

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 141 084

②1 N° d'enregistrement national : **22 10958**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 22 F 10/28 (2022.01), B 22 F 10/25, 1/12, B 33 Y 10/00, 70/00, C 09 K 11/08**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② **Date de dépôt** : 21.10.22.

⑫③ **Priorité** :

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 26.04.24 Bulletin 24/17.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s)** : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : BASLARI Christina, DE SOUSA NOBRE CATTOEN Sonia, PACQUENTIN Wilfried et MASKROT Hicham.

⑦③ **Titulaire(s)** : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

⑦④ **Mandataire(s)** : BREVALEX.

⑫④ **Procédé de fabrication par fabrication additive d'une pièce métallique comprenant des inclusions d'au moins un composé luminophore.**

⑫⑤ L'invention concerne un procédé de fabrication d'une pièce en alliage métallique par fabrication additive, ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et ladite pièce comprenant, en outre, des inclusions d'un composé luminophore consistant en un oxyde métallique dopé par ledit élément métallique A, ledit procédé comprenant au moins une étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore par une technique de fabrication additive choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre, à partir d'une poudre d'alliage métallique comprenant l'élément métallique A et d'une poudre précurseur dudit composé luminophore, ladite poudre précurseur consistant en une poudre dudit oxyde métallique éventuellement dopé par un élément métallique différent dudit élément métallique A, ledit composé luminophore étant formé in situ, lors de la mise en œuvre de la technique de fabrication additive, par diffusion atomique d'une partie de l'élément métallique A de l'alliage métallique vers l'oxyde métallique et échange dudit élément métallique A avec un élément métallique de l'oxyde métallique.

FR 3 141 084 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication par fabrication additive d'une pièce métallique comprenant des inclusions d'au moins un composé luminophore

Domaine technique

- [0001] La présente invention a trait à un procédé de fabrication par fabrication additive d'une pièce en alliage métallique, telle qu'une pièce en acier, comprenant au moins un composé luminophore. La présente invention trouve naturellement son application dans tous types d'industries souhaitant concevoir des pièces métalliques présentant des propriétés optiques par incorporation de composé(s) luminophore(s) dans lesdites pièces.
- [0002] Classiquement, les pièces en alliage métallique comprenant des additifs sont préparées par une étape de co-broyage mécanique et très énergétique (par exemple, *via* un broyeur à boulets ou un attriteur) d'une poudre d'un alliage métallique destiné à entrer dans la constitution de la pièce et d'une poudre du composé luminophore, ladite étape de co-broyage étant suivie d'une étape de frittage du mélange des poudres pour former la pièce métallique souhaitée. La fabrication des pièces en alliage métallique par cette voie ne permet pas d'obtenir facilement des pièces de formes trop complexes, du fait de la difficulté d'obtenir des moules appropriés pour ce type de formes.
- [0003] Ainsi, au vu de ce qui existe déjà, les auteurs de la présente invention se sont proposé de mettre au point un procédé de fabrication d'une pièce en alliage métallique mettant à profit une technique spécifique de fabrication additive et les avantages en découlant, telle que les conditions opératoires pour permettre la formation du ou des composés luminophores inclus dans ladite pièce et une plus grande variété de formes pouvant être atteinte, ce qui permet d'élargir ainsi le champ d'application dans tous les domaines nécessitant l'utilisation de pièces métalliques à propriétés luminophores.

Exposé de l'invention

- [0004] Ainsi, l'invention a trait à un procédé de fabrication d'une pièce en alliage métallique par fabrication additive, ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et ladite pièce comprenant, en outre, des inclusions d'un composé luminophore consistant en un oxyde métallique dopé par ledit élément métallique A, ledit procédé comprenant au moins une étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore par une technique de fabrication additive choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre, à partir d'une poudre d'alliage métallique comprenant l'élément métallique A et d'une poudre précurseur dudit composé

luminophore, ladite poudre précurseur consistant en une poudre dudit oxyde métallique éventuellement dopé par un élément métallique différent dudit élément métallique A, ledit composé luminophore étant formé *in situ*, lors de la mise en œuvre de la technique de fabrication additive, par diffusion atomique d'une partie de l'élément métallique A de l'alliage métallique vers l'oxyde métallique et échange dudit élément métallique A avec un élément métallique de l'oxyde métallique.

- [0005] L'alliage métallique peut être de l'acier comprenant, comme élément A, du chrome. Plus spécifiquement, l'alliage métallique peut être de l'acier comprenant, outre du chrome, un ou plusieurs éléments choisis parmi le manganèse, le phosphore, le soufre, le silicium, le nickel, le molybdène, le cobalt et les mélanges de ceux-ci.
- [0006] Plus particulièrement, l'alliage métallique de la pièce métallique peut être de l'acier austénitique, par exemple, un acier austénitique de la nuance 1.4404 ou 316L.
- [0007] Le composé luminophore consistant en un oxyde métallique dopé par ledit élément métallique A peut être un oxyde métallique dopé par du chrome (auquel cas l'élément A correspond au chrome), étant entendu que cet oxyde métallique ainsi dopé doit présenter des propriétés luminophores, c'est-à-dire une aptitude à émettre de la lumière après excitation. Plus particulièrement, le composé luminophore peut être un oxyde de type grenat répondant à la formule $Y_3Al_5O_{12}$ (connu également par l'acronyme YAG) dopé par du chrome (dénommé YAG : Cr^{3+}), ce qui signifie autrement dit qu'une partie de l'aluminium du YAG est substituée par du chrome, ledit oxyde pouvant être dopé, en plus, par un autre élément métallique, tel que du cérium. Ainsi, plus spécifiquement, le composé luminophore peut être un oxyde de type grenat répondant à la formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé par du cérium et par du chrome, le cérium étant en substitution sur les sites dodécaédriques de l'yttrium et le chrome étant en substitution sur les sites octaédriques de l'aluminium. Le composé YAG dopé, à la fois, par du chrome Cr^{3+} et du cérium Ce^{3+} présente une luminescence à la fois dans le rouge (soit entre 650 nm et 750 nm) due au dopage *in situ* du Cr^{3+} et une luminescence dans le vert/jaune (soit entre 500 nm et 575 nm) due au Ce^{3+} présent initialement dans le cristal de YAG.
- [0008] En variante, le composé luminophore peut être un oxyde de type spinelle dopé par du chrome.
- [0009] En outre, le procédé peut comprendre au moins une étape de formation d'une couche constituée dudit alliage métallique comprenant un élément métallique A par une technique de fabrication additive choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre à partir d'une poudre consistant en une poudre d'alliage métallique comprenant l'élément métallique A.
- [0010] Ainsi, le procédé couvre la fabrication des pièces suivantes :
- [0011] -une pièce dont chaque couche formée par le procédé est une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit

composé luminophore, auquel cas il n'y aura pas mise en œuvre de l'étape de formation mentionnée juste ci-dessus ;

- [0012] -dans le cas contraire, c'est-à-dire, dans le cas où il y aura mise en œuvre, une ou plusieurs fois, de l'étape de formation mentionnée juste ci-dessus, une pièce dont au moins une des couches formée par le procédé est une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore et au moins une des couches formée par le procédé est une couche constituée dudit alliage métallique comprenant un élément métallique A et ce indépendamment de la manière dont ces couches sont agencées les unes par rapport aux autres.
- [0013] Que ce soit pour l'une ou l'autre des étapes de formation susmentionnées, celles-ci sont mises en œuvre par une technique de fabrication additive spécifique choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre.
- [0014] En particulier, selon un premier mode de réalisation, chaque étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore et, le cas échéant, chaque étape d'une couche constituée dudit alliage métallique comprenant un élément métallique A peuvent être mises en œuvre par un procédé de fusion laser de poudre projetée, connu également sous les appellations suivantes : procédé de fabrication directe par laser ou encore plus précisément, procédé de fabrication directe par fusion laser de poudre projetée ou encore procédé LMD (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « *Laser Metal Deposition* ») ou encore procédé DED (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « *Directed Energy Deposition* »). De manière générale, le procédé de fusion laser de poudre projetée repose sur l'utilisation combinée d'un laser de puissance et d'un dispositif de distribution de poudre(s) (classiquement, une buse) coaxial ou à injection latérale. D'un point de vue concret, pour chaque couche à déposer, la poudre ou le mélange de poudres, transporté(e) par un gaz vecteur (par exemple, de l'argon, de l'hélium, de l'azote) est fondue, en tout ou partie, au contact du faisceau laser, la fusion pouvant être parachevée au contact du bain liquide métallique formé sur le substrat (ou plateau de fabrication) résultant de l'interaction laser-matériau, avant solidification de l'ensemble (poudre fondue +bain liquide métallique résultant de la fusion des couches inférieures). Le déplacement du laser, du dispositif de distribution de poudre(s) et le substrat sont pilotés par rapport à un modèle numérique défini en formation de la pièce à obtenir.
- [0015] Le procédé de fusion laser de poudre projetée dépend de plusieurs paramètres et, notamment des caractéristiques de la poudre ou du mélange de poudres, de la nature et la puissance du laser, de la vitesse de balayage laser, du débit de poudre, de l'épaisseur de couche souhaitée, de la distance entre chaque cordon de fabrication. L'homme du

métier déterminera, si besoin est, par des essais préalables, ces différents paramètres, en fonction de la pièce métallique qu'il souhaite obtenir.

- [0016] En particulier, lorsque le composé luminophore est un composé du type YAG dopé au cérium et au chrome et que le mélange de poudres projeté comprend une poudre d'acier 316L et une poudre YAG dopé au cérium, les paramètres de la ou des étapes de formation de la couche comprenant de l'acier 316L et des inclusions de YAG dopé au cérium et au chrome peuvent être les suivants :
- [0017] -pour une machine OPTOMECC, un laser fibre dopé à l'ytterbium, une longueur d'onde de 1064 nm et un spot laser de 1,2 mm pour une distance de travail fixée à 12 mm ;
- [0018] -une puissance laser allant de 300 W à 1000 W ;
- [0019] -une vitesse de balayage allant de 1 mm/s à 100 mm/s ;
- [0020] -un débit de poudre allant de 0,5 rpm à 20 rpm (rpm correspondant à la vitesse de rotation du moteur de distribution de poudre) ;
- [0021] -une distance inter-cordon allant de 0,1 mm à 2 mm et une épaisseur de couche de 0,1 mm à 2 mm.
- [0022] Plus spécifiquement, lorsque le composé luminophore est un composé du type YAG dopé au cérium et au chrome et que la poudre précurseur dudit composé est une poudre d'un composé du type YAG dopé au cérium, la fluence laser, lors de l'étape de formation, s'échelonne avantageusement de 265 W/mm² à 900 W/mm².
- [0023] En particulier, lorsque la poudre projetée est une poudre d'acier 316L, les paramètres de la ou des étapes de formation de la couche constituée d'acier 316L sont les suivants :
- [0024] -une morphologie sphérique de poudre et présentant, avantageusement, une granulométrie allant de 45 µm à 106 µm ;
- [0025] -pour une machine OPTOMECC, un laser fibre dopé à l'ytterbium, une longueur d'onde de 1064 nm et un spot laser de 1,2 mm pour une distance de travail de 12 mm entre la buse de projection laser et le substrat ;
- [0026] -une puissance laser allant de 100 W à 1500 W ;
- [0027] -une vitesse de balayage allant 1 mm/s à 100 mm/s ;
- [0028] -un débit de poudre allant de 0,5 rpm à 20 rpm (rpm correspondant à la vitesse de rotation du moteur de distribution de poudre) ;
- [0029] -une distance inter-cordon allant de 0,1 mm à 2 mm et une épaisseur de couche de 0,1 mm à 2 mm.
- [0030] Pour chaque étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore, la poudre d'alliage métallique et la poudre précurseur dudit composé luminophore peuvent être distribuées *via* un seul distributeur de poudres (auquel cas, les deux

poudres forment un mélange dans le distributeur) ou peuvent être distribuées simultanément *via* deux distributeurs de poudres distincts.

- [0031] Dans le cas où la poudre d'alliage métallique et la poudre précurseur dudit composé luminophore sont distribuées simultanément *via* deux distributeurs de poudres distincts (étant entendu que les deux types de poudres doivent présenter une bonne coulabilité), la poudre d'alliage métallique et la poudre précurseur dudit composé luminophore présenteront, avantageusement, une morphologie sphérique avec une granulométrie allant de 45 µm à 106 µm. Avec l'utilisation de deux distributeurs de poudre distincts, il y a une possibilité de régler indépendamment le débit de poudre d'alliage métallique et le débit de poudre précurseur en fonction du pourcentage souhaité d'insertions de composé luminophore. Par exemple, pour obtenir une incorporation de composé luminophore à hauteur de 6,25% lors de la fabrication de la couche concernée, le débit de poudre d'alliage métallique peut être fixé à 3,75 rpm et le débit de poudre de poudre précurseur peut être fixé à 0,75 rpm.
- [0032] Selon un deuxième mode de réalisation, chaque étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore et, le cas échéant, chaque étape de formation d'une couche constituée dudit alliage métallique comprenant un élément métallique A peuvent être mises en œuvre par un procédé de fusion laser sur lit de poudre, connu également sous l'appellation de procédé LPBF (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « *Laser Powder Bed Fusion* ») ou SLM (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « *Selective Laser Melting* ») ou LBM (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « *Laser Beam Melting* »). De manière générale, le procédé LPBF consiste à étaler de la poudre sur un plateau de fabrication puis à passer un laser sur la poudre ainsi étalée pour faire fondre ladite poudre, la matière fondue se solidifiant ensuite par refroidissement, cette séquence d'étapes étant répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention de la pièce souhaitée. La trajectoire du laser est définie par un fichier numérique (fichier CAO puis sliceur qui va découper la pièce en couches).
- [0033] Le procédé de fusion laser sur lit de poudre dépend de plusieurs paramètres et, notamment des caractéristiques de la poudre, de la nature et la puissance du laser, de la vitesse de balayage laser, de l'épaisseur de couche et de la distance entre chaque cordon de fabrication. L'homme du métier déterminera, si besoin est, par des essais préalables, ces différents paramètres, en fonction de la pièce métallique qu'il souhaite obtenir.
- [0034] En particulier, lorsque le composé luminophore est un composé du type YAG dopé au cérium et au chrome et que le mélange comprend une poudre d'acier 316L et une poudre YAG dopé au cérium, les paramètres de la ou des étapes de formation de la couche comprenant de l'acier 316L et des inclusions de YAG dopé au cérium et au

chrome peuvent être les suivants :

- [0035] -pour une machine TruPrint 1000, un laser fibre dopé à l'ytterbium, une longueur d'onde de 1064 nm et un spot laser de 55 μm ;
- [0036] -une puissance laser allant de 20 W à 200 W ;
- [0037] -une vitesse de balayage allant 10 mm/s à 1300 mm/s ;
- [0038] -une épaisseur de couche allant de 10 μm à 100 μm ;
- [0039] -une distance inter-cordon allant de 10 μm à 150 μm .
- [0040] Plus spécifiquement, lorsque le composé luminophore est un composé du type YAG dopé au cérium et au chrome et que la poudre précurseur dudit composé est une poudre d'un composé du type YAG dopé au cérium, la fluence laser, lors de chaque étape de formation, s'échelonne avantageusement de 8400 W/mm² à 84000 W/mm².
- [0041] En particulier, lorsque la poudre est une poudre d'acier 316L, les paramètres de la ou des étapes de formation de la couche constituée d'acier 316L sont les suivants :
- [0042] -pour une machine TruPrint 1000, un laser fibre dopé à l'ytterbium, une longueur d'onde de 1064 nm et un spot laser de 55 μm ;
- [0043] -une puissance laser allant de 20 W à 500 W ;
- [0044] -une vitesse de balayage allant 10 mm/s à 3000 mm/s ;
- [0045] -une épaisseur de couche allant de 10 μm à 100 μm ;
- [0046] -une distance inter-cordon allant de 10 μm à 150 μm .
- [0047] Les poudres pour le procédé LPBF doivent présenter, avantageusement, une morphologie sphérique et une granulométrie allant de 15 μm à 45 μm .
- [0048] Que ce soit pour la technique de fusion laser de poudre projetée et de fusion laser sur lit de poudre, les auteurs de la présente invention ont pu mettre en évidence la formation *in situ* du composé luminophore concomitamment à la mise en œuvre de la technique choisie, l'énergie engagée pendant cette mise en œuvre permettant la diffusion atomique dudit élément métallique A dans l'oxyde métallique et l'échange dudit élément métallique A avec un élément métallique de l'oxyde métallique, ce processus pouvant être mis en évidence par des essais de spectroscopie laser et en analysant les bandes d'émission lumineuse du composé luminophore obtenu.
- [0049] Lorsque le composé luminophore est un composé de type grenat de formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé par du chrome et du cérium, la poudre précurseur dudit composé luminophore peut être une poudre de composé de type grenat de formule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé par du cérium.
- [0050] Avant la mise en œuvre des étapes de formation susmentionnées et lorsque la technique mise en œuvre est la technique LPBF ou, à défaut lorsque la technique mise en œuvre est la technique de fusion laser de poudre projetée et que l'une des poudres ne présente pas une bonne coulabilité, le procédé peut comprendre une étape de préparation préalable du mélange comprenant la poudre dudit alliage métallique et une

poudre précurseur dudit composé luminophore. Cette étape préalable de mélange est adaptée, avantageusement, lorsque l'une au moins des poudres ne présente pas une morphologie adaptée à une bonne coulabilité (par exemple, une poudre présentant une morphologie sphérique avec une granulométrie allant de 45 μm à 106 μm dans le cas où la technique choisie est la fusion laser sur poudre projetée). Cette étape de préparation peut consister à mettre en contact ladite poudre d'alliage métallique et ladite poudre précurseur et à soumettre le mélange résultant à toutes techniques de mélange permettant notamment d'améliorer sa coulabilité. En particulier, la mise en contact peut être effectuée dans un mélangeur rotatif ou dans un récipient soumis à une agitation par fixation à un agitateur.

- [0051] Dans ce dernier cas, des objets de désagglomération, tels que des billes, peuvent être ajoutés dans le récipient.
- [0052] En particulier, ces objets de désagglomération, tels que des billes, présentent une résistance suffisante et n'induisent pas de pollution du mélange de poudres. Il peut s'agir, en particulier, de billes en céramique(s) ou de billes métalliques et, plus spécifiquement encore, de billes en acier.
- [0053] Les billes peuvent présenter un diamètre allant de 5 mm à 15 mm, de préférence, de 3 mm à 7 mm et, encore plus spécifiquement, des billes présentant un diamètre d'environ 5 mm.
- [0054] Le rapport volumique entre les objets de désagglomération, tels que des billes, et les poudres (poudre atomisée+poudre d'oxyde(s)) peut aller de 0,5 à 3.
- [0055] Le réservoir, dans lequel sont placés les poudres et les objets de désagglomération de la poudre, peut être un réservoir en matériau plastique ou métallique, étant entendu que le matériau doit être suffisamment résistant pour résister sous les chocs induits par l'opération de mélange. Le réservoir peut être un réservoir présentant un volume allant de 1 à 2 litres.
- [0056] Le réservoir présente, avantageusement, un taux de remplissage allant de 30 à 70% (par exemple, égal à 40%), ce taux de remplissage correspondant au % de volume total du réservoir occupé par les poudres et les objets de désagglomération de la poudre.
- [0057] Le réservoir est fixé à un agitateur qui va imprimer au réservoir un mouvement d'agitation, cet agitateur pouvant être notamment un agitateur tridimensionnel, tel que ceux commercialisés sous la marque Turbula®. Dans un tel agitateur, le réservoir est soumis à un mouvement tridimensionnel du fait de l'action de l'agitateur et le contenu du réservoir (à savoir, les poudres et les objets de désagglomération de la poudre) est ainsi soumis à un mouvement pulsé changeant continuellement.
- [0058] Enfin, quelle que soit la technique de fabrication additive retenue, les étapes de formation de couches sont répétées autant de fois que possible jusqu'à obtention de la pièce désirée avec une épaisseur et une forme choisies.

[0059] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description détaillée non limitative ci-dessous.

Brève description des dessins

[0060] [Fig.1] représente une photographie d'une coupe de l'échantillon avec insertion du composé luminophore obtenu selon l'exemple 1, les particules foncées correspondant aux particules luminescentes, les vues agrandies au-dessus de la photographie correspondant aux différents spots pour les essais de spectroscopie laser.

[0061] [Fig.2] est un graphique illustrant l'évolution de l'intensité I (en unités arbitraire u.a) en fonction de la longueur d'onde λ (en nm), la courbe a) correspondant au spot 1 de l'échantillon de la [Fig.1], la courbe b) au spot 2 de l'échantillon de la [Fig.1], la courbe c) au spot 3 de l'échantillon de la [Fig.1] et la courbe d) au spot 4 de l'échantillon de la [Fig.1].

[0062] [Fig.3] représente une photographie d'une coupe de l'échantillon avec insertion du composé luminophore obtenu selon l'exemple 2.

[0063] [Fig.4] représente un graphique illustrant l'évolution de l'intensité I (en unités arbitraire u.a) en fonction de la longueur d'onde λ (en nm), la courbe a) correspondant au spot 2 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe b) au spot 4 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe c) au spot 5 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe d) au spot 6 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe e) au spot 7 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe f) au spot 9 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe g) au spot 10 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe h) au spot 15 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe i) au spot 18 de l'échantillon de la [Fig.3] et la courbe j) au spot 20 de l'échantillon de la [Fig.3].

[0064] EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS EXEMPLE 1

[0065] Cet exemple illustre la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention pour la fabrication par LMD d'une pièce en acier austénitique de nuance 316L comprenant des inclusions d'un composé luminophore du type YAG dopé au cérium et au chrome.

[0066] Avant de fabriquer la pièce en tant que telle, il est préparé, de manière préalable, un mélange de poudres comprenant la poudre constituée exclusivement par l'acier austénitique 316L et une poudre précurseur du composé luminophore, cette poudre précurseur étant constituée exclusivement d'un composé du type YAG dopé au cérium Ce^{3+} . Pour ce faire, la poudre d'acier austénitique 316L présente une granulométrie allant de 45 μm à 106 μm , une densité apparente de 4,02 g/cm^3 , une densité tapée de 4,77 g/cm^3 et une coulabilité de 17,70 s/50 g (déterminée avec un cône de Hall) et la poudre précurseur du composé luminophore présente une granulométrie allant de 6,6 μm à 37,3 μm à raison de 5% massique par rapport à la masse totale du mélange sont

mélangées par mécanosynthèse pendant 15 heures à une vitesse de rotation de 400 tours/minute.

- [0067] Puis, dans un premier temps, il est procédé au dépôt de 8 couches à partir d'une poudre constituée exclusivement par l'acier austénitique 316L, chaque couche étant déposée au moyen d'une machine de projection laser OPTOMECA avec un laser infrarouge fibré et dopé à l'ytterbium présentant une longueur d'onde de 1064 nm et un spot de 1,2 mm, les autres paramètres utilisés étant les suivants :
- [0068] -Distance de travail : 12 mm ;
- [0069] -Puissance du laser : 450 W ;
- [0070] -Vitesse de balayage : 5 mm/s ;
- [0071] -Débit de poudre : 2 rpm ;
- [0072] -Distance inter-cordon : 0,84 mm et épaisseur de couche : 0,5 mm.
- [0073] Dans un deuxième temps, le mélange ainsi obtenu est déposé également par LMD sur les couches préalablement déposées par LMD, sous forme de deux couches, selon un fluage laser de 398 W/mm² (puissance laser délivrée par cm²), moyennant quoi le composé luminophore s'insère sur les dernières couches de fabrication du composé métallique, comme illustré sur la [Fig.1] représentant une photographie d'une coupe de l'échantillon avec insertion du composé luminophore, les particules foncées correspondant aux particules luminescentes.
- [0074] Des essais de spectroscopie laser pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm ont été effectués selon différents spots (indiqués sur la [Fig.1], spot 1, spot 2, spot 3 et spot 4), les résultats étant reportés sur la [Fig.2], illustrant l'évolution de l'intensité I (en unités arbitraire u.a) en fonction de la longueur d'onde λ (en nm), la courbe a) correspondant au spot 1 de l'échantillon de la [Fig.1], la courbe b) au spot 2 de l'échantillon de la [Fig.1], la courbe c) au spot 3 de l'échantillon de la [Fig.1] et la courbe d) au spot 4 de l'échantillon de la [Fig.1]. Il ressort que, pour l'échantillon, l'émission du cérium est toujours présente, laquelle se caractérise par une bande d'émission large située entre 500 et 575 nm mais également une nouvelle bande apparaît avec des pics s'échelonnant de 650 nm à 750 nm correspondant à une nouvelle phase correspondant à Y₃Al₅O₁₂: Cr ou autrement dit au composé YAG dopé au chrome. Etant donné que l'émission simultanée des ions Ce³⁺ et des ions Cr³⁺ est observée, cela prouve que le composé luminophore est un composé YAG dopé à la fois par du cérium (ce qu'il subsiste du dopage d'origine) et par du chrome (ce qu'il résulte de la diffusion atomique *in situ* du chrome de l'alliage métallique vers le composé YAG lors du dépôt par LMD grâce aux hautes températures mises en jeu lors de ce dépôt). Sans être lié par la théorie, le chrome présent dans l'acier 316L diffuse vers le composé précurseur YAG :Ce et prend la place d'une partie de l'aluminium sur les sites octaédriques de la structure cristallographique du YAG, l'incorporation du

chrome induisant des pics d'émission dans la région du rouge (soit entre 650 nm et 750 nm).

- [0075] Les particules de composé luminophore présentent une taille moyenne de 200 μm , ce qui correspond à une taille supérieure à la taille de la poudre précurseur, ce qui pourrait s'expliquer par un phénomène de coalescence lors de la fusion de la poudre suivi d'une solidification.
- [0076] En variante, une pièce métallique a été préparée sur la base des mêmes conditions que celles qui ont été mentionnées ci-dessus, si ce n'est la préparation du mélange qui a été obtenu au moyen d'un agitateur tridimensionnel de type Turbula.
- [0077] Pour ce faire, la poudre d'acier 316L (237,5 g) et la poudre de YAG :Ce (12,5 g) à raison de 2% massique par rapport à la masse totale du mélange de poudres sont placées dans un même flacon en plastique (de la marque VWR, en PE-BD translucide et de 1L) en présence de billes en acier (1010 g) de 5 mm de diamètre, le taux de remplissage du flacon étant de 40%.
- [0078] Le flacon est fermé puis fixé à un agitateur de la marque Turbula®, le modèle étant proche du Turbula® type T2F, avec des dimensions de 500*600*400 mm, une charge maximale du récipient allant de 6 à 10 kg et une fréquence du mouvement allant de 23 à 101 min^{-1} et l'agitation est pratiquée pendant une durée de 18 heures, le récipient étant fixé à une nacelle par des élastiques puis des mouvements tridimensionnels pulsatoires cadencés lui sont appliqués pendant cette durée.
- [0079] Une fois le mélange achevé, le contenu du flacon est récupéré et la poudre et les billes sont séparées en utilisant un simple tamis.
- [0080] La pièce métallique ainsi obtenue est soumise également à des essais de spectroscopie laser pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, qui permettent également de détecter la phase YAG dopée au chrome, ce qui démontre que la technique de mélange pour la préparation du mélange de poudre n'a pas d'influence sur l'obtention du composé luminophore. Par ailleurs, il ressort que la phase YAG dopée au chrome apparaît tant avec le mélange de poudres à 2% de poudre YAG : Ce qu'avec le mélange de poudres à 5% de poudre YAG : Ce, ce qui montre que la quantité de poudre YAG : Ce dans le mélange n'a pas d'influence sur l'obtention de cette phase.

EXEMPLE 2

- [0081] Cet exemple illustre la mise en œuvre du procédé conforme à l'invention pour la fabrication d'une pièce en acier austénitique de nuance 316L comprenant des inclusions d'un composé luminophore du type YAG dopé au cérium et au chrome.
- [0082] Avant de fabriquer la pièce en tant que telle, il est préparé, de manière préalable, un mélange de poudres comprenant la poudre constituée exclusivement par l'acier austénitique 316L et une poudre précurseur du composé luminophore, cette poudre

précurseur étant constituée exclusivement d'un composé du type YAG dopé au cérium Ce^{3+} . Pour ce faire, une poudre d'acier austénitique 316L (154 g) répondant aux mêmes caractéristiques que celles définies ci-dessous et une poudre précurseur du composé luminescent, en l'occurrence YAG dopé au cérium (8 g) présentant une granulométrie allant de 6,6 μm à 37,3 μm sont mises dans un flacon. Le flacon est ensuite fermé et fixé à un agitateur Turbula®, le modèle étant proche du Turbula® type T2F avec des dimensions de 500*600*400 mm, une charge maximale de flacon allant de 6 à 10 kg et une fréquence de mouvement allant de 23 à 101 min^{-1} . Le flacon est fixé à une nacelle par des élastiques puis des mouvements tridimensionnels pulsatoires cadencés lui sont appliqués pendant 18 heures.

[0083] Puis, dans un premier temps, il est procédé au dépôt de 434 couches constituées d'acier austénitique 316L à partir d'une poudre présentant une granulométrie allant de 15 μm à 45 μm , une densité apparente de 4,42 g/cm^3 , une coulabilité de 13 s/50 g (déterminée au moyen d'un cône de Hall), chaque couche étant déposée par un procédé de fusion laser sur lit de poudre (technique LPBF) avec un laser infrarouge fibré et dopé à l'ytterbium présentant une longueur d'onde de 1064 nm et un spot de 55 μm , les autres paramètres utilisés étant les suivants :

[0084] -Puissance du laser : 165 W ;

[0085] -Vitesse de balayage : 950 mm/s ;

[0086] -Distance inter-cordon : 50 μm et épaisseur de couche : 30 μm .

[0087] Dans un deuxième temps, il est procédé, à partir du mélange susmentionné, au dépôt de 33 couches, chaque couche étant déposée par un procédé de fusion laser sur lit de poudre (technique LPBF) avec un laser infrarouge fibré et dopé à l'ytterbium présentant une longueur d'onde de 1064 nm et un spot de 55 μm , les autres paramètres utilisés étant les suivants :

[0088] -Puissance du laser : 80 W ;

[0089] -Vitesse de balayage : 350 mm/s ;

[0090] -Distance inter-cordon : 50 μm et épaisseur de couche : 30 μm .

[0091] moyennant quoi le composé luminescent s'insère, selon une épaisseur de 1 mm, sur les dernières couches de fabrication du composé métallique, comme illustré sur la [Fig.3] représentant une photographie d'une coupe de l'échantillon avec insertion du composé luminescent, les particules foncées correspondant aux particules lumineuses.

[0092] Des essais de spectroscopie laser pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm ont été effectués selon différents spots (indiqués sur la [Fig.3], par des carrés numérotés respectivement 2, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 15, 18 et 20), les résultats étant reportés sur la [Fig.4], illustrant l'évolution de l'intensité I (en unités arbitraire u.a) en fonction de la longueur d'onde λ (en nm), la courbe a) correspondant au spot 2 de l'échantillon

de la [Fig.3], la courbe b) au spot 4 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe c) au spot 5 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe d) au spot 6 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe e) au spot 7 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe f) au spot 9 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe g) au spot 10 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe h) au spot 15 de l'échantillon de la [Fig.3], la courbe i) au spot 18 de l'échantillon de la [Fig.3] et la courbe j) au spot 20 de l'échantillon de la [Fig.3].

[0093] Le spectre illustre une bande large avec un pic aux alentours de 540 nm, ce qui correspond à l'émission due au cérium. Comparé à l'émission initiale avant fabrication (pics aux alentours de 570 nm), la bande du cérium après fabrication est caractérisée par un décalage vers la gauche ce qui est expliqué par le fait que l'environnement cristallin autour de l'ion Ce après fabrication a changé (présence de Cr et potentiellement d'autres éléments de l'acier 316L dans la matrice YAG) et cela amène donc à un décalage vers des longueurs d'ondes plus courtes. Ensuite, la zone allant de 650 à 750 nm correspond à l'émission du chrome. En particulier, le pic à 688 nm est le pic caractéristique des R-lines du Cr dopé dans la matrice YAG.

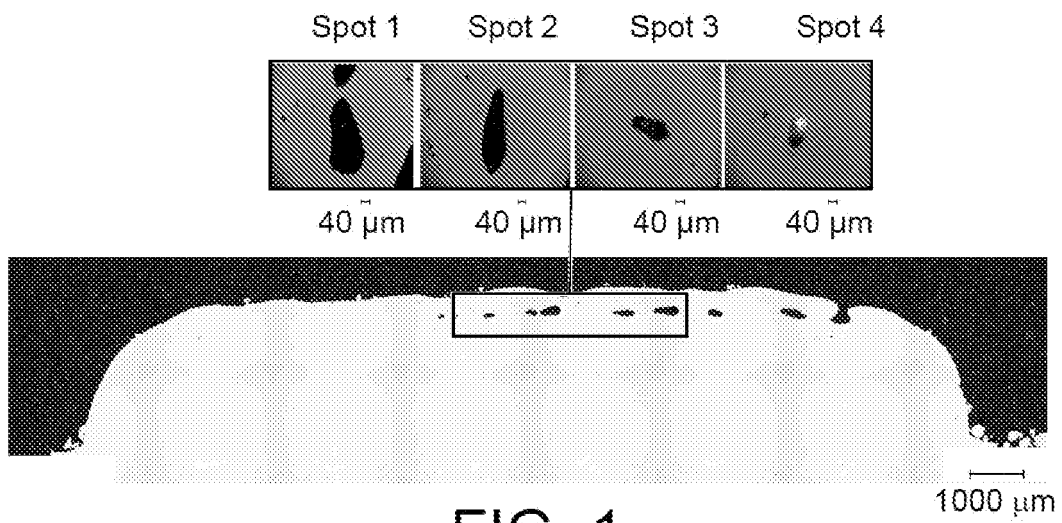
[0094] On remarque également que les particules ne présentent pas toutes la même intensité. L'intensité dépend de la cristallinité de la particule, des défauts présents dans la matrice luminescente ainsi que du transfert d'énergie entre le cérium et le chrome.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication d'une pièce en alliage métallique par fabrication additive, ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et ladite pièce comprenant, en outre, des inclusions d'un composé luminophore consistant en un oxyde métallique dopé par ledit élément métallique A, ledit procédé comprenant au moins une étape de formation d'une couche comprenant ledit alliage métallique comprenant un élément métallique A et des inclusions dudit composé luminophore par une technique de fabrication additive choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre, à partir d'une poudre d'alliage métallique comprenant l'élément métallique A et d'une poudre précurseur dudit composé luminophore, ladite poudre précurseur consistant en une poudre dudit oxyde métallique éventuellement dopé par un élément métallique différent dudit élément métallique A, ledit composé luminophore étant formé *in situ*, lors de la mise en œuvre de la technique de fabrication additive, par diffusion atomique d'une partie de l'élément métallique A de l'alliage métallique vers l'oxyde métallique et échange dudit élément métallique A avec un élément métallique de l'oxyde métallique.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, comprenant, en outre, au moins une étape de formation d'une couche constituée dudit alliage métallique comprenant un élément métallique A par une technique de fabrication additive choisie parmi la fusion laser de poudre projetée et la fusion laser sur lit de poudre à partir d'une poudre consistant en une poudre d'alliage métallique comprenant l'élément métallique A.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'alliage métallique est de l'acier comprenant, comme élément A, du chrome.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alliage métallique est de l'acier comprenant, outre du chrome, un ou plusieurs éléments choisis parmi le manganèse, le phosphore, le soufre, le silicium, le nickel, le molybdène, le cobalt et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alliage métallique est un acier austénitique.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alliage métallique est un acier austénitique de la nuance 1.4404 ou 316L.

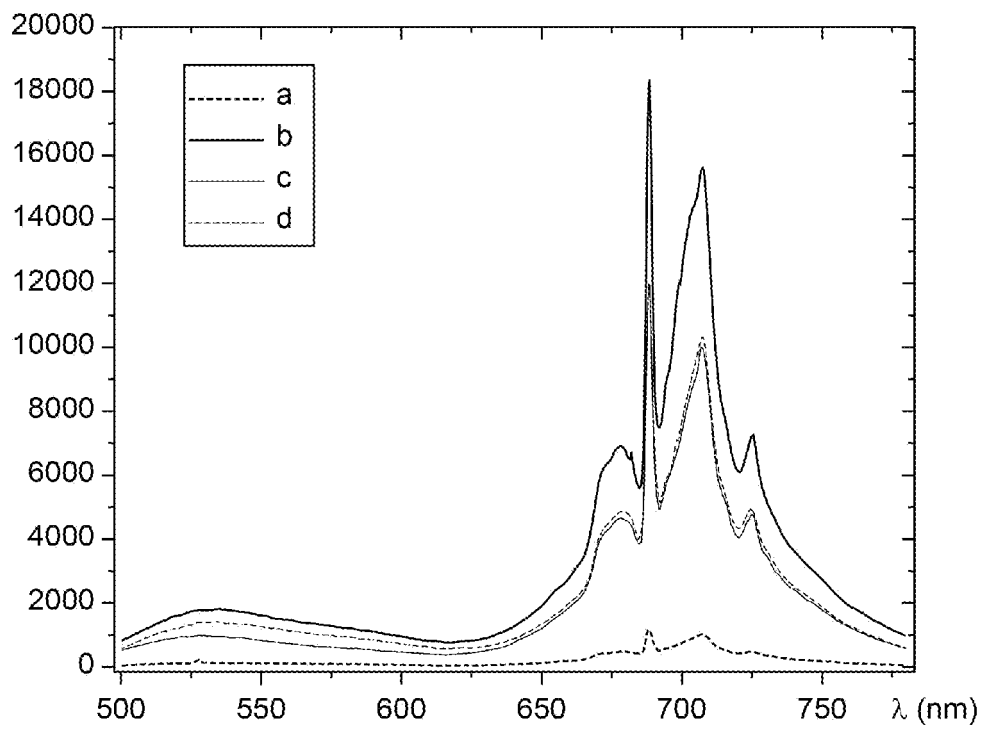
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé luminophore, lorsque l'élément métallique A est le chrome, est un oxyde de type grenat répondant à la formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé par du chrome.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé luminophore, lorsque l'élément métallique A est le chrome, est un oxyde de type grenat répondant à la formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé par du cérium et par du chrome.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 7, dans lequel, lorsque le composé luminophore est un composé de type grenat de formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé par du chrome et du cérium, la poudre précurseur dudit composé luminophore est une poudre de composé de type grenat de formule $Y_3Al_5O_{12}$ dopé par du cérium.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

I (u.a.)



[Fig. 3]

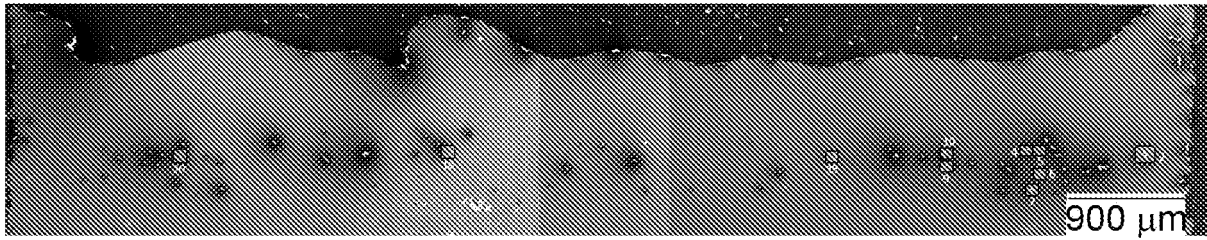


FIG. 3

[Fig. 4]

I (u.a.)

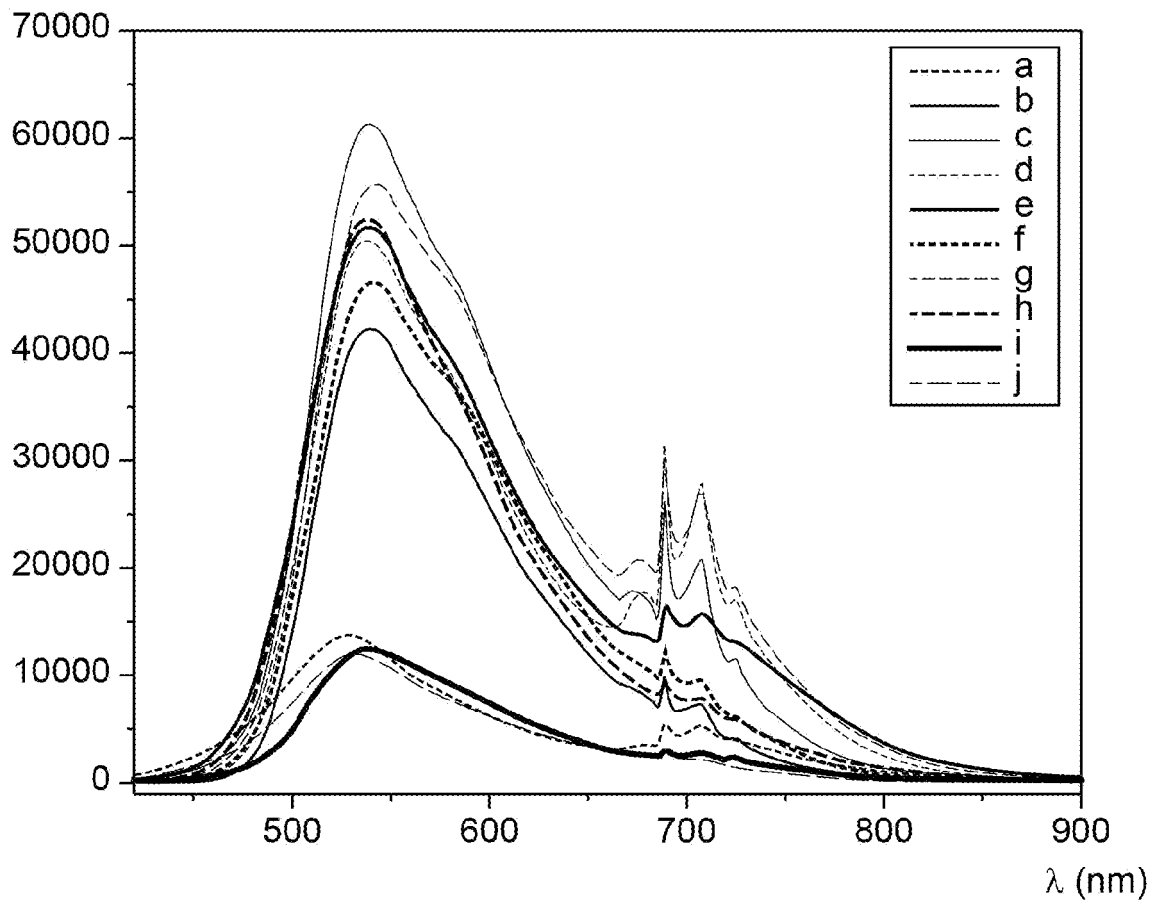


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 911570
FR 2210958

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 10 2014 117519 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 2 juin 2016 (2016-06-02)	1-9	B22F10/28 B22F10/25
Y	* revendications 1, 5, 8 * * alinéas [0014], [0045], [0052] - [0054], [0059] * * figure 4 *	1-9	B22F1/12 B33Y10/00 B33Y70/00 C09K11/08
X	US 2020/157009 A1 (PORRET JOEL [CH] ET AL) 21 mai 2020 (2020-05-21)	1-9	
Y	* revendication 17 * * alinéas [0048] - [0050] *	1-9	
A	US 2013/314504 A1 (ZENZINGER GUENTER [DE] ET AL) 28 novembre 2013 (2013-11-28) * alinéas [0007], [0031] *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			B22F B23K B33Y C09K C22C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 avril 2023		Traon, Nicolas	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2210958 FA 911570**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **14-04-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102014117519 A1	02-06-2016	AUCUN	

US 2020157009 A1	21-05-2020	CN 111197139 A	26-05-2020
		EP 3653744 A1	20-05-2020
		JP 6871994 B2	19-05-2021
		JP 2020084324 A	04-06-2020
		US 2020157009 A1	21-05-2020

US 2013314504 A1	28-11-2013	EP 2666612 A1	27-11-2013
		US 2013314504 A1	28-11-2013
