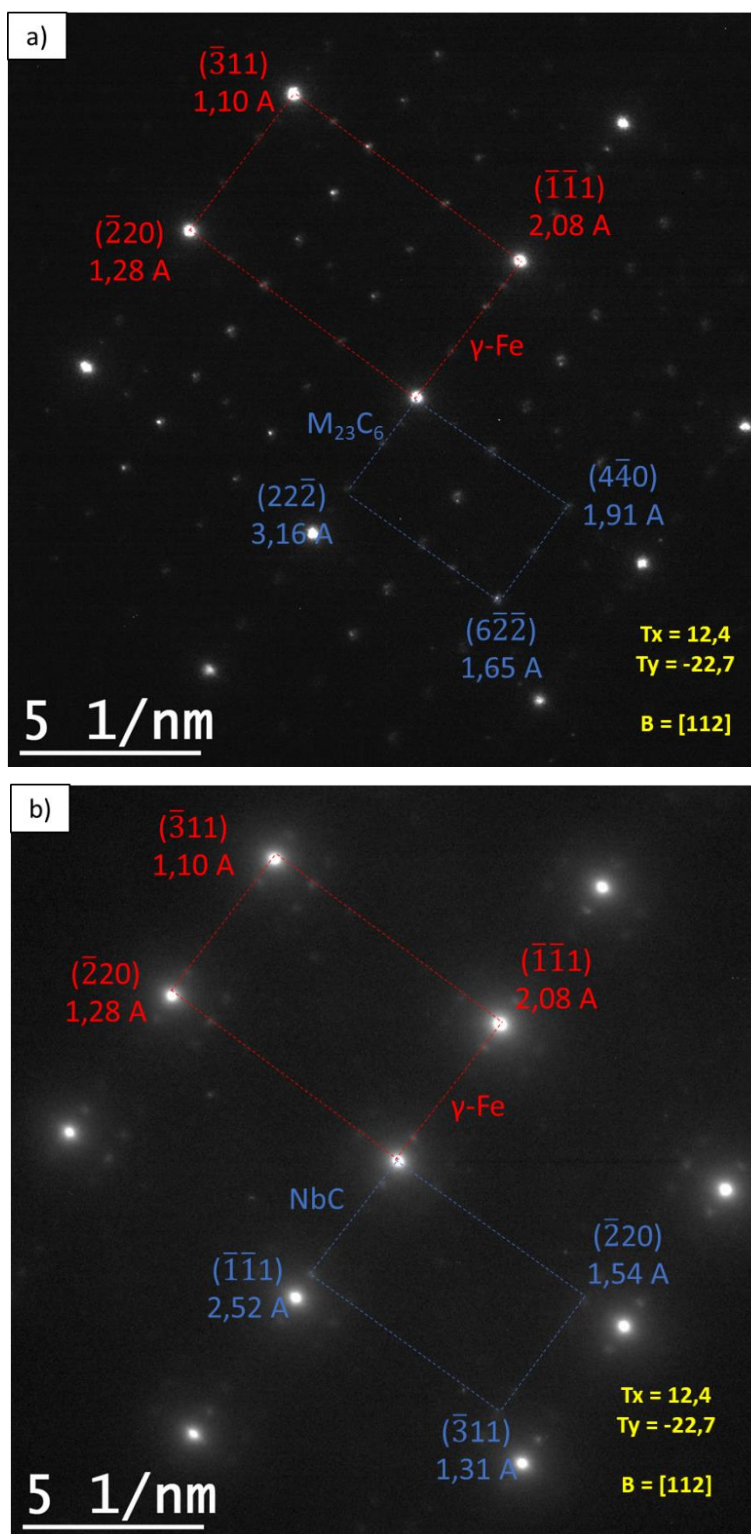


Figure 5.20 Clichés de diffraction acquis à l'axe de zone $[112]$ de l'austénite montrant le patron de diffraction des carbures a) $M_{23}C_6$ et b) NbC juxtaposé sur le patron de diffraction de l'austénite.

Le Tableau 5.5 présente les distances interréticulaires mesurées pour l'austénite, les carbures $(\text{Cr,Fe,Mo})_{23}\text{C}_6$ et les carbures NbC dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé. La microdureté de l'échantillon est de 454 HV_{0.5} (45,7 HRC), soit une dureté similaire à celle mesurée sur la poudre AFA6 telle qu'atomisée (408 HV_{0.05}). Ce résultat est cohérent avec les microstructures semblables observées dans les deux échantillons ainsi que les taux de refroidissement similaires lors de l'atomisation et de L-PBF.

Tableau 5.5 Description de la structure cristalline des phases observées dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état tel qu'imprimé.

	Distances mesurées	Distances théoriques	Référence
Matrice	2,08 Å ($\bar{1}\bar{1}1$)	2,08 Å (111)	Austénite
	1,28 Å ($\bar{2}20$)	1,27 Å (220)	CFC
	1,10 Å ($\bar{3}11$)	1,08 Å (311)	(33-0397)
Carbure riche en Nb	2,52 Å ($\bar{1}\bar{1}1$)	2,58 Å (111)	NbC
	1,54 Å ($\bar{2}20$)	1,58 Å (220)	CFC
	1,31 Å ($\bar{3}11$)	1,35 Å (311)	(38-1364)
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	3,16 Å ($22\bar{2}$)	3,08 Å (222)	Cr ₂₃ C ₆
	1,91 Å ($4\bar{4}0$)	1,88 Å (440)	CFC
	1,65 Å ($6\bar{2}\bar{2}$) *	3,21 Å (311)	(35-0783)

* Le plan mesuré appartient à la famille {622}, soit la même famille de plans que {311}, mais présentant la moitié de la distance interréticulaire de la famille {311}, soit 1,61 Å.

5.4 Microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement

La microstructure finale qui représente l'état dans lequel les propriétés d'intérêt de l'acier AFA6 seront évaluées est obtenue à la suite d'un traitement thermique de 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C. L'objectif du traitement thermique est de réorganiser le réseau de carbures interdendritiques observé à la suite d'un refroidissement rapide de façon à obtenir une distribution homogène de fins carbures dans la microstructure. De plus, un maintien prolongé à hautes températures devrait permettre la précipitation de l'intermétallique NiAl qui a été observée dans les échantillons d'acier AFA3-Mo et AFA5 traités thermiquement (voir les Sections 3.1.1 et 3.1.2), mais qui n'a toujours pas été observée dans les échantillons AFA6 caractérisés jusqu'à maintenant.

La Figure 5.21 présente la microstructure à faible grossissement de l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement, sur laquelle des grains basaltiques sont observés. Ces grains orientés dans la direction d'assemblage sont facilement identifiables par le contraste cristalllographique en électrons rétrodiffusés, ainsi que par la présence de précipités le long des joints de grains. Le traitement thermique n'a donc pas eu un effet significatif sur la taille et la morphologie des grains basaltiques observés dans l'échantillon à l'état tel qu'imprimé. Des micrographies prises à plus fort grossissement sont présentées à la Figure 5.22 et montrent une structure à l'intérieur des grains, qui s'apparente à la structure des dendrites basaltiques observées dans l'échantillon à l'état tel qu'imprimé. Les joints de grains sont identifiés par des flèches rouges sur cette figure. Les phases observées le long de ces joints de grains sont légèrement plus grossières que celles observées le long des joints de grains interdendritiques observés dans les grains.

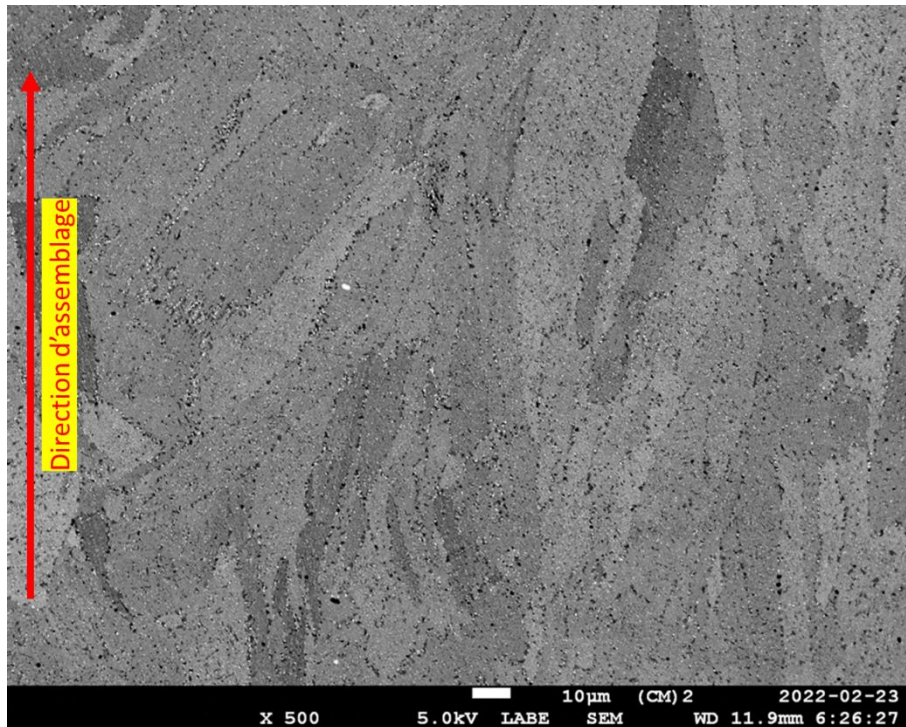


Figure 5.21 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

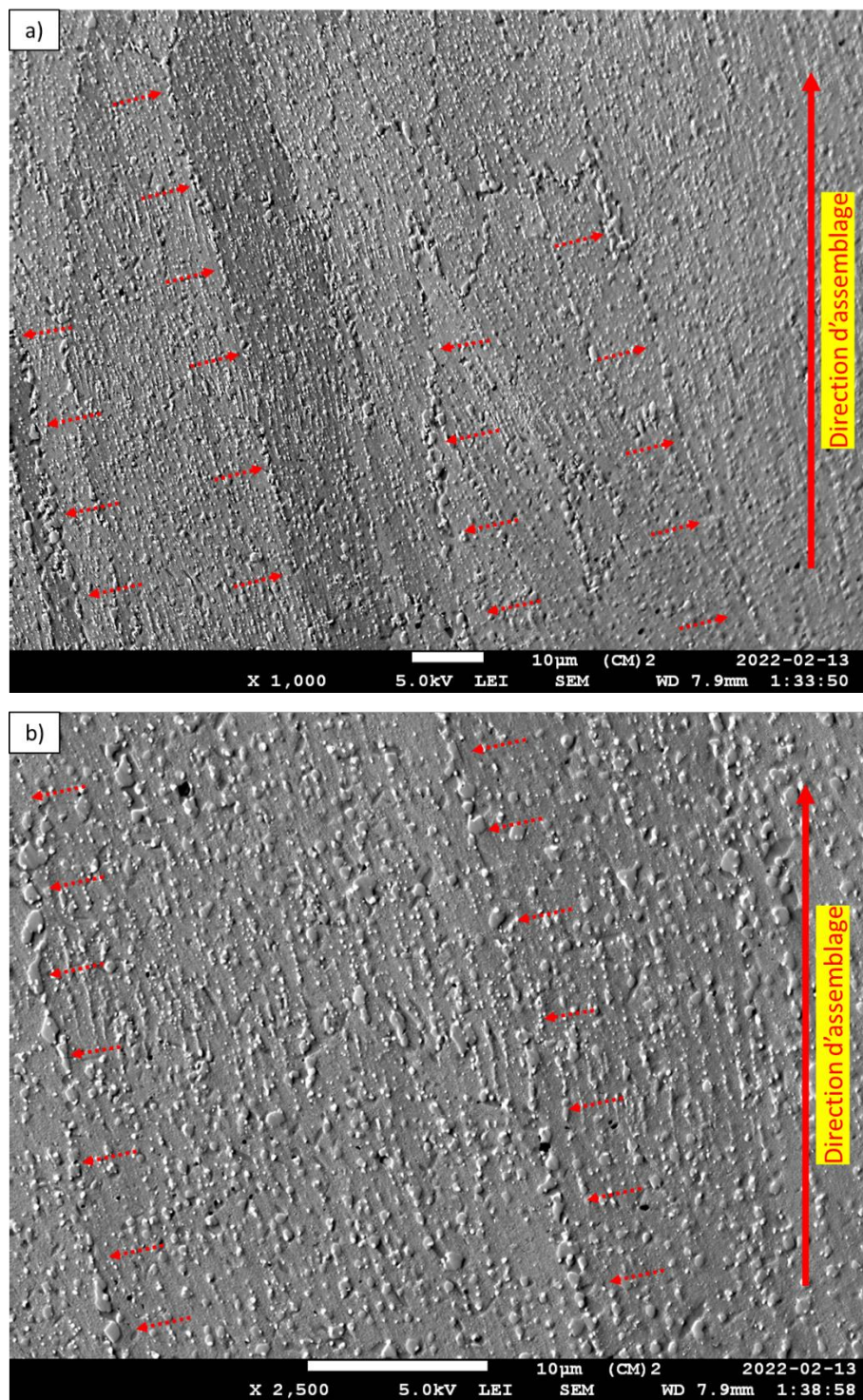


Figure 5.22 Micrographies MEB en électrons secondaires de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) a) à faible grossissement et b) à fort grossissement montrant les microbandes de carbures.

Les phases qui se retrouvent le long des joints de grains et le long des microbandes observées à l'intérieur des grains sont de morphologie globulaire et sont plus grossières que celles observées dans la poudre AFA6 et dans l'échantillon à l'état tel qu'imprimé. Ces phases ont été identifiées par EDS et il s'agit d'un mélange de carbures riches en Cr-Fe-Mo, de carbures riches en Nb et d'une phase riche en Ni-Al-Fe. La présence de ces phases durcissantes alignées le long des joints de grains et le long des microbandes qui correspondent aux dendrites basaltiques de l'échantillon à l'état tel qu'imprimé aura un impact sur les propriétés mécaniques de l'acier AFA6.

La caractérisation MEB des phases observées dans l'échantillon traité thermiquement a été effectuée en calculant les ratios d'intensité en EDS de ces phases, qui sont présentés au Tableau 5.6. De plus, des cartographies EDS à fort grossissement sont présentées à la Figure 5.23 et permettent d'observer l'alignement des carbures riches en Cr et Mo et des intermétalliques NiAl le long des joints de grains. Pour leur part, les carbures riches en Nb présentent une taille beaucoup plus fine que celles des carbures riches en Cr et des intermétalliques NiAl, et sont retrouvés autant aux joints de grains que sur les microbandes formées dans les grains. Encore une fois, l'austénite caractérisée dans cet échantillon contient des teneurs élevées en Ni, en Al et en Cr, mais de faibles teneurs en Mo et en Nb soit deux éléments utilisés dans la formation des carbures. Les carbures riches en Cr contiennent une teneur élevée en Fe et en Mo, tout comme les carbures riches en Cr observés dans les échantillons précédents. Les ratios d'intensités suggèrent que les carbures riches en Nb contiennent une teneur élevée en Mo. Cependant, l'observation de la famille des raies $L\alpha$ du Nb (voir Figure 5.24) qui sont détectées par EDS dans ces carbures montre une morphologie semblable à celle de la famille des raies $L\alpha$ du Nb observée dans un carbure de Nb faiblement allié caractérisé dans l'échantillon refroidi lentement. Ce résultat est différent de celui obtenu sur les carbures riches en Nb caractérisés dans la poudre telle qu'atomisée ainsi que dans l'échantillon à l'état tel qu'imprimé. Il semble donc que le traitement thermique appliqué (i.e. 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) permet de diminuer la quantité de Mo qui demeure en solution dans les carbures riches en Nb à la suite d'un refroidissement rapide. Le Mo résultant se trouve principalement dans les carbures $M_{23}C_6$ riches en Cr, soit un phénomène observé dans la littérature scientifique [80]. La présence de Mo dans ces carbures permettrait d'augmenter leur dureté et est la principale raison de l'ajout de Mo à la poudre AFA6 (voir Section 3.1.3).

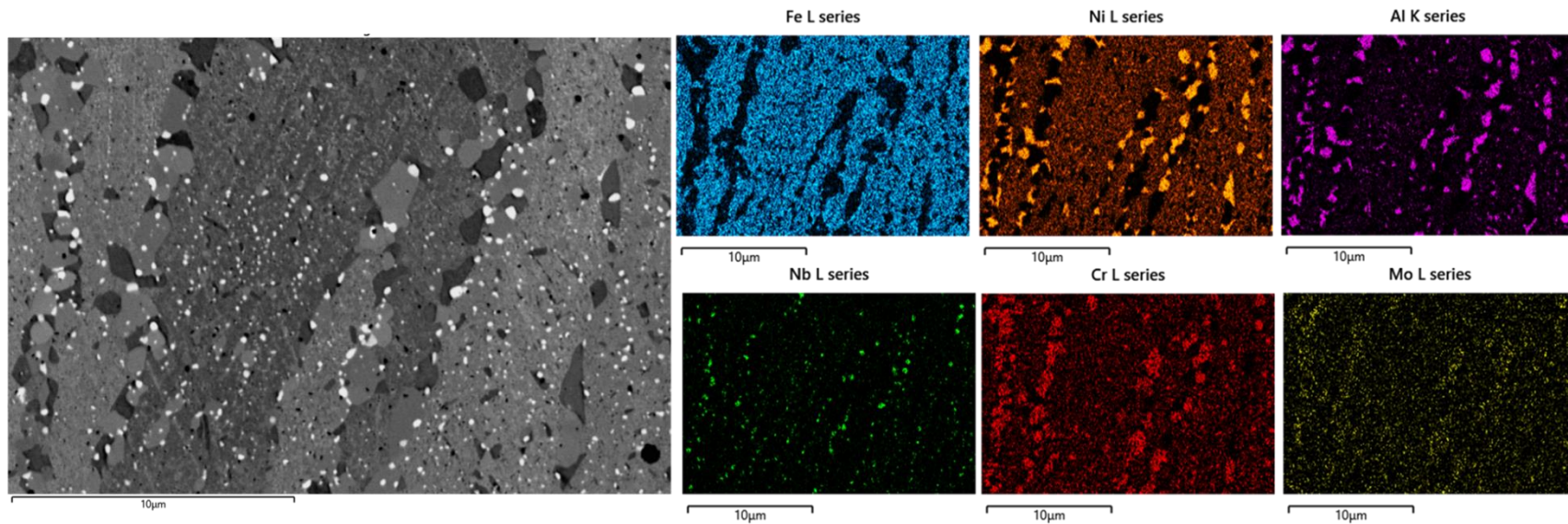


Figure 5.23 Cartographies EDS prises à 5 keV de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à l'état traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C) montrant les 2 types de carbures et les intermétalliques NiAl.

Tableau 5.6 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS dans l'austénite, les carbures et les intermétalliques NiAl observés dans un échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF traité thermiquement. Moyenne de 5 spectres acquis à 5 keV.

	Fe (La)	Ni (La)	Cr (La)	Al (Ka)	Mo (La)	Nb (La)
Austénite	44,9	36,3	10,2	6,4	1,2	0,8
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	25,6	8,2	54,8	0,3	10,2	0,8
Carbure riche en Nb	7,4	12,2	4,2	6,4	8,1	61,6
NiAl	11,9	59,8	2,3	25,8	0,1	0,0

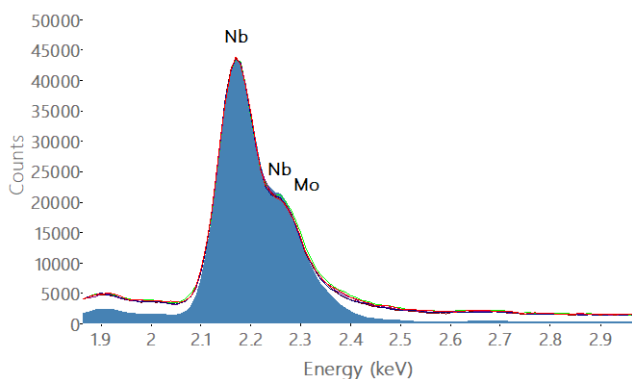


Figure 5.24 Spectre EDS de la famille des raies L du Nb détectée dans un carbure de Nb faiblement allié (bleu) analysé dans un échantillon refroidi lentement et de cinq carbures riches en Nb (lignes colorées) analysés dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

Finalement, une phase riche en Ni-Al-Fe a été identifiée par MEB dans l'échantillon traité thermiquement. Des observations au MET permettent de caractériser sa structure cristalline et de confirmer qu'il s'agit de l'intermétallique NiAl prédit par FACTSage, mais qui n'a pas été observé dans les autres échantillons. Du Fe est aussi détecté par EDS dans cette phase au MET et confirme sa présence dans le NiAl (voir Figure 5.25). L'indexation de l'austénite, des carbures riches en Cr-Fe-Mo, des carbures riches en Nb et des intermétalliques NiAl a permis de confirmer leur structure cristalline. Les clichés de diffraction sont présentés à la Figure 5.26 et les résultats de la caractérisation sont résumés dans le Tableau 5.7.

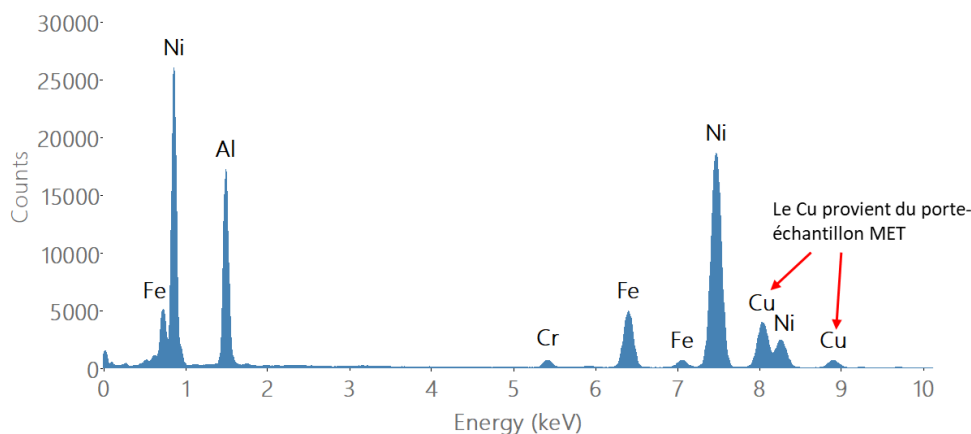


Figure 5.25 Spectre EDS acquis au MET à 200 keV d'un intermétallique NiAl.

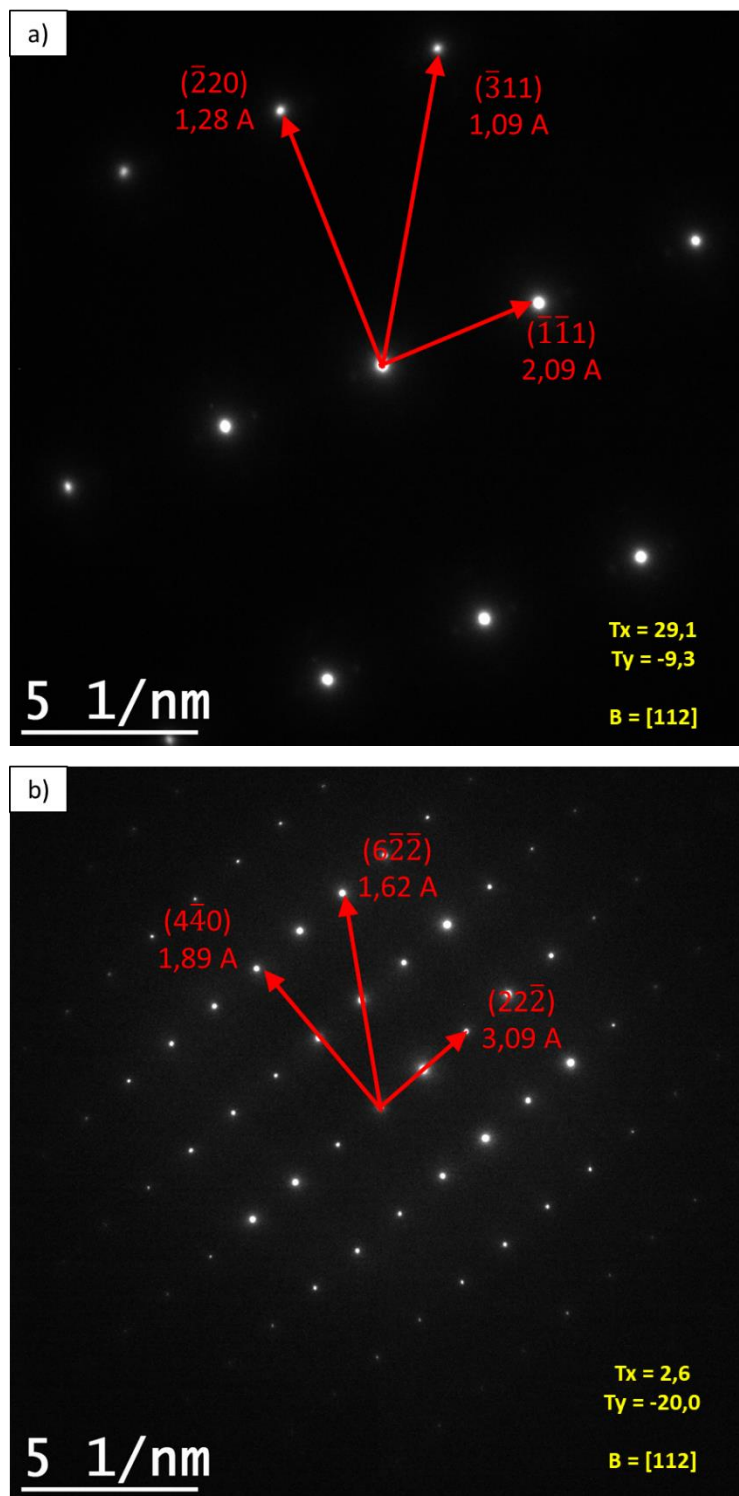


Figure 5.26 Clichés de diffraction a) de l'austénite, b) des carbures $M_{23}C_6$, c) des carbures NbC et d) des intermétalliques NiAl analysés dans l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

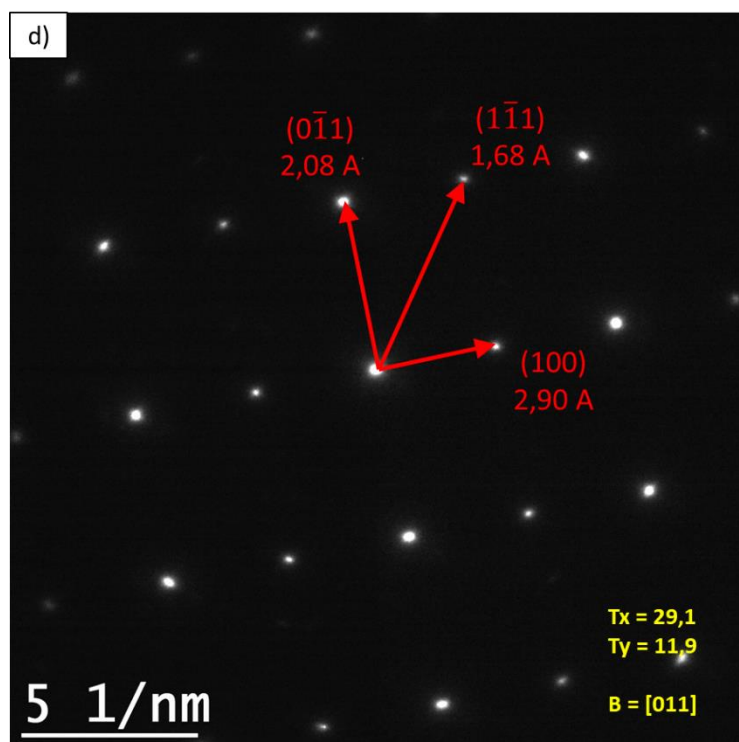
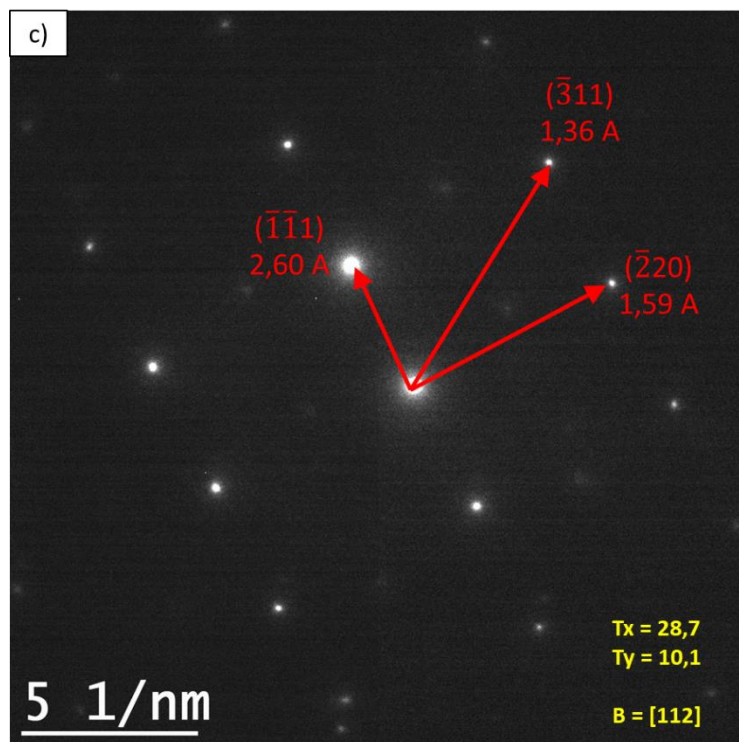


Figure 5.26 (cont.) Clichés de diffraction a) de l'austénite, b) des carbures $M_{23}C_6$, c) des carbures NbC et d) des intermétalliques NiAl analysés dans l'échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

Tableau 5.7 Caractérisation de la structure cristalline des phases observées dans l'échantillon d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement (2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C).

	Distances mesurées	Distances théoriques	Référence
Matrice	2,09 Å ($\bar{1}\bar{1}1$)	2,08 Å (111)	Austénite CFC (33-0397)
	1,28 Å ($\bar{2}20$)	1,27 Å (220)	
	1,09 Å ($\bar{3}11$)	1,08 Å (311)	
Carbure riche en Nb	2,60 Å ($\bar{1}\bar{1}1$)	2,58 Å (111)	NbC CFC (38-1364)
	1,59 Å ($\bar{2}20$)	1,58 Å (220)	
	1,36 Å ($\bar{3}11$)	1,35 Å (311)	
Carbure riche en Cr-Fe-Mo	3,09 Å ($2\bar{2}\bar{2}$)	3,08 Å (222)	Cr ₂₃ C ₆ CFC (35-0783)
	1,89 Å ($4\bar{4}0$)	1,88 Å (440)	
	1,62 Å ($6\bar{2}\bar{2}$) *	3,21 Å (311)	
NiAl	2,90 Å (100)	2,88 Å (100)	NiAl CC (44-1188)
	2,08 Å ($0\bar{1}1$)	2,04 Å (110)	
	1,68 Å ($1\bar{1}1$)	1,67 Å (111)	

* Le plan mesuré appartient à la famille {622}, soit la même famille de plans que {311}, mais présentant la moitié de la distance interréticulaire de la famille {311}, soit 1,61 Å.

La dureté de l'échantillon traité thermiquement est de 342 HV_{0.5} (34,7 HRC), soit une dureté plus basse que celle de l'échantillon à l'état tel qu'imprimée (45,7 HRC). Cette baisse de dureté peut être due à la relaxation des contraintes résiduelles thermiques qui s'accumulent dans les échantillons pendant l'impression ainsi qu'à la diminution des mécanismes de durcissement de l'austénite par solution solide sursaturée. La précipitation de NiAl micrométrique à la suite du traitement thermique ne permet pas d'augmenter significativement la dureté du matériau puisque cette phase a une dureté d'approximativement 360 HV_{0.5} [87]. Il est possible que des NiAl ou des NbC nanométriques (i.e. < 10 nm) se forment lors du refroidissement rapide de l'acier AFA6 et augmentent la dureté globale de la poudre et des échantillons tels qu'imprimés par des mécanismes de durcissement structural. Ces phases nanométriques n'ont toutefois pas été observées lors de la caractérisation par MET de la poudre AFA6 et des échantillons à l'état tel qu'imprimé et la confirmation de leur présence nécessiterait des observations MET supplémentaires.

5.5 Résumé de la caractérisation microstructurale de l'acier AFA6

La caractérisation de l'acier AFA6 à différentes étapes de sa mise en œuvre a permis de mieux comprendre les effets du refroidissement rapide causé par les procédés d'atomisation et de L-PBF sur sa microstructure. À la suite d'une solidification et d'un refroidissement lent, la microstructure de l'acier AFA6 présente de larges dendrites d'austénite dans lesquelles sont observés des carbures de Nb de forme angulaire. Un réseau de carbures eutectiques lamellaires riches en Cr, en Fe et en Mo est observé entre les dendrites d'austénite. Le refroidissement rapide provoque une diminution marquée de la taille des dendrites d'austénite. De plus, le réseau de carbures interdendritiques ne présente plus une morphologie lamellaire et est composé à la fois de carbures riches en Cr, en Fe et en Mo et de carbures de Nb. Les carbures de Nb observés dans la poudre telle qu'atomisée contiennent du Mo. Ces différences entre l'échantillon refroidi lentement et la poudre telle qu'atomisée sont dues au refroidissement rapide de l'acier lors de l'atomisation. La microstructure obtenue à la suite de la mise en forme par L-PBF est similaire à celle de la poudre telle qu'atomisée puisque les taux de refroidissement sont du même ordre de grandeur (10^5 - 10^6 K/s). Le procédé de L-PBF provoque cependant la formation de caractéristiques microstructurales inhérentes à ce procédé telles que la formation de grains et de dendrites basaltiques ainsi que la présence de zones affectées thermiquement. L'application d'un traitement thermique de 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C aux pièces imprimées par L-PBF provoque la mise en solution partielle du réseau de carbures interdendritiques et la précipitation subséquente de carbures $M_{23}C_6$, de carbures de Nb et de NiAl le long des joints de grains et des joints interdendritiques. Idéalement, le traitement thermique appliqué aux pièces telles qu'imprimées mènerait à la formation d'une microstructure équiaxe. Cependant, les observations ont montré qu'une structure fortement orientée contenant des grains basaltiques et des microbandes de carbures subsiste à la suite du traitement thermique. La présence de ces phases durcissantes le long des joints de grains primaires et des joints de grains interdendritiques affectera les propriétés mécaniques de l'acier AFA6 qui sont détaillées au Chapitre 7. Un traitement thermique alternatif ne sera pas évalué dans le cadre de cette thèse, mais ces travaux seront inclus dans les recommandations de travaux futurs possibles. Un résumé de la caractérisation microstructurale de l'acier AFA6 est présenté au Tableau 5.8. Notons que les résultats de la caractérisation effectuée sur l'échantillon traité thermiquement sont très similaires à ceux prédits par les simulations FACTSage 7.3.

Tableau 5.8 Dureté des échantillons ainsi que la composition chimique des phases observées à différentes étapes du procédé de mise en œuvre.

	Dureté	PHASES			
		Austénite FCC	Cr ₂₃ C ₆ FCC	NbC FCC	NiAl BCC
Poudre telle qu'atomisée	408 HV _{0.05}	Riche en Ni, Al et Cr	Riche en Cr, Fe et Mo	Contient du Mo	Non observé
L-PBF tel qu'imprimé	454 HV _{0.5}	Riche en Ni, Al et Cr	Riche en Cr, Fe et Mo	Contient du Mo	Non observé
L-PBF (2 h @ 1100 °C+2h @ 800 °C)	342 HV _{0.5}	Riche en Ni, Al et Cr	Riche en Cr, Fe et Mo	Faiblement allié	Contient du Fe
Refroidissement lent	62 HRA (250 HV)	Riche en Ni, Al et Cr	Riche en Cr, Fe et Mo	Faiblement allié	Non observé
FACTSage 7.3 800 °C	N/A	24 % _m Ni 14 % _m Cr 3 % _m Al	63 % _m Cr 18 % _m Mo 14 % _m Fe	7E ⁻⁴ % _m Mo 8E ⁻⁴ % _m Cr	58 % _m Ni 18 % _m Fe 15 % _m Al

CHAPITRE 6 PROPRIÉTÉS DE L'ACIER AFA6 MIS EN FORME PAR L-PBF

Les échantillons d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à partir des paramètres opérationnels définis lors des séries d'optimisation (voir Figure 3.28) ont été traités thermiquement 2 heures à 1100 °C suivi de 2 heures à 800 °C. Ils ont servi à évaluer les propriétés mécaniques du nouvel acier. La densité de certains échantillons a été mesurée par poussée d'Archimède. Des essais de résistance en traction, de dureté à chaud, de résistance à l'impact, de résistance à l'usure et de résistance à l'oxydation à hautes températures ont permis d'évaluer les propriétés d'intérêt. Ces propriétés ont été comparées à celles des matériaux hautes températures présentement utilisés pour les applications visées ainsi qu'un matériau commercial de référence, l'acier austénitique Nitronic 60.

6.1 Limitation des résultats obtenus

La densité de 10 échantillons traités thermiquement a été mesurée par poussée d'Archimède, après quoi une valeur moyenne de 7,57 g/cm³ a été obtenue, soit une densité similaire à celle obtenue sur la poudre AFA6 par pycnomètre au gaz (7,53 g/cm³), ce qui témoigne de leur densité élevée. Notons que ces échantillons étaient plus volumineux que ceux utilisés lors des essais préliminaires (12,97 g vs. 1,5 g), ce qui diminue significativement l'impact de l'erreur expérimentale sur la mesure de la densité. Tous ces échantillons étaient situés sur une même région du plateau d'impression, soit le côté où se situe le racloir automatisé (voir Figure 6.1a). L'observation de coupes transversales d'échantillons situés à différents endroits sur le plateau d'impression montre cependant que la microstructure présente une quantité variable de larges porosités pouvant atteindre plus de 1 mm de (voir Figure 6.2). La quantité élevée de porosités dans plusieurs des échantillons finaux est causée par l'apport insuffisant en poudre lors de l'impression, dû à la quantité limitée de poudre disponible. Cette hypothèse se base sur les observations suivantes :

- La Figure 6.2 montre une variabilité importante dans le niveau de porosité des échantillons imprimés. Cette variabilité n'est pas observée sur les 10 échantillons situés sur le même côté du plateau d'impression et qui ont été utilisés pour évaluer la densité après l'impression. L'écart-type sur la densité mesurée est de 0,02 g/cm³ et témoigne de l'homogénéité dans le niveau de porosité de ces échantillons.

- Vers la fin de l'impression, un manque de poudre était observé sur le côté du plateau d'impression qui est à l'opposé du racloir automatisé (voir Figure 6.1b). Le manque de poudre dans cette région est causé par un « *dosing factor* » trop faible qui se traduit par une quantité insuffisante de poudre acheminée par le racloir automatisé pour complètement recouvrir le lit de poudre après chaque couche. Les régions les moins à risque de manquer de poudre sont celles situées du côté du plateau où se situe le racloir automatisé puisqu'elles représentent les premières régions à être recouvertes à chaque couche.

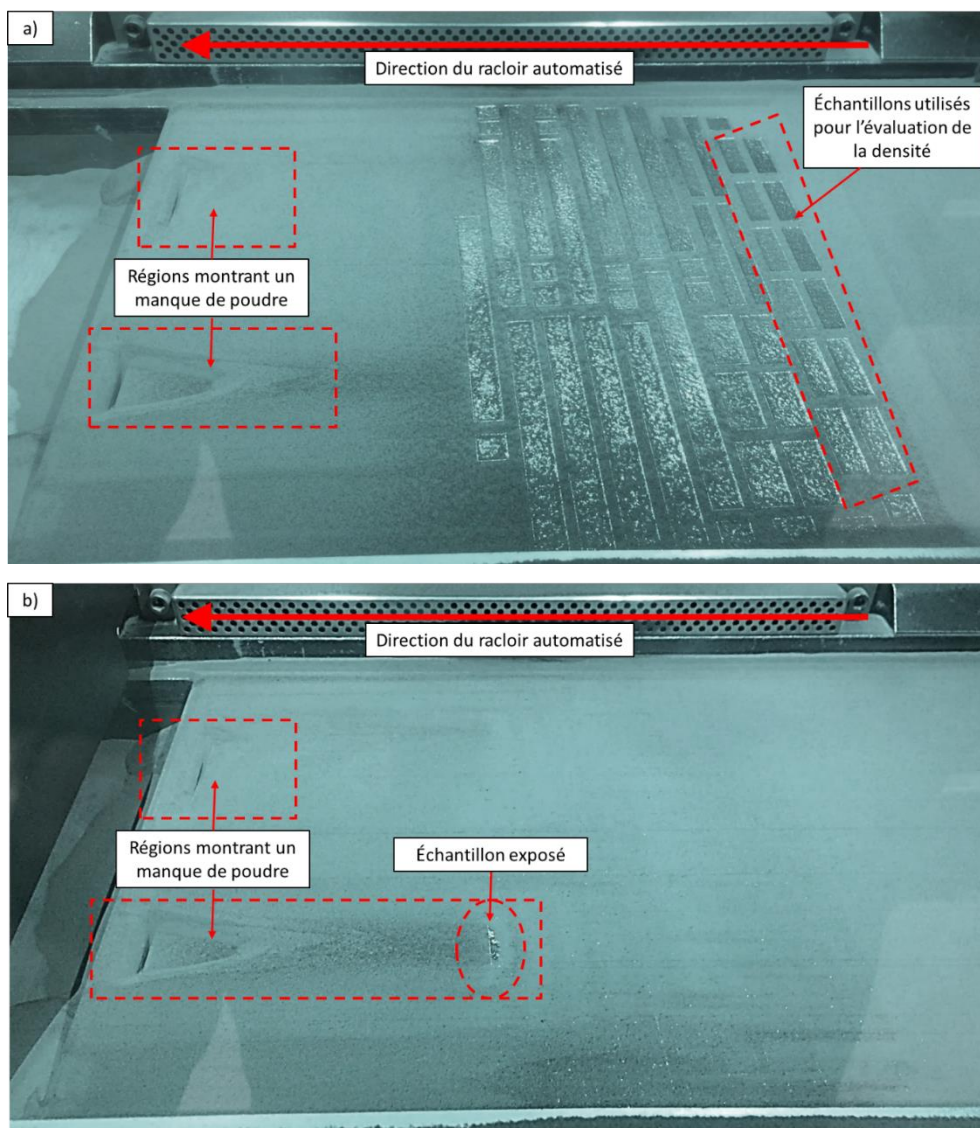


Figure 6.1 Photographies montrant l'état du lit de poudre à la suite de a) l'impression d'une couche et b) la déposition d'une nouvelle couche de poudre.

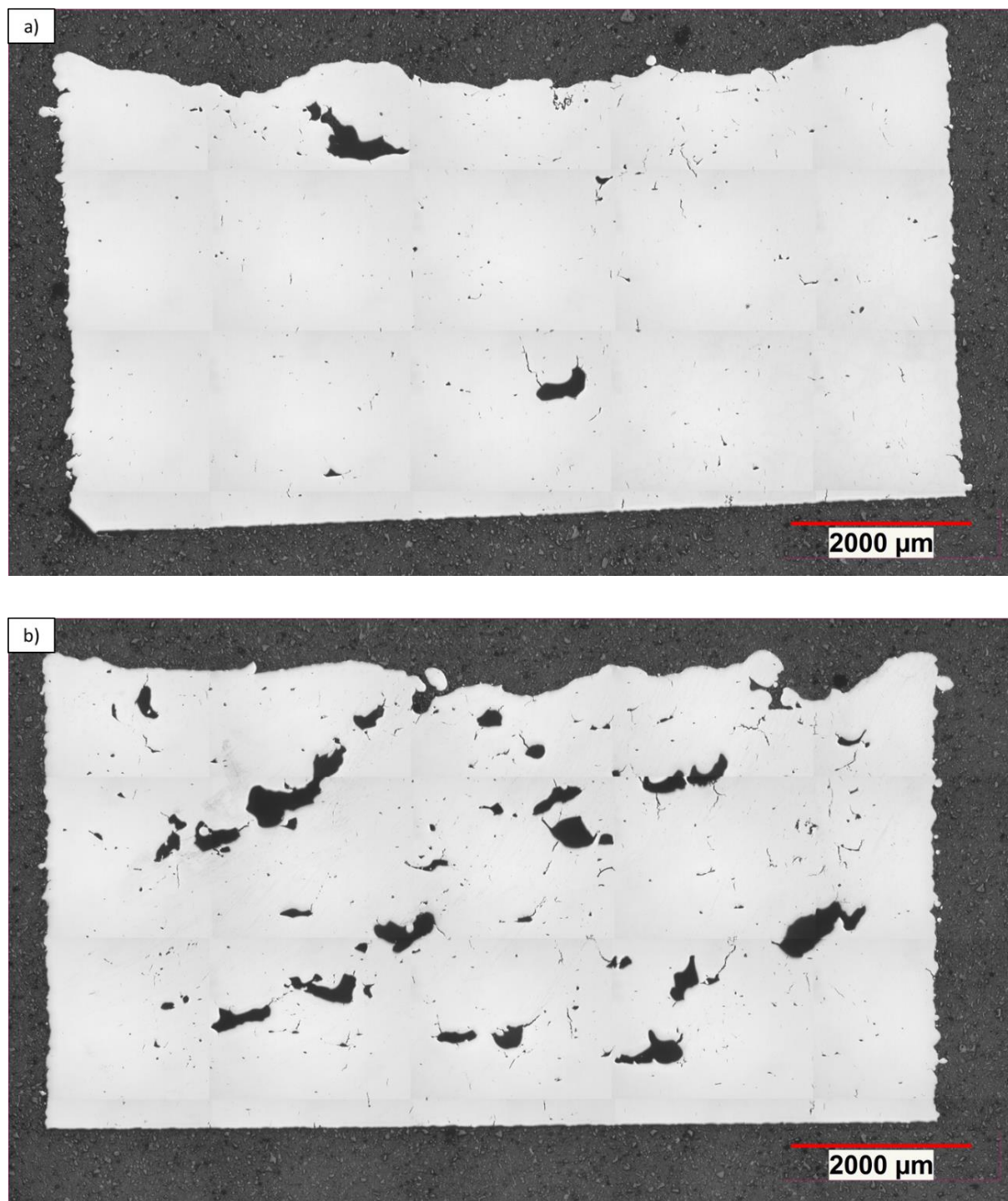


Figure 6.2 Coupes transversales polies de deux échantillons d'acier AFA6 mis en forme par L-PBF montrant une quantité importante et variable de larges porosités dans la microstructure.

Les mesures mises en place pour limiter l'utilisation de la poudre au minimum afin de permettre l'impression de tous les échantillons à la suite de la contamination de la moitié de la poudre AFA6 ont donc mené à une porosité élevée dans ces derniers. La présence de larges pores dans la microstructure des échantillons aura un impact significatif sur les propriétés mécaniques mesurées. De plus, la variabilité dans le niveau de porosité des échantillons en fonction de leur emplacement sur le plateau lors de l'impression aura pour effet d'augmenter la variabilité dans les résultats obtenus lors des essais. En pratique, cette problématique peut être évitée par l'utilisation d'une quantité suffisante de poudre et d'un « *dosing factor* » adéquat, soit supérieur à celui utilisé lors de l'impression des échantillons fins (i.e. 80 %). Notons que sur la Figure 6.1b, le manque de poudre dans la région gauche du plateau d'impression est si important qu'une partie d'un échantillon n'est plus recouverte de poudre. Cet échantillon a été identifié et n'a pas été utilisé pour évaluer les propriétés de l'acier AFA6.

6.2 Propriétés mécaniques

Cette section présente les résultats obtenus lors des essais en traction, de résistance à l'impact et de dureté à chaud. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur des échantillons en acier Nitronic 60, à ceux d'aciers produits par L-PBF retrouvés dans la littérature scientifique et à ceux des matériaux présentement utilisés par notre partenaire pour les applications visées. La microstructure des échantillons AFA6 mis en forme par L-PBF, telle que décrite précédemment, contient une quantité variable de larges porosités, ce qui affectera significativement le résultat obtenu sur ces derniers lors des essais mécaniques. Les valeurs maximales atteintes pour chacune des propriétés sont donc prises en considération, puisque ces résultats représentent le mieux ceux qui seraient obtenus sur des échantillons de haute densité.

Propriétés mécaniques en traction

Les essais en traction ont permis d'évaluer la limite d'élasticité (R_e), la résistance mécanique (R_m), le module de Young (E) et l'allongement à la rupture (A) de l'acier AFA6 traité thermiquement. Ces propriétés ont été évaluées à température ambiante, à 400 °C et à 800 °C. Les graphiques de la Figure 6.3 présentent les propriétés de l'acier AFA6 ainsi que les propriétés de l'acier Nitronic 60. Les résultats obtenus sur chaque échantillon sont présentés sous forme de point et la valeur maximale atteinte pour chacune des propriétés est présentée sous forme d'histogramme à barre. Cette représentation permet d'avoir une comparaison plus juste des propriétés anticipées sur des

échantillons d'acier AFA6 de haute densité avec celles de l'acier Nitronic 60. Les résultats montrent une variabilité élevée des propriétés en traction de l'acier AFA6 comparativement à celles de l'acier Nitronic 60 due à la présence variable de larges porosités dans les échantillons AFA6 (voir Figure 6.3a). La résistance en traction pour chacune des températures d'essai est cependant plus élevée pour l'acier AFA6, qui présente une résistance mécanique d'environ 922 MPa atteinte sur deux échantillons distincts à température ambiante. Cette valeur chute à 879 MPa à 400 °C et à 317 MPa à 800 °C. En comparaison, l'acier Nitronic 60 atteint une résistance mécanique de 802 MPa, 576 MPa et 219 MPa à 25 °C, 400 °C et 800 °C respectivement.

La limite d'élasticité (voir Figure 6.3b) et l'allongement à la rupture (voir Figure 6.3c) de l'acier AFA6 n'ont pas été rapportés pour tous les échantillons testés dû à des difficultés lors de la prise de mesure sur des échantillons sous-dimensionnés. Les résultats montrent une faible ductilité de l'acier AFA6 avec un allongement maximal de 5 à 7 % pour toutes les températures d'essai. Notons que les mesures d'allongement maximal ont été obtenues sur les échantillons présentant les résistances mécaniques les plus élevées (voir rapports d'essais en Annexe C). La limite d'élasticité maximale mesurée demeure plus élevée pour l'acier AFA6 que pour l'acier Nitronic 60 à chaque température d'essai. Le module de Young de l'acier AFA6 est légèrement supérieur à celui de l'acier Nitronic 60 à 25 °C et à 400 °C. Cependant, une chute marquée du module de Young de l'acier AFA6 est observée entre 400 °C et 800 °C. Un résumé des propriétés mécaniques en traction des aciers AFA6 et Nitronic 60 est présenté au Tableau 6.1. Notons que mis à part l'allongement à la rupture, les propriétés en traction de l'acier AFA6 sont supérieures à celles obtenues sur l'acier Nitronic 60 et sont supérieures aux valeurs présentées dans la littérature pour l'acier inoxydable austénitique 316L mis en forme par L-PBF.

Tableau 6.1 Propriétés mécaniques en traction des aciers AFA6 et 316L mis en forme par L-PBF et de l'acier Nitronic 60 corroyé et recuit.

	R_m (MPa)			R_e (MPa)			E (GPa)			Allongement (%)		
	25 °C	400 °C	800 °C	25 °C	400 °C	800 °C	25 °C	400 °C	800 °C	25 °C	400 °C	800 °C
AFA6	922	879	317	706	671	253	194	141	73	5	5	5
Nitronic 60	802	576	219	446	256	179	170	124	107	72	75	79
316L [70, 71]	650	---	---	560	---	---	---	---	---	30	---	---

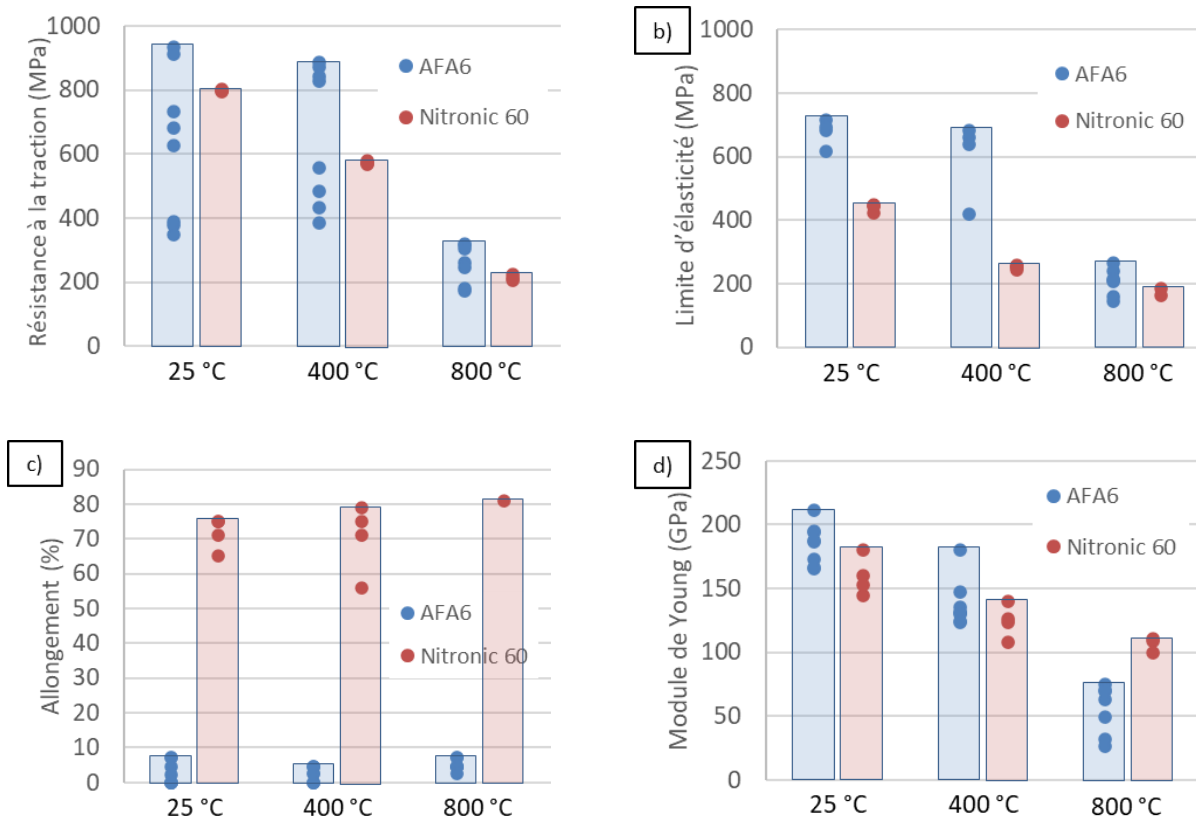


Figure 6.3 Propriétés mécaniques en traction de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60. a) résistance à la traction, b) limite d'élasticité, c) allongement à la rupture et d) module de Young.

Les surfaces de rupture d'échantillons de traction montrant de bonnes (Annexe C, #01-005QCP) et de mauvaises propriétés mécaniques (Annexe C, #01-005QD2) à température ambiante ont été observées au MEB. La Figure 6.4 présente les deux types de surface où il est possible d'observer une différence significative dans la surface effective de chargement des échantillons. En effet, l'échantillon démontrant de mauvaises propriétés mécaniques ($R_m = 345$ MPa) présente une surface de rupture caractérisée par des zones dépourvues de déformation. La présence de ces zones témoigne du manque de cohésion entre les surfaces fracturées, dû à la présence importante de porosité dans l'échantillon. La Figure 6.5 montre la différence à fort grossissement entre les zones déformées et les zones lisses qui ne montrent pas de faciès de déformation. Les régions déformées présentent des cupules caractéristiques d'une déformation plastique et des zones de clivage caractéristiques d'une déformation fragile. Ces zones de clivage sont alignées dans la direction

d'assemblage et ont une morphologie et une taille qui rappellent celles des bandes de carbures et d'intermétalliques NiAl observées dans l'échantillon AFA6 traité thermiquement. De manière générale, le contrôle de la porosité dans les échantillons imprimés permettrait de diminuer significativement la variabilité des propriétés mécaniques en traction et d'obtenir les valeurs présentées au Tableau 6.1 de manière reproductible. De plus, l'amélioration du traitement thermique afin de diminuer la présence de phases durcissantes le long des joints de grains permettrait d'augmenter les propriétés en traction de l'acier AFA6.

La résistance mécanique en traction et la limite d'élasticité de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF ne chutent que légèrement ($\approx 5\%$) lorsque la température d'essai passe de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, comparativement aux propriétés de l'acier Nitronic 60 qui chutent plus sévèrement ($\approx 38\%$) dans cet intervalle de température. Cependant, la résistance mécanique en traction de l'acier AFA6 diminue significativement ($\approx 64\%$) lorsque la température d'essai passe de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce comportement n'est pas observé pour l'acier Nitronic 60, qui voit sa résistance mécanique diminuer de façon relativement linéaire avec l'augmentation de la température. L'hypothèse avancée pour expliquer la diminution importante des propriétés en traction de l'acier AFA6 à hautes températures est la décohérence interdendritique le long des joints de grains et des joints interdendritiques riches en phases durcissantes [88]. Les faciès de rupture d'échantillons d'acier AFA6 testés en traction à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont présentés à la Figure 6.6. La comparaison de ces deux faciès de rupture montre qu'à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, une large partie de la surface est caractérisée par des zones de clivage typiques d'une rupture fragile. Notons que l'allongement à la rupture mesuré lors des essais de traction n'augmente pas en fonction de la température pour l'acier AFA6.

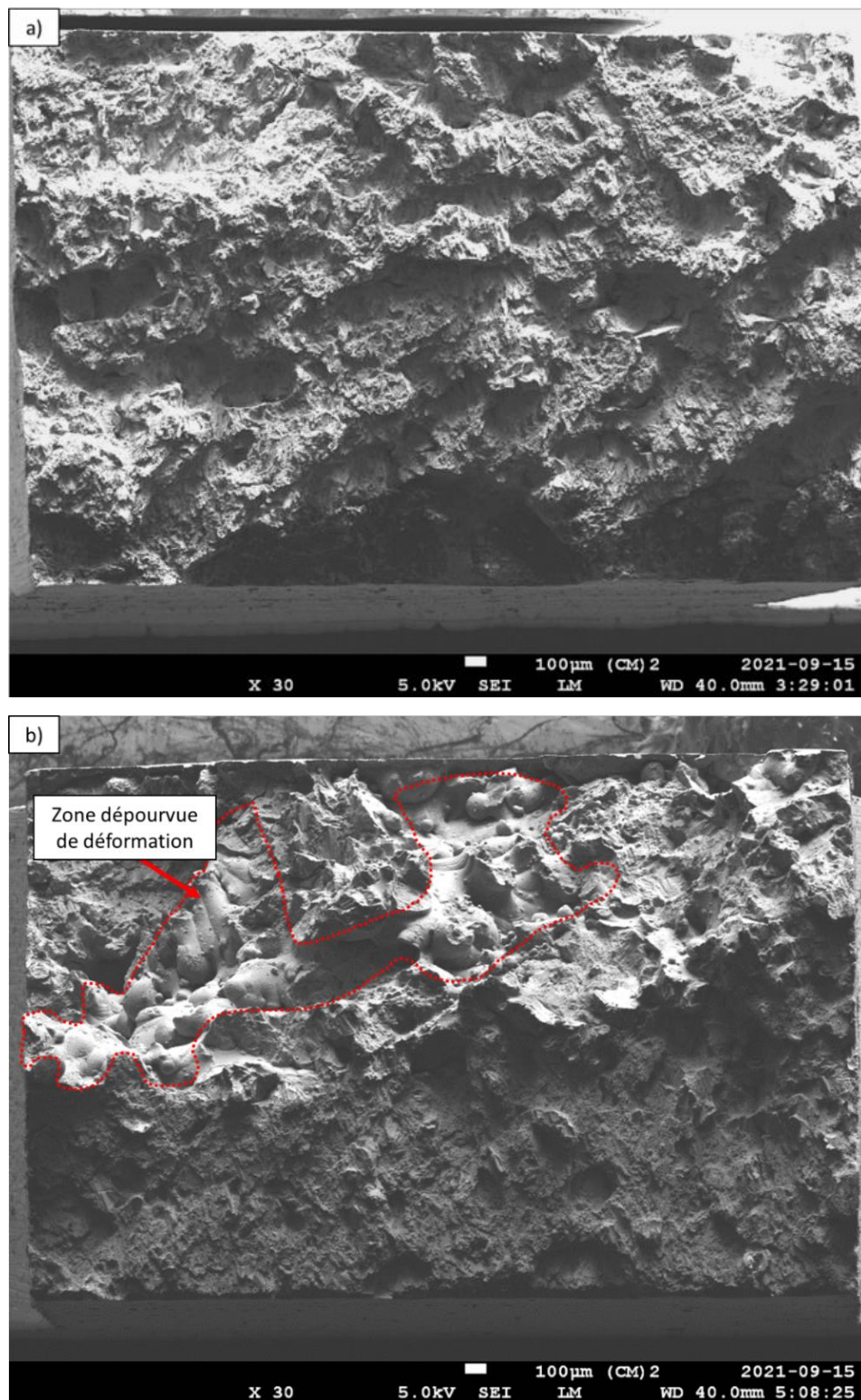


Figure 6.4 Micrographie en MEB de la surface de rupture d'échantillons de traction à la suite d'essais à 25 °C. a) Bonnes propriétés en traction ($R_m = 930$ MPa) et b) mauvaises propriétés en traction ($R_m = 345$ MPa).

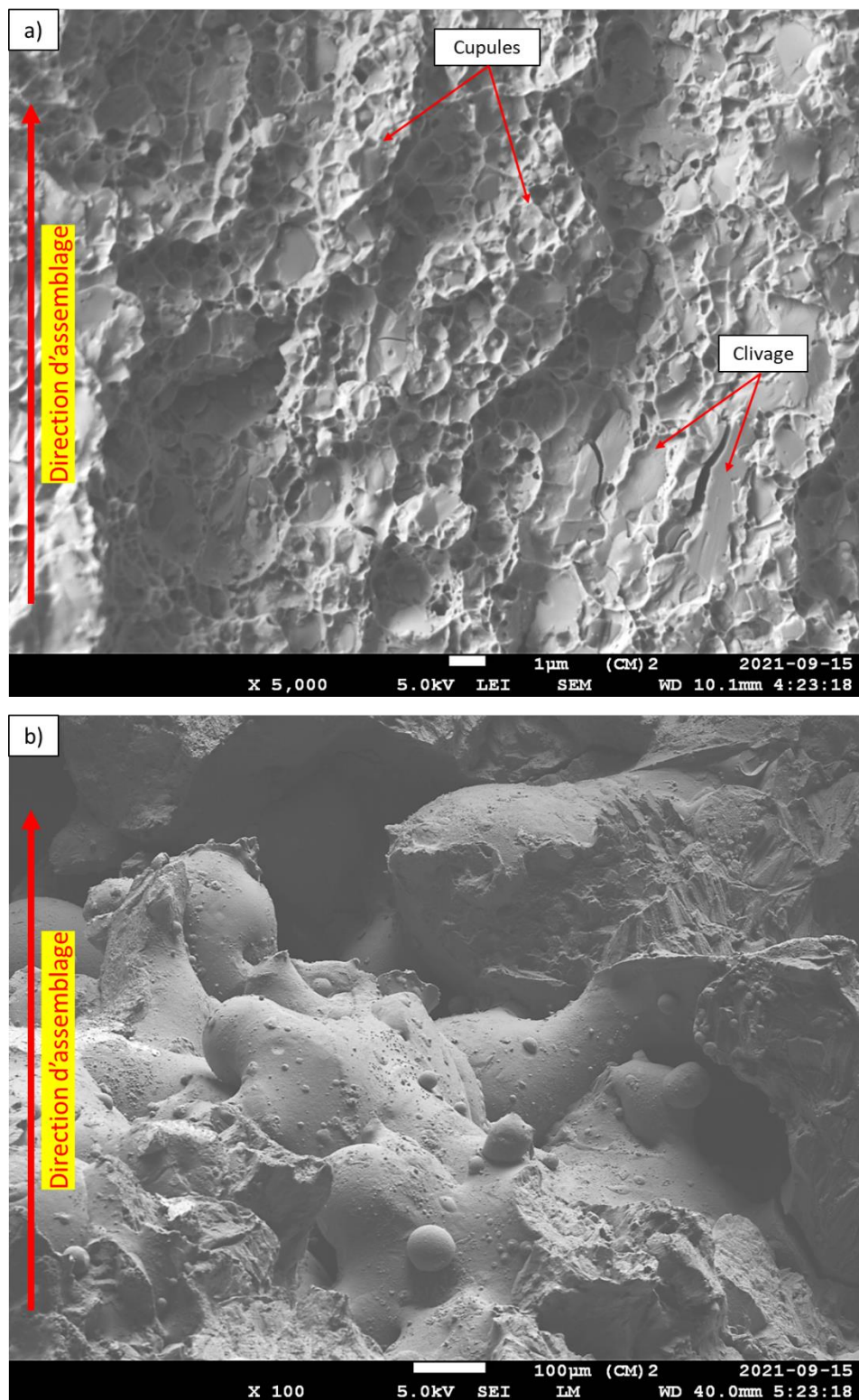


Figure 6.5 Faciès de rupture d'un échantillon AFA6 testé à 25 °C montrant a) la présence de cupules et de surface de clivage et b) la présence de zones dépourvues de déformation.

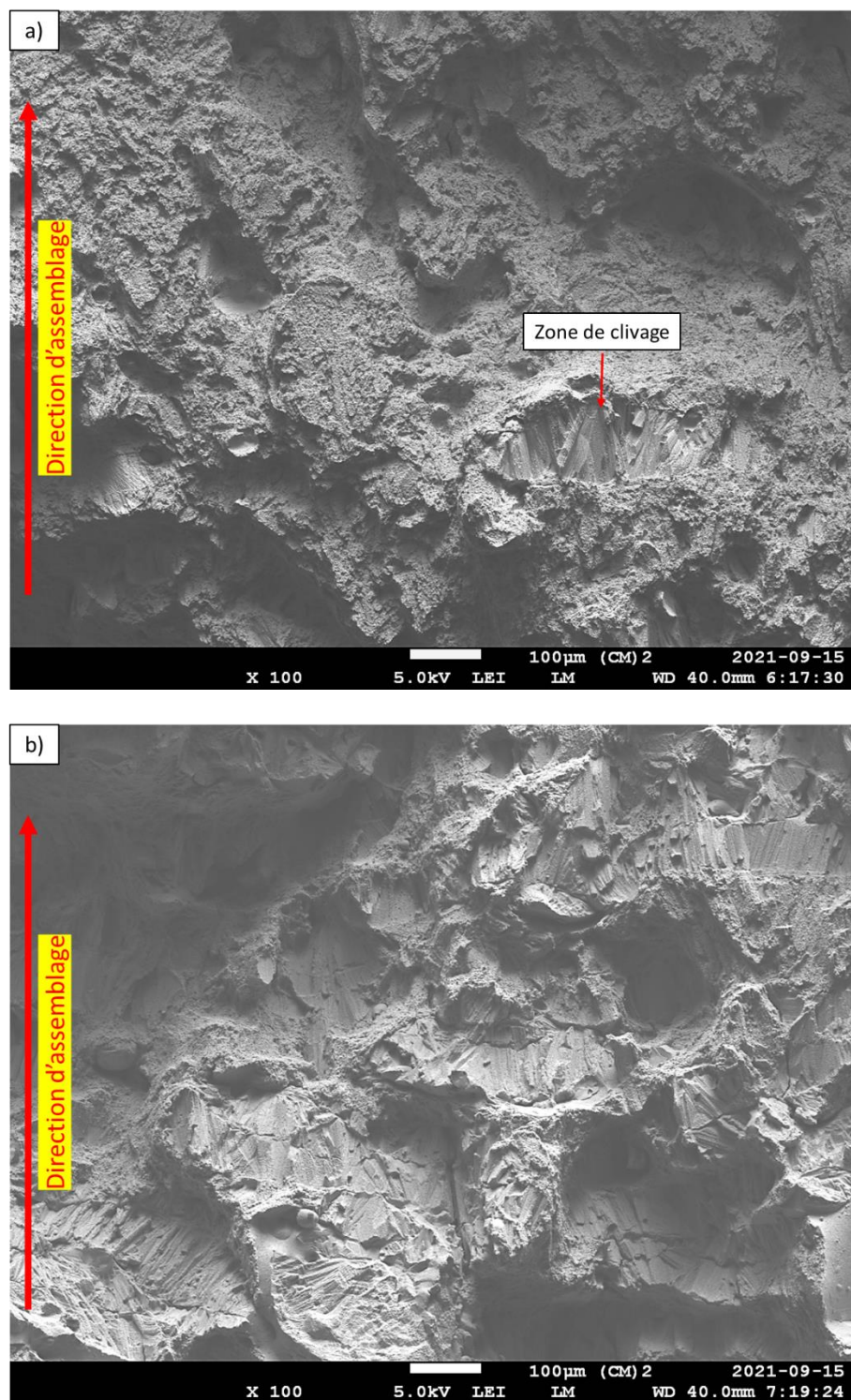


Figure 6.6 Faciès de rupture d'un échantillon d'acier AFA6 testés en traction à a) 400 °C et b) 800 °C montrant une apparence clivée caractéristique d'une fracture fragile beaucoup plus importante à hautes températures.

Une micrographie à fort grossissement du faciès de rupture d'un échantillon testé à 800 °C est présentée à la Figure 6.7. Les zones de clivage sont caractérisées par une apparence fibreuse orientée préférentiellement à la direction d'assemblage, soit la direction cristallographique dominante à la suite de l'impression des échantillons par L-PBF. Il a été démontré lors de la caractérisation de la microstructure d'un échantillon AFA6 mis en forme par L-PBF et traité thermiquement qu'une présence importante de carbures $M_{23}C_6$, d'intermétalliques NiAl et de carbures NbC se retrouve le long des joints de grains et des joints interdendritiques. La différence marquée entre la ductilité de l'austénite et celle des phases durcissantes provoque une décohésion entre ces phases et crée l'apparence fibreuse observée sur les faciès de rupture. Cette augmentation de la décohésion à 800 °C peut être expliquée par une augmentation plus importante de la ductilité de l'austénite que celle des carbures et de l'intermétallique NiAl à hautes températures, ce qui provoque une augmentation de la décohésion entre ces différentes phases. Une décohésion interdendritique présentant un faciès de rupture fibreux semblable a aussi été observée lors d'essais de traction sur des échantillons en Inconel 718 [89] et en Inconel 738-LC [90] mis en forme par L-PBF. L'apparence fibreuse est attribuée à la décohésion entre la matrice et les phases fragilisantes (i.e. phase de Laves, carbures) alignées le long des joints interdendritiques.

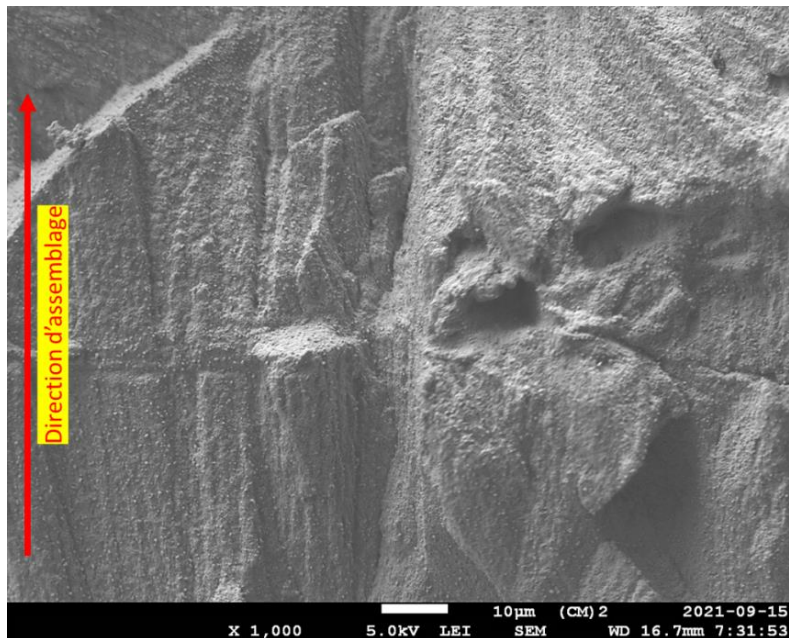


Figure 6.7 Micrographie MEB à fort grossissement d'une zone de clivage sur le faciès de rupture d'un échantillon AFA6 testé à 800 °C montrant l'apparence fibreuse de cette dernière.

Résistance à l'impact

La mesure de la résistance à l'impact via une série d'essais Charpy est une manière rapide d'évaluer la ténacité générale des matériaux. Il s'agit d'une propriété qui est très sensible à la présence de défauts dans les échantillons (e.g. porosité, inclusions, microfissures). De plus, la norme ASTM indique qu'il n'est pas possible d'effectuer de comparaison directe entre les résultats obtenus sur des échantillons Charpy de tailles différentes. Le standard Charpy présente une section transversale de 10 mm x 10 mm, tandis que les échantillons utilisés dans le cadre du projet ont une section transversale de 5 mm x 5 mm. Pour cette raison, la comparaison des résultats obtenus avec ceux présentés dans la littérature est limitée.

Le Tableau 6.2 présente les résultats de résistance à l'impact obtenus sur les échantillons sous-dimensionnés d'acier AFA6 et de Nitronic 60. La résistance à l'impact de l'acier AFA6 est significativement plus faible que celle de l'acier Nitronic 60. Notons que la microstructure de l'acier Nitronic 60 est complètement austénitique et ne contient pas de phases durcissantes (e.g. carbures, intermétalliques) contrairement à l'acier AFA6. À fin de comparaison, la résistance à l'impact d'un échantillon standard de Nitronic 60 est de 300 J. De plus, la présence de larges porosités dans la microstructure des échantillons AFA6 mis en forme par L-PBF mène inévitablement à une diminution marquée de leur résistance à l'impact. Il demeure que la résistance à l'impact des aciers à outils mis en forme par L-PBF est basse, comme en témoignent les résultats obtenus sur des échantillons sous-dimensionnés (10 mm x 2,5 mm) d'acier à outils M2 (i.e. 1,6 J) [82] et des échantillons standard d'acier à outils H13 (i.e. 11 J) à l'état tel qu'imprimé [63].

Tableau 6.2 Résistance à l'impact de l'acier AFA6 et de l'acier Nitronic 60 (évaluée sur des échantillons sous-dimensionnés).

Résistance à l'impact (J)				
Nitronic 60	31	30	30	28
AFA6	5	4	4	4

Dureté à chaud

La mesure de la dureté à chaud d'un matériau, soit l'évaluation de sa dureté à différentes températures, permet de quantifier sa résistance à l'adoucissement à hautes températures. De façon générale, la dureté des alliages métalliques chute en fonction de l'augmentation de la température, principalement dû à des changements microstructuraux et à l'augmentation de la mobilité des dislocations [91, 92]. À température ambiante, l'acier AFA6 traité thermiquement présente une dureté de 68,4 HRA (36 HRC), une valeur significativement supérieure à celle de l'acier austénitique Nitronic 60 qui présente une dureté de 57,4 HRA (< 20 HRC). Cette différence marquée à température ambiante est principalement due à la fraction élevée de phases durcissantes dans la microstructure de l'acier AFA6 (i.e. NbC, M₂₃C₆). Pour cette raison, il est préférable d'effectuer une comparaison de la dureté à chaud de l'acier AFA6 avec celles des matériaux hautes températures de notre partenaire, qui contiennent tous une fraction volumique élevée de carbures.

Les résultats de dureté à chaud obtenus sur la plage de 25 °C à 600 °C sont présentés à la Figure 6.8 et au Tableau 6.3. L'acier AFA6 présente les duretés les plus élevées sur toute la plage de température ainsi que la résistance à l'adoucissement à 600 °C la plus élevée (- 8 %). En moyenne, la dureté des matériaux hautes températures présentement utilisés pour les applications visées chute de 12 % sur la plage de température étudiée. La résistance à l'adoucissement supérieure de l'acier AFA6 peut être attribuée à la présence de carbures de Nb dans la microstructure de l'acier AFA6.

Tableau 6.3 Dureté à chaud (HRA) de l'acier AFA6 et des différents matériaux hautes températures sur la plage de 25 °C à 600 °C.

	25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	Diminution
AFA6	68,4	68,2	67,2	66,0	65,3	65,2	63,0	- 8 %
AA1	61,4	60,3	58,3	55,9	55,3	53,8	54,7	- 11 %
AA2	65,4	63	62,1	60,1	58,7	59,5	57,7	- 12 %
ACo1	63,1	61,8	60,3	58,9	58,7	58	56,2	- 11 %
ACo2	67,2	65,7	62,4	60,3	59,3	59,2	57	- 15 %

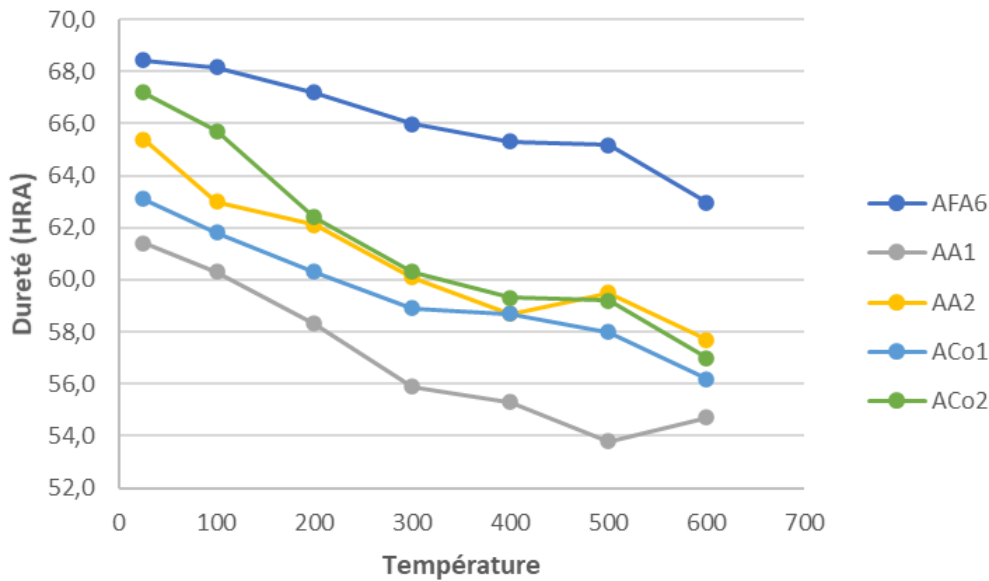


Figure 6.8 Dureté à chaud de l'acier AFA6, de l'acier Nitronic 60 et des matériaux hautes températures de notre partenaire de 25 °C à 600 °C.

6.3 Résistance à l'usure

Un essai d'usure bille sur bloc permet d'évaluer la résistance à l'usure par glissement des matériaux. Lorsque l'essai est complété, la profondeur maximale de pénétration de la bille est mesurée par profilomètre optique et peut être comparée à celle mesurée sur d'autres matériaux dans des conditions d'essai identiques. Un matériau résistant à l'usure présentera une faible profondeur d'usure tandis qu'un matériau peu résistant présentera une profondeur d'usure élevée. Il demeure cependant qu'une certaine variabilité, qui n'a pas été quantifiée dans le cadre du projet, subsiste dans la mesure de la résistance à l'usure par cette technique. Deux échantillons identiques subissant une usure par glissement répétitif pendant 4 heures vont montrer des profondeurs d'usure, mesurées en micromètres, légèrement différentes. De plus, seulement un échantillon AFA a été testé par condition, d'où l'importance de tenir en compte la variabilité possible du résultat et d'évaluer le comportement en usure général des aciers AFA vis-à-vis celui des matériaux de référence.

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 6.9 sur laquelle les profondeurs d'usure maximales mesurées sur les aciers AFA3-Mo, AFA5 et AFA6 sont comparées aux profondeurs d'usure maximales mesurées sur les matériaux présentement utilisés par notre partenaire pour les applications visées ainsi que sur l'acier Nitronic 60. De manière générale, les aciers AFA montrent une performance remarquable à 400 °C et résistent mieux à l'usure que les aciers austénitiques AA1 et AA2 ainsi que l'acier austénitique Nitronic 60. Cependant, cette différence dans la performance des aciers AFA vis-à-vis d'autres aciers austénitiques n'est pas maintenue à 800 °C. En effet, la résistance à l'usure des AFA est similaire à celles des aciers AA1, AA2 et Nitronic 60 à 800 °C. De plus, une conclusion importante qui peut être tirée des résultats présentés à la Figure 6.9 est que la présence de carbures de Nb dans la microstructure des aciers AFA ne semble pas augmenter significativement leur résistance à l'usure à hautes températures. Cette observation se base sur les résultats d'usure obtenus sur l'acier AFA3-Mo qui ne contient pas de Nb et ceux obtenus sur l'acier AFA6 qui contient 3 %_m de Nb, et donc une distribution de fins NbC dans sa microstructure. Les profondeurs d'usure maximales mesurées sur ces échantillons dans des conditions d'essai identiques sont semblables et ne suggèrent pas une augmentation de la résistance à l'usure apportée par la présence de NbC dans la microstructure de l'acier AFA6.

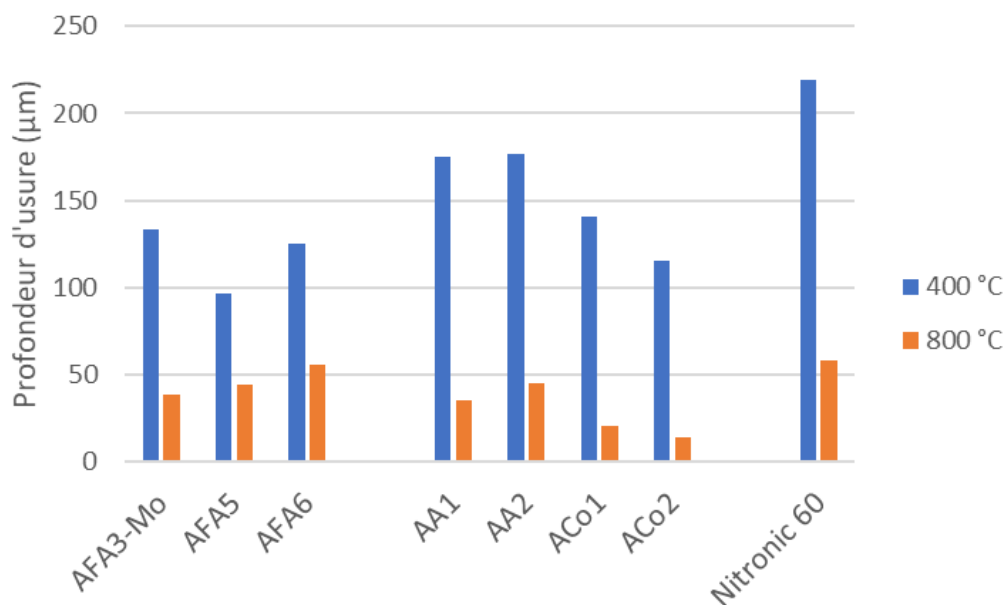


Figure 6.9 Profondeur d'usure maximale mesurée sur les aciers AFA3-Mo, AFA5 et AFA6, l'acier Nitronic 60 et les matériaux hautes températures de notre partenaire à la suite d'essais d'usure à 400 °C et 800 °C.

Ce résultat ne permet donc pas de valider l'hypothèse de départ qui prévoyait une augmentation de la résistance à l'usure via le remplacement des carbures riches en Mo, W et V par des carbures riches en Nb. Notons que la présence de ces carbures riches en Nb dans la microstructure de l'acier AFA6 a eu un effet bénéfique sur sa dureté à 600 °C (AFA6 : 63 HRA vs. AA1 : 55 HRA), mais que cette augmentation de la dureté ne se traduit pas par une augmentation de la résistance à l'usure. Cette observation importante montre que les mécanismes qui influencent la résistance à l'usure à hautes températures sont multiples et une simple évaluation de la dureté ne suffit pas à prédire la performance d'un matériau dans ces conditions. En effet, la section 2.1.1 mentionne plusieurs travaux effectués sur des fontes et des aciers à outils alliés qui démontrent que l'ajout de Nb à ces alliages permet la formation de carbures NbC et augmente la résistance à l'usure du matériau. Ces études ont cependant toutes été effectuées à température ambiante, et ne dressent pas un portrait juste de l'effet de l'ajout de Nb sur la résistance à l'usure à hautes températures. Il a été démontré que l'usure à hautes températures est complexe et fait intervenir des mécanismes d'oxydation qui mènent ultimement à la formation de couches tribologiques qui contrôlent le taux d'usure dans ces conditions [93, 94].

Dans le cas de l'acier AFA6, des observations MEB montrent qu'une quantité importante d'oxydes s'accumulent sur la surface usée lors des essais d'usure à hautes températures. En effet, la Figure 6.10a montre que la surface de l'acier AFA6 à la suite d'un essai d'usure à 400 °C est pratiquement recouverte d'une couche d'oxyde, mis à part quelques régions de métal exposé. Des zones dans lesquelles la consolidation des particules d'oxyde est faible même après 4 heures d'essai sont aussi observées. La présence d'une quantité aussi importante d'oxyde qui recouvre la surface usée de l'acier AFA6 à 400 °C pourrait permettre d'expliquer sa haute performance à cette température. La couche formée à la surface de l'échantillon testé à 800 °C a une apparence plus lisse et uniforme (voir Figure 6.10b). Des zones de faible consolidation qui se détachent de la couche usée pendant l'essai sont toutefois observées, mais aucune région exposée n'est visible à la surface de l'échantillon testé à 800 °C. L'observation de la surface usée des matériaux présentement utilisés pour les applications visées à la suite d'essais d'usure dans les mêmes conditions permettrait de comparer la quantité d'oxydes générés lors des essais d'usure, principalement à 400 °C où l'acier AFA6 est plus performant. Ces observations seront ajoutées dans les travaux futurs possibles.

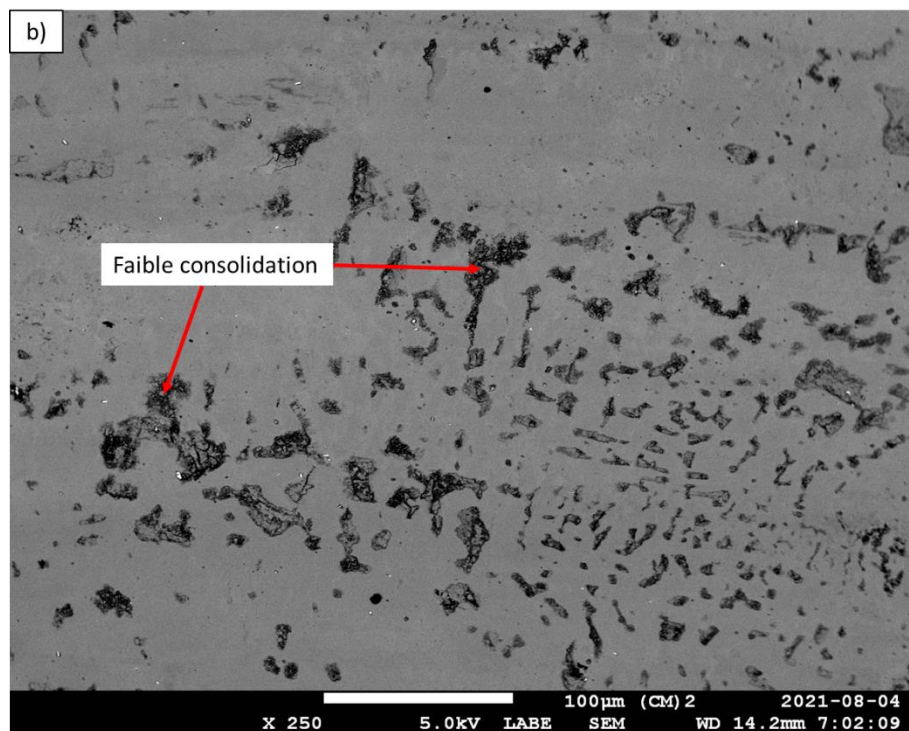
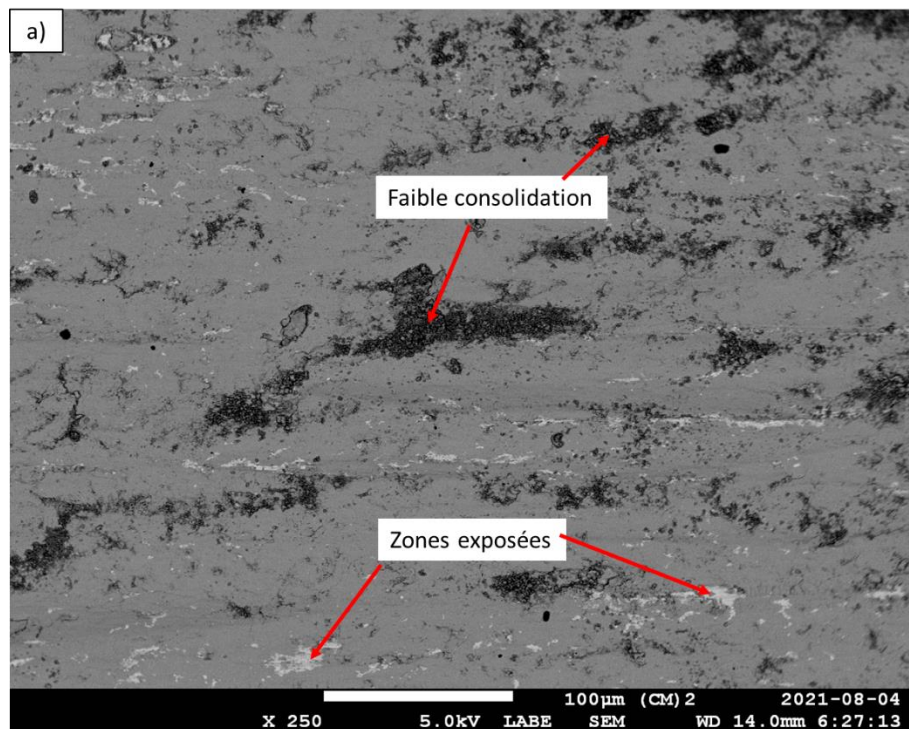


Figure 6.10 Micrographies MEB de la surface d'échantillons AFA6 à la suite d'essais d'usure à a) 400 °C et b) 800 °C.

Une diminution marquée dans la profondeur d'usure maximale entre 400 °C et 800 °C est observée pour tous les matériaux testés. Cette transition dans le régime d'usure à hautes températures est expliquée par les mécanismes de tribo-oxydation qui sont dominants dans ces conditions [93-95]. Il a été démontré que dans certaines conditions favorables, une couche tribologique résistante à l'usure se forme à hautes températures à la surface d'alliages métalliques soumis à de l'usure par glissement [93-95]. Cette couche est constituée d'un mélange d'oxydes métalliques et de particules d'alliage qui se consolident sous forme de couche compacte. La déformation plastique intense provoquée par le glissement répété et continu à la surface de contact entre les deux matériaux mène à une taille de grains nanométrique dans cette couche [94]. La quantité d'oxyde généré à la surface de contact augmente en fonction de la température jusqu'au point où une couche d'oxyde compacte recouvre la surface entre les deux matériaux et le taux d'usure chute drastiquement. Cette transition d'un régime d'usure faible vers un régime d'usure élevé en fonction de la température est observée pour plusieurs types de matériaux tels que les alliages ferreux [93], les alliages de nickel [94] et les alliages de titane [95]. Il existe donc un avantage clair à réduire cette température de transition et favoriser la formation d'une couche d'oxyde compact protectrice à la surface des matériaux destinés à des applications en usure.

Afin d'effectuer des observations sur les couches d'oxydes tribologiques formées à la surface d'usure des échantillons AFA6, des lames minces préparées par FIB ont été prélevées dans le fond de la trace d'usure des échantillons testés à 400 °C et à 800 °C. Ces lames minces ont été observées au MEB et ont permis de mesurer l'épaisseur des couches tribologiques formées sur les échantillons et d'effectuer une analyse par EDS des couches. La Figure 6.11 montre que la couche tribologique formée à 400 °C présente une épaisseur uniforme de 1 à 2 μm sur toute la longueur de la lame mince tandis que la couche tribologique formée à 800 °C est beaucoup plus épaisse et présente une épaisseur de 10 à 12 μm . Afin d'évaluer le gradient de composition chimique de la couche tribologique formée à 800 °C, trois régions ont été analysées séparément soit le haut, le milieu et le bas de la couche. Ces régions sont identifiées à la Figure 6.11b. Les ratios d'intensités calculés dans les couches tribologiques formées à 400 °C et 800 °C ainsi que dans l'acier AFA6 sont présentés au Tableau 6.4.

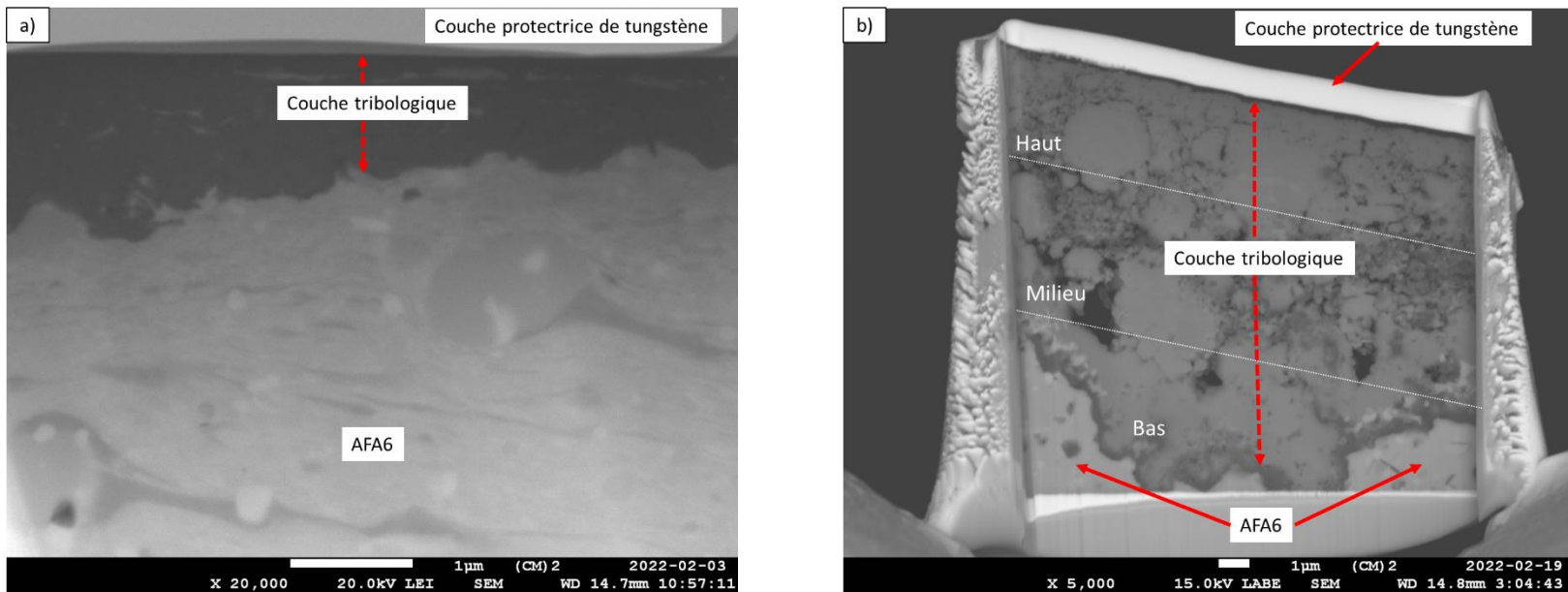


Figure 6.11 Micrographie MEB d'une lame mince montrant une coupe transversale de la couche d'usure formée sur l'acier AFA6 à la suite d'un essai à a) 400 °C et à b) 800 °C.

Tableau 6.4 Ratios d'intensités des éléments détectés par EDS (excluant l'oxygène) à 25 keV dans les lames minces d'échantillons d'acier AFA6 testés en usure à 400 °C et à 800 °C.

		Fe (Kα)	Ni (Kα)	Cr (Kα)	Al (Kα)	Mo (Kα)	Nb (Kα)
AFA6		52,3	22,0	21,6	3,8	0,1	0,2
Couche tribologique 400 °C		42,2	24,1	25,7	7,2	0,4	0,4
	Haut	43,7	21,2	27,4	7,0	0,3	0,4
Couche tribologique 800 °C	Milieu	29,6	16,1	39,8	13,8	0,3	0,5
	Bas	34,3	8,2	40,2	16,7	0,3	0,4

Les ratios d'intensités calculés dans la couche tribologique formée à 400 °C montrent que cette dernière contient tous les éléments présents dans l'acier AFA6. Elle est principalement riche en Fe, Cr, Ni et en Al, avec des teneurs en Al et en Cr plus élevées que l'acier AFA6. Tout comme l'acier sous-jacent, la tribocouche ne contient que très peu de Nb et de Mo. Une couche de composition chimique semblable est observée à la surface de la tribocouche formée sur l'échantillon testé à 800 °C. Cependant, un enrichissement graduel en Cr et Al est mesuré de l'interface gaz-oxyde vers l'interface oxyde-métal. L'enrichissement en Al est d'autant plus apparent sur la cartographie EDS présentée à la Figure 6.12 qui montre la formation d'une couche riche en aluminium de moins d'un micromètre d'épaisseur à l'interface entre la tribocouche et l'acier AFA6. Une couche d'oxyde de Cr d'une cinquantaine de nanomètres a aussi été observée sous la tribocouche d'oxyde de Ni formée à la surface d'un alliage de nickel Nimonic 80A (Ni – 20Cr – 3Fe – 2Co – 2Ti – 1,5Al) à la suite d'un essai d'usure par glissement à 800 °C [94]. Pour cet alliage, l'oxyde de Cr présente la stabilité thermodynamique la plus élevée. Dans le cas de l'acier AFA6, l'oxyde d'Al présente la stabilité thermodynamique la plus élevée et se forme préférentiellement à l'interface avec le métal sous-jacent.

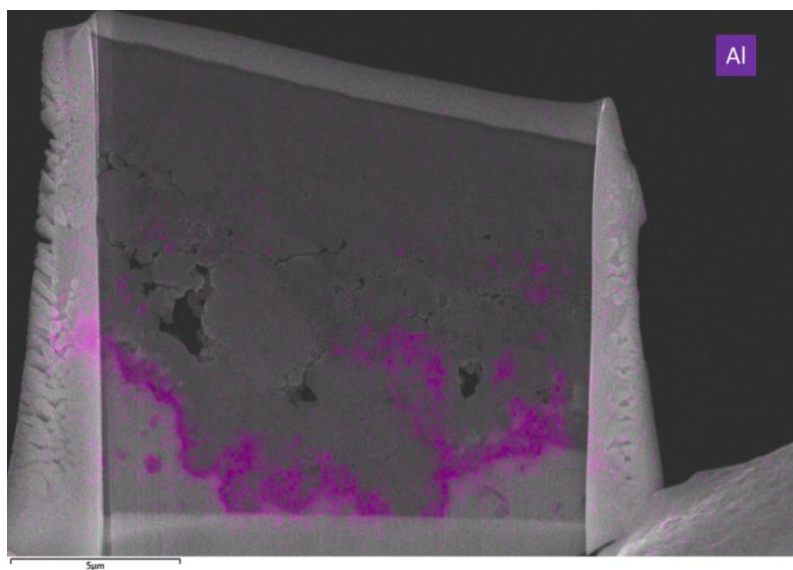


Figure 6.12 Micrographie MEB de la couche tribologique formée sur un échantillon AFA6 testé en usure à 800 °C avec cartographie EDS de l'aluminium superposée montrant une couche d'oxyde d'aluminium à l'interface entre la couche tribologique et l'acier AFA6.

6.4 Résistance à l'oxydation à hautes températures

Les essais d'oxydation statique à hautes températures (i.e. 700 °C à 1000 °C) ont permis de mesurer le changement de masse des échantillons d'acier AFA6 causé par l'oxydation et de les comparer à ceux d'échantillons de matériaux présentement utilisés par notre partenaire pour les applications visées ainsi que l'acier de référence, le Nitronic 60. De plus, tous les échantillons présentaient les mêmes dimensions (i.e. 8 mm x 8 mm x 3 mm), ce qui rendait possible la comparaison du changement de masse sur une base commune représentée par la surface exposée à l'environnement oxydant en cm².

Les résultats des essais d'oxydation sont présentés à la Figure 6.13 et montrent clairement la résistance à l'oxydation supérieure de l'acier AFA6 à hautes températures. La performance des aciers inoxydables austénitiques se détériore significativement à 900 °C comparativement à celles des alliages à forte teneur en Co qui demeurent très performants. À 1000 °C, le changement de masse de l'acier AFA6 est 4 fois inférieur à celui de l'acier inoxydable austénitique le plus performant (i.e. AA1) et 2 fois inférieur à celui de l'alliage à forte teneur en Co le plus performant (i.e. ACo2). Notons que l'acier inoxydable austénitique AA2 est une version économique de l'acier inoxydable austénitique AA1 et est employé dans des conditions d'utilisation moins exigeantes. De plus, l'acier AFA6 présente une résistance à l'oxydation supérieure à l'acier austénitique Nitronic 60 dans toutes les conditions d'essai.

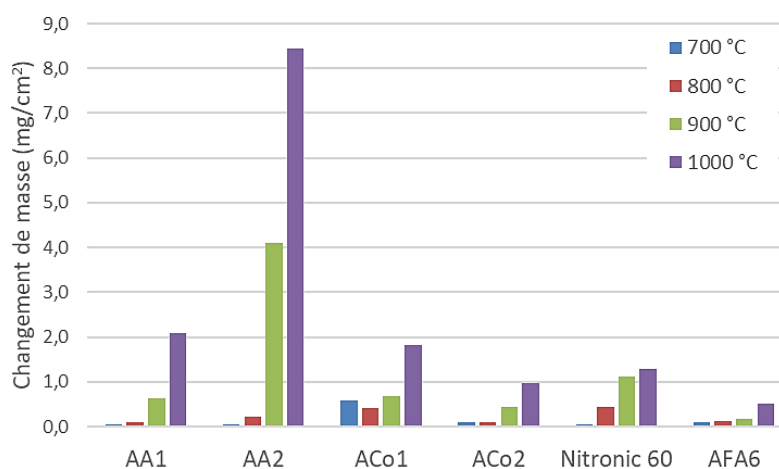


Figure 6.13 Changement de masse de l'acier AFA6, de l'acier Nitronic 60 et des matériaux hautes températures de notre partenaire à la suite d'essais d'oxydation de 100 heures dans l'air.

Des coupes transversales pour observation au MEB et des lames minces pour des observations au MET des échantillons d'acier AFA6 oxydés ont été préparées par FIB afin de caractériser la couche d'oxyde protectrice qui se forme à la surface de ces derniers en fonction de la température. La Figure 6.14 montre une micrographie MEB de la couche formée sur un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'une exposition de 100 heures à 1000 °C. Un contraste chimique en électrons rétrodiffusés permet d'identifier que cette dernière est composée de deux couches, identifiées comme étant la couche interne et la couche externe. Globalement, la couche d'oxyde formée à cette température présente une épaisseur d'environ 1-2 μm et sa caractérisation détaillée nécessite des observations en microscopie électronique en transmission.

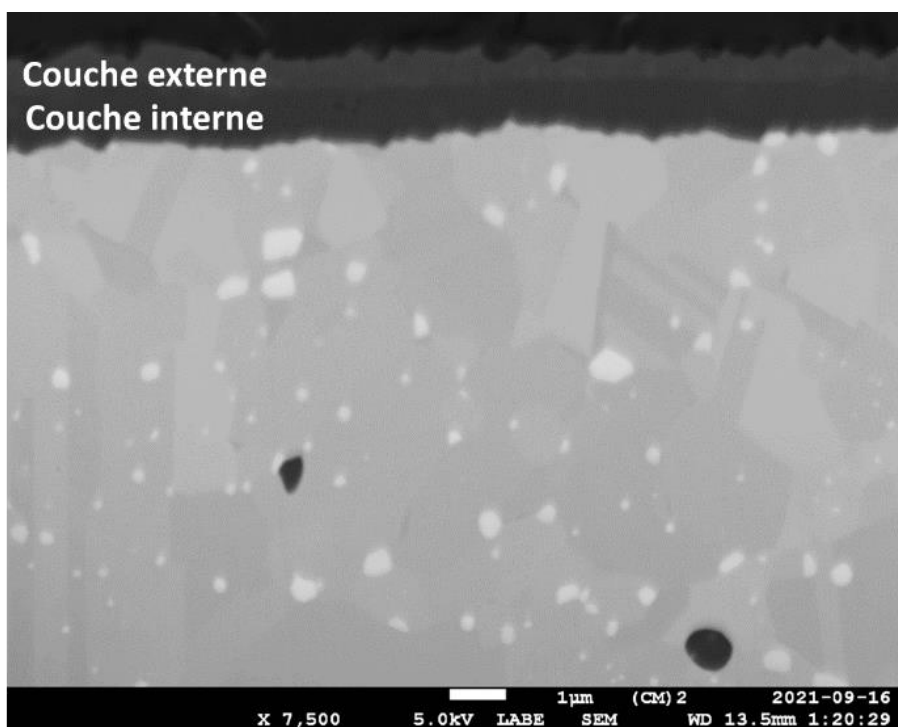


Figure 6.14 Micrographie MEB d'une coupe transversale d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 1000 °C dans l'air.

La surface de tous les échantillons d'acier AFA6 oxydés ont été observées au MET et la Figure 6.15 présente une micrographie de chacune de ces couches. Cette figure montre une augmentation significative de l'épaisseur des couches en fonction de l'augmentation de la température d'exposition, passant de 78 nm à 1789 nm lorsque la température d'essai est de 700 °C et 1000 °C respectivement. L'épaisseur des couches d'oxydes est homogène le long de la surface d'un même

échantillon et l'adhérence au substrat est excellente, comme en témoigne le contact continu entre les couches d'oxyde et l'acier sous-jacent. L'échantillon d'acier AFA6 testé à 900 °C a été utilisé pour la caractérisation détaillée de la couche d'oxyde par MET, puisque la taille des cristaux compris dans les couches formées à 700 °C et 800 °C n'est pas suffisante pour permettre d'effectuer une caractérisation par inclinaison contrôlée.

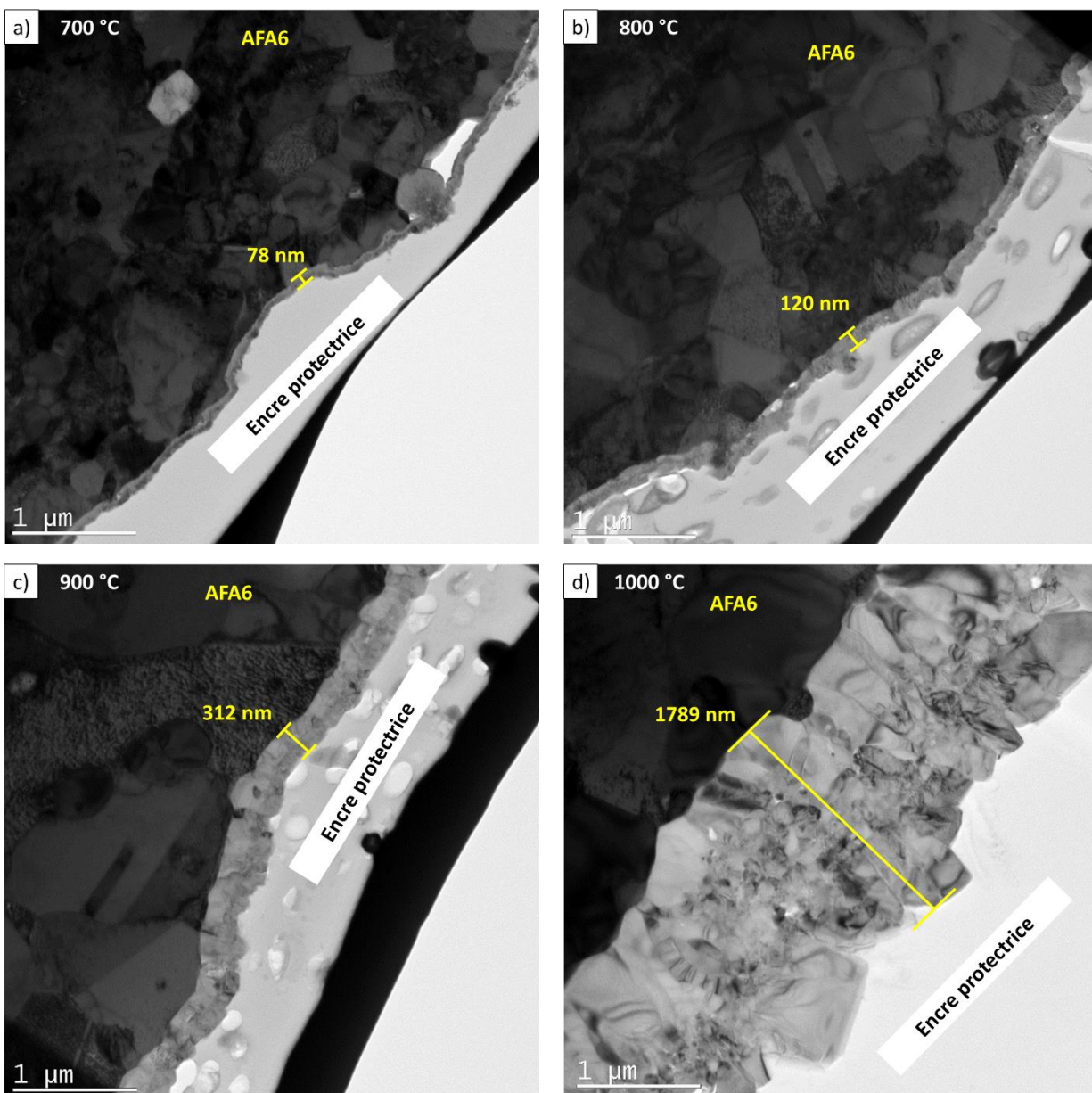


Figure 6.15 Micrographies en MET des couches d'oxyde formées à la surface d'échantillons d'acier AFA6 à la suite d'essais d'oxydation de 100 heures dans l'air à a) 700 °C. b) 800 °C, c) 900 °C et d) 1000 °C.

Afin d'effectuer une caractérisation de la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon AFA6 oxydé à 900 °C, deux cristaux d'oxydes appartenant à la couche interne et à la couche externe ont été caractérisés par inclinaison contrôlée. La Figure 6.16 montre une micrographie identifiant un cristal appartenant à la couche interne, son patron de diffraction ainsi qu'un spectre EDS acquis dans ce cristal. Le patron de diffraction permet la mesure des distances interréticulaires de 2 familles de plans appartenant à ce cristal. Ces mesures sont pratiquement identiques aux distances interréticulaires théoriques des familles de plans {012} et {104} d'un cristal d' α -Al₂O₃ (voir Tableau 6.5). De plus, le spectre EDS acquis dans le cristal contient seulement de l'aluminium et de l'oxygène et confirme qu'il s'agit d'une couche d'alumine. La Figure 6.17 présente le cristal caractérisé appartenant à la couche externe de l'oxyde, son patron de diffraction ainsi qu'un spectre EDS montrant sa composition chimique. Le patron de diffraction a été acquis selon le même axe de zone que le cristal appartenant à la couche interne, ce qui permet la mesure de la distance interréticulaires des mêmes familles de plans. Encore une fois, les distances mesurées sont semblables aux distances interréticulaires théoriques d'un cristal d' α -Al₂O₃. Les mesures acquises suggèrent toutefois un léger étirement (\approx 1-2 %) de la maille cristallographique comparativement aux valeurs de référence. Cet étirement de la maille est causé par la présence d'atomes de Fe et de Cr plus gros qui sont piégés dans la maille cristalline de l'alumine. La présence de ces atomes est détectée grâce à l'analyse EDS effectuée sur le cristal. Une couche d'oxyde double comprenant une couche d'alumine sous-jacente et une couche d'alumine riche en Fe et en Cr a aussi été observée sur un échantillon AFA corroyé et oxydé pendant 250 heures à 900 °C [36].

Tableau 6.5 Distances interréticulaires théoriques du cristal α -Al₂O₃ et des cristaux appartenant à la couche interne et externe de l'oxyde formé à 900 °C.

	Distances mesurées	Distances théoriques	Référence	a	b	c
Couche interne	3,48 Å {012}	3,48 Å (012)	α -Al ₂ O ₃ Rhomboédrique (46-1212)	4,76 Å	4,76 Å	12,99 Å
	2,53 Å {104}					
Couche externe	3,55 Å {012}	2,55 Å (104)				
	2,58 Å {104}					

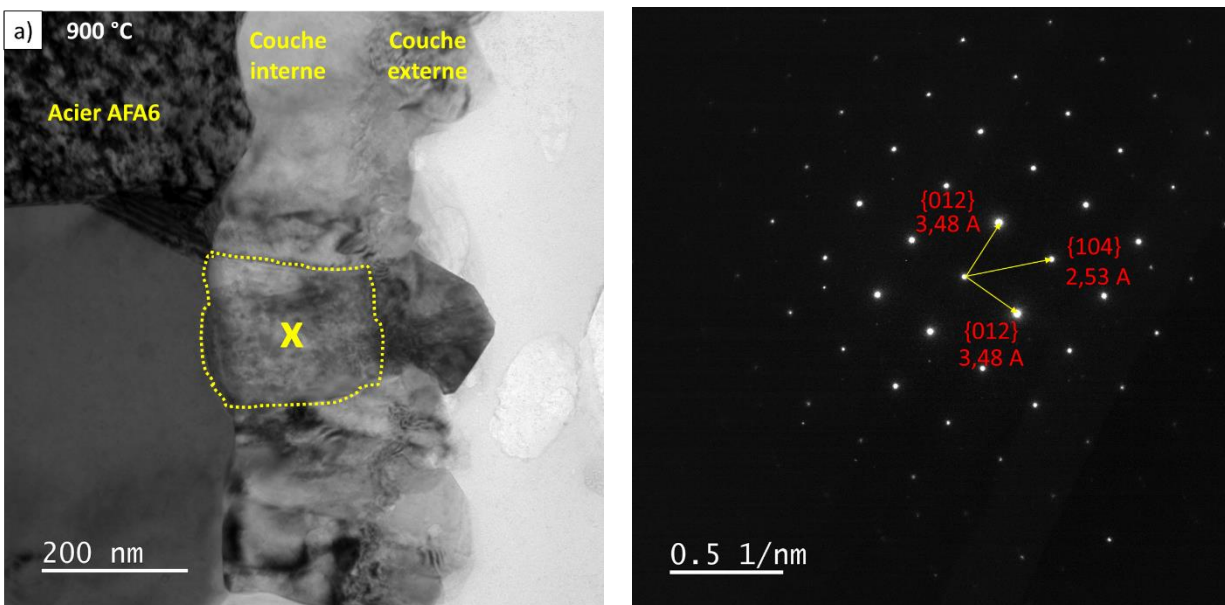


Figure 6.16 Caractérisation en MET incluant a) une micrographie, b) un cliché de diffraction et c) un spectre EDS d'un cristal appartenant à la couche interne de l'oxyde formé à la surface d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 900 °C.

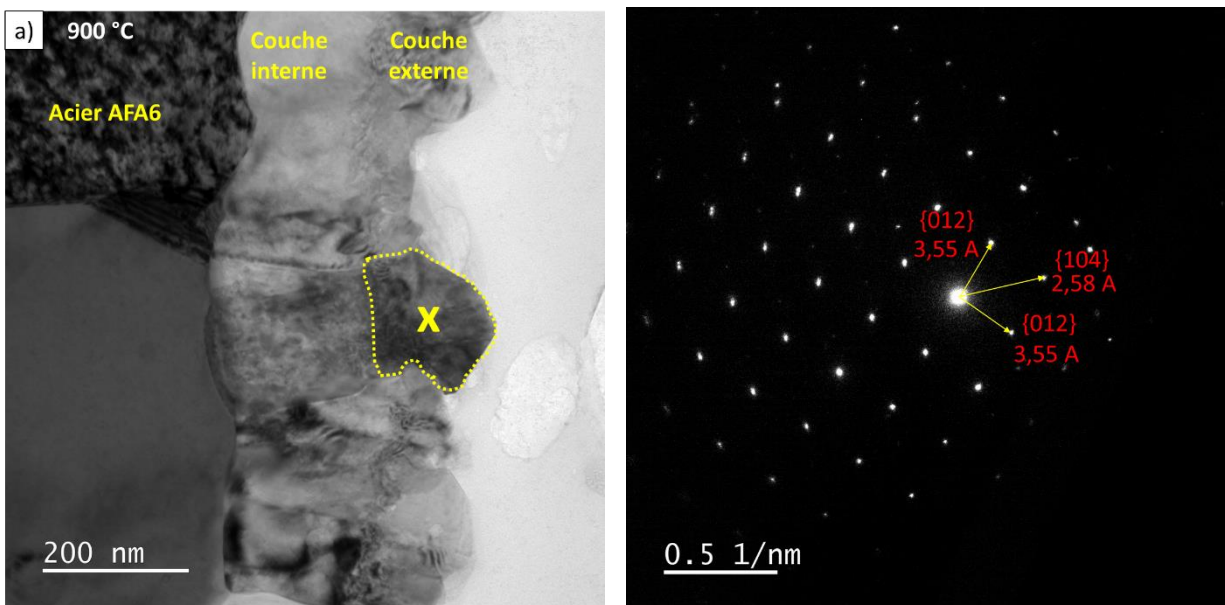


Figure 6.17 Caractérisation en MET incluant a) une micrographie, b) un cliché de diffraction et c) un spectre EDS d'un cristal appartenant à la couche externe de l'oxyde formé à la surface d'un échantillon d'acier AFA6 à la suite d'un essai d'oxydation de 100 heures à 900 °C.

Le mécanisme par lequel les atomes de Fe et de Cr se retrouvent exclusivement dans la couche externe peut être expliqué par la théorie de l'oxydation des alliages métalliques [29, 30]. Dans les premiers instants de la formation de la couche d'oxyde, l'interface métal-gaz présente une abondance d'anion O^- et de cations métalliques disponibles pour les réactions de formation d'oxydes. Les oxydes dominants à ce stade transitoire de l'oxydation sont ceux qui présentent la cinétique de formation la plus rapide (voir Figure 2.5), soit les oxydes de Fe, Cr et de Ni dans le cas des aciers AFA. Le gain de masse est généralement rapide pendant le régime transitoire (voir Figure 2.4), qui laisse progressivement place à un régime permanent pendant lequel l'oxyde le plus stable, soit l' α - Al_2O_3 , forme une couche protectrice et continue sous la couche d'oxyde déjà formée. Une fois formée, cette couche d'alumine croît en épaisseur et contrôle le flux ionique de part et d'autre de l'interface métal-gaz.

Il est généralement accepté que les couches d'alumine croissent selon un mécanisme de transport d'anions O^- de l'extérieur vers l'intérieur de la couche (*inward diffusion*), et les nouveaux cristaux d'alumine se forment à l'interface métal-oxyde [30, 32]. De plus, l'alumine est un très mauvais conducteur ionique puisqu'il présente une faible quantité de défauts ponctuels sur lesquels les ions peuvent migrer. C'est la principale raison qui explique sa vitesse de croissance faible et sa résistance à l'oxydation élevée. Les cations métalliques présents dans la couche d'oxyde externe formée lors du régime transitoire d'oxydation ne sont donc pas en mesure de diffuser au travers de la couche d'alumine qui les sépare de l'acier et sont piégés dans la couche externe. Finalement, puisque l'alumine présente une stabilité thermodynamique supérieure aux oxydes de Fe, de Cr et de Ni, elle deviendra progressivement l'oxyde dominant de la couche externe par réduction des autres oxydes formés pendant le régime transitoire. Il s'en suit donc la formation d'une double couche d'oxyde comprenant une couche d'alumine pure interne et une couche externe d'alumine avec des traces d'éléments (i.e. Fe, Cr).

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les projections actuelles du marché de la fabrication additive de pièces métalliques estiment une croissance d'environ 22 %/an jusqu'en 2025 [96]. Afin de permettre l'atteinte de cette forte croissance, plusieurs défis technologiques doivent être relevés tels que l'augmentation de la productivité des procédés de fabrication, la diminution de la variabilité des propriétés des pièces imprimées et la diminution du coût de production. Il existe aussi un besoin de développer de nouveaux matériaux spécifiques à ces procédés de fabrication qui tirent avantages des particularités qu'offre la fabrication additive. Dans cette thèse, une nouvelle poudre d'acier fortement allié qui s'inspire des caractéristiques des aciers à outils et des aciers inoxydables a été développée spécifiquement pour les procédés de fabrication additive par laser. La composition chimique du nouvel acier a été conçue et optimisée au travers de plusieurs itérations basées sur des simulations thermodynamiques assistées par le logiciel FACTSage et des observations microstructurales de poudres et d'échantillons. Au total, quatre poudres de composition chimique différentes (i.e. AFA3, AFA3-Mo, AFA5 et AFA6) ont été atomisées afin de permettre l'atteinte d'une microstructure complètement austénitique présentant une fraction élevée en phases durcissantes, dont des carbures de Nb, à la suite de la mise en forme par le procédé de fusion par laser sur lit de poudre. Une optimisation des paramètres d'impression du procédé de L-PBF a été effectuée dans le cadre du projet et a permis l'impression d'échantillons denses et sans fissuration. De plus, un traitement thermique a été développé afin d'homogénéiser la microstructure telle qu'imprimée et stabiliser la microstructure des pièces pour une utilisation à hautes températures. Les travaux décrits dans cette thèse couvrent donc la conception de la composition chimique d'une nouvelle poudre d'acier jusqu'au traitement thermique de pièces imprimées à partir de cette dernière.

De plus, l'évolution microstructurale du nouvel acier AFA6 à différentes étapes de sa mise en œuvre est présentée et discutée en détail dans ce document. Les phases observées dans un échantillon obtenu à la suite d'une solidification et d'un refroidissement lent sont cohérentes avec les phases prédites par le logiciel de simulations thermodynamiques FACTSage. La caractérisation de cet échantillon a donc permis de justifier la démarche expérimentale basée sur les calculs de FACTSage 7.3 lors du développement de la composition chimique de l'alliage. L'effet du refroidissement rapide engendré par les procédés d'atomisation et de L-PBF sur la microstructure

a aussi été expliqué. Le refroidissement rapide de l'acier AFA6 provoque la formation d'une structure de fines dendrites dans laquelle un réseau de carbures interdendritiques riches en Cr-Fe-Mo et riches en Nb est observé. Ces phases sont présentes à toutes les étapes de la mise en œuvre de l'acier AFA6, de l'équilibre jusqu'à la microstructure obtenue à la suite de l'impression et d'un traitement thermique. Le traitement thermique appliqué provoque cependant une mise en solution partielle et la précipitation des carbures et d'intermétalliques NiAl le long des joints de grains de l'austénite et des joints interdendritiques observés à la suite de l'impression par L-PBF. Ces grains et dendrites sont préférentiellement orientés selon la direction d'impression, ce qui provoque la formation d'une microstructure anisotrope présentant des microbandes de carbures et d'intermétalliques NiAl orientées à la suite du traitement thermique.

En plus d'avoir conçu une nouvelle poudre présentant une composition chimique unique et d'avoir caractérisé l'évolution de sa microstructure à différentes étapes de sa mise en œuvre, certaines propriétés d'échantillons mis en forme par L-PBF et traités thermiquement ont aussi été évaluées. Les propriétés d'intérêt définies dans le cadre du projet sont la résistance à l'usure à hautes températures et la résistance à l'oxydation dans la plage de températures de 700 °C à 1000 °C. Afin de dresser un portrait plus général de la solution proposée, la résistance à l'adoucissement de 25 °C à 600 °C, la résistance en traction à température ambiante, à 400 °C et à 800 °C ainsi que la résistance à l'impact de style Charpy à température ambiante de l'acier AFA6 mis en forme par fusion par laser sur lit de poudre ont aussi été évaluées. Les essais en usure par glissement de type bille sur bloc montrent une excellente résistance à l'usure de l'acier AFA6 traité thermiquement. L'usure maximale atteinte à 400 °C sur un échantillon d'acier AFA6 est environ 30 % inférieure à celle mesurée sur les aciers inoxydables austénitiques présentement utilisés pour les applications visées, et est similaire à celles obtenues sur les alliages à forte teneur en Co. Cependant, l'usure mesurée à 800 °C est plus prononcée sur l'acier AFA6 que pour les alliages à forte teneur en Co qui sont extrêmement performants dans ces conditions. L'acier AFA6 présente donc une résistance à l'usure favorable à moyennes températures, mais sa résistance à l'usure à hautes températures demeure similaire à celles des aciers austénitiques présentement utilisés. Ces résultats confirment que les mécanismes impliqués dans l'usure à hautes températures sont complexes, puisque la dureté à chaud de l'acier AFA6 est supérieure à celles de tous les matériaux présentement utilisés sur la plage de 25 °C à 600 °C. La formation d'une couche d'usure tribologique lors des essais à hautes

températures semble être le mécanisme principal qui contrôle le taux d'usure des matériaux étudiés dans ces conditions. Le taux d'usure de ces matériaux chute lorsque la température passe de 400 °C à 800 °C, ce qui suggère la transition vers un régime d'usure plus faible dû à la présence d'une couche d'oxydes compacts protectrice. De plus, la présence prononcée de cette couche d'oxyde à la surface d'un échantillon AFA6 testé en usure à 400 °C pourrait expliquer la performance supérieure de cet acier vis-à-vis d'autres aciers austénitiques à cette température. De manière générale, l'ajout de Nb aux aciers AFA n'a cependant pas permis d'augmenter significativement leur résistance à l'usure comme le démontre les résultats similaires obtenus sur la poudre AFA3-Mo ne contenant pas de Nb et la poudre AFA6 contenant 3 %_m de Nb.

Les essais de résistance à l'oxydation statique dans la plage d'intérêt de 700 °C à 1000 °C montrent que l'acier AFA6 présente une résistance à l'oxydation exceptionnelle. Le changement de masse mesuré à la suite d'une exposition de 100 heures à 1000 °C est 75 % plus faible pour l'acier AFA6 que pour les aciers inoxydables austénitiques présentement utilisés et 50 % plus faible que pour les alliages à forte teneur en Co. Cette résistance à l'oxydation accrue de l'acier AFA6 est possible grâce à la formation d'une couche protectrice d'oxyde d'aluminium qui protège plus efficacement l'acier sous-jacent qu'une couche d'oxyde de chrome naturellement formée à la surface des matériaux présentement utilisés pour les applications visées. Cette couche d'Al₂O₃ a été observée par microscopie électronique en transmission pour toutes les températures étudiées (i.e. 700 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C) et son épaisseur augmente en fonction de l'augmentation de la température d'essai, passant de 80 nm à 1790 nm de 700 °C à 1000 °C respectivement. De plus, les couches observées à 900 °C et à 1000 °C montrent la présence de deux couches distinctes à la surface de l'acier AFA6 soit 1) une couche d'alumine pure sous-jacente et 2) une couche d'alumine contenant une faible teneur en Cr et en Fe en contact avec le gaz environnant. La formation de cette double couche d'oxyde est expliquée par la croissance rapide d'oxydes riches en Cr et en Fe à la surface de l'acier AFA6 lors du régime d'oxydation transitoire rencontré dans le début du processus de création de la couche d'oxyde. En régime permanent, une couche d'oxyde d'aluminium continue se forme sous la couche d'oxyde riche en Cr et en Fe formée initialement et contrôle le taux d'oxydation global de l'acier. Cette formation d'une double couche est aussi relevée dans la littérature scientifique pour les aciers inoxydables austénitiques à couche d'alumine corroyés ou moulés.

Les résistances de l'acier AFA6 à l'usure et à l'oxydation se comparent donc favorablement vis-à-vis celles des aciers austénitiques présentement utilisés pour les applications visées. La faiblesse principale de l'acier AFA6 réside dans son allongement à la rupture et sa résistance à l'impact. Cependant, il a été démontré qu'une erreur de manipulation de la poudre AFA6 menant à une perte considérable de cette dernière a fait en sorte que les échantillons imprimés présentent une quantité élevée de larges porosités. La présence de ces porosités dans la microstructure des échantillons testés en traction et en résistance à l'impact affecte négativement les résultats obtenus. Mais, pour un état microstructural sous-optimal, la résistance mécanique en traction et la limite d'élasticité de l'acier AFA6 traité thermiquement demeurent plus élevées que celles mesurées pour l'acier austénitique Nitronic 60 à 25 °C, 400 °C et 800 °C. Ces résultats démontrent bien le potentiel de la solution proposée pour la fabrication de pièces nécessitant de bonnes propriétés mécaniques à basses et à hautes températures.

7.1 Estimation du coût de la poudre AFA6

L'analyse économique globale de l'utilisation de la poudre AFA6 dans un cadre industriel dépasse les objectifs du présent projet. Cependant, une estimation sommaire du coût de production de la poudre AFA6 basée sur le coût d'acquisition d'éléments purs est possible. Cette estimation a été faite par notre partenaire industriel et est présentée à la Figure 7.1. Cette dernière montre le coût de production de la poudre d'acier AFA6 ainsi que celui des poudres présentement utilisées pour les applications visées relativement au coût de production d'une poudre de référence, soit la poudre d'acier inoxydable austénitique AA1. La poudre AA1 est utilisée comme référence puisqu'il s'agit d'une solution utilisée en industrie depuis maintenant plus de 15 ans. Notons que la poudre ACo2 à forte teneur en Co présente les meilleures résistances en usure et en oxydation des matériaux de référence, mais que cette poudre n'a toujours pas trouvé d'applications industrielles puisque son coût est trop élevé. Cela démontre bien l'intérêt de développer des solutions offrant un compromis de performance et de coût de production intéressant pour l'industrie, ce que la poudre AFA6 est en mesure d'offrir. Le coût des matériaux qui composent la poudre AFA6 est similaire à celui des aciers inoxydables austénitiques, et ils sont tous de 2 à 3 fois inférieurs à ceux des alliages à forte teneur en Co. Notons cependant que les travaux effectués sur la poudre AFA5 atomisée à l'eau montrent la nécessité d'utiliser des poudres atomisées au gaz pour la mise en forme par fusion par

laser sur lit de poudre des poudres AFA. L'atomisation au gaz est toutefois significativement plus coûteuse que l'atomisation à l'eau utilisée pour la production des autres poudres de référence.

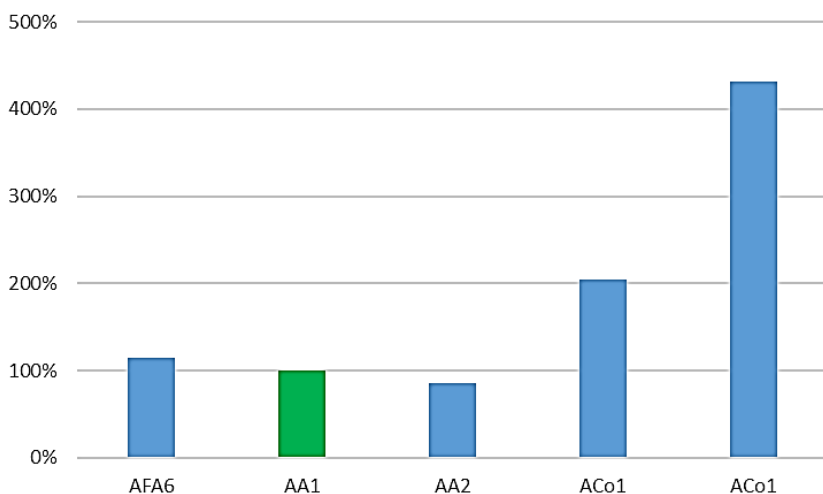


Figure 7.1 Estimation du coût relatif des poudres utilisées pour les applications visées basée sur le coût des éléments bruts. La poudre d'acier austénitique AA1 est utilisée comme référence.

L'optimisation du procédé d'atomisation à l'eau de la poudre AFA6 afin d'augmenter sa sphéricité et de diminuer sa teneur en oxygène pourrait en théorie permettre d'augmenter la qualité de la déposition, puisque la littérature scientifique suggère que ces facteurs jouent un rôle dominant dans la problématique liée à la mise en forme des poudres atomisées à l'eau par L-PBF. Une instance de brevet soumise par le groupe de recherche de prof. L'Espérance décrit une technique utilisée pour augmenter la sphéricité des poudres atomisées à l'eau et diminuer leur teneur en oxygène (WO 2018/075380 A1) [97]. Une approche de sphéroïdisation par plasma pourrait aussi être envisagée afin de transformer une poudre irrégulière atomisée à l'eau en poudre sphérique. Il serait cependant important d'évaluer si le coût d'une atomisation à l'eau et d'une sphéroïdisation au plasma demeure inférieur à celui d'une atomisation au gaz. De plus, il pourrait être avantageux d'étudier la déposition de revêtement résistant à l'usure et à l'oxydation à hautes températures par le procédé de placage laser, qui s'apparente au procédé de L-PBF. Cette technique permettrait de réduire le coût de production en appliquant seulement des revêtements résistants à hautes températures sur des pièces mise en forme par métallurgie des poudres classiques. Cette avenue pourrait être plus facilement implantable en industrie et est déjà employée par des fabricants automobiles tels que Toyota [98] et Honda [99].

7.2 Limitations des résultats présentés et recommandations

Les résultats décrits dans cette thèse présentent la conception et la mise en œuvre de la première poudre d'acier inoxydable protégé par une couche d'oxyde d'aluminium. La conception de la composition chimique, la mise en œuvre d'échantillons par L-PBF et le développement d'un traitement thermique ont permis d'étudier l'évolution microstructurale de l'acier AFA. De plus, plusieurs propriétés d'intérêt dont la résistance à l'usure et la résistance à l'oxydation du nouvel acier ont été évaluées. Cependant, la quantité de poudre AFA6 s'est avérée insuffisante dû à la charge circulante de poudre élevée qui est nécessaire pour l'impression d'échantillons volumineux par le procédé L-PBF. Les résultats obtenus à la suite des essais mécaniques et des essais d'oxydation sont donc influencés par la quantité importante de grosses porosités dans la microstructure des échantillons. Les recommandations suivantes sont formulées afin de permettre l'optimisation de la mise en œuvre et l'augmentation de ses propriétés à la suite de sa mise en forme par L-PBF :

- Effectuer une atomisation de taille plus grande (i.e. 100 kg) de poudre d'acier AFA6 afin d'évaluer de façon optimale les propriétés mécaniques d'échantillons produits par fusion par laser sur lit de poudre. Dans le cadre du projet, la problématique liée au manque de poudre AFA6 lors de l'impression des échantillons finaux a fait en sorte que les propriétés présentées ne représentent pas le plein potentiel de l'acier AFA6. En effet, il a été démontré que la microstructure poreuse obtenue pour une grande partie des échantillons finaux et qui est causée par le manque de poudre affecte significativement les propriétés mécaniques en traction et la résistance à l'impact Charpy.
- Effectuer une étude complète des étapes de solidification de l'acier AFA6 à partir de l'état liquide. L'analyse décrite dans la thèse suggère une précipitation de carbures NbC primaires, une solidification dendritique de l'austénite et une réaction eutectique menant à la formation d'un réseau de carbure riche en Cr, en Fe et en Mo dans l'espace interdendritique. Cependant, FACTSage prédit la présence de carbures de type M_7C_3 riches en Cr à des températures d'approximativement 1300 °C qui ne sont pas stables à basses températures. De plus, l'intermétallique NiAl prédit par FACTSage n'est pas observé dans l'échantillon refroidi lentement. Une analyse des étapes de solidification par calorimétrie

différentielle par balayage (DSC) pourrait permettre d'identifier des réactions liées à la formation de ces phases lors de la solidification.

- Développer des techniques de caractérisation des couches d'usure afin d'effectuer une caractérisation détaillée de la structure cristalline dominante et de la composition chimique de ces couches en fonction de la température d'essai. L'identification de la structure cristalline dominante dans les couches tribologiques pourrait permettre d'identifier si certains oxydes spécifiques favorisent l'atteinte d'une bonne résistance à l'usure. Des techniques telles que la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ou la spectroscopie Raman sont envisageables. La littérature scientifique montre que la technique de spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à ce genre d'étude et a été utilisée pour différencier différents types d'oxydes de Fe (i.e. FeO, Fe₂O₃ ou Fe₃O₄) à la surface d'échantillons soumis à des essais d'usure.
- Caractériser les couches tribologiques formées à la surface des matériaux présentement utilisés pour les applications visées (i.e. AA1, AA2, ACo1, ACo2) à la suite d'essais d'usure à 400 °C et 800 °C. Une meilleure compréhension des structures cristallines dominantes et de leur composition chimique en fonction de la performance en usure des matériaux permettrait de mieux concevoir les nouveaux alliages pour ces applications.
- Effectuer des essais de fabrication de revêtement par placage laser afin de diminuer le coût de production global de pièces en acier AFA6. D'un point de vue technique, les procédés de fusion par laser sur lit de poudre et de placage laser sont similaires et le transfert technologique de l'un vers l'autre devrait être possible. D'un point de vue industriel, la déposition de revêtements résistants à l'oxydation et à l'usure est une technique déjà employée et est une option pour l'implantation de l'acier AFA6 dans un cadre industriel.
- Étudier davantage l'évolution de la microstructure de l'acier AFA6 mis en forme par L-PBF à la suite de différents types de traitement thermique. Le traitement thermique utilisé dans le cadre de cette thèse favorise une précipitation importante de phases durcissantes (i.e. (Cr,Fe,Mo)₂₃C₆, NbC, NiAl) aux joints de grains et aux joints interdendritiques. La présence de ces phases alignées aux joints de grains et le long des microbandes qui représentent les dendrites basaltiques provoque une décohésion dendritique à hautes températures (i.e. 800 °C) lors des essais en traction.

RÉFÉRENCES

- [1] G. Roberts, G. Krauss et R. Kennedy, *Tool Steels (5th Edition)*: ASM International, 1998.
- [2] A. C. Santos et S. Ribeiro, "Liquid phase sintering and characterization of SiC ceramics," vol. 44, n°. 10, p. 11048-11059, 2018, 11048.
- [3] R. A. Mesquita, *Tool Steels: Properties and Performance*: CRC Press, 2016.
- [4] P. Pichler *et al.*, "Effect of Tungsten Carbides on Abrasive Wear of Hardfacing Coatings," vol. 2018, p. 4047818, 2018.
- [5] R. Choteborsky *et al.*, "Effect of carbide size in hardfacing on abrasive wear," vol. 55, p. 149-158, 01/01 2009.
- [6] K. Van Acker *et al.*, "Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings," vol. 258, n°. 1, p. 194-202, 2005/01/01/2005. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164804002662>
- [7] A. Gaard, P. Krakhmalev et J. Bergstrom, "Influence of tool steel microstructure on origin of galling initiation and wear mechanisms under dry sliding against a carbon steel sheet," vol. 267, n°. 1-4, p. 387-393, 2009. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2008.11.013>
- [8] D. N. Korade, K. V. Ramana et K. R. Jagtap, "Study of effect of population density of carbides on surface roughness and wear rate of H21 tool steel," vol. 19, p. 228-32, / 2019. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.709>
- [9] R. C. Sharma, V. K. Lakshmanan et J. S. Kirkaldy, "Solubility of niobium carbide and niobium carbonitride in alloyed austenite and ferrite," vol. 15, n°. 3, p. 545-553, 1984/03/01 1984. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/BF02644979>
- [10] A. Bedolla-Jacuinde, "Niobium in Cast Irons," dans *Progress in Metallic Alloys*: InTechOpen, 2016.
- [11] C. He-Xing *et al.*, "Effect of niobium on wear resistance of 15%Cr white cast iron," vol. 166, n°. 2, p. 197-201, 1993, 197.
- [12] M. Filipovic *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons," vol. 47, p. 41-48, 2013, 41.
- [13] J. J. Penagos *et al.*, "Synergetic effect of niobium and molybdenum on abrasion resistance of high chromium cast irons," vol. 376-377, p. 983-992, 2017, 983.
- [14] A. Bedolla-Jacuinde, E. Solis et B. Hernandez, "Effect of niobium in medium alloyed ductile cast irons," vol. 16, n°. 5, p. 481-486, 2003.
- [15] M. M. Ibrahim, S. El-Hadad et M. Mourad, "Enhancement of wear resistance and impact toughness of as cast hypoeutectic high chromium cast iron using niobium," vol. 31, n°. 2, p. 72-79, 2018/03/04 2018. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/13640461.2017.1366144>

- [16] Z. Wenbin *et al.*, "Niobium alloying effect in high carbon equivalent grey cast iron," vol. 8, p. 36-40, 02/01 2011.
- [17] F. Jeglitsch, "Niobium in tool steels and cemented carbides," 01/01 2001.
- [18] A. Yilmaz, "Microstructural Studies on New Developed Niobium Cast High Speed Tool Steel," vol. 54, p. 179-184, 03/01 2012.
- [19] L. A. Dobrzański et A. Zarychta, "The structure and properties of W–Mo–V high-speed steels with increased contents of Si and Nb after heat treatment," vol. 77, n° 1-3, p. 180-193, 1998, 180.
- [20] S. Kheirandish et A. Noorian, "Effect of niobium on microstructure of cast AISI H13 hot work tool steel," vol. 15, n° 4, p. 61-66, 2008, 61.
- [21] S. Kheirandish, Y. H. K. Kharrazi et S. Mirdamadi, "Mechanical Properties of M7 High Speed Cast Steel Modified with Niobium," vol. 37, n° 7, p. 721-725, 1997, 721.
- [22] S. Karagoz et H. F. Fischmeister, "NIOBIUM-ALLOYED HIGH SPEED STEEL BY POWDER METALLURGY," vol. 19 A, n° 6, p. 1395-1401, 1988.
- [23] J.-H. Ahn *et al.*, "Effect of niobium on the mechanical properties of powder-metallurgy processed high-speed steels," vol. 96, n° 12, p. 1426-1430, 2005, 1426.
- [24] W. Theisen, S. Siebert et S. Huth, "Wear Resistant Steels and Casting Alloys containing Niobium Carbide," vol. 78, n° 12, p. 921-928, 2007, 921. [En ligne]. Disponible: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdfdirect/10.1002/srin.200706307?download=true>
- [25] S. Huth, N. Krasokha et W. Theisen, "Development of wear and corrosion resistant cold-work tool steels produced by diffusion alloying," vol. 267, n° 1, p. 449-457, 2009/06/15/ 2009. [En ligne]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164809002245>
- [26] S. Huth et W. Theisen, "Diffusion alloying – a new manufacturing method for PM tool steels," vol. 52, n° 2, p. 90-93, 2009/06/01 2009. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1179/174329009X459593>
<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1179/174329009X459593?needAccess=true>
- [27] A. Rottstegge *et al.*, "Comprehensive investigation of phase transformation during diffusion alloying of Nb rich powder metallurgical tool steels," vol. 58, p. 1743290115Y.000, 01/28 2015. [En ligne]. Disponible: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1179/1743290115Y.0000000001?needAccess=true>
- [28] M. Seifert, S. Siebert et W. Theisen, "Development of a powder metallurgical corrosion-resistant bearing steel containing NbC and its transfer to industrial applications," vol. 32, n° 4, p. 313-319, 2016/03/03 2016. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/02670836.2015.1118789>
<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/02670836.2015.1118789?needAccess=true>
- [29] N. Birks, G. H. Meier et F. S. Pettit, *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*, 2nd --^e éd. Cambridge, [Angleterre]: Cambridge University Press, 2006.
- [30] P. Kofstad, *High-temperature oxidation of metals*. New York Wiley, 1966.

- [31] K. Hauffe, *Oxidation of metals*. New York Plenum Press, 1965.
- [32] Z. G. Zhang *et al.*, "Criteria for the formation of protective Al₂O₃ scales on Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys," vol. 48, n^o. 3, p. 741-765, 2006.
- [33] J. Smialek et N. Jacobson, "Oxidation of High-Temperature Aerospace Materials," 2014, p. 95-162.
- [34] E. J. Opila, "Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions," vol. 461-464, p. 765-774, 2004.
- [35] C. S. Tedmon, "The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe–Cr Alloys," vol. 113, n^o. 8, p. 766, 1966.
- [36] M. P. Brady *et al.*, "Increasing the Upper Temperature Oxidation Limit of Alumina Forming Austenitic Stainless Steels in Air with Water Vapor," vol. 75, n^o. 5-6, p. 337-357, 2011.
- [37] M. P. Brady *et al.*, "Effects of minor alloy additions and oxidation temperature on protective alumina scale formation in creep-resistant austenitic stainless steels," vol. 57, n^o. 12, p. 1117-1120, 2007. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646207006082?via%3Dihub>
- [38] M. P. Brady *et al.*, "Composition, Microstructure, and Water Vapor Effects on Internal/External Oxidation of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels," vol. 72, n^o. 5-6, p. 311-333, 2009.
- [39] Y. Yamamoto *et al.*, "Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels Strengthened by Laves Phase and MC Carbide Precipitates," vol. 38, n^o. 11, p. 2737-2746, 2007.
- [40] Y. Yamamoto *et al.*, "Overview of Strategies for High-Temperature Creep and Oxidation Resistance of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels," vol. 42, n^o. 4, p. 922-931, 2010.
- [41] Y. Yamamoto *et al.*, "Effect of Alloying Additions on Phase Equilibria and Creep Resistance of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels," vol. 40, n^o. 8, p. 1868-1880, 2009.
- [42] M. P. Brady *et al.*, "Development of 1100 °C Capable Alumina-Forming Austenitic Alloys," vol. 87, n^o. 1-2, p. 1-10, 2016.
- [43] M. P. Brady *et al.*, "The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use," vol. 60, n^o. 7, p. 12, 2008/10/18 2008. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0083-2>
- [44] Y. Yamamoto *et al.*, "Evaluation of Mn substitution for Ni in alumina-forming austenitic stainless steels," vol. 524, n^o. 1-2, p. 176-185, 2009. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309006984?via%3Dihub>
- [45] H. Fayazfar *et al.*, "A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties," vol. 144, 02/01 2018.
- [46] S. Pasebani *et al.*, "Effect of atomizing media and post processing on mechanical properties of 17-4 PH stainless steel manufactured via selective laser melting," vol. 22, 05/01 2018.

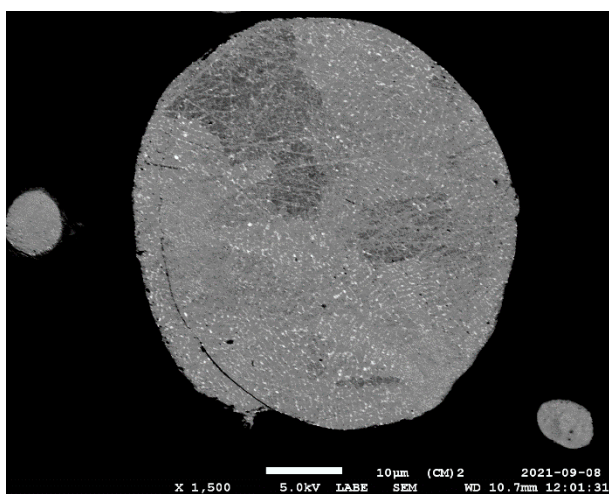
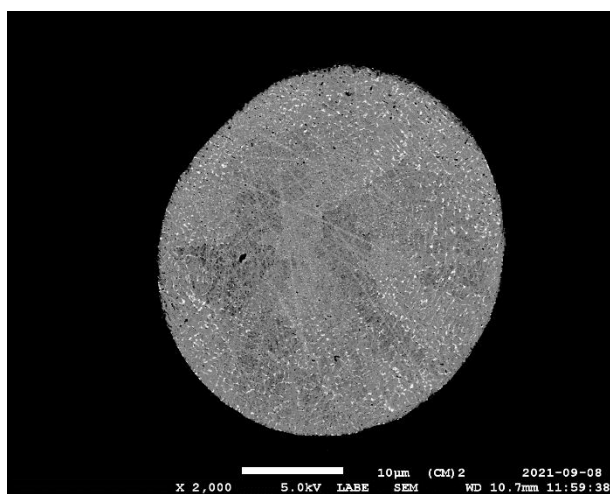
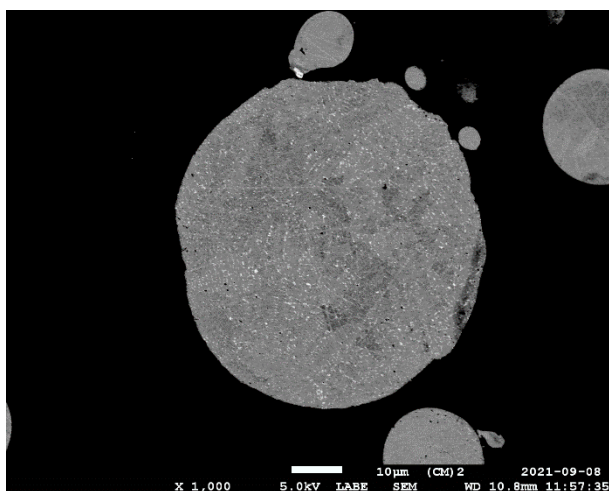
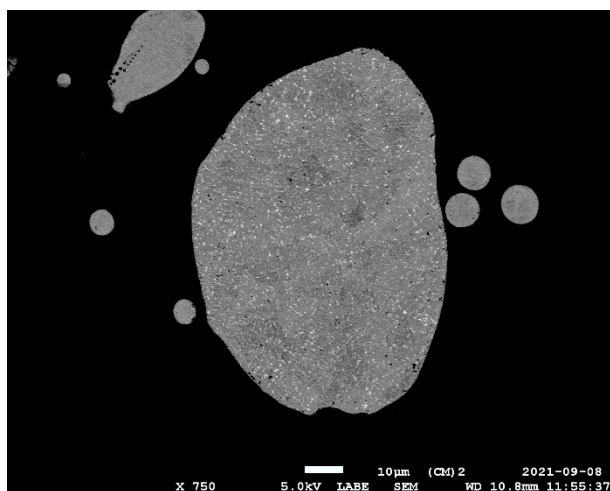
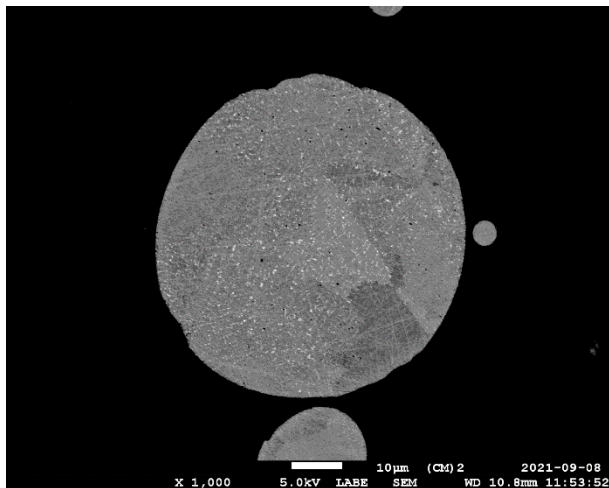
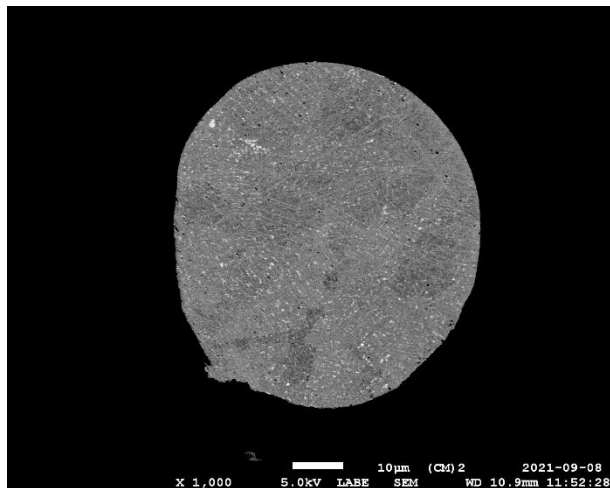
- [47] S. Cacace et Q. Semeraro, "Influence of the atomization medium on the properties of Stainless Steel SLM parts," vol. 36, p. 101509, 08/01 2020.
- [48] H. Niu et I. Chang, "Selective laser sintering of gas atomized M2 high speed steel powder," vol. 35, p. 31-38, 01/01 2000.
- [49] C. Y. Yap *et al.*, "Review of selective laser melting: Materials and applications," vol. 2, n° 4, 2015, 041101.
- [50] R. Li *et al.*, "Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process," vol. 59, n° 9, p. 1025-1035, 2012/04/01 2012. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3566-1>
- [51] C. Wright *et al.*, "Selective Laser Melting of Prealloyed High Alloy Steel Powder Beds," vol. 514, 05/15 2006.
- [52] R. Li *et al.*, "The key metallurgical features of selective laser melting of stainless steel powder for building metallic part," vol. 50, n° 3, p. 141, July 27 2011. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s11106-011-9311-3>
- [53] K. Zhang *et al.*, "Characterization of stainless steel parts by Laser Metal Deposition Shaping," vol. 55, p. 104-119, 2014.
- [54] W. M. Tucho *et al.*, "Investigation of effects of process parameters on microstructure and hardness of SLM manufactured SS316L," vol. 740, p. 910-925, 2018/04/05/ 2018. [En ligne]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818300999>
- [55] J. Suryawanshi, K. G. Prashanth et U. Ramamurty, "Mechanical behavior of selective laser melted 316L stainless steel," vol. 696, p. 113-121, 2017.
- [56] M. Mohamad *et al.*, "Mechanical properties and microstructural characterization of selective laser melted 17-4 PH stainless steel," vol. 23, n° 2, p. 280-294, 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/RPJ-12-2015-0192>
- [57] H. K. Rafi *et al.*, "Microstructure and Mechanical Behavior of 17-4 Precipitation Hardenable Steel Processed by Selective Laser Melting," vol. 23, n° 12, p. 4421-4428, 2014.
- [58] Z. Hu *et al.*, "Experimental investigation on selective laser melting of 17-4PH stainless steel," vol. 87, p. 17-25, 2017/01/01/ 2017. [En ligne]. Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399216302833>
- [59] M. J. Holzweissig *et al.*, "Microstructural Characterization and Mechanical Performance of Hot Work Tool Steel Processed by Selective Laser Melting," vol. 46, n° 2, p. 545-549, 2015.
- [60] R. Mertens *et al.*, "Influence of Powder Bed Preheating on Microstructure and Mechanical Properties of H13 Tool Steel SLM Parts," vol. 83, p. 882-890, 2016.
- [61] P. Laakso *et al.*, "Optimization and Simulation of SLM Process for High Density H13 Tool Steel Parts," vol. 83, p. 26-35, 2016.
- [62] J. J. Yan *et al.*, "Selective laser melting of H13: microstructure and residual stress," vol. 52, n° 20, p. 12476-12485, 2017.

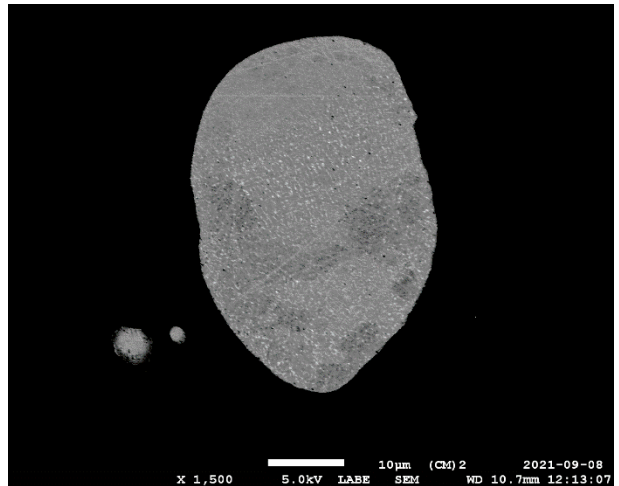
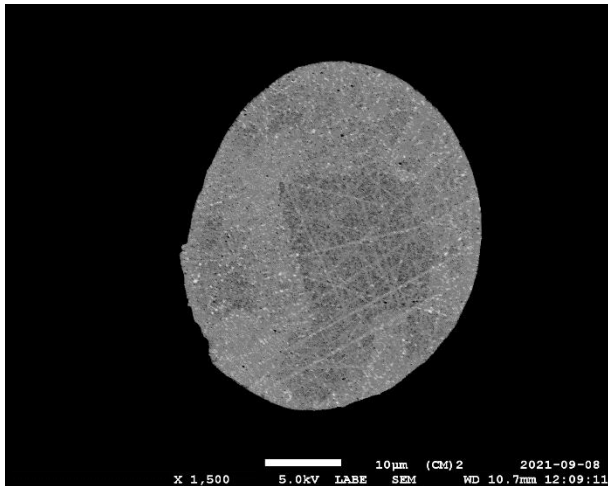
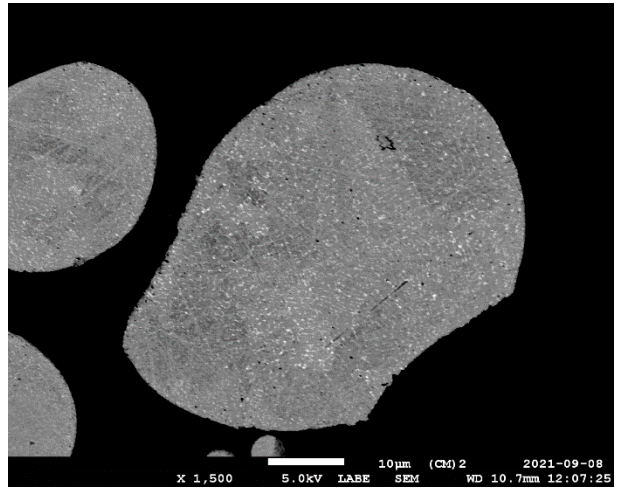
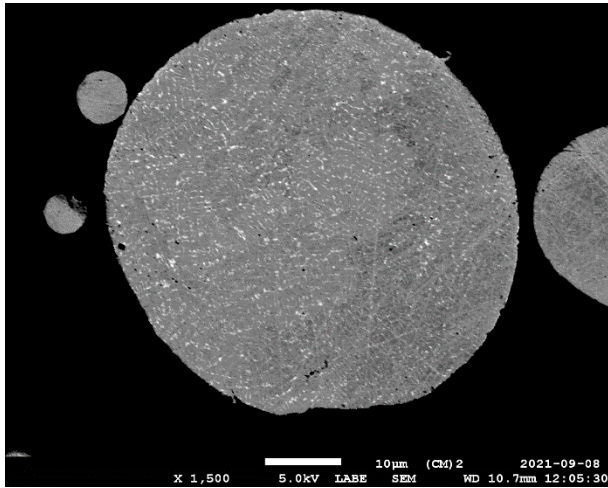
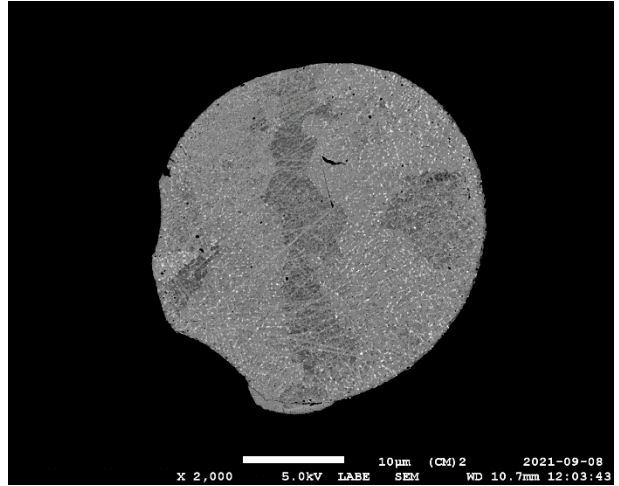
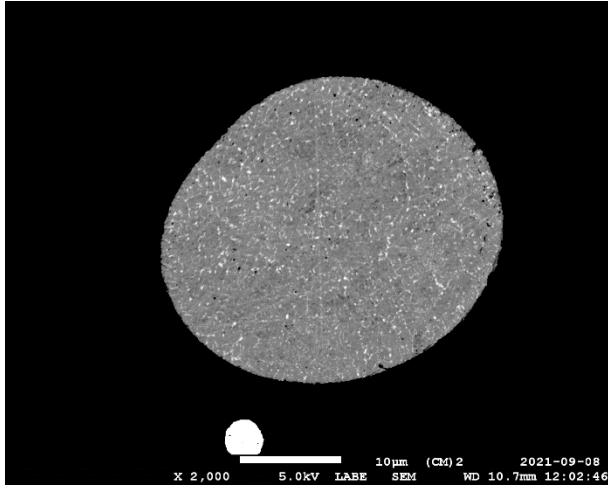
- [63] M. Ackermann *et al.*, "Impact Testing of H13 Tool Steel Processed with Use of Selective Laser Melting Technology," vol. 919, p. 43-51, 04/01 2018.
- [64] B. Ren *et al.*, "Preparation and mechanical properties of selective laser melted H13 steel," vol. 34, n° 08, p. 1415-1425, 2019, 1415.
- [65] F. Véle *et al.*, "Influence of Selective Laser Melting Technology Process Parameters on Porosity and Hardness of AISI H13 Tool Steel: Statistical Approach," vol. 14, n° 20, p. 6052, 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/20/6052>
- [66] Z. Liu *et al.*, *A preliminary investigation on Selective Laser Melting of M2 high speed steel*, 2011.
- [67] Z. H. Liu *et al.*, "Crystal structure analysis of M2 high speed steel parts produced by selective laser melting," vol. 84, p. 72-80, 2013.
- [68] K. Kempen *et al.*, "Selective Laser Melting of Crack-Free High Density M2 High Speed Steel Parts by Baseplate Preheating," vol. 136, n° 6, p. 061026, 2014.
- [69] E. Yasa *et al.*, "Charpy impact testing of metallic selective laser melting parts," vol. 5, n° 2, p. 89-98, 2010/06/01 2010. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/17452751003703894>
- [70] P. A. Kuznetsov *et al.*, "Structure and mechanical properties of austenitic 316L steel produced by selective laser melting," vol. 2016, n° 10, p. 930-934, 2017, 930.
- [71] Z. Brytan, "Comparison of Vacuum Sintered and Selective Laser Melted Steel AISI 316L," vol. 62, n° 4, p. 2125-2131, 2017, 2125.
- [72] A. S. M. I. H. Committee, "ASM Handbook, Volume 01 - Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys," éd: ASM International.
- [73] H. Sun *et al.*, "Selective Laser Melting of Maraging Steels Using Recycled Powders: A Comprehensive Microstructural and Mechanical Investigation," vol. 52, n° 5, p. 1714-1722, 2021/05/01 2021. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06180-1>
- [74] C. Tan *et al.*, "Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions," vol. 19, n° 1, p. 746-758, 2018/12/31 2018. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1527645>
- [75] Y. Bai *et al.*, "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of maraging steel by selective laser melting," vol. 760, p. 105-117, 2019/07/08/ 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150931930749X>
- [76] M. Masoumi *et al.*, "Effect of microstructure and crystallographic texture on the Charpy impact test for maraging 300 steel," vol. 120, p. 203-209, 2016/10/01/ 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580316302911>
- [77] F. Pengjun *et al.*, "Influence of Atomizing Gas and Cooling Rate on Solidification Characterization of Nickel-based Superalloy Powders," vol. 47, n° 2, p. 423-430, 2018/02/01/ 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875537218300821>

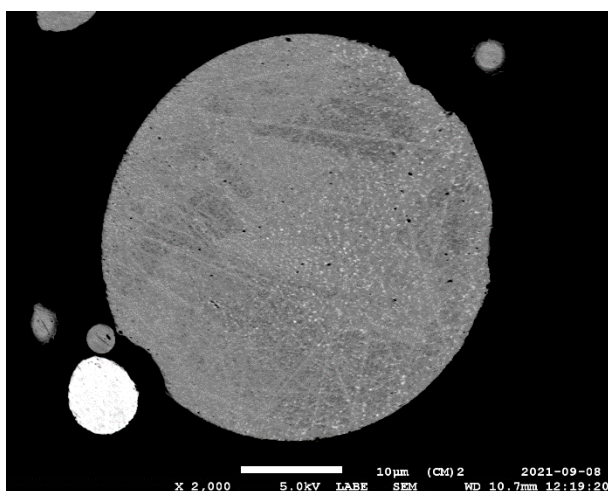
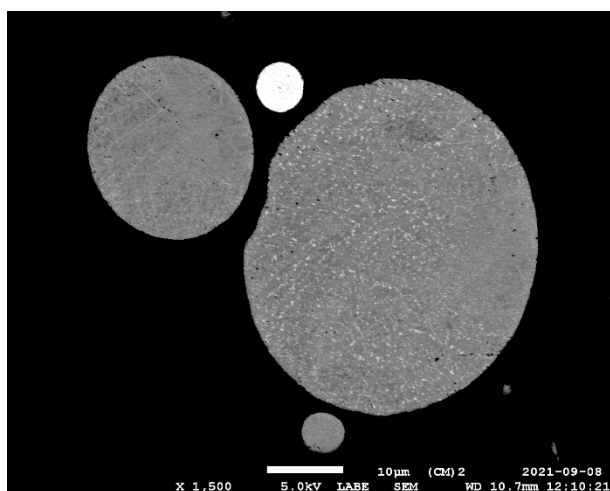
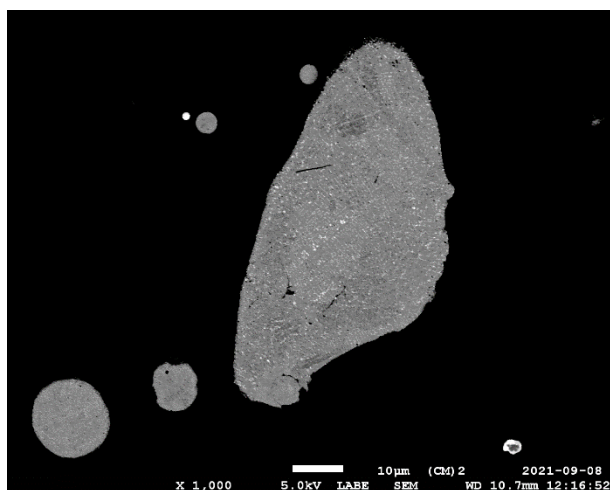
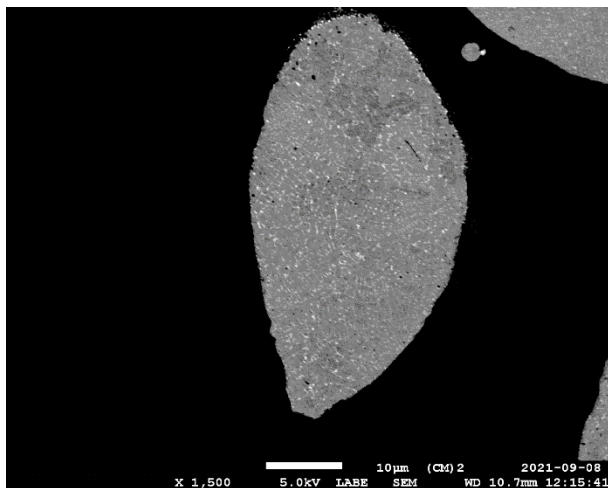
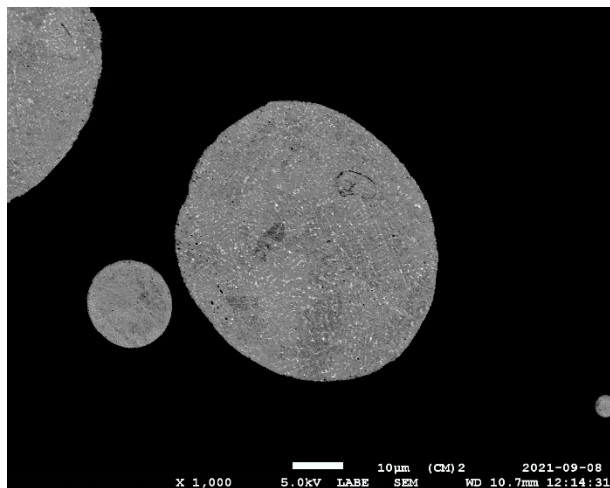
- [78] U. Scipioni Bertoli *et al.*, "In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing," vol. 135, p. 385-396, 2017/12/05/ 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127517308894>
- [79] P. A. Hooper, "Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion," vol. 22, p. 548-559, 2018/08/01/ 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221486041830188X>
- [80] A. Inoue, S. Arakawa et T. Masumoto, "Effect of Alloying Elements on Defect Structure and Hardness of M₂₃C₆ Type Carbides," vol. 20, n^o. 10, p. 585-592, 1979, 585.
- [81] D. Riabov *et al.*, "Effect of atomization on surface oxide composition in 316L stainless steel powders for additive manufacturing," vol. 52, n^o. 11, p. 694-706, 2020, 694.
- [82] J. Wang, C. Chen et M. Zhang, "Effect of Tantalum on the Microstructure and Mechanical Properties of M2 High-Speed Steel Prepared by Laser Additive Manufacturing," vol. 91, n^o. 10, p. 2000217, 2020/10/01 2020. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/srin.202000217>
- [83] P. D. Khatibi, D. G. Ivey et H. Henein, "Effect of Rapid Solidification and Heat Treatment on D2 Tool Steel," communication présentée à, 2012.
- [84] Z. Xu, Z. Ding et B. Liang, "The Observation of the Structure of M₂₃C₆/γ Coherent Interface in the 100Mn13 High Carbon High Manganese Steel," vol. 49, 01/08 2018.
- [85] W. X. Zhao *et al.*, "Ultrahigh stability and strong precipitation strengthening of nanosized NbC in alumina-forming austenitic stainless steels subjecting to long-term high-temperature exposure," vol. 738, p. 295-307, 2018/12/19/ 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509318312899>
- [86] A. Basak et S. Das, "Epitaxy and Microstructure Evolution in Metal Additive Manufacturing," vol. 46, n^o. 1, p. 125-149, 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-matsci-070115-031728>
- [87] M. Krasnowski *et al.*, "Nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with high hardness produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation," vol. 30, n^o. 7, p. 1312-1318, 2019/07/01/ 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092188311930086X>
- [88] J. Bezecny et I. Barényi, "Using Fractography for Determining of Technological Reasons of Defect and Brittle Fractures Occurrence in Steels," vol. 270, p. 3-14, 11/01 2017.
- [89] A. Hilaire, E. Andrieu et X. Wu, "High-temperature mechanical properties of alloy 718 produced by laser powder bed fusion with different processing parameters," vol. 26, p. 147-160, 2019/03/01/ 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860418303543>
- [90] H. Gruber *et al.*, "The effect of boron and zirconium on the microcracking susceptibility of IN-738LC derivatives in laser powder bed fusion," vol. 573, p. 151541, 2022/01/30/ 2022. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433221025915>

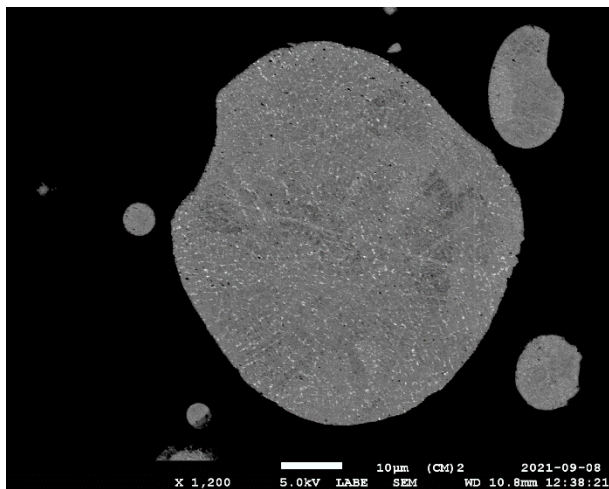
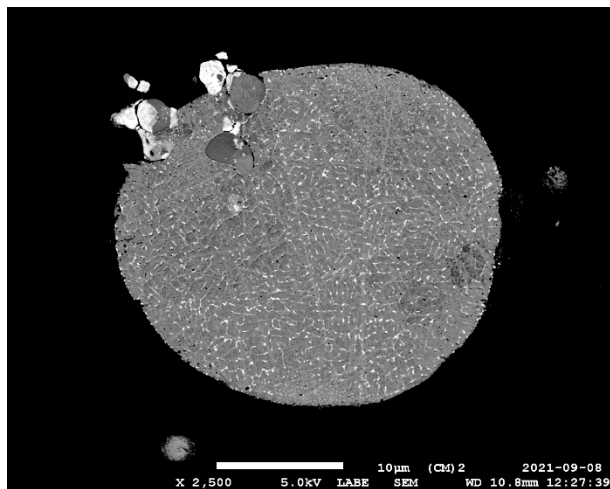
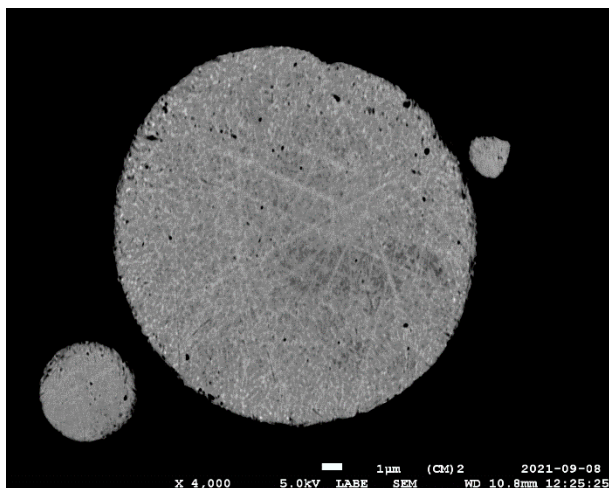
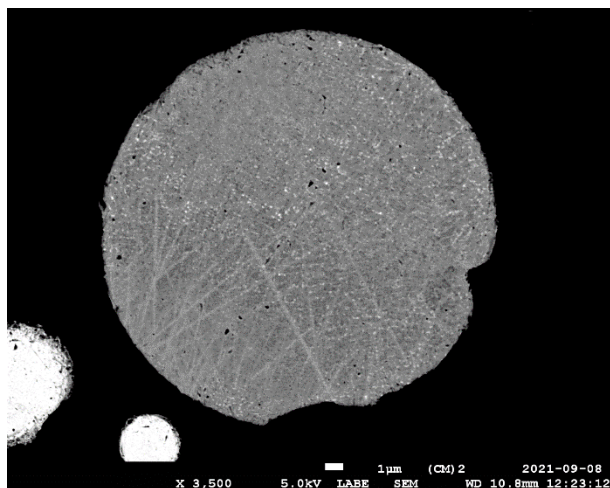
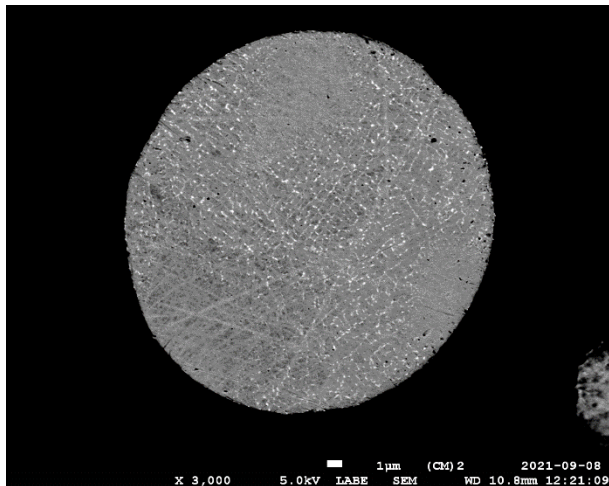
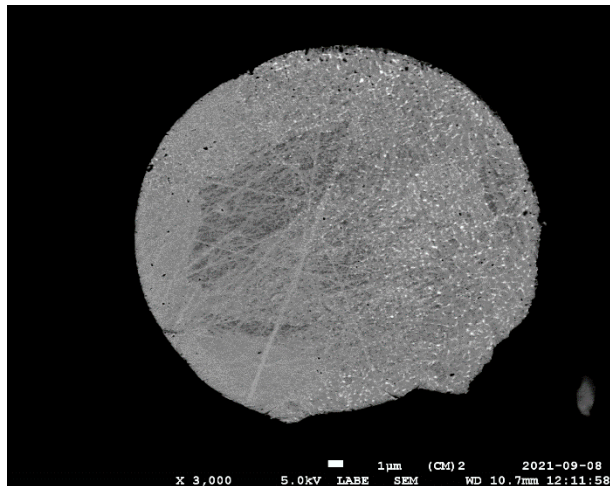
- [91] A. Medvedeva *et al.*, "High-temperature properties and microstructural stability of hot-work tool steels," vol. 523, n^o. 1, p. 39-46, 2009/10/15/ 2009. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930900656X>
- [92] H. Torres, M. Varga et M. R. Ripoll, "High temperature hardness of steels and iron-based alloys," vol. 671, p. 170-181, 2016/08/01/ 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509316307146>
- [93] A. Pauschitz, M. Roy et F. Franek, "Mechanisms of sliding wear of metals and alloys at elevated temperatures," vol. 41, n^o. 7, p. 584-602, 2008/07/01/ 2008. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X07001715>
- [94] C. Rynio *et al.*, "The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear," vol. 315, p. 1-10, 2014.
- [95] Y. S. Mao *et al.*, "Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy," vol. 297, n^o. 1, p. 1032-1039, 2013/01/15/ 2013. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164812004061>
- [96] "Global Metal Additive Manufacturing Market 2021-2025," Technavio, 2021.
- [97] M. Boisvert *et al.*, "Treatment of melt for atomization technology," WO 2018/075380 A1, 2018.
- [98] H. Aoyama *et al.*, "Development of Laser-Clad Valve Seats that enabled high-speed combustion and global production," vol. 50, n^o. 3, p. 648-653, 2019.
- [99] N. Imai et H. Nishida, "Development of Laser-Clad Valve Seats ", 2009.

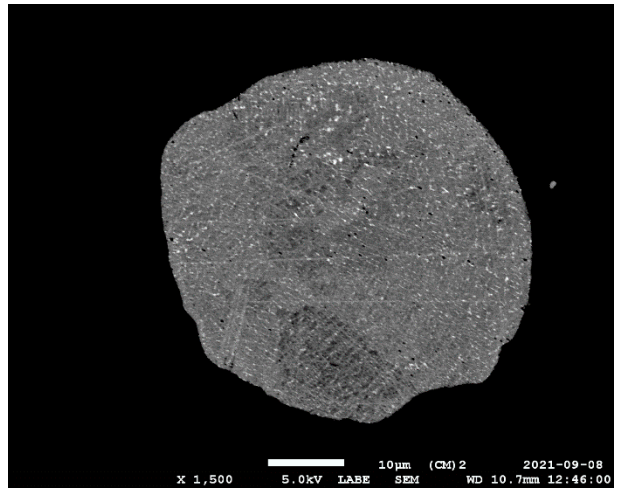
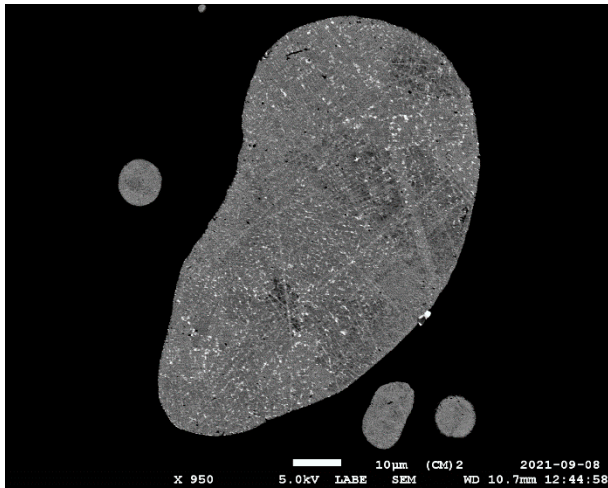
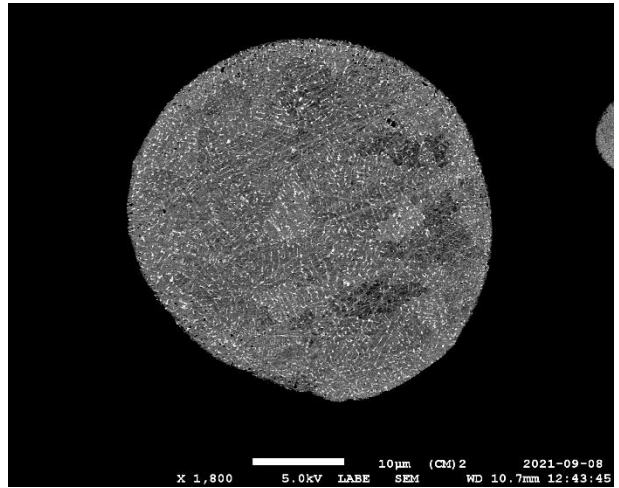
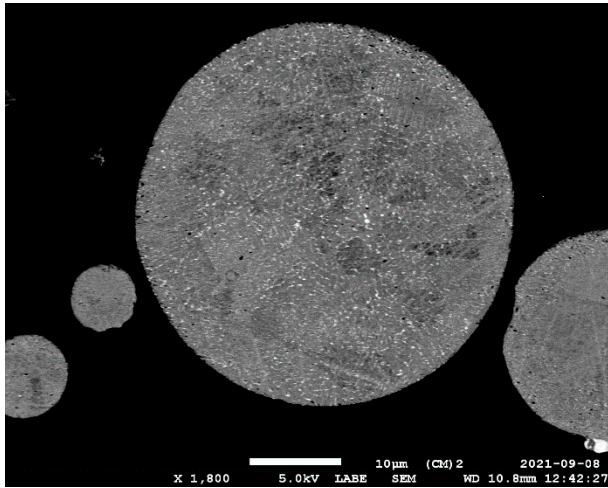
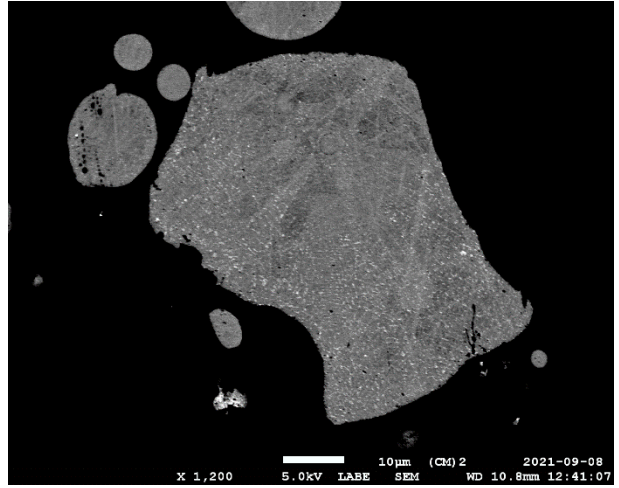
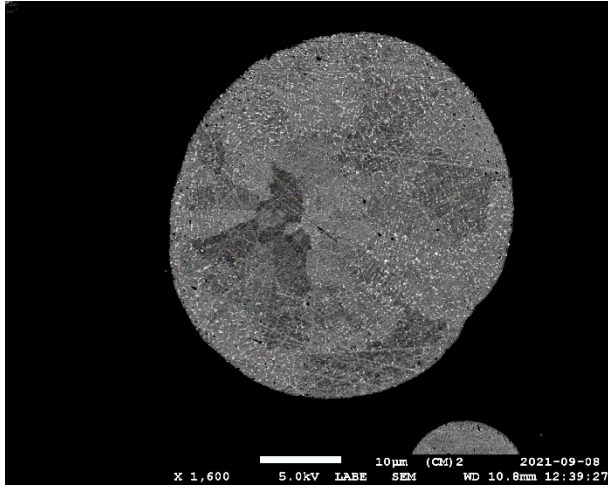
**ANNEXE A COUPES TRANSVERSALES DE 30 PARTICULES DE
POUDRE AFA6**





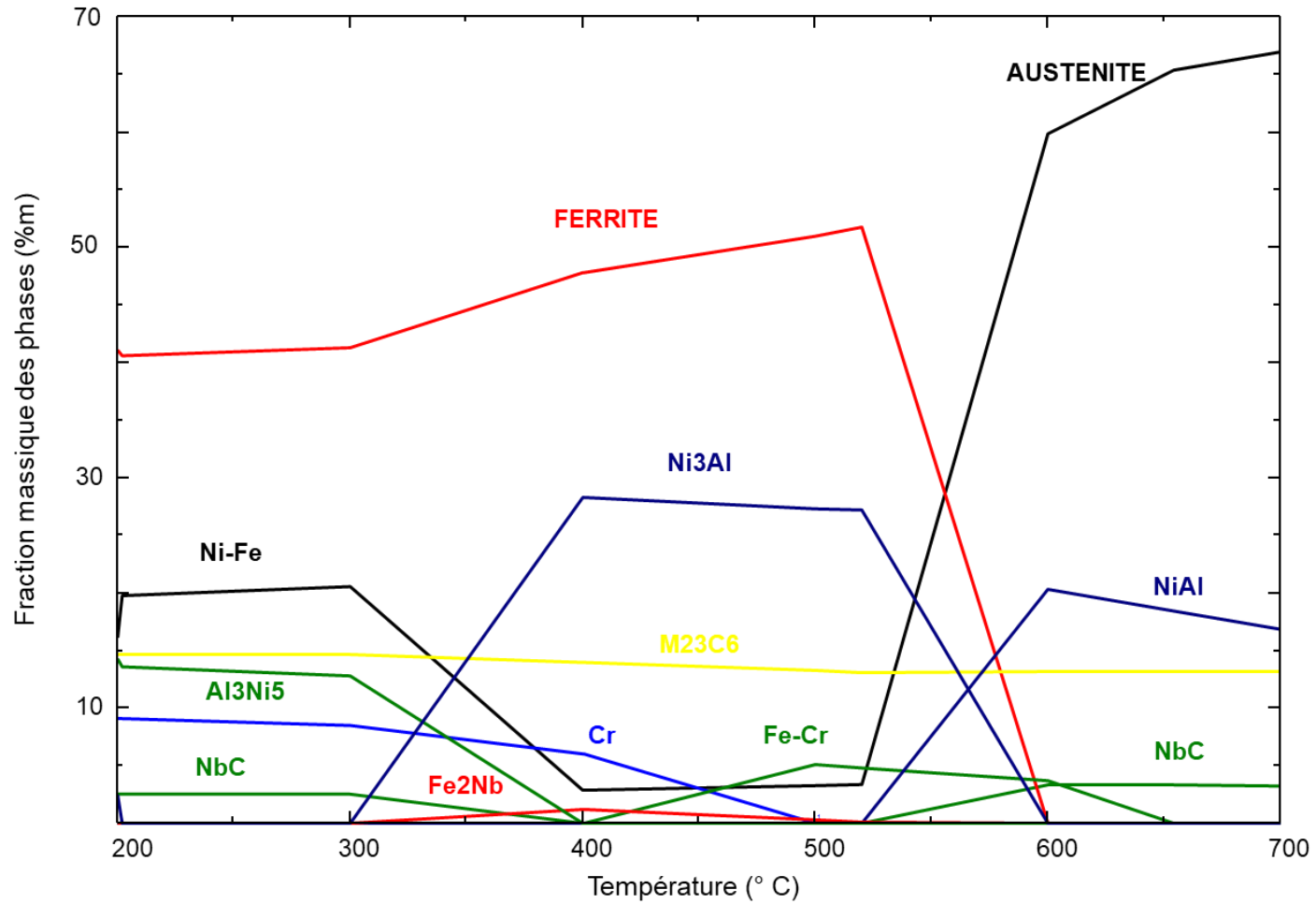






ANNEXE B RÉSULTATS DE SIMULATION FACTSAGE POUR L'ACIER AFA6 SOUS 700 °C

Fe + 24 Ni + 12 Cr + 10 Nb + 4 Al + 1 C
FACTSage 7.3



ANNEXE C RAPPORTS D'ESSAIS MÉCANIQUES EN TRACTION



Westmoreland Mechanical Testing & Research, Inc.
 P.O. Box 388; 221 Westmoreland Drive
 Youngstown, PA 15696-0388 U.S.A.
 Telephone: 724-537-3131 Fax: 724-537-3151
 Website: www.wmtr.com E-Mail: admin@wmtr.com
 WMT&R is a technical leader in the material testing industry.



CERTIFICATION

September 8, 2021
 Ecole Polytechnique of Montreal
 Campus of the University of Montreal
 2500 Chem De PolyTechnique
 Montreal, QUEBEC H3C3A7

Section 1 of 3

WMT&R Report No. 01-2100008003
 P.O. No. DS-226773
 WMT&R Quote No. QN210339

Attention: Vincent Wuelfrath

Subject: All processes, performed upon the material as received, were conducted at WMT&R, Inc. in accordance with the WMT&R Quality Assurance Manual, Rev. 11, dated 12/03/2008.
 The following tests were performed on this order: Tensile

TENSILE RESULTS: ASTM E8-21

SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min.

MATERIAL: Experimental Steel

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp.	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Codes	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
Steel A-1	01-005QCM	Room	54.8	---	0.0	24.0	B D	509	---	0.1178	0.0788	0.44	0.44	0.00928264	M14	R
Steel A-2	01-005QCN	Room	90.8	89.4	0.0	28.1	D	826	813	0.1178	0.0772	0.44	0.44	0.00909416	M14	R
Steel A-4	01-005QCQ	Room	98.9	---	4.5	24.1	B D	853	---	0.1180	0.0731	0.44	0.46	0.00862580	M14	R
Steel B-1	01-005QD0	Room	56.6	---	0.0	30.6	B	532	---	0.1182	0.0796	0.44	0.44	0.00940872	M14	R
Steel B-2	01-005QD1	Room	106.1	99.3	2.3	25.1	D	981	918	0.1182	0.0782	0.44	0.45	0.00924324	M14	R
Steel B-3	01-005QD2	Room	50.4	---	0.0	27.2	B D	445	---	0.1185	0.0745	0.44	0.44	0.00882825	M14	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

TENSILE RESULTS: ASTM E8-21

SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.

MATERIAL: Experimental Steel

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp.	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
Steel A-3	01-005QCP	Room	135.3	103.9	7.0	27.2	1275	979	0.1187	0.0794	0.44	0.47	0.00942478	M14	R
Steel B-4	01-005QD3	Room	132.2	100.9	7.0	26.2	1230	939	0.1187	0.0784	0.44	0.47	0.00930608	M14	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

Brian Lavelly
 Tensile Coordinator

September 8, 2021

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE. THIS CERTIFICATE OR REPORT SHALL NOT BE REPRODUCED EXCEPT IN FULL, WITHOUT THE WRITTEN APPROVAL OF WMT&R, INC.

Testing Specialists for Aerospace, Automotive, and Material Testing Fields
 Locations in Youngstown, PA U.S.A. - Tel. (724) 537-3131 and
 Banbury, Oxon U.K. - Tel. +44 (0) 1295 261211





Westmoreland Mechanical Testing & Research, Inc.
 P.O.Box 388; 221 Westmoreland Drive
 Youngstown, PA 15696-0388 U.S.A.
 Telephone: 724-537-3131 Fax: 724-537-3151
 Website: www.wmtr.com E-Mail: admin@wmtr.com
 WMT&R is a technical leader in the material testing industry.



TESTING CERT 621-01 & 621-02

September 8, 2021
 Ecole Polytechnique of Montreal

CERTIFICATION

Section 2 of 3

WMT&R Report No. 01-2100008003
 P.O. No. DS-226773

TENSILE RESULTS: ASTM E21-20
SOAK TIME: 30 Minutes
SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min.
MATERIAL: Experimental Steel

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp. °F	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Codes	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
Steel A-3	01-005QCT	752	70.3	---	0.0	17.9	B D	656	---	0.1188	0.0785	0.44	0.44	0.00932580	M19	R
Steel B-1	01-005QD4	752	80.6	---	0.0	19.1	B	761	---	0.1186	0.0796	0.44	0.44	0.00944056	M19	R
Steel B-2	01-005QD5	752	62.8	60.9	2.5	19.0	D	585	566	0.1185	0.0785	0.44	0.45	0.00930225	M19	R
Steel B-4	01-005QD7	752	56.0	---	0.0	19.7	B D	535	---	0.1182	0.0808	0.44	0.44	0.00955056	M19	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

TENSILE RESULTS: ASTM E21-20
SOAK TIME: 30 Minutes
SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.
MATERIAL: Experimental Steel

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp. °F	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Codes	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
Steel A-1	01-005QCR	752	120.1	95.8	4.5	21.3	---	1134	904	0.1186	0.0796	0.44	0.46	0.00944056	M19	R
Steel A-2	01-005QCS	752	126.6	96.9	4.5	18.8	---	1177	919	0.1180	0.0788	0.44	0.46	0.00929840	M19	R
Steel A-4	01-005QCV	752	128.4	---	2.5	18.0	B	1214	---	0.1185	0.0798	0.44	0.45	0.00945630	M19	R
Steel B-3	01-005QD6	752	122.1	92.9	4.5	26.2	D	1158	881	0.1184	0.0801	0.44	0.46	0.00948384	M19	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE. THIS CERTIFICATE OR REPORT SHALL NOT BE REPRODUCED EXCEPT IN FULL WITHOUT THE WRITTEN APPROVAL OF WMT&R, INC.

Brian Lavelly
 Tensile Coordinator

September 8, 2021



Testing Specialists for Aerospace, Automotive, and Material Testing Fields
 Locations in Youngstown, PA U.S.A. - Tel. (724) 537-3131 and
 Banbury, Oxon U.K. - Tel. +44 (0) 1295 261211



September 8, 2021
Ecole Polytechnique of Montreal

Westmoreland Mechanical Testing & Research, Inc.
P.O. Box 388; 221 Westmoreland Drive
Youngstown, PA 15696-0388 U.S.A.
Telephone: 724-537-3131 Fax: 724-537-3151
Website: www.wmtr.com E-Mail: admin@wmtr.com
WMT&R is a technical leader in the material testing industry.

CERTIFICATION



TESTING CERT 621-01 & 621-02

Section 3 of 3
WMT&R Report No. 01-2100008003
P.O. No. DS-226773

TENSILE RESULTS: ASTM E21-20
SOAK TIME: 30 Minutes
SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.
MATERIAL: Experimental Steel

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp. °F	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Codes	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	A/U/R
Steel A-1	01-005QCW	1472	37.6	30.4	4.5	9.2	---	352	285	0.1184	0.0792	0.44	0.46	0.00937728	M19	R
Steel A-2	01-005QCX	1472	46.2	38.7	4.5	10.9	D	426	357	0.1184	0.0778	0.44	0.46	0.00921152	M19	R
Steel A-3	01-005QCY	1472	45.8	34.6	7.0	7.1	---	429	324	0.1188	0.0788	0.44	0.47	0.00936144	M19	R
Steel A-4	01-005QCZ	1472	44.4	31.3	4.5	10.1	H	418	295	0.1184	0.0796	0.44	0.46	0.00942464	M19	R
Steel B-2	01-005QD9	1472	35.7	30.0	7.0	10.2	---	335	281	0.1186	0.0792	0.44	0.47	0.00939312	M19	R
Steel B-3	01-005QDB	1472	25.3	20.8	4.5	3.9	---	245	202	0.1184	0.0818	0.44	0.46	0.00968512	M19	R
Steel B-4	01-005QDC	1472	26.0	23.0	2.5	4.6	H	247	218	0.1184	0.0802	0.44	0.45	0.00949568	M19	R

A/U/R: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

Sample Steel B-1 experienced an equipment malfunction that rendered the strain data invalid. There is no useful data available.
B - Yield Strength not obtained; fractured before reaching 0.2% offset.
D - Fractured outside middle half of gage length.
H - Fractured outside gage length.

Brian Lavelly
Brian Lavelly
Tensile Coordinator

9/8/21
September 8, 2021

NOTE: THE REPRODUCTION OF FULL, PARTIAL OR PARAPHRASED STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PENALIZABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE. THIS CERTIFICATE OR REPORT IS VALID ONLY AS REPRODUCED EXCEPT IN FULL, WITHOUT THE WRITTEN APPROVAL OF WMT&R, INC.

*Testing Specialists for Aerospace, Automotive, and Material Testing Fields
Locations in Youngstown, PA U.S.A. - Tel. (724) 537-3131 and
Banbury, Oxon U.K. - Tel. +44 (0) 1295 261211*





Westmoreland Mechanical Testing & Research, Inc.
 P.O.Box 388; 221 Westmoreland Drive
 Youngstown, PA 15696-0388 U.S.A.
 Telephone: 724-537-3131 Fax: 724-537-3151
 Website: www.wmtr.com E-Mail: admin@wmtr.com
 WMT&R is a technical leader in the material testing industry.



CERTIFICATION

April 30, 2021
 Ecole Polytechnique of Montreal
 Campus of the University of Montreal
 2500 Chem De PolyTechnique
 Montreal, QUEBEC H3C3A7

Section 1 of 2

WMT&R Report No. 01-210005139
 P.O. No. DS-226773
 WMT&R Quote No. QN210339

Attention: Vincent Wuelfrath

Subject: All processes, performed upon the material as received, were conducted at WMT&R, Inc. in accordance with the WMT&R Quality Assurance Manual, Rev. 11, dated 12/03/2008.
 The following tests were performed on this order: Tensile

TENSILE RESULTS: ASTM E8-16ae1

SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.

MATERIAL: Nitronic 60

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp.	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
1	01-0051NX	Room	115.9	61.4	65	21.0	1085	575	0.1194	0.0784	0.48	0.79	0.00936096	M18	R
2	01-0051NY	Room	116.6	64.5	71	26.2	1080	598	0.1188	0.0780	0.48	0.82	0.00926640	M18	R
3	01-0051NZ	Room	115.4	64.9	75	22.1	1086	611	0.1188	0.0792	0.48	0.84	0.00940896	M18	R
4	01-0051P0	Room	116.0	64.5	75	23.2	1089	606	0.1195	0.0786	0.48	0.84	0.00939270	M18	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

TENSILE RESULTS: ASTM E21-20

SOAK TIME: 30 Minutes

SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.

MATERIAL: Nitronic 60

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp. °F	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIUR
5	01-0051P1	752	84.1	37.5	79.0	15.7	783	349	0.1186	0.0785	0.48	0.86	0.00931010	M18	R
6	01-0051P2	752	82.8	35.6	56.0	18.3	779	334	0.1192	0.0789	0.48	0.75	0.00940488	M18	R
7	01-0051P3	752	82.9	36.8	71.0	20.3	768	341	0.1190	0.0778	0.48	0.82	0.00925820	M18	R
8	01-0051P4	752	82.5	36.6	75.0	17.9	765	339	0.1186	0.0782	0.48	0.84	0.00927452	M18	R

AIUR: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

Brian Lavelly
 Tensile Coordinator

April 30, 2021

*NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE.
 THIS CERTIFICATE OR REPORT SHALL NOT BE REPRODUCED, EXCEPT IN FULL, WITHOUT THE WRITTEN APPROVAL OF WMT&R, INC.

Testing Specialists for Aerospace, Automotive, and Material Testing Fields
 Locations in Youngstown, PA U.S.A. - Tel. (724) 537-3131 and
 Banbury, Oxon U.K. - Tel. +44 (0) 1295 261211





Westmoreland Mechanical Testing & Research, Inc.
 P.O. Box 388; 221 Westmoreland Drive
 Youngstown, PA 15696-0388 U.S.A.
 Telephone: 724-537-3131 Fax: 724-537-3151
 Website: www.wmtr.com E-Mail: admin@wmtr.com
 WMT&R is a technical leader in the material testing industry.



April 30, 2021
 Ecole Polytechnique of Montreal

CERTIFICATION

Section 2 of 2

WMT&R Report No. 01-2100005139
 P.O. No. DS-226773

TENSILE RESULTS: ASTM E21-20
SOAK TIME: 30 Minutes
SPEED OF TESTING: 0.005 in./in./min., 0.05 in./min./in.
MATERIAL: Nitronic 60

DISPOSITION: Report

Sample ID	TestLog Number	Temp. °F	UTS ksi	0.2% YS ksi	Elong %	Modulus Msi	Codes	Ult. Load lbf	0.2% YLD. lbf	Orig. Width (in.)	Orig. Thick (in.)	4D Orig GL (in.)	4D Final GL (in.)	Orig. Area (sq. in.)	Machine Number	AIU/R
9	01-0051P5	1472	32.5	26.7	81.0	16.1	---	305	251	0.1190	0.0790	0.48	0.87	0.00940100	M1B	R
10	01-0051P6	1472	29.9	23.6	77.0	15.8	D	280	222	0.1188	0.0790	0.48	0.85	0.00938520	M1B	R
11	01-0051P7	1472	31.1	25.2	79.0	14.5	D	295	239	0.1190	0.0797	0.48	0.86	0.00948430	M1B	R

AIU/R: A=ACCEPTABLE, U=UNACCEPTABLE, R=REPORT

Sample 12 was excluded due to tested at incorrect temperature
 D - Fractured outside middle half of gage length.

NOTE: THE RECORDING OF FALSE, FICTITIOUS OR FRAUDULENT STATEMENTS OR ENTRIES ON THIS DOCUMENT MAY BE PUNISHABLE AS A FELONY UNDER FEDERAL STATUTE. THIS CERTIFICATE OR REPORT SHALL NOT BE REPRODUCED EXCEPT IN FULL, WITHOUT THE WRITTEN APPROVAL OF WMT&R, INC.

Brian Lavely
 Brian Lavely
 Tensile Coordinator

April 30, 2021



Testing Specialists for Aerospace, Automotive, and Material Testing Fields
 Locations in Youngstown, PA U.S.A. - Tel. (724) 537-3131 and
 Banbury, Oxon U.K. - Tel. +44 (0) 1295 261211

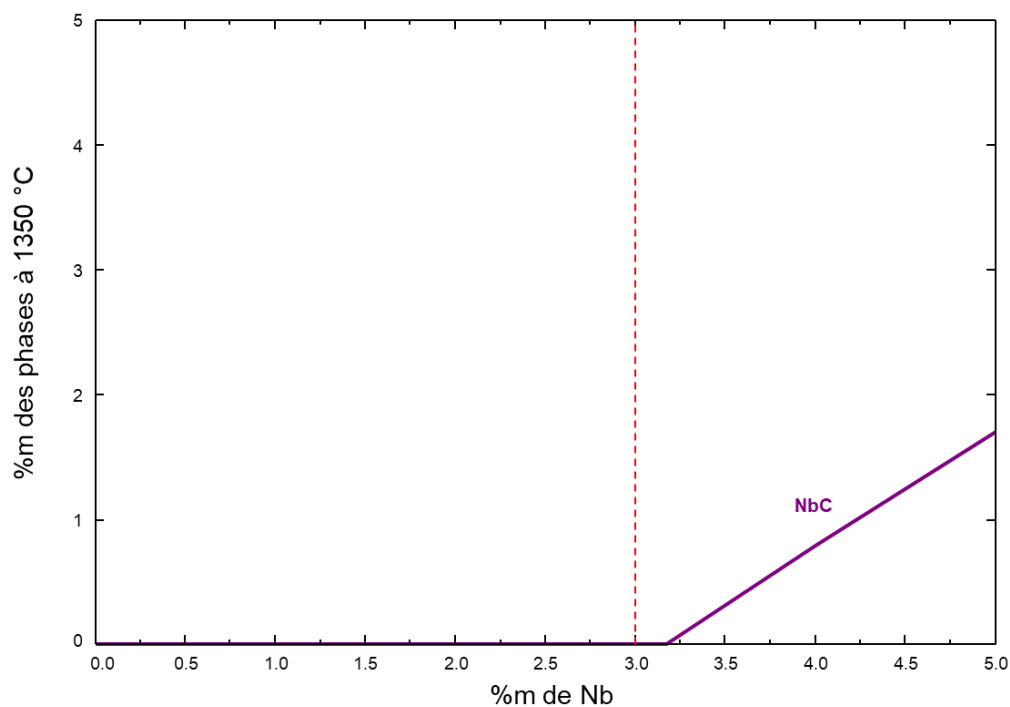
ANNEXE D OPTIMISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ACIER AFA6 BASÉE SUR FACTSAGE

La composition chimique de l'acier AFA6 est basée sur le système Fe–Ni–Cr–Al–Mo–Nb–C. L'optimisation de sa composition chimique afin d'obtenir une microstructure austénitique contenant une fraction volumique élevée de carbures, notamment des carbures de niobium, s'appuie sur les 5 étapes suivantes :

1. Éviter la précipitation de NbC dans le liquide à la température d'atomisation (1350 °C) afin d'éviter l'obstruction de la buse d'atomisation.

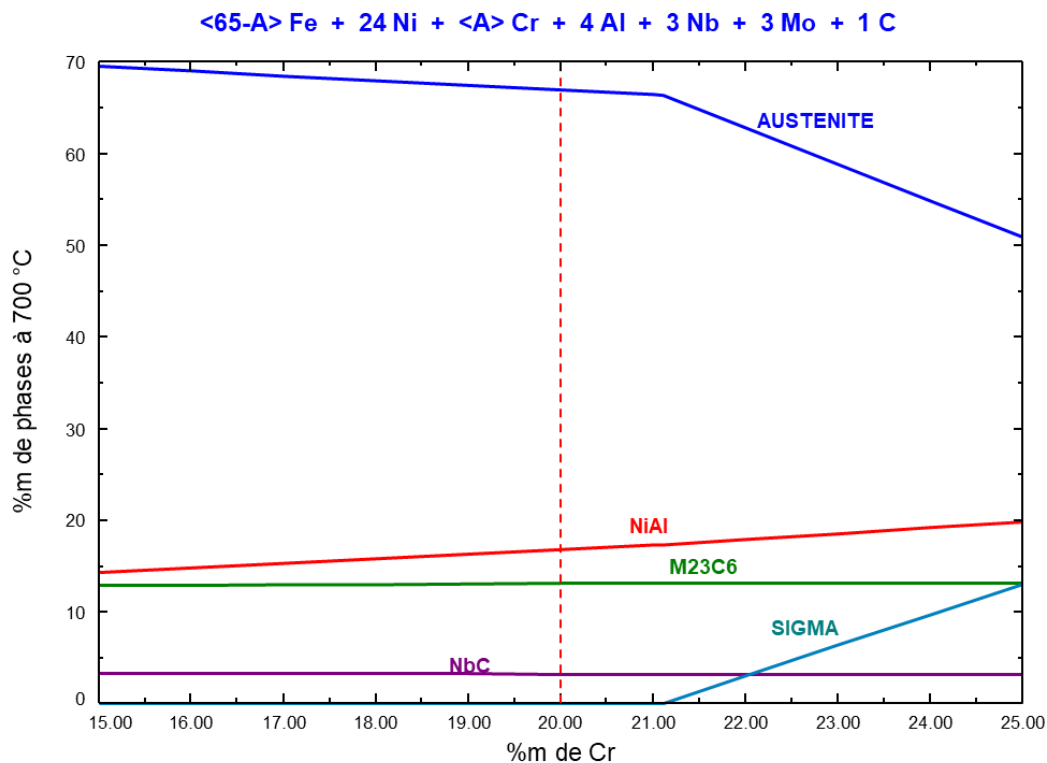
Afin de maximiser la fraction volumique de carbures dans la microstructure de l'acier et de limiter les risques de fissuration lors de l'impression, la teneur en carbone de l'acier est fixée à 1 %_m. La teneur en Nb est donc fixée à 3 %_m selon le résultat FACTSage suivant.

<48-A> Fe + 24 Ni + 20 Cr + <A> Nb + 4 Al + 3 Mo + 1 C

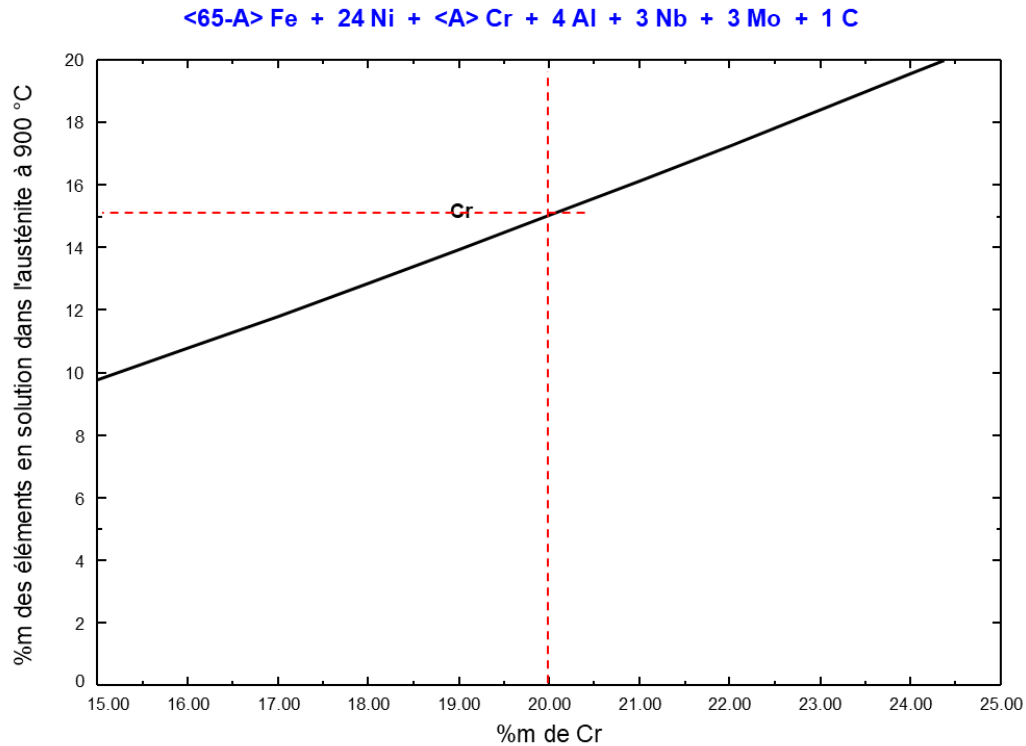


2. Maintenir une teneur de 14 %_m de chrome dans l'austénite à 900 °C tout en évitant la formation de phase sigma à 700 °C. Il a été démontré par les travaux du ORNL sur les aciers AFA corroyés que cette teneur en Cr est nécessaire afin d'assurer la formation d'une couche d'oxyde d'Al protectrice.

La figure suivante montre qu'une teneur en Cr supérieure à 21 %_m mène à la formation de phase sigma à 700 °C. Pour cette raison la teneur en Cr est fixée à 20 %_m.

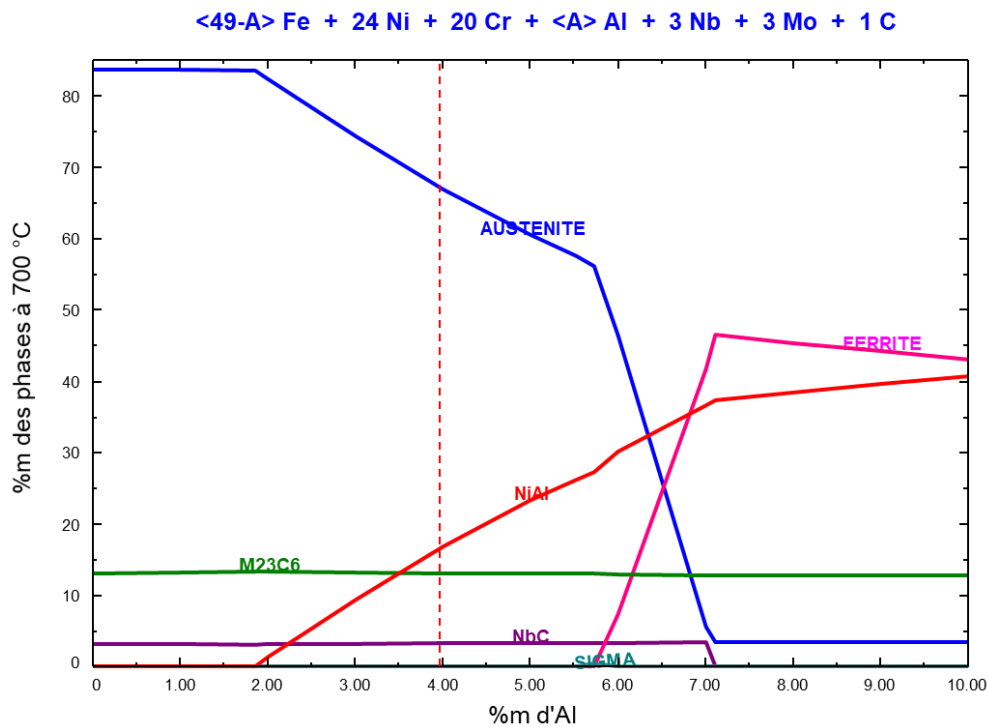


La figure suivante montre que pour une teneur en Cr de 20 %_m dans l'acier, la teneur en Cr en solution dans l'austénite à 900 °C est de 15 %_m. La quantité de Cr en solution dans l'austénite à hautes températures est donc suffisante pour assurer la formation d'une couche d'oxyde d'Al protectrice.

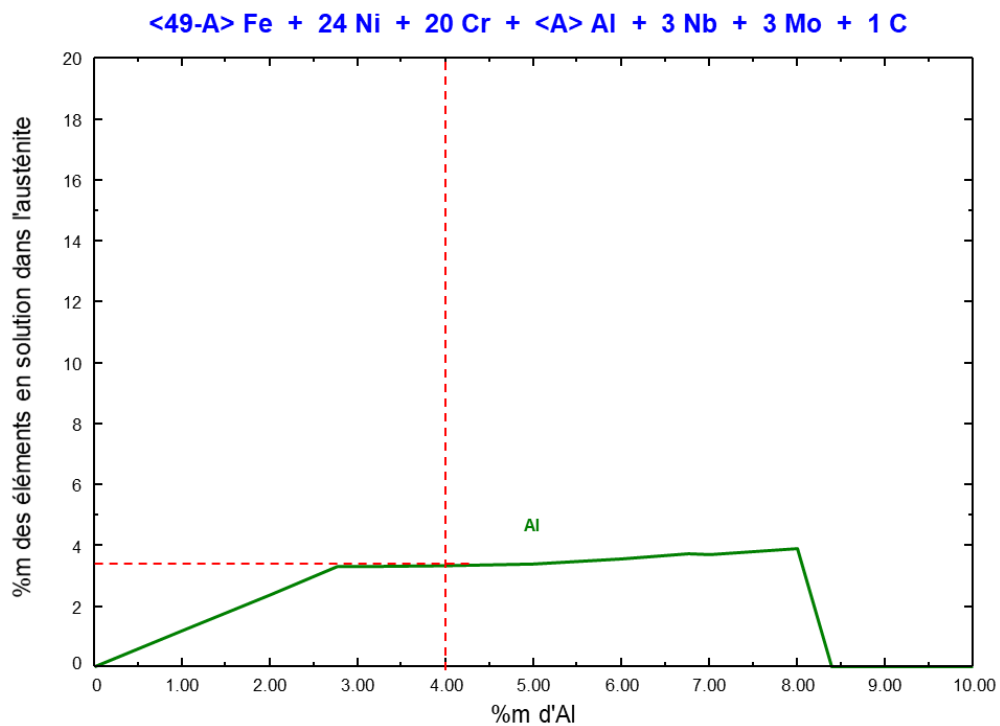


- Maintenir une teneur de 3,5 %_m d'aluminium dans l'austénite à 900 °C tout en évitant la formation de ferrite à 700 °C. Encore une fois, il a été démontré par les travaux du ORNL sur les aciers AFA corroyés que cette teneur en Al est nécessaire afin d'assurer la formation d'une couche d'oxyde d'Al protectrice.

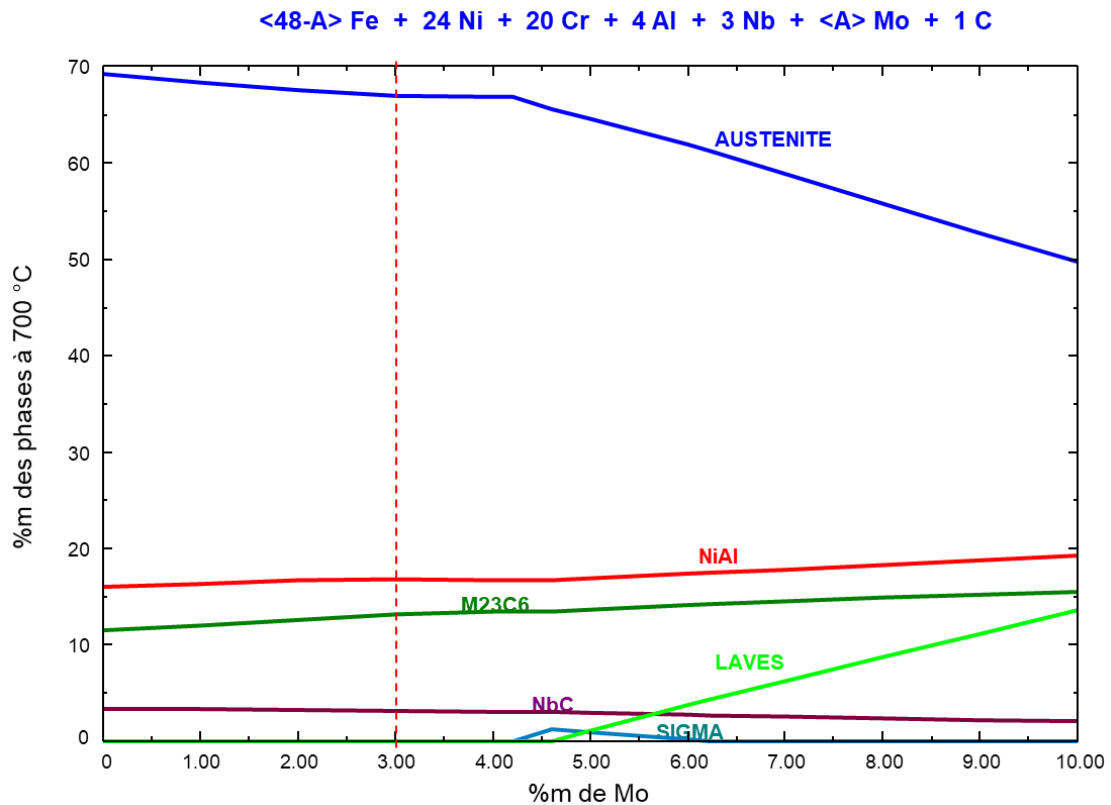
La figure suivante montre qu'une teneur en Al supérieure à 5,5 %_m mène à la formation de ferrite à 700 °C. Pour cette raison la teneur en Al est fixée à 4 %_m.



La figure suivante montre que pour une teneur en Al de 4 %_m dans l'acier, la teneur en Al en solution dans l'austénite à 900 °C est de 3,8 %_m. La quantité d'Al en solution dans l'austénite à hautes températures est donc suffisante pour assurer la formation d'une couche d'oxyde d'Al protectrice.



4. Maximiser la teneur en Mo de l'acier tout en évitant la formation de phases de Laves et de phase sigma à 700 °C. À faible teneur en Mo, cet élément se retrouve principalement dans les carbures de type $M_{23}C_6$ et augmente leur dureté. À forte teneur en Mo, une phase de Laves Fe_2Mo indésirable se forme. La figure suivante montre que la phase de Laves est stable à 700 °C pour des teneur en Mo supérieures à 4,5 %_m. La teneur en Mo de l'acier a donc été fixé à 3 %_m.



5. Ajuster la teneur en Ni afin de stabiliser une structure austénitique à 700 °C. Le rôle du Ni est de stabiliser l'austénite. Augmenter la teneur en Ni de l'acier ne provoque pas l'apparition de phases indésirables. La figure suivante montre qu'un minimum de 17 %_m de Ni est nécessaire afin de stabiliser une structure austénitique à 700 °C. La teneur en Ni dans l'acier a été fixée à 24 %_m.

