

UNIVERSITÉ PARIS XIII - SORBONNE PARIS NORD
École Doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

**Développement par fabrication additive sur lit de poudre d'alliages
biocompatibles à éléments principaux multiples
(Ti_{41.2}Nb_{29.4}Zr_{29.4})_{(100-2x)/100} Mo_xTa_x : optimisation microstructurale et propriétés**

**Development of biocompatible multi-principal element alloys
(Ti_{41.2}Nb_{29.4}Zr_{29.4})_{(100-2x)/100} Mo_xTa_x by powder bed additive manufacturing :
microstructural optimization and properties**

THÈSE DE DOCTORAT
présentée par

Adrien MOURGOUT

Laboratoire de Sciences des Procédés et des Matériaux

pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCE DES MATÉRIAUX

soutenue le 08 janvier 2025 devant le jury d'examen composé de :

Dominique VREL, Directeur de recherche CNRS, LSPM Villetaneuse. Président
Frédéric MOMPIOU, Chargé de recherche CNRS HDR, CEMES Toulouse Rapporteur
Ivan GUILLOT, Professeur, Université Paris-Est Créteil Val de Marne Rapporteur
Souad AMMAR-MERAH, Professeure, Université Paris Cité Examinatrice
Salima BOUVIER, Professeure, Université de Technologie de Compiègne Examinatrice
Céline FALENTIN-DAUDRÉ, Maîtresse de conférences HDR, Université Sorbonne Paris Nord Examinatrice
Lola LILENSTEN, Chargée de recherche CNRS, Chimie ParisTech Examinatrice
Azziz HOCINI, Ingénieur de recherche CNRS, LSPM Villetaneuse Co-encadrant de thèse
Guy DIRRAS, Professeur, Université Sorbonne Paris Nord Directeur de thèse

Remerciements

Ces lignes seront les premières que vous lirez et sont pourtant les dernières que j'écris. Elles sauront, je l'espère, refléter la gratitude que je ressens pour toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ces trois années.

Je tiens en premier lieu à remercier mes encadrants. Merci à toi, Guy, de m'avoir donné l'opportunité de mener ce travail et de m'avoir fait découvrir le monde de la métallurgie. Je te remercie pour ton aide et ta réactivité malgré ton emploi du temps chargé. Un grand merci à toi, Azziz, pour tes conseils et ton aide tout au long de ces trois années. Merci pour ta disponibilité et ta bonne humeur dès lors qu'on arrive à te trouver !

Je souhaiterais remercier les membres du jury : Frédéric Momprou, Ivan Guillot, Souad Ammar-Merah, Salima Bouvier, Céline Falentin-Daudré, Lola Lilensten et Dominique Vrel. Merci à vous d'avoir accepté d'examiner et de critiquer mon travail.

Merci à tous les membres du consortium du projet CoCoA-Bio, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et avec qui j'ai pu discuter des différents aspects entourant l'élaboration d'un biomatériau. Merci à Souad Ammar-Merah, Farzin Arjmand, Bernardin Mawussi, Nicolas Lebon, Madjid Djemai, Amine Hattal et Élisabeth Peroni. Je remercie tout particulièrement Michel Boissière et Credson Langueh, qui m'ont initié à la biologie. Je tiens aussi à remercier Benjamin Guennec (Tokyo Denki University, Japon) et Spyros Papaefthymiou (National Technical University of Athens - NTUA, Grèce) pour nos échanges et notre collaboration.

Une pensée pour tous mes collègues du LSPM, qui ont su faire de ces années de doctorat un plaisir. Un grand merci à Valérie, Maria, Wisline et David, que j'ai souvent dérangés pour toute la partie expérimentale. Merci à Lucile, Juliette, Christina, Laura, Mathieu, ou encore Flavien, pour avoir su rendre les innombrables heures de polissage distrayantes. Je voudrais remercier Francesco, Benoît, Ayda, Amine et Maria, qui, par leur bonne humeur, m'ont permis de me sentir à l'aise dès les premiers jours au laboratoire. Merci également aux doctorants arrivés à peu près en même temps que moi, je pense à Missipsa, Jalal, Juliette, Mathieu et Benjamin, aux côtés desquels j'ai traversé ces années de thèse. Merci à tous pour nos clubs apéro, jeux de société, terroir, table basse (et j'en passe), pour tous les foots, et merci au club lecture pour toutes ces belles découvertes. Merci à Sylvain, Benoît et Fred. Grâce à eux j'ai repris l'escalade et avec lesquels j'espère continuer à grimper. Je n'oublie pas Odile, un grand, très grand merci pour tous ces rires, ces discussions et pour lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Sed non risus. Vous avez tous, aussi bien du côté L1 que du côté L2, contribué à faire de mon passage ici un moment inoubliable.

Il reste à présent peu de place sur cette page pour remercier ma famille et mes amis. Un immense merci à mes parents et à mes sœurs pour leur soutien, et désolé pour ces vacances et week-ends en famille que j'ai ratés... Je saurai me rattraper !

C'est enfin votre tour, les copains ! Plus qu'un simple groupe d'amis, vous êtes une véritable famille. Merci pour tout, pour nos rires, nos joies, nos repas, nos souvenirs... C'est promis, dorénavant je ne manquerai plus nos vacances ni les anniversaires des petits !

Claire, merci d'avoir été à mes côtés depuis les premiers jours de ce doctorat et d'être toujours là maintenant qu'il touche à sa fin. Merci pour ta patience. Maintenant que j'ai l'esprit libre, on peut enfin voyager !

Mes derniers mots iront à ma grand-mère. À défaut d'être médecin, je serai tout de même docteur. Tu vois, j'ai réussi.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	ii
Table des figures	v
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
Introduction générale.....	1
1 État de l'art	3
1.1 Les alliages à haute entropie.....	3
1.1.1 Aspects thermodynamiques.....	3
1.1.2 Les effets supposés des HEAs sur quelques caractéristiques physico-chimiques	5
1.1.3 Propriétés mécaniques des HEAs	7
1.1.4 Les alliages concentrés complexes.....	9
1.1.5 Voies d'élaboration des alliages à hautes entropies	9
1.2 La fabrication additive de matériaux métalliques.....	11
1.2.1 Les principaux alliages en fabrication additive	11
1.2.2 La technique Directed energy deposition (DED)	11
1.2.3 La fusion laser sur lit de poudre	12
1.2.4 Paramètres d'élaboration	13
1.2.5 Stratégie de passage.....	13
1.2.6 Élaboration d'alliage à haute entropie par fabrication additive.....	15
1.3 Les alliages métalliques dans le milieu des dispositifs médicaux	15
1.3.1 L'os comme matériau de référence	16
1.3.2 Le titane et ses alliages : la référence pour les applications biomédicales	18
1.3.3 Le ternaire Ti-Nb-Zr (TNZ)	19
1.3.4 Le quaternaire Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT).....	19
1.3.5 Les HEA comme nouvelles solutions matériaux pour bio-implants	20
1.3.6 Le système Ti-Nb-Zr-Ta-Mo (TNZTM)	22
1.4 Synthèse des points importants	26
2 Matériel et méthodes	27
2.1 Élaboration par fusion à l'arc électrique	27
2.2 Élaboration par voie SLM	28
2.2.1 Élaboration des poudres	28
2.2.2 Préparation des poudres.....	29

2.2.3	Procédé SLM.....	29
2.2.4	Stratégie de construction	30
2.3	Préparation des échantillons	30
2.4	Caractérisation physico-chimique	31
2.4.1	Observation microstructurale	31
2.4.2	Cartographie EBSD	32
2.4.3	Spectroscopie EDX	33
2.4.4	Diffraction des rayons X	34
2.4.5	Mesure de densité.....	34
2.5	Post-traitement.....	34
2.5.1	Recuit sous atmosphère contrôlée	35
2.6	Essais mécaniques	35
2.6.1	Essais de compression	36
2.6.2	Essais de microtraction.....	36
2.6.3	Mesure de dureté	37
3	Élaboration et optimisation des microstructures	39
3.1	Formation de solution solide et loi des mélanges.....	40
3.1.1	Solution solide	40
3.1.2	Loi des mélanges	41
3.2	Élaboration des matériaux massifs : voie conventionnelle par fusion à l'arc électrique	41
3.2.1	Caractérisation microstructurale des alliages TNZMT élaborés par fusion à l'arc	42
3.2.2	Évaluation du comportement mécanique en chargement quasi statique	44
3.3	Élaboration par fusion laser sur lit de poudre (L-PBF)	45
3.3.1	Matière première : la poudre	46
3.3.2	Première campagne d'impression.....	49
3.4	Seconde campagne d'impression	57
3.4.1	TNZMT15 préallié : plan d'expérience Taguchi.....	57
3.4.2	Optimisation de la nuance TNZMT5 formulée	59
3.4.3	Optimisation de la nuance TNZMT15 formulée	64
3.5	Sélection du matériau : application biomédicale.....	67
3.5.1	Présélection : critères microstructuraux	67
3.5.2	Sélection finale : critères mécaniques	68
3.6	Conclusion sur l'élaboration des alliages TNZMT15 et TNZMT5 par voie L-PBF.....	71
4	L'alliage TNZMT5 : post-traitements et propriétés mécaniques	74
4.1	Caractérisation microstructurale de l'état initial	75
4.1.1	Observations MEB	75

4.1.2	Structures de solidification	76
4.1.3	Analyses EBSD	78
4.2	Influence de la température sur l'évolution de la microstructure	79
4.2.1	Caractérisations microstructurales après 30 min de temps de maintien	79
4.2.2	Influence des post-traitements thermiques sur le comportement mécanique	85
4.3	Influence du temps de maintien sur l'évolution de la microstructure	86
4.3.1	Caractérisation des microstructures après 2 h de maintien.....	86
4.3.2	Influence des traitements thermiques sur le comportement mécanique	91
4.4	Microstructures post-mortem de l'alliage TNZMT5 brut de fabrication et post-traité	92
4.5	Conclusion : influence des post-traitements sur la microstructure et le comportement mécanique du TNZMT5 VED 550.....	95
5	Discussion générale.....	96
5.1	Formulation de la composition.....	97
5.2	Élaboration du $(\text{Ti}_{41,2}\text{Nb}_{29,4}\text{Zr}_{29,4})_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{Ta}_x$	97
5.2.1	Cellules de solidification et leurs caractéristiques.....	99
5.2.2	Adaptabilité du procédé L-PBF vu au travers du comportement mécanique du TNZMT5	102
5.2.3	Optimisation du TNZMT5	103
5.2.4	Reproductibilité des microstructures des pièces élaborées par L-PBF.....	104
5.2.5	Effet des post-traitements : évolution de la microstructure du TNZMT5 VED 550 ...	105
	Conclusion générale & perspectives	107
Annexe A	Certificats des poudres	111
Annexe B	Étude CALPHAD.....	117
Annexe C	Compression à chaud.....	118
Annexe D	Étude préliminaire de la biocompatibilité du TNZMT.....	119
	Bibliographie	125

Table des figures

Figure 1.1: Comparaison de différents paramètres empiriques pour la dissociation de solution solide monophasée et multiphasée.....	5
Figure 1.2: Illustration de la distorsion de maille dans le cas d'une solution solide à 5 éléments.....	6
Figure 1.3: Dureté Vickers en fonction de la concentration en aluminium de différents alliages à haute entropie.....	7
Figure 1.4: Propriétés mécaniques des alliages à haute entropie.....	8
Figure 1.5: Critères de prédiction du comportement ductile de matériau cristallin de symétrie cubique	9
Figure 1.6 : Représentation schématique du procédé DED [52]	12
Figure 1.7: Vue schématique du procédé SLM, illustration de bain de fusion et des principaux paramètres d'élaboration [54].....	12
Figure 1.8: Stratégies de passage SLM	13
Figure 1.9: Influence de la stratégie de passage sur le taux de porosité et sur les contraintes résiduelles sur un alliage Ti-6Al-4V	14
Figure 1.10: Imagerie par rayon X de deux implants tibiaux illustrant l'effet du stress-shielding	17
Figure 1.11: Module d'Young de différents alliages utilisés pour des applications biomédicales.	17
Figure 1.12: Coefficients de friction des principaux alliages pour applications biomédicales	20
Figure 1.13: Résistance à l'usure d'un HEA TNZT	21
Figure 1.14: Module d'Young et limite d'élasticité de divers bio-HEA équiatomiques	22
Figure 1.15: Propriétés mécaniques du système TiNbZr(MoTa) _x	23
Figure 1.16: étude de la biocompatibilité in vitro d'un alliage Ti _{1.4} Nb _{0.6} Ta _{0.6} Zr _{1.4} Mo _{0.6}	24
Figure 1.17: Schéma d'une cellule gyroïde et de pièces élaborées sur ce modèle module d'Young et limite d'élasticité en compression des alliages TNZTM architecturés.	25
Figure 2.1 : Procédé de fusion à l'arc électrique.....	27
Figure 2.2: Mélangeur dynamique 6 axes turbula T2C, machine SLM 125 HL, échantillons en sortie de machine sur le plateau d'impression.....	29
Figure 2.3: Schémas des trois stratégies de passage investiguées	30
Figure 2.4 : Représentation des plans d'observations.....	31
Figure 2.5: Schéma de diffraction des familles de plans cristallins; lignes de Kikuchi captées par l'écran de phosphore; cartographie des orientations des mailles cristallines dans chaque grain; cartographie de figure de pôle inverse	32
Figure 2.6: Schéma représentant les 1ers, 2ème et 3ème voisin pris en compte dans le calcul d'un KAM	33
Figure 2.7 : Four tubulaire Nabertherm.....	35
Figure 2.8 : Machine d'essai mécanique MTS 20M, microduromètre Duramin, micromachine de traction Deben,	36
Figure 2.9: Photographie d'un mouchetis réalisé sur une éprouvette de microtraction	36
Figure 2.10 : Images MEB d'indentation de microdureté.....	37
Figure 3.1: Observations MEB et EBSD des alliages TNZMT élaborés par fusion à l'arc électrique. .	42
Figure 3.2 : Analyse EDX des ségrégations de la structure de solidification dendritique du TNZMT15 élaboré par fusion à l'arc électrique.	43
Figure 3.3 : Diffractogrammes DRX des matériaux TNZMT5 et TNZMT15 élaborés par fusion à l'arc électrique.	43
Figure 3.4 : Essais mécaniques quasi statiques des matériaux élaborés par fusion à l'arc	44

Figure 3.5 : Cartographie du procédé de fusion laser sur lit de poudre. Influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques.....	45
Figure 3.6 : Observations MEB des poudres TNZMT	46
Figure 3.7 : Analyses EDX des poudres TNZMT15.....	47
Figure 3.8 : Diffractogrammes DRX des poudres formulées et préallées.....	48
Figure 3.9 : Mesure de densité des échantillons de TNZMT15 issus de la première campagne d'optimisation	50
Figure 3.10 : Défauts d'élaboration observés dans les échantillons TNZMT15 formulé et sur le plan YOZ.....	51
Figure 3.11 : Analyse chimique EDX du TNZMT15 formulé VED 83CH.	52
Figure 3.12 : Observations MEB des alliages TNZMT élaborés à VED 83CH sur le plan YOZ	53
Figure 3.13 : Analyse EBSD du TNZMT15 préallié élaboré à VED 83CH.	54
Figure 3.14 : Analyse EBSD du TNZMT15 formulé VED 83CH	55
Figure 3.15 : Diffractogramme DRX des échantillons élaborés à VED 83 CH des alliages TNZMT..	56
Figure 3.16 : Micrographies MEB des échantillons TNZMT15 préalliés illustrant les différents faciès de fissuration dans le plan YOZ	58
Figure 3.17 : Suivi de la densification du TNZMT15 préallié après traitement HIP	59
Figure 3.18 : Observations MEB réalisées sur le plan XOY illustrant les défauts présents dans le TNZMT5 issu de la seconde campagne d'optimisation.....	60
Figure 3.19 : Évolution de la microstructure, sur le plan XOY, du TNZMT5 en fonction de l'énergie d'élaboration.	62
Figure 3.20 : Analyses DRX de la seconde campagne d'optimisation du TNZMT5.....	63
Figure 3.21: Observations MEB des alliages TNZMT15 formulés issus de la seconde campagne d'optimisation.	64
Figure 3.22 : Évolution de la microstructure, sur le plan XOY, du TNZMT15 formulé en fonction de l'énergie d'élaboration.....	66
Figure 3.23 : Analyses DRX menées sur les échantillons TNZMT15 formulés issus de la seconde campagne d'optimisation.	67
Figure 3.24 : Essais mécaniques quasi statiques du TNZMT brut de fabrication	70
Figure 3.25 : Défauts microstructuraux du TNZMT15 formulé	71
Figure 4.1 : Photographie du plateau d'impression du TNZMT5 VED 550.....	75
Figure 4.2 : Cliché MEB d'un échantillon TNZMT5 VED 550 utilisé lors du chapitre 4.	76
Figure 4.3 : Observations MEB de cellules de solidification dans l'alliage TNZMT5 VED550.....	77
Figure 4.4 : Analyses chimiques des cellules de solidification	77
Figure 4.5 : Analyses EBSD de l'état initial de l'alliage TNZMT5 VED 550.	78
Figure 4.6 : Cycles thermiques des recuits isochrones 30 min.....	79
Figure 4.7 : Observations MEB en électron rétrodiffusé.....	80
Figure 4.8 : Analyses chimiques par EDX du TNZMT5 VED 550 recuit 30 min	81
Figure 4.9 : Évolution des caractéristiques microstructurales lors des recuits de 30 min.	82
Figure 4.10 : Analyses comparatives en EBSD du TNZMT5 VED550 à l'état initial et aux états post-traités 30 min.	83
Figure 4.11 : Analyse par DRX du TNZMT5 VED 550 initial et recuit 30 min.....	84
Figure 4.12 : Résultats des essais mécaniques du TNZMT5 VED 550 avant et après recuits isochrones de 30 min.....	85
Figure 4.13 : Observations MEB des cellules de solidification du TNZMT5 VED 550 après un recuit de 2 h.	87
Figure 4.14 : Évolution des caractéristiques microstructurales pour les recuits de 2 h.....	88
Figure 4.15 : Analyses EBSD du TNZMT5 VED 550 à l'état initial et post-traité	89

Figure 4.16 : Analyses DRX du TNZMT5 à l'état initial et après recuit de 2 h	90
Figure 4.17 : Evolution du comportement mécanique de l'alliage TNZMT5 VED 550 avant et après traitement thermique de 2 h.....	91
Figure 4.18: Microstructure après 80 % de déformation en compression de l'alliage TNZMT5 VED 550 brut de fabrication	92
Figure 4.19: Observation MEB proche de la zone de rupture après 18,1 % de déformation en traction de l'alliage TNZMT5 VED 450 brut de fabrication	93
Figure 4.20: Microstructure après 80 % de déformation en compression de l'alliage TNZMT5 VED 550 recuit à 1 000 °C pendant 2 h	94
Figure 5.1 : Schéma organisationnel du projet CoCoA-Bio.....	98
Figure 5.2: Schéma reprenant les enthalpies de mélange ΔH_{mix} des paires atomique des alliages TNZMT.	100
Figure 5.3: Observations MET du TNZMT5 VED 550	101
Figure 5.4 : Courbes de contrainte nominale /déformation nominale du TNZMT5	103
Figure 5.5 : Clichés MET du TNZMT5 lors de recuit in situ.....	105
Figure 6.1: Propriétés mécaniques des alliages TNZMT5 L-PBF et post-traités. Comparaison avec d'autres alliages d'intérêt médical.....	108
Figure 6.2 : Courbe de Wöhler du TNZMT15 VED83CH.....	109
 Figure A.1 : Données fournisseurs de la poudre TNZMT15 préalliée.	111
Figure B.1 : Prédiction CALPHAD du diagramme de phase du système $(Ti_{41,2}Nb_{29,4}Zr_{29,4})_{(1-x)}Ta_xMo_x$	117
Figure C.1 : Essais de compression à chaud du TNZMT15 préallié VED 88.....	118
Figure D.1 : Observation au microscope à épifluorescence des cellules C2C12 cultivées en milieu conditionné par le TNZMT15 VED 83CH et dont les noyaux sont marqués au DAPI.	122
Figure D.2: Tests de viabilité cellulaire en milieu conditionné.....	123
Figure D.3 : Tests de mise en contact direct de cellules sur du TNZMT5 VED 550.....	123
Figure D.4 : Évaluation de la viabilité de cellules MC3T3 en milieux conditionnés par le TNZMT5 VED 550.....	124

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Réponses cellulaires aux différents métaux [91].	16
Tableau 1.2: Modules d'Young, limites d'élasticité et structures cristallographiques de divers alliages de titane pour des applications à visée médicale.	18
Tableau 2.1 : Granulométrie des différentes poudres utilisées au cours de cette étude	28
Tableau 2.2: Composition des alliages TiNbZr-(Mo,Ta) _x (X=5 ; 15)	29
Tableau 3.1: Propriétés physiques des éléments chimiques présents dans le TNZMT.	39
Tableau 3.2 : Paramètres physiques et critères de prédiction de solution solide.	40
Tableau 3.3 : Propriétés physiques et mécaniques obtenues par la loi des mélanges.	41
Tableau 3.4 : Propriétés en traction et compression quasi statique des matériaux bruts de coulée.	44
Tableau 3.5 : paramètre SLM de la première campagne d'impression.	49
Tableau 3.6 : Récapitulatif des défauts observables dans la première campagne d'optimisation.	53
Tableau 3.7 : Résumé des caractéristiques microstructurales par analyse EBSD des alliages TNZTM élaborés à VED 83CH	56
Tableau 3.8 : Plan d'expériences Taguchi pour le TNZMT15 préallié	57
Tableau 3.9 : Résultats du plan d'expérience de Taguchi sur le TNZMT15 préallié.	58
Tableau 3.10 : Résultats des analyses EBSD des échantillons TNZMT5 issus de la seconde campagne d'optimisation.	60
Tableau 3.11 : Paramètres de mailles et fraction des différentes phases présentes à l'état initial selon les VEDs.	63
Tableau 3.12 : Résultats des analyses EBSD des échantillons TNZMT15 formulé issus de la seconde campagne d'optimisation.	65
Tableau 3.13 : Propriétés mécaniques des échantillons présélectionnés.	70
Tableau 4.1 : Composition (pourcentage atomique) du TNZMT5 obtenue par analyse ICP.	76
Tableau 4.2: Caractéristiques microstructurales obtenues par EBSD sur le TNZMT5 VED550 post-traitement thermique.	82
Tableau 4.3 : Paramètres de mailles du TNZMT5 VED550 à l'état initial et recuits 30 min.	84
Tableau 4.4 : Propriétés mécaniques du TNZMT5 VED 550 post-traité 30 min.	85
Tableau 4.5 : Paramètres microstructuraux obtenus par EBSD sur le TNZMT5 VED 550 post-traitement thermique.	87
Tableau 4.6 : Paramètres de mailles du TNZMT5 VED550 à l'état initial et recuits 2 h.	90
Tableau 4.7 : Propriétés mécaniques du TNZMT5 VED 550 post-traité 2 h.	91
Tableau 5.1: Propriétés mécaniques du TNZMT5 en traction et compression quasi statique issues de différentes études.	103

Liste des abréviations

BCC : Body-Centered Cubic, Cubique centré (CC)
CCA : Complex Concentrated Alloy, Alliage concentré complexe
CH : Cross Hatching
CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique
DED/DMD : Direct Energy/Metal Deposition, Dépôt direct d'énergie/ de métal
DRX : Diffraction des Rayons X
EBSD : Electron BackScatter Diffraction, Diffraction des électrons rétrodiffusés
EDX : Energy dispersive X-ray spectrometry, Spectrométrie de rayon X à dispersion d'énergie
FA : Fabrication Additive
FCC : Face-Centered Cubic, Cubique à faces centrées (CFC)
HAGB : High Angle Grain Boundaries, Joints de grain à forte désorientation
HCP : Hexagonal Close-Packed, Hexagonal compact
HEA : High Entropy Alloy, Alliage à haute entropie
HIP : Hot Isostatic Pressing, Compression isostatique à chaud
IPF : Inverse Pole Figure, Figure de pole inverse
KAM : Kernel Average Misorientation, Désorientation moyenne de Kernel
LAGB : Low Angle Grain Boundaries, Joints de grain à faible désorientation
L-PBF : Laser Powder Bed Fusion, Fusion laser sur lit de poudre
MEB : Microscopie électronique à balayage
MET : Microscopie électronique à transmission
MPEA : Multi-principal Element Alloy, Alliage à éléments principaux multiples
OCP : Ordre à Courte Portée
OLP : Ordre à Longue Portée
RHEA : Refractory High Entropy Alloy, Alliage réfractaire à haute entropie
RMPEA : Refractory Multi-principal Element Alloy, Alliage réfractaire à éléments principaux multiples
SLM : Selective Laser Melting, Fusion laser selective
TNZ : Ti-Nb-Zr
TNZT : Ti-Nb-Zr-Ta
TNZMT : Ti-Nb-Zr-Mo-Ta
TNZMT5 : $\text{Ti}_{39}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{28}\text{Mo}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}$
TNZMT15 : $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$
VED : Volumetric Energy density, Densité d'énergie volumique

Introduction générale

Aujourd'hui, l'industrie mécanique représente l'un des secteurs industriels les plus importants. En France, en 2023, ce secteur regroupe près de 32 700 entreprises, emploie environ 601 000 salariés et génère un chiffre d'affaires de 157,3 milliards d'euros, selon la FMI. Cette industrie est en constante évolution, notamment grâce aux progrès en métallurgie et au développement de nouveaux alliages toujours plus performants avec par exemple les alliages à haute entropie. Ces alliages diffèrent de la définition conventionnelle avec un élément principal et des éléments d'additions, au contraire ceux-ci sont composés de plusieurs éléments dans des concentrations équiatomiques ou presque. Des techniques innovantes d'élaboration ont également vu le jour avec notamment la fabrication additive qui offre la possibilité de créer des pièces sur mesure et avec des géométries complexes.

Ces avancées se mettent au service, entre autres, de la santé, en contribuant à l'élaboration de matériaux de demain, toujours plus adaptés aux besoins grandissants de notre bien-être. Les progrès dans le domaine de la médecine, ainsi que l'augmentation de la qualité de vie, dans les pays développés et émergents, ont permis de repousser l'espérance de vie. Celle-ci est passée, en France, de 72 ans à la naissance en 1972 à 82 ans en 2022 [1]. Ce vieillissement de la population entraîne une augmentation des accidents et des maladies osseuses. En 2018, environ 140 000 prothèses de hanche et 100 000 prothèses totales de genou ont été recensées en France [2,3]. Ces prothèses sont principalement fabriquées à partir de deux familles d'alliages : le Ti-6Al-4V et les alliages CoCr. L'utilisation de ces derniers a été restreinte par le nouveau règlement européen sur les dispositifs médicaux (Medical Devices Regulation, MDR UE 2017/745) entré en vigueur en 2021, qui limite fortement l'utilisation d'éléments CMR (cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques) comme le cobalt. Celui-ci est en effet classé comme élément cancérigène de catégorie 1B, mutagène de catégorie 2 et toxique pour la reproduction de catégorie 1B. Les alliages de titane, notamment le Ti-6Al-4V, ne sont, pour le moment, pas concernés par le durcissement de la réglementation, mais la présence de vanadium et d'aluminium dans les implants est remise en question à cause de la toxicité qu'ils peuvent induire [4].

C'est dans l'optique de développer une nouvelle solution matériau pour le domaine biomédical que le projet CoCoA-Bio a vu le jour au LSPM. Ce projet, soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), bénéficie de la collaboration d'acteurs académiques tels que le LSPM (Université Sorbonne Paris Nord, CNRS UPR 3407), l'ITODYS (Université Paris Cité, CNRS UMR 7086), l'URB2I (Université Paris Cité), l'ERRMECe (CY Cergy Paris Université) et BioCIS (CY Cergy Paris Université, CNRS UMR 8076), ainsi que d'un partenaire industriel avec l'entreprise Z3DLab (Val-d'Oise). L'objectif principal de ce projet est de répondre à un enjeu sociétal majeur, celui de développer un nouvel alliage biocompatible, répondant aux exigences strictes de biocompatibilité et de tenue mécanique des implants biomédicaux. Pour ce faire, deux concepts métallurgiques innovants ont été associés : les alliages à haute entropie et la fabrication additive.

Cette thèse s'inscrit dans ce projet et a pour objectif l'élaboration et l'optimisation d'alliages du système $(\text{Ti}_{41,2}\text{Nb}_{29,4}\text{Zr}_{29,4})_{(100-2x)/100} \text{Mo}_x\text{Ta}_x$ comme solutions matériau pour les applications biomédicales (implants biomédicaux) et fabriqués par fusion laser sur lit de poudre. Le manuscrit est structuré en cinq chapitres, comme suit :

- ❖ Le **chapitre 1** propose un **état de l'art** sur le concept des alliages à haute entropie puis sur le procédé de fusion laser sur lit de poudre avant de présenter comment les alliages biomédicaux sont passés du titane pur au Ti-6Al-4V pour finalement arriver aux alliages TiNbZrMoTa.
- ❖ Le **chapitre 2** précisera et détaillera les différentes **techniques et outils expérimentaux** utilisés au cours de ce travail de recherche. Éléments clés de cette étude, la technologie SLM et les stratégies de construction idoines seront abordées ici.
- ❖ Les différentes campagnes d'impression menées dans le cadre de l'**optimisation** du procédé et de la **caractérisation** des échantillons obtenus seront décrites dans le **chapitre 3**. Chapitre qui aboutira à la sélection d'un alliage et d'un jeu de paramètres d'élaboration jugés optimisés. Ces derniers seront alors utilisés pour la suite de l'étude.
- ❖ Dans le but de répondre au mieux aux exigences spécifiques des pièces fabriquées par fabrication additive et destinées au domaine biomédical, des **post-traitements thermiques** sont mis en œuvre. Les **microstructures** issues de ces **post-traitements** et les **propriétés mécaniques** qui en résultent seront ensuite étudiées dans le **chapitre 4**.
- ❖ Finalement une **discussion générale** sera proposée dans le **chapitre 5** s'articulant autour des faits marquants relevés durant ces travaux. Celle-ci abordera notamment le choix de l'alliage, les difficultés rencontrées lors de son élaboration, ainsi que les propriétés mécaniques des alliages bruts de fabrication et post-traités.
- ❖ Enfin une partie consacrée aux **conclusions** et aux perspectives viendra clore ce manuscrit en faisant un bilan du travail effectué et en précisant des **perspectives** envisageables, dont certaines ont vu un début de faisabilité, comme les tests réalisés pour évaluer la cytotoxicité de la solution matériau retenue.

1 État de l'art

En métallurgie un alliage est généralement défini comme l'ajout d'éléments minoritaires à une matrice métallique grâce à des procédés métallurgiques aujourd'hui maîtrisés. Depuis deux décennies un nouveau concept d'élaboration d'alliages est largement développé, contrairement à la définition précédente, ces nouveaux matériaux se composent de cinq éléments dans des proportions équiatomiques ou quasi équiatomiques (5-35 % atomiques). Ces derniers sont introduits en 2004 par deux équipes différentes. Yeh et coll. [5] sont les premiers à intégrer la notion d'entropie de mélange dans ces nouveaux systèmes, expliquant que théoriquement un système à forte entropie serait plus stable, formant une solution solide et non pas des composés intermétalliques. Ces nouveaux matériaux seront ensuite dénommés alliage à haute entropie (HEA : High Entropy Alloy). La même année Cantor et coll. [6] dévoilent également leurs travaux sur des systèmes similaires, des alliages comportant d'abord 20 puis 16 éléments dans des proportions équiatomiques, majoritairement des métaux de transition. Ces premiers essais donnent des matériaux fragiles et multiphasés, ils étudient par la suite les alliages quinaires $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ présentant une unique phase cubique à faces centrées (FCC). Cet alliage sera par la suite connu sous le nom d'alliage de Cantor. Ces deux études parues au début des années 2000 ouvrent la voie vers de nouveaux challenges, à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés inédites.

1.1 Les alliages à haute entropie

1.1.1 Aspects thermodynamiques

Comme mentionné ci-dessus, l'entropie est le facteur prédominant dans l'existence de ces alliages. L'entropie de configuration de ces systèmes peut être calculée comme suit :

$$\Delta S_{\text{conf}} = k_b \ln w \quad (1.1)$$

Où k_b est la constante de Boltzmann et w le nombre de configurations du système. En considérant l'équation précédente pour une mole et n composants de l'alliage il est alors possible d'écrire :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_i^n x_i \ln \frac{1}{x_i} \quad (1.2)$$

De plus si l'alliage est équimolaire alors :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1.3)$$

Avec R la constante des gaz parfaits et x_i la proportion de l'élément i . L'entropie de configuration est donc maximisée pour les alliages équimolaires ou quasi équimolaires. À partir de ce raisonnement, Yeh et coll. [5] énoncent deux conditions favorables à la formation d'une solution solide stable :

- $\Delta S_{conf} \geq 1,5R$ correspondant à un alliage à 5 éléments majoritaires.
- $5\% < x_{at} < 35\%$, domaine des concentrations nécessaires pour satisfaire le nombre d'éléments principaux

Divers autres paramètres théoriques et empiriques seront par la suite utilisés pour prédire la formation de solution solide. Tout d'abord les règles de Hume-Rothery s'appliquant à la miscibilité des alliages seront étendues aux alliages à haute entropie avec de nouveaux paramètres empiriques [7]. Parmi ces derniers δ et Δx , respectivement la différence des diamètres atomiques et la différence d'électronégativité, sont déjà largement utilisés dans le cadre des alliages binaires [8]. Le paramètre Ω quant à lui a été introduit pour le cas particulier que sont les HEAs. Il se base sur l'hypothèse selon laquelle, pour minimiser l'enthalpie libre de Gibbs ($\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$) il faut que $T\Delta S_{mix}$ soit supérieur à l'enthalpie ΔH_{mix} puisque cette dernière est une grandeur défavorable à la formation de solution solide homogène. En se basant sur les compositions d'un grand nombre d'HEA issues de la littérature et sur leurs capacités à former ou non des solutions solides homogènes, Yang et coll. [9] ont pu fixer un seuil à ce critère. Ainsi si $\Omega > 1,1$ alors l'entropie domine et une solution solide se forme en lieu et place de composés ordonnés ou d'une ségrégation élémentaire.

D'autres paramètres thermodynamiques et physiques empiriques ont été mis au point pour différencier solution solide et composé amorphe. Ye et coll. [10,11] ont défini deux de ces paramètres, le premier, paramètre ϕ , visant à maximiser l'entropie et le second le paramètre géométrique $\epsilon_{R.M.S}$ correspond à la minimisation de la déformation résiduelle intrinsèque. De l'énergie résultante de cette déformation résiduelle, il est possible de tirer un autre paramètre traduit par le ratio E_2/E_0 [12].

De plus des paramètres basés sur les enthalpies de formation de composés binaire stables peuvent être utilisés pour différencier solution solide et composé intermétallique comme par exemple le paramètre κ_1^{cr} et le paramètre η [13,14].

Le paramètre VEC, concentration d'électrons de valence, est lui un peu différent, il sert à prédire la structure cristalline de la solution solide. Sheng Guo et coll. [15] ont constaté que si la valeur de ce paramètre est inférieure à 6,87 alors la structure cristalline sera de type cubique centré (BCC) et que si elle est supérieure à 8 alors elle sera de type FCC.

Les paramètres évoqués ci-dessus permettent, à l'exception de Δx , de dissocier solution solide et composé amorphe, mais ne permettent pas réellement de différencier solution monophasée et multiphasée. Des modèles plus complexes existent, mais ne sont pas suffisamment précis pour prédire la formation de solution solide monophasée (Figure 1.1). La dispersion des valeurs présentées permet en effet de différencier composé amorphe et composé cristallin, mais ne peut définir un domaine d'existence des composés uniquement monophasés.

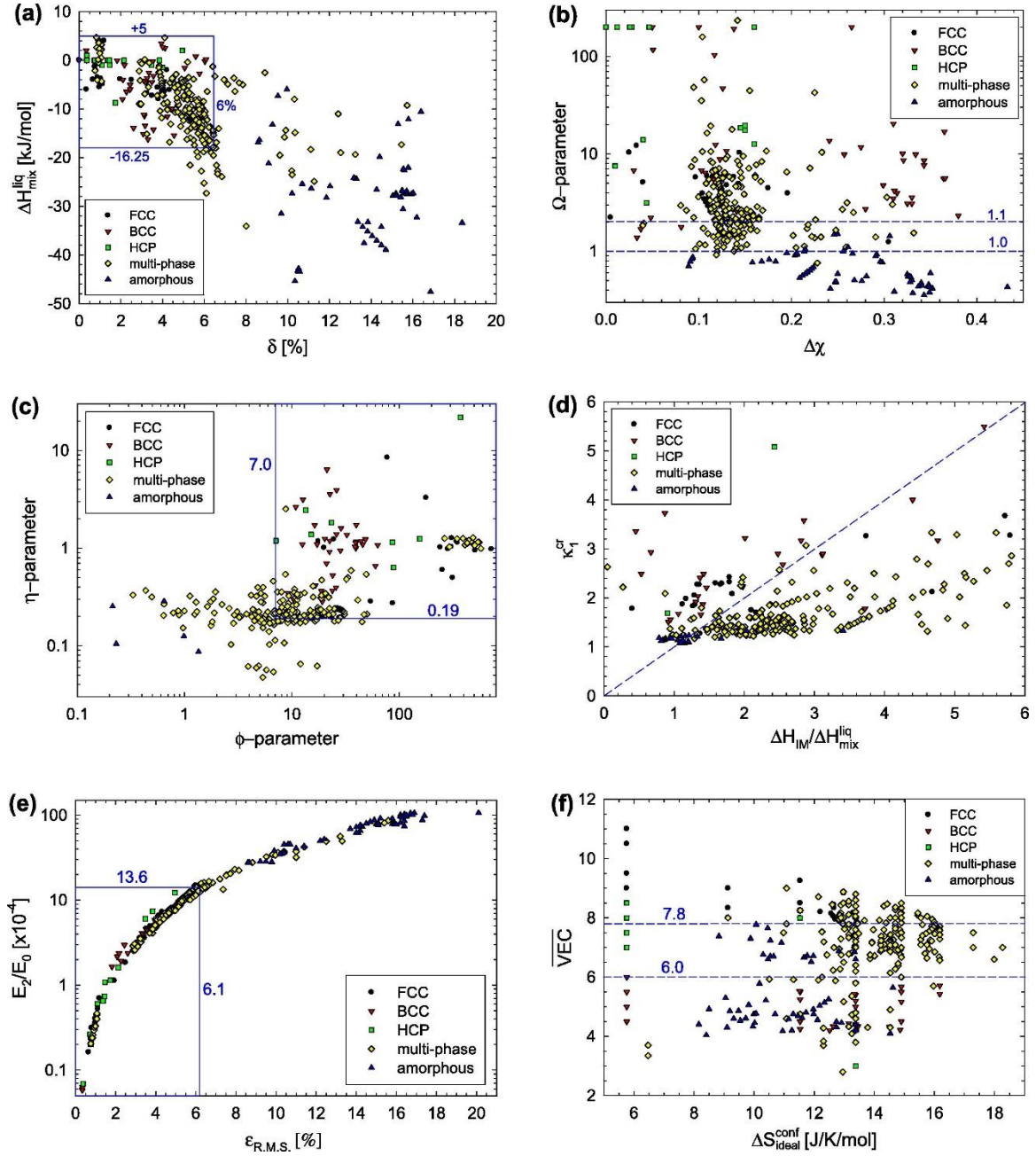


Figure 1.1: Comparaison de différents paramètres empiriques pour la dissociation de solution solide monophasée et multiphasée [3].

1.1.2 Les effets supposés des HEAs sur quelques caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques de ces nouveaux matériaux ont, dans un premier temps, été expliquées par quatre effets principaux. Il faut noter cependant que la réalité de ces effets est un sujet de controverses dans la communauté par manque d'évidences expérimentales irréfutables à ce jour [16].

* *L'entropie de configuration élevée*

Une entropie de configuration suffisamment élevée est supposée pouvoir prendre le pas sur l'enthalpie du mélange et ainsi minimiser l'enthalpie libre de Gibbs et donc favoriser la formation de solution solide homogène. Cet effet est supposé vrai pour des alliages contenant au moins 5 éléments dans des conditions équiatomiques ou quasi équiatomiques.

* *La distorsion de maille*

Comme expliqué précédemment, sous certaines conditions, il est possible de former des solutions solides composées de plusieurs éléments dans des quantités équiatomiques ou quasi équiatomiques. Ces solutions solides, si elles sont homogènes, entraînent alors une distorsion de la maille cristalline (Figure 1.2) due à la différence des diamètres atomiques de chaque constituant. Cette irrégularité du réseau cristallin influe sur certaines propriétés physiques intrinsèques du matériau telles qu'une diminution de la conductivité électrique avec l'augmentation du libre parcours moyen des électrons. Ce déplacement plus compliqué des électrons s'ajoute à la diminution de propagation des phonons due à la distorsion du réseau ce qui a pour effet d'augmenter la résistivité thermique de l'alliage. Une organisation aléatoire et distordue des atomes dans la matière aura également tendance à gêner les déplacements des dislocations, qui sont des défauts du réseau, ce qui peut avoir pour conséquence une augmentation de la limite d'élasticité et de la résistance maximale. Enfin, cette distorsion de la maille peut diminuer l'intensité de la diffraction des rayons X par la diminution du nombre de plans en condition de Bragg [17].

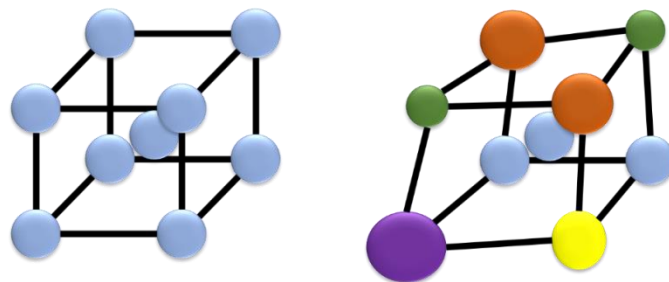


Figure 1.2: Illustration de la distorsion de maille dans le cas d'une solution solide à 5 éléments

* *La diffusion lente*

Dans une solution solide multicomposants homogène toutes les mailles ne sont pas identiques, chaque site est entouré d'atomes différents ainsi l'énergie de maille est différente d'un endroit à l'autre dans le matériau. Les énergies de formation de site vacant et de migration sont liées aux atomes locaux et sont donc différentes d'une maille à l'autre. Ce phénomène peut impliquer un ralentissement dans la diffusion atomique [18]. Cette propriété confère aux HEAs une résistance à haute température ainsi qu'une stabilité thermique accrue [19,20].

* *L'effet cocktail*

Cette propriété des alliages à haute entropie se fonde sur l'hypothèse que les propriétés de l'alliage résultent de celles de ses éléments constitutifs ainsi que de leurs interactions [17]. Un exemple souvent utilisé pour illustrer ce phénomène est le durcissement des alliages par ajout d'aluminium [21]. Ce dernier permet d'augmenter la dureté d'un alliage par stabilisation de la phase BCC au détriment de la phase FCC souvent majoritaire dans le cas d'alliage de métaux de transition (Figure 1.3). L'effet cocktail a également justifié certaines études, comme celles portant sur l'ajout de Cu dans des alliages FeNiCoCr visant à obtenir des propriétés magnétiques particulières.[22]

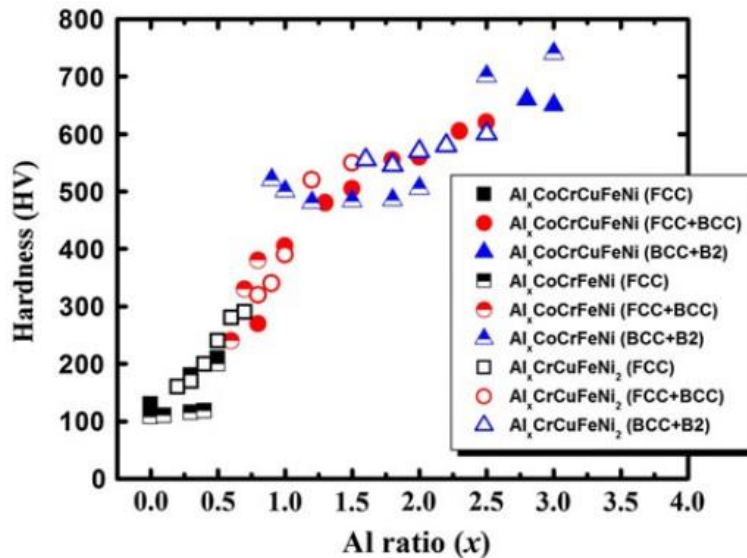


Figure 1.3: Dureté Vickers en fonction de la concentration en aluminium de différents alliages à haute entropie. L'augmentation du taux d'aluminium montre une stabilisation de la phase BCC au détriment de la phase FCC initiale. Celui-ci joue son rôle de durcissement [21].

1.1.3 Propriétés mécaniques des HEAs

Les HEAs, grâce aux quatre effets vus précédemment, présentent des propriétés comparables voir supérieures aux matériaux traditionnels. Le comportement mécanique est directement dicté par la structure cristalline des métaux, ainsi dans le cas des alliages à haute entropie on distingue deux familles : les alliages FCC basés sur des métaux de transition [6,21] et les alliages BCC sur la base des éléments réfractaires [19,23,24]. Parmi le grand nombre possible de compositions, seule une partie a été étudiée et rarement de façon exhaustive. Toutefois ces nouveaux alliages rivalisent d'ores et déjà avec les alliages traditionnels (Figure 1.4).

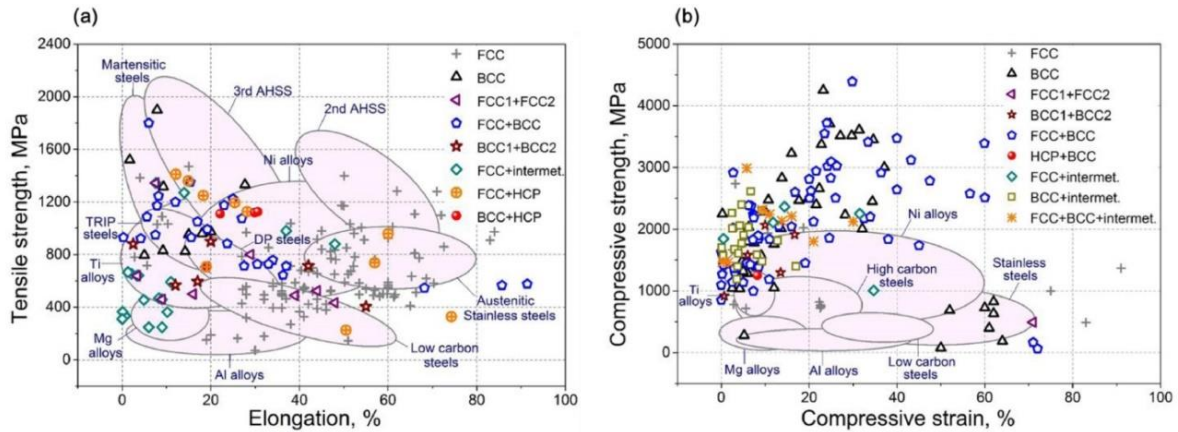


Figure 1.4: Propriétés mécaniques des alliages à haute entropie. a) résistance à la traction en fonction de l'élongation à la rupture ; b) résistance à la compression en fonction de la déformation à rupture [25]

Selon la revue de littérature par Geroges et coll. [25] les alliages qui cristallisent dans une structure FCC présentent, en traction uniaxiale, une élongation à la rupture plus importante que les structures type BCC tandis que ces dernières présenteraient une résistance à la traction bien supérieure. Le même constat peut être fait pour le comportement en compression de ces alliages, à noter cette fois que les HEAs surpassent les matériaux conventionnels et que les alliages biphasés FCC+BCC montrent des valeurs de résistance et d'élongation uniques.

Parmi les HEAs il est possible de distinguer ceux composés de métaux de transition 3d et ceux composés d'éléments réfractaires (RHEA), c'est-à-dire possédant des températures de fusion particulièrement élevées allant du titane avec une température de fusion de 1 668°C jusqu'au tungstène à 3 422°C. Senkov et coll. [26] proposeront deux RHEAs le W-Nb-Mo-Ta et le W-Nb-Mo-Ta-V qui répondront aux principaux critères de la définition HEA, à savoir une concentration proche de l'équiatomique et ne possédant qu'une seule phase. Malgré leur manque de ductilité à température ambiante, ces matériaux possèdent une tenue mécanique à haute température élevée avec par exemple une limite d'élasticité de 405 MPa à 1 600 °C pour le système W-Nb-Mo-Ta [19]. Toutefois certains systèmes tels que le Ti-Nb-Zr-Hf-Ta ou le Ti-Nb-Zr-V présentent une ductilité à température ambiante, ce qui élargit leurs champs d'application [24,27,28].

Sheikh et coll. [29] ont par la suite proposé un nouveau paramètre pour la prédiction du comportement fragile ou ductile des RHEA en se basant sur la concentration d'élément de valence. Un $VEC \leq 4,4$ permettrait d'obtenir un matériau ductile tandis que d'un $VEC \geq 4,6$ résulterait un comportement fragile (Figure 1.5a). D'autres paramètres empiriques peuvent être utilisés pour la prédiction des comportements mécaniques des alliages comme le paramètre de Pugh [30]. Ce dernier est le rapport du module de cisaillement (G) par le module d'élasticité isostatique (B). Bien que Pugh lui-même n'ait pas défini de valeur critique pour la transition fragile / ductile, une étude ultérieure a abouti à une valeur de ce critère, $G/B = 0,57$, au-delà de laquelle les métaux et alliages présentent un comportement fragile [31]. À ce critère peut être ajoutée la pression de Cauchy, définie par Pettifor [32] en 1992 comme la différence des constantes d'élasticités, $C_{12}-C_{44}$, et qui permet de séparer composés intermétalliques et solutions solides. Une valeur négative de ce paramètre reflète ainsi la nature directionnelle des liaisons covalentes présentes dans les composés intermétalliques ce qui peut être directement relié à leur comportement fragile. À l'inverse une pression de Cauchy positive montre la nature non directionnelle des liaisons métalliques des solutions solides et leur caractère ductile. Par la suite, Senkov et coll. [33] proposeront un modèle de prédiction des comportements fragile/ductile en corrélant les facteurs de Pugh et de Pettifor et en y incluant un facteur d'anisotropie de Zener (Figure 1.5).

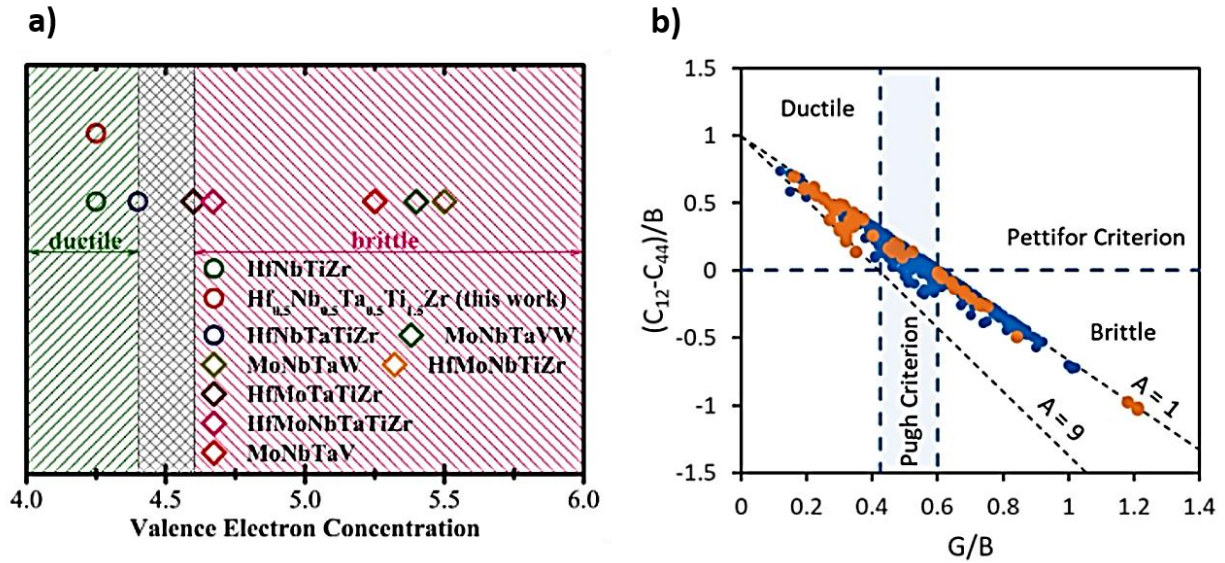


Figure 1.5: Critères de prédiction du comportement ductile de matériau cristallin de symétrie cubique ; a) modèle de Sheikh basé sur le VEC, b) modèle de Senkov basé sur les constantes d'élasticité, avec A le facteur d'anisotropie de Zener ($A=9$ haute anisotropie et $A=1$ faible anisotropie) [29,33]

1.1.4 Les alliages concentrés complexes

Les HEA, du fait de leurs critères stricts d'inclusivité, excluent bon nombre d'alliages imaginables. Ces derniers, bien que ne contenant pas nécessairement le minimum requis de 5 éléments ou encore de solution solide homogène, possèdent un des critères principaux : ils n'ont pas d'élément principal. La littérature cite ces derniers comme étant des alliages à éléments principaux multiples (MPEA) ou encore des alliages complexes concentrés (CCA). Senkov et coll. [34] classifient ces alliages en sept familles selon les éléments dont ils sont composés :

- les métaux de transition 3d (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu exception faite d'Al)
- les métaux réfractaires (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta et W)
- les laitons et bronzes, alliages Cu-Zn et Cu-Sn
- les métaux à faible densité (Li, Be, Mg, Al, Si, Sc, Ti, Zn, Sn)
- les métaux précieux (Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au)
- les éléments interstitiels (carbure, nitrure, borure, etc.)
- les lanthanides (Gd, Tb, Dy, Tm, Lu)

La première famille étant celle majoritairement représentée dans la littérature, suivie des MPEA réfractaires (RMPEA). Pour simplifier la compréhension, nous préférons le terme de MPEA à celui de CCA.

1.1.5 Voies d'élaboration des alliages à hautes entropies

Les HEAs et MPEAs peuvent comme tout alliage, être élaborés via différentes voies, celle du frittage ou celle de la fusion. Il est également possible d'aborder cette partie en différenciant i) procédés conventionnels comme la fusion à l'arc ou la fusion par induction, ii) métallurgie des poudres avec le frittage et la fabrication additive.

*** Les procédés conventionnels**

Ces voies d'élaboration sont dites conventionnelles du fait de leur facilité d'usage, leur capacité à produire de grandes quantités de matériaux et la possibilité d'atteindre aisément des températures très élevées. Les procédés conventionnels sont certainement ceux les plus courants dans la fabrication de HEA et RHEA [6,26,27,35]. Toutefois ces techniques ont plusieurs inconvénients, les lingots ainsi obtenus doivent être homogénéisés plusieurs fois pour éviter les ségrégations chimiques, ils doivent ensuite être mis en forme par forgeage, moulage par enlèvement de matière ou bien être laminés. Ces étapes peuvent être délicates dans le cas d'alliage à faible ductilité. Ces procédés ont donc l'avantage de produire en grande quantité, mais ne permettent pas la création de pièces complexes et/ou induisent une perte de matière importante au cours des étapes de mise en forme.

*** La métallurgie des poudres**

Dans la voie de la métallurgie des poudres on distingue deux familles i) procédé de frittage et ii) procédé de fusion. Dans le premier cas, on retrouve le frittage par spark plasma sintering (SPS) ou la compaction isostatique à chaud (HIP ou Hot Isostatic Pressing en anglais). Ces techniques consistent à atteindre des températures et pressions permettant la diffusion atomique entre les poudres et créer ainsi des jonctions entre celles-ci. Du fait de la nature des HEA et de leur composition complexe, atteindre une solution solide homogène uniquement par diffusion demande une attention particulière sur le choix de poudres. Ces dernières sont ainsi des éléments clés dans la production de HEA et MPEA par frittage [36,37].

L'élaboration par métallurgie des poudres de métaux purs est compliquée, notamment à cause des propriétés intrinsèques de ces métaux. Le titane, qui à température ambiante et pression atmosphérique, cristallise sous forme hexagonale compacte (HCP) dite phase α , peut changer de structure cristalline à partir de 882 °C et recristalliser en une structure cubique centrée, dite phase β [38]. Cette caractéristique rend difficile l'élaboration par fabrication additive du titane pur du fait des cinétiques thermiques mises en jeu [39]. Le cuivre pur est également difficile à produire à partir de ces procédés étant donné sa haute conductivité thermique [40]. Les éléments plus réfractaires comme le tantale ou le tungstène présentent des défauts dans leurs microstructures comme de nombreuses porosités ou des fissures [41,42].

Une solution pour faire face à ces différentes difficultés est d'utiliser des poudres préallées. Pour ce faire deux méthodes existent, la voie de l'atomisation en phase aqueuse, gazeuse ou plasma permet d'obtenir des poudres aux compositions chimiques homogènes tout en conservant une forme sphérique et une taille contrôlée. La seconde voie est celle du préalliage mécanique qui consiste à broyer les poudres d'éléments purs pour induire une déformation plastique et une diffusion atomique. Le broyage mécanique peut être décrit comme la fracture et le soudage à répétition de poudre de compositions différentes [43].

Les procédés SPS et HIP permettent d'obtenir des microstructures complexes comme des structures harmoniques sans post-traitement [44]. Toutefois ces procédés ne permettent pas l'obtention de forme complexe à l'inverse de la fabrication additive qui sera décrite ci-après.

1.2 La fabrication additive de matériaux métalliques

La fabrication additive (FA) peut être définie comme un procédé de fabrication d'objets physiques tridimensionnels à partir de modèle numérique par ajout de matière généralement couche par couche, par opposition aux techniques de fabrication soustractive. Ces techniques peuvent être utilisées avec tout type de matériau : polymères, métalliques, céramiques [45–47]. Dans le cas des métaux et alliages la matière première peut être sous différentes formes : poudre, fil, feuille, selon les techniques, deux grandes familles de procédé se distinguent :

- Le procédé de fusion sur lit de poudre pour lequel une source d'énergie vient fusionner localement des poudres métalliques.
- La technique dite Directed energy deposition (DED) consistant à déposer simultanément la matière première et l'énergie nécessaire à la fusion.

Les métaux nécessitant parfois de très hautes températures pour atteindre les points de fusion des différents éléments d'alliages, il est également possible de varier les sources d'énergie : laser, faisceau d'électrons, plasma. Par la suite, on s'attachera à décrire les deux procédés les plus utilisés, à savoir la DED et la fusion laser sur lit de poudre (LPBF).

1.2.1 Les principaux alliages en fabrication additive

Les alliages les plus fréquents en fabrication additive sont les alliages base titane, base fer, base cobalt, base nickel et base aluminium [48].

Parmi les alliages bases fer on retrouve par exemple l'acier 316L et l'Invar®36, ces deux alliages lorsqu'ils sont élaborés par L-PBF laissent apparaître les traces des bains de fusion, microstructure caractéristique du procédé [49,50].

Les alliages base nickel, comme l'Inconel® 718, montrent des propriétés mécaniques supérieures à leurs homologues obtenus par forgeage ou par fonderie. Cette différence s'explique par l'effet Hall-Petch et est notamment due aux microstructures plus fines résultantes des vitesses de refroidissement importantes inhérentes à la fabrication additive [51].

Les alliages base titane quant à eux sont prisés par les domaines de l'aéronautique et du biomédical autant pour leur faible densité que pour leur biocompatibilité. De plus la fabrication additive permet d'obtenir des pièces d'une grande complexité. Les alliages tels que le Ti-6Al-4V, le Ti-6Al-7Nb sont parmi les plus étudiés en FA [52–54].

1.2.2 La technique Directed energy deposition (DED)

Le procédé DED consiste à apporter simultanément la matière première et l'énergie nécessaire à la fusion (Figure 1.6). Cette technique permet d'obtenir des pièces denses ainsi que des géométries d'une grande précision. Contrairement aux procédés de fusion sur lit de poudre, la DED est une technique de ligne par ligne et non pas couche par couche, ce qui permet des élaborations avec une quantité moindre de poudre. Toutefois ce procédé présente des épaisseurs de dépôt, des rugosités et des tailles de pièce plus importantes que les procédés de fusion sur lit de poudre [55].

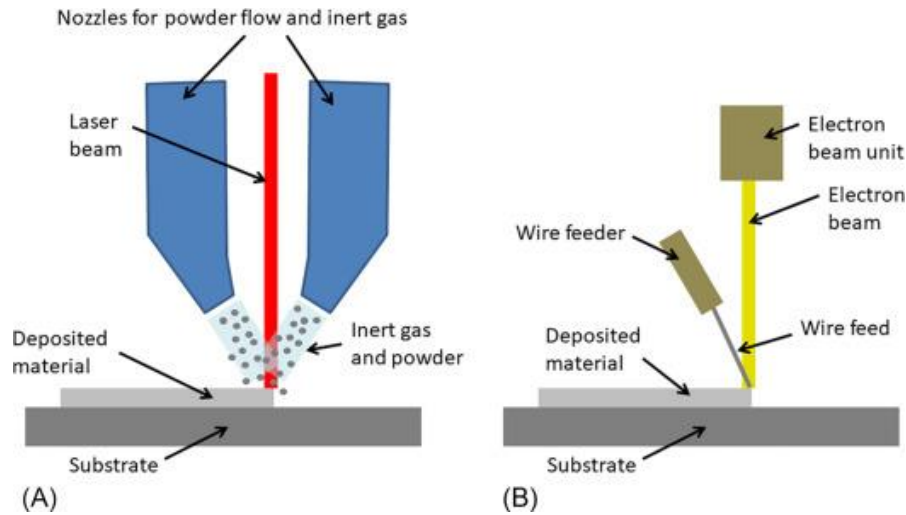


Figure 1.6 : Représentation schématique du procédé DED [56]

1.2.3 La fusion laser sur lit de poudre

La fusion laser sur lit de poudre est un procédé dit couche par couche où une source d'énergie vient localement fusionner une fine couche de poudre, quelques dizaines de micromètres (Figure 1.7). En termes de sources d'énergie, on distingue deux catégories, les lasers et les faisceaux d'électrons. Dans le premier cas, on parlera de Selective Laser Melting (SLM) et dans le second d'Electron Beam Melting (EBM). Le passage du laser crée ce que l'on appelle un bain de fusion, un liseré de métal en fusion se refroidissant à des vitesses extrêmes, allant jusqu'à 10^8 K.s^{-1} pour le titane [57]. La fusion se fait sous atmosphère contrôlée et/ou inerte pour éviter toute contamination. Les paramètres notables de cette technique sont : la puissance (P ; Watt), la vitesse du laser (v ; mm.s^{-1}), l'épaisseur de couche (e ; μm), l'écart vecteur (h ; μm) (Figure 1.7b) [58]. De ces paramètres il est possible d'obtenir la densité d'énergie volumique VED (J.mm^{-3}) :

$$VED = \frac{P}{v \times e \times h} \quad (1.4)$$

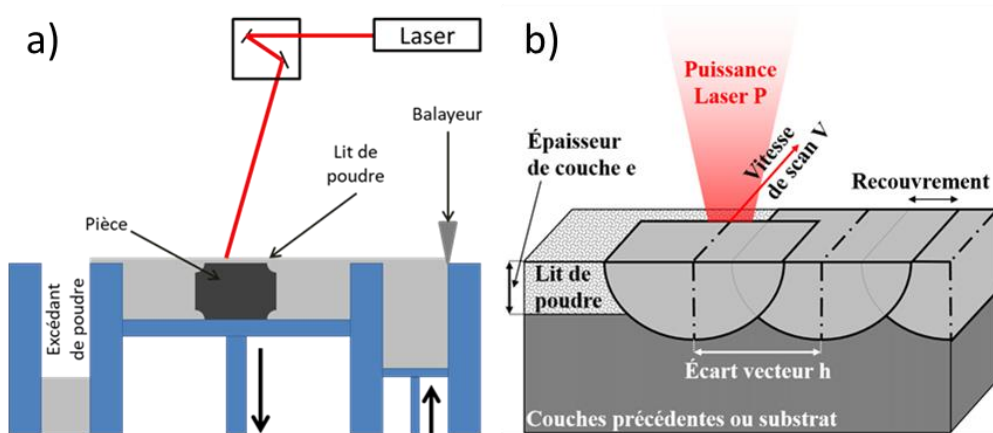


Figure 1.7: Vue schématique du procédé SLM, illustration de bain de fusion et des principaux paramètres d'élaboration [58]

1.2.4 Paramètres d'élaboration

Parmi les paramètres cités ci-dessus, la puissance et la vitesse de balayage sont les deux paramètres les plus influents sur la microstructure. Augmenter la puissance du laser permet d'apporter plus d'énergie, d'obtenir des bains de fusion plus larges et une meilleure fusion de la poudre [59]. A contrario, augmenter la vitesse diminue l'énergie apportée ce qui empêche une fusion complète et crée des porosités de manque de fusion, toutefois à des vitesses trop faibles l'énergie apportée localement est trop importante ce qui peut mener à des porosités de type keyhole [60]. L'écart entre deux vecteurs peut également être une source de porosité, s'il est trop important par rapport au diamètre du laser alors des porosités de manque de fusion peuvent apparaître et à l'inverse s'ils sont trop proches, un effet de refusion aura lieu ce qui a pour conséquence d'augmenter l'énergie à l'endroit du chevauchement et peut mener à des porosités de type keyhole.

1.2.5 Stratégie de passage

En SLM la stratégie utilisée pour construire une pièce est un facteur important à prendre en compte. Elle peut être fonction de la dimension de l'objet fabriqué ou bien des microstructures et donc des propriétés mécaniques attendues [61–63]. Il existe plusieurs schémas de passage du laser sur une même couche, les plus utilisées étant le meander, le strip et le chessboard (ou island) (Figure 1.8), ces différentes méthodes varient dans le sens, la direction et le nombre de vecteurs composant le schéma de passage. L'étude de He et Zhao [64] montre que les températures atteintes sont plus importantes au début de chaque vecteur, phénomène dû à l'accélération du laser au début de chaque course. Un schéma avec peu de vecteurs, type meander, aura une température constante et donc des gradients thermiques moins marqués qu'un schéma de type chessboard. Toutefois, une étude montre que les contraintes résiduelles peuvent être réduites en diminuant la longueur des vecteurs de passage, donc qu'une stratégie type strip (vecteur de scan plus court) laisserait moins de contraintes résiduelles qu'une stratégie meander [65]. Lu et Coll. [66] ont mené une étude sur l'influence de la taille des cases dans la stratégie Chessboard avec des cases de 2x2 mm², 3x3mm², 5x5 mm² et 7x7 mm². Ils ont démontré qu'en augmentant la taille des cases, on augmente la densité des pièces obtenues, avec un optimum à partir de 5x5 mm².

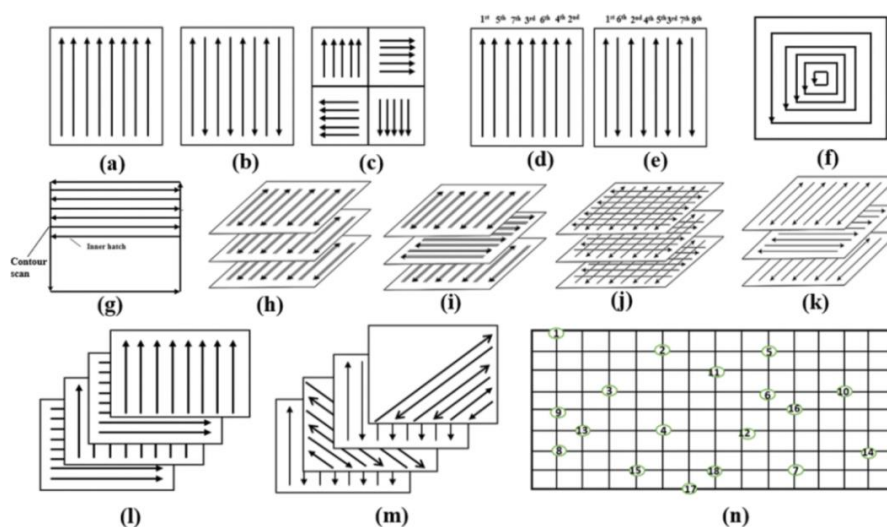


Figure 1.8: Stratégies de passage SLM; a) Unidirectionnel b) Meander c) chessboard/island d) unidirectionnel séquencé e) meander séquencé f) hélice g) stratégie de contournage h, i) double passage k, l, m) stratégie de rotation j) stratégie cross hatching n) Stratégie par point de fusion [67]

Il est également possible de refusionner une couche déjà fusionnée, cette stratégie appelée cross-hatching (CH) a pour effet de diminuer le taux de porosités et de diminuer l'anisotropie du matériau en cas de rotation au deuxième passage [68,69]. La rotation du schéma est un second facteur influant de la stratégie de passage, ce dernier permet de réduire le taux de porosité et/ou l'anisotropie du matériau [62,70–72]. Ali et Coll. [72] mettent en avant l'importance de la stratégie de passage sur le taux de porosité, les contraintes résiduelles et les propriétés en traction d'un alliage Ti-6Al-4V (Figure 1.9). Une rotation de 90° du schéma d'une couche à l'autre, et d'une case à l'autre dans le cas du chessboard, donne de meilleurs résultats avec des taux de porosité de 0,1% (figure 1.8f). Contrairement à ce qui peut être démontré dans la littérature [65,73], de plus longs vecteurs permettent d'obtenir des contraintes résiduelles moins importantes, 107 MPa avec rotation de 90° contre 224 MPa sans rotation (figure 1.9g).

Cette différence de contraintes résiduelles n'influe cependant pas sur les propriétés en traction du matériau puisque la stratégie chessboard permet d'obtenir une augmentation de l'élongation de 1,33 % comparé à la stratégie meander (figure 1.9f) [72].

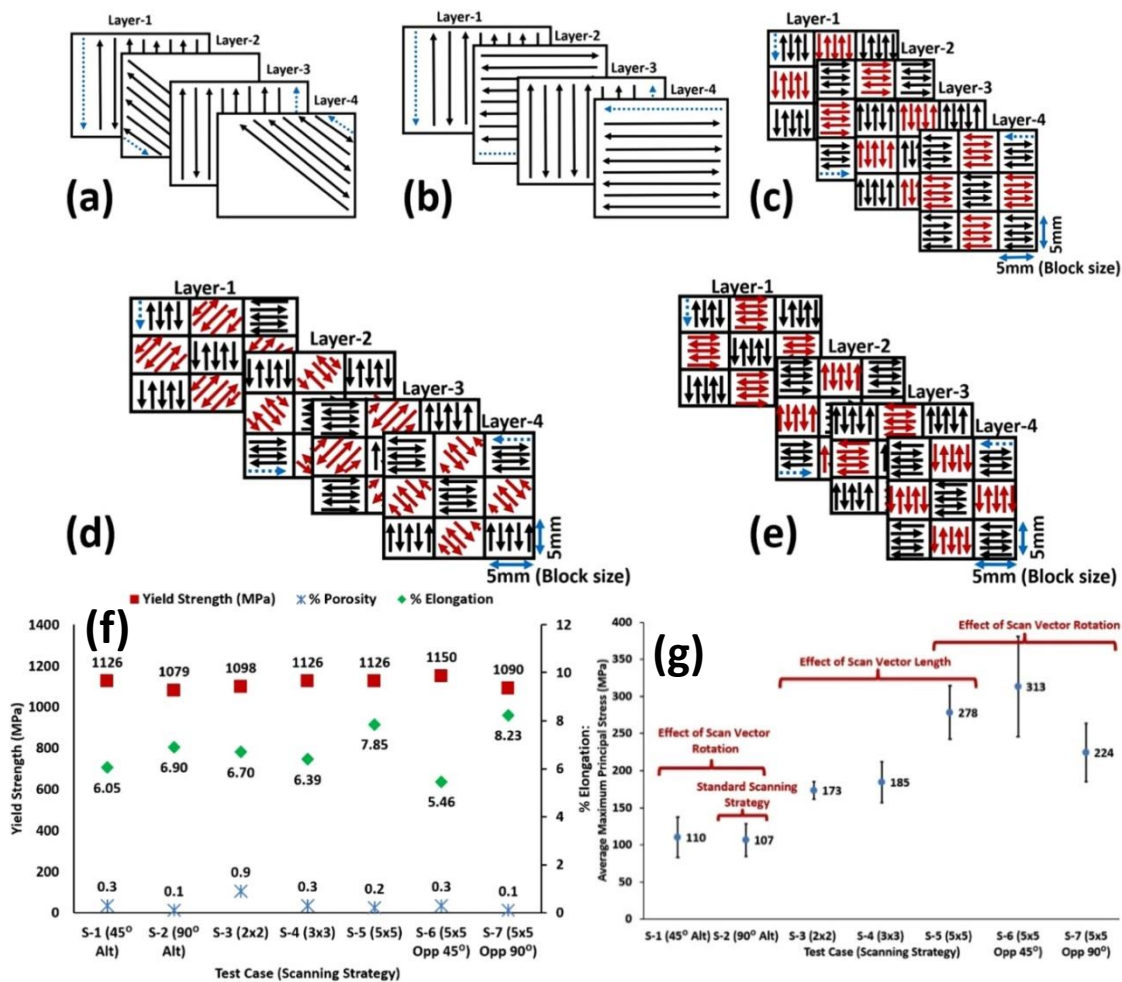


Figure 1.9: Influence de la stratégie de passage sur le taux de porosité et sur les contraintes résiduelles sur un alliage Ti-6Al-4V. a) meander avec alternance de 45°, b) meander avec alternance de 90°, c) chessboard 5x5mm², d) chessboard avec alternance de 45° entre deux cases adjacentes, e) chessboard avec une alternance de 90° entre deux cases adjacentes, f) influence de la stratégie de passage sur le taux de porosité et les propriétés mécaniques, g) influence de la stratégie de passage sur les contraintes résiduelles [72]

1.2.6 Élaboration d'alliage à haute entropie par fabrication additive

Kunce et coll. [74] sont, en 2013, les premiers à utiliser la fabrication additive comme voie d'élaboration pour un HEA avec un alliage Zr-Ti-V-Cr-Fe-Ni en utilisant le procédé de Laser Engineered Net Shaping (LENS). En 2022 Zang et coll. [75] comptent 75 systèmes alliages à haute entropie élaborés par fabrication additive, une majorité par SLM. Le procédé DED peut quant à lui être utilisé pour élaborer des revêtements HEA [76–78], mais également des pièces massives [79]. Toutefois la technique la plus utilisée reste la SLM que ce soit avec des poudres préallliées [80,81] ou bien un mélange formulé de poudres élémentaires [82,83]. Le premier RHEA élaboré par fabrication additive, par DED plus précisément, est le système Mo-Ta-Nb-W, développé par Dobbstein et Coll. [84], ils développeront également d'autres systèmes tels que le Ti-Nb-Zr-Ta ou Ti-Nb-Zr-Ta-Hf [85,86].

Il faudra attendre 2019 et les travaux de Zhang et Coll. [87] pour voir apparaître le premier RHEA, Mo-Ta-Nb-W, en SLM. Les RHEA qui jusque-là étaient essentiellement élaborés par fusion à l'arc électrique souffraient d'un phénomène de ségrégation élémentaire du fait de la grande disparité de température de fusion au sein de ces alliages [23,26]. Les cinétiques de refroidissement très élevées des procédés DED et SLM permettent de limiter ces phénomènes et ainsi d'obtenir une solution solide homogène. Ces vitesses de refroidissement permettent également un affinement de la taille des grains comparé à celle obtenue par fusion à l'arc [57,88,89].

1.3 Les alliages métalliques dans le milieu des dispositifs médicaux

Les métaux et alliages métalliques sont largement utilisés dans le domaine biomédical, ces matériaux ont pour avantage d'avoir des propriétés mécaniques supérieures à celles de l'os. On distingue trois familles de matériaux utilisés aujourd'hui : les aciers inoxydables, les alliages Co-Cr ainsi que les alliages de titane (Ti-6Al-4V, NiTi ...), ces derniers étant les plus couramment utilisés, tant pour leurs excellentes propriétés de corrosion et tribocorrosion que pour leur biocompatibilité.

Plusieurs critères entrent en jeu dans le choix d'un matériau pour des applications médicales et plus particulièrement dans le cas des implants osseux. Premièrement la biocompatibilité des éléments constituant le matériau, c'est-à-dire la capacité de ces éléments à générer une réaction appropriée voire bénéfique du système biologique. Parmi les alliages ci-dessus aucun ne remplit pleinement cette condition. En effet les alliages Co-Cr ont récemment été restreints en Europe du fait de la cytotoxicité du cobalt (Co), classé CMR [90,91]. L'alliage Ti-6Al-4V présente, lui, une meilleure biocompatibilité bien qu'il contienne du vanadium (V) qui est également cytotoxique et de l'aluminium (Al) dont on soupçonne un rôle dans le développement de maladies neurodégénératives [92,93]. Une première classification des métaux d'un point de vue biologique fut proposée par Steinemann en 1996 [94]. Elle sera ensuite reprise et étoffée par Zhang et coll. [95] qui proposent une classification des éléments d'alliage divisée en trois groupes (Tableau 1.1). Le premier étant celui des éléments présentant une excellente réponse cellulaire, c'est-à-dire une capacité à l'adhésion, à la prolifération, au développement d'une morphologie adaptée à la lignée cellulaire ainsi qu'une bonne activité intracellulaire. Dans ce groupe on retrouve le titane (Ti), zirconium (Zr), hafnium (Hf), niobium (Nb), tantale (Ta), chrome (Cr), ruthénium (Ru), silicium (Si). Le second groupe se compose du molybdène (Mo) et de l'étain (Sn) qui inhibent la prolifération cellulaire et enfin le troisième groupe, celui des éléments cytotoxiques contient le vanadium (V), manganèse (Mn), fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), cuivre (Cu) et le zinc (Zn).

Elements	4 h adhesion	Prolifération	Morphology			ALP activity	Collagen content
			24 h	72 h	120 h		
Group 1							
Ti	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Zr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Hf	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓
Nb	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ta	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓
Cr	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ru	✓	✓	✓	✓	✓	*	✓
Si	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	✓	✓	✓	✓	✓	×	✓
Group 2							
Mo	*	*	✓	✓	×		
Sn	*	*	✓	*	*		
Group 3							
V	×	×	×	×	×		
Mn	×	×	×	×	×		
Fe	×	×	×	×	×		
Co	×	×	×	×	×		
Ni	×	×	×	×	×		
Cu	*	×	*	×	×		
Zn	×	×	×	×	×		
	×	×	×	×	×		

✓ Cell responses including adhesion, proliferation, morphology, ALP activity and collagen content are excellent.

*Cell responses including adhesion, proliferation, morphology, ALP activity and collagen content are inhibited.

× Only a few or no cells adhere to discs, or there was no viable cells left.

Tableau 1.1 : Réponses cellulaires aux différents métaux [95].

1.3.1 L'os comme matériau de référence

Pour comprendre pourquoi les alliages de titane sont de bons candidats pour des applications biomédicales, il faut d'abord comprendre comment fonctionne l'environnement auquel ils seront soumis. L'os est un élément essentiel du corps humain, il sert à son soutien, mais également à la protection d'organes sensibles (le cerveau et la boîte crânienne, les poumons et la cage thoracique, etc.), il est également le siège de l'hématopoïèse c'est-à-dire le renouvellement de cellules sanguines. Pour remplir ces différentes missions l'os est constitué de plusieurs choses : du collagène, des minéraux majoritairement du calcium et différents types cellulaires (ostéocytes, ostéoblastes, ostéoclastes). L'os est un organe qui se renouvelle en permanence lors d'un cycle appelé le remodelage osseux. Lors de ce cycle, les ostéoclastes provoquent la résorption de l'os, les ostéoblastes viennent remplir l'espace créé pour générer la matrice osseuse et la minéraliser. Les ostéoblastes ainsi intégrés à cette matrice deviennent des ostéocytes. Le remodelage osseux est régulé par deux mécanismes, le premier est chimique au travers de l'action d'hormones (hormones parathyroïdiennes), de cytokines, de facteurs de croissance tandis que le second est mécanique. La stimulation mécanique de l'os est donc un facteur intervenant dans le renouvellement de la masse osseuse, un os peu sollicité mécaniquement aura tendance à se résorber tandis qu'un os fortement sollicité se renforcera par densification [96]. Ce phénomène, décrit par la loi de Wolff, se base sur la répartition des contraintes mécaniques dans l'os, toutefois lors de l'implantation de prothèse cette répartition vient à changer, l'implant étant plus rigide que l'os il supportera la majeure partie des contraintes, c'est ce que l'on appelle le stress-shielding, ce qui aura pour effet la résorption de l'os et donc sa fragilisation. Ce phénomène peut être limité (figure 1.10) en diminuant la rigidité et donc le module d'Young des matériaux utilisés afin qu'il se rapproche de celui de l'os, à savoir entre 4 et 30 GPa selon que ce soit un os cortical ou un os trabéculaire [97].

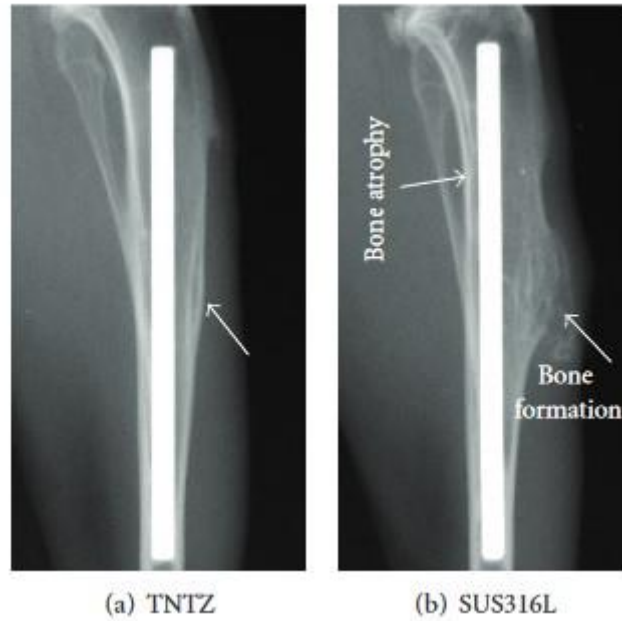


Figure 1.10: Imagerie par rayon X de deux implants tibiaux illustrant l'effet du stress-shielding, a) un implant en TiNbZrTa avec un module d'Young de 55 GPa, b) un implant en acier SUS316 L avec un module d'Young de 180 GPa [98].

Dans le domaine des alliages pour les applications biomédicales, le titane et ses alliages sont ceux ayant les modules de Young les plus faibles (Figure 1.11), permettant ainsi de diminuer l'effet de stress-shielding. Les alliages les plus utilisés dans ce domaine sont les aciers avec un module d'Young de 210 GPa pour la nuance 316L et les alliages Co-Cr avec des modules d'Young atteignant 240 GPa, l'alliage Ti-6Al-4V qui est le plus courant possède quant à lui un module d'Young de 112 GPa.

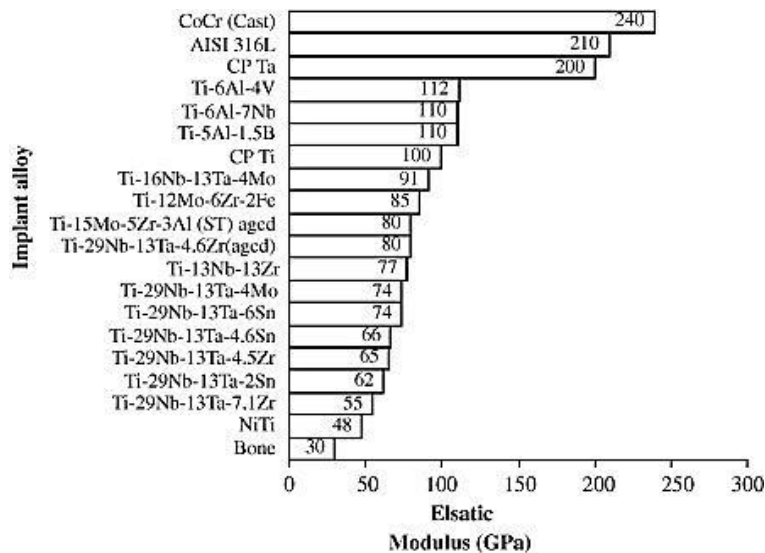


Figure 1.11: Module d'Young de différents alliages utilisés pour des applications biomédicales [97].

1.3.2 Le titane et ses alliages : la référence pour les applications biomédicales

La cristallographie du titane à basse température et pression atmosphérique est stable dans une configuration hexagonale compacte appelée phase α , à plus haute température, 882 °C précisément, le titane se réorganise en une structure cubique centrée appelée phase β . Bien que cette phase ne soit stable qu'à haute température il est possible de descendre la température du transus β (transition $\alpha \rightarrow \beta$) grâce à des éléments d'alliage tels que : Mo, Nb, Fe, V, Ta ; l'inverse étant également possible avec les éléments suivants : Al, O, N entre autres, les premiers étant appelés bétagènes et les seconds alphagènes. D'autres phases hors équilibre existent également telles que la phase α' qui est une forme martensitique de la phase α obtenue par trempe depuis le domaine de stabilité β . Une phase semblable α'' existe et présente une structure orthorhombique qui peut notamment se former depuis le domaine β sous l'application de contraintes mécaniques. La phase ω quant à elle est hexagonale et peut apparaître sous forme de précipités dans certaines conditions de pression et de température. La phase ω athermique est obtenue suite à une trempe depuis le domaine β , la phase ω isotherme apparaît lors d'un maintien isotherme entre 200 et 400 °C. Cette phase ω peut également être induite par déformation. Les précipités de la phase ω isotherme sont connus pour être durcissants et fragilisants à partir d'une certaine concentration.

Les alliages de titane ont une excellente réputation dans les applications en implantologie, qu'elles soient dentaires ou orthopédiques, de par leur excellente résistance à la corrosion, leurs modules d'Young plus bas que leurs concurrents, mais également pour leurs faibles densités. Les limites d'élasticité en traction de ces alliages ainsi que leurs modules d'Young et leurs structures cristallographiques sont résumés dans le tableau 1.2.

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Structure cristallographique
Première génération (1950-1990)			
Ti commercialement pur (Cp grade 1-4)	100	240-550	α
Ti-6Al-4V ELI forgé	110	860-965	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI standard grade	112	895-930	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb ELI forgé	110	900-1050	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-2.5Fe	110	1020	$\alpha+\beta$
Deuxième génération (1990-de nos jours)			
Ti-13Nb-13Zr forgé	79-84	973-1037	β métastable
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	74-85	1060-1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.4O (TNZTO)	66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	82		β

Tableau 1.2: Modules d'Young, limites d'élasticité et structures cristallographiques de divers alliages de titane pour des applications à visée médicale [93].

Les alliages β possèdent des modules d'élasticité plus bas que les alliages α , raison pour laquelle de plus en plus de recherches se tournent vers ces systèmes. Dans cette perspective, Song et coll. [99] avancent que les éléments d'alliages les plus propices à une diminution du module d'élasticité sont le zirconium (Zr), le niobium (Nb) et le tantale (Ta), tous étant biocompatibles, les deux derniers étant des stabilisateurs de la phase bêta du titane.

1.3.3 Le ternaire Ti-Nb-Zr (TNZ)

Le premier alliage et plus courant de ces ternaires est le Ti-13Nb-13Zr (%m), breveté en 1992 par James A. Davidson et Paul Kovacs [100]. Il possède une structure $\alpha+\beta$, un module d'Young allant de 62 à 75 GPa selon qu'il soit recuit ou non. Dans cette famille d'alliages, le niobium agit comme agent stabilisateur de la phase β du titane, après une trempe depuis le domaine bêta une phase durcissante ω précipitera. Le zirconium lui ne favorise ni la phase α ni la phase β , mais participe à obtenir une résistance accrue à la corrosion [101,102]. D'un point de vue biologique, cet alliage montre une cytotoxicité comparable au titane pur ce qui en fait un excellent candidat pour des applications dans le domaine biomédical [102,103].

De nombreux alliages issus de ce système ont été étudiés lors de ces dernières décennies [104–107]. La balance des concentrations de zirconium et de niobium étant un facteur important dans l'élaboration de ces alliages [105,108].

- Influence du niobium : l'augmentation de la quantité de Nb permet de stabiliser la phase β , ce qui a pour effet une réduction du module d'Young.
- Influence du zirconium : pour un alliage β stable, l'augmentation de la concentration de Zr permet un affinement de taille de grains et donc une augmentation de la limite d'élasticité par effet Hall-Petch. De plus, l'augmentation de la teneur en zirconium lorsque celle du niobium diminue permet de maintenir une structure cubique centrée (phase β).

En ajustant ce ratio Nb/Zr il a été possible, avec l'alliage Ti-19Nb-14Zr d'atteindre un module d'Young de 14 GPa avec toutefois une limite d'élasticité de seulement 250 MPa [109]. Basé sur ces avancées, le système Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT) a été développé pour se rapprocher toujours plus des propriétés de l'os tout en conservant une résistance mécanique suffisante. Le tantale permet, dans des quantités restreintes, non seulement de diminuer le module d'Young des alliages de titane, mais apporte également une capacité d'ostéo-intégration supérieure au titane lui-même [110].

1.3.4 Le quaternaire Ti-Nb-Zr-Ta (TNZT)

En 1998 Kuroda et coll. [111] développent plusieurs alliages quaternaires avec pour base le système TNZ, en s'appuyant sur la théorie des orbitales moléculaires. De ces travaux ressort notamment l'alliage Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (%m) avec des propriétés mécaniques proches de celles du Ti-13Nb-13Zr ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure et une meilleure réponse osseuse que le Ti-6Al-4V [112–114]. Les propriétés mécaniques de cet alliage sont, comme pour le TNZ, notamment dues aux traitements mécaniques et thermiques, le matériau est tout d'abord laminé à froid avant de subir un recuit de 1h à 790 °C suivis d'une trempe à l'eau puis un traitement de vieillissement de 72 h à 400 °C. Enfin une trempe à l'eau permet d'obtenir la précipitation de phase ω et α .

Une étude a été menée pour étudier l'effet du tantale dans ces alliages TNZT. De par son module d'élasticité de 185 GPa, une concentration élevée de Ta tendra à augmenter le module d'élasticité de l'alliage. Sakaguchi et coll. [115] reportent la présence de la phase ω pour des compositions avec moins de 10 % en masse de Ta ce qui a pour conséquence une augmentation du module d'élasticité. Ils constatent également une augmentation du module d'élasticité pour des concentrations massiques de tantale de 15 %. Une minimisation du module d'Young des alliages TNZT passe donc par une concentration massique de Ta comprise entre 10 et 15 %.

Bien que ces matériaux montrent des propriétés de rigidité, de corrosion et de biocompatibilité prometteuses pour des applications biomédicales, leur capacité à résister à l'usure n'est pas optimale. En effet dans le cas de prothèse de genoux, de hanche ou toute application impliquant de la friction, on leur préférera des alliages Co-Cr, alliages plus largement utilisés dans le domaine avec un coefficient de friction plus faible (Figure 1.12) [116]. Bien que ces derniers possèdent une meilleure résistance à la friction que la plupart des alliages aujourd'hui utilisés dans le domaine des dispositifs médicaux, leur utilisation est de plus en plus restreinte. Suite au règlement délégué (UE) 2020/217 du 4 octobre 2019 [117], le cobalt est classé cancérigène 1B, toxique pour la reproduction 1B et mutagène 2 (1B : effets présumés, 2 : effets suspectés). Cette récente classification rend les alliages composés de plus de 0,1 % en fraction massique de cobalt assujettie au règlement européen 2017/745 relatif aux dispositifs médicaux et limite donc leur utilisation [91].

Les alliages conventionnels bien que chimiquement et biologiquement aboutis ne permettent pas pour l'instant d'apporter une solution pleine et satisfaisante au problème de durabilité des implants. Afin de trouver des solutions matériaux, les regards sont désormais tournés vers les alliages à haute entropie et leurs capacités nouvelles.

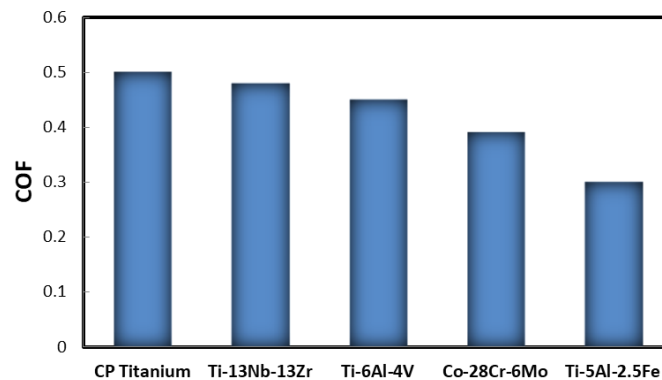


Figure 1.12: Coefficients de friction des principaux alliages pour applications biomédicales [101]

1.3.5 Les HEA comme nouvelles solutions matériaux pour bio-implants

Comme nous l'avons vu précédemment, les dispositifs médicaux et à plus forte raison ceux implantables, doivent satisfaire à de nombreux critères : une biocompatibilité de chaque composant, une résistance à la corrosion permettant de résister aux fluides corporels, un module d'élasticité au plus proche de celui de l'os, une résistance à l'usure pour les applications en friction ainsi qu'une tenue en fatigue élevée. Aujourd'hui deux familles d'alliages sont utilisées, les alliages CoCr et les alliages de titane, les premiers tendent à être interdits à cause de leur non-biocompatibilité et les seconds montrent d'excellents résultats en termes de biocompatibilité, de module d'élasticité et de corrosion, mais pas en résistance à l'usure et à la fatigue.

En reprenant le constat ci-dessus, les alliages de titane ont été remaniés pour en faire des HEAs et/ou des MPEAs. Le Ti-13Zr-13Nb a ainsi inspiré le Ti-Nb-Zr équimolaire. Bien que cet alliage montre une biocompatibilité supérieure au Ti-6Al-4V et une résistance à la corrosion équivalente à ce dernier, il ne montre pas d'amélioration des propriétés en fatigue et à l'usure [118,119].

Les alliages de type Ti-Nb-Zr-Ta ont été jusque-là les alliages à application orthopédique avec les modules Young les plus bas (55 GPa pour le Ti-35Nb-7Zr-5Ta [97]). Cependant, le Ti-Nb-Zr-Ta équimolaire montre un module de Young bien supérieur, oscillant entre 89 GPa et 110 GPa [120,121]. Cependant, en modifiant la composition en faveur du titane et au détriment du tantale, on peut réduire ce module jusqu'à 63 GPa tout en obtenant une résistance à l'usure supérieure à celle du Ti-6Al-4V (Figure 1.3) [122].

Un alliage répondant à tous les critères des HEA, composé de cinq éléments équimolaires en solution solide, a suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique ces dernières années. Cet alliage, le Ti-Nb-Zr-Ta-Hf, reprend la composition des alliages TNZT déjà largement étudiés [27,28,123]. Grâce à la biocompatibilité de chacun de ses constituants et à un module d'Young de 103 GPa, inférieur à celui du Ti-6Al-4V, cet alliage représente une option prometteuse pour les applications biomédicales. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour évaluer sa résistance à l'usure et à la fatigue [121].

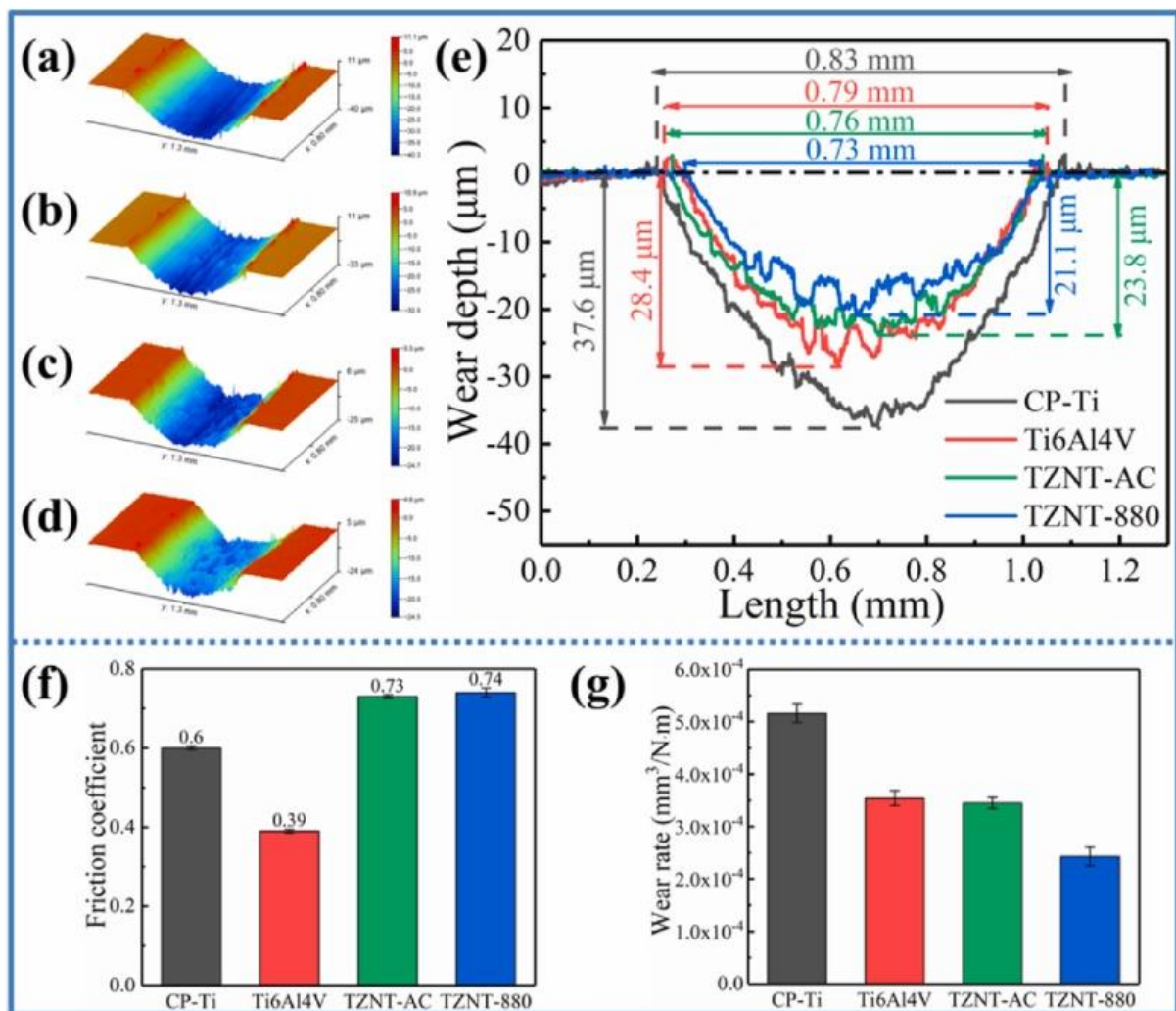


Figure 1.13: Résistance à l'usure d'un HEA TNZT [122].

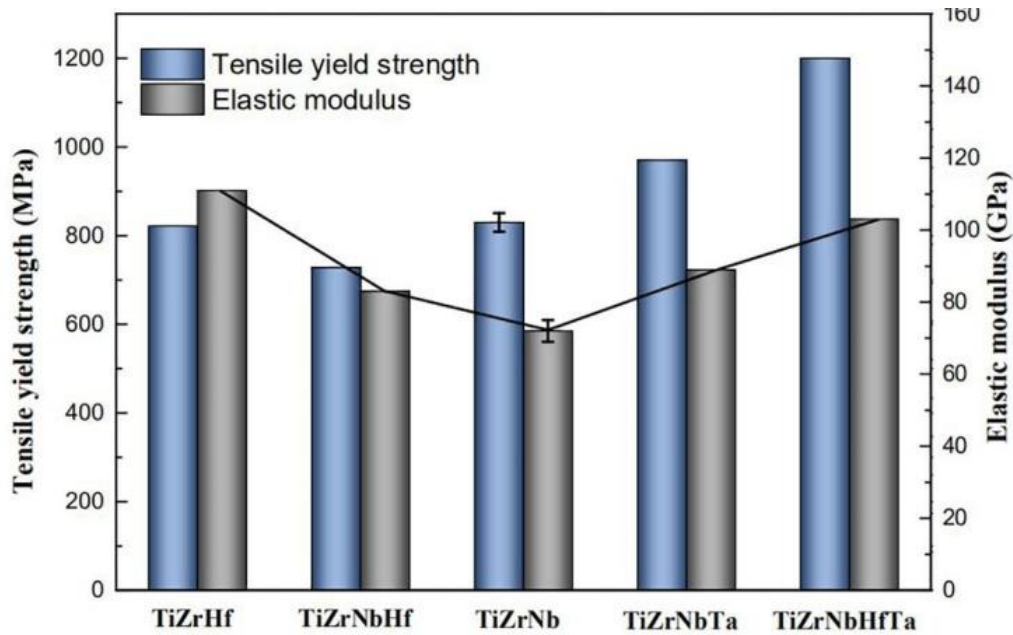


Figure 1.14: Module d'Young et limite d'élasticité de divers bio-HEA équiatomiques [118]

1.3.6 Le système Ti-Nb-Zr-Ta-Mo (TNZTM)

Une autre approche envisagée consiste à ajouter du molybdène au TNZT, connu pour sa résistance à l'usure. En 2017, deux équipes ont simultanément publié leurs recherches sur cet alliage équimolaire, utilisant la méthode conventionnelle de fusion à l'arc électrique [124,125]. Cet alliage présente deux structures cubiques centrées avec une microstructure dendritique, caractérisée par une ségrégation élémentaire : les dendrites sont enrichies en Nb, Ta et Mo, les éléments les plus réfractaires, tandis que la région interdendritique est riche en Ti et Zr. Cette microstructure comporte des gradients de solutions solides, donnant lieu à ces deux structures cubiques centrées. Un recuit d'homogénéisation à 1 000 °C pendant 168 heures réduit cette ségrégation élémentaire, bien qu'elle ne disparaisse pas complètement [124].

Chimiquement, ce matériau démontre des performances prometteuses avec une résistance à la corrosion comparable à celle du Ti-6Al-4V et supérieure à celle de l'acier 316L ainsi que du Co-Cr. Mécaniquement, l'alliage présente une limite d'élasticité en compression de 1 390 MPa et une déformation plastique de 6 %. Cependant, sa rigidité est considérablement plus élevée que celle de l'os, avec un module d'Young de 153 GPa, ce qui pourrait entraîner un phénomène de stress-shielding [125]. Shittu et coll. [126] ont également réalisé une étude de tribocorrosion sur ce matériau, démontrant qu'il possède une meilleure résistance à l'usure en milieu biologique comparativement à l'acier 304.

La réponse biologique a été observée par plusieurs équipes. Shittu et coll. [126] rapportent une viabilité cellulaire des cellules ostéoblastiques de 89 % après 48 heures en contact avec l'alliage. L'équipe de T. Nakano [124] indique, quant à elle, une densité d'ostéoblastes après 24 heures sur l'alliage recuit, qui est significativement supérieure à celle observée sur l'acier 316L et le titane de pureté commerciale.

Suite à ces études, Nakano et coll. [127] visent à améliorer la ductilité de ce système en ajustant les proportions de chaque élément ce qui mène à l'élaboration de l'alliage non équiatomique $\text{Ti}_{1.4}\text{Zr}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.6}\text{Mo}_{0.6}$, toujours par fusion à l'arc. Ce dernier montre en effet une ductilité accrue tout en conservant une réponse cellulaire favorable. Liu et coll. [128] ont proposé d'étudier l'influence du Nb dans un

système $(\text{TiZr})_{90-x}\text{Nb}_x\text{Ta}_5\text{Mo}_5$ ($x=5, 10, 15$), leurs résultats mettent en avant que l'augmentation du niobium, dans ces proportions, n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques et chimiques. Ces alliages ont néanmoins un module d'Young de 80 GPa ce qui est largement inférieur à l'équimolaire, diminuer la proportion de Ta et de Mo est donc efficace pour diminuer la rigidité des matériaux élaborés. Akmal et coll. [129] montrent que dans un système $\text{TiNbZr}(\text{MoTa})_x$ plus x augmente plus les propriétés mécaniques augmentent (Figure 1.15). Pour $x=0,2$, la limite d'élasticité en compression est de 1 250 MPa et le module d'Young, déterminé par de la nano-indentation, est de 95 GPa. Sur ce même alliage, des études in vivo ont été menées sur des souris pendant 4 semaines et ne montrent aucun signe de toxicité.

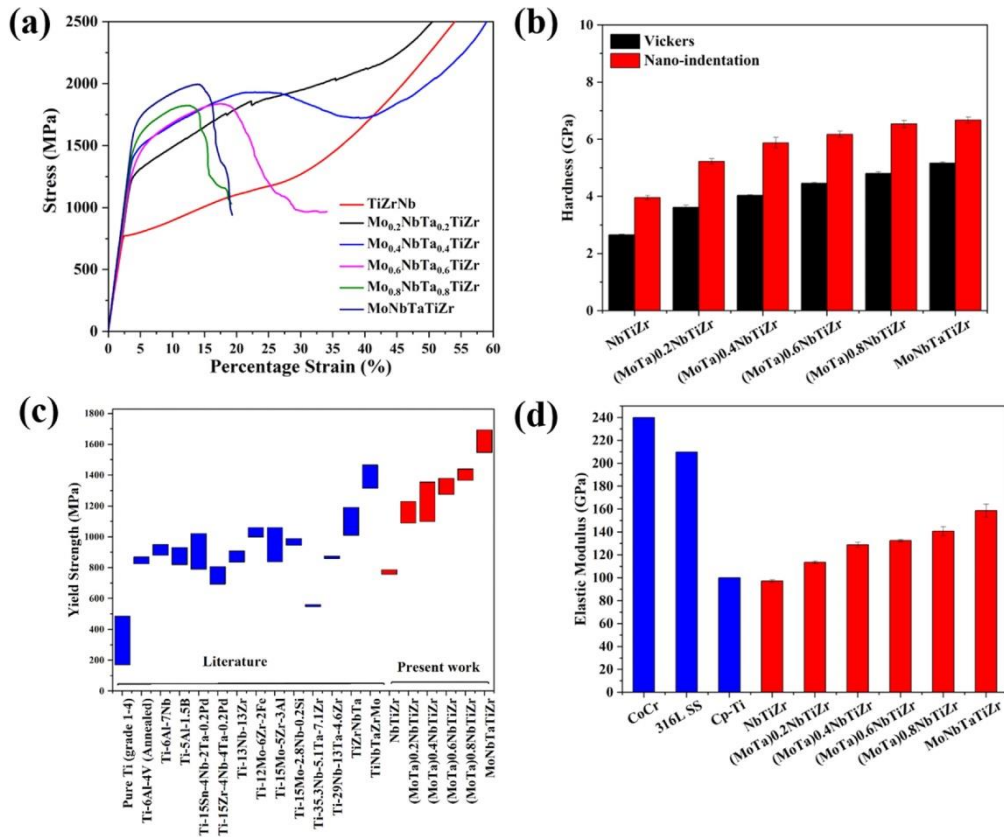


Figure 1.15: Propriétés mécaniques du système $\text{TiNbZr}(\text{MoTa})_x$; a) courbes de compression b) diagramme des duretés Vickers et de nano-indentation c) limites d'élasticité en compression de biomatériaux métalliques issus de la littérature et du système $\text{TiNbZr}(\text{MoTa})_x$ d) modules d'Young obtenus par nano-indentation [129].

En 2021, Nakano et coll. [130] ont publié une nouvelle étude en reprenant leur formulation précédemment développée, mais en utilisant cette fois la voie d'élaboration SLM. En effet cette dernière permet d'éviter les ségrégations élémentaires grâce à des vitesses de refroidissement élevées. Leurs hypothèses ont été vérifiées puisque le matériau issu de la fabrication additive ne présente pas de ségrégation. De plus les propriétés mécaniques se sont vues améliorées par la microstructure nouvellement obtenue, la limite d'élasticité à 0,2% de déformation est de 1 690 MPa contre 1 140 MPa pour le matériau élaboré par fusion à l'arc. L'élaboration par fusion laser sur lit de poudre améliore non seulement les propriétés mécaniques, mais également la réponse cellulaire de l'alliage (Figure 1.16). Dans le cas du matériau élaboré par fusion à l'arc les cellules ostéoblastiques adhèrent en favorisant les régions interdendritiques (zone riche en Ti et Zr) ce qui peut limiter leur prolifération. À contrario le matériau élaboré par fusion laser sur lit de poudre ne présente pas de structure dendritique ce qui favorise le développement et la prolifération des ostéoblastes.

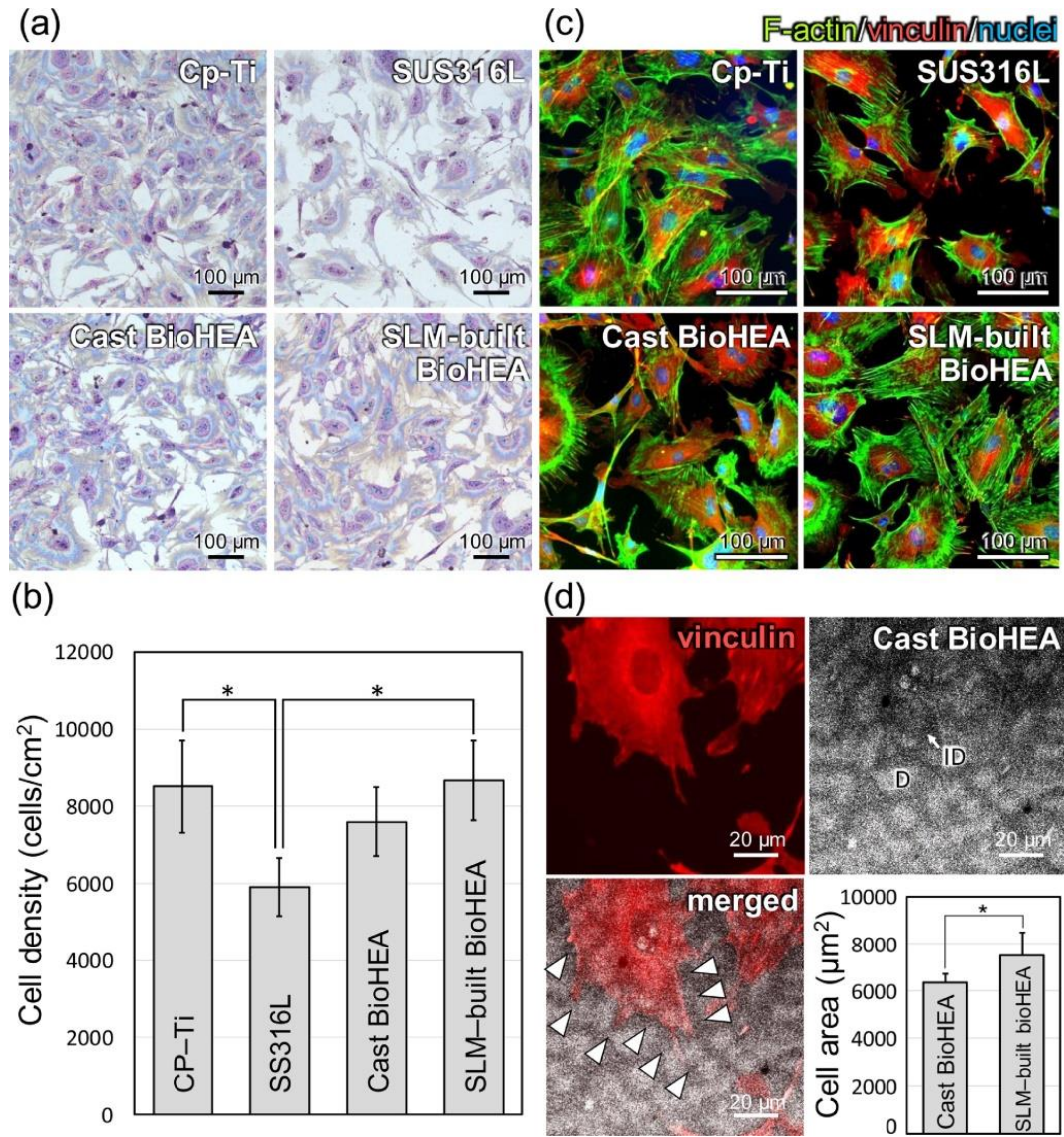


Figure 1.16: étude de la biocompatibilité in vitro d'un alliage $Ti_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Zr_{1.4}Mo_{0.6}$ [130].

Deux études récentes ont apporté des pistes d'amélioration des alliages du système TNZTM, la première étant la possibilité d'augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion grâce à des traitements thermiques sous air, permettant ainsi la formation d'une couche d'oxyde principalement TiO_2 et ZrO_2 [131]. La seconde étant la possibilité de drastiquement diminuer la rigidité d'une pièce élaborée par SLM en utilisant une géométrie complexe du type cellule gyroïde (Figure 1.17), cette technique consiste à créer une porosité contrôlée et architecturée dans le matériau. Trois structures avec les densités relatives suivantes ont été étudiées : 65 %, 70 % et 75 %. Les résultats montrent que les modules d'Young passent respectivement 6,71 GPa à 16,21 GPa pour 65 % et 75 % de densité [132].

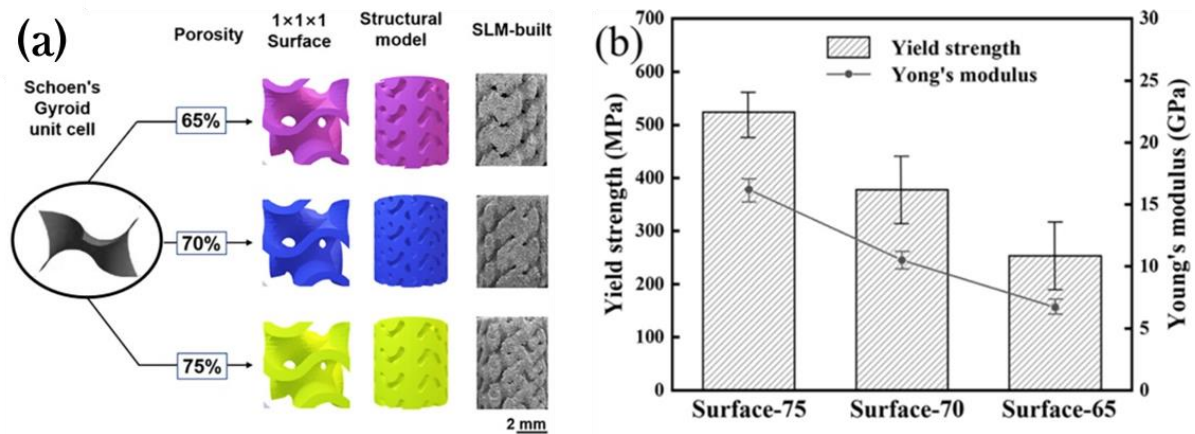


Figure 1.17: a) Schéma d'une cellule gyroïde et de pièces élaborées sur ce modèle b) Module d'Young et limite d'élasticité en compression des alliages TNZTM architecturés [132].

Les alliages TNZTM sont d'excellents candidats pour des applications biomédicales en alliant biocompatibilité, résistance à la corrosion module d'Young modulable, résistance à l'usure supérieure à celle du Ti-6Al-4V. Toutefois aucune composition définie ne semble s'être imposée et une étude reprenant l'élaboration, la caractérisation microstructurale, mécanique, chimique et biologique pourrait enrichir la compréhension de ces nouveaux alliages. De plus, d'un point de vue mécanique, une étude de la tenue en fatigue de ces alliages est nécessaire au vu des applications envisagées. D'autre part, l'optimisation de la réponse biologique, par la fonctionnarisation de surface, semble être un pan manquant de la littérature sur ces nouveaux alliages.

1.4 Synthèse des points importants

Pour conclure, les points importants à retenir pour la suite de ce manuscrit sont les suivants :

- ❖ Les alliages à haute entropie (HEA) sont des alliages métalliques monophasés, composés d'au moins cinq éléments dans des concentrations équiatomiques ou quasi équiatomiques. Les alliages à éléments principaux multiples (MPEA) n'ont quant à eux pas de limite de composition ni de nombre de phases, mais gardent des concentrations équiatomiques ou quasi équiatomiques.
- ❖ Les HEA/MPEA étant par définition des alliages à composition complexe, il en résulte une distorsion de la maille cristalline ce qui est en partie à l'origine de leurs intéressantes propriétés physiques et mécaniques.
- ❖ Les alliages réfractaires à haute entropie (RHEA), en raison de leur température de fusion élevée peuvent être difficiles à élaborer et à mettre en forme. La fusion laser sur lit de poudre est un procédé de choix pour l'élaboration de ces matériaux grâce à la possibilité d'atteindre des températures élevées et de créer des géométries complexes.
- ❖ Le domaine biomédical est à la recherche d'une nouvelle génération de biomatériaux pour remplacer les alliages cobalt-chrome (classé CMR) et les alliages Ti-6Al-4V (du fait des effets à long terme de la présence du vanadium et de l'aluminium). Ainsi, les RMPEA composés d'éléments biocompatibles (Ti, Nb, Zr, Ta, Hf, Mo) seraient une solution matériau de choix.
- ❖ Dans ce contexte, les alliages Ti-Nb-Zr-Ta-Mo sont de plus en plus étudiés pour leurs potentiels dans les applications de bio-implants : module d'élasticité inférieur aux Ti-6Al-4V, biocompatibilité comparable à celle du titane commercialement pur. De plus des alliages Ti-Nb-Zr-Ta ont montré une résistance à l'usure supérieure aux matériaux précédemment cités.
- ❖ Malgré leurs potentiels, les alliages Ti-Nb-Zr-Ta-Mo doivent encore être étudiés de façon plus exhaustive. Une étude, à composition définie, sur les propriétés mécaniques, physiques, chimiques et biologiques d'un tel alliage est nécessaire pour concrétiser l'intérêt de ces matériaux dans le domaine biomédical.

2 Matériel et méthodes

Dans le cadre de cette étude, de nouveaux alliages à multiéléments principaux réfractaires sont développés via le procédé de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). Ce dernier est décrit ci-dessous ainsi que les techniques de préparation, de caractérisation microstructurale et mécanique.

2.1 *Élaboration par fusion à l'arc électrique*

Les RHEA, étant par définition des alliages à haut point de fusion, sont conventionnellement élaborés par le procédé de fusion à l'arc électrique. Ce dernier permet d'atteindre des températures suffisantes à la fusion de tous les éléments ici présents. Afin de pouvoir étudier la faisabilité par voie conventionnelle, des lingots ont été élaborés par le procédé de fusion à l'arc électrique. Le dispositif se compose d'une enceinte étanche permettant de travailler sous atmosphère contrôlée, d'un creuset ainsi que d'une électrode infusible en tungstène. Lorsqu'un courant est appliqué dans cette dernière, un arc électrique se crée par différence de potentiel entre l'électrode et le métal. Dans un premier temps, une pastille de titane est fondue afin d'absorber l'oxygène et l'azote présents dans l'enceinte du four et de minimiser les sources de pollution (Figure 2.1a). La matière première (poudre, bloc, copeau, fil ...) préalablement placée dans le creuset est ensuite fondue. Cette technique permet d'atteindre des températures de l'ordre de 3 600 °C et donc de fondre des éléments réfractaires comme le tantale par exemple. Le lingot, Figure 2.1b, est refondu et retourné plusieurs fois afin d'homogénéiser la répartition des éléments dans le matériau, cette opération est notamment nécessaire, car les éléments lourds auront tendance à tomber dans le bas du lingot. Dans le cas présent, deux alliages mères ont été réalisés afin de faciliter la mise en solution de tous les éléments, le premier étant un alliage Ti-Nb-Mo et le second un alliage Nb-Ta. Ces lingots ont été élaborés en collaboration avec l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE) qui maîtrise parfaitement le procédé.

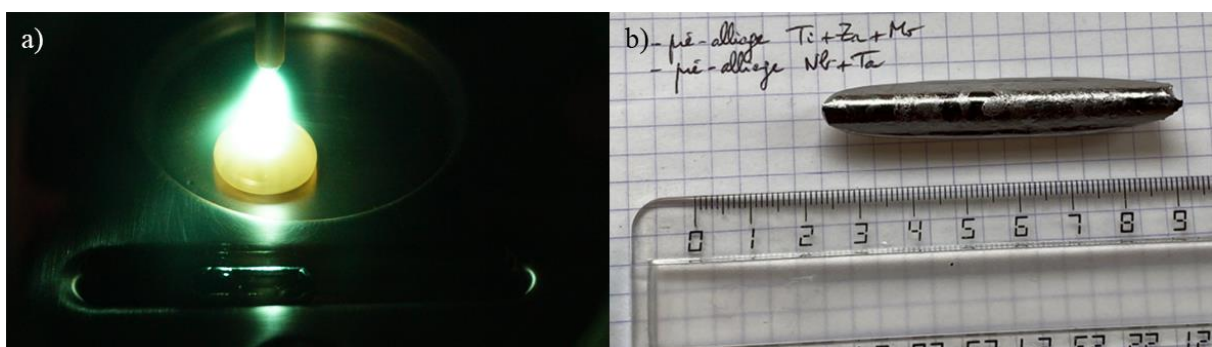


Figure 2.1 : Procédé de fusion à l'arc électrique. a) enceinte du four à arc [133]. b) lingot de TNZMT15 obtenu par fusion à l'arc électrique.

2.2 Élaboration par voie SLM

Comme décrit dans le chapitre précédent, la fusion laser sur lit de poudre, Selective Laser Melting (SLM) ou Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) est un procédé d'élaboration de matériaux métalliques par fabrication additive. La matière première, la poudre, est localement portée à sa température de fusion via un laser avant de rapidement refroidir formant ainsi, couche après couche, une pièce en trois dimensions.

2.2.1 Élaboration des poudres

Les poudres nécessaires à l'élaboration par SLM requièrent une morphologie sphérique afin de lui conférer une meilleure coulabilité. Cette dernière étant la capacité de la poudre à s'écouler librement et de manière individuelle pour former un tapis homogène [134]. Un mauvais écoulement de la poudre lors du dépôt peut favoriser l'apparition de pores et donc détériorer l'intégrité physique de la pièce finale. Un second critère entre en jeu pour l'obtention d'une pièce avec une densité maximale : la taille des poudres. L'épaisseur de couche étant fixée à 30 μm pour tous les échantillons préparés lors de ces travaux de recherche, des poudres avec une taille médiane de 30 μm ont été utilisées. La distribution des tailles des poudres est donnée dans le Tableau 2.1.

Les poudres ont toutes été obtenues par un procédé d'atomisation en phase gazeuse (EIGA : Electrode Induction Melting Inert Gaz Atomization). Pour ce faire, un barreau est forgé et sert d'électrode dans une colonne d'atomisation, dans cette colonne l'électrode est chauffée par induction et des gouttelettes de métal en fusion vont couler à sa pointe. Par l'action d'un jet de gaz laminaire à haute pression, les gouttelettes vont être soufflées et ainsi refroidies puis solidifiées au cours de leurs chutes. Les particules sphériques ainsi obtenues sont séparées selon leurs tailles en passant dans différents tamis.

Deux types de poudres ont été utilisés lors de cette étude, des poudres contenant d'une part les éléments individuellement purs et d'autre part de la poudre préalliée. Les poudres élémentaires de Ti (grade 2), Zr et Mo proviennent de la société Eckart, les poudres élémentaires Nb et Ta ainsi que la poudre préalliée de la société Taniobis GmbH. Les certificats délivrés par les fournisseurs peuvent être retrouvés en annexe A.

	D ₁₀ (μm)	Poudres élémentaires	
		D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
		1 ^{er} lot	
Titane (Ti)	11	26	45
Zirconium (Zr)	14	35	56
Niobium (Nb)	14	32	57
Tantale (Ta)	16	32	56
Molybdène (Mo)	7	18	35
		2 ^e lot	
Titane (Ti)	13	31	50
Zirconium (Zr)	15	34	55
Niobium (Nb)	23	35	52
Tantale (Ta)	19	33	54
Molybdène (Mo)	9	22	42
		Poudre préalliée	
Ti-Nb-Zr-Ta-Mo	-	-	63

Tableau 2.1 : Granulométrie des différentes poudres utilisées au cours de cette étude, D₁₀ : premier décile, D₅₀ : cinquième décile et D₉₀ : neuvième décile.

2.2.2 Préparation des poudres

La première étape de la préparation des poudres consiste, dans le cas des poudres élémentaires, à formuler le mélange selon les quantités données dans le Tableau 2.2. La deuxième étape, nécessaire que ce soit pour la poudre préalliée ou pour le mélange formulé, consiste à mélanger les poudres dans un mélangeur dynamique 6 axes (Turbula® T2C) (Figure 2.2a) pendant 1 h à 50 rotations par minute (rpm) afin d'obtenir un lot de poudres avec une taille de particule et une répartition homogène des éléments. Cette étape demande un soin particulier pour éviter les gradients de concentration dans le mélange formulé et pour avoir des couches de poudres avec des tailles homogènes. La poudre peut être mise dans un four à 300 °C pendant 1h pour minimiser l'humidité et améliorer la coulabilité.

		Ti	Nb	Zr	Ta	Mo
Nuance 7.5	%m	20,1	27,8	27,3	16,2	8,6
	%at	35	25	25	7,5	7,5
Nuance 2.5	%m	24,2	33,7	33,1	5,9	3,1
	%at	39	28	28	2.5	2,5

Tableau 2.2: Composition des alliages TiNbZr-(Mo,Ta)_x (X=5 ; 15)

2.2.3 Procédé SLM

Les matériaux présentés dans ce manuscrit sont issus du procédé SLM (voir chapitre 1 figure 1.7), élaborés sur une machine SLM 125HL (Figure 2.2b) en partenariat avec Z3DLab SAS. La première partie de l'étude était destinée à optimiser les paramètres d'élaboration afin d'obtenir un matériau ne présentant pas ou peu de fissure ou défaut majeur. La puissance du laser est capée à 200W, la vitesse à 1 500mm.s⁻¹, le spot du laser mesure 80 µm de diamètre et l'épaisseur de couche est fixée à 30 µm. La plateforme d'impression en titane est systématiquement préchauffée à 200 °C, limite de la machine, afin de diminuer les gradients de température [135]. Durant toute l'impression, un flux d'argon permet de travailler sous atmosphère inerte et de projeter les éjectas hors du tapis d'impression.



Figure 2.2: a) mélangeur dynamique 6 axes turbula T2C, b) machine SLM 125 HL, c) échantillons en sortie de machine sur le plateau d'impression

2.2.4 Stratégie de construction

La stratégie de passage du laser est un des paramètres cruciaux dans la stratégie d'élaboration SLM, en effet ce dernier peut permettre de diminuer les contraintes résiduelles en diminuant les gradients thermiques [136]. Dans cette étude, différentes stratégies ont été investiguées : le meander, le stripe ou encore la stratégie de damier (chessboard). Ces trois techniques sont rappelées ci-dessous (Figure 2.3):

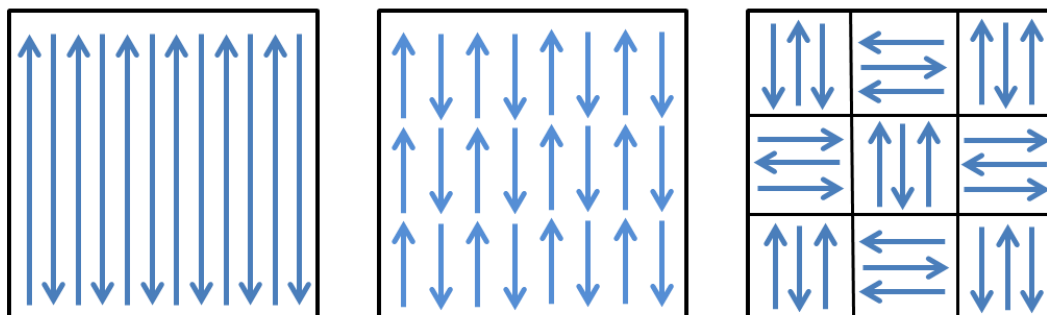


Figure 2.3: Schémas des trois stratégies de passage investiguées, respectivement de gauche à droite : Meander, Stripe, Chessboard.

De plus, entre chaque couche, une rotation de 67° autour de l'axe de construction est effectuée. Pour certains échantillons une stratégie de deuxième passage, Cross Hatching (CH) est utilisée, le laser passe alors deux fois sur la même couche avec une rotation de 90° par rapport au premier passage.

2.3 Préparation des échantillons

Comme illustré sur la Figure 2.2c, en sortie de machine les échantillons ne font qu'un avec le plateau d'impression, la première étape consiste donc à les désolidariser du support à l'aide d'une machine d'électroérosion Robocut α -C400iC de marque Fanuc.

Dans l'optique de limiter les contraintes libérées et l'écrouissage souvent créé lors des étapes de découpe, ce même procédé est par la suite utilisé pour découper les échantillons. Cette technique étant assistée par ordinateur. Il est ainsi possible d'obtenir des échantillons aux formes et orientations variées dans une même pièce SLM.

Les échantillons sont observés selon deux directions différentes, ils seront alors nommés selon les plans observés. Nous différencierons le plan XOY et le plan YOZ, respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe de fabrication (axe z) (figure 2.4). Les plans YOZ et XOZ ne sont pas différenciés du fait de la rotation appliquée entre chaque couche lors de l'élaboration.

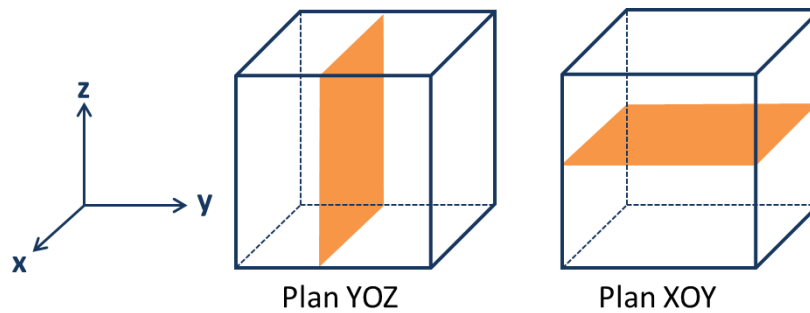


Figure 2.4 : Représentation des plans d'observations

Chaque échantillon dédié à la caractérisation microstructurale est coupé en deux suivant le schéma de la Figure 2.4 afin d'observer les microstructures à cœur et de s'affranchir des effets de bord potentiels. En vue des différentes caractérisations envisagées, les échantillons ont été préparés par polissage mécanique sur des polisseuses de la marque Struers. Dans un premier temps avec des papiers de carbure de silicium SiC de 600p à 2400p, dans un second temps avec des solutions de suspensions diamantées de 9, 3 et 1 μm . Pour les analyses le nécessitant, un polissage de finition à l'OPS (Oxide Polishing Suspension) a été réalisé pour obtenir un résultat poli-miroir minimisant l'écrouissage. Les échantillons ainsi polis sont ensuite passés dans un bain d'éthanol aux ultrasons pour enlever les particules d'OPS résiduelles.

Les échantillons les plus complexes, à savoir ceux issus d'une poudre formulée, peuvent être enrobés dans une résine époxy contenant des particules de carbone pour permettre une conduction des électrons afin d'être observés dans un Microscopie Électronique à Balayage (MEB). L'enrobage est réalisé à l'aide d'une enrobeuse à chaud CitoPress-30 de chez Struers et d'une résine de la gamme PolyFast du même fournisseur. Ces échantillons une fois enrobés sont polis selon le protocole précédent puis une étape de finition à la polisseuse à vibration Vibrotech 300 est réalisée dans une solution d'OPS diluée (2/3 d'eau + 1/3 d'OPS) pour des durées allant de 2 h à 6 h.

2.4 Caractérisation physico-chimique

Différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre, dans un premier temps à l'aide d'un MEB FEG Zeiss® Supra 40VP équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE2) et d'électrons rétrodiffusés (BSD) ainsi que d'une caméra EBSD (Electron Back Scattered Diffraction). Dans un second temps, un MEB Zeiss® Gemini 360 équipé d'une caméra EBSD et EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) Oxford® a été utilisé pour les analyses à plus fine échelle.

2.4.1 Observation microstructurale

Les échantillons polis sont ensuite observés au MEB avec une tension de 15 keV et une distance de travail de 10 mm. Les premières observations sont réalisées avec un détecteur SE2 permettant d'obtenir une image en haute résolution s'appuyant sur un contraste topologique. Ce type d'imagerie est principalement utilisé pour l'observation des défauts tels que des porosités, des fissures ou encore des poudres partiellement fondues.

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction entre les électrons du faisceau (électrons incidents) et les noyaux des atomes du matériau, plus l'élément est lourd, c'est-à-dire qu'il possède un numéro atomique élevé, plus il produira d'électrons rétrodiffusés. Un élément lourd apparaîtra alors plus brillant qu'un élément plus léger, c'est ce qui permettra au détecteur BSD d'observer des contrastes chimiques. Cette technique permettra ici de différencier les poudres partiellement fondues de tantale et celles de molybdène.

Des analyses d'images ont été réalisées à partir des différents clichés MEB obtenus lors de ces travaux. Elles ont été effectuées en utilisant le logiciel ImageJ, sur la base de plusieurs images prises à différents endroits d'un même échantillon, jugées représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

2.4.2 Cartographie EBSD

Pour ce type d'analyse, les échantillons sont polis pendant 30 min à l'OPS pour avoir une surface poli-miroir sans couche écrouie. En effet, les électrons ne pénétrant que les premières couches du matériau, il est important que celles-ci ne soient pas déformées par la préparation de l'échantillon. Pour optimiser le signal, une tension de 20 keV est appliquée et une inclinaison de l'échantillon à 70° par rapport au faisceau incident est opérée. Les électrons incidents focalisés sur le matériau vont alors diffracter dans de nombreuses directions, parmi ces électrons diffractés certains seront en condition de Bragg et diffracteront donc une famille de plans atomiques du cristal. Ces électrons, ainsi diffractés par ces plans forment deux cônes de diffraction, ceux-ci sont alors captés par un écran de phosphore proche de l'échantillon (Figure 2.5). L'ouverture des cônes étant suffisamment grande pour que ces derniers soient comparables à des lignes sur l'écran, les deux lignes forment ainsi une bande appelée bande de Kikuchi. Comme le décrit la loi de Bragg chaque famille de plans a son propre angle de diffraction et donc ses propres bandes de Kikuchi, ainsi grâce aux clichés de ces bandes il est possible de déterminer les plans diffractants et donc l'orientation du cristal. La Figure 2.5 schématise les étapes de l'obtention d'une cartographie de figure de pôle inverse (IPF).

Les analyses EBSD présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec une caméra EBSD, le traitement des données obtenues avec le logiciel Nordif et l'exploitation des données avec le logiciel OIM version 7.3.

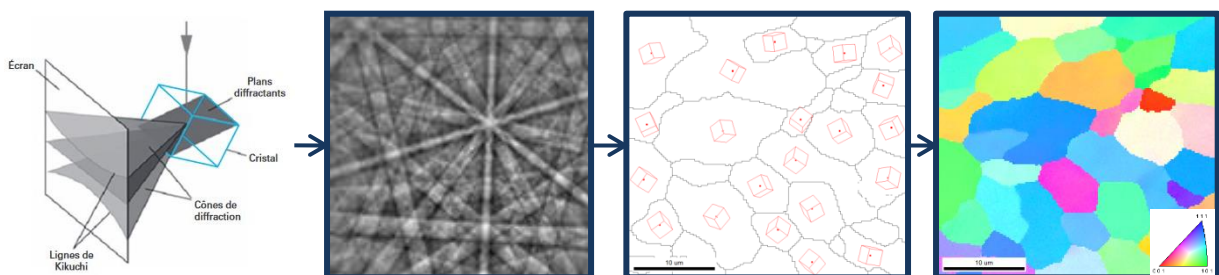


Figure 2.5: De gauche à droite : schéma de diffraction des familles de plans cristallins; lignes de Kikuchi captées par l'écran de phosphore; cartographie des orientations des mailles cristallines dans chaque grain; cartographie de figure de pôle inverse [137,138]

* IPF

La cartographie dite IPF, pour Inverse Pole Figure, représente l'orientation cristallographique des plans hkl par rapport à la normale au plan. Elle peut donner une représentation qualitative de la texture locale du matériau (Figure 2.5).

* *Cartographie des joints de grains*

Cette analyse est basée sur les désorientations présentes entre deux plans voisins, si cet angle est égal ou supérieur à 15° alors on considère que les deux plans appartiennent à deux grains différents. Pour une désorientation inférieure à cette valeur, on dit alors que le grain est composé de sous-grains. Cette cartographie permet entre autres de visualiser la morphologie des grains. Un grain étant constitué d'au moins 3 pixels. La largeur de ces derniers est définie par le pas d'analyse. Les joints de grains (> 15°) seront appelés joints de grains à forte désorientation (HAGB) et les sous-joints de grains (< 15°) seront appelés joints de grains à faible désorientation (LAGB).

La taille de grain peut être exprimée de deux façons : en nombre ou en aire. Dans le premier cas, la formule 2.1 est utilisée. Dans le second, cette moyenne est pondérée par la fraction d'aire de chaque grain (formule 2.2) pour tenir compte des différences de taille de grain au sein de la microstructure.

$$d_{nombre} = \frac{1}{N} \sum d_i \text{ (}\mu\text{m)} \quad (2.1)$$

$$d_{aire} = \frac{\sum A_i d_i}{\sum A_i} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (2.2)$$

Avec N le nombre total de grain, d_i le diamètre du grain i et A_i la fraction d'aire du grain i.

* *Cartographie Kernel Average Misorientation (KAM)*

La désorientation locale au sein d'un même grain peut être imagée par cette technique. Le logiciel OIM mesure la désorientation d'un pixel par rapport à ses proches voisins, excluant les angles dépassant la limite établie comme seuil, ici fixée à 5° pour se focaliser sur les désorientations relatives aux dislocations et non aux sous-joints de grains. Les analyses sont réalisées avec une étude allant jusqu'au 3^e voisin (Figure 2.6).

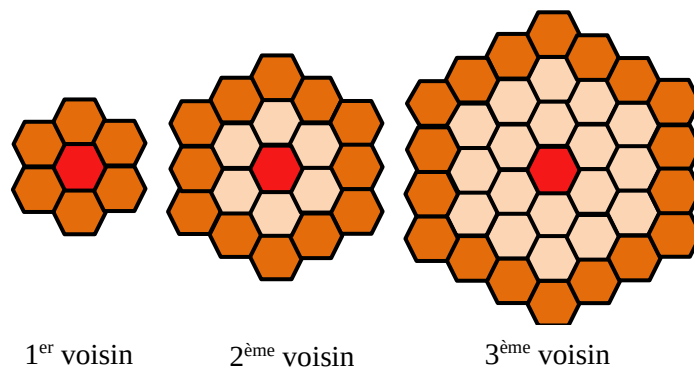


Figure 2.6: Schéma représentant les 1ers, 2ème et 3ème voisin pris en compte dans le calcul d'un KAM

2.4.3 *Spectroscopie EDX*

La spectroscopie de rayon X (EDX) a été réalisée à l'aide du MEB Zeiss® Gemini 360 et de la sonde EDX Oxford®, le traitement des données a ensuite été réalisé grâce au logiciel Aztec de la marque Oxford®. Les analyses sont semi-quantitatives dans la mesure où elles sont réalisées sans l'utilisation

des témoins standards. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 7 keV afin d'optimiser la détection du zirconium, niobium et molybdène tout en restant dans la plage d'émission du titane.

Ces analyses permettent, grâce à la diffraction des rayons X, de déterminer les éléments chimiques présents dans les premiers microns sous la surface. L'excitation des électrons présents sur les différentes couches électroniques (K, L ou M) va donner naissance à l'émission de rayons X, ces dernières possédant une énergie précise et unique pour chaque couche électronique et pour chaque élément chimique. Plus l'élément possédera d'électrons plus il faudra une énergie importante pour atteindre les couches électroniques proches du noyau, ce qui dans notre cas rend parfois l'identification du tantale plus compliqué du fait de ses 73 électrons.

2.4.4 Diffraction des rayons X

Les identifications des phases en présence ont été réalisées avec une machine Intel equinox 1000 à sources cuivre λ ($K\alpha_1$) = 0,154 nm. Une fois le spectre obtenu, le logiciel Match 3.0 est utilisé pour identifier les phases, une fois celles-ci déterminées le diffractogramme et les phases sont compilés dans le logiciel Maud afin d'obtenir, par la méthode de l'affinement Rietveld, différents paramètres comme le paramètre de maille. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme et d'essayer de le faire coïncider avec celui obtenu expérimentalement en modifiant différents paramètres tels que les paramètres de maille ou les tailles de cristallites.

Le paramètre de maille de la phase correspondante est principalement déterminé par la position des pics. Dans le cas des HEA, l'importante distorsion de la maille rend parfois cette étape plus compliquée. L'intensité des pics, quant à elle, peut être facteur de plusieurs paramètres tels que la texture, la taille des cristallites ou encore les déformations du cristal.

2.4.5 Mesure de densité

La densité des poudres ainsi que celle des matériaux élaborés ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc II 1340. Le fonctionnement de cet instrument repose sur les propriétés des gaz parfaits, en plus d'être inerte l'hélium à la caractéristique d'être extrêmement petit ce qui lui permet d'occuper toutes les porosités ouvertes de l'échantillon. Une chambre A, d'un volume précis connu, est remplie de gaz jusqu'à une pression donnée puis ce même gaz passe dans la chambre B contenant l'échantillon, la différence de pression dans la chambre A permet ainsi de déterminer le volume de la chambre B. La mesure est réalisée vingt fois pour obtenir une statistique suffisante et les chambres sont purgées plusieurs fois entre chaque mesure.

2.5 Post-traitement

Dans le cadre de l'optimisation continue des microstructures brutes de fabrication, des post-traitements ont été mis en œuvre, non seulement en vue d'une relaxation des contraintes résiduelles issues de l'impression, mais également à des fins d'homogénéisation chimique. Ces post-traitements ont été réalisés par des recuits sous atmosphère contrôlée.

2.5.1 Recuit sous atmosphère contrôlée

La fusion laser sur lit de poudre en raison de ses températures de refroidissement extrêmement rapides est un procédé d'élaboration qui génère d'importantes contraintes internes [65]. Ces dernières, si elles ne sont pas relaxées, peuvent mener à la déformation de la pièce lors de la découpe ou à l'apparition de fissure. Pour prévenir ces complications, des recuits de relaxation peuvent être réalisés.

Ainsi, des recuits ont été réalisés sur un four tubulaire Nabertherm (Figure 2.7). Les recuits ont été réalisés sous argon afin d'avoir une atmosphère protectrice et éviter tout phénomène d'oxydation ou de nitruration. Le tube où est positionné l'échantillon est mis sous vide puis il est rempli d'argon. Ce cycle de mise sous vide/remplissage est reproduit 3 fois avant chaque recuit. L'enceinte thermostatée du four est préalablement chauffée à la température de consigne avant que le tube contenant l'échantillon ne soit introduit dans l'enceinte afin de minimiser le temps de montée en température de l'échantillon. De même, pour le refroidissement, l'enceinte (amovible) est retirée de l'échantillon et des ventilateurs sont activés pour accélérer la descente en température.



Figure 2.7 : Four tubulaire Nabertherm.

2.6 Essais mécaniques

Dans l'optique de relier la microstructure et les propriétés mécaniques, différents essais ont été réalisés à température ambiante. Ainsi, dans le contexte de l'application visée, à savoir celle d'implants biomédicaux, des essais macroscopiques, majoritairement en compression uniaxiale ont été mis en œuvre, complétés de mesures locales par microdureté. Des essais de traction ont été également réalisés chaque fois que cela a été possible.

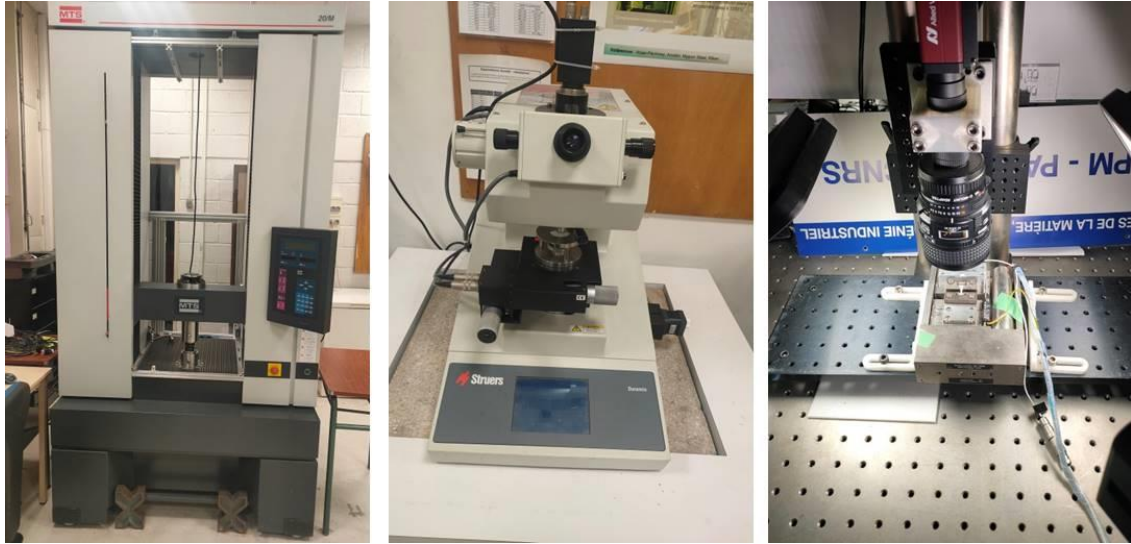


Figure 2.8 : De gauche à droite, machine d'essai mécanique MTS 20M, microduromètre Duramin, micromachine de traction Deben,

2.6.1 Essais de compression

Le comportement en compression des différents échantillons a été étudié à l'aide d'une MTS 20M (Figure 2.8) pour des vitesses allant de 10^{-4} à 10^{-2} s^{-1} . Les échantillons sont des parallélépipèdes de dimensions $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$, recouverts de téflon pour diminuer les frottements entre les plateaux et l'échantillon. De plus, des plateaux en acier haute résistance sont utilisés. Une attention particulière a été apportée lors de la découpe à l'électroérosion afin de garantir le parallélisme entre les faces des échantillons.

2.6.2 Essais de microtraction

Dans un premier temps, le comportement en traction a été étudié sur des éprouvettes aux dimensions réduites (zone utile de 8 mm^2). Le dispositif se compose d'une DebenTM (Figure 2.8) et d'une caméra réglée à 2 images par seconde afin d'analyser le mouchetis préalablement peint sur les échantillons et permettant de suivre en temps réel la déformation des éprouvettes (Figure 2.9). La vitesse de déformation imposée est de 10^{-3} s^{-1} et les résultats obtenus sont ensuite traités à l'aide du logiciel GOM correlate 2019.

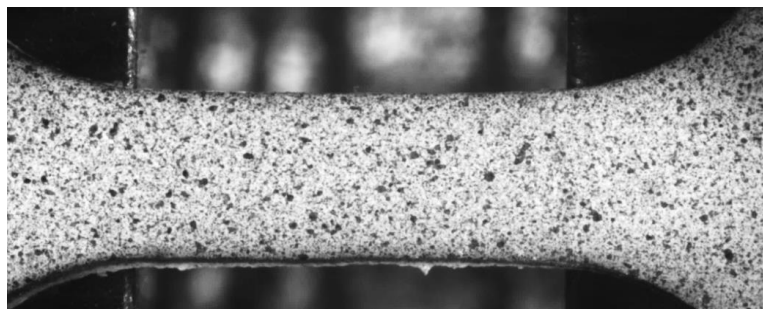


Figure 2.9: Photographie d'un mouchetis réalisé sur une éprouvette de microtraction

2.6.3 Mesure de dureté

La dureté des échantillons a été mesurée par microdureté. La dureté Vickers a été mesurée à l'aide d'un microduromètre Struers Duramin (Figure 2.8) équipé d'un indenteur diamanté, les valeurs de dureté sont obtenues grâce au logiciel Duramin. Une charge de 500P, équivalent à 4,91N, est appliquée pendant 10 s, un minimum de dix mesures est effectué lors de ces essais. La valeur de dureté est donnée par l'équation 2.1, où d est la moyenne des diagonales de l'empreinte laissée par l'indenteur (Figure 2.10a), F la force appliquée et g la constante de pesanteur.

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad (2.1)$$

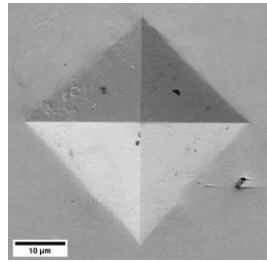


Figure 2.10 : Images MEB d'indentation de microdureté

3 Élaboration et optimisation des microstructures

Avant tout, il est utile de revenir sur le choix de l'alliage TNZMT pour les applications ciblées, à savoir le domaine des implants biomédicaux. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, les alliages de titane sont particulièrement appréciés du fait de leurs propriétés telles qu'une excellente biocompatibilité, une résistance à la corrosion ou encore une faible densité. Le titane à température ambiante possède une structure hexagonale compacte (HCP), mais une structure BCC à partir de 882 °C. Les alliages de titane HCP ont un module d'Young plus élevé que les alliages de titane BCC [139]. Un des enjeux du développement de nouveaux matériaux, pour le domaine du biomédical et particulièrement pour les implants orthopédiques, étant la minimisation de ce module d'Young, les alliages de titane β seront préférés. Afin de maintenir une structure BCC à température ambiante, des éléments bétagènes sont nécessaires. Ainsi, en plus de sa biocompatibilité, le niobium est choisi comme élément d'alliage dans les systèmes TNZ [102]. Dans cette association, le zirconium permet, dans les alliages β -stables, un affinement de la taille de grains et donc d'augmenter la limite d'élasticité en plus d'améliorer la résistance à la corrosion de l'alliage [101,105]. Le tantale quant à lui a été choisi pour renforcer la biocompatibilité et l'ostéointégration des alliages dans les systèmes TNZT, en plus d'une augmentation la résistance à l'usure [122]. Finalement, le molybdène permet, dans les alliages TNZMT, d'améliorer les propriétés mécaniques et surtout la résistance à l'usure et permettre aux alliages de titane de se rapprocher des alliages Co-Cr qui étaient jusque-là la référence pour les alliages fortement sollicités en friction.

Le développement d'un nouveau matériau passe en premier lieu par la maîtrise de son procédé de fabrication et par l'optimisation de celui-ci. Ainsi ce chapitre aura pour objectif de présenter les processus d'élaboration et d'optimisation des trois nuances d'alliages suivantes (compositions nominales) : $\text{Ti}_{39}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{28}\text{Mo}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}$ (TNZMT5) et $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$ (TNZMT15) formulés à partir de poudres individuelles, et $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$ (TNZMT15 préallié) issue d'une poudre préalliée. Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de sélectionner un jeu de paramètres considéré comme optimisé d'un point de vue de l'élaboration. Ces compositions ont été formulées comme une alternative économique des tous premiers alliages de cette famille, notamment l'alliage équimolaire $\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Mo}_{20}$ élaboré par voie conventionnelle [124,125,129].

Pour mémoire, le Tableau 3.1 présente quelques caractéristiques physiques et mécaniques des éléments chimiques utilisés dans la composition des matériaux étudiés dans cette recherche [140].

Métaux	T_f (°C)	VEC	R (Å)	Structure à RT	Structure à T_f	χ	ρ (g.cm ⁻³)	E (GPa)
Ti	1 668	4	1,47	HCP	BCC	1,54	4,50	116
Zr	1 855	4	1,6	HCP	BCC	1,33	6,50	90
Nb	2 477	5	1,47	BCC	BCC	1,60	8,57	105
Mo	2 623	6	1,4	BCC	BCC	2,16	10,22	330
Ta	3 017	5	1,47	BCC	BCC	1,50	16,65	186

Tableau 3.1: Propriétés physiques et mécanique des éléments chimiques présents dans le TNZMT. Avec T_f la température de fusion, VEC la concentration d'électrons de valence, r le rayon atomique, RT la température ambiante, χ l'électronégativité, ρ la densité et E le module d'Young

3.1 Formation de solution solide et loi des mélanges

3.1.1 Solution solide

Comme il a été possible de le voir dans l'étude bibliographique, les alliages à haute entropie sont définis comme étant des alliages possédant au moins cinq éléments dans des concentrations atomiques comprises entre 5 % et 35 % et formant une solution solide homogène [5,6]. Les alliages ici étudiés, à savoir le TNZMT5 et le TNZMT15 dont les compositions exactes sont rappelées ci-dessus, remplissent le prérequis des cinq éléments. Toutefois le TNZMT5 ne contenant que 2,5 %at. de Mo et 2,5 %at. de Ta, il ne peut être défini comme un HEA au sens strict du terme. Concernant le second critère, celui de la solution solide homogène, des prédictions basées sur des paramètres physiques peuvent être faites. Les paramètres présentés dans la section 1.1.1 sont appliqués aux alliages étudiés et sont récapitulés dans le tableau 3.1 ci-dessous. Ainsi les valeurs de δ , ΔH_{mix} et Ω (cf. section 1.1.1) semblent favorables à la formation d'une solution solide, le VEC quant à lui laisse présager la formation d'une solution solide de structure cubique centrée [7,9,15]. Il est cependant maintenant admis que ces lignes directrices ne s'appliquent qu'à certains systèmes d'alliages sélectionnés, et ne parviennent souvent pas à prédire la formation de phases pour d'autres alliages dans le large espace des systèmes possibles. En effet, se concentrer sur les règles de formation de solutions solides monophasées non ordonnées ne tient pas compte de l'opportunité majeure offerte par les alliages à éléments multiples, c'est-à-dire le passage des HEA monophasés aux MPEA dotés parfois de propriétés supérieures [141]. Ces dernières définitions s'affranchissent de la limite des cinq éléments et de la solution solide unique tant que la concentration des éléments principaux reste équiatomique ou quasi-équiatomique. Ainsi, selon les estimations et prédictions thermodynamiques le TNZMT15 et le TNZMT5 seraient propices à la formation de solution solide BCC.

	TNZMT5	TNZMT15	Critère	Formule
δ (%)	5,6	5,5	$< 6,6$ [8]	$\sqrt{\sum_i c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$
ΔH_{mix} (kJ.mol ⁻¹)	1,75	0,6	$-16 < \Delta_{\text{mix}} < 5$ [8]	$\sum_{i,j} 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}} C_i C_j$
Ω	13,69	47,57	$> 1,1$ [9]	$\frac{T_f \Delta S_{\text{mix}}}{ \Delta H_{\text{mix}} }$
VEC	4,35	4,47	Phase FCC : $\text{VEC} \geq 8$ Phase BCC : $\text{VEC} < 6,87$ [15]	$\sum_i c_i (\text{VEC})_i$

Tableau 3.2 : Paramètres physiques et critères de prédiction de solution solide. Avec δ la différence de rayon atomique, ΔH_{mix} l'enthalpie de mélange, C la fraction atomique ; r : rayon atomique, $\Delta H_{AB}^{\text{mix}}$: enthalpie de mélange du composé AB, T_f : température de fusion, ΔS_{mix} : entropie de mélange, VEC : concentration d'électrons de valence.

3.1.2 Loi des mélanges

La loi des mélanges, dans le cas d'une solution solide homogène, permet également la prédiction de paramètres physiques tels que la densité, la température de fusion ou encore des propriétés mécaniques telles que le module d'Young ou la limite d'élasticité. Parmi celles-ci, deux propriétés ont une importance particulière pour les applications envisagées : la masse volumique et le module Young, les deux devant être minimisées. La densité du TNZMT5 et TNZMT15 sont respectivement 6,64 g.cm⁻³ et 7,30 g.cm⁻³ ce qui reste inférieur en comparaison aux alliages Co-Cr qui ont une densité de 8,3 g.cm⁻³. Ces valeurs sont cependant supérieures au Ti-6Al-4V avec 4,43g.cm⁻³ [142]. Le second paramètre important est le module d'Young, il est nécessaire de se rapprocher de celui de l'os pour éviter les phénomènes de stress shielding [98], comme par exemple dans le cas des prothèses de hanche. La loi des mélanges prédit des modules d'Young de 110 GPa et 123 GPa respectivement pour le TNZMT5 et le TNZMT15. Ces valeurs sont plus élevées que celle de l'os, mais sont inférieures à celles des alliages Co-Cr et proches de celle du Ti-6Al-4V avec respectivement ~30 GPa, 210 GPa et 116 GPa [142]. Ainsi, selon la loi des mélanges, et du point de vue des caractéristiques susmentionnées, les alliages ici étudiés sont de bons candidats pour des applications orthopédiques.

	TNZMT5	TNZMT15	Formule
Densité	6,64	7,30	$\rho_{alliage} = \frac{\sum_i (C_i \cdot A_i)}{\sum_i (\frac{C_i \cdot A_i}{\rho_i})}$
T _{fusion} (°C)	2 002	2 086	$T_{F\ alliage} = \sum_i C_i \cdot T_i$
E (GPa)	110	123	$E_{alliage} = \frac{\sum_i (C_i \cdot V_i \cdot E_i)}{\sum_i (C_i \cdot V_i)}$
Re (MPa)	950	1 107	$Re_{alliage} = \sum_i (a_i \cdot C_i + b_i \cdot C_i^2)$

Tableau 3.3 : Propriétés physiques et mécaniques obtenues par la loi des mélanges ; C: fraction atomique; A : masse molaire; ρ : densité ; T : température de fusion; V : volume atomique ; a et b : constantes [7].

3.2 Élaboration des matériaux massifs : voie conventionnelle par fusion à l'arc électrique

Comme discuté dans l'étude bibliographique, les RHEA sont généralement fabriqués par fusion à l'arc électrique [26,27,35]. Ce procédé permet d'atteindre les températures élevées nécessaires à la fusion de ces matériaux. Des lingots de chaque nuance, TNZMT5 et TNZMT15, ont été coulés en suivant les étapes décrites en section 2.2, afin d'en analyser les microstructures et les propriétés mécaniques. Bien que les cinétiques impliquées soient différentes, ces matériaux serviront de référence et de comparaison pour les alliages obtenus par fabrication additive sur lit de poudre, qui seront abordés par la suite.

Dans un premier temps la masse volumique des matériaux a été mesurée par pycnomètre à hélium et les résultats suivants ont été obtenus : $\rho_{TNZMT5} = 6,82 \pm 0,04$ g.cm⁻³ et $\rho_{TNZMT15} = 7,36 \pm 0,02$ g.cm⁻³. On remarquera que ces valeurs sont très proches de celles estimées par la loi des mélanges (Tableau 3.3).

3.2.1 Caractérisation microstructurale des alliages TNZMT élaborés par fusion à l'arc

❖ Observations MEB et EBSD

Les observations MEB révèlent une structure dendritique marquée, pour les deux nuances (Figure 3.1a,b) ce qui est en accord avec la littérature sur ce type de procédé et d'alliage [125,127]. De plus, des porosités sont observables dans les deux lingots (Figure 3.1c,d), nous noterons toutefois que celles-ci sont plus nombreuses et légèrement plus grandes dans le cas du TNZMT15. Les microstructures révélées par EBSD sont présentées en Figure 3.1e,f à travers leurs IPFs. Ces matériaux ne présentent pas de texture notable et une taille de grains moyenne en aire $d_{\text{TNZMT5}} = 332 \mu\text{m}$ et $d_{\text{TNZMT15}} = 291 \mu\text{m}$. On notera également le caractère hors équilibre des joints de grains dans les deux microstructures ainsi qu'une sous structuration, délimitée par les LAGB, plus marquée dans le TNZMT15 que dans le TNZMT5.

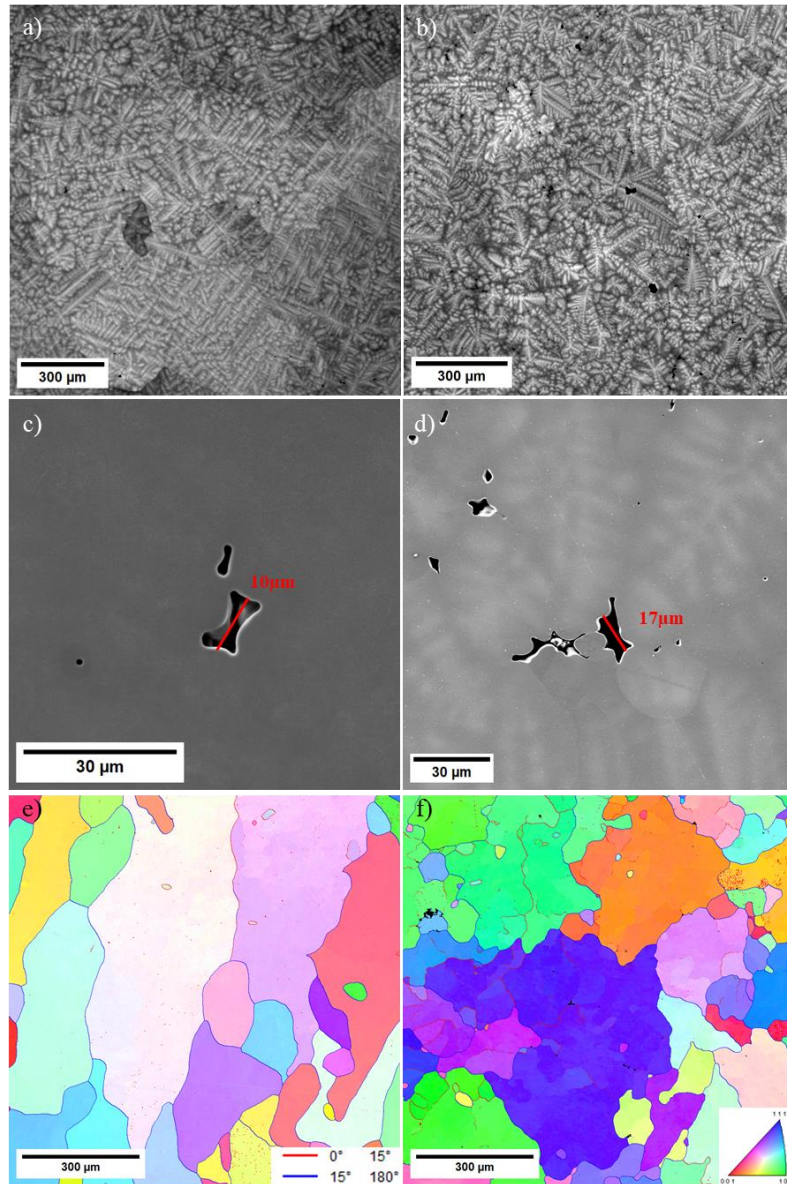


Figure 3.1: Observations MEB et EBSD des alliages TNZMT élaborés par fusion à l'arc électrique. a,c) clichés MEB (BSD) du TNZMT5. b,d) clichés MEB du TNZMT15. e,f) IPF des alliages TNZMT5 et TNZMT15 respectivement.

❖ Analyses chimiques par EDX

L'analyse EDX du TNZMT15 (Figure 3.2) montre une localisation du Ta, Mo et Nb dans les zones dendritiques tandis que le Ti et le Zr se retrouvent dans les zones interdendritiques. Ces observations sont en accord avec la littérature [124,143].

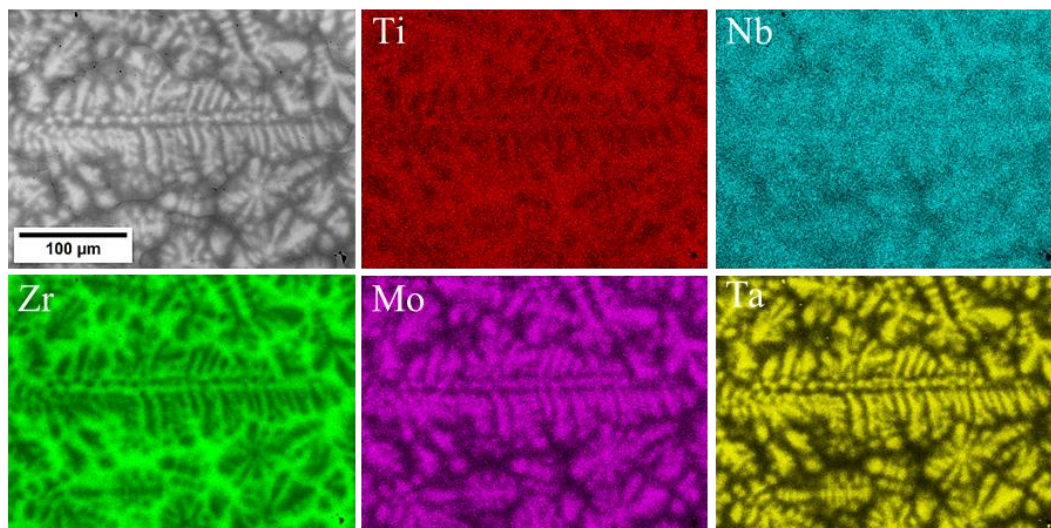


Figure 3.2 : Analyse EDX des ségrégations de la structure de solidification dendritique du TNZMT15 élaboré par fusion à l'arc électrique.

❖ Analyses par DRX

L'analyse par DRX présentée en Figure 3.3 indique, pour les deux nuances, une structure cristalline BCC, la largeur des pics pouvant être expliquée par une seconde structure BCC, résultats cohérents avec la littérature [125,129]. Les paramètres de maille de ces deux phases sont respectivement de $a_1 \text{ TNZMT5} = 3,357 \text{ \AA}$, $a_2 \text{ TNZMT5} = 3,362 \text{ \AA}$ et $a_1 \text{ TNZMT15} = 3,376 \text{ \AA}$, $a_2 \text{ TNZMT15} = 3,384 \text{ \AA}$. L'écart de paramètre de maille entre les deux phases est plus important pour le TNZMT15 que pour le TNZMT5, 0,24% et 0,14% respectivement, ceci pourrait s'expliquer par la concentration plus importante en Mo et Ta et donc à des ségrégations plus importantes.

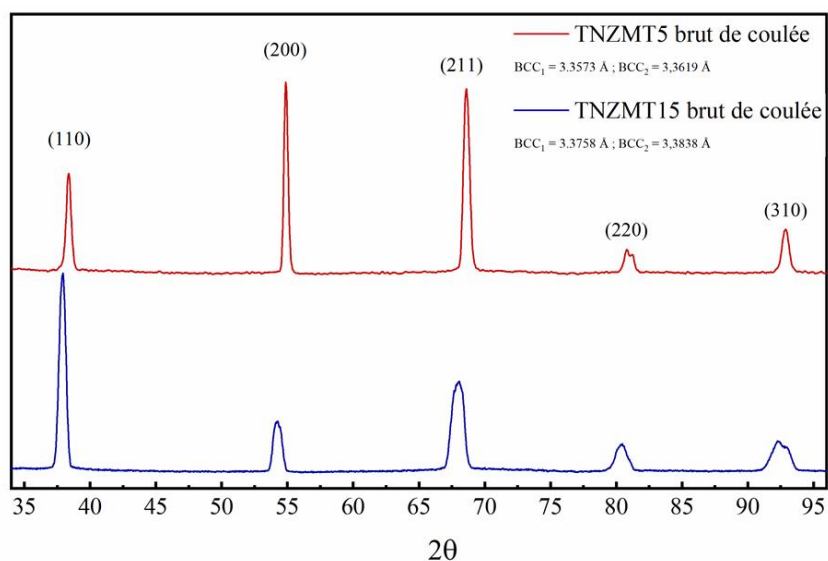


Figure 3.3 : Diffractogrammes DRX des matériaux TNZMT5 et TNZMT15 élaborés par fusion à l'arc électrique.

3.2.2 Évaluation du comportement mécanique en chargement quasi statique

Les propriétés mécaniques de ces matériaux ont été évaluées au moyen d'essais uniaxiaux en régime quasi statique en traction et en compression, à température ambiante. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 3.4. Pour assurer la reproductibilité, les essais ont été triplés et les courbes présentées sont des courbes moyennes. Ces essais ont montré une variabilité du module d'Young, possiblement due à une hétérogénéité du matériau et donc à un gradient chimique à travers le lingot, ce phénomène est décrit dans la littérature et est attribué à la disparition progressive de la structure de solidification dendritique à travers le lingot et donc à une atténuation des microségrégations [144]. Le module d'Young étant directement relié aux forces des liaisons atomiques, une disparition progressive de la structure dendritique pourrait alors modifier la partition des liaisons et donc expliquer cette variabilité du module d'Young selon l'endroit où est prélevé l'échantillon testé. Une seconde hypothèse est celle de la taille de grains, en effet, celle-ci pourrait être trop importante par rapport à la section de la zone utile des éprouvettes utilisées. Dans ce cas, le nombre de grains d'orientations différentes sollicités serait trop faible, donc non représentatif de l'ensemble du matériau et variable d'une éprouvette à l'autre. La nuance TNZMT5 montre, en traction, un comportement plus ductile que la nuance TNZMT15 ce qui peut être dû, entre autres, à la présence de porosités dans cette dernière. À contrario, l'augmentation de la teneur en Mo et Ta permet d'obtenir une limite d'élasticité plus importante, ce qui est en accord avec la littérature [145,146].

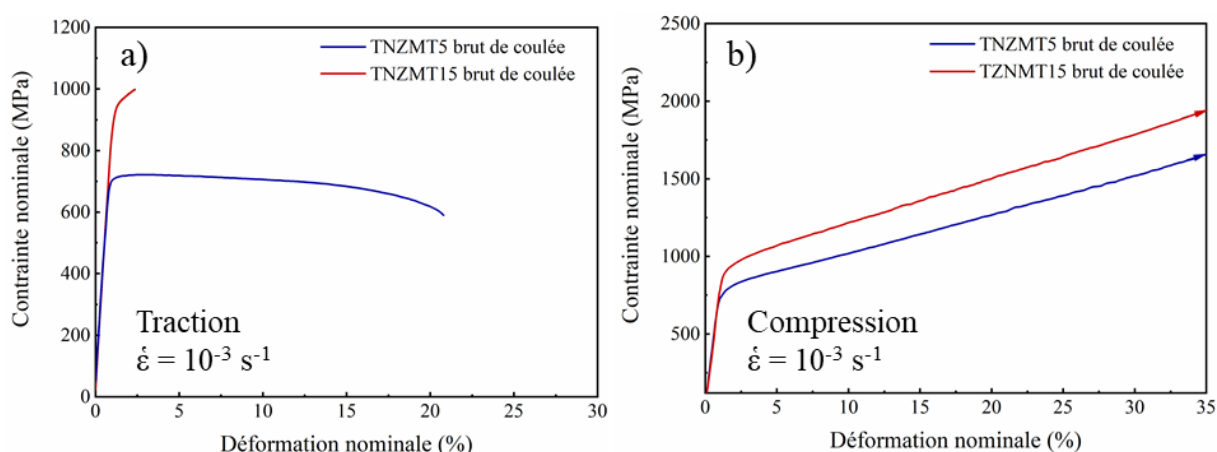


Figure 3.4 : Essais mécaniques quasi statiques des matériaux élaborés par fusion à l'arc. a) courbe contrainte nominale / déformation nominale en traction. b) courbe contrainte nominale / déformation nominale en compression.

	Limite d'élasticité en traction (MPa)	Résistance maximale en traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Allongement à rupture (%)	Limite d'élasticité en compression (MPa)
TNZMT5	668	721	77	21	710
TNZMT15	805	998	82	2	820

Tableau 3.4 : Propriétés en traction et compression quasi statique des matériaux élaborés par fusion à l'arc.

En résumé, l'étude des alliages issus de la fusion à l'arc a permis de confronter les estimations des propriétés physiques et mécaniques obtenues par la loi des mélanges aux résultats expérimentaux dans le cadre d'une voie d'élaboration conventionnelle. Ainsi comme prédit, une structure cubique centrée est belle et bien obtenue et les densités sont proches de celles attendues. Toutefois les propriétés mécaniques mesurées sont inférieures à celles estimées. Dans le cas du module élastique, les valeurs

expérimentales sont notablement basses, ce qui est encourageant dans le cadre des applications envisagées, et plus spécifiquement des implants orthopédiques. Mieux, les compositions du système TNZMT ici étudiées montrent une gamme de modules d'Young inférieurs à ceux présents dans la littérature [125,126,129,143]. Cela confirme l'intérêt des compositions choisies. Toutefois le procédé de fusion à l'arc présente quelques inconvénients, notamment en termes de volume de production et de la nécessité d'un traitement d'homogénéisation optimisé pour éviter les gradients chimiques qui créent des gradients de propriétés mécaniques ou encore la nécessité d'une étape de mise en forme. La fabrication additive, quant à elle, s'affranchit non seulement des contraintes de production, mais aussi des difficultés de créer des pièces complexes et spécifiques aux patients potentiels. Une telle approche est encore rarement mise en œuvre et appliquée sur les matériaux qui font l'objet de la présente étude. Celle-ci est décrite ci-après.

3.3 Élaboration par fusion laser sur lit de poudre (L-PBF)

La fusion laser sur lit de poudre est un procédé complexe qui nécessite la compréhension et la maîtrise de multiples paramètres afin d'obtenir des pièces aux microstructures optimisées et exemptes de défauts. De plus, les alliages réfractaires du fait de leurs températures de fusion élevées, ajoutent une complexité supplémentaire. Ainsi une étape d'optimisation du procédé d'élaboration est nécessaire afin d'obtenir des matériaux bruts de fabrication avec des propriétés mécaniques optimales.

La figure ci-dessous, issue des travaux de Sames et coll. [147] montre un aperçu de la relation entre les paramètres d'entrée et la physique sous-jacente pour atteindre les résultats optimaux en fabrication additive métallique. Parmi les paramètres cruciaux, l'énergie appliquée est un paramètre essentiel, comme nous le verrons par la suite. Nous aurons également l'occasion de revenir sur cette cartographie lorsque nous décrirons et discuterons de certains résultats observés ici.

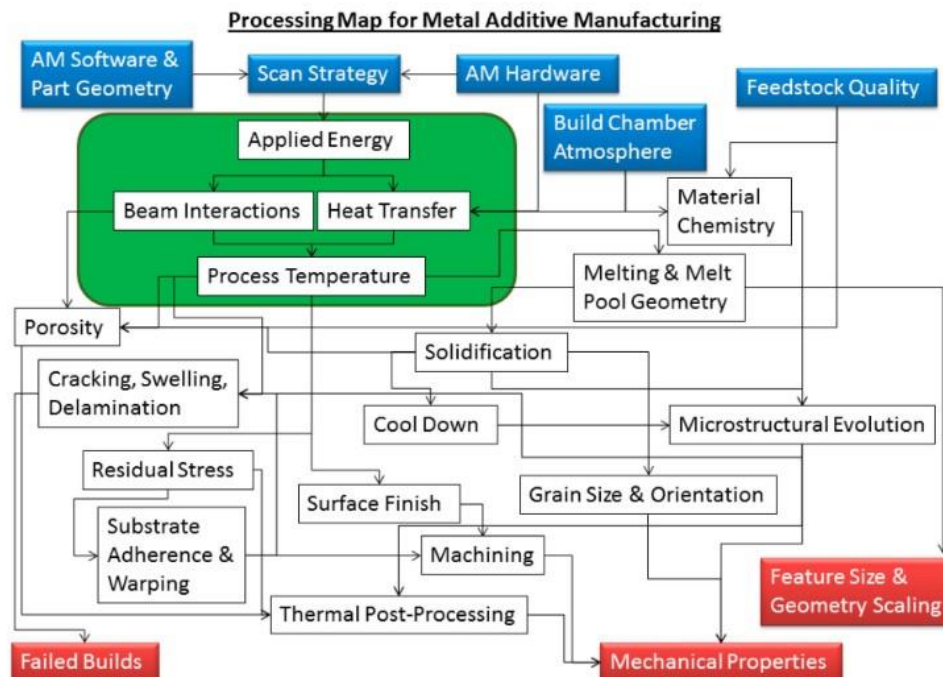


Figure 3.5 : Cartographie du procédé de fusion laser sur lit de poudre. Influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques.

3.3.1 Matière première : la poudre

Comme expliqué précédemment, deux types de poudres ont été utilisés, une poudre préalliée et une poudre formulée à partir d'éléments chimiques individuels. Pour rappel, ces poudres ont un diamètre moyen de 30 μm et sont sphériques, à l'exception du niobium, pour les poudres formulées.

La masse volumique des poudres a été mesurée par pycnométrie, les résultats sont les suivants : $\rho_{\text{TNZMT5}} = 6,692 \pm 0,004 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{\text{TNZMT15formulé}} = 7,314 \pm 0,003 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{TNZMT15préallié}} = 7,389 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$.

* Observations MEB et EDX

L'observation au MEB de la poudre préalliée, Figure 3.6a, révèle qu'une majorité de particules de poudre ont un diamètre inférieur à 30 μm et présentent une surface écaillée. La poudre formulée est, elle, issue d'un mélange pour l'alliage TNZMT15. Comme cela a été dit précédemment, on notera que certaines poudres ne sont pas sphériques, ces dernières n'impactent pas la coulabilité de la poudre.

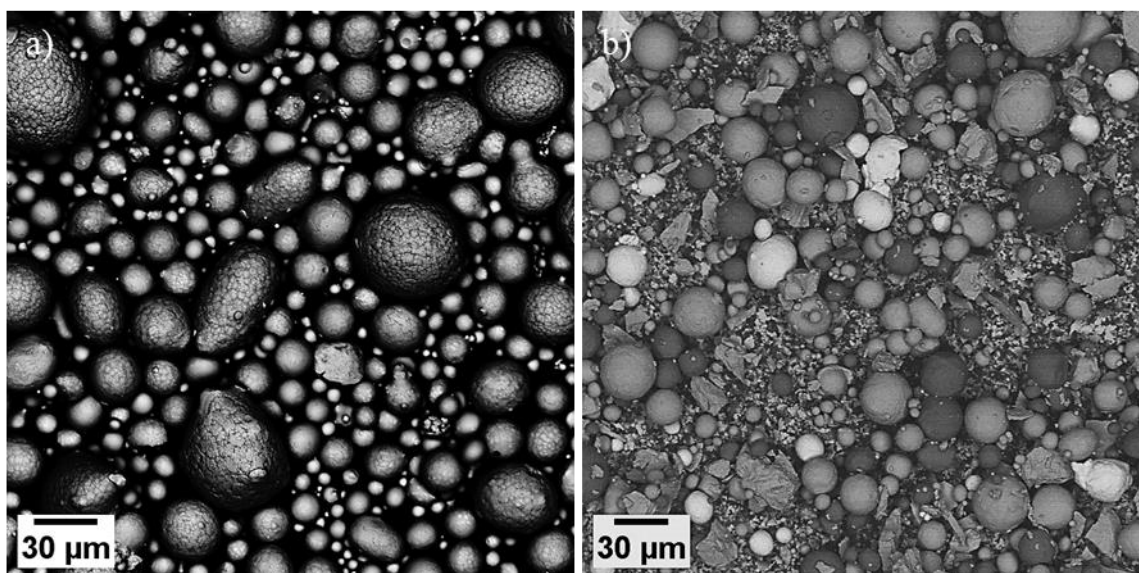


Figure 3.6 : Observations MEB des poudres TNZMT. a) poudre préalliée. b) poudre formulée.

Les analyses EDX, Figure 3.7, confirment l'homogénéité chimique de la poudre préalliée (Figure 3.7a) avec la présence de tous les éléments dans chaque particule de la poudre. Cependant, un zoom réalisé sur une particule (Figure 3.7b) a permis d'identifier la présence de microségrégations comme cela a été observé dans le cas du matériau élaboré par fusion à l'arc électrique. La différence visible étant la répartition du titane, dont la distribution paraît un peu plus homogène.

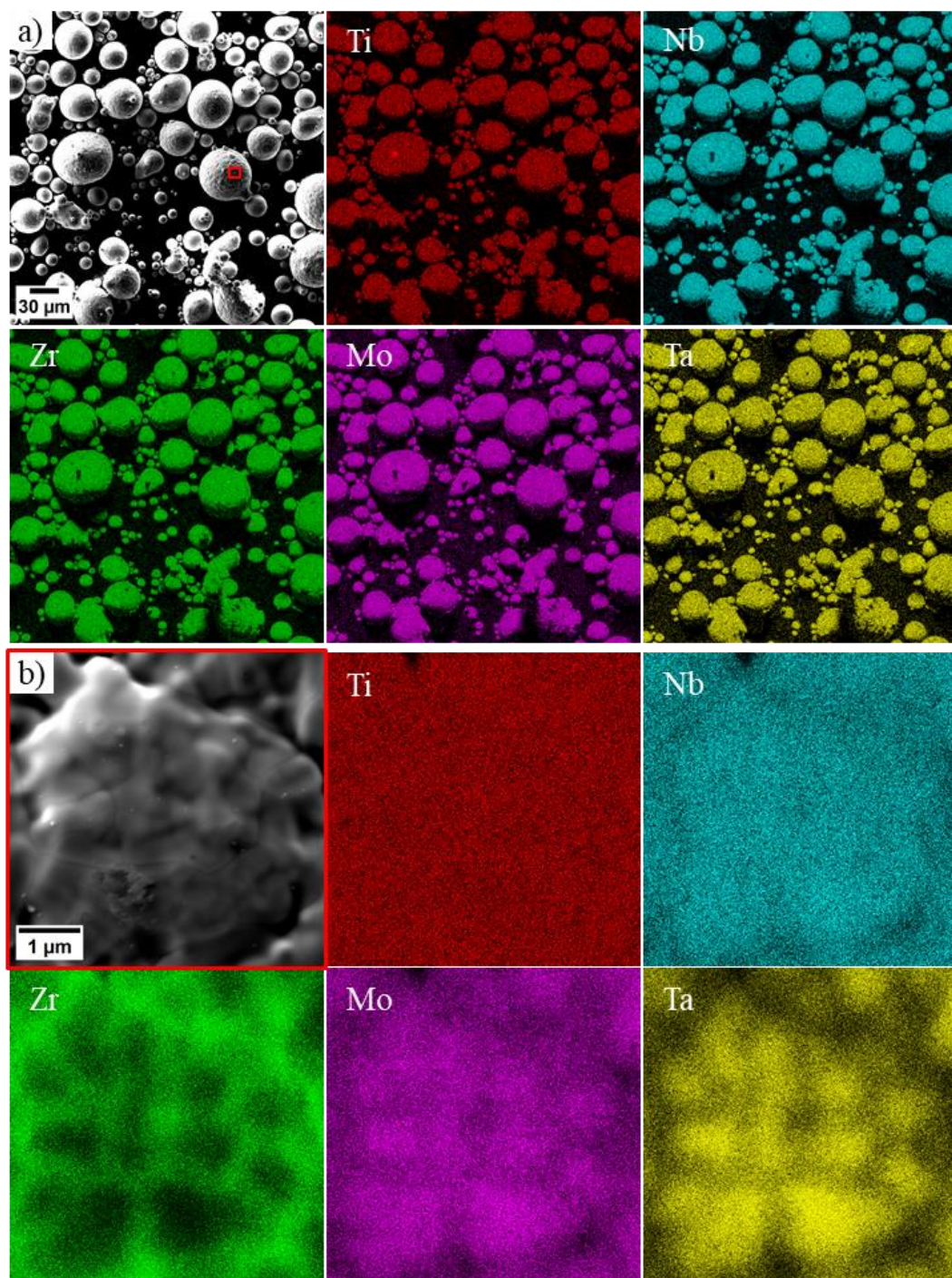


Figure 3.7 : Analyses EDX des poudres TNZMT15. a) poudres préallliées. b) Zoom, carré rouge, d'une poudre préallliée. c) poudres formulées.

La cartographie chimique en Figure 3.7c confirme la présence des cinq éléments composant le TNZMT dans la poudre formulée. Les poudres non sphériques sont identifiées comme étant du niobium. La ressemblance entre les cartographies de niobium et de molybdène est due à la proximité de leurs raies d'émissions dans la gamme d'énergie utilisée (7 KV), ainsi il faut uniquement tenir compte des zones les plus lumineuses pour les identifier.

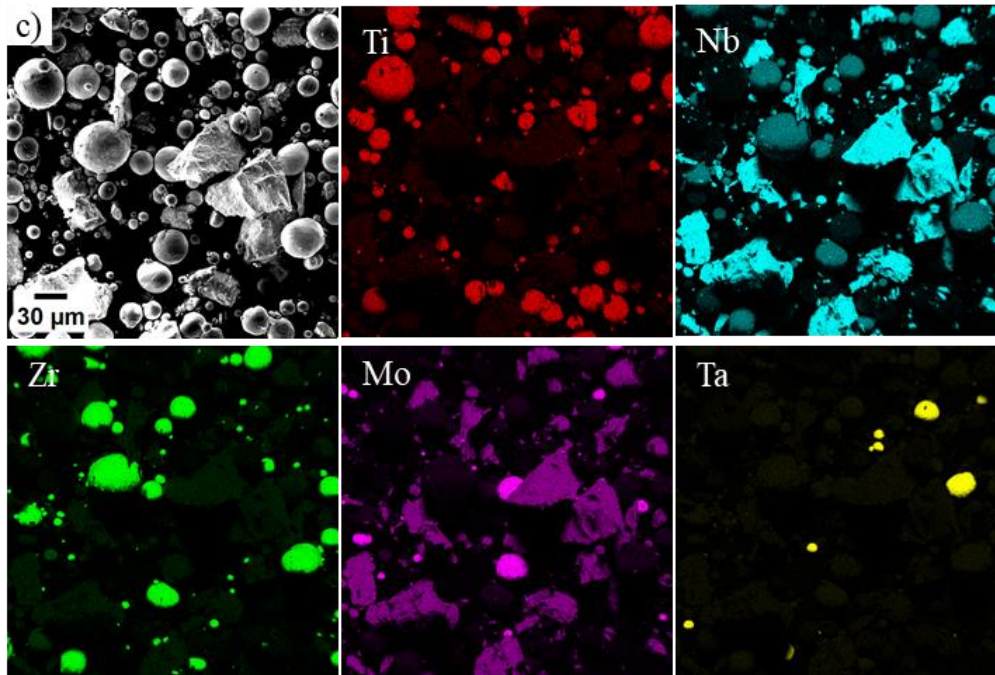


Figure 3.7 : Suite

* *Analyses DRX*

Les diffractogrammes DRX de ces deux types de poudres sont présentés en Figure 3.8. Ces analyses révèlent une structure cubique centrée pour la poudre préalliée, en accord avec les estimations faites dans la section 3.1.1. On notera toutefois la présence de deux phases BCC avec les paramètres de maille suivant : $a_{CC1} = 3,3725 \text{ \AA}$ et $a_{CC2} = 3,3346 \text{ \AA}$. Ce résultat est semblable à celui obtenu après fusion à l'arc avec toutefois un écart plus important entre les deux paramètres de maille, de l'ordre de 1,14 %. Les poudres formulées quant à elles montrent de nombreux pics permettant d'identifier chaque composant de l'alliage.

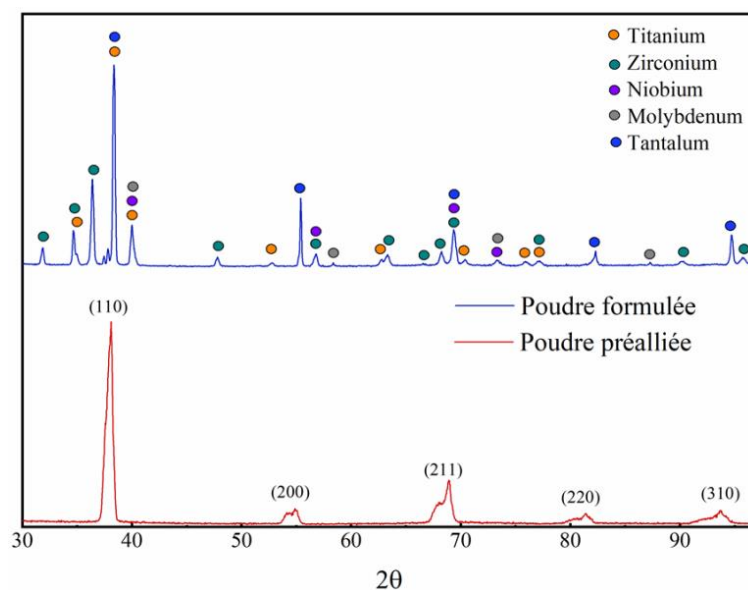


Figure 3.8 : Diffractogrammes DRX des poudres formulées et préallières.

3.3.2 Première campagne d'impression

La littérature étant relativement pauvre sur les systèmes Ti-Nb-Zr-Mo-Ta élaborés par L-PBF et notamment via le système SLM 125 HL une étape d'exploration et d'optimisation des paramètres d'élaboration a été nécessaire. Ainsi, une première campagne d'impression sur les trois nuances de matériaux a été menée avec les paramètres présentés en Tableau 3.5. Cette première étude a pris pour référence les travaux d'Ishimoto et coll. [130] qui utilisent le procédé SLM pour l'élaboration d'un alliage similaire, $Ti_{1.4}Nb_{0.6}Zr_{1.4}Mo_{0.6}Ta_{0.6}$, avec des poudres préallliées. Quatre énergies et deux stratégies de lasage, avec et sans Cross-Hatching (CH), ont ainsi pu être étudiées. Il convient de noter que la puissance du laser est limitée à 200W et que le diamètre du spot laser est de 80 μ m.

Puissance (W)	Vitesse (mm.s ⁻¹)	Écart vecteur (μ m)	Épaisseur de couche (μ m)	VED (J.mm ⁻³)
200	1 200	90	30	62
170	700	100	30	74
200	800	100	30	83
200	200	80	30	417

Tableau 3.5 : paramètre SLM de la première campagne d'impression.

Pour rappel le VED est calculé d'après la formule suivante :

$$VED = \frac{P}{v \cdot h \cdot e} \quad (1.4)$$

Avec P la puissance du laser, v la vitesse de balayage celui-ci, h l'écart vecteur et e l'épaisseur de la couche.

* Densité des échantillons massifs

Cette première campagne a permis d'évaluer l'imprimabilité par le procédé SLM des poudres non préallliées. Les mesures de masse volumique ont permis de mettre en évidence l'importance de la position des échantillons sur le plateau. En effet, les échantillons situés proche du flux d'argon (Figure 3.9a) montrent des valeurs de masse volumique plus faibles (Figure 3.9b). Ceci pourrait s'expliquer par la nature des défauts, décrits par la suite, présents dans ces échantillons et pouvant faire varier ces mesures. Ainsi, pour cette première campagne d'impression de la nuance TNZMT15 formulée, les masses volumiques obtenues varient de 7,37 g.cm⁻³ à 7,53 g.cm⁻³ pour les VED 62 et VED 417CH respectivement. Ces valeurs sont toutefois supérieures aux densités estimées par la loi des mélanges (voir le Tableau 3.3)

La mesure de masse volumique permet théoriquement d'estimer la densité du matériau et donc la présence ou non de porosité. Toutefois, dans le cas de matériaux hétérogènes, comme nous le verrons dans le cas des alliages TNZMT formulés, il est difficile d'estimer une densité théorique puisque la loi des mélanges est basée sur l'hypothèse d'une solution solide homogène. En effet, la solubilisation ou non de tous les éléments entraine une variation du paramètre de maille ce qui influe directement sur la

densité. Ainsi, toute source d'hétérogénéité induit un biais dans le calcul de la densité réelle et rend impossible la mesure d'un taux de densification précis.

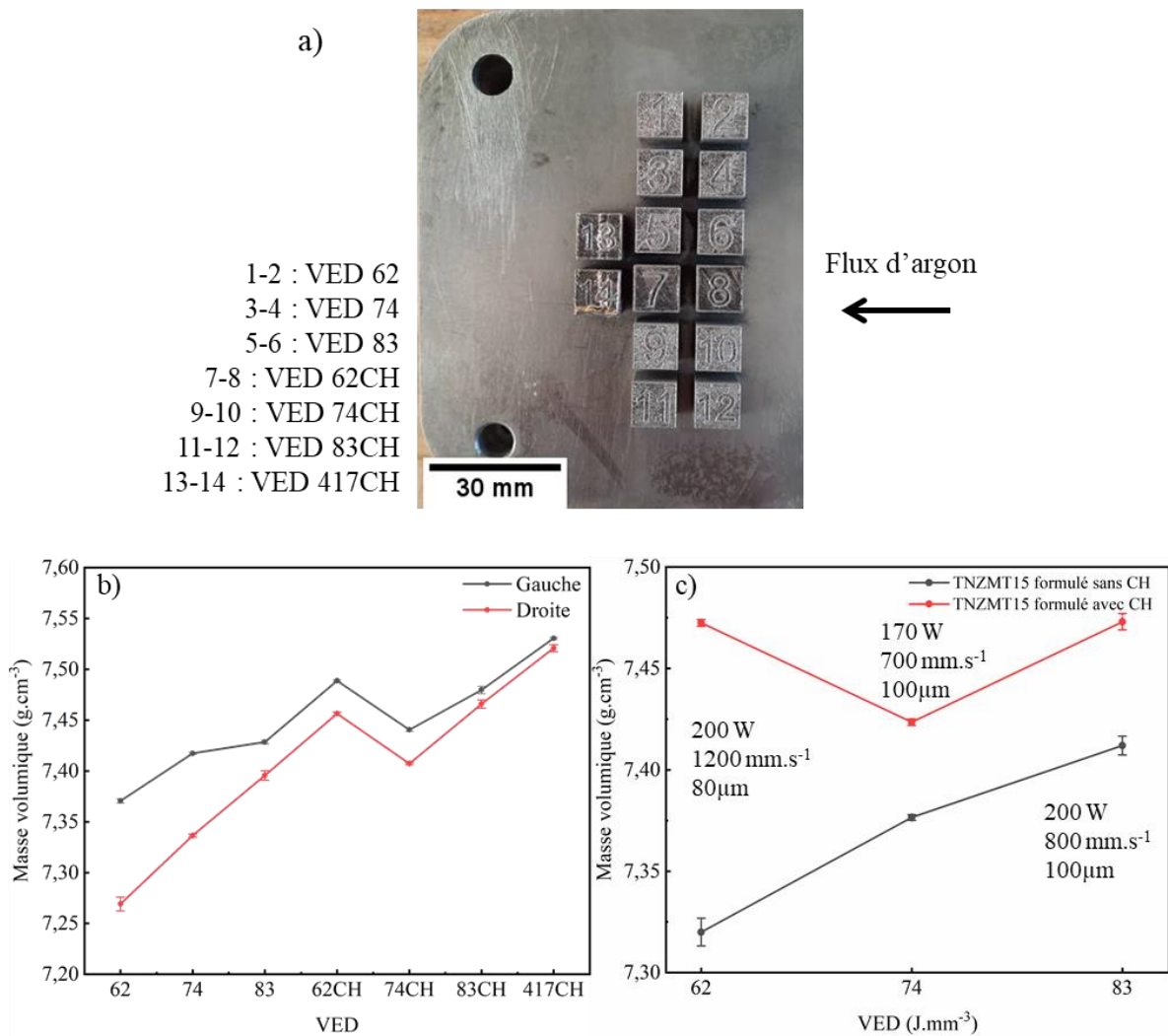


Figure 3.9 : Mesure de densité des échantillons de TNZMT15 issus de la première campagne d'optimisation. a) plateau d'impression du TNZMT15 formulé. b) influence de la position sur le plateau sur la densité des échantillons TNZMT15 formulés. c) influence de la stratégie de cross-hatching sur les échantillons TNZMT15 formulés.

Par ailleurs, si le pycnomètre ne permet pas de prendre en compte les porosités fermées, il nous permet toutefois d'observer qualitativement l'influence des paramètres d'élaboration sur la présence de ces porosités. La Figure 3.9c illustre l'influence de la stratégie CH. Pour une même énergie on constate que le matériau élaboré avec cette stratégie est plus dense, ce qui est en accord avec littérature [136,148].

Faire varier respectivement les trois paramètres, puissance, vitesse et écart vecteur, n'a pas permis de mettre en avant l'influence de l'un d'eux sur la qualité des pièces obtenues. Toutefois, les densités mesurées sur les échantillons sans CH mettent en évidence l'influence du VED, plus celui-ci augmente plus la pièce est dense. Ainsi, augmenter la puissance du laser ou diminuer la vitesse de balayage et l'écart vecteur permettrait d'augmenter le VED et par extension la densité des pièces élaborées. Cependant, Guan et coll. [149] ont montré qu'un recouvrement nul, soit de 0 %, des bains de fusion permettait, lorsque le ratio puissance/vitesse est correctement balancé, d'obtenir une fusion suffisante et donc une pièce dense. Ainsi, pour la seconde campagne d'optimisation l'énergie sera augmentée en

fixant la puissance du laser à 200 W (limite de la machine), l'écart vecteur à 80 μm (taille du spot laser) et en faisant varier la vitesse de balayage.

* *Classification des défauts d'élaboration en fonction de l'énergie volumétrique*

Les microstructures présentées en Figure 3.10a révèlent des porosités de type manque de fusion. Celles-ci sont caractérisées par leurs formes irrégulières et la présence de poudre à l'intérieur, elles sont caractéristiques d'une énergie (VED) insuffisante. Ces défauts peuvent ainsi être évités en ajustant les paramètres d'élaboration et notamment en augmentant l'énergie apportée au lit de poudre. Ces défauts sont donc de moins en moins présents au fur et à mesure que le VED augmente ce qui tend à augmenter la densité des pièces élaborées. De plus, la stratégie CH, grâce au second passage du laser, permet de minimiser la présence de ces porosités.

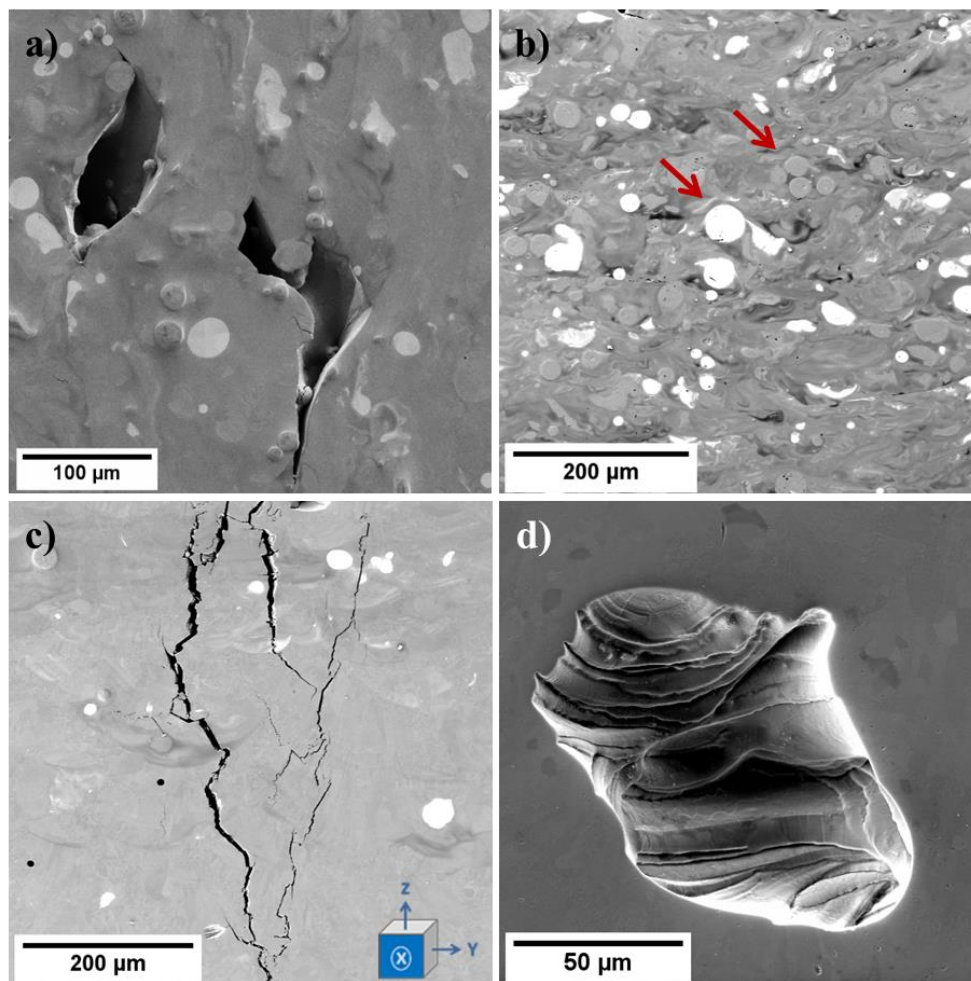


Figure 3.10 : Défauts d'élaboration observés dans les échantillons TNZMT15 formulé et sur le plan YOZ. a) porosités de manque de fusion de l'échantillon VED 83CH. b) poudre partiellement fondue (indiquée par les flèches rouges) dans l'échantillon VED 83CH. c) fissure dans l'échantillon VED 417CH. d) porosité type keyhole dans l'échantillon VED 417CH.

La seconde famille de défaut est celle des poudres non fondues, la Figure 3.10b illustre ces défauts. Dans le cas de mélange de poudres pures, comme ici sur les nuances formulées, certains éléments constitutifs du mélange ayant des températures de fusion très élevées vont être pris dans le métal en fusion sans pour autant fondre. On obtient alors une microstructure semblable à celle présente en Figure 3.10b. Le contraste de ce cliché MEB montre la présence d'au moins deux types de grains de poudre infondus (flèches rouges). Au vu de la composition des alliages TNZMT ces poudres résiduelles

pourraient être du niobium, du molybdène et/ou du tantale, dont les températures de fusion sont respectivement 2 477°C, 2 623°C et 3 020°C, ce qui est en accord avec la littérature [150] et a été confirmé par une analyse EDX (Figure 3.11). Bien que la gamme d'énergie utilisée dans cette campagne d'impression soit étendue (de 62 J.mm⁻³ à 417 J.mm⁻³), ces infondus sont présents dans tous les échantillons, leur nombre tend toutefois à diminuer à haute énergie.

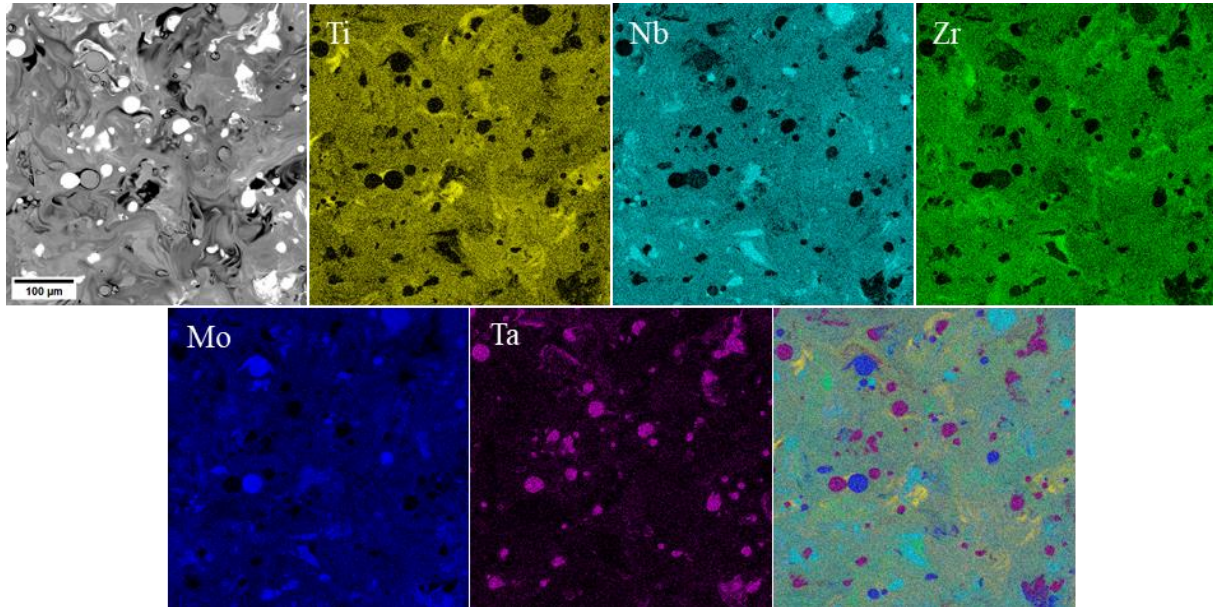


Figure 3.11 : Analyse chimique EDX du TNZMT15 formulé VED 83CH.

Les échantillons élaborés à haute énergie (VED 417CH) ont permis d'identifier deux autres types de défauts d'élaboration, les fissures (Figure 3.10c) et les porosités dites de keyholes (Figure 3.10d). La morphologie des premières est caractéristique des fissures de solidification décrites dans la littérature pour des matériaux élaborés par fusion laser sur lit de poudre [151–153]. Elles se forment, comme leur nom l'indique, lors de la solidification du bain de fusion, il existe alors une gamme de températures pour laquelle la matière est à la fois composée d'une phase liquide et d'une phase solide, nommée zone pâteuse. Au fur et à mesure que la température diminue, les grains vont croître jusqu'à atteindre un point de coalescence. L'apport en phase liquide dans la zone pâteuse est alors insuffisant pour compenser les contraintes de traction imposées par la contraction de la phase solide ce qui mène à la création d'une cavité. Si celle-ci atteint une taille critique, elle va alors se propager dans la zone pâteuse sous forme d'une fissure ce qui explique la direction des fissures observées selon la direction du refroidissement, c'est-à-dire la direction de construction [154].

Les derniers défauts observés lors de cette campagne d'impression sont les porosités de type keyhole, Figure 3.10d. Ceux-ci proviennent de l'instabilité du bain de fusion qui va piéger du gaz dans la matière en solidification [155]. Le terme keyhole provient de la forme des bains de fusion, en trou de serrure, lorsque l'énergie est trop importante et que le laser pénètre trop profondément dans les couches précédentes. Ces porosités sont facilement identifiables par leur forme circulaire imparfaite (à l'inverse des gaz oclus présents initialement dans les poudres) et par l'aspect stratifié de leur cavité [156,157]. Ces défauts microstructuraux ont une influence notable sur les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du matériau obtenu. Mooraj et coll. [158] ont étudié l'influence des porosités et des fissures sur le comportement mécanique d'un alliage CoCrFeNi, ils ont ainsi pu mettre en avant le rôle des porosités de type keyhole sur la dégradation des propriétés mécaniques. Du fait de leur taille et de leur fréquence, le risque de coalescence de ces cavités est plus important que pour les fissures ou pour les

porosités de manque de fusion. Ce qui va mener à l'apparition de défauts de taille critique ce qui va provoquer la rupture prématurée du matériau.

	VED 83CH	VED 417CH
	Poudres partiellement fondues (Nb, Mo, Ta)	Poudres partiellement fondues (Mo, Ta)
Défauts observables	Porosité de manque de fusion	Porosité de type keyhole Fissures de solidification
Défauts principaux	Poudres infondues	Porosité de type keyhole

Tableau 3.6 : Récapitulatif des défauts observables dans la première campagne d'optimisation.

* **Analyses microstructurales : imagerie MEB**

Sur la base des résultats de l'évolution de la densité présentés ci-dessus, les échantillons VED 83 CH ont été sélectionnés pour de plus amples investigations. Les trois alliages, TNZMT5, TNZMT15 formulés et TNZMT15 préallié, ont ainsi été, dans un premier temps, observés au MEB (Figure 3.12). De ces trois alliages, il apparaît que la nuance TNZMT5 (Figure 3.12a) ne présente pas ou peu de porosités de manque de fusion comparé aux nuances TNZMT15 formulée et préalliée, respectivement Figure 3.12b et Figure 3.12c. Ceci peut s'expliquer par une composition contenant moins d'éléments réfractaires et donc moins susceptibles de mener à ces défauts.

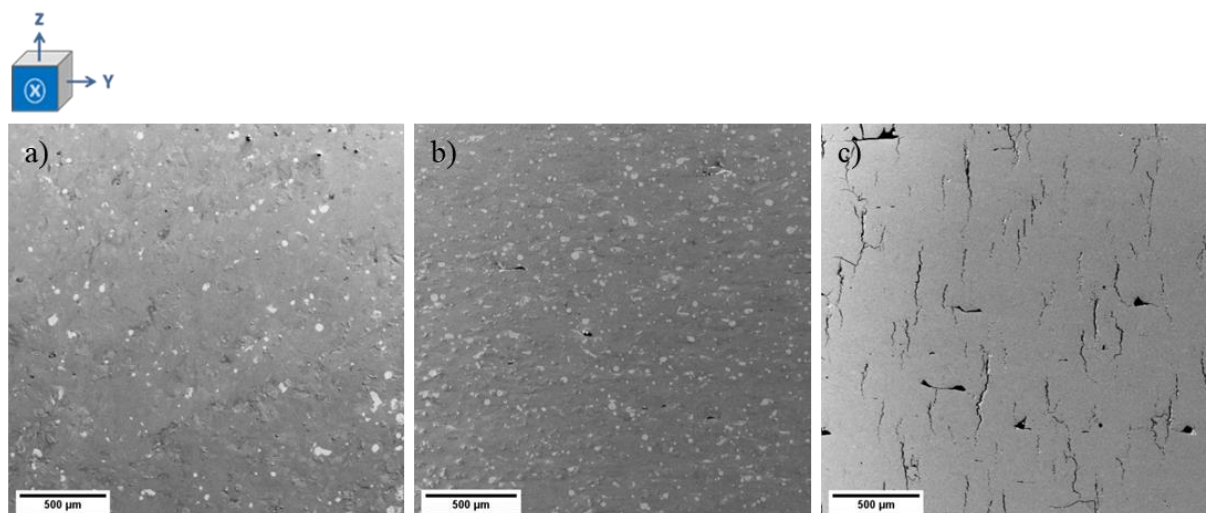


Figure 3.12 : Observations MEB des alliages TNZMT élaborés à VED 83CH sur le plan YOZ. a) TNZMT5, b) TNZMT15 formulé, c) TNZMT15 préallié.

L'alliage TNZMT15 préallié présente également de nombreuses fissures orientées selon l'axe de construction, typiques des fissures de solidification. Ces fissures sont toutefois bien plus fines que celles observées sur le TNZMT15 formulé VED 417CH (Figure 3.12c)

* **Analyses microstructurales : Analyses EBSD**

La fusion laser sur lit de poudre étant un procédé d'élaboration en couche par couche, on peut s'attendre à observer des microstructures différentes sur le plan parallèle à la direction de construction (plan XOY) et sur le plan normal à cette direction (plan YOZ). Les cartographies de joints de grains des échantillons TNZMT15 préalliés et formulés présentées en Figure 3.13 illustrent cette différence. De plus, les microstructures observées sont significativement différentes pour un même plan selon que les poudres utilisées soient préallières ou formulées. Le TNZMT15 préallié forme des bains de fusion bien définis et en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [50,130,159]. Ceux-ci sont identifiables par une forme "d'écaille", sur le plan YOZ. Ils sont composés de grains colonnaires au centre et de grains plus fins sur les bords des bains de fusion. Sur le plan XOY ces bains de fusion se distinguent par de longues bandes composées de grains équiaxes avec une texture préférentielle [001] au centre et de grains plus fins sur les bords des bains, cette morphologie est cohérente avec la projection spatiale sur le plan XOY des bains observés sur le plan YOZ. Cette croissance de grains colonnaires, observable dans le plan YOZ, est le résultat des gradients de température et des cinétiques de refroidissement rapides (10^5 - 10^7 K/s) impliquées pendant le procédé L-PBF [50].

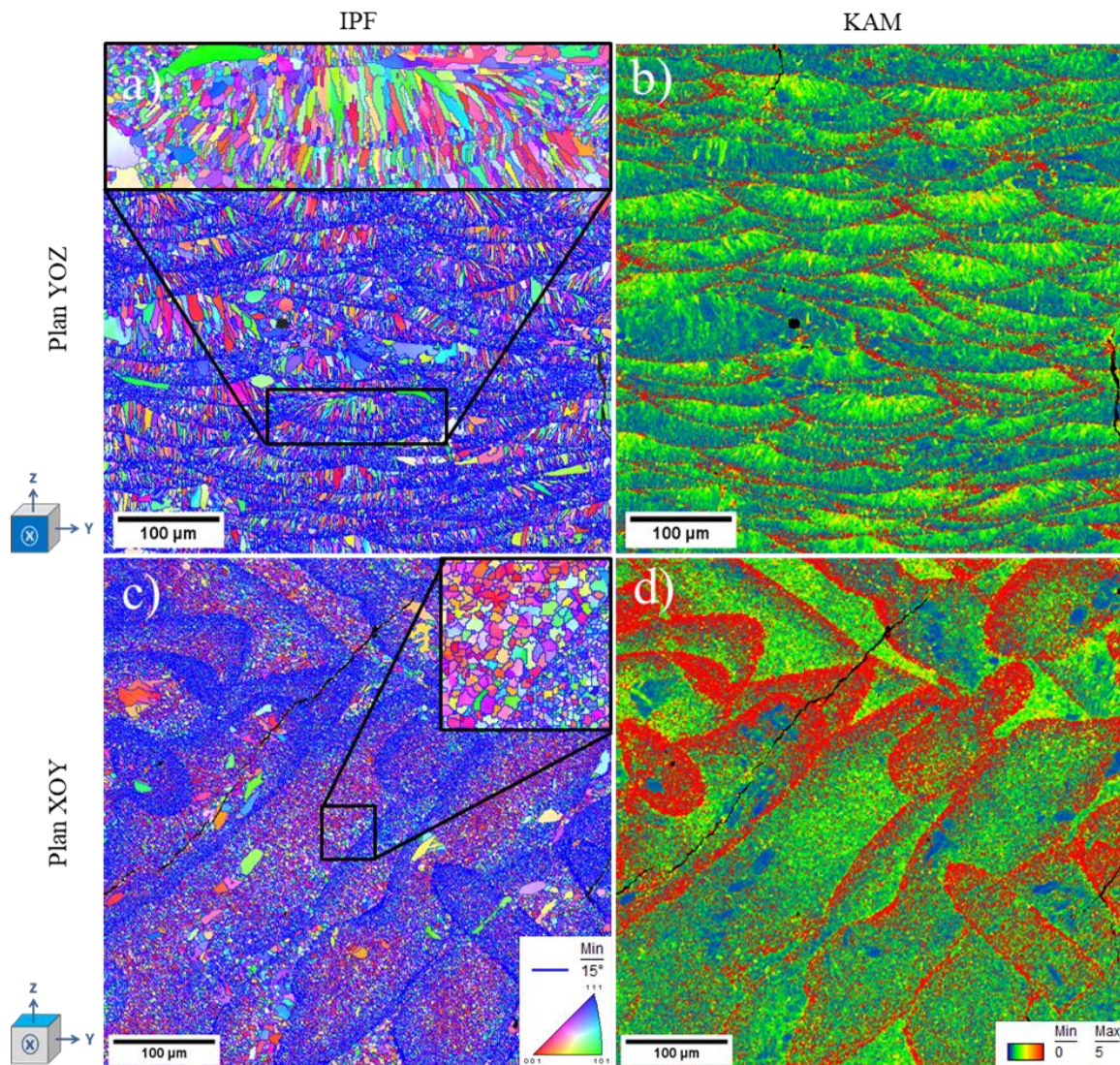


Figure 3.13 : Analyse EBSD du TNZMT15 préallié élaboré à VED 83CH. a,c) cartographie IPF sur les plans YOZ et XOY respectivement. b,d) cartographie KAM sur les plans YOZ et XOY.

Les microstructures des échantillons VED 83CH formulés révélées par EBSD, Figure 3.14, ne présentent pas d'organisation notable sur le plan XOY, on y observe des grains hors équilibre et aucune orientation préférentielle. Toutefois, sur le plan YOZ il est possible de distinguer la direction de construction via la forme aplatie et convexe des grains.

Notons, en accord avec la cartographie présentée en Figure 3.5, que la composition du lit de poudre peut exercer une influence sur la température du procédé (via les cinétiques de transfert de chaleur). Ce qui ultérieurement exercera une influence sur la forme des bains de fusion [147].

Les cartographies des désorientations moyennes de Kernel (KAM) du TNZMT15 préallié (Figure 3.13b,d) montrent des niveaux élevés qui seraient associés à une localisation des contraintes résiduelles au niveau des bords des bains de fusion là où se situent les grains les plus fins. A contrario, pour les matériaux formulés (Figure 3.14b,d) les contraintes ne semblent pas localisées et ne permettent pas de distinguer les bains de fusion. Pour les trois matériaux étudiés, les valeurs de KAM et de tailles de grains sont données dans le Tableau 3.7.

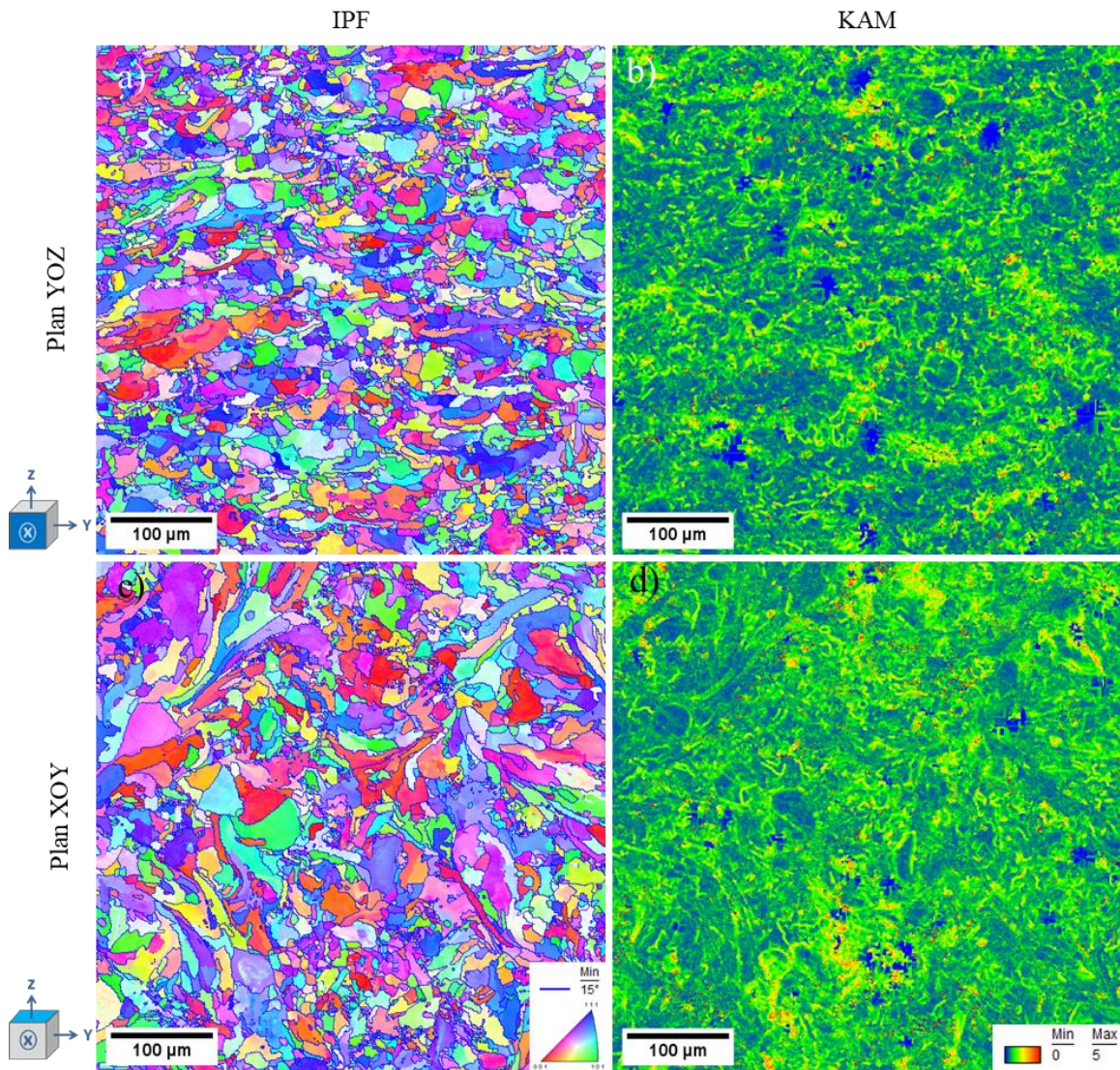


Figure 3.14 : Analyse EBSD du TNZMT15 formulé VED 83CH. a,c) cartographie IPF sur les plans YOZ et XOY respectivement. b,d) cartographie KAM sur les plans YOZ et XOY.

	Plan YOZ			Plan XOY		
	Taille des grains en nombre (μm)	Taille des grains en aire (μm)	KAM ($^\circ$)	Taille des grains en nombre (μm)	Taille des grains en aire (μm)	KAM ($^\circ$)
TNZMT15 préallié	2	5	1,4	2	3	2,3
TNZMT15 formulé	2	7	0,95	2	8	1,07
TNZMT5 formulé	6	17	1,0	4	22	1,17

Tableau 3.7 : Résumé des caractéristiques microstructurales par analyse EBSD des alliages TNZTM élaborés à VED 83CH

* Constitution des alliages : Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes (Figure 3.15) DRX ont permis de confirmer la formation d'une phase BCC. Cependant, en plus d'une phase cubique centrée principale, les alliages formulés présentent deux phases cubiques centrées minoritaires, la première pouvant correspondre à une phase riche en niobium et/ou en tantale (les deux structures possédant des paramètres de maille très proches, respectivement 3,2940Å et 3,3070Å). Étant donné les températures de fusion de chacun des éléments, cette phase secondaire est très probablement une phase BCC riche en Ta. La seconde phase minoritaire correspond à une phase riche en molybdène. La présence de ces deux phases supplémentaires est en accord avec les contrastes observés sur les micrographies de la Figure 3.12a et b, contrastes absents de la Figure 3.12c. Les paramètres de maille de la matrice sont les suivants $a_{\text{TNZMT5}} = 3,3923\text{\AA}$, $a_{\text{TNZMT15f}} = 3,3663\text{\AA}$ et $a_{\text{TNZMT15p}} = 3,3707\text{\AA}$.

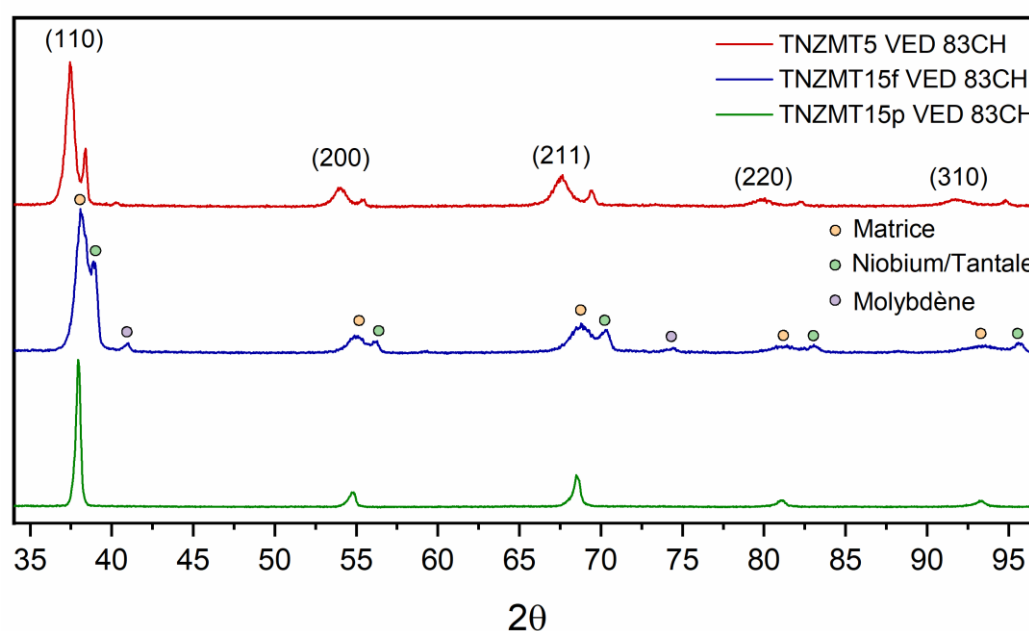


Figure 3.15 : Diffractogramme DRX des échantillons élaborés à VED 83 CH des alliages TNZMT

3.4 Seconde campagne d'impression

Les microstructures différentes des matériaux préalliés et formulés ont conduit à l'adoption de deux plans d'optimisation distincts. Pour le TNZMT15 préallié, une méthode de type Taguchi [160] a été employée afin d'obtenir un matériau exempt de défauts majeurs tels que les fissures observées à VED 83CH. En revanche, les matériaux formulés, présentant principalement des porosités dues à un manque de fusion et des microfissures, ont été optimisés de manière plus empirique.

3.4.1 TNZMT15 préallié : plan d'expérience Taguchi

Un plan d'expérience consiste à optimiser un procédé en fixant un nombre restreint d'expériences, pour ce faire un certain nombre de paramètres d'entrée sont sélectionnés (comme la puissance du laser, sa vitesse, etc.) et des paramètres de sortie sont déterminés (comme le taux de porosité ou la densité). Le plan de Taguchi a pour avantage de minimiser ce nombre d'expériences. Un plan de huit 8 expériences, modifiant 4 paramètres sur 2 niveaux chacun a été testé. Le Tableau 3.8 présente les paramètres explorés.

Essais	Puissance (W)	Vitesse (mm.s ⁻¹)	Stripe (mm)	Écart vecteur (μm)	VED (J.mm ⁻³)
1	170	200	3	80	354
2	170	200	3	120	236
3	170	800	5	80	88
4	170	800	5	120	59
5	200	200	5	80	417
6	200	200	5	120	278
7	200	800	3	80	104
8	200	800	3	120	69

Tableau 3.8 : Plan d'expériences Taguchi pour le TNZMT15 préallié.

Les paramètres de sortie évalués pour ce plan d'expérience ont été la masse volumique et le taux de porosité. Le premier a été mesuré à l'aide d'un pycnomètre à hélium, le second par analyse d'images sur la base des images illustrées en Figure 3.16. Les observations MEB montrent qu'aucun des échantillons n'est exempt de fissures malgré la large gamme de VED employée, allant de 59 J.mm⁻³ à 417 J.mm⁻³. On observe toutefois des fissures différentes en fonction des VED utilisés avec une transition à partir du VED de 236 J.mm⁻³. Pour les échantillons élaborés avec des énergies inférieures à cette valeur, on observe de nombreuses microfissures d'une longueur moyenne de 200 μm, semblables à des fissures de solidification. Pour les énergies plus élevées, on constate des fissures moins nombreuses, mais plus marquées. On notera également la disparition des porosités de manque de fusion à partir du VED 236 J.mm⁻³. Les résultats de l'analyse d'images sont montrés dans le Tableau 3.9 et indiquent que l'échantillon présentant le taux de porosité le plus faible est le numéro 2 élaboré avec un VED 236 J.mm⁻³. Ces taux ont été calculés sur la base de l'aire des défauts rapportée à l'aire de l'échantillon.

	VED 59	VED 69	VED 88	VED 104	VED 236	VED 278	VED 354	VED 417
Taux de porosité (%)	2,03	-	2,72	4,62	1,42	1,90	1,75	1,96
Masse volumique (g.cm ⁻³)	7,340	7,330	7,389	7,358	7,311	7,383	7,357	7,347

Tableau 3.9 : Résultats du plan d'expérience de Taguchi sur le TNZMT15 préallié.

Les masses volumiques et les taux de porosité ne présentent pas de tendance cohérente étant donné que l'échantillon avec le taux de porosité le plus faible n'est pas le plus dense, or dans le cas du TNZMT15 préallié la mesure de la masse volumique devrait être une indication viable étant donné qu'il forme une solution solide homogène. Ces résultats pourraient ainsi être le reflet de la formation ou du développement d'une phase secondaire, en accord avec les prédictions CALPHAD (Annexe B), avec un paramètre de maille plus faible et donc une densité plus élevée.

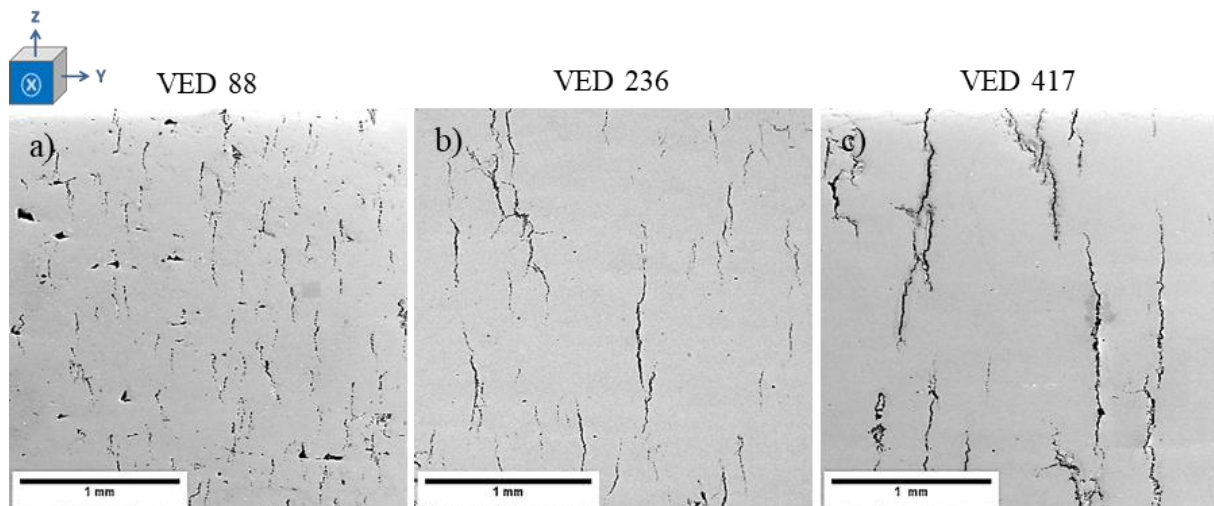


Figure 3.16 : Micrographies MEB des échantillons TNZMT15 préalliés illustrant les différents faciès de fissuration dans le plan YOZ

Une étape de densification par HIP a été envisagée pour s'affranchir des fissures, ce que le procédé d'élaboration seul ne peut pas faire. La densification par HIP se faisant par diffusion atomique et déformation plastique, seuls les défauts de petites tailles et non ouverts sur l'extérieur peuvent être refermés. Pour ces raisons le choix de l'échantillon s'est porté sur le VED 88 qui présente des fissures de petites dimensions. Dans un premier temps des essais de compressions à chaud (voir annexe C) ont été réalisés pour estimer la température à laquelle réaliser ces essais de densification.

À la suite de ces essais, la température a finalement été fixée à 950 °C, la durée de maintien à 2 h et trois pressions ont été testées : 200 MPa, 300 MPa et 400 MPa. Le suivi de la densification a été fait via de la tomographie à rayon X réalisée à l'école nationale des ponts et chaussées. Aucun des trois cycles HIP effectués n'a permis une densification du TNZMT15 préallié. La Figure 3.17a présente un cliché réalisé par tomographie pour le traitement à 400 MPa, on peut y observer un vaste réseau de fissures. Une deuxième tentative de densification par HIP a été essayée, avec comme paramètres, 1 200 °C pendant 4 h à 300 MPa. Le résultat est présenté en Figure 3.17b. Cependant, ni les fissures ni les porosités de manque de fusion n'ont pu être résorbées. Il a donc été décidé de ne pas poursuivre les essais de densification ni l'optimisation du TNZMT15 préallié dans le cadre de cette thèse. Cependant les travaux

d'optimisation seront poursuivis dans le cadre du projet ANR CoCoA-Bio, cadre dans lequel se déroule cette thèse.

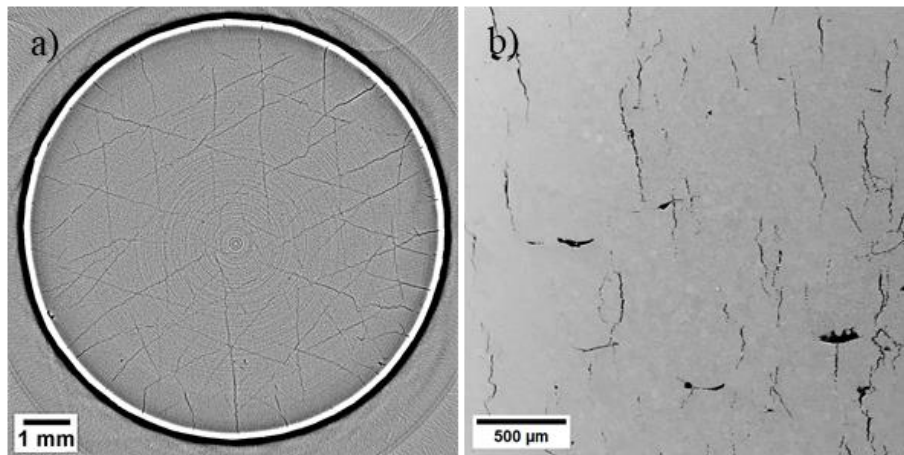


Figure 3.17 : Suivi de la densification du TNZMT15 préallié après traitement HIP. a) coupe de tomographie du TNZMT15 préallié VED 88 HIP 2 h à 400 MPa et 950 °C b) cliché MEB du TNZMT15 préallié VED 88 HIP 4 h à 300 MPa et 1 200 °C.

3.4.2 Optimisation de la nuance TNZMT5 formulée

Pour les matériaux présentant déjà peu de porosités et de fissures, une approche plus simple a été employée. Un seul paramètre d'élaboration a été utilisé pour faire varier le VED tandis que tous les autres ont été fixés. Ainsi, la puissance du laser a été fixée à 200 W, l'écart vecteur à 80 μm, la stratégie de lasage utilisée est le Stripe de 5 mm. Les VED vont de 100 J.mm⁻³ à 550 J.mm⁻³ avec un pas incrémental de 50 J.mm⁻³, chaque échantillon a été réalisé avec et sans la stratégie CH. Cependant, la campagne d'optimisation précédente ayant démontré que cette stratégie CH couplée à un VED élevé (417 J.mm⁻³) provoquait d'importantes fissures, il a été décidé de ne pas utiliser cette stratégie pour des VED au-delà de cette valeur.

* Observations MEB

Les observations de ces nouveaux échantillons ont permis d'étudier l'évolution des défauts présents en fonction de l'énergie apportée lors de l'élaboration. Ainsi, nous avons pu constater une diminution du nombre de particules de poudre infondues au fur et à mesure que le VED augmente et que l'on utilise la stratégie CH. Nous ne pouvons toutefois pas nous affranchir complètement de ces défauts, car comme le montre la Figure 3.18c, des poudres de tantale sont toujours présentes et cela même à haute énergie.

Pour parvenir à atteindre la température de fusion du tantale, 3 020 °C, une énergie importante est nécessaire. Monter à de telles températures implique également que l'on se rapproche de la température d'ébullition du titane, 3 287°C. Ainsi à hautes énergies des vapeurs de titane peuvent se former et rester enfermées dans le bain de fusion en solidification et créer alors des porosités de type keyhole. De plus, des fissures de solidification tendent à apparaître, notamment avec l'utilisation de la stratégie CH et lorsque de très hautes énergies sont employées.

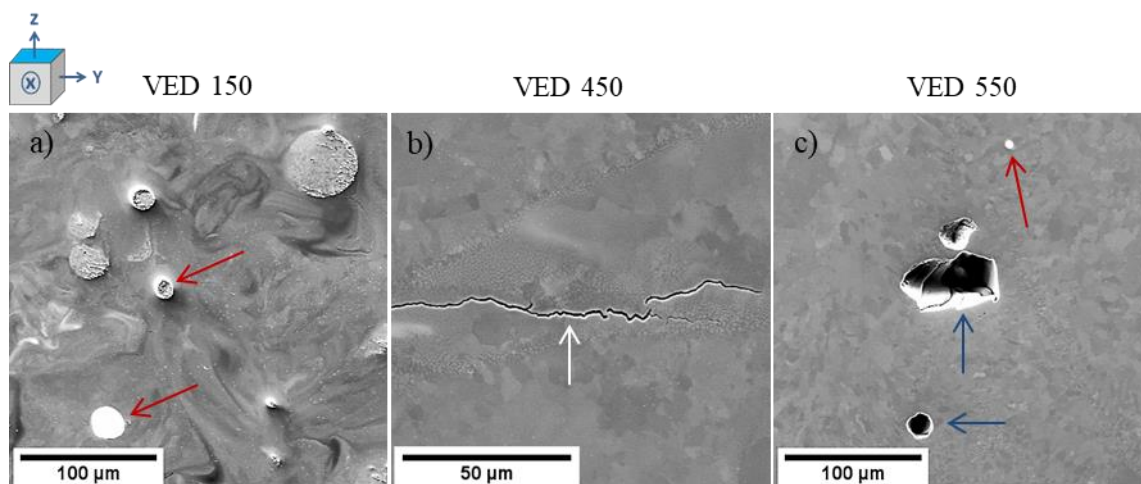


Figure 3.18 : Observations MEB réalisées sur le plan XOY illustrant les défauts présents dans le TNZMT5 issu de la seconde campagne d'optimisation. La flèche blanche montre une fissure de solidification, les flèches rouges localisent des poudres non fondues et les flèches bleues des porosités de type keyhole.

* Analyses EBSD

À la suite des observations MEB réalisées sur les échantillons issus de cette seconde campagne d'optimisation, quatre ont été sélectionnés et leurs microstructures analysées par EBSD (Figure 3.19). Le VED 150 a été choisi pour son énergie basse et son absence de porosité de manque de fusion, le VED 350 du fait de son énergie intermédiaire, le VED 450 pour le peu de défauts qu'il présente et finalement le VED 550, car c'est l'énergie la plus haute et donc avec le moins de particules de poudres infondues.

La microstructure issue de l'élaboration à VED 150 (Figure 3.19a,b) est similaire à celles observées précédemment sur les nuances formulées avec une structure sans organisation notable, avec des grains hors équilibre et de nombreuses particules de poudres infondues. Ces dernières sont par ailleurs à l'origine de la valeur élevée de LAGB et de KAM (Tableau 3.10).

	Taille de grains en nombre (μm)	Taille de grains en aire (μm)	KAM ($^{\circ}$)	LAGB (mm^{-1})
VED 150	6,05	26,85	1,03	181,22
VED 350	5,31	28,81	0,63	47,52
VED 450	5,12	29,11	0,84	66,12
VED 550	4,51	21,48	1,01	148,98

Tableau 3.10 : Résultats des analyses EBSD des échantillons TNZMT5 issus de la seconde campagne d'optimisation.

En augmentant le VED on observe une diminution de la taille de grains (voir Tableau 3.10). En effet, la fraction en aire de grains fins ($< 10 \mu\text{m}$) est de 0,13, 0,22, 0,21 et 0,41 respectivement pour les échantillons VED 150, VED 350, VED 450 et VED 550. Il est intéressant de noter que les VED 350 et VED 450 ont des tailles de grains similaires, mais une microstructure complètement différente. Le premier ne montre pas d'organisation marquée tandis que le second laisse clairement apparaître des bandes de largeurs homogènes (environ $150 \mu\text{m}$) correspondant au passage du laser, semblable à ce qui peut être observé sur le TNZMT15 préallié (Figure 3.13).

Dans le cas des échantillons élaborés à hautes énergies (VED 450 et 550), les grains fins se localisent au voisinage des joints des bains alors que le centre des bains de fusion est peuplé de grains allongés

plus gros (Figure 3.19e,g). Ces observations se rapprochent de ce qui est observé sur le TNZMT15 préallié à la différence que dans le cas de ce dernier les grains au centre des bains de fusion restent équiaxes et marqué par une forte texture [001].

Par ailleurs, à l'exception du VED 150 contenant de nombreuses poudres infondues, les valeurs de KAM, et donc indirectement le taux de contraintes résiduelles, augmentent au fur et à mesure que l'on augmente l'énergie d'élaboration. Comme décrit en Figure 3.5, le VED est directement relié à la température de procédé ainsi, monter en VED signifie monter en température toutefois les vitesses de refroidissement étant élevées, les échantillons sont presque instantanément refroidis à la température de la chambre, soit 200 °C, ce qui génère des contraintes d'autant plus importantes que la température initialement atteinte était élevée [65].

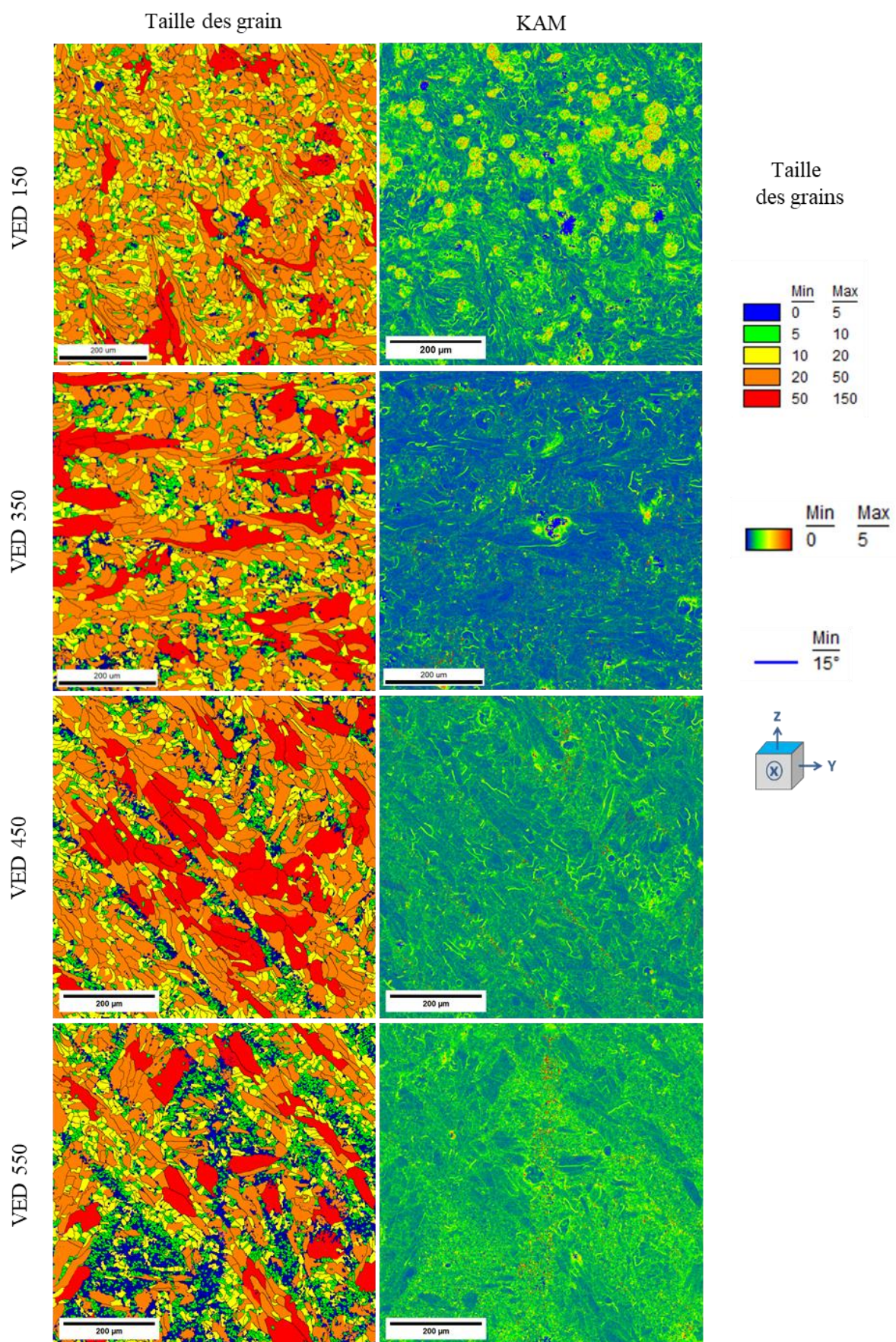


Figure 3.19 : Évolution de la microstructure, sur le plan XOY, du TNZMT5 en fonction de l'énergie d'élaboration.

* Analyses DRX

La première campagne d'impression avait permis de constater la présence de phases cubiques centrées additionnelles dans le cas des matériaux formulés, celles-ci ayant été attribuées à la présence des particules de poudres de tantale et de molybdène non fondues. Ainsi l'intensité de ces pics peut être utilisée comme indicateur qualitatif de la présence ou non de ces défauts.

La Figure 3.20 présente les diffractogrammes DRX des échantillons TNZMT5 formulés issus de cette deuxième campagne d'optimisation. Sur cette même figure, un histogramme illustre la diminution de l'intensité normalisée des pics identifiés comme appartenant aux particules de poudres non fondues. On constate une diminution de celles-ci au fur et à mesure que le VED augmente, ce qui nous permet d'affirmer que lorsque l'on augmente le VED on parvient à solubiliser les éléments les plus réfractaires. La stratégie CH montre une efficacité certaine pour améliorer cette solubilisation. L'intensité la plus basse a été mesurée dans l'échantillon VED 417CH, toutefois cette stratégie entraîne, comme dit précédemment, l'apparition de fissures.

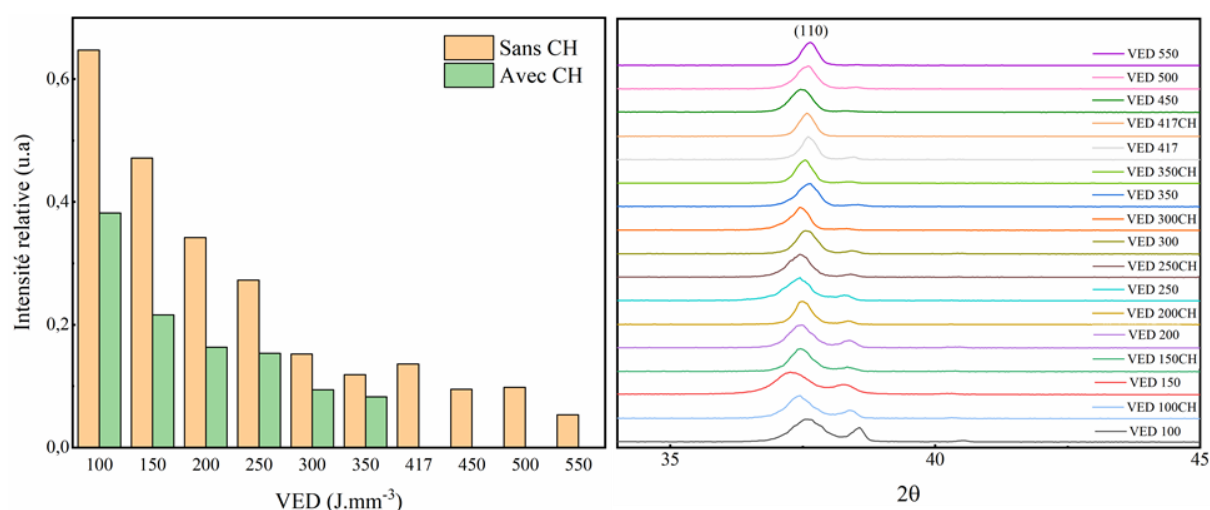


Figure 3.20 : Analyses DRX de la seconde campagne d'optimisation du TNZMT5.

Une analyse DRX un peu plus fine a été réalisée sur une sélection d'échantillons représentatifs à l'Université Eötvös Lorand, à Budapest (Pr. J. Gubicza). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Échantillon	Phase BCC principale		Phase BCC riche en Ta		Phase BCC riche en Mo	
	Fraction (%)	Paramètre de maille (Å)	Fraction (%)	Paramètre de maille (Å)	Fraction (%)	Paramètre de maille (Å)
VED 150	91,6	3,371	8,0	3,299	0,4	3,147
VED 450	96,6	3,367	3,1	3,302	n.a	n.a
VED 550	95,8	3,372	4,2	3,301	n.a	n.a

Tableau 3.11 : Paramètres de mailles et fraction des différentes phases présentes à l'état initial selon les VEDs.

On remarque que les échantillons VED 450 et VED 550 présentent bien une phase BCC principale à plus de 95 % en fraction volumique, accompagnée d'une phase minoritaire riche en Ta de fraction volumique de l'ordre de 4 %. La phase riche en Mo n'ayant pas été détectée au contraire des échantillons VED 150.

3.4.3 Optimisation de la nuance TNZMT15 formulée

Le développement de cette troisième nuance a été réalisé avec les mêmes paramètres que pour la nuance précédente. Les VED 100, 100CH ont été exclus, car les énergies trop basses ne permettent pas une fusion efficace des éléments réfractaires et les VED 450 et 500 ont été exclus, car à l'inverse les énergies hautes sont susceptibles de créer des porosités de type keyhole et des fissures. Toutefois, étant donné que le VED 550 est l'un des jeux de paramètres sélectionnés pour le TNZMT5 il nous a paru pertinent de le conserver pour cette campagne.

* Observations MEB

Les observations, Figure 3.21, mettent en évidence la diminution de la quantité de poudres infondues au fur et à mesure que le VED augmente, en accord avec ce qui a été observé pour le TNZMT5. De même, la stratégie CH permet, pour un même VED, de diminuer d'autant plus le nombre de ces défauts. Toutefois ces clichés MEB révèlent l'apparition de fissures sur les échantillons élaborés avec cette stratégie de Cross-hatching à partir de 250 J.mm⁻³ tandis que le VED 350 sans CH ne montre pas de fissuration ni de porosité de type keyhole.

De plus, nous avons constaté l'apparition de porosités de type keyhole à partir du VED 417 signe d'une température trop élevée et d'une vaporisation du titane. Cette même apparition de porosités avait été observée lors de la première campagne d'impression pour le VED 417 CH (Figure 3.10d) ce qui confirme que ces défauts étaient dus à une énergie trop élevée plus qu'à la stratégie de CH.

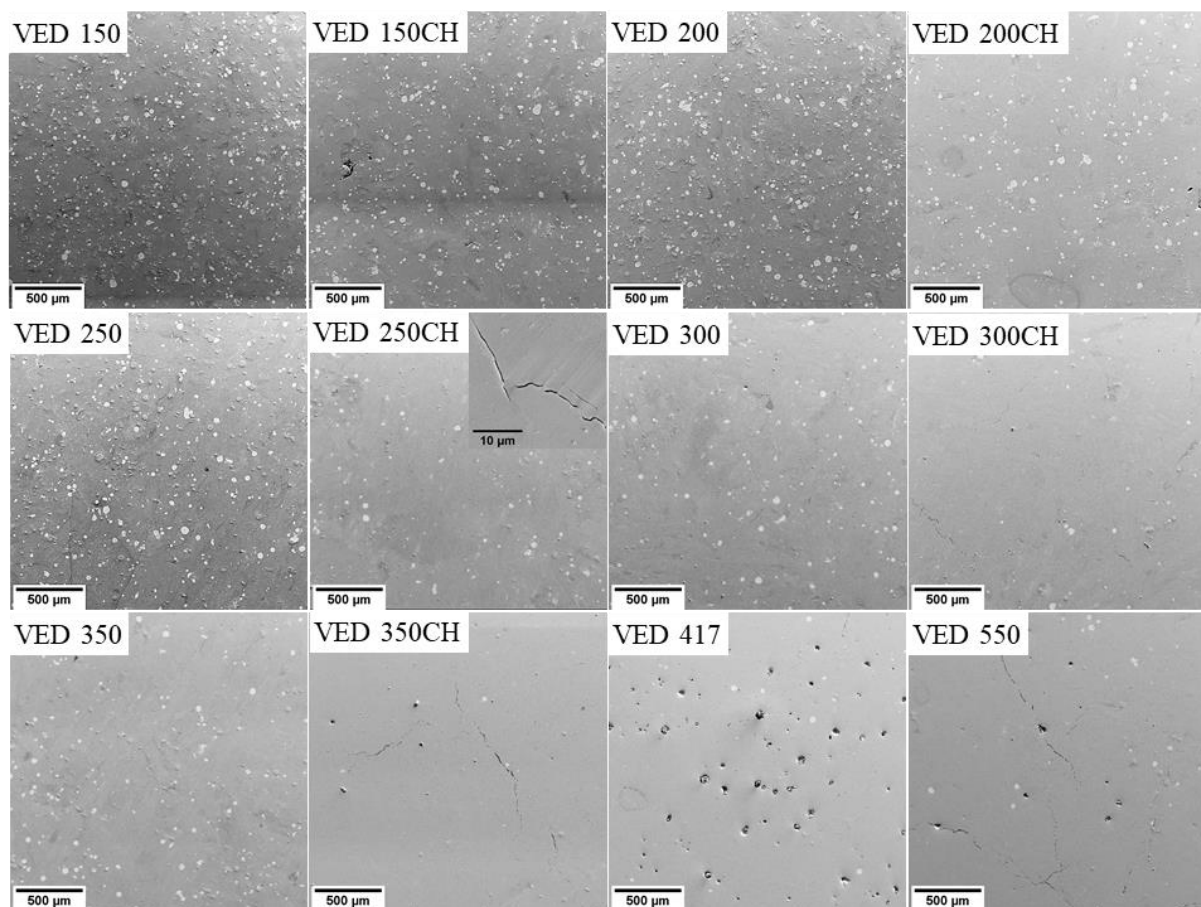


Figure 3.21: Observations MEB des alliages TNZMT15 formulés issus de la seconde campagne d'optimisation.

* Analyses EBSD

La Figure 3.22 montre une analyse EBSD, réalisée sur le plan XOY, de la microstructure typique des échantillons issus de 3 énergies différentes, la plus basse, la plus haute ainsi que celle présentant le moins de défauts. À l'instar du TNZMT5, les microstructures tendent à s'organiser et révèlent des bains de fusion au fur et à mesure que le VED augmente. Ces bains de fusion sont délimités par des grains fins ($< 5 \mu\text{m}$) et équiaxes. Cette démarcation est légèrement visible dès le VED 150 et est clairement identifiable au VED 350, à contrario du TNZMT5 où les bains de fusion ne sont clairement identifiables qu'à partir du VED 450.

Prise individuellement, chacune des trois microstructures est différente et leurs caractéristiques respectives sont résumées dans le Tableau 3.12. Le VED 150 est constitué de grains hors équilibre majoritairement compris entre $20 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ et semble présenter une disparité de taille de grains moins marquée que pour les énergies plus élevées. Il faut toutefois noter que la valeur de taille de grains en nombre donnée dans le tableau ci-dessous est certainement biaisée par la présence de plusieurs particules de poudres infondues initialement polycristallines et qui peuvent être parfois mal indexées. Le VED 350, quant à lui, est l'échantillon qui montre la plus forte disparité de taille de grains, celle-ci est mise en évidence par la différence de taille de grains en nombre et en aire. Les grains fins et équiaxes ($< 10 \mu\text{m}$) délimitent les bains de fusion tandis que ces derniers sont composés de grains plus gros ($> 20 \mu\text{m}$) et de formes allongées pour la plupart. Finalement, le VED 550 a une microstructure légèrement différente, les bains de fusion sont clairement délimités, mais sont cette fois-ci composés de grains plus fins ($< 20 \mu\text{m}$) et équiaxes. Cette microstructure rappelle celle observée sur le TNZMT15 préallié (Figure 3.13c). De plus, on observe des bains de fusion dédoublés, ceci pourrait être dû à un recouvrement d'un bain de fusion par son voisin. Dans le cas du VED 550 les bains de fusion mesurent en moyenne $150 \mu\text{m}$ de large tandis que le spot laser fait $80 \mu\text{m}$ et que l'écart vecteur a été fixé à $80 \mu\text{m}$, la largeur de recouvrement est en moyenne de $40 \mu\text{m}$ soit un recouvrement de 27 % du bain de fusion voisin. L'augmentation de la largeur des bains de fusion lorsque l'énergie augmente a déjà été reportée dans la littérature [161,162].

La Figure 3.22 montre l'évolution des KAM de ces trois échantillons. Pour le VED 150 les contraintes sont localisées dans les particules de poudres infondues comme c'était le cas pour le TNZMT5 VED 150. Ces poudres étant obtenues par atomisation, un procédé avec des vitesses de refroidissement extrêmes, pouvant aller jusqu'à 10^6 K/s , il est normal d'y retrouver de fortes contraintes résiduelles [163]. Dans le cas des VED 350 et VED 550, les contraintes se localisent aux joints des bains de fusion comme c'était le cas pour le TNZMT15 préallié (Figure 3.13d).

	Taille de grains en nombre (μm)	Taille de grains en aire (μm)	KAM ($^\circ$)	LAGB (mm^{-1})
VED 150	3,88	22,61	0,78	98,37
VED 350	2,77	22,10	0,74	54,90
VED 550	3,06	10,45	0,82	55,31

Tableau 3.12 : Résultats des analyses EBSD des échantillons TNZMT15 formulé issus de la seconde campagne d'optimisation.

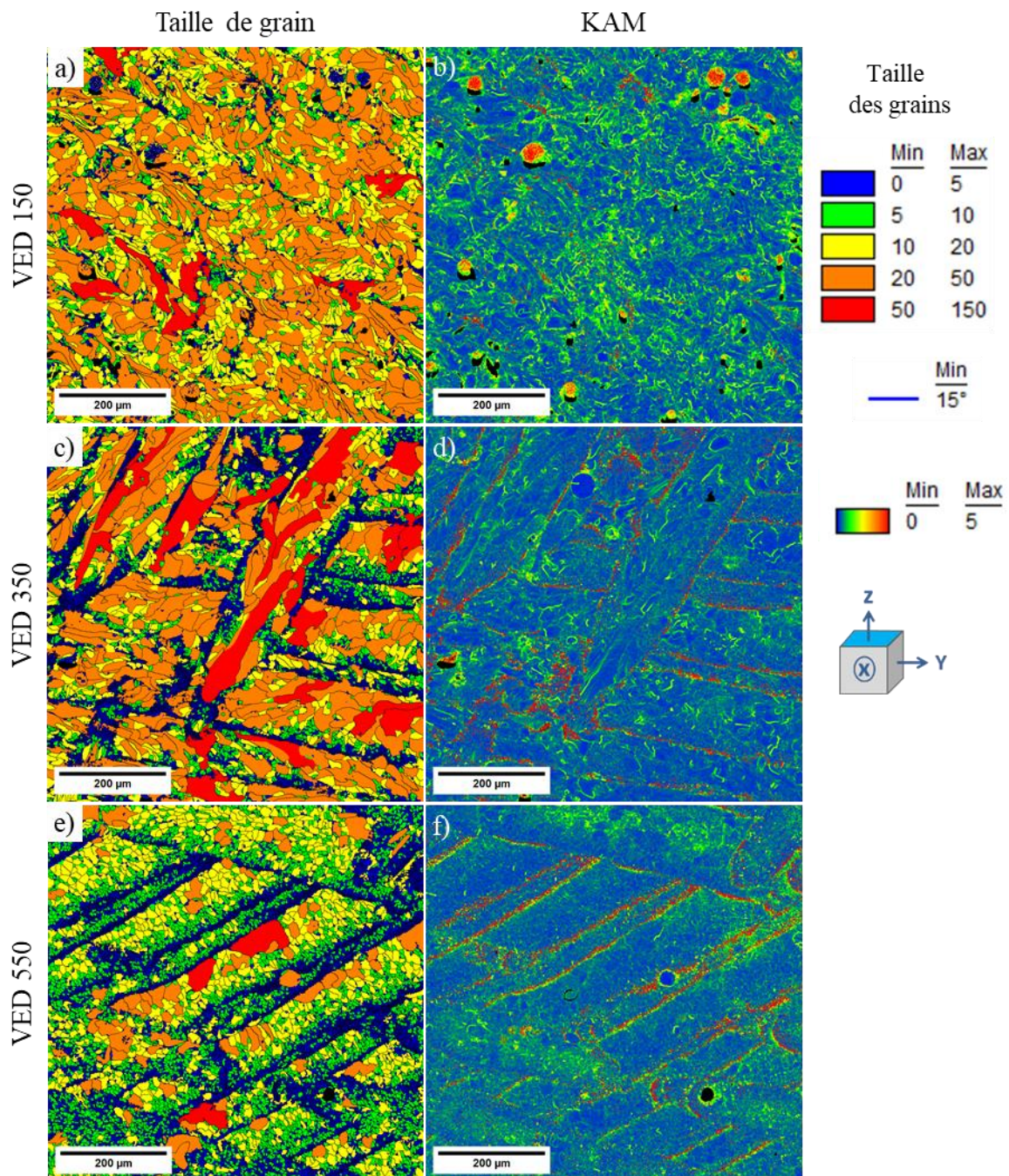


Figure 3.22 : Évolution de la microstructure, sur le plan XOY, du TNZMT15 formulé en fonction de l'énergie d'élaboration. a,c,e) cartographie de taille et de joints de grains. b,d,f) cartographie KAM.

* *Analyses DRX*

Les diffractogrammes DRX (Figure 3.23) ont été analysés de la même façon que pour le TNZMT5 et les observations sont similaires, à savoir une diminution de l'intensité des pics associés à la présence de particules de poudre non fondues lorsque l'on augmente le VED. La phase minoritaire n'est plus identifiable à partir du VED 250 avec la stratégie de CH et à partir du VED 417 sans cette stratégie.

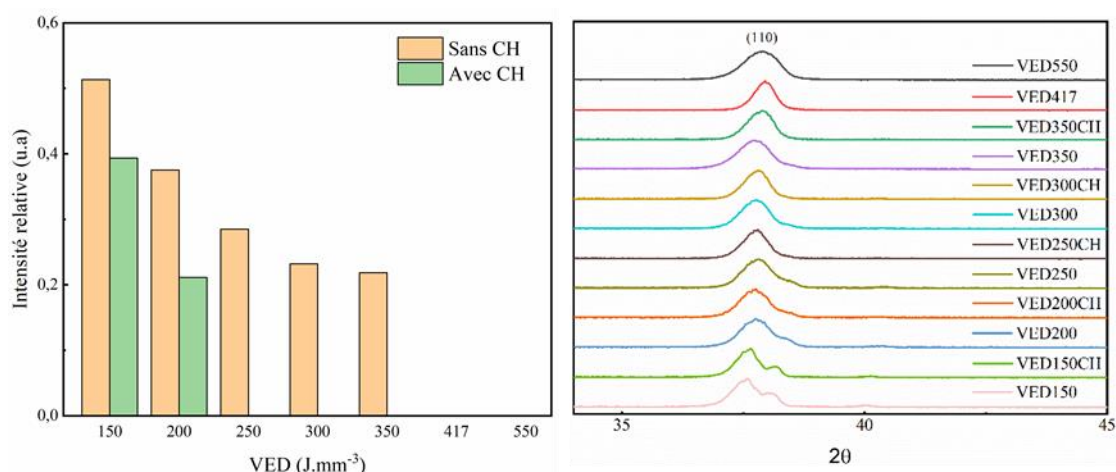


Figure 3.23 : Analyses DRX menées sur les échantillons TNZMT15 formulés issus de la seconde campagne d'optimisation. L'histogramme illustre l'intensité relative du premier pic de la phase riche en Ta pour chaque échantillon.

3.5 Sélection du matériau : application biomédicale

Trois matériaux ont été présentés et étudiés, TNZMT5, TNZMT15 formulé et TNZMT15 préallié, dans la première partie de ce chapitre, la seconde partie aura pour but de sélectionner un ou des candidats pour les applications envisagées. Pour rappel, ce projet de recherche a pour objectif de développer un nouveau biomatériau métallique, élaboré par fabrication additive, afin de répondre aux besoins d'amélioration des matériaux existants.

Le choix du matériau a été fait en deux temps : une première sélection a été réalisée à partir de critères microstructuraux puis la sélection finale s'est appuyée sur les propriétés mécaniques des matériaux présélectionnés, en rapport avec les applications envisagées.

3.5.1 Présélection : critères microstructuraux

Les matériaux élaborés jusque-là présentaient différents défauts microstructuraux dont deux pourraient fortement dégrader les propriétés mécaniques résultantes. En effet, les fissures et porosités sont susceptibles de donner lieu à des zones de localisation préférentielle des contraintes lors de sollicitations mécaniques, ce qui aurait pour effet d'initier et/ou de propager plus rapidement la fissure menant à une accélération de la rupture du matériau, compromettant ainsi l'application. La minimisation de ces défauts était donc, à première vue, le critère de sélection principal.

Toutefois, des études de corrosion menées en parallèle dans le cadre du projet ANR CoCoA-Bio par des collègues du laboratoire ITODYS (CNRS-UMR 7086), sur les propriétés des alliages TNZMT15 et TNZMT5 formulés, ont révélé une dissolution du molybdène après incubation dans un milieu aqueux mimant le milieu biologique. La libération de métaux sous forme d'ions ou de complexes pouvant être néfaste selon la dose, la minimisation de la quantité de particules de poudres non fondues est donc devenue un critère majeur dans la sélection des paramètres d'élaboration optimisés.

Ainsi la présélection s'est basée sur les critères suivants :

- ✓ Minimiser les fissures et porosités à l'état as-SLM
- ✓ Minimiser la quantité de poudres infondues et notamment le molybdène

❖ *Le TNZMT15 préallié*

Bien qu'une large gamme d'énergie ait été utilisée afin d'optimiser la microstructure de cet alliage, aucun des échantillons élaborés n'est exempt de fissure. Certains échantillons, comme le VED 88, présentaient certes de nombreuses fissures, mais de faibles largeurs, des post-traitements HIP ont été étudiés afin de densifier le matériau, mais sans succès.

Le TNZMT15 préallié ne pouvant être élaboré sans un grand nombre de défauts critiques et sans solution de post-traitement, il a été décidé de ne pas sélectionner ce matériau pour la suite de l'étude.

❖ *Le TNZMT5 et TNZMT15 formulés*

Les deux alliages formulés ont pu être élaborés avec succès et avec une certaine variété de microstructures. Tous deux ont suivi la même stratégie de développement, à savoir l'exploration d'une large gamme d'énergie, ce qui a permis d'obtenir plusieurs matériaux candidats pour les applications envisagées. La même tendance s'est dégagée des deux études, pour des VED de 150-200 J.mm⁻³ les matériaux sont denses, mais ils présentent de nombreux grains de poudres infondues (majoritairement du molybdène et du tantale). Augmenter l'énergie permet d'augmenter la température d'élaboration et donc de solubiliser ces éléments réfractaires. Toutefois, lorsque l'énergie est trop importante la température se rapproche de température de vaporisation de l'élément le moins réfractaire à savoir le titane. Ceci va engendrer des instabilités dans le bain de fusion et par la suite créer des porosités dites de keyhole. De plus, des fissures de solidification tendent à apparaître lorsque l'on augmente le VED, un compromis est donc à trouver entre la présence de poudres infondues et l'apparition de fissures.

Bien que la tendance d'apparition et disparition des défauts soit la même pour le TNZMT5 et le TNZMT15, les VED pour lesquels ces événements ont lieu ne sont pas les mêmes. Dans le cas du TNZMT5, l'apparition de fissures de solidification survient à VED450, de même que l'apparition de porosités de type keyhole, on notera toutefois que ces défauts apparaissent en faible quantité et augmentent avec le VED. Pour le TNZMT15, fissures et porosités apparaissent dès 417 J.mm⁻³ et sont dès lors fortement présentes.

Ainsi afin de répondre au mieux aux deux critères précédemment énoncés le choix s'est porté d'une part sur le TNZMT5 VED 450 et VED 550 le premier pour le peu de défauts qu'il présente et le second, car malgré les quelques porosité et fissures présentes, il est le matériau affichant la meilleure « solubilisation » apparente. En ce qui concerne le TNZMT15 formulé, le choix a été de ne conserver que le VED 350, car il ne présentait ni porosité ni fissure, avec peu d'infondus.

3.5.2 Sélection finale : critères mécaniques

Les échantillons présélectionnés ont été testés en compression et en traction dans des conditions de chargement quasi statique, à des vitesses de déformation de 10⁻³ s⁻¹. Les essais de compression ont été triplés et réalisés sur des sections carrées de 3x3 mm et pour une hauteur de 5 mm. Les essais de traction

ont quant à eux été doublés et réalisés sur des microéprouvettes avec des zones utiles de surface de 2x4 mm pour 1 mm d'épaisseur.

Les courbes donnant les évolutions de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale présentées en Figure 3.24 sont des courbes moyennes réalisées avec le logiciel Origin. Les propriétés mécaniques obtenues sont données dans le Tableau 3.13.

Les essais de compression ont permis de montrer que ces matériaux possèdent tous une importante capacité à se déformer, tous les essais ont été poussés jusqu'à 80 % de déformation sans montrer de rupture. Toutefois, les échantillons tournent aux environs de 30-35 % de déformation probablement du fait des phénomènes de friction avec les plateaux de compression. C'est pourquoi les courbes présentées s'arrêtent à 30 % de déformation (Figure 3.24a). On constate une augmentation de la limite d'élasticité $Re_{0.2}$ avec l'augmentation du VED dans le cas du TNZMT5 avec toutefois un taux d'écrouissage apparent similaire dans la gamme de déformation présentée. Pour ce qui est du TNZMT15 VED 350 on constate une limite d'élasticité bien inférieure au TNZMT5, mais toujours avec un écrouissage similaire. Ce qui tend à indiquer que les mécanismes opérants dans le domaine de déformation plastique pourraient être identiques.

Les courbes nominales de traction (Figure 3.24b) montrent une tendance similaire pour le TNZMT5, à savoir une limite d'élasticité plus élevée pour le VED le plus élevé. De plus le TNZMT5 VED 450 montre un allongement à rupture de 18,1 % contre seulement 3,3 % pour le TNZMT5 VED 550. Cet écart pourrait être lié à un niveau de contraintes résiduelles plus important comme observé via les valeurs moyennes de KAM (Tableau 3.10), 0,84 et 1,01 respectivement pour le VED 450 et le VED 550. En outre, à la différence des essais de compression, on n'observe pas d'écrouissage stationnaire positif. La rupture précoce (VED 550) et l'adoucissement observé après (VED 450) est la signature d'une sensibilité beaucoup plus grande des essais de traction à la présence des défauts décrits précédemment. Les deux matériaux présentent un module d'Young similaire, proche de 70 GPa, ce qui est bien inférieur aux matériaux traditionnellement utilisés dans le domaine biomédical (240, 210 et 112 GPa respectivement pour l'acier 316L, les alliages CoCr et le Ti-6Al-4V [97]). Le TNZMT15 formulé, quant à lui présente un comportement définitivement fragile avec une rupture dans la zone élastique (au bout de 0,8 % de déformation élastique) pour un module d'Young de 80 GPa. Ce matériau, qui initialement ne présentait ni fissure ni porosité, a par la suite révélé la présence de défauts (Figure 3.25) ayant certainement provoqué une rupture prématurée des éprouvettes lors de ces essais de traction.

La déformation élastique admissible ϵ , rapport entre la limite d'élasticité et le module d'Young, est un paramètre de plus en plus utilisé pour évaluer les matériaux développés pour l'implantologie orthopédique [164,165]. Une valeur élevée de ce paramètre ϵ est l'indicateur d'un bon équilibre entre limite d'élasticité et module d'Young. Pour comparaison les valeurs de ce paramètre pour l'os cortical, le Ti-CP et le Ti-6Al-4V ELI sont respectivement 0,10-0,47, 0,47 et 0,80 contre 1,18 et 1,27 pour le TNZMT5 VED 450 et le TNZMT5 VED 550 [107,165].

Cette campagne d'essais mécaniques a permis de mettre en évidence la bonne tenue mécanique en compression des trois matériaux avec une forte capacité à se déformer. Les essais de traction ont révélé le comportement fragile du TNZMT15 VED 350 dû à une présence critique de défauts apparus lors de l'élaboration des éprouvettes. Les alliages TNZMT5 VED 450 et TNZMT5 VED 550 ont, pour leur part, montré une certaine capacité à se déformer plastiquement en traction, avec une déformation totale homogène de l'ordre de 3 %. Toutefois, une forte déformation plastique n'est pas un critère de choix pour les applications envisagées.

Ainsi, au vu des critères de sélection établis et des résultats obtenus pour les trois matériaux présélectionnés, le choix du matériau As-SLM optimisé s'est porté sur le TNZMT5 VED 550 pour sa très faible teneur en particules de poudres infondues, sa tenue mécanique en compression et en traction, son module d'Young ainsi que pour sa déformation élastique admissible la plus haute parmi les échantillons testés.

	Traction						Compression	
	Re (MPa)	Re _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	E (GPa)	ε (%)	Re (MPa)	Re _{0.2} (MPa)
TNZMT5 VED 450	850	965	1 000	18,1	72	1,18	1 000	1 255
TNZMT5 VED 550	930	1 035	1 060	3,3	73	1,27	980	1 300
TNZMT15 VED 350	-	-	670	0,8	80	-	690	920

Tableau 3.13 : Propriétés mécaniques des échantillons présélectionnés.

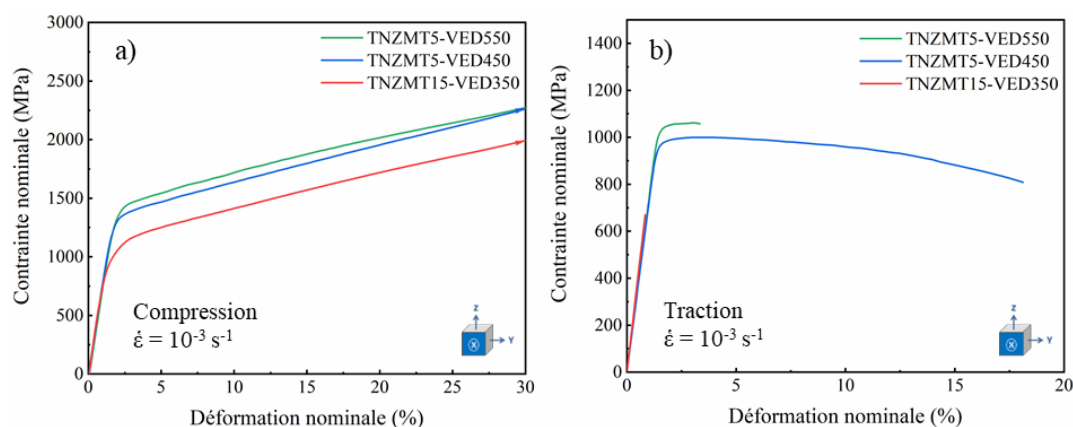


Figure 3.24 : Essais mécaniques quasi statiques du TNZMT brut de fabrication. a) courbes contrainte nominale / déformation nominale en compression. b) courbes contrainte nominale / déformation nominale en traction.

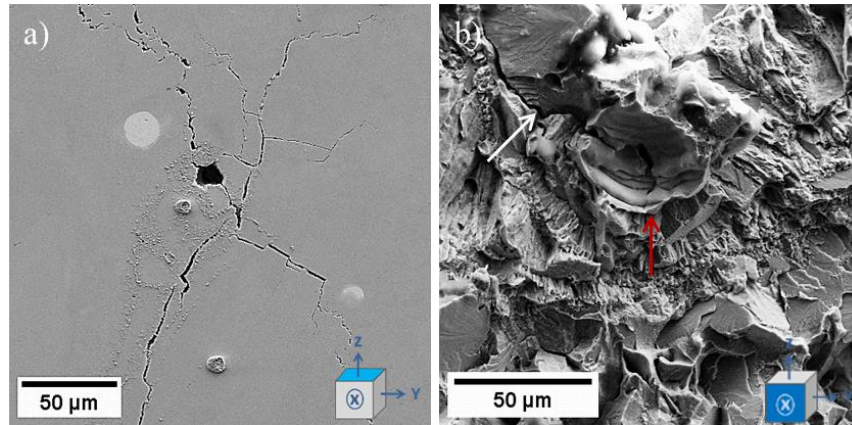


Figure 3.25 : Défauts microstructuraux du TNZMT15 formulé. a) Fissure et porosité observée sur le plan XOY. b) faciès de rupture (plan YOZ) d'une microéprouvette de traction, la flèche rouge indique une porosité de type keyhole et la flèche blanche une fissure.

3.6 Conclusion sur l'élaboration des alliages TNZMT15 et TNZMT5 par voie L-PBF

Ce chapitre décrit l'élaboration pour la première fois de nouveaux alliages concentrés à éléments multiples, $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$ et $\text{Ti}_{39}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{28}\text{Mo}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}$, par fabrication additive sur lit de poudre.

Les principales observations et les principaux résultats sont les suivants :

- ❖ Deux types de poudres ont été utilisés, une poudre préalliée et des formulations issues du mélange de poudres élémentaires pures. Les premières ayant l'avantage de former une solution solide et de diminuer l'énergie (VED) nécessaire à l'élaboration tandis que les secondes présentent un avantage économique.
- ❖ Deux campagnes d'optimisation n'ont pas permis de déterminer de paramètres d'élaboration optimisés pour la nuance TNZMT15 préalliée. Celle-ci présentant toujours de nombreuses fissures de solidification.
- ❖ Les nuances formulées TNZMT15 et TNZMT5 ont pu être élaborées avec succès, et ce pour une large gamme d'énergies. À bas VED les défauts principaux sont les grains de poudre Mo et Ta infondus tandis qu'à haute énergie on observe l'apparition de porosités de type keyhole ainsi que des fissures de solidification.
- ❖ Les microstructures obtenues évoluent avec l'augmentation du VED, passant d'une absence d'organisation avec des grains hors équilibre à bas VED à une microstructure organisée en bains de fusion avec des grains colonnaires au centre, bordés par des grains plus fins et équiaxes à haut VED
- ❖ Une présélection de 3 échantillons a été faite en se basant sur deux critères microstructuraux, d'une part minimiser la présence de grains de poudre infondus et d'autre part minimiser les porosités et les fissures. Le premier critère doit permettre de s'affranchir du molybdène qui se

dissout dans les milieux biologiques et le second permet de maximiser les propriétés mécaniques.

- ❖ Le matériau finalement choisi est le TNZMT5 VED 550 avec une limite d'élasticité, $Re_{0,2}$, en compression de 1 300 MPa et en traction de 1 035 MPa, un module d'Young de 73 GPa et une déformation élastique admissible de 1,27 %. Combinés à une résistance mécanique en traction de l'ordre de 1 GPa, ces résultats, non seulement atteignent les objectifs du projet ANR CoCoA-Bio, mais les dépassent ($R_m \sim 1$ GPa, $E \sim 100$ GPa étaient attendus).

4 L'alliage TNZMT5 : post-traitements et propriétés mécaniques

D'une manière générale, les pièces élaborées par fabrication additive, et notamment par fusion laser sur lit de poudre (L-PBF), peuvent être sujettes à de fortes contraintes résiduelles du fait des vitesses de refroidissement importantes inhérentes au procédé pouvant aller jusqu'à 10^8 K/s [65,73]. Ces contraintes résiduelles peuvent être à l'origine de propriétés mécaniques dégradées comme une diminution de la limite d'élasticité, de la ductilité ou encore de la tenue en fatigue [58,72]. En outre, dans le cas d'applications telles que l'aéronautique ou le biomédical les pièces ainsi fabriquées doivent, comme le préconise la norme ASTM F3301-18a, subir un post-traitement de densification et de relaxation afin de parfaire les microstructures et de s'affranchir de défauts microstructuraux comme les fissures et les porosités qui pourraient nuire aux propriétés mécaniques

Ce chapitre présentera la démarche mise en œuvre pour investiguer l'influence de la température sur la microstructure de l'alliage TNZMT5 afin de comprendre au mieux l'évolution du matériau face aux post-traitements appliqués. Pour ce faire des recuits isochrones et isothermes ont été menés afin d'étudier les microstructures qui en résultent et d'en évaluer les propriétés mécaniques post-recuits. D'autre part, l'influence de la pression isostatique à chaud sur la microstructure a été étudiée lors de post-traitements effectués sous HIP. Les résultats sont présentés en annexe E.

Le processus d'élaboration et d'optimisation présenté dans le chapitre 3 a mené à l'obtention d'un jeu de paramètres intéressant pour la mise au point de l'alliage TNZMT5 par L-BPF, paramètres retenus pour la suite des investigations. Afin d'étudier l'évolution des microstructures post-traitées, il est nécessaire de mener une caractérisation complète de l'état initial. Pour ce faire, des échantillons ont été imprimés avec les mêmes paramètres que ceux ayant conduit à la sélection du VED 550 ($P = 200$ W, $v = 151$ mm.s⁻¹, $h = 80$ μ m et $e = 30$ μ m). La Figure 4.1 présente la configuration du plateau d'impression d'où sont issus les échantillons qui seront utilisés dans cette étude.

Les échantillons destinés à l'optimisation des conditions de post-traitement ont été prélevés dans la pièce 1 et plus spécifiquement dans les zones identifiées en rouge sur la Figure 4.1. Des plots de compression (3x3x5 mm) seront découpés dans les pièces 2. Les pièces de la zone 3 serviront ultérieurement pour l'évaluation de la vitesse de propagation de la fissure en fatigue. Les pièces 4 ont été imprimées pour effectuer des tests de ténacité qui seront également réalisés ultérieurement.

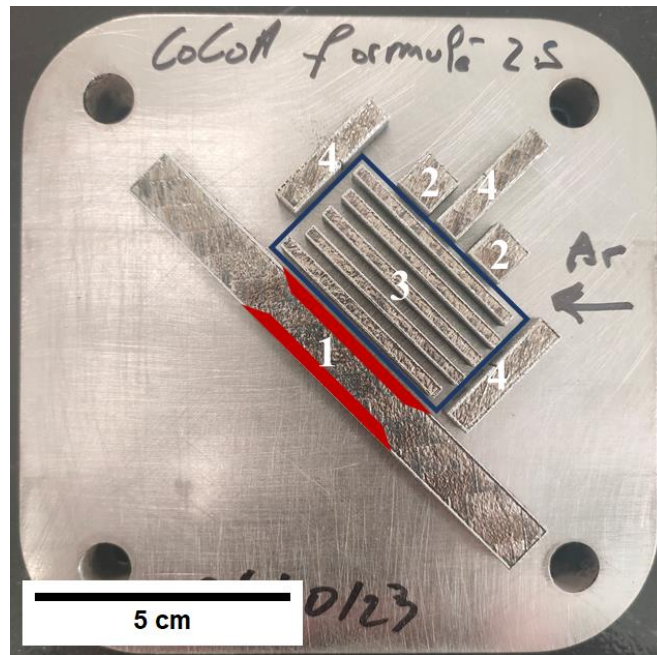


Figure 4.1 : Photographie du plateau d'impression du TNZMT5 VED 550. Les zones rouges correspondent aux parties utilisées pour prélever les échantillons qui serviront aux traitements thermiques.

4.1 Caractérisation microstructurale de l'état initial

4.1.1 Observations MEB

La caractérisation de ces nouveaux échantillons a commencé par une investigation par imagerie MEB afin de confirmer ou non la reproductibilité des microstructures précédemment obtenues. La microstructure observée sur le plan YOZ, illustrée en Figure 4.2, révèle des bains de fusion avec un rapport largeur/hauteur plus important que pour l'échantillon présenté dans le chapitre précédent ($R_{L/H} = 0,20 \pm 0,04$ et $R_{L/H} = 0,64 \pm 0,15$, respectivement pour l'échantillon du chapitre 3 et celui du chapitre 4). L'évolution de ce paramètre, caractérisant la morphologie des bains de fusion, indique le passage d'un mode de fusion dit de conduction à un mode de type keyhole. Dans le premier cas, les bains de fusion sont larges et peu profonds à l'instar de ceux observés dans la microstructure de l'échantillons VED 550 du chapitre 3 tandis que dans le second, ils tendent à être aussi profonds que larges avec un ratio qui se rapproche de 1 [155,166]. On notera toutefois un mélange des deux types de bains de fusion, indiquant ainsi que l'on se trouve dans un régime de transition entre les deux états [167,168].

Cette disparité de forme pourrait s'expliquer par le fait que le procédé n'atteint pas les mêmes températures lors de l'élaboration des deux séries d'échantillons. Ceci a été mis en évidence par une analyse d'images du taux de particules de poudre de tantale infondues, pour ce faire plusieurs images ont été prises à différents endroits des échantillons et à de faibles grossissements afin d'obtenir une analyse représentative de l'ensemble de l'échantillon analysé. Le résultat a ainsi montré un taux de particules de poudre de tantale infondues de $8,2 \pm 3$ particules par mm^2 pour l'échantillon du chapitre 3 contre $3,6 \pm 3$ particules par mm^2 pour celui du chapitre 4, ce qui confirme une température de procédé plus élevée que précédemment et qui pourrait être à l'origine de la différence de microstructure.

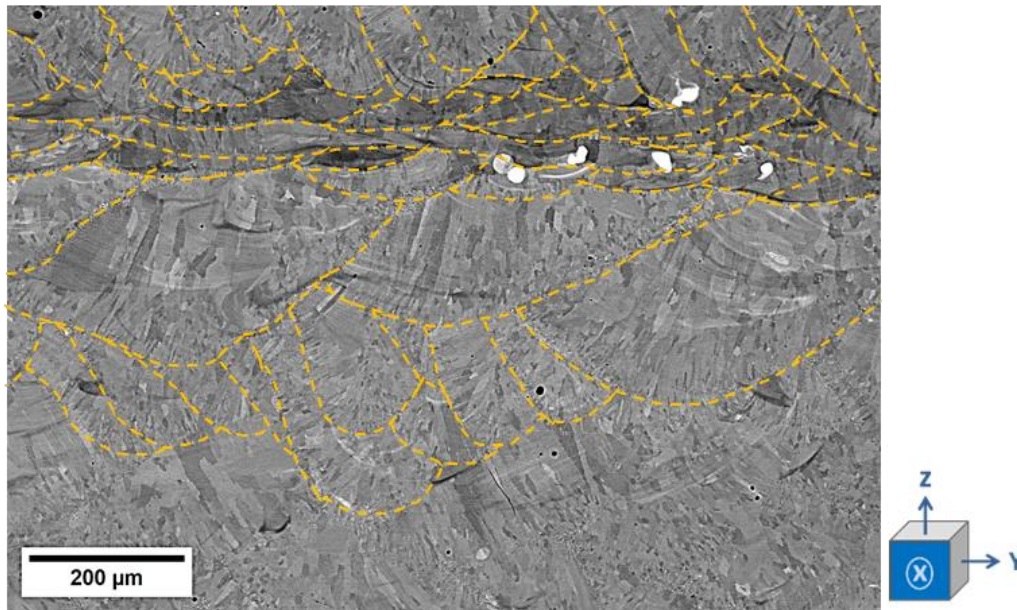


Figure 4.2 : Cliché MEB d'un échantillon TNZMT5 VED 550 utilisé lors du chapitre 4.

Cette température plus élevée qui mène à un régime de keyhole a également pour conséquence une vaporisation plus importante du titane et donc à une quantité plus importante de porosité de type keyhole. La vaporisation de matière lors de l'élaboration, si elle est trop importante, peut avoir pour conséquence une modification de la composition et une divergence avec la composition nominale. Ainsi, une analyse chimique ICP (spectroscopie plasma à couplage inductif) a été réalisée par un prestataire, Eurofins, et a permis d'obtenir la composition exacte du TNZMT5 VED 550 dont les résultats sont présentés en Tableau 4.1.

At %	Ti	Nb	Zr	Mo	Ta
Nominale	39	28	28	2,5	2,5
VED550	34	31	29	3	3

Tableau 4.1 : Composition (pourcentage atomique) du TNZMT5 obtenue par analyse ICP.

4.1.2 Structures de solidification

La Figure 4.3 montre des clichés MEB, réalisés en mode électron rétrodiffusé, on y observe la présence, à fine échelle, de structures cellulaires. Ces dernières sont décrites comme étant des cellules de solidification et peuvent être équiaxes ou bien lamellaires selon le plan d'observation [150,169–173]. L'analyse d'image, effectuée sur des cellules équiaxes, indique une taille de cellules moyenne de 740 ± 245 nm. Par la suite, une analyse EDX de ces structures de solidification a mis en évidence les microségrégations présentes dans celles-ci.

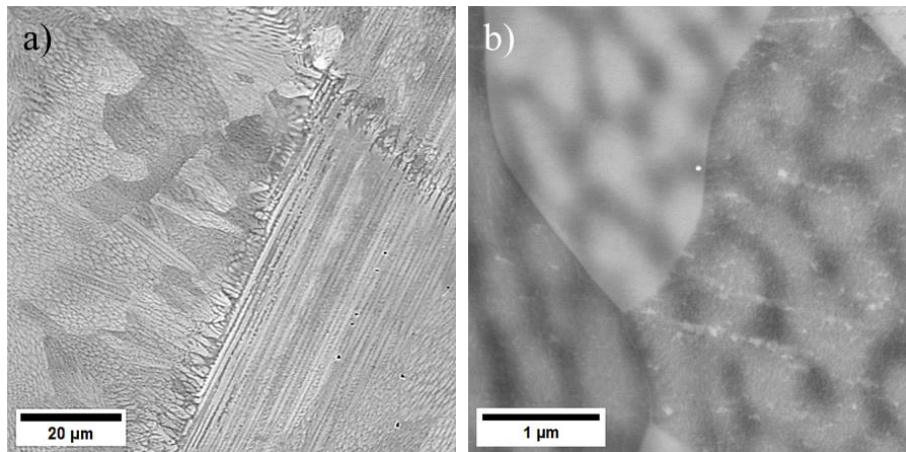


Figure 4.3 : Observations MEB de cellules de solidification dans l'alliage TNZMT5 VED550.

L'analyse EDX présentée en Figure 4.4a montre une nette tendance du zirconium à se localiser dans la région intercellulaire tandis que le niobium, le molybdène et le tantale se localisent préférentiellement dans les régions intracellulaires. Dans le cas du titane, la cartographie chimique ne présente pas de localisation préférentielle détectable, contrairement à ce qui peut être observé par ailleurs [150]. Des mesures ponctuelles de composition chimique ont tout de même permis de mettre en évidence une tendance du titane à se mélanger préférentiellement avec le zirconium (Figure 4.4b). Ces résultats sont en accord avec la littérature ayant pour sujet les systèmes d'alliages TNZMT [129,150] ainsi qu'avec les analyses EDX faites sur l'alliage TNZMT15 formulé élaboré par fusion à l'arc électrique.

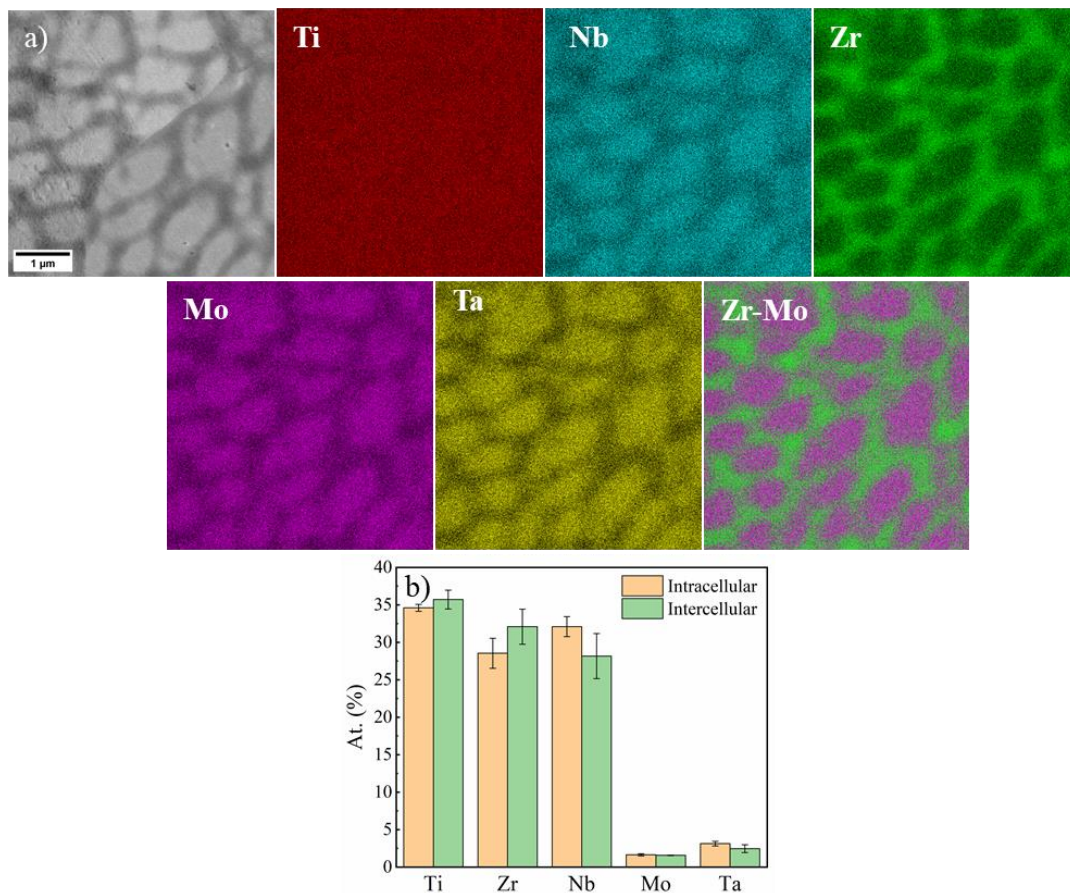


Figure 4.4 : Analyses chimiques des cellules de solidification. a) cartographie chimique par EDX des ségrégations au sein des cellules de solidification. b) analyse quantitative par EDX de la composition intra et intercellulaire.

4.1.3 Analyses EBSD

La caractérisation de l'état initial, via des analyses EBSD de zones de 700x700 μm avec un pas de 0,55 μm , a été réalisée sur le plan YOZ afin de pouvoir réaliser des observations sur une surface la plus grande possible. La cartographie de taille de grains (Figure 4.5a) révèle la structure des bains de fusion. Ces derniers sont composés, en leur centre, de grains allongés dirigés depuis les parois vers le centre du bain de fusion tandis que les bords de ces derniers sont constitués de grains plus fins et équiaxes. Cette microstructure se rapproche de ce qui a pu être observé sur le TNZMT15 préallié dans le chapitre 3. On notera toutefois que la profondeur de ces bains de fusion est plus importante que pour le TNZMT15 préallié, se rapprochant ainsi des bains de fusion de type keyhole. L'IPF (Figure 4.5b) quant à lui ne présente aucune orientation préférentielle. La valeur moyenne de KAM sera prise comme référence pour évaluer la relaxation des contraintes dans les matériaux ayant subi des post-traitements. Le taux de LAGB sera, quant à lui, utilisé pour quantifier la proportion de parois à faibles désorientations. De plus, la taille de grains sera donnée en fonction de l'aire et du nombre de grains étant donné la disparité de ces tailles. Ainsi, dans le cas du TNZMT5 VED 550 à l'état initial (donc non post-traité), les résultats de l'analyse EBSD sont les suivants : $\bar{d}_{\text{nombre}} = 4,35 \mu\text{m}$, $\bar{d}_{\text{aire}} = 16,14 \mu\text{m}$, $\text{LAGB} = 98,37 \text{ mm}^{-1}$ et $\overline{\text{KAM}} = 0,90^\circ$.

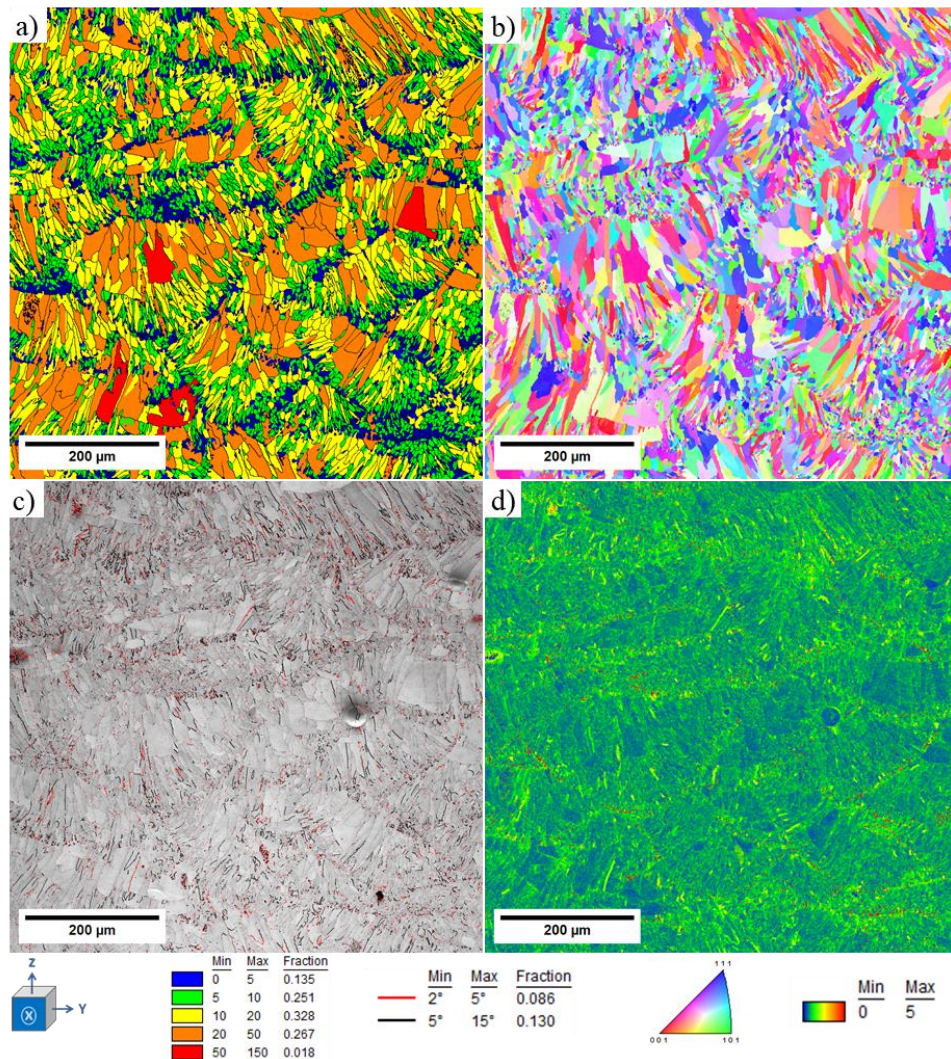


Figure 4.5 : Analyses EBSD de l'état initial de l'alliage TNZMT5 VED 550. a) cartographie de taille de grains. b) cartographie IPF. c) cartographie des LAGB. d) cartographie KAM.

4.2 Influence de la température sur l'évolution de la microstructure

Des post-traitements de recuits isochrones et isothermes ont été réalisés dans le double but d'homogénéiser les microségrégations et de relâcher les contraintes issues de la fabrication. Ainsi, trois températures et deux durées de maintien ont été investiguées, respectivement 750 °C, 900 °C, 1 000 °C, 30 min et 2 h.

Lors de ces recuits, les échantillons, positionnés dans un tube en quartz, sont introduits, via un système de glissières dans le four, préalablement chauffé à la température souhaitée, durant le temps du maintien défini puis ils ont été retirés de la partie chaude. Des ventilateurs ont alors permis d'accélérer le refroidissement des échantillons. Les cycles thermiques des recuits 30 min sont présentés en Figure 4.6.

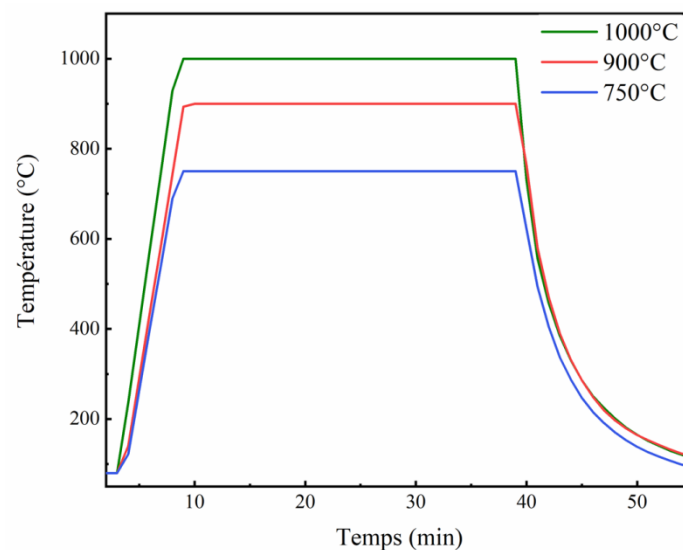


Figure 4.6 : Cycles thermiques des recuits isochrones 30 min.

❖ Recuits isochrones

Dans un premier temps, une durée de maintien de 30 min a été fixée afin d'observer l'évolution de la microstructure (présence de contraintes résiduelles et des structures de solidification) par des observations au MEB, des analyses EDX et EBSD.

4.2.1 Caractérisations microstructurales après 30 min de temps de maintien

* Stabilité des structures de solidification après 30 min de temps de maintien

La Figure 4.7a montre la structure des cellules à l'état initial. Ici le choix a été fait de se concentrer sur les cellules équiaxes qui sont plus facilement identifiables. Les joints de grains à l'état initial ne présentent pas de formes rectilignes, mais sont plutôt arrondis signe que les grains sont hors équilibre. Sur la Figure 4.7b, le recuit de 750 °C 30 min montre une microstructure quasi similaire à celle de l'état initial. On constate toutefois l'apparition de précipités nanométriques aux joints de grains (cf insert). Un recuit à 900 °C révèle qu'à cette température les cellules de solidification s'estompent et que les grains

tendent vers un état d'équilibre. Les nanoprécipités sont également observables aux joints de grains, mais sont moins nombreux qu'à 750 °C. Finalement, le recuit à 1 000 °C montre la disparition totale des cellules de solidification ainsi qu'un grossissement notable de la taille des grains. Une fois encore il est possible d'observer des précipités aux joints de grains, mais moins que pour le recuit à 900 °C. Ainsi, nous pouvons en conclure que ces précipités sont de moins en moins stables au-delà de 750 °C.

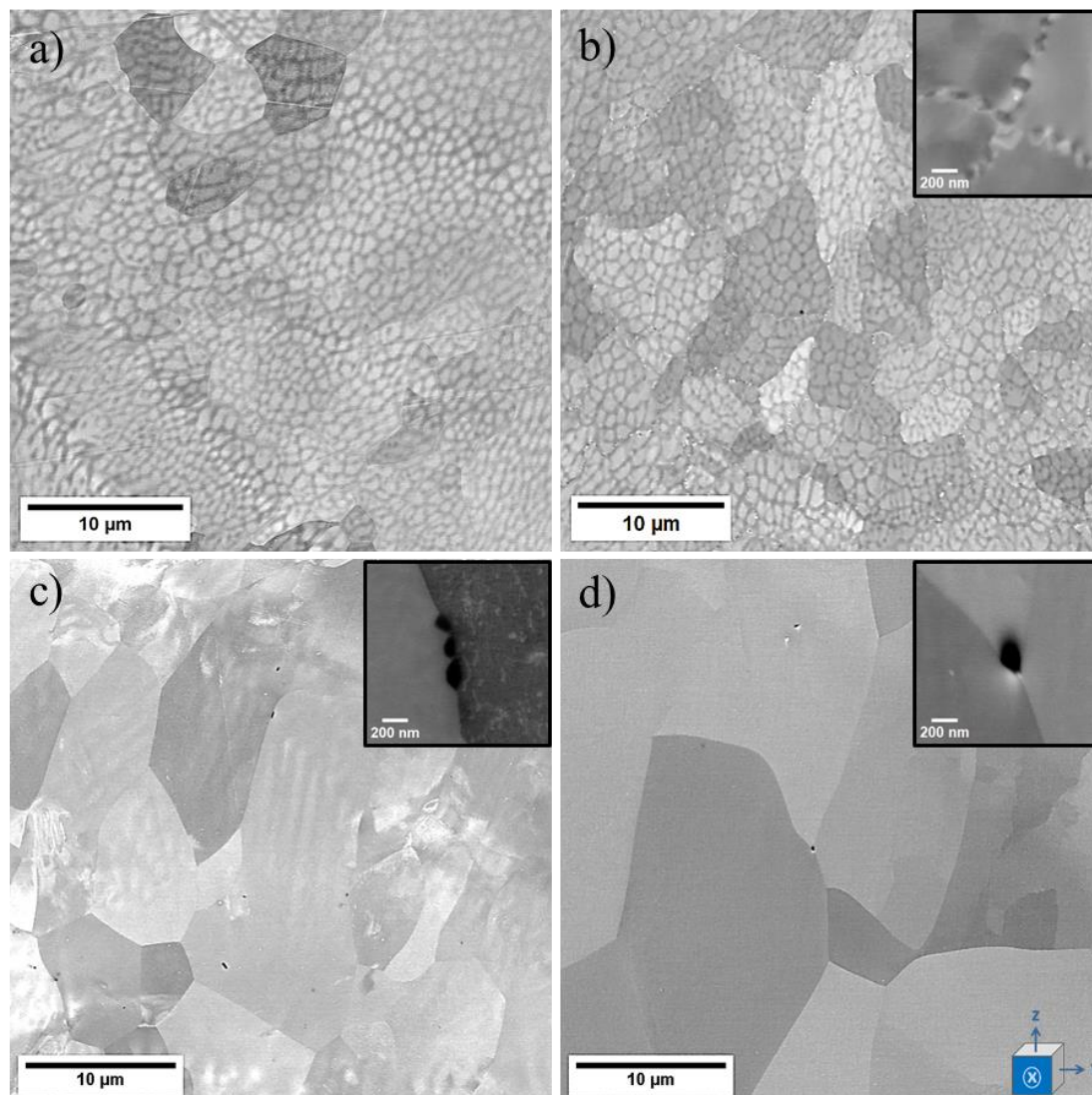


Figure 4.7 : Observations MEB en électron rétrodiffusé. a) TNZTM5 VED 550 état initial. b) recuit 750 °C 30 min. c) recuit 900 °C 30 min. d) recuit 1000 °C 30 min. Les inserts sont des zooms aux joints de grains.

Afin de mieux appréhender l'effet de ces post-traitements sur les évolutions microstructurales décrites ci-dessus, des analyses de composition locale par EDX ont été effectuées sur les échantillons recuits à 900 °C et à 1 000 °C pendant 30 min. Dans le premier cas, les résultats de cette analyse ont montré une répartition égale du titane dans les régions inter et intracellulaires ainsi que la présence de nanoprécipités riches en zirconium, en tantale et éventuellement en Nb, Figure 4.8a,b.

Le deuxième cas présente l'évolution la plus importante. La Figure 4.8c illustre la cartographie EDX du recuit de 1 000 °C 30 min. On constate l'absence de microségrégations, avec une répartition homogène des 5 éléments. Cela coïncide avec la disparition des cellules de solidification.

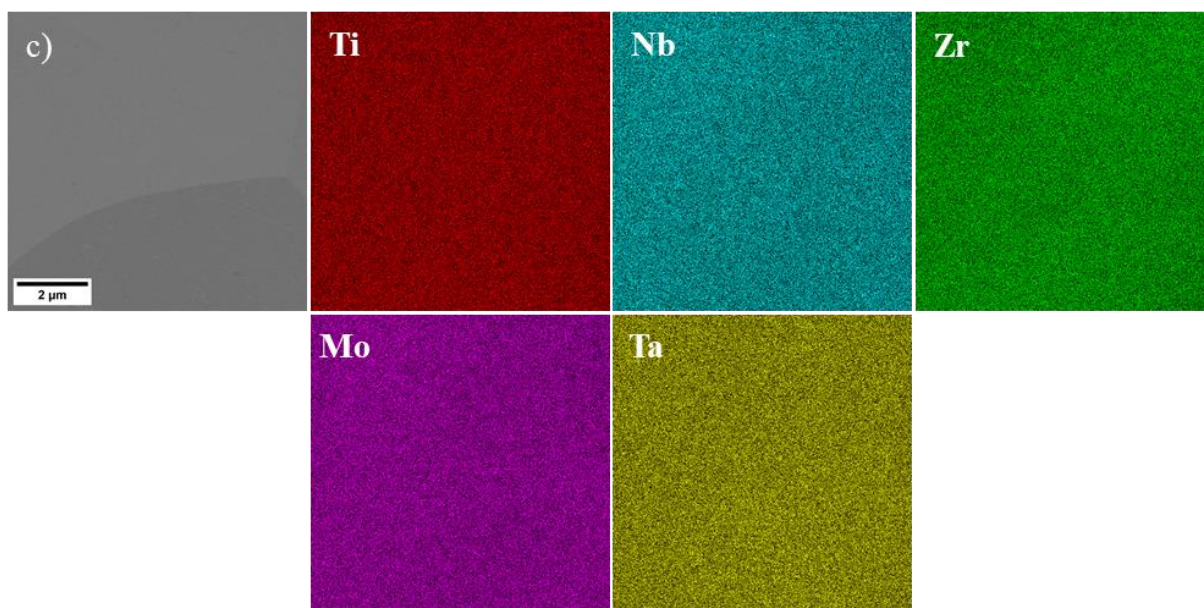
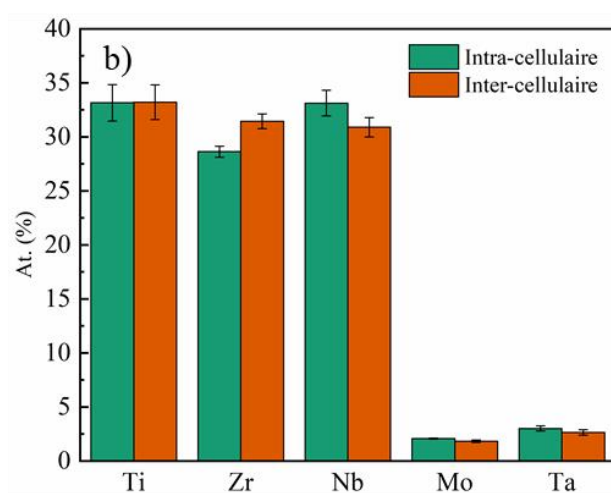
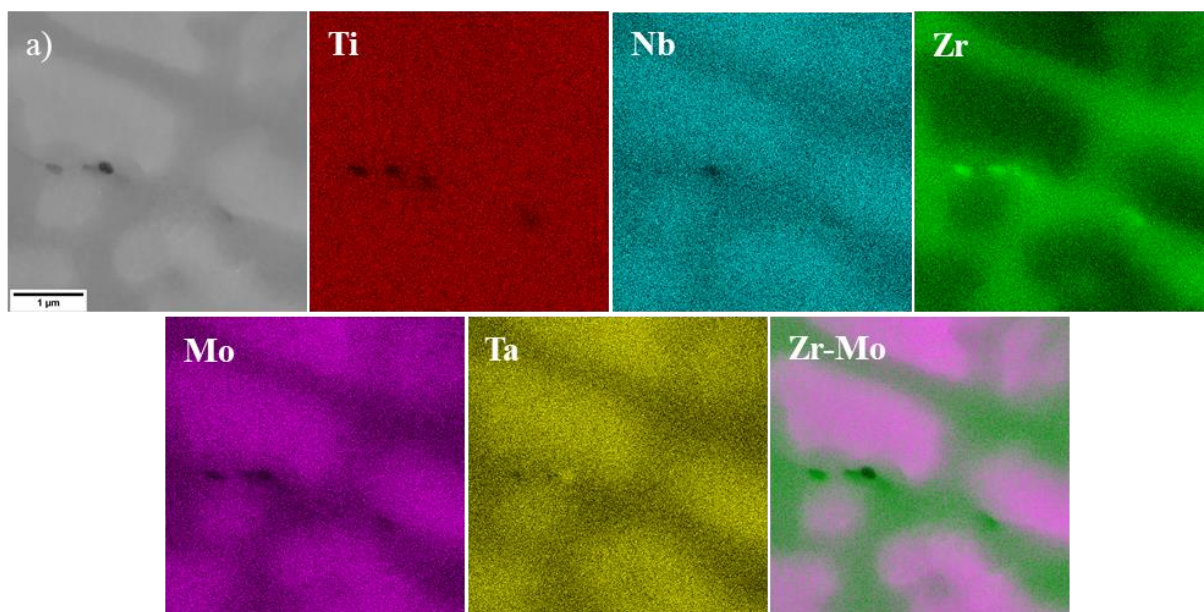


Figure 4.8 : Analyses chimiques par EDX du TNZMT5 VED 550 recuit 30 min. a) cartographie chimique du recuit à 900 °C. b) analyse quantitative de la répartition chimique du recuit à 900 °C. c) cartographie chimique du recuit à 1 000 °C.

* **Analyses EBSD des microstructures post-traitement thermique**

Les microstructures ainsi obtenues ont d'abord été caractérisées par analyse EBSD afin de mesurer la taille des grains et la valeur moyenne de KAM. Cette dernière donnée permet de discuter qualitativement de la présence de contraintes résiduelles et de leurs évolutions avec le post-traitement. Ces valeurs sont données au Tableau 4.2 et leurs évolutions, en fonction des températures de recuit, sont illustrées sur la Figure 4.9. Enfin, la Figure 4.10 présente les cartographies de taille de grains et de KAM.

Les cartographies de taille de grains montrent une disparition progressive des petits grains ($< 5 \mu\text{m}$) hérités du procédé et se localisant au niveau des joints des bains de fusion, ce qui contribue à la disparition de ces derniers. À $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ la microstructure devient ainsi presque uniquement composée de grains ayant une taille supérieure à $20 \mu\text{m}$ et une morphologie allongée pour la plupart. Les cartographies KAM quant à elles indiquent visuellement une diminution des contraintes résiduelles avec l'augmentation de la température. Ce qui est confirmé par la diminution de la valeur moyenne du KAM qui diminue presque de moitié entre l'état initial et l'état post-traité à $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min. On constate également une diminution constante des LAGB ce qui indique une disparition progressive des parois à faible désorientation.

	Initial	750 °C 30 min	900 °C 30 min	1000 °C 30 min
$\bar{d}_{\text{nombre}}$	4,35	4,55	7,22	13,36
$\bar{d}_{\text{aire}}$	16,14	18,11	20,02	29,90
$\overline{KAM}$	0,90	0,83	0,57	0,47
LAGB	98,37	71,02	47,14	30,00

Tableau 4.2: Caractéristiques microstructurales obtenues par EBSD sur l'alliage TNZMT5 VED 550 post-traité.

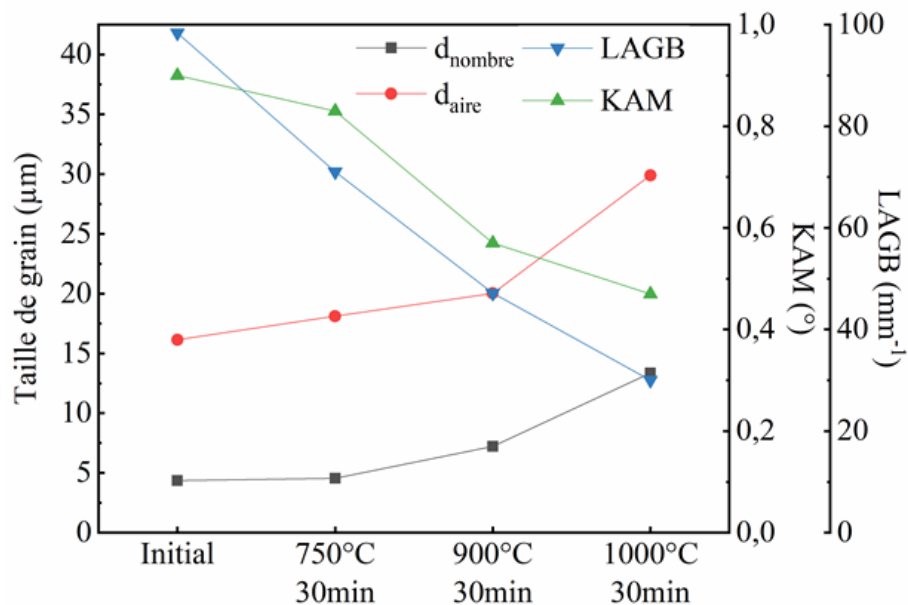


Figure 4.9 : Évolution des caractéristiques microstructurales lors des recuits de 30 min.

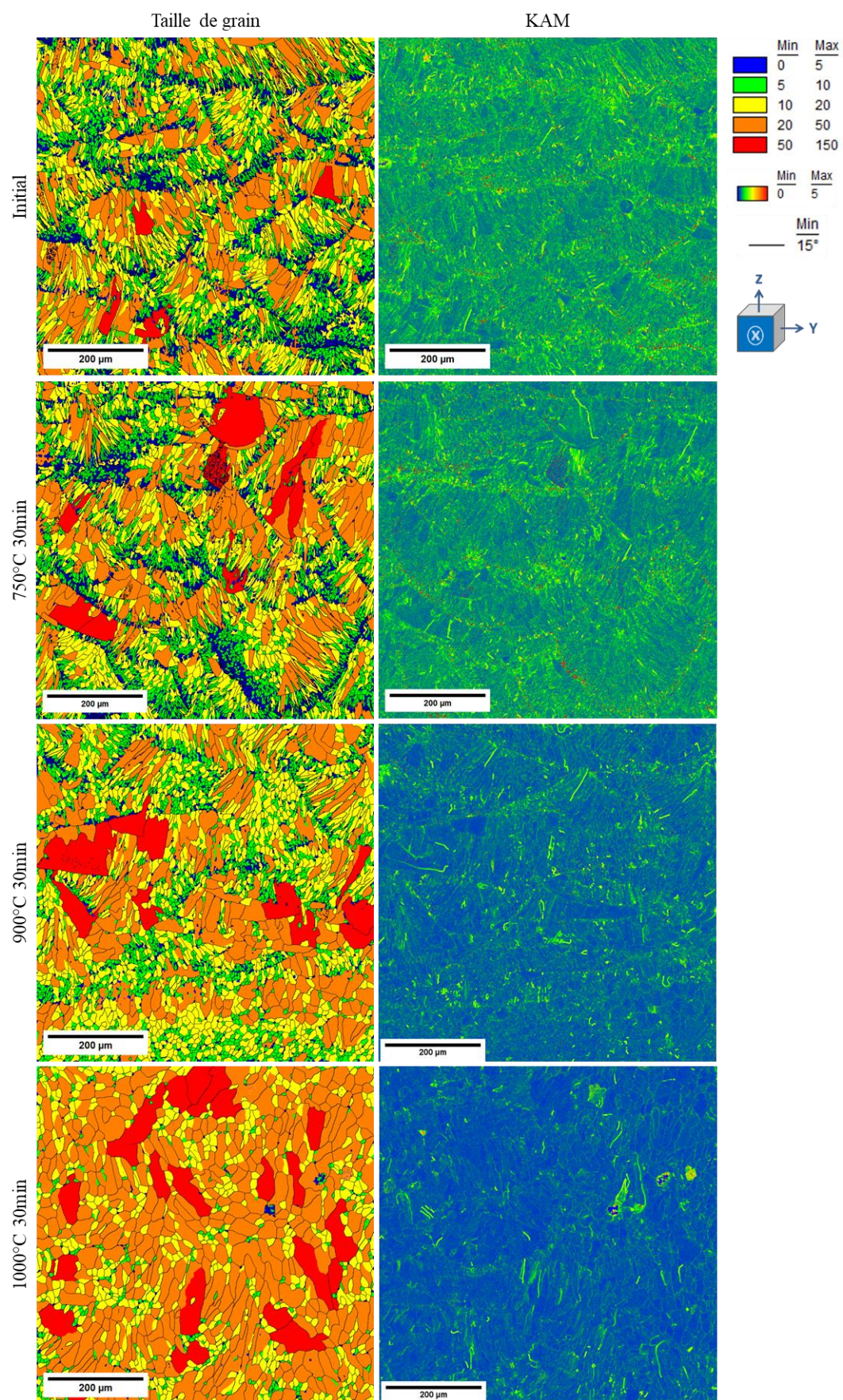


Figure 4.10 : Analyses comparatives en EBSD du TNZMT5 VED550 à l'état initial et aux états post-traités 30 min.

* Analyses DRX

Les diffractogrammes obtenus sur l'état initial ainsi que sur les trois recuits de 30 min sont présentés Figure 4.11. Cette figure révèle la présence de deux phases BCC : une phase principale BCC1 et une seconde phase BCC2. Pour ces deux phases, les paramètres de maille ainsi que l'intensité relative de la phase BCC2, sont consignés dans le Tableau 4.3. Comme au chapitre 3, les pics formés par la matrice peuvent être divisés en deux phases BCC de paramètres de maille proches, ce qui est le cas pour le pic BCC1. C'est la valeur moyenne des paramètres de maille de ces deux phases qui est donnée dans le tableau [145]. On constate que les paramètres de maille de la matrice pour l'état initial ainsi que pour les recuits 750 °C et 900 °C sont sensiblement les mêmes tandis qu'à 1 000 °C, ceux-ci augmentent légèrement (variation relative par rapport à l'état initial de l'ordre de 0,3 % pour BCC1 et 0,12 % pour BCC2).

Le tableau et les diffractogrammes ci-dessous révèlent également l'existence de cette phase BCC2 à l'état initial, celle-ci avait toutefois été attribuée à la présence résiduelle de particules de poudre de tantale. L'augmentation de l'intensité relative de cette phase après les différents recuits vient donc contredire cette précédente affirmation, ces résultats laissent à penser qu'une phase BCC minoritaire commence à croître à la suite des traitements thermiques.

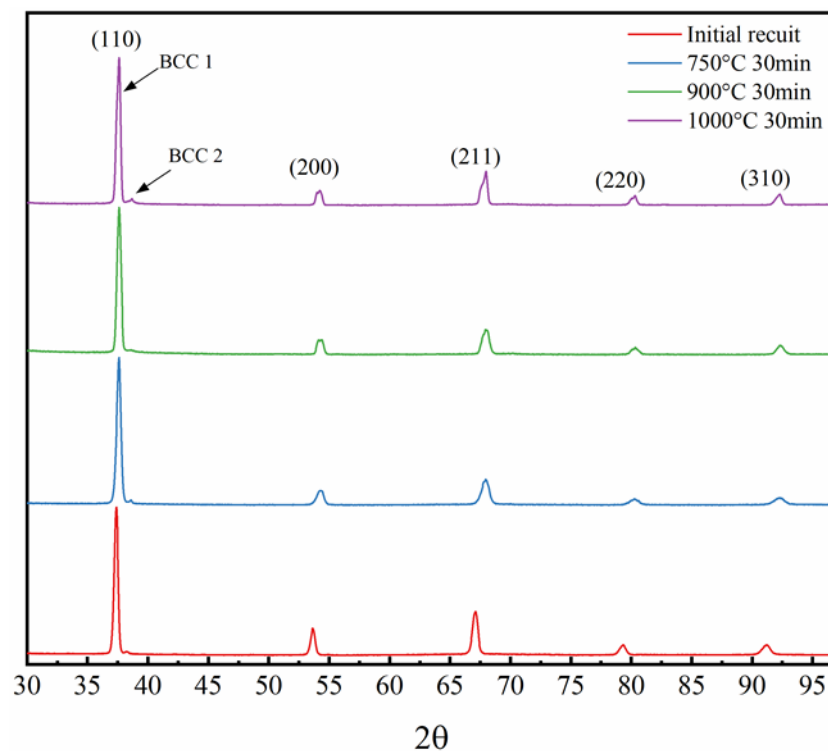


Figure 4.11 : Analyse par DRX du TNZMT5 VED 550 initial et recuit 30 min.

	a_{BCC1} (Å)	a_{BCC2} (Å)	Intensité BCC2 (u.a)
Initial	3,3723	3,2840	0,022
750 °C 30 min	3,3776	3,2941	0,048
900 °C 30 min	3,3753	3,2929	0,049
1 000 °C 30 min	3,3813	3,2878	0,059

Tableau 4.3 : Paramètres de mailles du TNZMT5 VED 550 à l'état initial et après recuits 30 min.

4.2.2 Influence des post-traitements thermiques sur le comportement mécanique

Pour évaluer l'influence de cette première série de post-traitements sur le comportement mécanique, des essais de compression et des mesures de dureté ont été réalisés. Pour ces dernières, 4 séries de 20 points ont été effectuées sur chaque échantillon. Les résultats sont présentés en Figure 4.12a, on constate que la dureté est stable jusqu'à 750 °C avec une dureté d'environ 390 HV puis elle augmente à 397 HV lorsque l'on atteint les 900 °C. Toutefois, les écarts-types étant de l'ordre 15 HV cette augmentation n'est pas significative. Lorsque l'alliage est post-traité à 1 000 °C pendant 30 min, on constate une nette augmentation de la dureté, atteignant 514 HV avec toutefois une certaine variabilité dans l'échantillon comme le montre l'augmentation de l'écart-type à 25 HV. On notera que cette augmentation, d'un peu plus de 125 HV par rapport à l'état initial, est concomitante à la disparition des microségrégations et des cellules de solidification à 1 000 °C alors que la taille moyenne des grains a augmenté et que les contraintes résiduelles ont diminué.

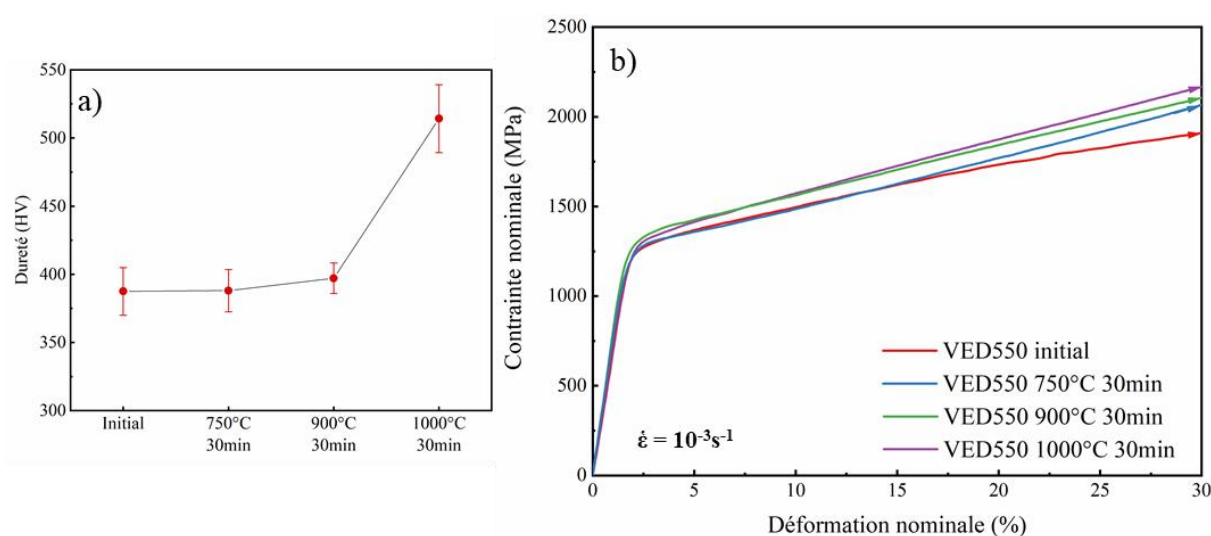


Figure 4.12 : Résultats des essais mécaniques du TNZMT5 VED 550 avant et après recuits isochrones de 30 min. a) Évolution de la dureté Vickers. b) comportement mécanique en compression. L'axe de compression est suivant la direction de construction.

	Dureté (HV)	Re _{0.2} (MPa)
Initial	387	1 160
750 °C 30 min	388	1 150
900 °C 30 min	397	1 180
1 000 °C 30 min	514	1 190

Tableau 4.4 : Propriétés mécaniques du TNZMT5 VED 550 post-traité 30 min.

Les essais de compression quant à eux ont été réalisés à température ambiante, à une vitesse de déformation de 10^{-3} s^{-1} et selon la direction de construction. Les courbes contrainte nominale / déformation nominale sont présentées en Figure 4.12b et les résultats reportés dans le Tableau 4.4. On constate d'une manière générale que les courbes des échantillons post-traités se positionnent mécaniquement au-dessus du brut de fabrication, y compris en termes de durcissement, pour lequel le matériau post-traité à 1 000 °C demeure, comme pour la dureté, celui qui présente le meilleur

comportement. Comme précédemment, ce comportement n'a jamais encore été révélé dans ce système. Ceci peut à nouveau paraître étonnant, car l'on pourrait s'attendre à une diminution de la limite d'élasticité due au grossissement de la taille des grains selon la loi de Hall-Petch ainsi qu'à un adoucissement étant donné la relaxation des contraintes observées via les données du KAM (Tableau 4.2).

4.3 Influence du temps de maintien sur l'évolution de la microstructure

La première série de recuits, d'une durée de maintien de 30 min, a permis d'estimer la capacité de ces traitements à relaxer les contraintes résiduelles ainsi qu'à faire disparaître les cellules de solidification. On a pu constater qu'à 750 °C les contraintes étaient toujours présentes de même que les cellules de solidification. À partir de 900 °C, des évolutions microstructurales remarquables sont constatées, avec des conséquences intéressantes du point de vue des propriétés mécaniques. Ainsi, la capacité de la diffusion des espèces chimiques favorisant l'homogénéisation de la microstructure est suspectée. Il a été donc décidé d'augmenter le temps des post-traitements à 2 h, tout en gardant les mêmes températures que précédemment.

4.3.1 Caractérisation des microstructures après 2 h de maintien

**** Stabilité des structures de solidification après 2 h de maintien***

Comme pour les recuits de 30 min, l'état des cellules de solidification a été observé après les recuits de 2 h. Les observations MEB, Figure 4.13, ont démontré la stabilité de ces structures à 750 °C, et ce même après 2 h. Des études menées sur des aciers 316L élaborés par L-PBF ont montré la persistance de telles cellules après un recuit de 6 h à 600 °C, en notant toutefois un grossissement de celles-ci [174]. Dans notre cas, l'analyse d'image n'a pas présenté de différences significatives entre les diamètres moyens des cellules pour les trois états, $d_{\text{initial}} = 763 \pm 213$ nm, $d_{30 \text{ min}} = 848 \pm 262$ nm et $d_{2 \text{ h}} = 793 \pm 232$ nm. Luo et Coll. [175] ont montré la stabilité des cellules sur un alliage d'aluminium à 250 °C pendant 500 h mettant en lumière la résistance de ces structures au cours du temps. La Figure 4.13c montre la disparition de la majeure partie des cellules à l'exception de celles présentes aux anciens joints de bains de fusion. Une étude [176] a également montré une disparition des cellules de solidification après un recuit de 900 °C pendant 1 h dans les aciers 316L. On notera également la présence abondante de précipités aux joints de grain pour le recuit de 750 °C 2 h tandis que les précipités à 900 °C 2 h sont plus éparpillés, mais on observe une augmentation de leurs tailles comparativement au recuit 900 °C 30 min. De plus, ces derniers ne présentent pas les mêmes contrastes ce qui pourrait indiquer une différence de composition et/ou de cristallographie.

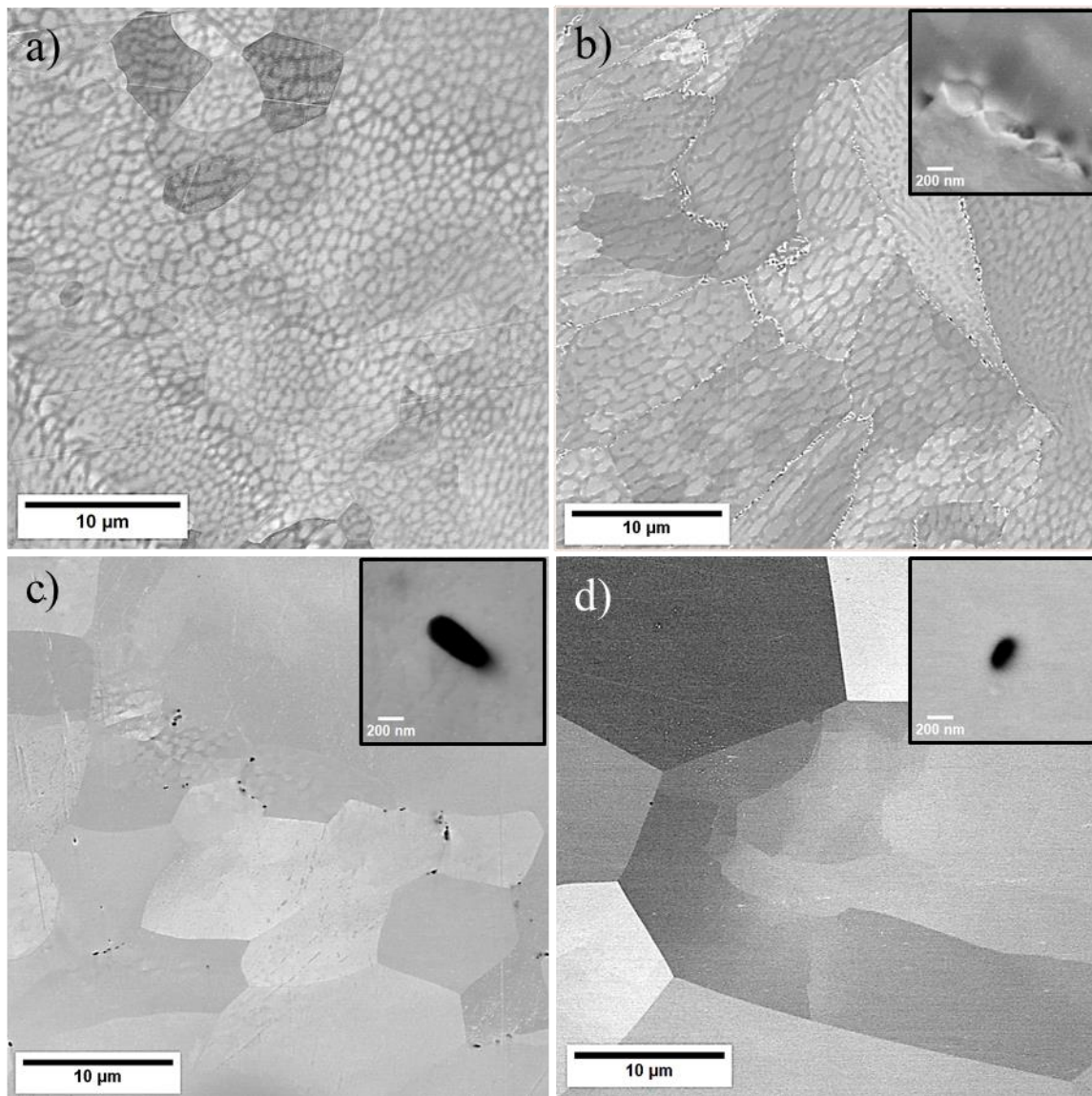


Figure 4.13 : Observations MEB des cellules de solidification du TNZMT5 VED 550 après un recuit de 2 h. a) état initial. b,c,d) recuit de 2 h à 750 °C, 900 °C et 1 000 °C respectivement.

* Analyses EBSD

Comme précédemment chaque échantillon a été, dans un premier temps, analysé par EBSD. Le Tableau 4.5 répertorie les tailles de grains et les KAM obtenus via ces analyses tandis que la Figure 4.14 illustre l'évolution de ces caractéristiques, enfin la Figure 4.15 présente les cartographies de taille moyenne des grains ainsi que les valeurs du KAM moyen pour les différents recuits de 2 h.

	Initial	750 °C 2 h	900 °C 2 h	1 000 °C 2 h
$\bar{d}_{nombre}$	4,35	4,78	10,93	16,05
$\bar{d}_{aire}$	16,14	21,66	21,59	38,51
$\overline{KAM}$	0,90	0,88	0,53	0,54
LAGB	98,37	82,24	45,10	21,45

Tableau 4.5 : Paramètres microstructuraux obtenus par EBSD sur le TNZMT5 VED 550 post-traité.

La tendance est similaire à celle observée pour les recuits de 30 min à savoir une diminution des contraintes résiduelles visible par la diminution du KAM et des LAGB ainsi qu'une augmentation de la taille de grains pour les recuits de 900 °C et 1 000 °C. La microstructure du recuit à 750 °C 2 h est sensiblement identique à celle de l'état initial avec toutefois une augmentation en aire de la taille moyenne des grains. Cette augmentation est visible sur la cartographie de taille des grains où l'on constate que les grains colonnaires présents au centre des bains de fusion ont grossi.

À partir de 900 °C, on constate une quasi-disparition de tous les grains inférieurs à 10 µm concomitante avec une disparition des joints de bains de fusion. La nouvelle population de grains comprise entre 10 µm et 20 µm est équiaxe tandis que les grains plus gros demeurent allongés et majoritairement orientés selon la direction de construction. Le KAM quant à lui montre que l'intérieur des grains semble contenir moins de contraintes et que celles-ci se localisent au niveau des anciens bains de fusion.

Après un post-traitement à 1 000 °C, la cartographie des joints de grains de cet échantillon montre une forte diminution des grains inférieurs à 20 µm. Les grains tendent à devenir équiaxes pour la plupart. Le KAM est sensiblement similaire à celui du 900 °C bien que le taux de LAGB continue de diminuer.

La Figure 4.14 illustre l'évolution des caractéristiques microstructurales après 2 h de maintien. On remarque qu'il n'y a pas d'évolution significative entre les deux durées de maintien, la relaxation des contraintes doit donc survenir lors des 30 premières minutes. Au-delà de cette durée, les grains continueront seulement de grossir.

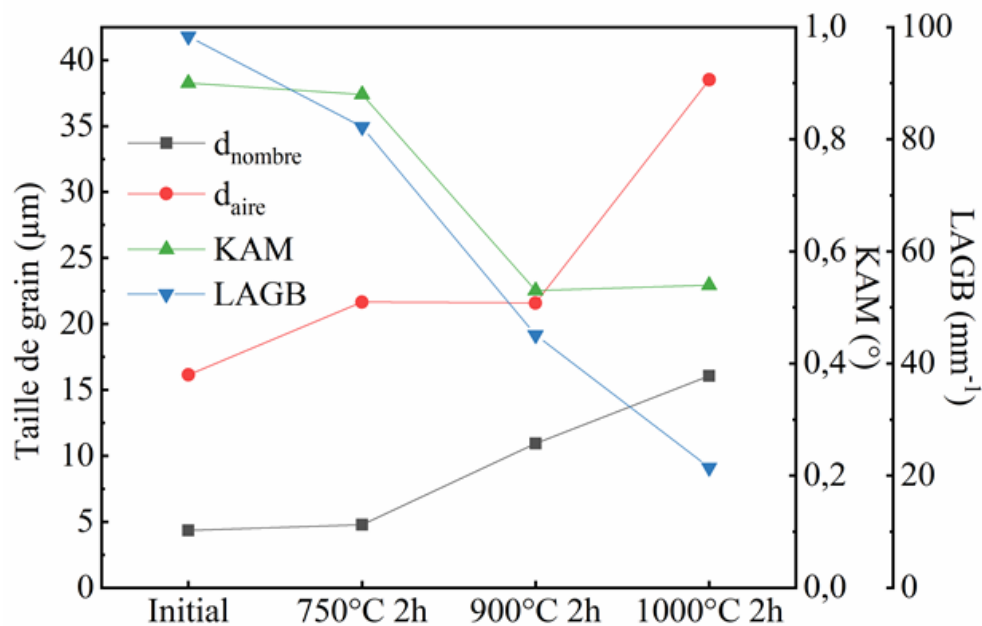


Figure 4.14 : Évolution des caractéristiques microstructurales pour les recuits de 2 h.

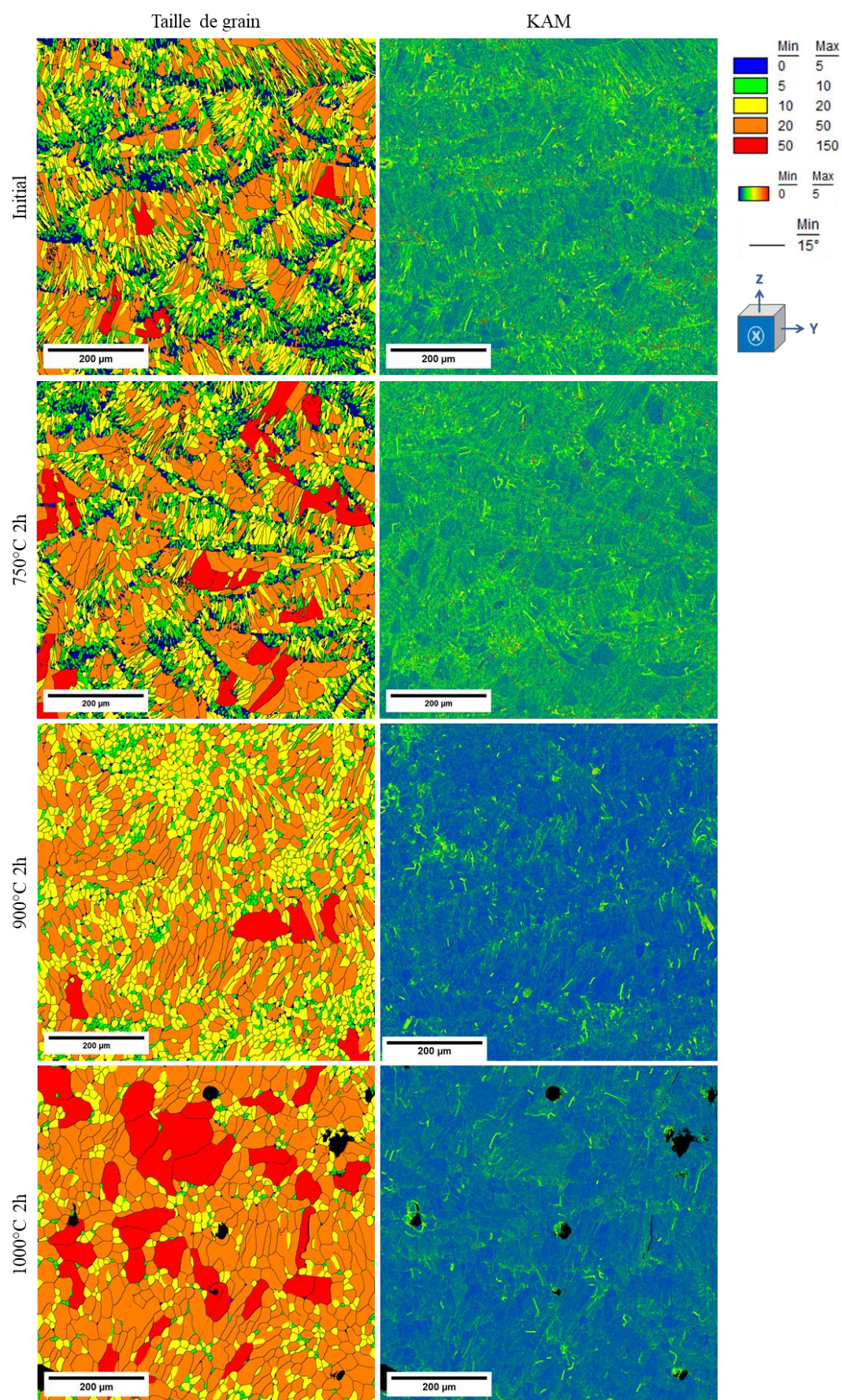


Figure 4.15 : Analyses EBSD du TNZMT5 VED 550 à l'état initial et post-traité

* Analyses DRX

Comme pour les recuits de 30 min, des analyses DRX ont été effectuées et sont présentées en Figure 4.16 et les paramètres de maille obtenus reportés dans le Tableau 4.6. Après ces deux heures de post-traitement, le paramètre de maille après 750 °C reste semblable à celui de l'état initial tandis que cette fois celui de l'échantillon traité à 900 °C a augmenté, du fait de l'élimination des microségrégations. Concernant la seconde phase BCC2 minoritaire, l'augmentation de l'intensité relative de ses pics comparée à ceux des recuits de 30 min conforte l'hypothèse de l'effet de la température et du temps de recuit sur la croissance de cette seconde phase, qui pourrait ne pas provenir des particules de poudre de tantale infondues. En effet, cette seconde phase BCC2 est cette fois bien plus marquée pour le traitement à 1 000 °C, laissant apparaître d'autres pics que le (110). On notera également la présence en plus d'autres pics non identifiés apparaissent au pied du pic (110) (Figure 4.16b) et qui n'ont pas été observés dans les autres états.

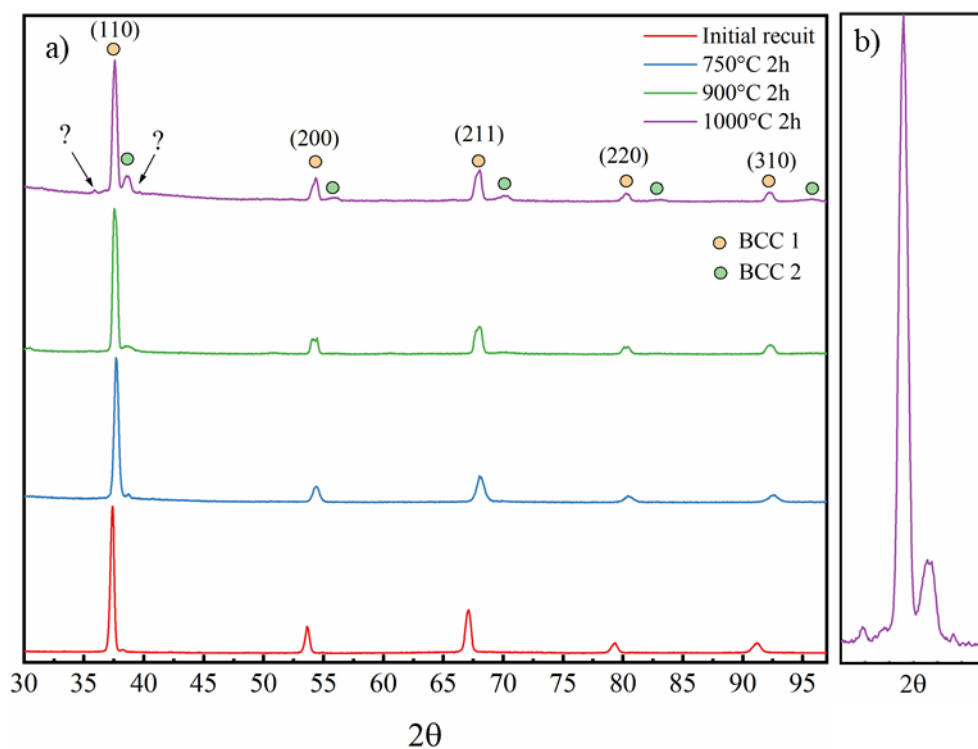


Figure 4.16 : Analyses DRX du TNZMT5 à l'état initial et après recuit de 2 h. a) diffractogrammes des différents états. b) zoom sur le pic (110) du recuit 1 000 °C 2 h.

	a_{BCC1} (Å)	a_{BCC2} (Å)	Intensité BCC2
Initial	3,3723	3,2840	0,022
750 °C 2 h	3,3740	3,2839	0,082
900 °C 2 h	3,3810	3,2985	0,078
1 000 °C 2 h	3,3822	3,2878	0,222

Tableau 4.6 : Paramètres de mailles du TNZMT5 VED 550 à l'état initial et après recuits 2 h.

4.3.2 Influence des traitements thermiques sur le comportement mécanique

Les mesures de dureté montrent une tendance similaire à celle observée pour les recuits de 30 min, à savoir une augmentation significative de la dureté pour le 1 000 °C atteignant les 500 HV. Les écarts-types relatifs aux trois recuits sont toutefois moins importants que pour les recuits de 30 min, ceci pourrait être le signe d'une meilleure homogénéisation de la microstructure. On notera également que l'écart entre la dureté après 1 000 °C 2 h et l'état initial est de 109 HV et de 127 HV pour le recuit 1 000 °C 30 min).

Pour les essais de compression, nous n'avons malheureusement pas pu caractériser les échantillons post-traités dans les mêmes conditions que pour les recuits 30 min. Les essais de compression ont donc cette fois été réalisés selon l'axe X. Si l'allure générale des courbes reste la même avec un écrouissage linéaire. Les contraintes d'écoulement sont un peu plus resserrées (moins de dispersion tout au long de la déformation). Les échantillons post-traités à 1 000 °C se maintiennent au niveau de l'état initial. Dans le détail, les matériaux recuits ont montré une diminution du $Re_{0.2}$, par rapport aux recuits de 30 min, les valeurs des écarts sont respectivement de 110 MPa, 100 MPa et 60 MPa pour les recuits 750 °C 2 h, 900 °C 2 h et 1 000 °C 2 h. Cette diminution pourrait être attribuée, entre autres, à l'augmentation de la taille des grains après post-traitement. L'influence de l'orientation de l'axe de compression sur le comportement macroscopique reste un aspect à investiguer dans les travaux futurs (influence de la texture cristallographique par exemple).

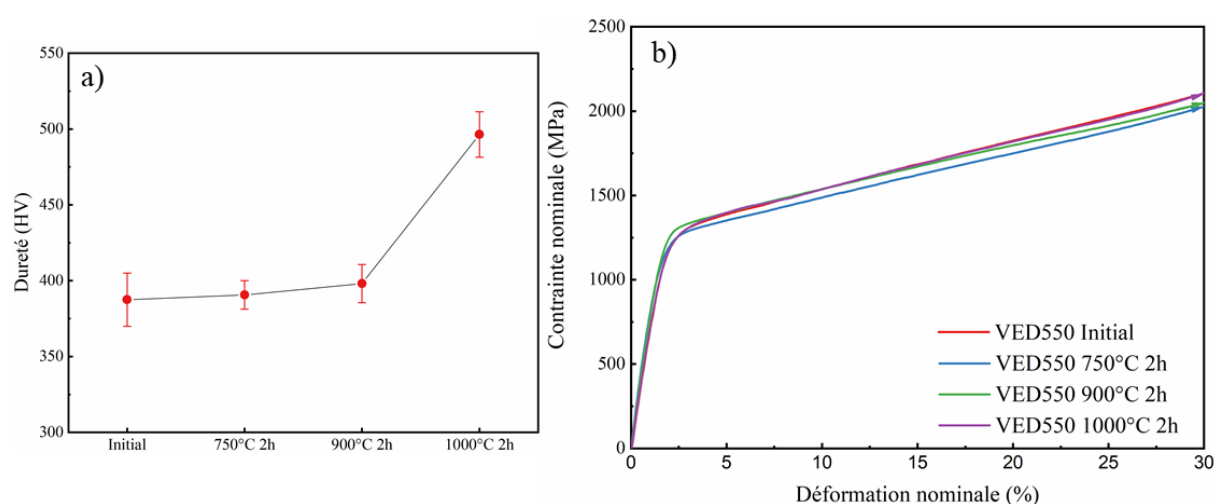


Figure 4.17 : Evolution du comportement mécanique de l'alliage TNZMT5 VED 550 avant et après traitement thermique de 2 h. a) Évolution de la dureté Vickers. b) comportement mécanique en compression. L'axe de compression est perpendiculaire à la direction de construction.

	Dureté (HV)	$Re_{0.2}$ (MPa)
Initial	387	1 140
750 °C 2 h	391	1 040
900 °C 2 h	398	1 080
1 000 °C 2 h	496	1 130

Tableau 4.7 : Propriétés mécaniques du TNZMT5 VED 550 post-traité 2 h.

4.4 Microstructures post-mortem de l'alliage TNZMT5 brut de fabrication et post-traité

Les essais de compression réalisés à température ambiante ont été interrompus après 80% de déformation. En fin de déformation, une certaine différence a été constatée entre l'échantillon brut de fabrication et les échantillons post-traités à 1 000 °C notamment. Si le premier a montré un comportement plastique au mieux équivalent aux états post-traités (1 000°C 2 h par exemple) et au pire un comportement adoucissant (en comparaison de l'état post-traité à 1 000 °C 30 min), les seconds en revanche présentent tous un écrouissage positif. Afin d'analyser les mécanismes sous-jacents, les évolutions microstructurales ont été analysées au MEB et en EBSD. La Figure 4.18 présente la microstructure post-mortem de l'alliage TNZMT5 brut de fabrication.

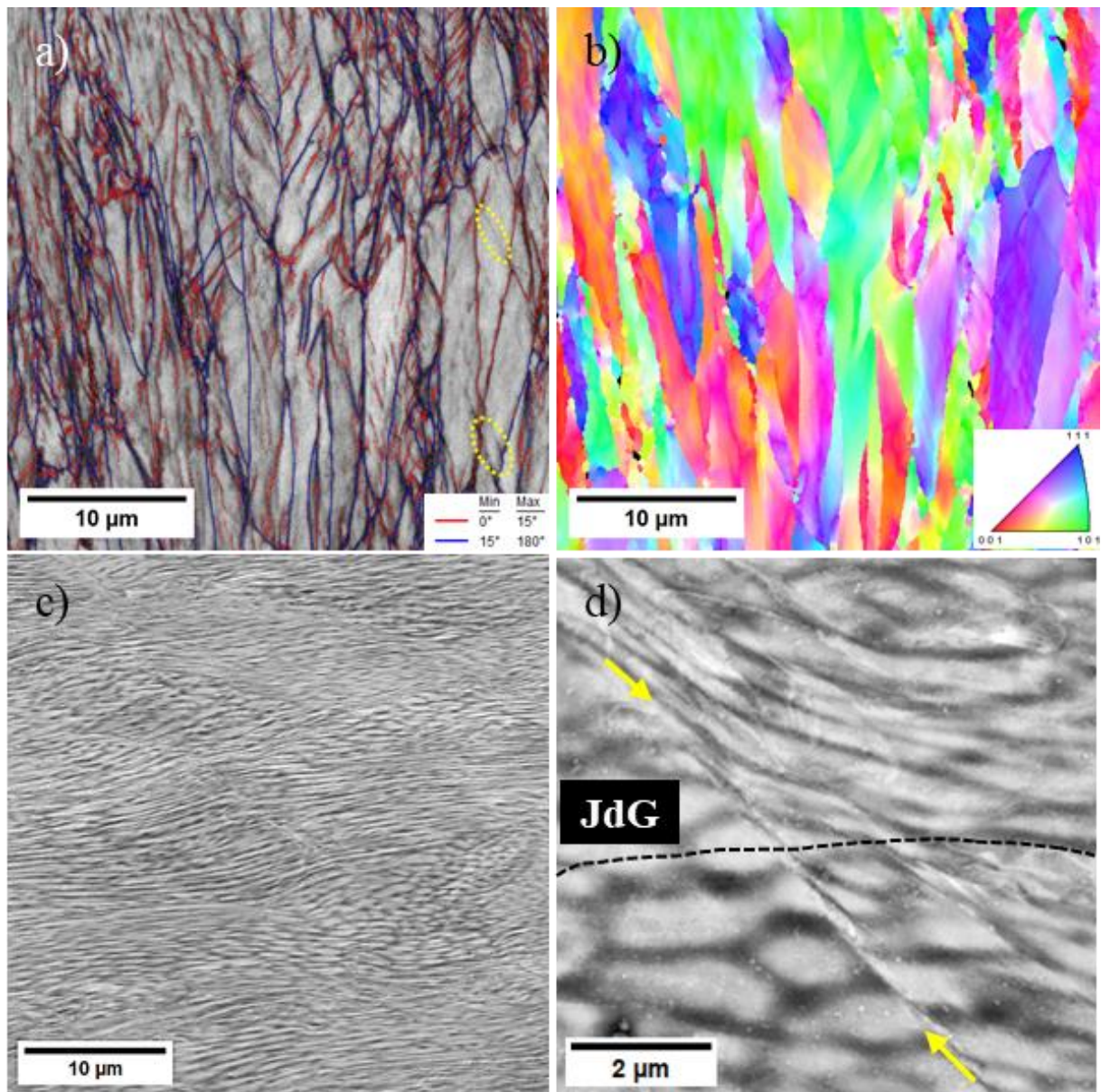


Figure 4.18: Microstructure après 80 % de déformation en compression de l'alliage TNZMT5 VED 550 brut de fabrication. a) Cartographie des joints de grains. b) cartographie IPF. c,d) clichés MEB. Les ellipses et flèches jaunes sur les figures a et d indiquent des bandes de cisaillement et le trait noir discontinu un joint de grain (JdG).

L'analyse EBSD, Figure 4.18a indique une forte plasticité comme en témoigne la densité élevée de LAGB. Les grains sont allongés perpendiculairement à la direction de compression (horizontale sur cette figure) et sont fragmentés en sous-grains plus ou moins désorientés ainsi que l'indique la cartographie IPF (Figure 4.18b). On note également de nombreux cisaillements locaux assez intenses qui partent des parois à forte désorientation (ellipses jaunes). La Figure 4.18c présente la microstructure à une échelle un peu plus fine. On constate que les cellules de solidification sont très allongées et présentent un aspect sinueux en réponse aux cisaillements. Le zoom présenté en Figure 4.18d montre clairement la présence de bandes de cisaillement se propageant à travers la microstructure cellulaire pour accommoder la déformation et cisillant certaines des cellules à leur passage. La présence de ces bandes de cisaillement pourrait contribuer à l'adoucissement macroscopique observé. À ce titre, signalons que des observations au MEB après des essais de microtraction sur un échantillon de TNZMT5 VED 450 (avec une microstructure similaire au VED 550) ont également révélé de nombreuses bandes de cisaillement macroscopique comme le montre la figure 4.19. Il pourrait donc s'agir d'un mécanisme de déformation inhérent de l'état brut de fabrication, en grande déformation notamment.

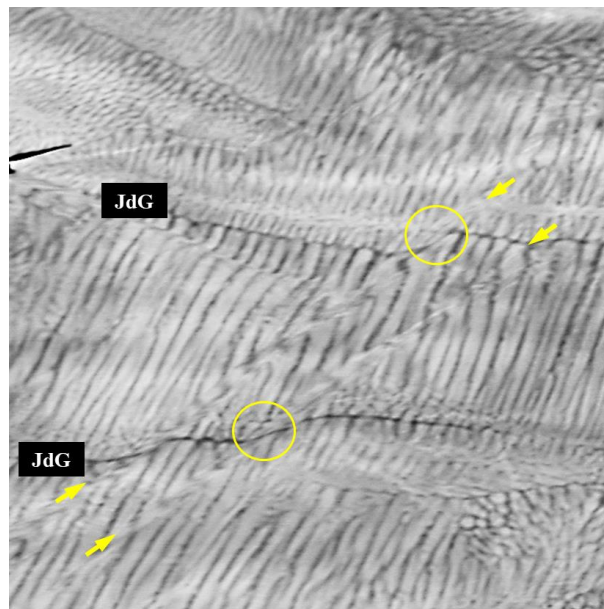


Figure 4.19: Observation MEB proche de la zone de rupture après 18,1 % de déformation en traction de l'alliage TNZMT5 VED 450 brut de fabrication. Deux bandes de cisaillement macroscopique (avec cisaillement des cellules dendritiques et des JdG) sont matérialisées par des flèches jaunes. Les cercles jaunes indiquent les cisaillements des JdG.

De la même façon, l'analyse microstructurale post-mortem après recuit à 1 000 °C 2 h est présentée en Figure 4.20. Comme précédemment, Figure 4.20a, on observe également une très forte activité des dislocations conduisant à une accumulation de GND (Dislocations Géométriquement Nécessaires) au niveau des joints de grains, ce qui semble déclencher la plasticité dans les grains adjacents, comme on peut le voir sur la cartographie IPF (Figure 4.20b, cercle noir). Aucun effet de cisaillement le long des joints de grains n'a été cependant observé. Cependant on peut voir que les grains sont fragmentés (comme le grain au centre de la cartographie IPF) en domaines très désorientés (des désorientations de 30° à travers certaines parois ont été mesurées).

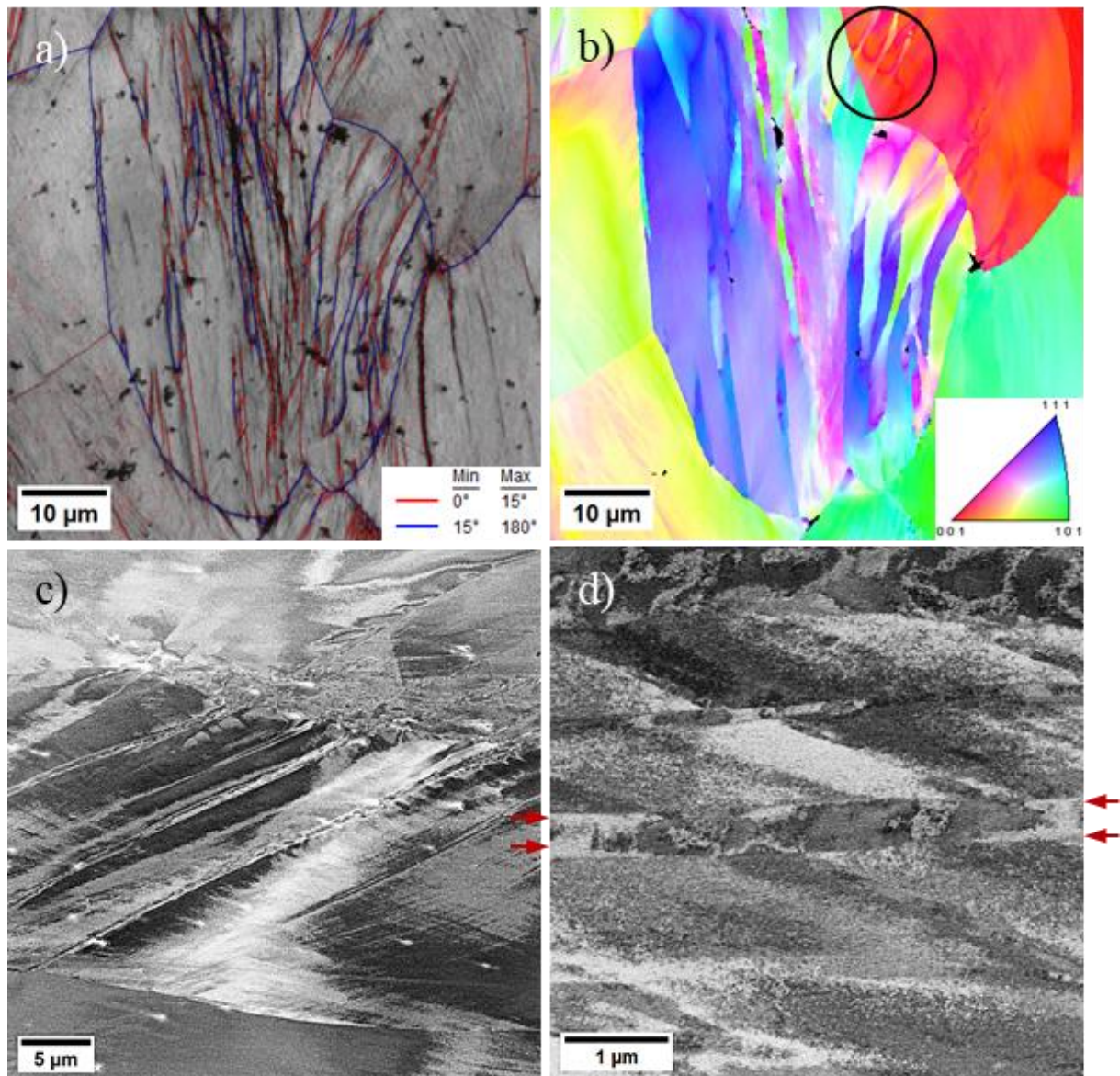


Figure 4.20: Microstructure après 80 % de déformation en compression de l'alliage TNZMT5 VED 550 recuit à 1 000 °C pendant 2 h. a) Cartographie des joints de grains. b) cartographie IPF. c,d) clichés MEB. Les flèches rouges montrent des bandes de cisaillement tandis que le cercle noir montre la propagation de la déformation dans un grain voisin.

Une analyse à une échelle plus fine au MEB est illustrée en Figure 4.20c, avec un zoom en Figure 4.20d. Cette analyse indique qu'il s'agirait de microbandes de déformation de taille variable (flèches jaunes). La littérature indique une forte activité de dislocation dans ces microbandes, dont les parois sont très riches en dislocations, augmentant ainsi leur désorientation. Cette fragmentation conduit donc à une sorte d'effet Hall-Petch dynamique [177]. En l'absence d'adoucissement observable, cette évolution microstructurale pourrait résulter au durcissement macroscopique observé.

4.5 Conclusion : influence des post-traitements sur la microstructure et le comportement mécanique du TNZMT5 VED 550

Lors de cette étude portant sur la recherche d'un protocole permettant la densification du TNZMT5 VED 550, plusieurs post-traitements thermiques ont été réalisés. Ainsi l'influence de la température et du temps de maintien sur la microstructure et sur le comportement mécanique a pu être évaluée et les conclusions suivantes peuvent en être tirées.

- ❖ La caractérisation de l'état initial a permis de mettre en avant la présence d'une structure de solidification formant des cellules équiaxes et/ou allongées. Celles-ci sont le reflet de microségrégations chimiques dans lesquelles, le zirconium et le titane se trouveraient dans l'espace intercellulaire tandis que les autres éléments seraient dans l'espace intracellulaire.
- ❖ Des observations MEB réalisées sur des états recuits ont permis de constater la stabilité des cellules de solidification jusqu'à 750 °C, quel que soit le temps de maintien utilisé.
- ❖ La mise en température du TNZMT5 VED 550 fait croître une seconde phase BCC. L'échantillon recuit à 1 000 °C 2 h voit même apparaître une phase supplémentaire non identifiée.
- ❖ Les essais de compression ont permis d'observer un phénomène d'*annealing hardening* suite aux recuits de 900 °C et 1 000 °C, ceci étant attribué à la solubilisation des cellules ce qui permet d'obtenir un durcissement par renforcement de la solution solide. De plus, la dureté après les recuits à 1 000 °C montre une hausse de 100 HV qui pourrait être due à la phase non identifiée.
- ❖ Des analyses post-mortem ont permis d'identifier, aux échelles d'observations mises en œuvre, des mécanismes de déformation spécifiques à l'état brut de fabrication et aux états post-traités, notamment en grandes déformations (états post-mortem).

5 Discussion générale

Face au vieillissement de la population dans nos sociétés modernes et à l'augmentation du risque de maladies osseuses ou d'accidents osseux chez ces populations, le développement de matériaux implantaires à longue durée de vie constitue un enjeu de santé publique majeur. En effet, il est indispensable d'adopter des matériaux de structures avancés pour étendre la durée nette de la chirurgie de révision au-delà de la limite actuelle de 15-20 ans [178,179]. Selon de récents rapports des Nations Unies, la population des plus de 60 ans est en augmentation, et la proportion de personnes âgées devrait augmenter de 45 % d'ici 2050, avec une espérance de vie qui pourrait gagner encore cinq années supplémentaires dans les pays développés [180], rendant cette période de dix ans avant la révision chirurgicale extrêmement courte.

Jusqu'à présent, la principale stratégie d'optimisation des performances mécaniques des matériaux métalliques pour les implants médicaux a longtemps reposé sur l'ajustement de la composition chimique et de la microstructure des alliages classiques à base de CoCr ou de Ti. Mais la nouvelle réglementation européenne (Règlement 2017/745) encadre fortement l'utilisation du premier matériau et ne l'autorise que pour des situations rares et hautement justifiées. Néanmoins, l'utilisation de ceux à base de Ti, le Ti-6Al-4V, reste, faute de mieux, la plus répandue pour les bio-implants. Malheureusement, le Ti-6Al-4V présente un module de Young bien plus élevé que l'os. De plus, il est maintenant connu que le Ti-6Al-4V puisse induire une toxicité aiguë en raison de la dissolution possible de l'Al ou du V [4]. Le détachement de petits morceaux de Ti-6Al-4V usagé peut également provoquer la libération de médiateurs inflammatoires affectant les tissus voisins de la prothèse et provoquer une ostéolyse de l'os environnant. Ainsi, même si le Ti-6Al-4V reste principalement utilisé, les recherches récentes indiquent que les alliages Ti-Zr-Nb portent beaucoup d'espoir, notamment si leurs propriétés mécaniques venaient à être améliorées. Le concept des alliages à éléments principaux multiples (MPEA) pourrait répondre à cette attente [181–183].

Ainsi dans les présents travaux, des solutions matériau sont recherchées pour les implants biomédicaux basés sur les MPEA conçus via la technologie de fabrication additive (FA) de fusion laser sur lit de poudre (L-PBF). En combinant ces deux concepts innovants (MPEA et L-PBF), la composition et la morphologie des implants peuvent être adaptées de manière fonctionnelle pour répondre aux problèmes de santé, à l'anatomie, à l'âge et au sexe des patients, ouvrant ainsi la voie à un traitement personnalisé.

Cependant, si la FA est devenue un processus de fabrication courant avec de plus en plus de matériaux proposés pour des applications variées, l'optimisation des microstructures (et donc des propriétés et *in fine* des performances) reste une démarche cruciale. En effet, l'approche basée l'optimisation microstructurale demande une bonne connaissance des phénomènes et des mécanismes mis en jeu. Comprendre ces mécanismes, déterminer les bons jeux de paramètres de fabrication (par exemple à travers la mise en place d'un plan d'expérience) permet d'optimiser la conception et de produire des pièces uniques à la demande avec des propriétés matériaux au moins aussi intéressantes que celles des pièces fabriquées conventionnellement.

Ainsi, les travaux de recherche discutés ici ont été menés le cadre plus large du projet ANR CoCoA-Bio. Ils constituent une étape clé pour la suite du programme, celle de l'optimisation microstructurale, afin de choisir la solution qui réponde au mieux à l'application envisagée.

5.1 Formulation de la composition

Dans ce contexte et sur la base des études précédentes menées par le LSPM et ses partenaires sur le système Ti-Nb-Zr [144,184,185], le système $(\text{Ti}_{41.2}\text{Nb}_{29.4}\text{Zr}_{29.4})_{(100-2x)/100} \text{Mo}_x\text{Ta}_x$ (avec $X = 2,5 \text{ at.}\%$ et $7,5 \text{ at.}\%$) a été étudié.

Deux verrous ont été identifiés dans la recherche d'une solution matériau proposée. Tout d'abord l'absence d'éléments nocifs (Co, V, Al, etc.) dans la formulation des alliages, et ensuite la possibilité d'une amélioration des propriétés mécaniques afin de répondre au mieux aux sollicitations (mécaniques) imposées par la vie de tous les jours. Pour répondre au critère de biocompatibilité, c'est-à-dire de non-nocivité, de nombreux éléments sont envisageables : Ti, Hf, Nb, Zr, Mg, Ta, Cr, Si, Ru entre autres [95]. Pour répondre au second critère, celui de la tenue mécanique il a fallu tout d'abord identifier les contraintes : un module d'Young se rapprochant au possible de celui de l'os, une limite d'élasticité suffisamment haute pour favoriser la déformation élastique admissible, une résistance en fatigue élevée pour permettre un fonctionnement optimal sur plusieurs années et enfin, dans le cas des implants fonctionnant en friction, une résistance à l'usure importante. Répondre au mieux à tous ces critères a été un des objectifs durant toute l'étude de l'alliage développé lors de ce travail de recherche.

La base Ti1.4NbZr s'inspire notamment de l'alliage Ti-13Nb-13Zr, et de ses dérivés, reconnus pour leur faible module d'Young (aux environs de 70 GPa) et leur excellente biocompatibilité [100,104–107,109]. Le titane, composant avec la plus haute teneur dans notre système, est largement utilisé pour sa faible densité, sa résistance à la corrosion et sa biocompatibilité qui fait souvent office de standard de comparaison. Le zirconium permet d'améliorer la résistance à la corrosion en plus d'avoir un module de Young de seulement 68 GPa. Le niobium vient finalement compléter cette base en stabilisant la phase β du titane, favorisant la formation d'une structure cubique centrée avec un module de Young plus bas que la structure hexagonale compacte du titane.

Dans notre système, à cette base TiNbZr aux propriétés déjà intéressantes, s'ajoutent du tantale et du molybdène. Le tantale joue non seulement le rôle d'agent bêtagène, mais offre également une affinité notable avec les cellules osseuses tout en apportant une ductilité importante [186,187]. De son côté, le molybdène est couramment utilisé en métallurgie pour améliorer, entre autres, la résistance à l'usure des alliages auxquels il est ajouté [188–190]. Cependant, ces deux éléments ont des densités et des modules d'Young élevés. Des études sur le HEA équiatomique TNZMT montrent une déformation plastique en compression de seulement 6 % et un module d'Young atteignant 153 GPa, supérieur au module de Young de 116 GPa du Ti-6Al-4V [125]. Leur ajout doit donc être modéré, ce qui a conduit à la proposition de deux formulations : l'une contenant 2,5 %at de chaque élément et l'autre avec 7,5 %at, respectivement le TNZMT5 et le TNZMT15.

5.2 Élaboration du $(\text{Ti}_{41.2}\text{Nb}_{29.4}\text{Zr}_{29.4})_{(100-2x)/100} \text{Mo}_x\text{Ta}_x$

Comme indiqué précédemment, cette étude propose une solution matériau innovante et examine les avantages et les complexités du procédé de fabrication L-PBF. Le chapitre 3 présente l'élaboration des alliages TNZMT5 et TNZMT15 par fabrication additive, en soulignant les défis liés à l'assemblage des concepts innovants des MPEA réfractaires (RMPEA) et du procédé de fabrication L-PBF. Le développement des alliages TNZMT5 et TNZMT15 a suivi la progression des WorkPackage (WP) illustrée dans la figure 5.1. La tâche la plus chronophage étant l'optimisation des paramètres L-PBF,

incluse dans le WP1. Le chapitre 3 est principalement consacré à cette tâche. L'obtention d'un matériau viable pour les applications envisagées a été une condition préalable à l'avancement du projet CoCoA-Bio. Définir des paramètres d'élaboration suffisamment optimisés a donc été une étape clé sans laquelle la poursuite du projet, WP4 à WP5, ainsi que la partie biologie (annexe D), aurait été compromise. Ces travaux de recherche ont permis, dans un premier temps, de proposer 2 matériaux, le TNZMT5 VED 550 et le TNZMT15 VED 350 qui ont été utilisés pour la suite du projet CoCoA-Bio. L'étude des post-traitements s'est quant à elle uniquement portée sur le TNZMT5 VED 550.

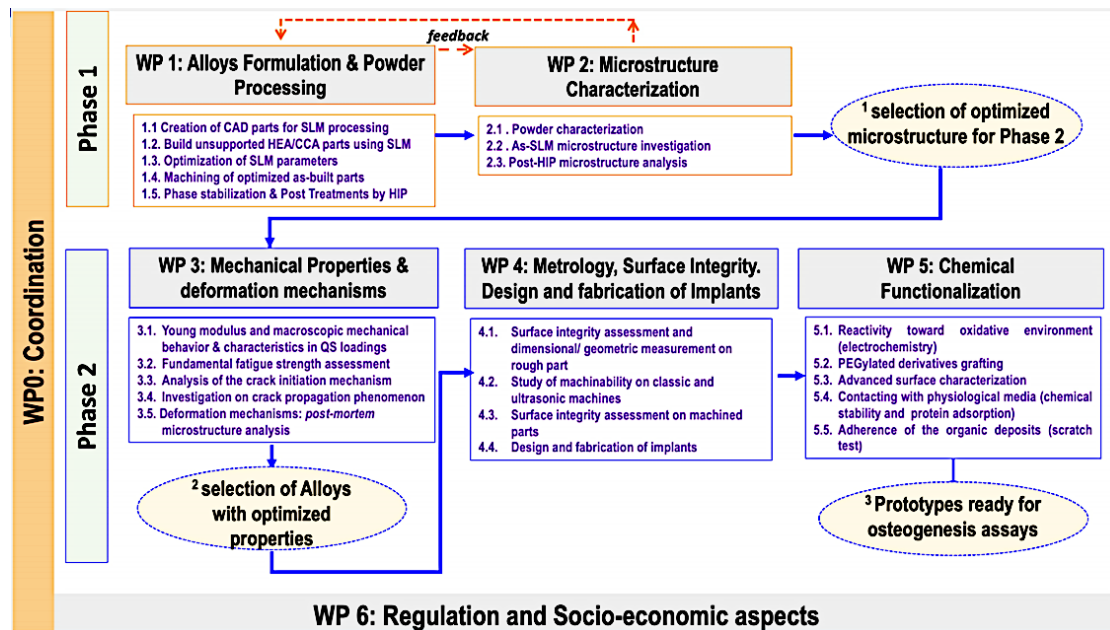


Figure 5.1 : Schéma organisationnel du projet CoCoA-Bio.

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'une des principales difficultés rencontrées durant la phase d'élaboration de ces RMPEA a été de parvenir à s'affranchir des particules de poudre infondues, notamment le Mo et le Ta. La présence de telles particules, piégées dans la matrice, a plusieurs conséquences. D'abord, ces infondus changent la composition réelle de la solution solide envisagée, ce qui fausse le calcul de la densité de cette dernière et ne permet donc pas de remonter à une densité relative par la mesure de la masse volumique des échantillons. En effet, le calcul de la densité relative est une des méthodes les plus répandues et sa valeur nécessaire lorsque l'on souhaite quantifier la densification d'un matériau élaboré via la métallurgie des poudres. Ensuite, les particules qui ne fondent pas lors du passage du laser vont venir perturber l'équilibre du bain de fusion et les cinétiques de solidification, ce qui engendre des microstructures mal définies, complexes comme on peut le voir en Figures 3.14, pages 57.

Pour parvenir à s'affranchir de ces défauts, il a été nécessaire d'augmenter l'énergie apportée au lit de poudre. Or la température de fusion du tantale est de 3 020 °C et celle de vaporisation du titane approche les 3 290 °C. Ce faisant, des porosités de type keyholes ont été produites, même lorsque la concentration en Ta ou Mo est moindre comme c'est le cas de l'alliage TNZMT5. Ainsi, sans caméra thermique, il est difficile de suivre les températures réellement atteintes dans les bains de fusion et donc de déterminer avec la précision nécessaire la gamme d'énergies (ou le seuil) permettant de faire fondre le tantale sans vaporiser le titane.

5.2.1 Cellules de solidification et leurs caractéristiques

L'ensemble des observations au MEB réalisées sur l'état initial du TNZMT5 VED 550 montre une structure multiéchelles, allant des grains colonnaires croissant perpendiculairement aux joints des bains de fusion et dans la direction de construction aux cellules dendritiques (cellules de solidification, cf figure 4.3). Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature.

Des études antérieures sur les alliages conventionnels ont montré que, dans la plupart des matériaux, le procédé L-PBF peut introduire une structure cellulaire dans le grain [174,191]. Cette structure cellulaire est à l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques observées pour différents alliages [192]. En effet, il est rapporté que la structure cellulaire, composée de murs de dislocations, entrave le mouvement de dislocations et limite le transfert de ces dernières aux cellules voisines, améliorant ainsi considérablement la limite d'élasticité [150]. Des études récentes rapportent les mêmes observations dans les MPEA FCC [193,194], ainsi que dans les RMPEA [150], où un impact significatif sur les performances mécaniques de ces matériaux a été relevé.

Nous reviendrons sur ce point dans la suite de cette discussion. Dans le cas présent, cette structure cellulaire présente deux caractéristiques principales :

La première est qu'elle est le siège d'une microségrégation des éléments chimiques, avec une partition comme on peut le voir en figure 4.4. La cartographie EDX a permis d'identifier les espèces impliquées dans ces ségrégations. Dans le détail, on retrouve ainsi le zirconium et le titane dans les régions intercellulaires et le niobium, molybdène et tantale dans la zone intracellulaire. Cette répartition est similaire que ce soit pour le TNZMT5 ou le TNZMT15, qu'ils soient élaborés par fusion à l'arc électrique ou bien par fabrication additive.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'origine de telles ségrégations. Tout d'abord, on remarque que les éléments avec des températures de fusion plus basses sont ceux qui se retrouvent à l'extérieur des cellules de solidification. Cela concerne le titane et le zirconium qui ont des températures de fusion respectivement de 1 668 °C et 1 855 °C. De fait, comme cela a été récemment discuté par Mustafi et coll.[143], la solidification d'un alliage s'accompagne en général d'une microségrégation des éléments chimiques. En termes thermodynamiques, la microségrégation est liée à l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} . En effet, plus le ΔH_{mix} d'une paire atomique est négatif, plus ces deux éléments ont tendance à rester ensemble [195]. En l'occurrence, pour le système étudié ici, le ΔH_{mix} entre Zr et Ti est de 0 kJ.mol⁻¹. Ce qui revient à dire que Zr et Ti peuvent former une solution idéale. En d'autres termes, ils ont tendance à s'associer. Il en va de même pour Nb et Ta ($\Delta H_{\text{mix}} = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [196]. En revanche, Zr a tendance à se séparer de Nb et Ta en raison de leurs valeurs élevées de ΔH_{mix} (4 kJ mol⁻¹ et 3 kJ mol⁻¹, respectivement). Le Mo a quant à lui un ΔH_{mix} négatif avec tous les autres éléments. La figure 5.2 propose un schéma récapitulatif des ΔH_{mix} de chaque paire des alliages TNZMT.

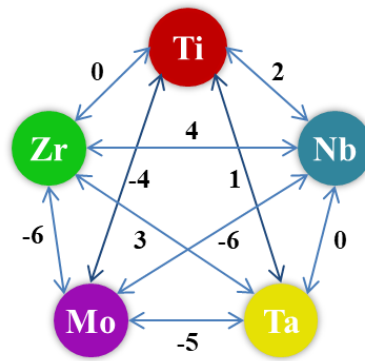


Figure 5.2: Schéma reprenant les enthalpies de mélange ΔH_{mix} des paires atomiques des alliages TNZMT.

De plus, l'élément avec le rayon atomique le plus large, le Zr, est celui qui présente la ségrégation la plus marquée. Le Nb, Mo et Ta ont des rayons atomiques très proches, de l'ordre de 145 pm contre 155 pm pour le Zr et 140 pm pour le Ti [197].

Ces différences de taille pourraient influencer l'arrangement des atomes lors de la solidification, favorisant ainsi les microségrégations. Liu et ses coll. [150], qui travaillent sur un système TNZMT similaire au nôtre, expliquent la localisation préférentielle du titane dans la région intercellulaire par de faibles différences d'électronégativité avec le tantale et le niobium (0,04 et 0,06 respectivement), ce qui réduit l'attraction entre ces paires d'atomes. De plus, des études sur la présence d'ordre à courte portée (OCP) dans un système TiNbZrTaHf, menées via des simulations Monte-Carlo, ont montré des paires atomiques favorables à la formation de ces OCP, principalement Ti-Zr et Nb-Ta [198,199]. Ainsi, l'existence de ces paires atomiques pourrait expliquer les microségrégations observées dans le TNZMT.

La deuxième caractéristique de ces structures de solidification est largement décrite dans la littérature et pour une vaste variété d'alliages élaborés par L-PBF [125,172,174,176,191,200–202], principalement pour des systèmes FCC. Les observations indiquent que les parois des cellules de solidification susmentionnées présentent une forte densité de dislocations. Bertsch et coll. [203] reportent en outre que les parois des cellules ne montrent pas de désorientations notables, ce qui explique pourquoi elles ne sont pas observées lors des différentes analyses EBSD. En revanche, des observations au Microscope Électronique à Transmission (MET), Figure 5.3, réalisées en collaboration avec le CEMES de Toulouse (F. Mompiau), ont permis de confirmer la forte densité de dislocations dans les parois des cellules dans l'alliage TNZMT5 VED 550 brut de fabrication. L'intérieur des cellules montre aussi la présence de longues dislocations, mais en proportions plus faibles comparées aux parois des cellules. Ces dislocations intracellulaires peuvent être vues, allant d'une paroi à l'autre et présentant de nombreux décrochements (flèches blanches), dues aux interactions entre elles ou avec des atomes en solutions. De nombreuses boucles de dislocations peuvent également être observées (ellipse blanche).

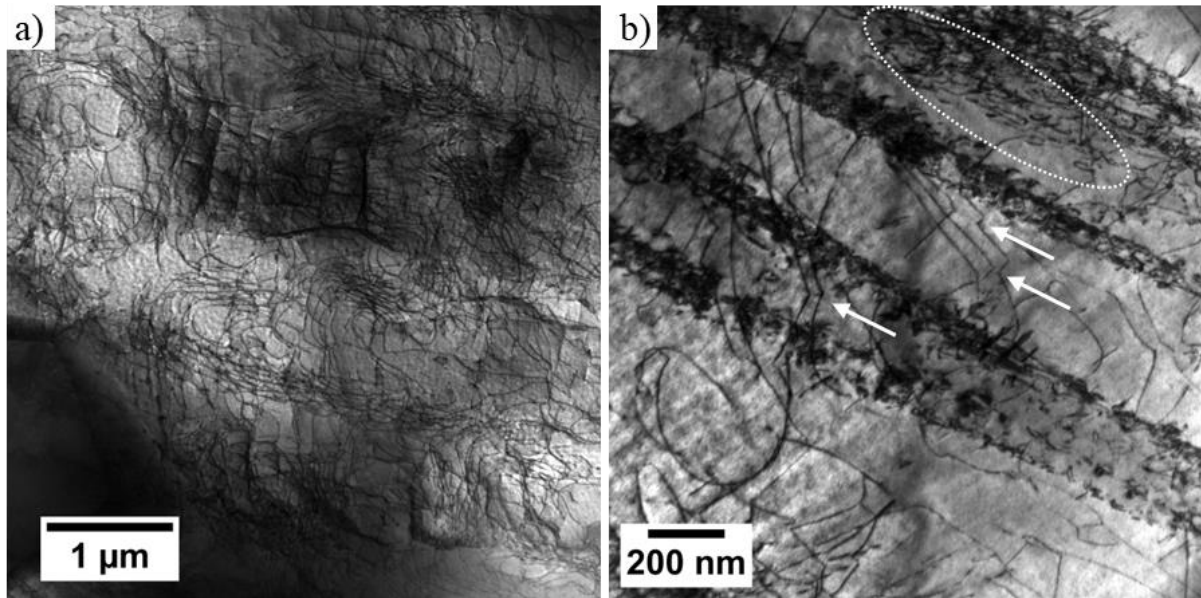


Figure 5.3: Observations MET du TNZMT5 VED 550. a) trace de cellules équiaxes. b) parois de cellules allongées. Les flèches blanches montrent des décrochements de dislocations et l'ellipse blanche des boucles de dislocations.

L'origine de ces structures est encore discutée, toutefois l'apparition de microségrégations et de cellules de dislocations semble être concomitante. Birnbaum et coll. [204] avancent que les dislocations se forment suite aux contraintes produites lors du refroidissement et de la contraction thermique, celles-ci agiront ensuite comme des pièges pour les atomes de solutés. À ce titre, on notera dans le cas présent que le Zr se concentre en particulier dans la zone intercellulaire riche en dislocations, probablement du fait d'un rayon atomique 10% en moyenne plus élevé que celui des autres éléments d'alliage. Wang et coll. [205] expliquent que les cycles répétés de traction compression générés par les hétérogénéités locales de température lors de l'élaboration sont la source principale des dislocations dans les matériaux bruts de fabrication L-PBF. De plus, à haute température, comme celles atteintes lors des différents cycles thermiques, la limite d'élasticité du matériau diminue, on a donc une mobilité accrue des dislocations qui peuvent ainsi se réorganiser et former les cellules [174,206].

Par ailleurs, si l'apparition de ces cellules denses en dislocations vient en réponse aux cycles thermiques inhérents au procédé, alors elles sont dépendantes des paramètres d'élaboration. En effet Liu et coll. [207] montrent que dans le cas d'un acier 316L élaboré par L-PBF, diminuer la vitesse permettrait d'augmenter la taille des cellules, passant de 200 nm à 1 μm respectivement pour des vitesses de 7 000 mm/s et 283 mm/s. Le même constat a pu être réalisé sur le TNZMT5 avec des tailles moyennes de cellules de 430 nm, 515 nm et 740 nm pour des vitesses de 556 mm/s, 185 mm/s et 151 mm/s, ce qui correspond aux VED 150, 450 et 550. La présence de ces cellules de dislocations doit ainsi jouer un rôle dans le comportement mécanique des alliages élaborés par L-PBF.

Enfin, il a été également reporté que les parois des cellules agiraient comme des obstacles au mouvement des dislocations, à l'instar des joints de grains, avec toutefois une importance moindre comparée à ces derniers [208]. Ces barrières supplémentaires tendent ainsi à contribuer à l'augmentation de la limite d'élasticité. En effet, il est reporté que la structure cellulaire améliore considérablement la capacité de stockage des dislocations, ce qui entraîne la formation de microbandes lors de la déformation plastique. Cette caractéristique permettrait un écrouissage soutenu, conduisant ainsi à une ductilité améliorée [194], sans compter d'autres contributions comme des macles et des particules de seconde phase.

5.2.2 Adaptabilité du procédé L-PBF vu au travers du comportement mécanique du TNZMT5

Lors de l'optimisation du procédé, plusieurs jeux de paramètres ont été utilisés donnant lieu à une variété microstructurale de l'alliage TNZMT5 (Figure 3.19). Les courbes illustrant le comportement mécanique macroscopique de ces différentes microstructures sont données en Figure 5.4. Les caractéristiques mécaniques d'intérêt en traction et en compressions sont rassemblées dans le Tableau 5.1. Ces données illustrent bien l'adaptabilité du système étudié en termes de propriétés mécaniques.

De ces données, on constate tout d'abord que les pièces élaborées par L-PBF présentent des propriétés mécaniques en traction et en compression supérieures au matériau témoin brut de coulée (exception faite du VED 150). Ce constat est en accord avec l'étude d'Ishimoto et coll. [127,209] qui comparent les comportements mécaniques d'un alliage $Ti_{1.4}Nb_{0.6}Zr_{1.4}Mo_{0.6}Ta_{0.6}$ élaboré d'après les procédés de fusion à l'arc et L-PBF (cf Tableau 5.1). Une telle amélioration des propriétés mécaniques peut être expliquée d'une part par un effet Hall-Petch étant donné que les microstructures L-PBF présentent des grains plus fins que le matériau brut de coulée. D'autre part, ce dernier montre des ségrégations dendritiques très marquées qui limitent l'effet de solution solide. En outre, comme cela a été décrit dans la section précédente, les cellules de solidification présentes dans les matériaux L-PBF, de par leurs fortes concentrations en dislocations, permettent d'apporter une certaine contribution à la tenue mécanique.

Enfin, à la lumière des courbes de la Figure 5.4, on constate une augmentation de la limite d'élasticité avec le VED. Lors de l'optimisation du procédé, en section 3.3.3, il a été montré que l'augmentation du VED s'accompagne d'une meilleure solubilisation des éléments les plus réfractaires. Ainsi, cette mise en solution via le VED pourrait avoir comme conséquence une augmentation de la contribution de la solution solide et permet d'augmenter la contrainte d'écoulement, en accord avec la littérature [210]. Ajoutée à cela, l'augmentation du VED s'accompagne également d'un affinement de la taille de grains (tableau 3.10) et donc d'un possible effet Hall-Petch. On notera cependant que si la possible synergie entre ces deux effets est favorable au comportement en compression, cette synergie est vite rompue lors des essais de traction, où l'on observe une baisse drastique de la ductilité.

Le tableau 5.1 présente également deux alliages issus de la littérature, élaborés par L-PBF et de compositions proches du TNZMT5 [150,209]. Comparé à ceux-ci le choix de la composition TNZMT5 semble justifié au vu de l'équilibre atteint entre un module d'Young bas et une limite d'élasticité élevée. L'alliage TNZMT5 VED 550 en l'occurrence surpasse le Ti-6Al-4V – L-PBF, matériau concurrent pour les implants biomédicaux. Cela est très intéressant, car ces propriétés dépassent largement les exigences minimales de $\sigma_{0.2}$ pour l'alliage Ti-6Al-4V de qualité médicale par des procédés de fabrication conventionnels complexes ($\sigma_{0.2} \geq 780$ MPa) [211,212].

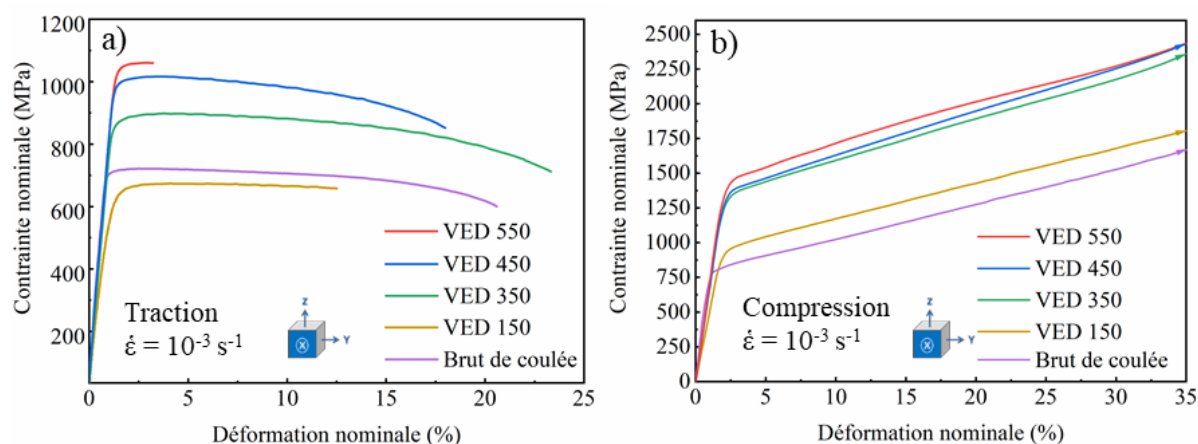


Figure 5.4 : Courbes de contrainte nominale /déformation nominale du TNZMT5. a) essais de traction. b) essais de compression.

	Re _{0.2} (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)	E (GPa)	Re _{0.2} Compression (MPa)	Ref
Coulée	705	722	20,5	76	715	
VED 150	595	674	19,4	56	900	
VED 350	850	887	23,3	70	1 240	Cette étude
VED 450	965	1 000	18,1	72	1 295	
VED 550	1 035	1 060	3,3	73	1 335	
Ti _{1.5} NbZrMo _{0.5} Ta _{0.5} – L-PBF	-	-	-	88	904	[150]
Ti _{1.4} Nb _{0.6} Zr _{1.4} Mo _{0.6} Ta _{0.6} – L-PBF	-	-	-	140	1 690	[209]
Ti _{1.4} Nb _{0.6} Zr _{1.4} Mo _{0.6} Ta _{0.6} –Coulée	-	-	-	-	1 140	[127]
Ti _{1.6} NbZrMo _{0.2} Ta _{0.2} – Coulée	976	1 012	16,8	86	-	[143]
Ti-35Nb-7Zr-5Ta – L-PBF	-	-	-	45	430	[213]
Ti-6Al-4V – L-PBF	940	989	2,1	119	1 040	[214]

Tableau 5.1: Propriétés mécaniques du TNZMT5 en traction et compression quasi statique issues de différentes études.

5.2.3 Optimisation du TNZMT5

Comme décrit en conclusion du chapitre 3, le TNZMT5 VED 550 a été considéré comme étant le matériau le plus abouti après l'étape d'élaboration. Bien que celui-ci présente une excellente tenue mécanique en compression, il contient toutefois quelques défauts tels que des microfissures et, par endroit, des porosités de type keyhole. Ce qui pourrait être à l'origine sa ductilité limitée en traction (~3 %). Or pour concurrencer les alliages de titane, en particulier l'alliage Ti-6Al-4V de qualité médicale, la solution matériau proposée doit, non seulement posséder une limite élastique élevée (ce qui est le cas), mais aussi une microstructure reproductible, stable et susceptible de lui conférer la ductilité minimale admissible (> 10 % en traction [212]) qui combinée à la limite élastique, constituent un ensemble de propriétés essentielles pour l'ingénierie des tissus durs.

5.2.4 Reproductibilité des microstructures des pièces élaborées par L-PBF

Des observations MEB réalisées sur différents échantillons fabriqués tout au long de cette étude, bien qu'imprimés qu'avec les mêmes paramètres de puissance, de vitesse et d'écart vecteur, ont parfois montré une hétérogénéité microstructurale, comme par exemple un mélange de deux types de bains de fusion, illustrée par la figure 4.2. L'hypothèse d'un mauvais contrôle du flux de gaz a été avancée en effet, la gestion des flux de gaz dans l'enceinte de la machine est un paramètre non négligeable lorsque l'on veut obtenir une bonne reproductibilité des pièces imprimées. Deux paramètres semblent importants, le premier étant la vitesse de diffusion du gaz, celle-ci doit être suffisante pour propulser les éjectas et les fumées hors du lit de poudres sans pour autant souffler celui-ci et le deuxième étant l'homogénéité de ce flux au-dessus du lit de poudres [215,216]. Lors de l'élaboration, il arrive que des fumées soient produites par la vaporisation des éléments possédant une faible température de fusion, ces fumées vont s'élever au-dessus du lit de poudres et interagir avec le laser. Les particules contenues dans celles-ci vont absorber une partie de l'énergie du laser et parfois même en faire diffracter une partie, ce qui, in fine, mène à une diminution de l'énergie transmise au lit de poudres [217]. Ainsi, si le flux de gaz n'est pas assez puissant et/ou mal reparti dans l'enceinte alors les différentes pièces d'un même plateau d'impression ne verront pas toutes la même énergie d'élaboration.

Dans le cas du TNZMT5 VED 550, il est possible que le flux d'argon ne soit pas suffisant pour éliminer les fumées. Il serait donc envisageable que l'énergie perçue par le lit de poudres soit, d'un côté de la pièce, trop élevée et crée des fumées qui vont interagir avec le laser et finalement diminuer l'énergie perçue par la poudre de l'autre côté de la pièce.

Reijonen et coll. [218] ont étudié le comportement du flux d'argon dans une machine SLM 125 HL semblable à celle utilisée pour élaborer le TNZMT5 et ont constaté que la répartition du gaz dans la chambre pouvait être impactée par la position du convoyeur dans la chambre. Si celui-ci est stationné au fond ou en avant de l'enceinte alors, si le flux n'est pas correctement paramétré, une pièce peut ne pas être reproductible d'une impression à l'autre. Dans leurs travaux, ils étudient l'effet du flux de gaz sur l'imprimabilité d'un acier 316L et démontrent que plus le VED est élevé, plus la profondeur des bains de fusion diminuera lorsque l'on augmente la vélocité du gaz avec une amélioration notable à partir de 2 m.s^{-1} . Dans le cas du TNZMT5 VED 550, augmenter la vitesse du flux d'argon pourrait donc être une solution pour optimiser la stratégie d'élaboration.

Ding et coll. [219] ont étudié l'influence que peut avoir le débit de gaz sur les propriétés mécaniques d'un acier 316L, leurs simulations ont montré qu'augmenter le débit permet d'obtenir une vélocité moyenne du gaz plus grande et mieux répartie sur le plateau. De plus, ils ont remarqué que lorsque le débit était trop faible (500 L/min), les pièces proches de la buse d'entrée du gaz présentent plus de défauts comme des porosités de manque de fusion ou des particules de poudres infondues. Un tel phénomène a été constaté lors de l'élaboration du TNZMT15 préallié où des échantillons, pourtant élaborés côte à côte et avec les mêmes paramètres de fabrication, ont présenté des différences de densité. Lors de cette impression, les pièces proches du flux d'argon ont systématiquement démontré une plus faible densité que leurs équivalents situés plus loin.

Finalement, différentes données tendent à mettre en évidence le mauvais contrôle du flux d'argon lors de l'élaboration. Optimiser ce paramètre permettrait potentiellement de s'affranchir d'une partie des défauts de fabrication observés dans le TNZMT5 VED 550. Ceci est important si l'on souhaite utiliser des pièces ou dispositifs bruts de fabrication L-PBF.

5.2.5 Effet des post-traitements : évolution de la microstructure du TNZMT5 VED 550

La démarche habituelle pour traiter les inhomogénéités microstructurales et résorber tout ou partie des défauts de fabrication des pièces issues de la fabrication additive consiste à recourir à des post-traitements. Comme cela a été présenté dans le chapitre 4, différents traitements de recuit ont été réalisés. Ces post-traitements ont notamment démontré la stabilité des structures de solidification jusqu'à une température de l'ordre de 750 °C, température au-delà de laquelle elles commencent à s'estomper et finissent par disparaître complètement pour les recuits à 1 000 °C (30 min ou 2 h). La Figure 5.5 illustre bien cette situation lors de recuits réalisés in situ au MET (expériences réalisées au CEMES à Toulouse (Prof. F. Mompiau)).

De fait, la disparition des cellules de solidification lors de post-traitements à 1 000 °C permet non seulement d'éliminer les microségrégations, mais aussi d'augmenter les caractéristiques mécaniques, notamment la dureté des matériaux ainsi traités. Ce comportement est de prime abord intrigant, car les post-traitements, comparés à l'état initial, s'accompagnent d'une augmentation de la taille moyenne des grains et d'une réduction des contraintes résiduelles.

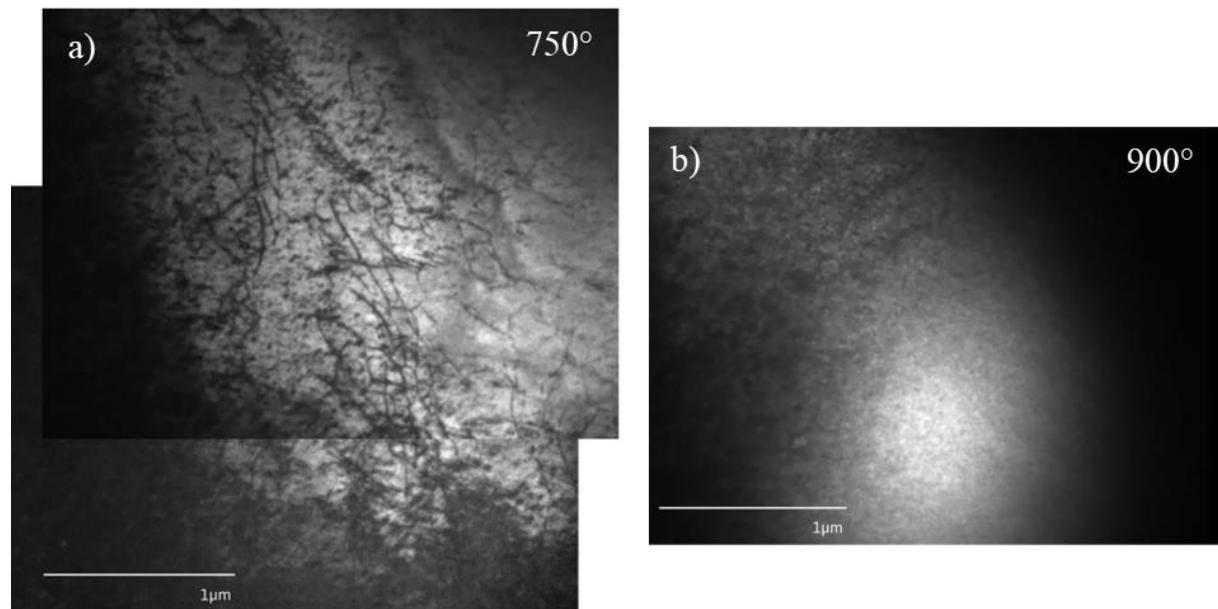


Figure 5.5 : Clichés MET du TNZMT5 lors de recuit in situ. a) clichés MET à 750 °C. b) cliché MET à 900 °C.

Une augmentation de la limite d'élasticité et de la dureté survenant à la suite d'un recuit est communément appelé *annealing hardening* (ou anneal hardening) et qui, dans la littérature, est principalement observable dans le cas des alliages binaires conventionnels après déformations plastiques sévères [220,221], ou encore dans les HEA de structure FCC [222–224], mais à priori, et à notre connaissance, jamais encore évoquée dans le cas des RMPEA élaborés par L-PBF.

Dans le cas des matériaux à grains fins élaborés pas déformation plastique sévère, le rôle clé de la relaxation des HAGB hors équilibre dans l'effet de durcissement après recuit a été démontré [221].

Dans le cas des alliages binaires, alliages de cuivre principalement, l'augmentation de la limite d'élasticité après traitement thermique est généralement attribuée à la présence d'OCP ainsi qu'à une ségrégation des atomes de solutés au niveau des dislocations [225,226]. Pour le HEA FCC

CoCrFeMnNi, aucun OCP n'a été mis en évidence, ni de telles ségrégations observées [224,227]. Le mécanisme d'*annealing hardening* observé dans cet alliage, par deux équipes différentes, a été attribué d'une part à la formation de cellules de dislocation lors de recuits à des températures inférieures à 500 °C et d'autre part à l'apparition d'un ordre à longue portée (OLP).

Dans le cas de l'alliage TNZMT5, quelques hypothèses peuvent être émises quant aux mécanismes qui pourraient entrer en jeu pour expliquer cet effet de durcissement observé après post-traitement.

- **Effet de la solution solide :** Comme nous l'avons discuté précédemment, l'augmentation de la dureté et de la limite élastique est concomitante à la disparition des cellules de solidification et des microségrégations. Par ce fait, une meilleure distribution des éléments chimiques pourrait avoir comme résultat une amélioration de l'effet solution solide (via la distorsion du réseau). [210].
- **Ordre à courte ou longue portée :** Peu d'études ont été réalisées sur la formation d'OCP ou d'OLP dans les RMPEA et aucune sur le système TNZMT. Néanmoins, deux études portant sur le système TiNbZrTaHf équiatomique ont montré la possibilité de formation d'OCP, notamment via la présence de paires atomiques favorables comme Ti-Zr, Ti-Hf ou Nb-Ta [199]. Dans le cas de l'alliage TiNbZr équiatomique, des simulations à 1 500 K ont toutefois prédit la formation d'une solution solide aléatoire au détriment d'un OCP [198].
- **Atomes interstitiels :** Le renforcement par soluté d'oxygène est une stratégie efficace pour durcir les alliages. Jiao et Coll. [228] ont montré que les complexes ordonnés d'oxygène (COO), un état entre les interstitiels aléatoires et les oxydes, peuvent simultanément améliorer la résistance et la ductilité dans les alliages à haute entropie du système Ti-Zr-Nb en ajustant la teneur en Nb et en oxygène. La diminution de la quantité de Nb tend à déstabiliser la solution solide BCC car, comme le montre la figure 5.2, le Nb a un ΔH_{mix} défavorable à la formation de liaison Nb-Ti et Nb-Zr. Ainsi, un OCP enrichi en Ti-Zr peut se former, ce qui est favorable à la formation des COO après dopage à l'oxygène. Ainsi, dans le cas du TNZMT5 étudié ici, il est possible que la présence d'atomes d'oxygène puisse avoir un impact.

Conclusion générale & perspectives

Rappelons que ce travail s'est effectué dans le cadre du projet ANR CoCoA-Bio, en partenariat avec : l'ITODYS (Université Paris Cité, CNRS UMR 7086), l'URB2I (Université Paris Cité, Université Sorbonne Paris Nord), l'ERRMECe (CY Cergy Paris Université), BioCIS (CY Cergy Paris Université, CNRS UMR 8076) et Z3DLab (partenaire industrielle). Dans ce projet j'ai eu la charge du développement et de l'optimisation des matériaux d'un point de vue métallurgie physique et mécanique, j'ai également eu l'occasion de mener une étude préliminaire de la cytotoxicité des matériaux ainsi développés.

Le projet de recherche a consisté à associer un procédé et un principe métallurgique tous deux innovants afin de proposer une solution matériau capable de répondre à des problématiques de santé et à des enjeux socio-économiques modernes. Il a fallu partir de zéro, appréhender le procédé L-PBF et ses complexités afin d'élaborer un alliage réfractaire à éléments principaux multiples (RMPEA). L'imprimabilité du TNZMT à partir d'une formulation de poudres pures a rapidement été établie. L'optimisation du procédé a été, quant à elle, très chronophage et a constitué une grande partie de ces travaux. Divers problèmes techniques ont rendu cette tâche ardue, mais nous sommes néanmoins parvenus à déterminer des paramètres d'élaboration pour lesquels les alliages TNZMT5 et TNZMT15 formulés ne présentent que très peu de défauts microstructuraux.

Dans l'idée de développer un nouvel alliage répondant au mieux aux critères de biocompatibilité et de tenue mécanique, nous avons finalement sélectionné le TNZMT5 VED550, estimant qu'il est le matériau le plus à même de répondre à ces critères. L'alliage, brut d'impression, présente peu de défauts microstructuraux majeurs, un module d'Young inférieur à 80 GPa et une limite d'élasticité en compression et en traction dépassant 1 GPa, ce qui permet d'obtenir une déformation élastique admissible supérieure à 1 %.

Considérant cette dernière nuance, TNZMT5. Les résultats ont montré que des alliages bruts de fabrication L-PBF présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à leurs homologues bruts de coulée élaborés par fusion à l'arc. Dans le cas des matériaux L-PBF, il est montré que la présence des cellules de solidification qui incorporent une forte densité de dislocations issues des cycles thermiques de fusion-refusions y jouaient un rôle important.

Cependant, compte tenu de la très grande hétérogénéité des microstructures L-PBF (microségrégation, contraintes résiduelles, joints de grains hors équilibre...), il a été nécessaire de réaliser des post-traitements pour homogénéiser la microstructure. Ainsi des recuits isochrones idoines ont été mis en œuvre. Contre toute attente et pour la première fois dans cette famille de matériaux, un durcissement après recuit est observé, concomitant à la disparition des cellules de solidifications et à une homogénéisation chimique complète comme l'ont montré les cartographies EDX, notamment lors de recuits isochrones à 1 000 °C. Ces observations ont permis de comparer nos résultats aux autres études de la littérature portant sur la recherche d'alliages pour des applications biomédicales tels que les implants orthopédiques. Cette comparaison est présente en Figure 6.1 ci-dessous. Cette figure montre le bon compromis entre limite élastique et module d'élasticité des alliages TNZMT5, notamment après post-traitements.

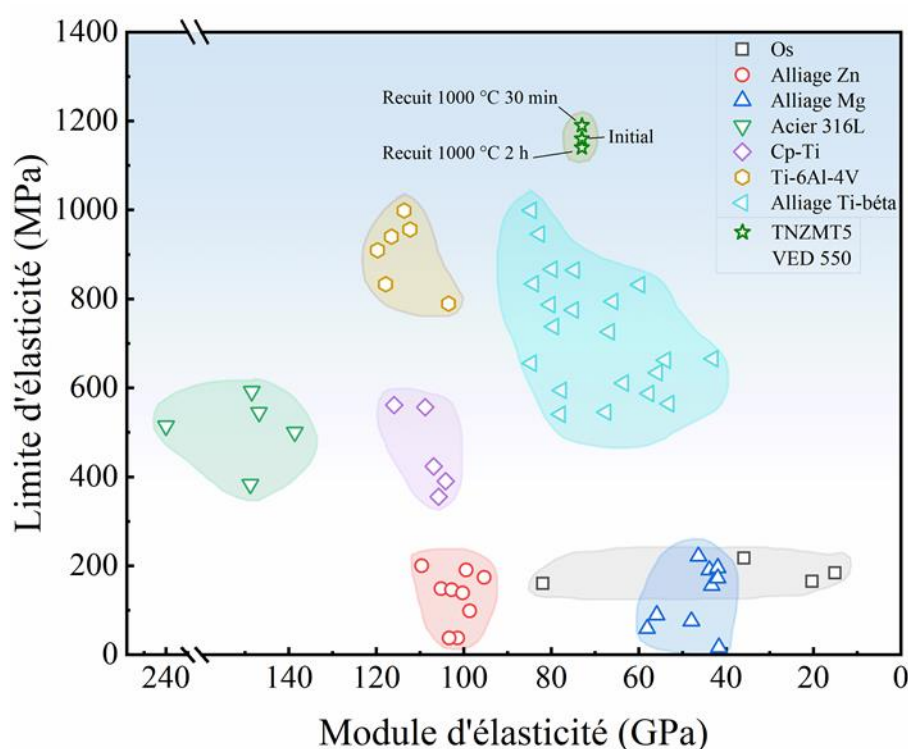


Figure 6.1: Propriétés mécaniques des alliages TNZMT5 L-PBF et post-traités. Comparaison avec d'autres alliages d'intérêt médical. Figure adaptée d'après [150].

Pour une optimisation complète du matériau développé lors de ces travaux, des études supplémentaires restent envisageables et sont nécessaires. Ainsi, les perspectives sont nombreuses et couvrent les différents domaines de recherche du projet CoCoA-Bio.

Tout d'abord, pour aller vers l'application envisagée dans le cadre du projet CoCoA-Bio, des études préliminaires de biocompatibilité ont été réalisées. Ces études, présentées dans l'annexe D, ont montré l'innocuité de l'alliage vis-à-vis des cellules osseuses, confirmant ainsi la pertinence des choix faits lors de la sélection du matériau.

Si l'on souhaite utiliser les alliages bruts de fabrication (ne fut-ce que pour limiter des surcoûts liés aux post-traitements des implants) la poursuite de l'optimisation des alliages TNZMT5 et TNZMT15, formulés comme préalliés, pourrait bénéficier d'une étude de la gestion du flux d'argon dans l'enceinte de l'imprimante, permettant d'assurer une meilleure reproductibilité des pièces. Une fois ces réglages effectués, la production de pièces de plus grandes dimensions et de géométries complexes pourrait ainsi être envisagée.

Du point de vue de la microstructure, plusieurs points restent à éclaircir, tels que la présence ou non d'OCP ou d'OLP, la composition et la structure des précipités observés après les post-traitements, ou encore l'origine de la seconde phase BCC et de la phase non identifiée après recuit à 1 000 °C pendant 2 h. Des analyses MET pourraient répondre à ces questions. En parallèle, des essais mécaniques interrompus offriraient l'opportunité d'étudier les mécanismes de déformation et de comprendre le rôle que jouent les cellules et les précipités.

Bien que différents cycles HIP aient été entrepris sur le TNZMT5 VED 550, aucun n'a permis de résorber toutes les fissures. Cependant, d'après les analyses EBSD et EDX (non présentées dans ce manuscrit) réalisées, une température de 1 000 °C et une pression de 300 MPa permettent d'obtenir à la

fois une diffusion atomique suffisante et une déformation plastique nécessaire pour atteindre une densification optimale, laquelle pourrait être suivie par tomographie.

Une fois le matériau optimisé d'un point de vue de l'élaboration et des post-traitements, une campagne d'essais en fatigue serait nécessaire pour évaluer le comportement de cet alliage sur un grand nombre de cycles. En effet, les implants orthopédiques sont sollicités sur un très grand nombre de cycles et doivent pouvoir les endurer sans rompre. En réalité, une étude en flexion quatre point avait été initiée en collaboration avec l'université de Toyama au Japon (Prof. Benjamin GUENNEC). La figure ci-dessous montre un aperçu des résultats préliminaires en termes de diagramme de Wöhler d'une des toutes premières nuances de l'alliage TNZMT15 VED 83CH non optimisée. La limite d'endurance à 10^7 cycles est évaluée à 330 MPa environ. Si ce dernier reste faible en comparaison à l'alliage Ti-6Al-4V de grade médical, on observe cependant une moins grande dispersion des résultats. Ce type d'essai pourrait être reproduit sur la nuance optimisée qu'est le TNZMT5 VED 550 (brut de fabrication et/ou recuit).

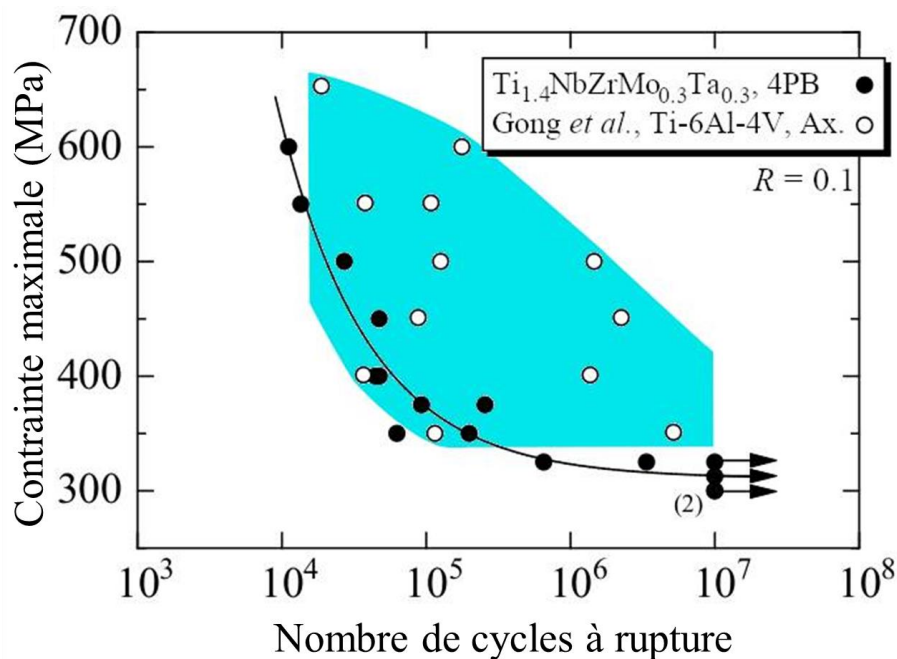


Figure 6.2 : Courbe de Wöhler du TNZMT15 VED83CH (points noirs). Les flèches et la figure font référence aux n échantillons de rupture et au nombre de données superposées. Les données de références affichées sous forme de points blancs proviennent de Gong et coll.[229]

En dehors de l'aspect métallurgie physique, il serait pertinent de poursuivre les tests de biocompatibilité déjà réalisés sur le TNZMT5 afin de s'assurer du bon développement cellulaire à long terme. Le comportement cellulaire vis-à-vis des microstructures post-traitées et exemptes de ségrégation pourrait être intéressant à investiguer. Ishimoto et coll. [130] ont observé une adhérence préférentielle des cellules sur les zones enrichies en Ti et Zr, pour un alliage TNZMT élaboré par fusion à l'arc, ce qui a pour conséquence de limiter l'étalement des cellules. Un matériau parfaitement élaboré pourrait alors montrer une adhésion et une prolifération cellulaire accrues.

Finalement, deux aspects prévus dans le cadre du projet CoCoA-Bio pourraient être abordés dans le futur, à la lumière des résultats présentés dans ce manuscrit.

Le premier concerne l'étude de la corrosion, réalisée par l'ITODYS (Prof. Souad AMAR-MERAH, U-PC). L'influence des cellules de solidification sur le comportement en corrosion pourrait être

intéressante à investiguer. Revilla et coll. [230] ont notamment rapporté une influence de telles ségrégations sur la corrosion de l'acier. Dans le cas de ce dernier, la composition chimique de la zone intercellulaire présente une résistance à la corrosion supérieure à la zone intracellulaire, ce qui permet ainsi de limiter la propagation de la corrosion et de limiter la perte de matière.

Le second, porte sur la fonctionnalisation biochimique de surface via le greffage d'un peptide ostéoinducteur, développé au laboratoire BioCis (Dr. Élisabeth PERONNI, CY). Cet aspect présente un grand intérêt tant son influence à l'interface matériau-vivant pourrait parachever le développement de ce nouveau biomatériau.

Annexe A Certificats des poudres

Cette annexe présente les certificats de conformité des poudres données par les fournisseurs Eckart® et Taniobis®. Toutefois aucun certificat n'a été fourni pour la poudre TNZMT15 préalliée, les seules informations fournies sont les suivantes :

000010 1098902 8,770 KG
Development Product
Amtrinsic Nb-Zr-Ti-Mo-Ta

In atomic %:
AMtrinsic® Ti35-Nb25-Zr25-Mo7.5-Ta7.5 < 63 µm

HS-Code: 811292 /Country of origin: DE
Spec.: R&D PRODUCT / NOT YET SPECIFIED
Charge RDM21079
Special price for sharing the test results with Taniobis GmbH.

Delivery date is calculated on best effort base.

Figure A.1 : Données fournisseurs de la poudre TNZMT15 préalliée.

Les fichiers suivants présentent, dans un premier temps, les certificats du lot de poudre acheté en 2020 et, dans un second temps, celui acheté en 2023.

Les certificats sont classés par fournisseurs et dans l'ordre suivant :

Eckart® : zirconium, titane puis molybdène.

Tianobis® : tantale puis niobium.

Korngrößenmessung

CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

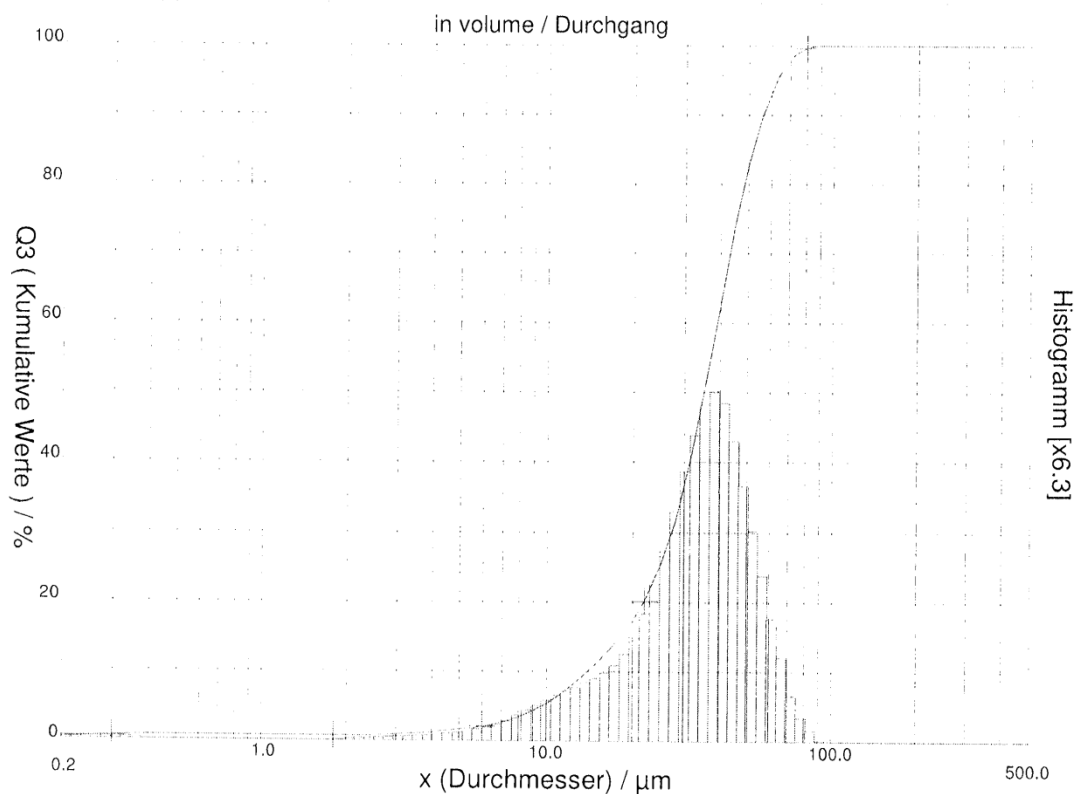
Bezeichnung	: V - 0324 / 4	Ultraschall	: 60	s (+M.)
Produkt	: Zr 702	Obscuration	: 10 %	
Kunde	: Z3DLAB SAS	Durchmesser 10%	: 13.92	µm
Kommentar	: -45µm	Durchmesser 50%	: 35.26	µm
Flüssigkeit	: Wasser	Durchmesser 90%	: 56.19	µm
Dispergiermittel	:	Fraunhofer		
Benutzer 1	: TLS	Dichte/Formfaktor	-----	
Firma	: TLS Technik	Spez. Oberfläche	-----	
Ort	: Bitterfeld	Verdünnung	: Nein / Nein	
Datum : 14.04.2021	Zeit : 08:36:30	Mess./Spülz.	: 30s/60s/9	
Messung Nummer	: 7286 (7249)	SOP name	: 990L 5.00	
Database name	: CilasDB1			

Benutzerdefinierte Durchmesser

in volume / Durchgang

x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
Q3	0.34	0.77	0.77	0.77	1.03	1.29	1.68	2.15	3.46	5.43
x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
Q3	11.27	17.35	41.27	73.99	95.10	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



Korngrößenmessung

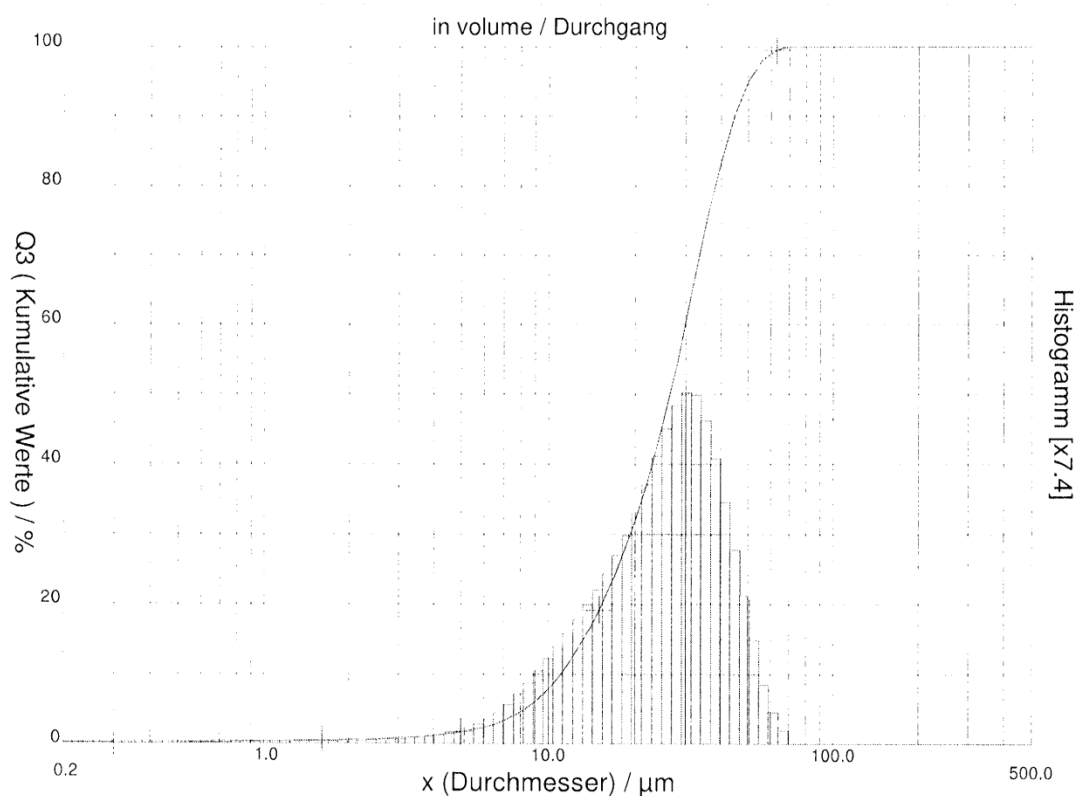
CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung	: V - 0130 / 5	Ultraschall	: 60	s (+M.)
Produkt	: Ti Gd2	Obscuration	: 10 %	
Kunde	: Z3DLAB SAS	Durchmesser 10%	: 11.02	µm
Kommentar	: 10 - 45µm	Durchmesser 50%	: 26.47	µm
Flüssigkeit	: Wasser	Durchmesser 90%	: 44.69	µm
Dispergiermittel	:	Fraunhofer		
Benutzer 1	: TLS	Dichte/Formfaktor	-----	
Firma	: TLS Technik	Spez. Oberfläche	-----	
Ort	: Bitterfeld	Verdünnung	: Nein / Nein	
Datum : 14.04.2021	Zeit : 08:28:03	Mess./Spülz.	: 30s/60s/9	
Messung Nummer	: 7289 (7248)	SOP name	: 990L 5.00	
Database name	: CilasDB1			

Benutzerdefinierte Durchmesser										in volume / Durchgang	
x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00	
Q3	0.00	0.14	0.38	0.67	1.00	1.30	1.79	2.46	4.58	7.94	
x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0	
Q3	19.11	31.79	65.62	90.41	99.52	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution





Korngrößenmessung

CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V - 0344 / 4
Produkt : Mo Powder
Kunde : Z3DLAB SAS
Kommentar : -45µm
Flüssigkeit : Wasser
Dispergiermittel :
Benutzer 1 : TLS
Firma : TLS Technik
Ort : Bitterfeld
Datum : 14.04.2021 Zeit : 07:43:13
Messung Nummer : 7290 (7239)
Database name : CilasDB1

Ultraschall : 60 s (+M.)
Obscuration : 10 %
Durchmesser 10% : 6.62 µm
Durchmesser 50% : 17.98 µm
Durchmesser 90% : 35.04 µm
Fraunhofer
Dichte/Formfaktor : -----
Spez. Oberfläche : -----
Verdünnung : Nein / Nein
Mess./Spülz. : 30s/60s/9
SOP name : 990L 5.00

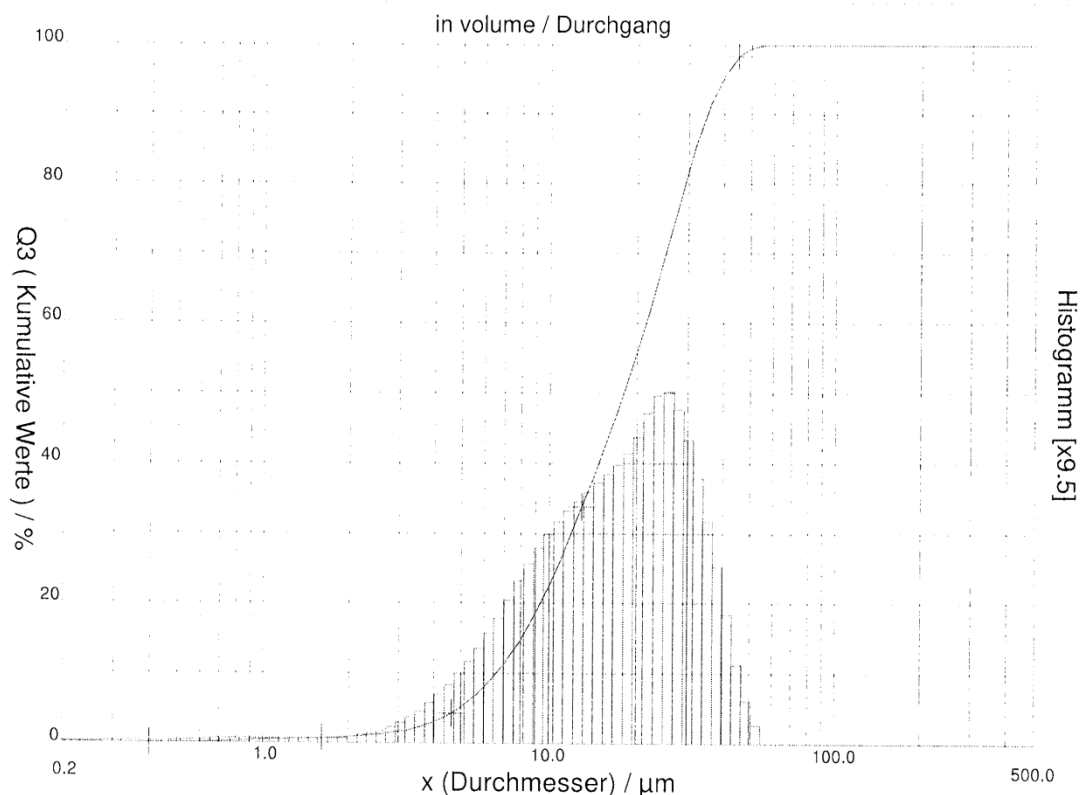
Benutzerdefinierte Durchmesser

	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
x	0.20	0.50	1.00	2.00	3.20	4.00	5.00	6.00	8.00	10.00
Q3	0.00	0.12	0.51	1.01	1.91	3.10	5.26	8.02	14.79	22.51

	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
x	15.00	20.00	32.00	45.00	63.00	112.0	224.0	315.0	400.0	500.0
Q3	40.58	55.76	85.47	98.26	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

in volume / Durchgang

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution



Z3DLAB SAS

Delivery item/date
000010 / 26.03.2021

Page
2 / 2

Material 1088376

Entwicklungsprodukt AMtrinsic® Ta 10<63µm

Specification/Agreements R&D PRODUCT / NOT YET SPECIFIED

Batch: RDM20044

Characteristic	Unit	Value	Lower Limit	Upper Limit
Tap Density	g/cm ³	10,4		
Flow Rate 0,1 inch	s	5		
Flow Rate 0,2 inch	s	1		
Particle Size Distribution				
D10	µm	16		
D50	µm	32		
D90	µm	56		

Remarks

For determination of conformance with applied specifications an observed value or calculated value is rounded to the nearest unit in the last right-hand significant digit used in expressing the limiting value. The described rounding method is in accordance with ASTM E 29 and DIN 1333.

This inspection report is electronically signed and valid without autograph.

Manufacturing site Goslar/Germany

Approved:

Division Ta/Nb Powders, R&D, O. Thomas confidential

Z3DLAB SAS

Delivery item/date
000020 / 26.03.2021

Page
2 / 2

Material 1087197

Development Product AMtrinsic® Nb 10-63µm

Specification/Agreements R&D PRODUCT / NOT YET SPECIFIED

Batch: RDM21040

Characteristic	Unit	Value	Lower Limit	Upper Limit
Tap Density	g/cm ³	5,7		
Flow Rate 0.1 inch	s	21		
Flow Rate 0.2 inch	s	3		
Particle Size Distribution				
D10	µm	14		
D50	µm	32		
D90	µm	57		

Remarks

For determination of conformance with applied specifications an observed value or calculated value is rounded to the nearest unit in the last right-hand significant digit used in expressing the limiting value. The described rounding method is in accordance with ASTM E 29 and DIN 1333.

This inspection report is electronically signed and valid without autograph.

Manufacturing site Goslar/Germany

Approved:

Division Ta/Nb Powders, R&D, O. Thomas confidential

Annexe B Étude CALPHAD

Cette annexe présente les diagrammes de phase obtenus par la technique de CALPHAD. Ces études ont été réalisées par l'ICMPE de Thiais.

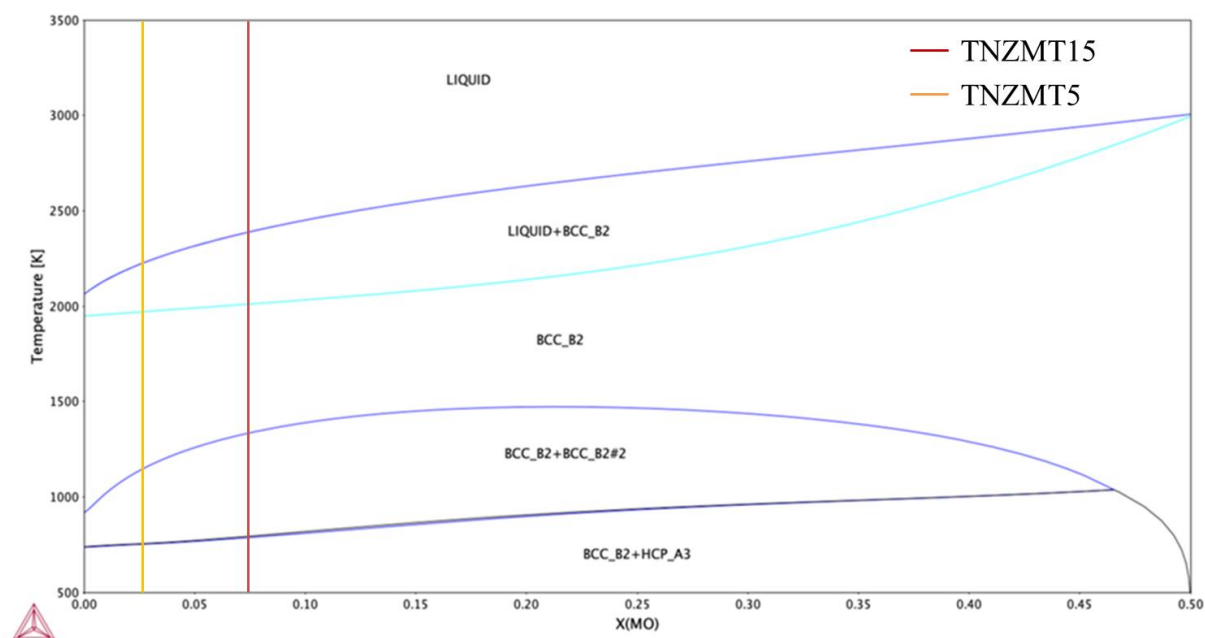


Figure B.1 : Prédiction CALPHAD du diagramme de phase du système $(Ti_{41.2}Nb_{29.4}Zr_{29.4})_{(100-2x)/100}Mo_xTa_x$.

Annexe C Compression à chaud

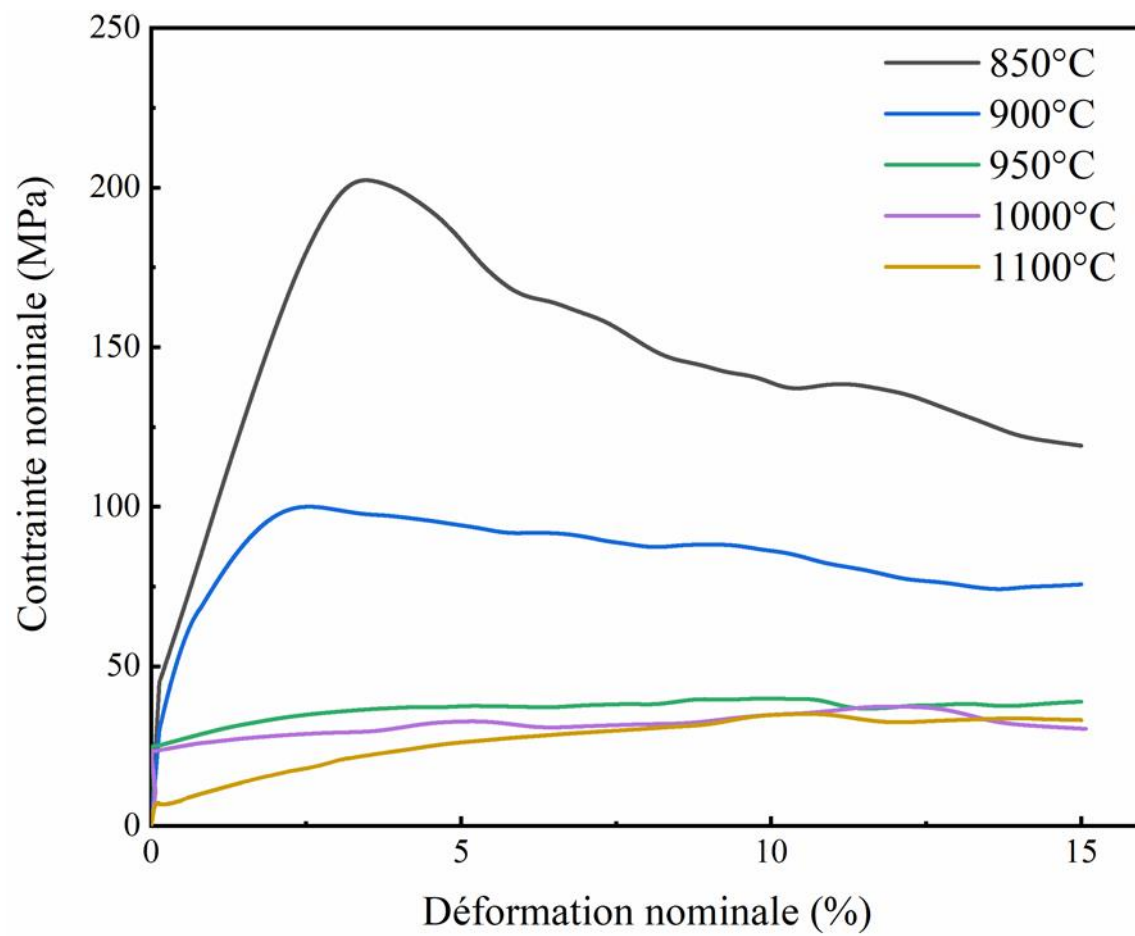


Figure C.1 : Essais de compression à chaud du TNZMT15 préallié VED 88.

Annexe D Étude préliminaire de la biocompatibilité du TNZMT

Dans l'idée de poursuivre la caractérisation du TNZMT5 et du TNZMT15 au-delà des aspects métallurgie physique et comportement mécanique, et suivant le programme de travail du projet CoCoA-Bio, une étude préliminaire de la biocompatibilité de ces alliages a été entreprise. Ces travaux ont été menés en collaboration avec le laboratoire ERRMECe de CY Cergy Paris Université et particulièrement avec Michel Boissière et Credson Langueh.

D.1 Tests de cytotoxicité in vitro

Afin d'évaluer la cytotoxicité des alliages TNZMT, des tests in vitro ont été menés à l'université de Cergy-Pontoise en collaboration avec le laboratoire ERRMECe. Ces tests sont nécessaires pour évaluer la biocompatibilité des alliages élaborés dans le cadre du projet CoCoA-Bio. Des résultats préliminaires, mais essentiels à la poursuite du projet CoCoA-Bio seront reportés dans l'annexe D de ce manuscrit.

D.1.1 Culture cellulaire

La culture cellulaire consiste à cultiver une lignée cellulaire afin que les cellules se reproduisent pour ensuite en prélever une quantité donnée, et ce, afin de mener diverses expérimentations in vitro. Les cellules utilisées pour ces campagnes de test in vitro sont des fibroblastes gingivaux, ce type de cellule a été choisi pour sa facilité de culture ainsi que sa disponibilité immédiate. Toutefois, de plus amples études ont été menées avec des cellules MC3T3 ostéoblastiques, celles-ci sont d'excellentes candidates pour les tests d'ostéointégration de par leurs capacités à se différencier en ostéoblastes puis en ostéocytes et ainsi former un tissu osseux calcifié.

Les cellules sont placées dans une boîte de culture et dans un milieu de culture composé de milieu minimum essentiel d'Eagle (DMEM), 10 % en volume de sérum de veau fœtal et 1 % en volume de pénicilline-streptomycine. Ce milieu, dit complet, est conçu pour favoriser le développement des cellules dans le cadre de culture cellulaire. Les cultures sont placées dans un incubateur à 37 °C et 5 % de CO₂. Après un temps donné, les cellules arrivent à un taux confluence limite, la confluence étant l'espace entre les cellules ayant adhéré, une étape de passage est donc nécessaire pour conserver la culture. Un passage consiste à prendre une partie de la culture A pour créer une culture B et ceci afin de laisser suffisamment d'espace aux cellules pour se développer. Le prélèvement de cellules se fait en rinçant le tapis cellulaire avec une solution saline tamponnée (PBS) puis en utilisant de la trypsine. Cette dernière est une enzyme ayant pour rôle de sectionner les protéines membranaires d'adhésion afin de décoller le tapis cellulaire de la boîte de culture. Les cellules ainsi en suspension sont centrifugées pour séparer les cellules du milieu de culture. Les cellules sont ensuite diluées dans un volume donné avant d'être comptées par la méthode du bleu de trypan. Cette méthode consiste à colorer, par le bleu de trypan, le cytoplasme des cellules mortes pour ensuite compter ces cellules à l'aide d'une cellule de Malassez.

Un nombre donné de cellules est ensuite utilisé soit pour continuer la culture de cette lignée cellulaire soit pour diverses expérimentations in vitro.

D.1.2 Test en milieu conditionné

Pour estimer la cytotoxicité d'un matériau, la première étape consiste à incuber le matériau, préalablement stérilisé à l'autoclave dans un cycle de 121°C, 1 bar pendant 15 min, dans un milieu de culture. Le matériau conditionné dans ce milieu complet est ensuite placé dans un incubateur à 37 °C, 5 % de CO₂ pendant 24 h et 48 h. Le milieu ainsi conditionné sera utilisé lors de la culture cellulaire sur lame de verre.

Pour mener à bien les essais de cytotoxicité, une plaque de culture cellulaire à 24 puits, contenant chacun une lame de verre et 10⁴ cellulesensemencées, a été utilisée. Sur les 24 puits, 12 sont remplis de 500 µL de milieu conditionné et 12 de milieu complet. À t=24 h, trois puits contenant du milieu conditionné sont trypsinés et les cellules comptées par la méthode du bleu de trypan, un quatrième est quant à lui gardé pour faire de l'observation. Le même processus est réalisé sur les puits témoins contenant du milieu complet. L'expérience est répétée à t=48 h et à t=120 h.

Ce test du milieu conditionné permet ainsi de déterminer si des substances cytotoxiques sont libérées par le matériau.

D.1.3 Test de contact direct

À la suite des tests en milieu conditionné, des tests de mise en contact direct ont été mis en œuvre. Les matériaux sont conditionnés suivant le protocole comme décrit précédemment. Les échantillons (pastille de 1 cm de diamètre et environ 1 mm d'épaisseur) sont placés dans les puits de culture et 5x10⁴ cellules sontensemencées au centre de chacun. Les témoins sont réalisés sur lame de verre. Le protocole est le même que précédemment avec des comptages à t=24 h, 48 h et 120 h.

D.1.4 Fixation et coloration des cellules

Les cellules, issues des tests en milieu conditionné ou de contact direct, destinées à l'observation doivent être fixées. Une cellule fixée ne se dégradera pas si elle est stockée dans de bonnes conditions. Les cellules ont été fixées à l'aide de 300 µL para-formaldéhyde (PFA) pendant 15 min puis rincées trois fois avec 300 µL de PBS-BSA 0,5 %. Une solution PBS-triton 0,1% est ensuite utilisée, pendant 5 min, pour perméabiliser la membrane. Après un rinçage par 300 µL de PBS-BSA 0,5 %, 500µL de PBS-BSA 1 % sont ajoutés dans les puits pour saturer les cellules. Les cellules sont ainsi fixées.

Afin de pouvoir visualiser les différents constituants des cellules, des marquages par des molécules fluorescentes sont réalisés. Ainsi, le noyau sera généralement marqué en bleu par la fixation du DAPI sur l'ADN, le cytosquelette en vert par adhésion de la phalloïdine-FITC sur les filaments d'actine. Les anticorps anti-vinculin A568 quant à eux vont se lier aux points d'adhésion focaux.

Dans un premier temps, des anticorps primaires de la vinculin sont fixés. Une dilution 1/50 d'anticorps dans du PBS-BSA 0,5% est réalisée et 1mL de cette solution est versé dans les puits et est protégée de la lumière pendant 45 min. Les puits sont rincés trois fois avec 500 µL de PBS-BSA 0,5 %. Dans un second temps une solution contenant 1/1 000 de DAPI, 1/100 de phalloïdine-FITC et 1/400 d'anticorps

anti-vinculin A568 anti-mousse dans du PBS-BSA 0,5% est préparée. Une goutte de cette solution est déposée sur du parafilm puis la lame de verre ou l'échantillon est déposé dessus et protégé de la lumière pendant 1 heure. Les lames ou les échantillons sont ensuite rincés trois fois avec 500 μ L de PBS-BSA 0,5% puis à l'eau ultra pure. Les cellules ainsi fixées et marquées sont montées sur des lames de verre pour être ensuite observées à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser LSM 900 (Zeiss)

D.2 Évaluation de la cytotoxicité d'un alliage non optimisé

Dans un premier temps, lors du stage de Sonia Touahria étudiante en Master 2, la réponse cellulaire *in vitro* vis-à-vis du TNZMT15 VED 83CH a été évaluée. Pour ce faire, des tests en milieu conditionné ont été réalisés en accord avec le protocole présenté en section 2.7.2 et avec des cellules C2C12. Les résultats, illustrés en Figure D.1 montrent une diminution du nombre de noyaux après de 24h ce qui indique une cytotoxicité du milieu conditionné par le TNZMT15. La microstructure de ces échantillons, présentée en figure 3.10a,b, est dense en particules de poudre infondues parmi lesquelles on trouve du molybdène. Comme nous l'avons abordé lors du chapitre 3, le molybdène tend à se solubiliser dans le milieu de culture sous forme d'ions Mo^{2+} , or de tels ions libres peuvent ralentir, voire stopper le développement cellulaire. Les cations divalents rentrent en concurrence avec les ions Ca^{2+} et sont impliqués dans des processus métaboliques qui, puisqu'ils ne sont finalement pas des ions calcium, n'aboutiront pas, ce qui ralentira le métabolisme des cellules qui finiront par dépérir [231]. Li et coll. [232] ont démontré une différence de cytotoxicité entre matériaux massifs et poudres pour différemment métaux traditionnellement considérés comme biocompatibles (Ti, Nb, Zr, Ta, Mo, Si). *In fine*, le titane et le niobium montrent une certaine cytotoxicité sous forme de poudre, mais pas sous forme de massif, le tantale et le zirconium sont biocompatibles sous les deux formes tandis que le molybdène fait preuve de cytotoxicité sous les deux formes. Ils ont également démontré l'effet de la concentration de ces ions sur la viabilité cellulaire. En résumé, la solubilisation du molybdène dans le milieu de culture n'est pas souhaitable et doit être minimisée ($[\text{Mo}^{2+}] < 8,5\mu\text{g/L}$ pour des cellules ostéoblastiques SaSO2 [232]).

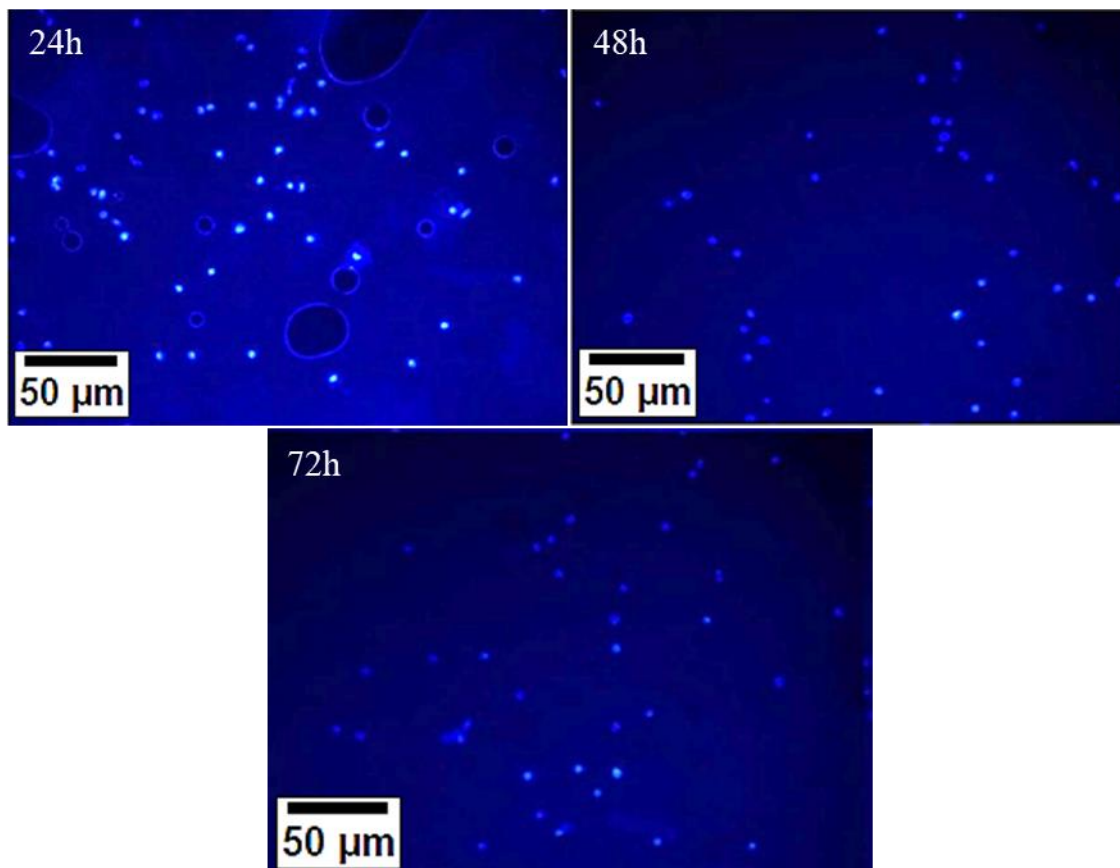


Figure D.1 : Observation au microscope à épifluorescence des cellules C2C12 cultivées en milieu conditionné par le TNZMT15 VED 83CH et dont les noyaux sont marqués au DAPI.

Après la seconde campagne d'optimisation du procédé d'élaboration, section 3.3.3, deux matériaux ont été retenus pour poursuivre l'étude de la biocompatibilité de ces alliages, le TNZMT5 VED 550 et le TNZMT15 VED 350. Tous deux ont notamment été choisis pour leurs faibles quantités de particules de Mo infondues. Comme pour le matériau précédent, des tests en milieu conditionné ont d'abord été réalisés, tests dont les résultats sont présentés en Figure D.2. Les cellules utilisées pour ces tests sont des fibroblastes gingivales, choisis pour leur facilité de culture et leur disponibilité immédiate au moment des essais.

Pour les deux matériaux, aucune différence notable entre le milieu conditionné et le contrôle n'est observée. Ces premiers résultats nous indiquent que les milieux conditionnés ne contiennent pas d'espèces chimiques susceptibles de nuire au développement cellulaire. Néanmoins, en l'absence d'analyses de ces milieux conditionnés, il n'est pas possible de statuer sur la présence, ou non, d'ions molybdène.

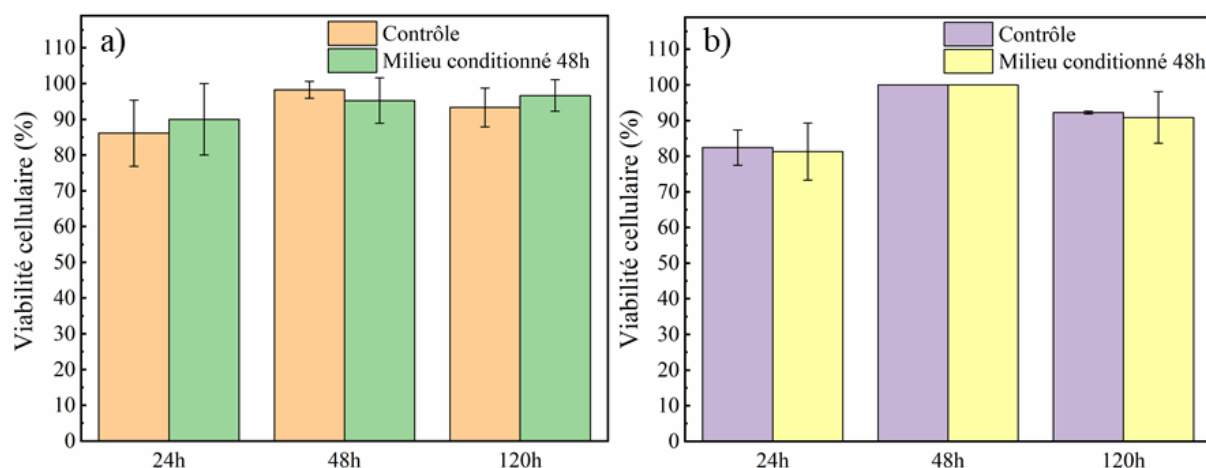


Figure D.2: Tests de viabilité cellulaire en milieu conditionné. a) milieu conditionné par le TNZMT5 VED 550. b) milieu conditionné par le TNZMT15 VED 350.

Par la suite, des essais de contact direct ont été réalisés sur le TNZMT5 VED 550 pour évaluer la viabilité des cellules à même le matériau. Ces tests sont simples à mettre en œuvre, mais ne permettent toutefois pas d'évaluer l'activité cellulaire. La Figure D.3a illustre la viabilité des cellules à 24 h et 72 h, on ne constate pas de différence significative entre le contrôle et le matériau. Aucune cytotoxicité directe n'est donc constatée. La Figure D.3b quant à elle présente la courbe de prolifération à 72 h des cellules sur un échantillon de TNZMT5 VED 550 on constate une diminution du nombre de cellules à 24 h bien que la viabilité à 24 h soit de 90 % ce qui laisse penser à un artéfact expérimental, un nombre de cellules initiales incorrect ou une erreur lors du comptage des cellules. Après 72 h, on constate une nette prolifération des cellules sur les deux substrats, que ce soit le contrôle ou l'alliage ce qui appuie l'hypothèse de l'artéfact expérimental à 24 h. Ainsi, ce test de mise en contact direct de cellules, type fibroblastes gingival, sur l'alliage n'a pas révélé de cytotoxicité particulière.

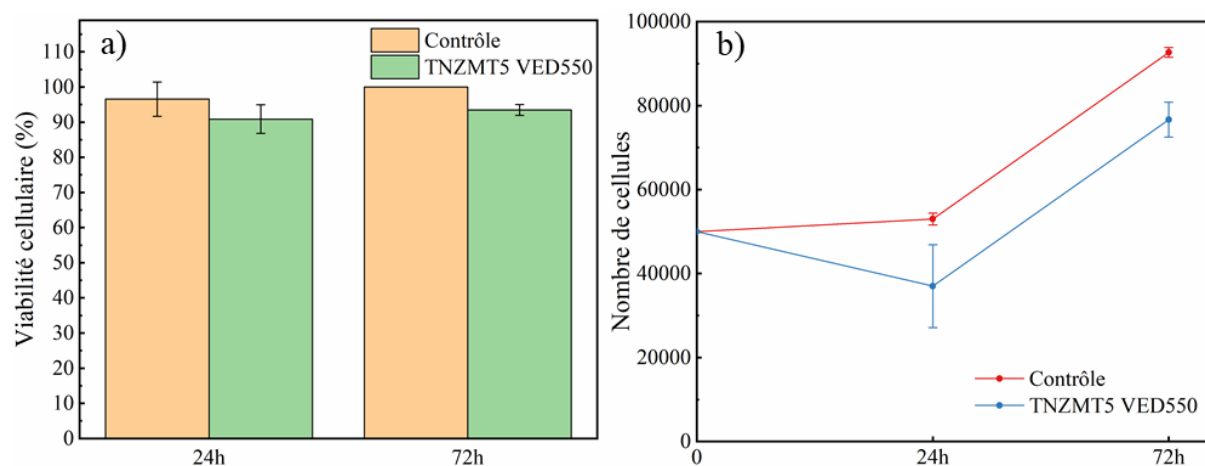


Figure D.3 : Tests de mise en contact direct de cellules sur du TNZMT5 VED 550. a) viabilité cellulaire. b) courbe de prolifération cellulaire.

D.3 Test de viabilité cellulaire de préostéoblastes en présence du TNZMT5

Finalement, la viabilité cellulaire en milieu conditionné a été à nouveau étudiée, mais cette fois-ci avec des cellules MC3T3, qui sont des cellules pré-ostéoblastiques donc plus représentative au vu de l'application envisagée. La Figure D.4 présente non seulement les résultats de la viabilité cellulaire, mais également des clichés de microscopie optique des cellules préalablement marquées. Les résultats sont similaires à ceux réalisés pour le test avec les cellules gingivales, à savoir qu'aucune cytotoxicité du milieu conditionné n'est avérée. De plus, les observations ne montrent pas de différence morphologique entre les cellules cultivées avec un milieu de culture classique et celles cultivées avec le milieu conditionné ce qui est un bon indicateur de l'innocuité des matériaux.

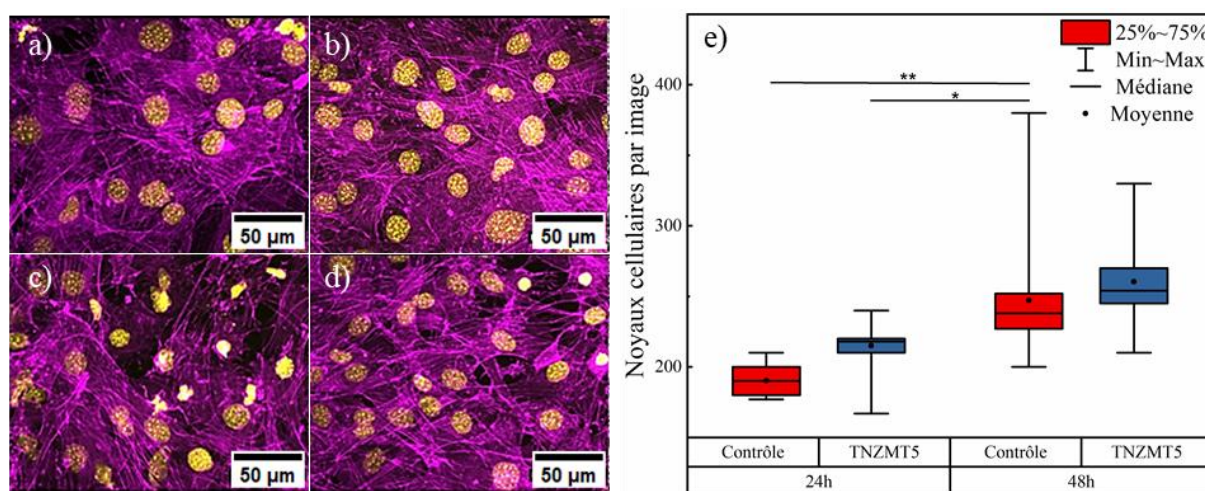


Figure D.4 : Évaluation de la viabilité de cellules MC3T3 en milieux conditionnés par le TNZMT5 VED 550. a,b) clichés de microscopie optique des cellules contrôle à 24h et 48h respectivement. c,d) cellules cultivées avec le milieu conditionné à 24 h et 48 h respectivement. e) graphique de prolifération, analyse ANOVA $n=3$, * $p<0.05$, ** $p <0.01$. [233]

D.4 Conclusion

La biocompatibilité des alliages TNZMT5 et TNZMT15 a pu être étudiée par le biais de tests préliminaires comme des essais en milieu conditionné ou en contact direct. Les cultures réalisées avec le TNZMT15 non optimisé ont mis en évidence la toxicité de ce dernier, probablement due à la densité importante de particules de Mo infondues. Ces premiers résultats ont permis de confirmer la pertinence des critères choisis pour la sélection du matériau optimisé.

Les différents tests préliminaires de biocompatibilité réalisés sur le TNZTM5 et le TNZMT15 n'ont donc montré aucune cytotoxicité notable de ces alliages et le problème de la probable solubilisation du molybdène ne semble pas influencer la viabilité des cellules.

Bibliographie

- [1] Banque Mondiale, Espérance de vie dans le monde, (n.d.). <https://donnees.banquemondiale.org/indicateur/SP.DYN.LE00.IN?end=2022&start=1973>.
- [2] P. Hernigou, Les prothèses totales de hanche, *Bull. Académie Natl. Médecine* 202 (2018) 1063–1070. [https://doi.org/10.1016/S0001-4079\(19\)30273-0](https://doi.org/10.1016/S0001-4079(19)30273-0).
- [3] M. Le Stum, T. Gicquel, G. Dardenne, M. Le Goff-Pronost, E. Stindel, A. Clavé, Prothèses Totale de Genou en France : une croissance portée par les Hommes entre 2009 et 2019. Projections à 2050, *Rev. Chir. Orthopédique Traumatol.* 109 (2023) 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2022.10.014>.
- [4] D.R. Haynes, S.D. Rogers, S. Hay, M. Percy, D.W. Howie, The differences in toxicity and release of bone-resorbing mediators induced by titanium and cobalt-chromium-alloy wear particles, *J. Bone Jt. Surg.* 75 (1993) 825–834.
- [5] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.* (2004) 5.
- [6] B. Cantor, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A* (2004) 6.
- [7] M.C. Gao, C. Zhang, P. Gao, F. Zhang, L.Z. Ouyang, M. Widom, J.A. Hawk, Thermodynamics of concentrated solid solution alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 21 (2017) 238–251. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.001>.
- [8] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
- [9] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [10] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule, *Scr. Mater.* 104 (2015) 53–55. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.03.023>.
- [11] Y.F. Ye, C.T. Liu, Y. Yang, A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys, *Acta Mater.* (2015).
- [12] Z. Wang, W. Qiu, Y. Yang, C.T. Liu, Atomic-size and lattice-distortion effects in newly developed high-entropy alloys with multiple principal elements, *Intermetallics* 64 (2015) 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.04.014>.
- [13] O.N. Senkov, D.B. Miracle, A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 603–607. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.279>.
- [14] M.C. Tropicovsky, J.R. Morris, P.R.C. Kent, A.R. Lupini, G.M. Stocks, Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys, *Phys. Rev. X* 5 (2015) 011041. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011041>.
- [15] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [16] E.J. Pickering, N.G. Jones, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, *Int. Mater. Rev.* 61 (2016) 183–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020>.
- [17] J.-W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 31 (2006) 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>.
- [18] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 4887–4897. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>.

- [19] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>.
- [20] K.R. Lim, K.S. Lee, J.S. Lee, J.Y. Kim, H.J. Chang, Y.S. Na, Dual-phase high-entropy alloys for high-temperature structural applications, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 1235–1238. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.089>.
- [21] Z. Tang, M.C. Gao, H. Diao, T. Yang, J. Liu, T. Zuo, Y. Zhang, Z. Lu, Y. Cheng, Y. Zhang, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, T. Egami, Aluminum Alloying Effects on Lattice Types, Microstructures, and Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys Systems, *JOM* 65 (2013) 1848–1858. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0776-z>.
- [22] X. Liu, Y. Duan, X. Yang, L. Huang, M. Gao, T. Wang, Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr_{0.4}CuX high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption, *J. Alloys Compd.* 872 (2021) 159602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159602>.
- [23] J.P. Couzinié, G. Dirras, L. Perrière, T. Chauveau, E. Leroy, Y. Champion, I. Guillot, Microstructure of a near-equiatomic refractory high-entropy alloy, *Mater. Lett.* 126 (2014) 285–287. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.062>.
- [24] O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle, Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis, *Acta Mater.* 61 (2013) 1545–1557. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.032>.
- [25] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater.* 188 (2020) 435–474. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.
- [26] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* 18 (2010) 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- [27] J.-Ph. Couzinié, L. Lilensten, Y. Champion, G. Dirras, L. Perrière, I. Guillot, On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 645 (2015) 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.024>.
- [28] O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6043–6048. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>.
- [29] S. Sheikh, S. Shafeie, Q. Hu, J. Ahlström, C. Persson, J. Veselý, J. Zýka, U. Klement, S. Guo, Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 120 (2016) 164902. <https://doi.org/10.1063/1.4966659>.
- [30] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 45 (1954) 823–843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [31] H. Niu, X.-Q. Chen, P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, Extra-electron induced covalent strengthening and generalization of intrinsic ductile-to-brittle criterion, *Sci. Rep.* 2 (2012) 718. <https://doi.org/10.1038/srep00718>.
- [32] D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics, 8 (1992).
- [33] O.N. Senkov, D.B. Miracle, Generalization of intrinsic ductile-to-brittle criteria by Pugh and Pettifor for materials with a cubic crystal structure, *Sci. Rep.* 11 (2021) 4531. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83953-z>.
- [34] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [35] M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perrière, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroy, Y. Champion, Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy, *Acta Mater.* 88 (2015) 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>.
- [36] R. Sriharitha, B.S. Murty, R.S. Kottada, Alloying, thermal stability and strengthening in spark plasma sintered Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.176>.
- [37] Y. Wu, P. Liaw, Y. Zhang, Preparation of Bulk TiZrNbMoV and NbTiAlTaV High-Entropy Alloys by Powder Sintering, *Metals* 11 (2021) 1748. <https://doi.org/10.3390/met11111748>.

- [38] A. Kumar, T. Jayakumar, B. Raj, D. Banerjee, A new methodology for identification of β -transus temperature in $\alpha + \beta$ and β titanium alloys using ultrasonic velocity measurement, *Philos. Mag.* 88 (2008) 327–338. <https://doi.org/10.1080/14786430701837015>.
- [39] P. Fischer, H. Leber, V. Romano, H.P. Weber, N.P. Karapatis, C. André, R. Glardon, Microstructure of near-infrared pulsed laser sintered titanium samples, *Appl. Phys. A* 78 (2004) 1219–1227. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2205-6>.
- [40] S.R. Pogson, P. Fox, C.J. Sutcliffe, W. O'Neill, The production of copper parts using DMLR, *Rapid Prototyp. J.* 9 (2003) 334–343. <https://doi.org/10.1108/13552540310502239>.
- [41] L. Zhou, T. Yuan, R. Li, J. Tang, G. Wang, K. Guo, Selective laser melting of pure tantalum: Densification, microstructure and mechanical behaviors, *Mater. Sci. Eng. A* 707 (2017) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.083>.
- [42] A. Iveković, N. Omidvari, B. Vrancken, K. Lietaert, L. Thijs, K. Vanmeensel, J. Vleugels, J.-P. Kruth, Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 72 (2018) 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.12.005>.
- [43] M. Vaidya, G.M. Muralikrishna, B.S. Murty, High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J. Mater. Res.* 34 (2019) 664–686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>.
- [44] B. Fer, D. Tingaud, J. Gubicza, N.Q. Chinh, Y. Hao, F. Cazes, F. Prima, G. Dirras, Microstructure evolution and deformation mechanisms during compression of a harmonic-structured Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, *J. Mater. Res. Technol.* 26 (2023) 1260–1275. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.250>.
- [45] Process–Structure–Properties in Polymer Additive Manufacturing via Material Extrusion: A Review: Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences: Vol 45, No 2, (n.d.). <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408436.2018.1549977> (accessed January 10, 2023).
- [46] D. Herzog, Additive manufacturing of metals, *Acta Mater.* (2016) 22.
- [47] Additive manufacturing of advanced ceramic materials - ScienceDirect, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642520301006?via%3Dihub> (accessed January 10, 2023).
- [48] S. Cooke, K. Ahmadi, S. Willerth, R. Herring, Metal additive manufacturing: Technology, metallurgy and modelling, *J. Manuf. Process.* 57 (2020) 978–1003. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.07.025>.
- [49] B. Song, X. Zhao, S. Li, C. Han, Q. Wei, S. Wen, J. Liu, Y. Shi, Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: A review, *Front. Mech. Eng.* 10 (2015) 111–125. <https://doi.org/10.1007/s11465-015-0341-2>.
- [50] C. Qiu, N.J.E. Adkins, M.M. Attallah, Selective laser melting of Invar 36: Microstructure and properties, *Acta Mater.* 103 (2016) 382–395. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.020>.
- [51] T. Trosch, J. Strößner, R. Völkl, U. Glatzel, Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting, *Mater. Lett.* 164 (2016) 428–431. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.136>.
- [52] H.K. Rafi, N.V. Karthik, H. Gong, T.L. Starr, B.E. Stucker, Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 3872–3883. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0658-0>.
- [53] Z. Xu, A. Liu, X. Wang, Fatigue performance differences between rolled and selective laser melted Ti6Al4V alloys, *Mater. Charact.* 189 (2022) 111963. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111963>.
- [54] E. Chlebus, B. Kuźnicka, T. Kurzynowski, B. Dybała, Microstructure and mechanical behaviour of Ti–6Al–7Nb alloy produced by selective laser melting, *Mater. Charact.* 62 (2011) 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.03.006>.
- [55] D.-G. Ahn, Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol.* 8 (2021) 703–742. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>.
- [56] Fabrication additive, (n.d.). <https://vksapp.com/fr/dictionnaire/fabrication-additive> (accessed October 15, 2024).

- [57] Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.04.006>.
- [58] O. Andreau, Nocivité en fatigue et contrôle de défauts produits par fabrication additive, (n.d.).
- [59] W. Di, Y. Yongqiang, S. Xubin, C. Yonghua, Study on energy input and its influences on single-track, multi-track, and multi-layer in SLM, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 58 (2012) 1189–1199. <https://doi.org/10.1007/s00170-011-3443-y>.
- [60] B. Liu, G. Fang, L. Lei, X. Yan, Predicting the porosity defects in selective laser melting (SLM) by molten pool geometry, *Int. J. Mech. Sci.* 228 (2022) 107478. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2022.107478>.
- [61] O.O. Salman, F. Brenne, T. Niendorf, J. Eckert, K.G. Prashanth, T. He, S. Scudino, Impact of the scanning strategy on the mechanical behavior of 316L steel synthesized by selective laser melting, *J. Manuf. Process.* 45 (2019) 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.07.010>.
- [62] F. Geiger, K. Kunze, T. Etter, Tailoring the texture of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) by specific scanning strategies, *Mater. Sci. Eng. A* 661 (2016) 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.036>.
- [63] L.N. Carter, C. Martin, P.J. Withers, M.M. Attallah, The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.172>.
- [64] K. He, X. Zhao, 3D Thermal Finite Element Analysis of the SLM 316L Parts with Microstructural Correlations, *Complexity* 2018 (2018) 1–13. <https://doi.org/10.1155/2018/6910187>.
- [65] Y. Liu, Y. Yang, D. Wang, A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 87 (2016) 647–656. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-8466-y>.
- [66] Y. Lu, S. Wu, Y. Gan, T. Huang, C. Yang, L. Junjie, J. Lin, Study on the microstructure, mechanical property and residual stress of SLM Inconel-718 alloy manufactured by differing island scanning strategy, *Opt. Laser Technol.* 75 (2015) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.07.009>.
- [67] H. Jia, H. Sun, H. Wang, Y. Wu, H. Wang, Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 113 (2021) 2413–2435. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06810-3>.
- [68] B. AlMangour, D. Grzesiak, J.-M. Yang, Scanning strategies for texture and anisotropy tailoring during selective laser melting of TiC/316L stainless steel nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 424–435. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.022>.
- [69] T. Gustmann, A. Neves, U. Kühn, P. Gargarella, C.S. Kiminami, C. Bolfarini, J. Eckert, S. Pauly, Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 11 (2016) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.04.003>.
- [70] Papula, Song, Pateras, Chen, Brandt, Easton, Yagodzinskyy, Virkkunen, Hänninen, Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel 2205: Effect of Post-Processing Heat Treatment on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance, *Materials* 12 (2019) 2468. <https://doi.org/10.3390/ma12152468>.
- [71] M. Amirjan, H. Sakiani, Effect of scanning strategy and speed on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted IN718 nickel-based superalloy, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 103 (2019) 1769–1780. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03545-0>.
- [72] H. Ali, H. Ghadbeigi, K. Mumtaz, Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V, *Mater. Sci. Eng. A* 712 (2018) 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.103>.
- [73] Assessing and comparing influencing factors of residual stresses in selective laser melting using a novel analysis method - Jean-Pierre Kruth, Jan Deckers, Evren Yasa, Ruben Wauthlé, 2012, (n.d.). <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954405412437085> (accessed August 23, 2023).
- [74] I. Kunc, M. Polanski, J. Bystrzycki, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 12180–12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>.

- [75] W. Zhang, A. Chabok, B.J. Kooi, Y. Pei, Additive manufactured high entropy alloys: A review of the microstructure and properties, *Mater. Des.* 220 (2022) 110875. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110875>.
- [76] H. Zhang, Y.Z. He, Y. Pan, Y.S. He, K.S. Shin, Synthesis and Characterization of NiCoFeCrAl3 High Entropy Alloy Coating by Laser Cladding, *Adv. Mater. Res.* 97–101 (2010) 1408–1411. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.97-101.1408>.
- [77] M. Zhang, X. Zhou, X. Yu, J. Li, Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding, *Surf. Coat. Technol.* 311 (2017) 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.012>.
- [78] Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.12.001>.
- [79] Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.065>.
- [80] Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy - A comparison between selective laser melting and induction melting | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.267>.
- [81] Y. Brif, M. Thomas, I. Todd, The use of high-entropy alloys in additive manufacturing, *Scr. Mater.* 99 (2015) 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.11.037>.
- [82] H. Zhang, W. Xu, Y. Xu, Z. Lu, D. Li, The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (SLM): experiment and simulation, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 96 (2018) 461–474. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1331-9>.
- [83] F. Wang, T. Yuan, R. Li, S. Lin, P. Niu, V. Cristino, Effect of Mo on the morphology, microstructure and mechanical properties of NbTa0.5TiMo refractory high entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion using elemental mixed powders, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 111 (2023) 106107. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106107>.
- [84] H. Dobbstein, M. Thiele, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW, *Phys. Procedia* 83 (2016) 624–633. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.065>.
- [85] H. Dobbstein, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, G. Laplanche, Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy, *Addit. Manuf.* 24 (2018) 386–390. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.008>.
- [86] H. Dobbstein, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf, G. Laplanche, Laser metal deposition of compositionally graded TiZrNbTa refractory high-entropy alloys using elemental powder blends, *Addit. Manuf.* 25 (2019) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.042>.
- [87] H. Zhang, Y. Zhao, S. Huang, S. Zhu, F. Wang, D. Li, Manufacturing and Analysis of High-Performance Refractory High-Entropy Alloy via Selective Laser Melting (SLM), *Materials* 12 (2019) 720. <https://doi.org/10.3390/ma12050720>.
- [88] M.H. Farshidianfar, A. Khajepour, A.P. Gerlich, Effect of real-time cooling rate on microstructure in Laser Additive Manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 231 (2016) 468–478. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.017>.
- [89] J. Shao, G. Yu, X. He, S. Li, R. Chen, Y. Zhao, Grain size evolution under different cooling rate in laser additive manufacturing of superalloy, *Opt. Laser Technol.* 119 (2019) 105662. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105662>.
- [90] CELEX_32020R0217_FR_TXT.pdf, (n.d.).
- [91] RÈGLEMENT (UE) 2017/ 745 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL - du 5 avril 2017 - relatif aux dispositifs médicaux, modifiant la directive 2001/ 83/ CE, le règlement (CE) no 178/ 2002 et le règlement (CE) no 1223/ 2009 et abrogeant les directives du Conseil 90/ 385/ CEE et 93/ 42/ CEE, (n.d.) 175.
- [92] B.C. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha, R.C. Oliveira, P.N. Lisboa-Filho, J. Costa Pessoa, Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation, *Mater. Sci. Eng. C* 96 (2019) 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.090>.
- [93] Ł. Bryliński, K. Kostecka, F. Woliński, P. Duda, J. Góra, M. Granat, J. Flieger, G. Teresiński, G. Buszewicz, R. Sitarz, J. Baj, Aluminium in the Human Brain: Routes of Penetration, Toxicity,

- and Resulting Complications, *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 7228. <https://doi.org/10.3390/ijms24087228>.
- [94] S.G. Steinemann, Metal implants and surface reactions, *Injury* 27 (1996) S/C16-S/C22. [https://doi.org/10.1016/0020-1383\(96\)89027-9](https://doi.org/10.1016/0020-1383(96)89027-9).
- [95] D. Zhang, C.S. Wong, C. Wen, Y. Li, Cellular responses of osteoblast-like cells to 17 elemental metals: Cellular Responses to 17 Elemental Metals, *J. Biomed. Mater. Res. A* 105 (2017) 148–158. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35895>.
- [96] P. Meyrueis, *Biomécanique de l'os. Application au traitement des fractures* Biomechanics of bones and treatment of fractures, (n.d.).
- [97] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [98] M. Niinomi, M. Nakai, Titanium-Based Biomaterials for Preventing Stress Shielding between Implant Devices and Bone, *Int. J. Biomater.* 2011 (2011) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2011/836587>.
- [99] Y. Song, D.S. Xu, R. Yang, D. Li, W.T. Wu, Z.X. Guo, Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of i-type bio-titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* (1999).
- [100] J.A. Davidson, *TITANIUM ALLOY FOR MEDICAL IMPLANTS*, (1992).
- [101] M. Geetha, U. Kamachi Mudali, A.K. Gogia, R. Asokamani, B. Raj, Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy, *Corros. Sci.* 46 (2004) 877–892. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00186-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00186-0).
- [102] V. Hoppe, P. Szymczyk-Ziółkowska, M. Rusińska, B. Dybała, D. Poradowski, M. Janeczek, Assessment of Mechanical, Chemical, and Biological Properties of Ti-Nb-Zr Alloy for Medical Applications, *Materials* 14 (2020) 126. <https://doi.org/10.3390/ma14010126>.
- [103] S.G. Schneider, C.A. Nunes, S.O. Rogero, O.Z. Higa, J.C. Bressiani, Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti-3Nb-13Zr alloy, *Biomecánica* (2000). <https://doi.org/10.5821/sibb.v8i1.1653>.
- [104] R. Karre, M.K. Niranjana, S.R. Dey, First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti–Nb and Ti–Nb–Zr alloys compositions for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C* 50 (2015) 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.061>.
- [105] J. Málek, F. Hnilica, J. Veselý, B. Smola, K. Kolařík, J. Fojt, M. Vlach, V. Kodetová, The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 675 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.069>.
- [106] L. You, X. Song, A study of low Young's modulus Ti–Nb–Zr alloys using d electrons alloy theory, *Scr. Mater.* 67 (2012) 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.03.020>.
- [107] S. Ozan, J. Lin, Y. Li, R. Ipek, C. Wen, Development of Ti–Nb–Zr alloys with high elastic admissible strain for temporary orthopedic devices, *Acta Biomater.* 20 (2015) 176–187. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.03.023>.
- [108] K.M. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti–Nb–Zr Alloys, *Materials* 13 (2020) 476. <https://doi.org/10.3390/ma13020476>.
- [109] L.W. Ma, H.S. Cheng, C.Y. Chung, Effect of thermo-mechanical treatment on superelastic behavior of Ti–19Nb–14Zr (at.%) shape memory alloy, *Intermetallics* 32 (2013) 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.024>.
- [110] Osteoinductive effects of Ta and Ti on BMSCs and bone formation in ovariectomized rats, (n.d.).
- [111] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Design and mechanical properties of new i type titanium alloys for implant materials, *Mater. Sci. Eng. A* (1998).
- [112] M. Niinomi, Fatigue performance and cyto-toxicity of low rigidity titanium alloy, Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr, *Biomaterials* 24 (2003) 2673–2683. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00069-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00069-3).
- [113] M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, A. Suzuki, Corrosion wear fracture of new b type biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* (1999).
- [114] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui, S. Niwa, Development of Low Rigidity β-type Titanium Alloy for Biomedical Applications, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2970–2977. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.2970>.

- [115] N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda, H. Toda, Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr, *Mater. Sci. Eng. C* 25 (2005) 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.04.003>.
- [116] A. Choubey, B. Basu, R. Balasubramaniam, Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts, *Mater. Sci. Eng. A* 379 (2004) 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.027>.
- [117] RÈGLEMENT DÉLÉGUÉ (UE) 2020/217 DE LA COMMISSION du 4 octobre 2019, (n.d.).
- [118] S. Hu, T. Li, Z. Su, S. Meng, Z. Jia, D. Liu, A novel TiZrNb medium entropy alloy (MEA) with appropriate elastic modulus for biocompatible materials, *Mater. Sci. Eng. B* 270 (2021) 115226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115226>.
- [119] M. Hu, L. Wang, G. Li, Q. Huang, Y. Liu, J. He, H. Wu, M. Song, Investigations on microstructure and properties of Ti-Nb-Zr medium-entropy alloys for metallic biomaterials, *Intermetallics* 145 (2022) 107568. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107568>.
- [120] Liu, Huang, Chuang, Chou, Wei, Chao, Liao, Jang, Spinodal Decomposition and Mechanical Response of a TiZrNbTa High-Entropy Alloy, *Materials* 12 (2019) 3508. <https://doi.org/10.3390/ma12213508>.
- [121] Y. Yuan, Y. Wu, Z. Yang, X. Liang, Z. Lei, H. Huang, H. Wang, X. Liu, K. An, W. Wu, Z. Lu, Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys, *Mater. Res. Lett.* 7 (2019) 225–231. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1584592>.
- [122] Z. Li, W. Lai, B. Wang, X. Tong, D. You, W. Li, X. Wang, A novel Ti_{42.5}Zr_{42.5}Nb₅Ta₁₀ multi-principal element alloy with excellent properties for biomedical applications, *Intermetallics* 151 (2022) 107731. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107731>.
- [123] J. González-Masís, J.M. Cubero-Sesin, A. Campos-Quirós, K. Edalati, Synthesis of biocompatible high-entropy alloy TiNbZrTaHf by high-pressure torsion, *Mater. Sci. Eng. A* 825 (2021) 141869. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141869>.
- [124] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano, Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scr. Mater.* 129 (2017) 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028>.
- [125] S.-P. Wang, J. Xu, TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. C* 73 (2017) 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.057>.
- [126] J. Shittu, M. Pole, I. Cockerill, M. Sadeghilaridjani, L.V.K. Reddy, G. Manivasagam, H. Singh, H.S. Grewal, H.S. Arora, S. Mukherjee, Biocompatible High Entropy Alloys with Excellent Degradation Resistance in a Simulated Physiological Environment, *ACS Appl. Bio Mater.* 3 (2020) 8890–8900. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01181>.
- [127] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki, T. Nakano, Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scr. Mater.* 172 (2019) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.011>.
- [128] S. Lin, W. Lai, F. Vogel, X. Tong, D. You, W. Li, X. Wang, Mechanical and corrosion properties of biomedical (TiZr)₉₀-xNb_xTa₅Mo₅ medium entropy alloys, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 116 (2023) 106361. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106361>.
- [129] M. Akmal, A. Hussain, M. Afzal, Y.I. Lee, H.J. Ryu, Systematic study of (MoTa) NbTiZr medium- and high-entropy alloys for biomedical implants- In vivo biocompatibility examination, *J. Mater. Sci. Technol.* 78 (2021) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.049>.
- [130] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H.S. Kim, T. Nakano, Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113658. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113658>.
- [131] X. Xu, Z. Li, W. Lai, B. Wang, Q. Xu, Z. Zhang, D. You, W. Li, X. Wang, Improved wear and corrosion resistance of biomedical TiZrNbTaMo Medium-entropy alloy by thermal oxidation treatment, *Tribol. Int.* (2023) 108897. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108897>.
- [132] J. Feng, D. Wei, P. Zhang, Z. Yu, C. Liu, W. Lu, K. Wang, H. Yan, L. Zhang, L. Wang, Preparation of TiNbTaZrMo high-entropy alloy with tunable Young's modulus by selective laser melting, *J. Manuf. Process.* 85 (2023) 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.11.046>.

- [133] Élaboration Métallurgique (EME) - ICMPE - Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, (n.d.). <https://www.icmpe.cnrs.fr/plateformes/elaboration-metallurgique-eme/> (accessed September 2, 2024).
- [134] H. Attar, K.G. Prashanth, L.-C. Zhang, M. Calin, I.V. Okulov, S. Scudino, C. Yang, J. Eckert, Effect of Powder Particle Shape on the Properties of In Situ Ti–TiB Composite Materials Produced by Selective Laser Melting, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 1001–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.08.007>.
- [135] K. Kempen, L. Thijs, B. Vrancken, S. Bols, J.V. Humbeeck, LOWERING THERMAL GRADIENTS IN SELECTIVE LASER MELTING BY PRE-HEATING THE BASEPLATE, (n.d.) 9.
- [136] H. Jia, H. Sun, H. Wang, Y. Wu, H. Wang, Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 113 (2021) 2413–2435. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06810-3>.
- [137] T. Baudin, Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations, *Étude Propr. Métaux* (2010). <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4138>.
- [138] Qu'est-ce que l'EBSD – l'interprétation des clichés Kikuchi - Nanoanalysis, Oxf. Instrum. (n.d.). <https://nano.oxinst.com/library/fr/blog/quest-ce-que-lebsd-linterpretation-des-cliches-kikuchi> (accessed September 8, 2023).
- [139] C. Veiga, J.P. Davim, A.J.R. Loureiro, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM ALLOYS: A BRIEF REVIEW, (n.d.).
- [140] J. Feng, Y. Tang, J. Liu, P. Zhang, C. Liu, L. Wang, Bio-high entropy alloys: Progress, challenges, and opportunities, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10 (2022) 977282. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.977282>.
- [141] C. Haase, F. Tang, M.B. Wilms, A. Weisheit, B. Hallstedt, Combining thermodynamic modeling and 3D printing of elemental powder blends for high-throughput investigation of high-entropy alloys – Towards rapid alloy screening and design, *Mater. Sci. Eng. A* 688 (2017) 180–189. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.01.099>.
- [142] N.Ja. Hallab, J.J. Jacobs, Orthopedic applications, in: *Biomater. Sci.*, Elsevier, 2020: pp. 1119–1133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00071-4>.
- [143] L. Mustafi, V.T. Nguyen, T. Song, Q. Deng, B.J. Murdoch, X.-B. Chen, D.M. Fabijanic, M. Qian, A strong and ductile biocompatible Ti40Zr25Nb25Ta5Mo5 high entropy alloy, *J. Mater. Res. Technol.* (2024) S223878542401158X. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.118>.
- [144] G. Dirras, L. Lilensten, P. Djemia, M. Laurent-Brocq, D. Tingaud, J.-P. Couzinié, L. Perrière, T. Chauveau, I. Guillot, Elastic and plastic properties of as-cast equimolar TiHfZrTaNb high-entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 654 (2016) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.017>.
- [145] V.A. Aranda, I.A. Figueroa, V. Amigó, R. González-Ojeda, O. Lozada, A.L. Vidilli, L.B. Otani, G. Gonzalez, Effect of Mo on high entropy Ti-Nb-Zr-Ta alloy: Phase equilibria, microstructure and mechanical properties, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 170758. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170758>.
- [146] X. Shen, Z. Guo, F. Liu, F. Dong, Y. Zhang, C. Liu, B. Wang, L. Luo, Y. Su, J. Cheng, X. Yuan, P.K. Liaw, Microstructural evolution and mechanical behavior of novel TiZrTa_xNbMo refractory high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 990 (2024) 174459. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174459>.
- [147] W.J. Sames, F.A. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, *Int. Mater. Rev.* 61 (2016) 315–360. <https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649>.
- [148] E. Yasa, J. Deckers, J. Kruth, The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts, *Rapid Prototyp. J.* 17 (2011) 312–327. <https://doi.org/10.1108/13552541111156450>.
- [149] K. Guan, Z. Wang, M. Gao, X. Li, X. Zeng, Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel, *Mater. Des.* 50 (2013) 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.03.056>.
- [150] C. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, L.-C. Zhang, L. Wang, Deformation mechanisms of additively manufactured TiNbTaZrMo refractory high-entropy alloy: The role of cellular structure, *Int. J. Plast.* 173 (2024) 103884. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2024.103884>.

- [151] E. Chauvet, P. Kontis, E.A. Jägle, B. Gault, D. Raabe, C. Tassin, J.-J. Blandin, R. Dendievel, B. Vayre, S. Abed, G. Martin, Hot cracking mechanism affecting a non-weldable Ni-based superalloy produced by selective electron Beam Melting, *Acta Mater.* 142 (2018) 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.047>.
- [152] P. Gao, W. Huang, H. Yang, G. Jing, Q. Liu, G. Wang, Z. Wang, X. Zeng, Cracking behavior and control of β -solidifying Ti-40Al-9V-0.5Y alloy produced by selective laser melting, *J. Mater. Sci. Technol.* 39 (2020) 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.026>.
- [153] X. Wang, Z. Ji, R.O. Ritchie, I. Okulov, J. Eckert, C. Qiu, Solving the problem of solidification cracking during additive manufacturing of CrMnFeCoNi high-entropy alloys through addition of Cr₃C₂ particles to enhance microstructure and properties, *Mater. Today Adv.* 18 (2023) 100371. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2023.100371>.
- [154] A. Wall, M.J. Benoit, A review of existing solidification crack tests and analysis of their transferability to additive manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 320 (2023) 118090. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.118090>.
- [155] K.Q. Le, C. Tang, C.H. Wong, On the study of keyhole-mode melting in selective laser melting process, *Int. J. Therm. Sci.* 145 (2019) 105992. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2019.105992>.
- [156] G. Kasperovich, J. Haubrich, J. Gussone, G. Requena, Correlation between porosity and processing parameters in TiAl6V4 produced by selective laser melting, *Mater. Des.* 105 (2016) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.070>.
- [157] T. De Terris, O. Andreau, P. Peyre, F. Adamski, I. Koutiri, C. Gorny, C. Dupuy, Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts, *Addit. Manuf.* 28 (2019) 802–813. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.035>.
- [158] S. Mooraj, J. Dong, K.Y. Xie, W. Chen, Formation of printing defects and their effects on mechanical properties of additively manufactured metal alloys, *J. Appl. Phys.* 132 (2022) 225108. <https://doi.org/10.1063/5.0132137>.
- [159] J.C. Wang, Y.J. Liu, S.X. Liang, Y.S. Zhang, L.Q. Wang, T.B. Sercombe, L.C. Zhang, Comparison of microstructure and mechanical behavior of Ti-35Nb manufactured by laser powder bed fusion from elemental powder mixture and prealloyed powder, *J. Mater. Sci. Technol.* 105 (2022) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.07.021>.
- [160] R. Sabre, Plans d'expériences - Méthode de Taguchi, *Agroalimentaire* (2007). <https://doi.org/10.51257/a-v1-f1006>.
- [161] H.-Z. Jiang, Z.-Y. Li, T. Feng, P.-Y. Wu, Q.-S. Chen, Y.-L. Feng, L.-F. Chen, J.-Y. Hou, H.-J. Xu, Effect of Process Parameters on Defects, Melt Pool Shape, Microstructure, and Tensile Behavior of 316L Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 34 (2021) 495–510. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01143-8>.
- [162] J.J.S. Dilip, S. Zhang, C. Teng, K. Zeng, C. Robinson, D. Pal, B. Stucker, Influence of processing parameters on the evolution of melt pool, porosity, and microstructures in Ti-6Al-4V alloy parts fabricated by selective laser melting, *Prog. Addit. Manuf.* 2 (2017) 157–167. <https://doi.org/10.1007/s40964-017-0030-2>.
- [163] C. Si, X. Tang, X. Zhang, J. Wang, W. Wu, Characteristics of 7055Al alloy powders manufactured by gas-solid two-phase atomization: A comparison with gas atomization process, *Mater. Des.* 118 (2017) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.028>.
- [164] Y. Xu, J. Gao, Y. Huang, W.M. Rainforth, A low-cost metastable beta Ti alloy with high elastic admissible strain and enhanced ductility for orthopaedic application, *J. Alloys Compd.* 835 (2020) 155391. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155391>.
- [165] X. Tong, Q. Sun, D. Zhang, K. Wang, Y. Dai, Z. Shi, Y. Li, M. Dargusch, S. Huang, J. Ma, C. Wen, J. Lin, Impact of scandium on mechanical properties, corrosion behavior, friction and wear performance, and cytotoxicity of a β -type Ti-24Nb-38Zr-2Mo alloy for orthopedic applications, *Acta Biomater.* 134 (2021) 791–803. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.07.061>.
- [166] O. Andreau, I. Koutiri, P. Peyre, J.-D. Penot, N. Saintier, E. Pessard, T. De Terris, C. Dupuy, T. Baudin, Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting, *J. Mater. Process. Technol.* 264 (2019) 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049>.

- [167] T. Qi, H. Zhu, H. Zhang, J. Yin, L. Ke, X. Zeng, Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode, *Mater. Des.* 135 (2017) 257–266. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.014>.
- [168] Y. Xu, Y. Zhang, X. Li, Y. Zhong, K. Lin, B. Liao, X. Guo, C. Yuan, S. Zhang, Single-track investigation of additively manufactured mold steel with larger layer thickness processing: Track morphology, melt pool characteristics and defects, *Opt. Laser Technol.* 171 (2024) 110378. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110378>.
- [169] A. Fu, Z. Xie, J. Wang, Y. Cao, B. Wang, J. Li, Q. Fang, X. Li, B. Liu, Y. Liu, Controlling of cellular substructure and its effect on mechanical properties of FeCoCrNiMo0.2 high entropy alloy fabricated by selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A* 901 (2024) 146547. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146547>.
- [170] A.J. Birnbaum, J.C. Steuben, E.J. Barrick, A.P. Iliopoulos, J.G. Michopoulos, Intrinsic strain aging, $\Sigma 3$ boundaries, and origins of cellular substructure in additively manufactured 316L, *Addit. Manuf.* 29 (2019) 100784. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100784>.
- [171] X. Liu, X. Zhou, B. Xu, J. Ma, C. Zhao, Z. Shen, W. Liu, Morphological Development of Sub-Grain Cellular/Bands Microstructures in Selective Laser Melting, *Materials* 12 (2019) 1204. <https://doi.org/10.3390/ma12081204>.
- [172] Y. Zhong, L. Liu, S. Wikman, D. Cui, Z. Shen, Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting, *J. Nucl. Mater.* 470 (2016) 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.034>.
- [173] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, L. Nazé, M. Sennour, Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy, *Mater. Sci. Eng. A* 534 (2012) 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.092>.
- [174] D. Kong, C. Dong, S. Wei, X. Ni, L. Zhang, R. Li, L. Wang, C. Man, X. Li, About metastable cellular structure in additively manufactured austenitic stainless steels, *Addit. Manuf.* 38 (2021) 101804. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101804>.
- [175] G. Luo, H. Chen, Y. Li, C. Yang, L. Hu, S. Ma, H. Wang, Z. Chen, Y. Wu, M. Wang, H. Wang, Improved elevated-temperature strength and thermal stability of additive manufactured Al–Ni–Sc–Zr alloys reinforced by cellular structures, *Addit. Manuf.* 90 (2024) 104313. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104313>.
- [176] K.O. Bazaleeva, E.V. Tsvetkova, E.V. Balakirev, I.A. Yadroitsev, I.Yu. Smurov, Thermal stability of the cellular structure of an austenitic alloy after selective laser melting, *Russ. Metall. Met.* 2016 (2016) 424–430. <https://doi.org/10.1134/S0036029516050062>.
- [177] G. Dirras, D. Ueda, A. Hocini, D. Tingaud, K. Ameyama, Cyclic shear behavior of conventional and harmonic structure-designed Ti-25Nb-25Zr β -titanium alloy: Back-stress hardening and twinning inhibition, *Scr. Mater.* 138 (2017) 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.033>.
- [178] M. Long, H.J. Rack, Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective, *Biomaterials* 19 (1998) 1621–1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4).
- [179] S.J.L. Sullivan, L.D.T. Topoleski, Surface Modifications for Improved Wear Performance in Artificial Joints: A Review, *JOM* 67 (2015) 2502–2517. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1543-0>.
- [180] P. Uhlenberg, *International Handbook of population Aging*, Springer Science +Bbusiness Media, 2009.
- [181] O.N. Senkov, C.F. Woodward, Microstructure and properties of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 529 (2011) 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.09.033>.
- [182] J.-P. Couzinié, O.N. Senkov, D.B. Miracle, G. Dirras, Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys, *Data Brief* 21 (2018) 1622–1641. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.071>.
- [183] S. Gorsse, D.B. Miracle, O.N. Senkov, Mapping the world of complex concentrated alloys, *Acta Mater.* 135 (2017) 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.027>.
- [184] L. Lilensten, K. Provost, L. Perrière, E. Fonda, J.-P. Couzinié, F. Amann, M. Radtke, G. Dirras, I. Guillot, Experimental investigation of the local environment and lattice distortion in refractory

- medium entropy alloys, *Scr. Mater.* 211 (2022) 114532. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114532>.
- [185] M. Gueye, S. Ammar-Merah, S. Nowak, P. Decorse, A. Chevillot-Biraud, L. Perrière, J.P. Couzinie, I. Guillot, G. Dirras, Study of the stability under in vitro physiological conditions of surface silanized equimolar HfNbTaTiZr high-entropy alloy: A first step toward bio-implant applications, *Surf. Coat. Technol.* 385 (2020) 125374. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125374>.
- [186] L.-Y. Shi, A. Wang, F.-Z. Zang, J.-X. Wang, X.-W. Pan, H.-J. Chen, Tantalum-coated pedicle screws enhance implant integration, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 160 (2017) 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.08.059>.
- [187] X. Wang, W. Liu, X. Yu, B. Wang, Y. Xu, X. Yan, X. Zhang, Advances in surface modification of tantalum and porous tantalum for rapid osseointegration: A thematic review, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10 (2022) 983695. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.983695>.
- [188] A. Aherwar, A. Patnaik, M. Bahraminasab, Effect of Molybdenum Content on Structure and Properties of a Co-Cr Biomedical Alloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019) 6340–6353. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04356-w>.
- [189] X.H. Wang, F. Han, X.M. Liu, S.Y. Qu, Z.D. Zou, Effect of molybdenum on the microstructure and wear resistance of Fe-based hardfacing coatings, *Mater. Sci. Eng. A* 489 (2008) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.12.020>.
- [190] C. Scandian, C. Boher, J.D.B. De Mello, F. Rézaï-Aria, Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear, *Wear* 267 (2009) 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.095>.
- [191] L.H. Liu, H.W. Ma, S.J. Yang, Y.J. Zhao, W.S. Cai, T. Chen, W.W. Zhang, C. Yang, Decomposition of cellular structure in selective laser melted Cu–Zn–Si silicon brass and its influence on microstructure, mechanical and corrosion properties, *Mater. Sci. Eng. A* 841 (2022) 143055. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143055>.
- [192] Z. Li, Y. Cui, W. Yan, D. Zhang, Y. Fang, Y. Chen, Q. Yu, G. Wang, H. Ouyang, C. Fan, Q. Guo, D.-B. Xiong, S. Jin, G. Sha, N. Ghoniem, Z. Zhang, Y.M. Wang, Enhanced strengthening and hardening via self-stabilized dislocation network in additively manufactured metals, *Mater. Today* 50 (2021) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.002>.
- [193] Y. Guo, H. Su, P. Yang, Y. Zhao, Z. Shen, Y. Liu, D. Zhao, H. Jiang, J. Zhang, L. Liu, H. Fu, A Review of Emerging Metallic System for High-Energy Beam Additive Manufacturing: Al–Co–Cr–Fe–Ni High Entropy Alloys, *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 35 (2022) 1407–1423. <https://doi.org/10.1007/s40195-022-01400-y>.
- [194] Y. Liu, J. Ren, S. Guan, C. Li, Y. Zhang, S. Muskeri, Z. Liu, D. Yu, Y. Chen, K. An, Y. Cao, W. Liu, Y. Zhu, W. Chen, S. Mukherjee, T. Zhu, W. Chen, Microstructure and mechanical behavior of additively manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloys: Laser directed energy deposition versus powder bed fusion, *Acta Mater.* 250 (2023) 118884. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118884>.
- [195] Y. Lu, H. Jiang, S. Guo, T. Wang, Z. Cao, T. Li, A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy, *Intermetallics* 91 (2017) 124–128. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.001>.
- [196] A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- [197] J.C. Slater, Atomic Radii in Crystals, *J. Chem. Phys.* (1964) 3199–3204.
- [198] K. Xun, B. Zhang, Q. Wang, Z. Zhang, J. Ding, E. Ma, Local chemical inhomogeneities in TiZrNb-based refractory high-entropy alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 135 (2023) 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.047>.
- [199] A.I. Bhatti, M. Al-Houcine, D. Tingaud, S. Queyreau, Effect of Ti addition on the structural, thermodynamic, and elastic properties of $\text{Ti}_x(\text{HfNbTaZr})_{(1-x)/4}$ alloys, *Comput. Mater. Sci.* 244 (2024) 113196. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113196>.
- [200] K.G. Prashanth, J. Eckert, Formation of metastable cellular microstructures in selective laser melted alloys, *J. Alloys Compd.* 707 (2017) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.209>.

- [201] W.M. Tucho, P. Cuvillier, A. Sjolyst-Kverneland, V. Hansen, Microstructure and hardness studies of Inconel 718 manufactured by selective laser melting before and after solution heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A* 689 (2017) 220–232. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.062>.
- [202] W. Li, Y. Huang, Z. Xie, H. Chen, W. Li, B. Liu, B. Wang, Mechanical property and cellular structure of an additive manufactured FeCoNiCrMo_{0.2} high-entropy alloy at high-velocity deformation, *J. Mater. Sci. Technol.* 139 (2023) 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.08.013>.
- [203] K.M. Bertsch, G. Meric De Bellefon, B. Kuehl, D.J. Thoma, Origin of dislocation structures in an additively manufactured austenitic stainless steel 316L, *Acta Mater.* 199 (2020) 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.07.063>.
- [204] A.J. Birnbaum, J.C. Steuben, E.J. Barrick, A.P. Iliopoulos, J.G. Michopoulos, Intrinsic strain aging, Σ3 boundaries, and origins of cellular substructure in additively manufactured 316L, *Addit. Manuf.* 29 (2019) 100784. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100784>.
- [205] G. Wang, H. Ouyang, C. Fan, Q. Guo, Z. Li, W. Yan, Z. Li, The origin of high-density dislocations in additively manufactured metals, *Mater. Res. Lett.* 8 (2020) 283–290. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1751739>.
- [206] L. Gardner, A. Insausti, K.T. Ng, M. Ashraf, Elevated temperature material properties of stainless steel alloys, *J. Constr. Steel Res.* 66 (2010) 634–647. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2009.12.016>.
- [207] L. Liu, Q. Ding, Y. Zhong, J. Zou, J. Wu, Y.-L. Chiu, J. Li, Z. Zhang, Q. Yu, Z. Shen, Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength–ductility trade-off, *Mater. Today* 21 (2018) 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.004>.
- [208] D. Kong, C. Dong, X. Ni, Z. Liang, C. Man, X. Li, Hetero-deformation-induced stress in additively manufactured 316L stainless steel, *Mater. Res. Lett.* 8 (2020) 390–397. <https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1775149>.
- [209] T. Ishimoto, R. Ozasa, K. Nakano, M. Weinmann, C. Schnitter, M. Stenzel, A. Matsugaki, T. Nagase, T. Matsuzaka, M. Todai, H.S. Kim, T. Nakano, Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility, *Scr. Mater.* 194 (2021) 113658. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113658>.
- [210] J.-W. Yeh, Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, *JOM* 65 (2013) 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
- [211] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998) 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X).
- [212] Norme internationale ISO-5832-3-2021, (n.d.).
- [213] R.L. Batalha, W.C. Batalha, L. Deng, T. Gustmann, S. Pauly, C.S. Kiminami, P. Gargarella, Processing a biocompatible Ti–35Nb–7Zr–5Ta alloy by selective laser melting, *J. Mater. Res.* 35 (2020) 1143–1153. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.90>.
- [214] M. Fousová, D. Vojtěch, J. Kubásek, E. Jablonská, J. Fojt, Promising characteristics of gradient porosity Ti-6Al-4V alloy prepared by SLM process, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 69 (2017) 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.043>.
- [215] B. Ferrar, L. Mullen, E. Jones, R. Stamp, C.J. Sutcliffe, Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance, *J. Mater. Process. Technol.* 212 (2012) 355–364. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.09.020>.
- [216] A.B. Anwar, Q.-C. Pham, Selective laser melting of AlSi10Mg: Effects of scan direction, part placement and inert gas flow velocity on tensile strength, *J. Mater. Process. Technol.* 240 (2017) 388–396. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.10.015>.
- [217] A. Ladewig, G. Schlick, M. Fisser, V. Schulze, U. Glatzel, Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process, *Addit. Manuf.* 10 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.01.004>.
- [218] J. Reijonen, A. Revuelta, T. Riipinen, K. Ruusuuvuori, P. Puukko, On the effect of shielding gas flow on porosity and melt pool geometry in laser powder bed fusion additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 32 (2020) 101030. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101030>.
- [219] R. Ding, J. Yao, B. Du, K. Li, T. Li, L. Zhao, Y. Guo, Effect of Shielding Gas Volume Flow on the Consistency of Microstructure and Tensile Properties of 316L Manufactured by Selective Laser Melting, *Metals* 11 (2021) 205. <https://doi.org/10.3390/met11020205>.

- [220] J. Gubicza, Annealing-Induced Hardening in Ultrafine-Grained and Nanocrystalline Materials, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1900507. <https://doi.org/10.1002/adem.201900507>.
- [221] T.S. Orlova, N.V. Skiba, A.M. Mavlyutov, M.Yu. Murashkin, R.Z. Valiev, M.Yu. Gutkin, Hardening by Annealing and Implementation of High Ductility of Ultra-Fine Grained Aluminum: Experiment and Theory, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 57 (2018) 224–240. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0068>.
- [222] X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji, Hardening by Annealing and Softening by Deformation in Nanostructured Metals, *Science* 312 (2006) 249–251. <https://doi.org/10.1126/science.1124268>.
- [223] J.J. Jonas, B. Heritier, M.J. Luton, Anneal hardening and flow softening in beta zirconiumniobium alloys, *Metall. Trans. A* 10 (1979) 611–620. <https://doi.org/10.1007/BF02658325>.
- [224] Q. Cheng, X.D. Xu, P. Xie, L.L. Han, J.Y. He, X.Q. Li, J. Zhang, Z.T. Li, Y.P. Li, B. Liu, T.G. Nieh, M.W. Chen, J.H. Chen, Unveiling anneal hardening in dilute Al-doped Al CoCrFeMnNi ($x = 0, 0.1$) high-entropy alloys, *J. Mater. Sci. Technol.* 91 (2021) 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.053>.
- [225] J.M. Vitek, H. Warlimont, The mechanism of anneal hardening in dilute copper alloys, *Metall. Trans. A* 10 (1979) 1889–1892. <https://doi.org/10.1007/BF02811734>.
- [226] Y. Tomokiyo, N. Kuwano, T. Eguchi, Short Range Ordering in deformed Cu-Al alloys, *Trans. JIM* 16 (1974).
- [227] J. Gu, M. Song, Annealing-induced abnormal hardening in a cold rolled CrMnFeCoNi high entropy alloy, *Scr. Mater.* 162 (2019) 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.042>.
- [228] M. Jiao, Z. Lei, Y. Wu, J. Du, X.-Y. Zhou, W. Li, X. Yuan, X. Liu, X. Zhu, S. Wang, H. Zhu, P. Cao, X. Liu, X. Zhang, H. Wang, S. Jiang, Z. Lu, Manipulating the ordered oxygen complexes to achieve high strength and ductility in medium-entropy alloys, *Nat. Commun.* 14 (2023) 806. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36319-0>.
- [229] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, G.D. Janaki Ram, T. Starr, B. Stucker, Influence of defects on mechanical properties of Ti–6Al–4V components produced by selective laser melting and electron beam melting, *Mater. Des.* 86 (2015) 545–554. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.147>.
- [230] R.I. Revilla, M. Van Calster, M. Raes, G. Arroud, F. Andreatta, L. Pyl, P. Guillaume, I. De Graeve, Microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel prepared using different additive manufacturing methods: A comparative study bringing insights into the impact of microstructure on their passivity, *Corros. Sci.* 176 (2020) 108914. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108914>.
- [231] T.B. Kardos, Cellular Responses to Metal Ions Released From Implants, *J. Oral Implantol.* 40 (2014) 294–298. <https://doi.org/10.1563/AAID-JOI-D-11-00249>.
- [232] Y. Li, C. Wong, J. Xiong, P. Hodgson, C. Wen, Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements, *J. Dent. Res.* 89 (2010) 493–497. <https://doi.org/10.1177/0022034510363675>.
- [233] F. Arjmand, A. Mourgout, A. Chali, M. Djemai, C. Langueh, E. Peroni, M. Boissiere, S. Ammar, G. Dirras, Processing and characterization of a Ti39Nb28Zr28Mo2.5Ta2.5 multiprincipal element alloy for medical implants, (n.d.).

RÉSUMÉ

Dans le contexte mondial du vieillissement de la population et du besoin croissant d'implants, le développement de solutions matériau répondant à la fois à des critères stricts de biocompatibilité et de performances mécaniques est crucial. Pour répondre à ces défis, une nouvelle famille d'alliages a été développée, combinant deux concepts métallurgiques : la fabrication additive, avec notamment la fusion laser sur lit de poudre (L-PBF), ainsi que les alliages biocompatibles à éléments principaux multiples (MPEA). C'est donc dans cette idée d'innovation et de progrès que ce travail de recherche porte sur le système $(\text{Ti}_{41.2}\text{Nb}_{29.4}\text{Zr}_{29.4})_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{Ta}_x$. Après une étape d'optimisation du procédé pour obtenir des matériaux aux propriétés optimales, deux nuances d'alliages ont été obtenues : $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$ et $\text{Ti}_{39}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{28}\text{Mo}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}$ (TNZMT15 et TNZMT5). Ces alliages se distinguent par leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment le TNZMT5, avec un module d'élasticité compris entre 55 et 77 GPa, bien inférieur à celui du titane et de ses alliages (110-120 GPa), et une limite d'élasticité supérieure à 1 GPa. Après post-traitement, une augmentation de la dureté et de la contrainte d'écoulement en compression est observée (recuit de durcissement). Cette amélioration des propriétés mécaniques est concomitante à la disparition des microségrégations issues des cellules de solidification initialement présentes dans le matériau après fabrication. La réponse biologique à court terme a été évaluée et a montré l'innocuité du TNZMT5, soulignant encore le fort potentiel des matériaux élaborés pour l'application visée.

Mots clés : Alliages à éléments principaux multiples, Fusion laser sur lit de poudre, Biomatériaux, Traitement thermique.

ABSTRACT

In the global context of population aging and the increasing need for implants, the development of material solutions that meet both strict biocompatibility and mechanical performance criteria is crucial. To meet these challenges, a new family of alloy has been developed, combining two concepts: additive manufacturing, especially with laser powder bed fusion (L-PBF), and biocompatible multi-principal element alloys (MPEA). Therefore, it's with this idea of innovation and progress that this work focuses on the system $(\text{Ti}_{41.2}\text{Nb}_{29.4}\text{Zr}_{29.4})_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{Ta}_x$. After a process optimization step to obtain materials with optimal properties, two alloy types were obtained: $\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Mo}_{7.5}\text{Ta}_{7.5}$ and $\text{Ti}_{39}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{28}\text{Mo}_{2.5}\text{Ta}_{2.5}$ (TNZMT15 and TNZMT5). These alloys stand out for their excellent mechanical properties, especially TNZMT5, with a modulus of elasticity between 55 and 77 GPa, much lower than that of titanium and its alloys (110-120 GPa) and with a yield strength greater than 1 GPa. After post-treatment, an increase is observed in hardness and flow stress in compression (annealing hardening). This improvement in mechanical properties is concomitant with the disappearance of the microsegregations arising from solidification cells in the as-built manufacturing material. The biological response in short term has been investigated and proved the non-toxicity of the TNZMT5, further emphasizing the excellence of the mechanical properties of these alloys.

Keywords : Multi-principal element alloys, Laser powder bed fusion, biomaterials, heat treatment.