

Titre: Développement de méthodes d'échantillonnage de particules de poudre modifiées lors d'impressions par FSL de l'alliage de titane Ti64
Title:

Auteur: Julien Bissonnette
Author:

Date: 2021

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bissonnette, J. (2021). Développement de méthodes d'échantillonnage de particules de poudre modifiées lors d'impressions par FSL de l'alliage de titane Ti64 [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/9134/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/9134/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Gilles L'Espérance
Advisors:

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement de méthodes d'échantillonnage de particules de poudre
modifiées lors d'impressions par FSL de l'alliage de titane Ti64**

JULIEN BISSONNETTE

Département de mathématiques et de génie industriel

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie des matériaux

Août 2021

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Développement de méthodes d'échantillonnage de particules de poudre modifiées lors d'impressions par FSL de l'alliage de titane Ti64

présenté par **Julien BISSONNETTE**

en vue de l'obtention du diplôme de Maîtrise ès sciences appliquées

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

Sylvain TURENNE, président

Gilles L'ESPÉRANCE, membre et directeur de recherche

Jean-Paul BAÏLON, membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tout d'abord mon directeur de recherche, Gilles L'Espérance, pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a offert au fil de ma maîtrise, tant pour ma formation, dans le développement d'une rigueur de travail ainsi qu'au travers de discussions inspirantes.

Mes collègues Daniel Cornu, Rémi Giraud, Aurèle Germain et Jerome Delfosse du côté de Safran Tech m'ont également offert une grande aide en réalisant plusieurs manipulations cruciales à cette maîtrise ainsi qu'au travers de nombreuses discussions qui m'ont permis de suivre la bonne direction durant ma maîtrise. J'aimerais les remercier sincèrement.

Mes collègues Xavier Cauchy et Alain Tremblay du côté de Tekna m'ont également apporté une aide considérable en fournissant la matière première pour ce projet ainsi qu'en réalisant plusieurs analyses chimiques de grandes importances. Je les remercie également.

Je veux aussi remercier les associés de recherche au Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)² ainsi que mes collègues aux études dans ce même laboratoire pour leur aide sous forme de discussions, conseils et prises de mesures. Plus spécifiquement et par souci de les nommer, je veux remercier Philippe Doyon, Philippe Plamondon, Jean-Philippe Masse, Arslane Bouchemit, Éric Duchesne, Élise Campeau, Olivier Girard, Paul Lambert, Olivier Sioui-Latulippe, Vincent Wuelfrath-Poirier, Nicolas Roux-Garcia et François Charest-Rettig.

Finalement, je veux remercier ma famille et ma copine pour leur soutien moral au fil des épreuves et des apprentissages de cette maîtrise.

RÉSUMÉ

La fusion de lit de poudre par laser (FSL) est une méthode de fabrication additive (FA), souvent appelée impression 3D, qui offre plusieurs avantages comparativement à des méthodes plus conventionnelles telles que la coulée et l'usinage. Notamment, les pièces imprimées peuvent avoir des géométries plus complexes qui permettent l'optimisation des propriétés des pièces tout en minimisant la masse de celles-ci.

Un autre avantage de taille est la minimisation des retables de fabrication par rapport à ce qui se produit avec des méthodes conventionnelles. En effet, à la suite de la fusion du lit de poudre lors de la fabrication de la pièce, une grande partie de la poudre n'ayant pas été fondue peut être récupérée pour des impressions subséquentes.

Cependant, la poudre récupérée et recyclée peut avoir été modifiée durant l'impression par FSL. En effet, le passage du laser sur le lit de poudre engendre la génération de particules projetées ailleurs sur le lit de poudre. L'élévation de la température localement près du laser peut aussi affecter thermiquement les particules de telle sorte que leur état soit modifié.

L'effet des différentes particules modifiées lors d'une impression sur les propriétés des pièces imprimées n'est pas très bien connu. Il est important de bien caractériser chaque type de particules modifiées (nombre, forme, taille, couleur, composition chimique) pour pouvoir ensuite établir un lien avec des effets sur les pièces imprimées.

Dans le cadre de cette étude, deux méthodes d'échantillonnage des projections et des particules affectées thermiquement près des zones du lit de poudre fusionnée ont été développées en collaboration avec Safran Tech et Tekna. La poudre utilisée est de la poudre de Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) de grade 23.

Les échantillons recueillis permettent la caractérisation d'un grand nombre de particules. Quatre types de projections et un type de particules affectées thermiquement ont été identifiés. Parmi les types de projections, on trouve les particules soufflées et non affectées, les particules oxydées et colorées, les particules sphériques de grande taille et les agrégats. Les particules oxydées et colorées ont une concentration en oxygène à leur surface (pour une profondeur de pénétration des électrons d'environ 220 nm sous la surface) de plus de 8 % poids alors que les particules sphériques de grande taille ont une concentration de surface en O de plus de 5 % poids. Les particules soufflées

et non affectées sont oxydées de manière similaire aux particules de poudre neuve (couche passive d'oxyde) et la concentration de surface en oxygène des agrégats varie beaucoup en fonction des particules du lit de poudre ayant formé l'agrégat.

Dans les conditions d'impression utilisées, soit l'impression d'une surface de 19 mm par 19 mm (ratio de surface fusionnée sur la surface totale du lit de poudre d'environ 0,006) à partir d'une poudre de Ti-6Al-4V et avec une énergie volumique de $37,4 \text{ J/mm}^3$, une densité d'environ 20 à 60 projections/ mm^2 a été mesurée. Il a été déterminé que moins de 2% de projections et environ 1% de particules affectées thermiquement se retrouvent dans la poudre après une impression et avant recyclage. Les méthodes d'échantillonnage développées peuvent être utilisées dans des conditions d'impressions différentes (paramètres d'impression, matériaux, atmosphère de la chambre d'impression, etc.) pour déterminer les caractéristiques des particules participant à la modification de l'état de la poudre après quelques impressions et ainsi ultimement optimiser le recyclage en contexte de production.

ABSTRACT

Selective Laser Melting (SLM) is an Additive Manufacturing (AM) or 3D printing method that offers a variety of advantages compared to more conventional fabrication methods such as casting and machining. In fact, the printed parts can reach higher geometric complexity that allows to optimize the properties of the parts while minimizing their weight.

Another advantage is the minimisation of the disposal of material compared to conventional methods. Indeed, after the SLM process, a large proportion of the powder that was not melted can be recycled for subsequent printings.

However, the recycled powder can be modified during the SLM printing. Indeed, the scanning of the laser on the powder bed causes the generation of projected particles, or spatters, elsewhere on the powder bed. The local temperature elevation can also heat affect surrounding particles and modify their state.

The effect of the various types of modified particles on the properties of the printed parts is not well known. It is important to thoroughly characterize each type of modified particles (amount, shape, size, color, chemical composition) in order to establish a relation between those particles and the effects on the properties of the printed parts.

In this study, two sampling methods of spatters and heat affected particles near areas of the powder bed that was melted were developed in collaboration with Safran Tech and Tekna. The powder that was used during those printings is a Ti-6Al-4V ELI (grade 23) powder.

The gathered samples allow the characterization of a large number of particles. Four types of spatters and one type of heat affected particle were identified. Among the spatter types, there is the unaffected and blown, the oxidized and colored, the large and spherical and the aggregates. The oxidized and colored spatters have an oxygen concentration at their surface (for an electron penetration depth of about 220 nm under the surface) of more than 8 wt% whereas the large and spherical spatters have an oxygen concentration at their surface of more than 5 wt%. The unaffected and blown spatters are oxidized similarly to the particles from the virgin powder and the oxygen concentration at the surface of the aggregates depend on the particles of the powder bed that contributed to the formation of the aggregate.

In the printing conditions used in this study, which are the printing of a 19 mm by 19 mm surface (melted surface on total powder bed surface ratio of about 0,006) using Ti-6Al-4V powder and with a volumetric energy density of 37,4 J/mm³, the spatter density on the powder bed was found to be about 20 to 60 spatter/mm². It was found that less than 2% of spatters and about 1% of heat affected particles are estimated to be among the powder after a printing was completed and before recycling. The developed sampling methods can be used for different printing conditions (printing parameters, material, printing chamber atmosphere, etc.) to determine the characteristics of the particles that contribute to the degradation of the powder after a few prints and then ultimately to optimise the recycling process in a context of production.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES ANNEXES.....	XVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	6
2.1 Méthodes de fabrication de poudres à fins d’impression par FSL	6
2.2 Impression par FSL à partir de Ti-6Al-4V	7
2.3 Interaction entre le laser et le lit de poudre	9
2.4 Effet des conditions d’impression.....	11
2.5 Altération chimique de la poudre durant une impression par FSL	16
2.6 Stratégies d’échantillonnage de particules modifiées lors d’une impression.....	19
2.7 Méthodes de caractérisation	23
2.8 Reconditionnement de la poudre modifiée.....	27
CHAPITRE 3 DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE	28
3.1 Paramètres d’impression et matériau utilisé.....	28
3.2 Développement de méthodes d’échantillonnage.....	29
3.3 Caractérisation des particules.....	31
3.4 Travaux complémentaires	32

3.4.1	Caractérisation de l'épaisseur des couches d'oxyde au MET	33
3.4.2	Élaboration de mélanges de poudres vierge et oxydée au four	33
CHAPITRE 4	ARTICLE 1 : STRATEGIC SAMPLING OF TO BE RECYCLED TI-6AL-4V PARTICLES ALTERED DURING SLM PRINTING PROCESS.....	35
4.1	Abstract	35
4.2	Introduction	35
4.3	Methodology	38
4.3.1	SLM parameters	38
4.3.2	Sampling of the spatters	39
4.3.3	Sampling of heat-affected particles.....	41
4.3.4	Characterization methods of altered particles	43
4.4	Results	44
4.4.1	Spatters characterized as a function of distance from the melted area.....	46
4.4.2	Heat-affected particles characterized as a function of distance from the melted area	50
4.5	Discussion	52
4.5.1	Spatter types	52
4.5.2	Characteristics of the powder particles affected by the SLM process	54
4.6	Conclusions	59
4.7	Acknowledgments	60
4.8	Ajouts au chapitre 4.....	61
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	64
5.1	Résultats supplémentaires	64
5.2	Recyclage de la poudre	68
5.3	Comparaison des méthodes d'échantillonnage développées	68
CHAPITRE 6	CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS	71

6.1	Conclusions	71
6.2	Travaux futurs	72
	RÉFÉRENCES	74
	ANNEXES	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Valeurs de paramètres FSL typiquement utilisées.	15
Tableau 2.2 Méthodes utilisées pour la caractérisation de poudres métalliques vierges ou après impression par FSL.	25
Tableau 2.3 Résumé des résultats de caractérisation de particules de projections échantillonnées par différents auteurs.	26
Table 4.1 Chemical composition in weight% of Ti-6Al-4V virgin powders. Lot 1 was used for the print that led to the sampling of spatters and lot 2 was used for the print that led to the sampling of heat-affected particles.	39
Table 4.2 Altered particles characterization methods.	43
Table 4.3 Assumptions used to calculate the theoretical amount of packed particles in a single layer of powder after melting.	55
Tableau 5.1 Comparaison des méthodes d'échantillonnage utilisées par différents auteurs pour étudier les particules modifiées lors d'une impression par FSL.	70
Tableau B.1 Épaisseurs des couches d'oxyde à la surface des différentes particules oxydées mesurées au MET.	88
Tableau C.1 Hypothèses posées pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules oxydées en fonction de la concentration globale en oxygène.	89
Tableau D.1 Concentrations globales en O de la poudre de Ti-6Al-4V vierge (lot MG19228), de la poudre oxydée au four à 475°C pendant 2 heures et concentrations globales en O visées pour les mélanges élaborés.	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Procédé de fusion de lit de poudre par laser (FSL).....	3
Figure 2.1 Microstructures de l’alliage de titane Ti-6Al-4V. A) Microstructure bimodale ($\alpha + \beta$). B) Microstructure Widmanstätten. C) Microstructure Basketweaved. Les images de microstructure sont tirées de l’étude de Zhong et al., 2020.	8
Figure 2.2 Mécanisme de génération de particules de projection. Ce schéma a été inspiré d’une figure présentée par Yin et al., 2020.	10
Figure 2.3 Illustration de l’épaisseur réelle des couches de poudre étalées. Les détails sur la figure sont discutés dans le texte. Cette figure est inspirée d’une figure présentée par Wischeropp et al., 2019.	14
Figure 2.4 Schéma de la stratégie pour retracer les particules de projections à la suite d’une impression par FSL. Cette méthode est développée par Anwar et Pham.	21
Figure 3.1 Schéma du système de déposition contrôlée de la plaque d’échantillonnage de projections sur le lit de poudre. A) La chaîne est graduellement relâchée de manière à permettre la descente de la plaque fixée sur un support en rotation autour d’un axe. B) La plaque est déposée sur le lit de poudre une fois la chaîne suffisamment relâchée. C) Vue de haut de la plaque déposée sur le lit de poudre et de l’axe de rotation du support en relation avec le flux d’argon dans la chambre d’impression.	30
Figure 3.2 Schéma des zones observées par MO pour analyser le nombre, la taille, la forme et la couleur des projections sur la plaque d’échantillonnage.	32
Figure 4.1 Illustration of the material used for the sampling of the spatters.....	40
Figure 4.2 Generation of spatters on the sampling sheet. A) Spatters are generated as the powder bed is being melted. B) Spatters are collected on the subsections of the sampling sheet.	40
Figure 4.3 Images of the samples of the heat-affected particles. A) A 5 cm by 5 cm area on the powder bed where sampling of particles was performed can be seen. B) The tape of the sampling sheet is covered with particles and the area corresponding to the top face of the walls of the cylinder can be distinguished. C) A printed cylinder cleared from the powder bed....	42

- Figure 4.4 OM images of the spatters obtained with a Keyence. A) A few examples of yellow/red particles colored by oxidation. B) An example of a large spatter with some particles attached to it. A blue particle can also be seen.45
- Figure 4.5 Image obtained with an OM of the particles sampled inside a cylinder. Areas corresponding to the inner part of the cylinder or the top face of its walls can be distinguished. Some particles believed to be spatters are colored.46
- Figure 4.6 Density of spatters measured on OM images as a function of distance from the opening in the sampling sheet.47
- Figure 4.7 Average size of the particles measured on SEM images as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.48
- Figure 4.8 Cumulative average of the size of the spatters (solid line) measured on SEM images and individual measurements of the size of the spatters (doted) measured between 5 to 6 mm from the opening in the sampling sheet.48
- Figure 4.9 Average oxygen concentration at the surface of the spatters measured by EDS in the SEM as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.49
- Figure 4.10 A) Proportion of spatters with oxygen content lower and higher than 8 wt% at their surface as a function of the distance from the opening in the sampling sheet. B) Proportion of colored spatters, large spatters, and white spatters measured on OM images as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.50
- Figure 4.11 Average O concentration measured by EDS in the SEM at the surface of particles inside cylinders with wall thicknesses of 8 mm and 4 mm as a function of the distance from the melted area.51
- Figure 4.12 Global oxygen and nitrogen content of the powder inside hollow cylinders with wall thicknesses of 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, and 0.5 mm. The measurements were performed by Inert Gas Fusion.52
- Figure 4.13 Appearance of different types of spatters: unaffected and blown, oxidized, and colored, large and spherical and aggregates formed by liquid spatter that fell onto the powder bed before solidifying.53

- Figure 4.14 SEM images of a heat-affected particle with a surface oxygen concentration of about 8 wt%. A) The particle is spherical and similar to a particle from the virgin powder. B) The surface of the particle is also similar to what can be found on particles of the virgin powder.58
- Figure 4.15 Schéma d'une méthode d'estimation du nombre de projections sur l'entièreté de la surface de la plaque d'échantillonnage en utilisant des zones annulaires pour pondérer les intervalles de distance dans le calcul de la moyenne de projections comptées par mm^262
- Figure 4.16 Nombre de projections en fonction de la distance de l'ouverture dans la plaque d'échantillonnage extrapolé à partir des moyennes de projections par mm^2 de manière proportionnelle à l'aire de chaque zone annulaire.63
- Figure 5.1 Densité de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.....65
- Figure 5.2 Taille des projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.....66
- Figure 5.3 Proportions de chaque type de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.66
- Figure 5.4 Exemples d'images tirées d'une vidéo prise durant l'impression ayant mené à l'échantillonnage de projections. Les flèches rouges correspondent à des tangentes approximatives aux trajectoires des projections.....67
- Figure A.1 Trajectoires simulées des électrons du faisceau d'électrons au MEB interagissant avec une couche d'oxyde de TiO_2 et la matrice de Ti-6Al-4V. Les trajectoires en rouge sont celles des électrons rétrodiffusés.....83
- Figure A.2 Intensité d'émission de rayons X pour la raie K de l'oxygène. La courbe en bleu correspond à l'intensité avant correction pour l'absorption des rayons X dans le matériau alors que la courbe en rouge tient compte de cette absorption.....84
- Figure B.1 Oxyde à la surface d'une particule de projection observé au MET. A) Zone où l'oxyde est moins dense et plus épais. B) Zone où l'oxyde est plus dense et moins épais.....86

Figure B.2 Oxydes à la surface de deux particules oxydées. A) Particule affectée thermiquement lors d'une impression par FSL. B) Particule oxydée au four.....	87
Figure C.1 Épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de la particule oxydée en fonction de la concentration globale en O pour des natures d'oxyde différentes (la taille des particules est de 45 μm).....	91
Figure C.2 Épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de la particule oxydée en fonction de la concentration globale en O pour des tailles de particule différentes (la nature de l'oxyde est du Al_2O_3).....	91
Figure D.1 Résultats obtenus par LECO des concentrations globales en O, N et H sur une poudre vierge ainsi que des mélanges de poudre vierge de ce même lot et de poudre oxydée au four.....	94
Figure E.1 Schéma indiquant les endroits dans le volume de la paroi du cylindre où les concentrations en oxygène, azote et hydrogène ont été mesurées.....	95
Figure E.2 Concentration en O, N et H à différentes épaisseurs et hauteurs, haut (H), milieu (M) et bas (B), dans le volume de la paroi de 8 mm d'épaisseur d'un cylindre creux imprimé.....	96

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AM	Additive Manufacturing
CAD	Computer-Aided Design
CAO	Conception assistée par ordinateur
CC	Cubique centré
DMD	Direct Metal Deposition
DRX	Spectroscopie des rayons X
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
ELI	Extra Low Interstitial
FA	Fabrication additive
FEG	Field Emission Gun
FIB	Faisceau ionique focalisé
FSL	Fusion de lit de poudre par laser
GA	Atomisation au gaz
HC	Hexagonal compacte
ICP	Plasma à couplage inductif
ICP-AES	Spectroscopie d'émission avec plasma induit par haute fréquence
LBM	Laser Beam Melting
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MO	Microscopie optique
PREP	Plasma Rotating Electrode Process
PSD	Distribution de taille
SE	Électron secondaire

SLM	Selective Laser Melting
VED	Énergie volumique
WDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde
XPS	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Calcul de la profondeur d'émission de rayons X lors d'une mesure EDS.....	82
Annexe B	Résultats obtenus au MET de l'épaisseur des couches d'oxyde à la surface des particules oxydées.....	85
Annexe C	Calcul de l'épaisseur d'une couche d'oxyde à la surface d'une particule oxydée sans oxygène en solution solide	89
Annexe D	Résultats de l'état d'oxydation des mélanges de poudres vierge et oxydée au four....	92
Annexe E	Résultats de la concentration en oxygène dans le volume d'une pièce imprimée	95

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La fabrication additive (FA), souvent appelée impression 3D, consiste en un ensemble de procédés de fabrication pour lesquels la construction d'une pièce se fait par l'ajout graduel de matière à celle-ci, contrairement à ce qui se produit dans le cas de la fabrication soustractive, tel que pour l'usinage de pièces, où de la matière est soustraite aux pièces en fabrication [1]–[3]. La fabrication se fait à partir d'une conception assistée par ordinateur (CAO) ou Computer-Aided Design (CAD) [1].

Les méthodes de fabrication additive ont l'avantage de permettre la construction de pièces avec des géométries très complexes, ce qui fait en sorte que les propriétés des pièces sont optimisées [2], [3]. Par exemple, la masse d'une pièce peut être réduite tout en conservant une résistance mécanique convenable dans les directions de contraintes appliquées.

Les pièces fabriquées par FA trouvent des applications en particulier dans les domaines de l'aérospatial [4]–[6] et du biomédical [7]–[9]. Du côté de l'aérospatial, un avantage particulier de la FA est la réduction de la masse des pièces [5] qui peut notamment conduire à une réduction de consommation de carburant. La liberté géométrique de conception de pièces avec la FA permet d'améliorer grandement la biocompatibilité de prothèses osseuse et dentaire dans le domaine du biomédical [7], [9].

Il existe plusieurs méthodes de FA avec leurs avantages et leurs inconvénients. L'une d'elles, le procédé d'impression 3D par jet de liant (binder jet 3D printing), consiste en l'application de couches d'un mélange de liant et d'un matériau choisi pour la fabrication. La superposition des couches imprimées donne lieu à la construction d'une pièce en trois dimensions. La pièce complétée est ensuite chauffée pour faire retirer le liant et conserver seulement le matériau de fabrication. La pièce connaît un rétrécissement dimensionnel important lors du frittage [10], [11]. Cette méthode de fabrication additive a l'avantage de permettre une impression rapide et pour de grands volumes de pièces [10], [11]. Cependant, elle ne permet pas une grande densité des pièces après impression et la chauffe pour enlever le liant peut prendre un temps important [10], [11].

Une autre méthode est l'impression par dépôt direct de métal (Direct Metal Deposition ou DMD) qui consiste en l'approvisionnement en matière par envoi de poudre ou à l'aide d'un fil de métal à un endroit précis qui est chauffé par un laser de telle sorte que la matière soit fondue à cet endroit. Procédant ainsi, des couches entières sont fusionnées et la superposition des couches donne lieu à

une pièce en trois dimensions [11], [12]. Cette méthode a l'avantage de permettre un usage efficace de la matière, donc très peu de pertes [11], [12]. Cependant, elle ne permet pas d'imprimer avec une grande précision et donne lieu à des pièces avec un fini de surface de moins bonne qualité qui nécessite de l'usinage [11].

La méthode de fabrication additive utilisée dans le cadre de l'étude détaillée dans ce mémoire est celle de la fusion de lit de poudre par laser (FSL) ou Selective Laser Melting (SLM). Cette méthode consiste en la fusion d'une couche d'un lit de poudre étalé sur une plateforme d'impression. Une fois une couche fusionnée, le plateau s'abaisse pour permettre l'étalement d'une nouvelle couche à fusionner au laser. La superposition des couches fusionnées donne éventuellement lieu à une pièce en trois dimensions [11], [13]. La figure 1.1 illustre les étapes de fabrication d'une pièce par FSL. Cette méthode a l'avantage de permettre une grande précision de fabrication avec des pièces aux propriétés mécaniques et dynamiques aussi bonnes et parfois meilleures que des pièces fabriquées conventionnellement [11]. Ceci est en partie dû à la grande densité des pièces imprimées par rapport à ce qui est trouvé avec les autres méthodes d'impression. Cependant, le volume d'impression est plus limité que pour les autres méthodes comme le maintien de la stabilité de l'atmosphère de la chambre d'impression (composition de l'atmosphère, pression, flux de gaz dans la chambre d'impression) est coûteux et les pertes de matériaux sont plus grandes [11]. Pour l'impression de pièces avec cette méthode, il est nécessaire d'imprimer d'abord sur le plateau d'impression des supports sous la pièce pour assurer que l'impression de celle-ci soit stable et qu'elle ne se déforme pas au fil de la fusion des couches de poudre. Davantage de détails sur l'impression de ces supports sont présentés dans la section Revue critique de littérature. Une fois la pièce fabriquée, elle est découpée des supports et du plateau d'impression. Les supports fabriqués sont donc des retailles de fabrication. De plus, la plupart des pièces fabriquées par FSL nécessitent de l'usinage pour atteindre un fini de surface des pièces satisfaisant et ceci génère quelques pertes de matériaux.

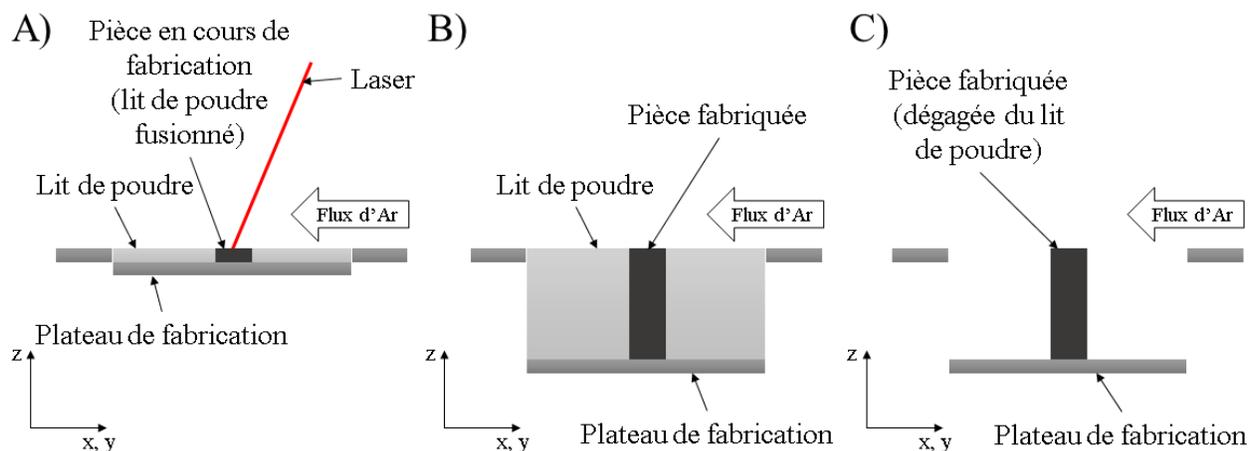


Figure 1.1 Procédé de fusion de lit de poudre par laser (FSL).

Sartin et al. ont montré qu'environ 6,7% de la poudre sera consommée lors d'une impression par FSL [14]. Parmi cette poudre, environ 1% est collecté par un système de filtration, 2-3% est fondu par le laser et le reste est perdu lors du nettoyage de la machine [14]. Le reste de la poudre peut être recyclé et réutilisé pour de nouvelles impressions. Des auteurs ont indiqué avoir pu recycler une poudre jusqu'à 38 fois tout en ayant une concentration globale en O en dessous de la limite maximale permise (1000 ppm) [15], [16]. Pour allonger le nombre de cycles de réutilisation de la poudre recyclée, celle-ci sera typiquement diluée avec de la poudre vierge [15], [16]. Toutefois, en procédant ainsi, il faudra ultimement disposer d'environ 12,5% de poudre vierge [15].

La modification de l'état initial de la poudre se produit par la génération de différents types de particules dont l'état diffère de celui des particules de la poudre vierge. L'état de ces particules modifiées par le processus FSL dépend du matériau utilisé, des paramètres laser et de la stratégie d'impression [15].

Les états spécifiques des différents types de particules modifiées dans les différentes conditions d'impression par FSL ne sont pas très bien documentés. Le développement de méthodes d'échantillonnage stratégiques de particules affectées lors d'une impression par FSL est nécessaire pour établir dans un premier temps les différents types de particules modifiées qui participent à la modification de l'état de la poudre recyclée pour ensuite établir un lien entre ces particules et les conséquences sur les propriétés des pièces fabriquées.

Dans le cadre de cette étude, deux stratégies d'échantillonnage de particules modifiées lors d'une impression par FSL à partir d'une poudre de Ti-6Al-4V ont été développées en collaboration avec

Safran Tech et Tekna. La première stratégie d'échantillonnage vise la collecte de particules de projection alors que la deuxième stratégie d'échantillonnage vise la collecte de particules affectées thermiquement par le laser sans avoir été projetées.

Les particules de projection sont toutes celles qui sont projetées durant l'impression, peu importe l'étendue de la modification de leur état et peu importe le mécanisme par lequel elles se retrouvent projetées.

Les particules affectées thermiquement sont des particules qui demeurent immobiles durant l'impression, mais qui voient leur température s'élever de telle sorte que leur état soit modifié alors qu'elle se trouve à proximité des zones fusionnées par le laser.

L'efficacité de l'échantillonnage des particules est investiguée par l'observation des différents échantillons recueillis. Le nombre de projections et de particules affectées thermiquement, leur taille, leur forme, leur couleur et leur concentration en O ont été caractérisés en fonction de la distance à la zone fusionnée sur le lit de poudre par le laser et ces résultats contribuent à démontrer la qualité des échantillons obtenus.

Les méthodes développées de la cadre de cette maîtrise permettent une caractérisation complète des particules collectées tout en conservant leur position dans le lit de poudre, ce qui n'est pas possible avec les méthodes développées précédemment par d'autres auteurs.

Les méthodes d'échantillonnage ont permis d'identifier quatre types de projections, soit les soufflées et non affectées, les oxydées et colorées, les sphériques et de grandes tailles ainsi que les agrégats. De plus, un type de particule affectée thermiquement a été identifié. Les effets de ces particules modifiées sur les propriétés des pièces imprimées pourront être investigués en connaissance des caractéristiques précises des différents types de particules modifiées et de leur présence dans la poudre recyclée servant aux impressions.

Les observations des échantillons ont révélé une densité de 20 à 60 projections/mm² et une distribution de taille de projection généralement similaire aux particules de la poudre vierge à l'exception de quelques particules de grande taille.

Les proportions de particules de projection et de particules affectées thermiquement dans la poudre après impression et avant recyclage ont pu être évaluées. Les résultats sont de moins de 2% et

d'environ 1%, respectivement, pour un ratio de surface de poudre fusionnée sur la surface totale du lit de poudre d'environ 0,006 à 0,009.

Ce mémoire présente d'abord au chapitre 2 une revue critique de la littérature couvrant la fabrication des poudres métalliques, les spécificités de l'impression à partir d'une poudre de Ti-6Al-4V, l'interaction d'un laser avec le lit de poudre en contexte d'impression par FSL, l'altération de la composition chimique d'une poudre de Ti-6Al-4V durant une impression, les méthodes de caractérisation des particules modifiées durant une impression ainsi que le reconditionnement de la poudre recyclée après une impression. Puis, au chapitre 3, la démarche du travail de recherche pour le développement de méthodes d'échantillonnage de particules modifiées lors d'une impression par FSL est présentée.

Ensuite, un article rédigé dans le cadre de cette étude qui contient les principaux résultats est présenté au chapitre 4. Une section de discussion générale fait suite à cet article au chapitre 5.

Finalement, les conclusions et recommandations pour des travaux futurs sont exposées à la fin du document, soit au chapitre 6.

Certains résultats complémentaires au développement des méthodes d'échantillonnage dans le cadre de cette étude sont présentés en annexe du mémoire.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Méthodes de fabrication de poudres à fins d'impression par FSL

La poudre métallique utilisée pour des impressions par FSL doit être hautement sphérique pour assurer une bonne coulabilité [17], [18]. Cette caractéristique de la poudre permet l'étalement de couches de densité uniforme sur le plateau d'impression ou sur le lit de poudre [18]. La densité tassée d'une poudre mesurée conventionnellement diffère de celle que l'on retrouve pour une poudre étalée sur un lit de poudre. Cette dernière est significativement moins élevée [18].

Les méthodes d'atomisation au gaz (GA), d'électrode tournante de pulvérisation plasma ou Plasma Rotating Electrode Process (PREP) et d'atomisation au plasma sont trois méthodes utilisées pour obtenir des poudres sphériques qui peuvent être utilisées pour des impressions par FSL [19], [20].

Pour fabriquer de la poudre par atomisation au gaz, un bain de matière métallique qui peut contenir des éléments d'alliage est d'abord porté en phase liquide jusqu'à ce qu'il soit homogène. Le bain liquide est ensuite écoulé en filet métallique liquide. Un fort débit de gaz le défait alors en fines gouttelettes. Celles-ci sont ensuite sphéroïdisées lors de leur chute et se solidifient avant d'atteindre le fond de l'enceinte [19]. Cette méthode a l'avantage de permettre l'atomisation d'une grande variété de matériaux incluant des matériaux réactifs ainsi que de permettre l'atomisation d'un grand éventail de taille de particules. Un désavantage est que la distribution de taille des particules atomisées peut être plutôt grande [21], [22], soit de quelques microns à 500 μm , dépendamment des paramètres d'atomisation [22].

La fabrication de poudre par électrode de pulvérisation plasma consiste en une barre métallique en rotation à grande vitesse qui est fusionnée en son bout. La partie fusionnée se détache alors en gouttelettes par force centrifuge qui sont sphéroïdisées et solidifiées avant d'être récoltées [23]. La grande sphéricité des particules et leur pureté sont des avantages de cette méthode alors que sa faible productivité est son principal désavantage [21].

L'atomisation au plasma consiste en la fusion par des torches de plasma de matière métallique sous la forme d'un fil [18], [19]. La zone chauffée par le plasma atteint une température de près de 10,000 K et la matière fusionnée dans cette zone passe sous forme de fines gouttelettes qui refroidissent très rapidement [18]. Cette méthode permet l'obtention de particules d'une grande

sphéricité, mais nécessite que la matière passée aux torches de plasma soit sous forme d'un fil métallique [21].

2.2 Impression par FSL à partir de Ti-6Al-4V

Le titane se retrouve sous deux structures cristallines. La phase α est de structure hexagonale compacte (HC) et la phase β est de structure cubique centrée (CC). Les éléments d'alliage du titane peuvent être alphagènes ou bétagènes, c'est-à-dire qu'ils peuvent favoriser la formation de phase α ou β , ou encore ils peuvent être neutres et ainsi leur présence n'influence pas significativement la formation d'une phase en particulier [24].

Le Ti-6Al-4V contient des éléments alphagènes (Al) et bétagènes (V, Fe). Il s'agit d'un alliage de titane de type $\alpha + \beta$ [24]. En fonction de la pureté de l'alliage, le Ti-6Al-4V se solidifie et forme la phase β à partir d'environ 1605°C à 1660°C [24]. Puis, en dessous de 975°C à 995°C, la phase α se forme en lamelle généralement à partir des frontières de grain β [24].

Pour un refroidissement de vitesse modérée à partir d'une microstructure constituée de phase β , la phase α germinera à partir des frontières des grains β et croîtra en lattes le long des plans cristallographiques de la phase β jusqu'à croiser d'autres lattes en croissance [24]. L'orientation des lattes alpha avec la matrice bêta suivra la relation suivante : $(0002)_M // (110)_\beta$ et $[11\bar{2}0]_M // [111]_\beta$ [25]. Dans le cas où les lattes connaîtront une croissance en parallèle et donc la formation de colonies, la microstructure formée sera de type Widmanstätten [24]. Un exemple de microstructure de type bimodale ($\alpha + \beta$) formée suivant un historique de traitement thermique particulier est présenté à la figure 2.1 A) et un exemple d'une microstructure Widmanstätten est présenté à la figure 2.1 B).

Pour un refroidissement plus rapide tel que par une trempe, une transformation martensitique se produit. Une phase α' germinera non seulement à partir de la frontière de grain de la phase β , mais aussi en sein des grains β . Ce genre de microstructure de type $\alpha' + \beta$ est dite de type Basketweaved et un exemple de celle-ci est montré à la figure 2.1 C). La phase α' se forme sans la diffusion des éléments en solution solide et est donc sursaturée en éléments bétagènes [24], [26]–[28]. Elle se forme en lattes d'aiguilles fines selon la relation d'orientation mentionnée plus haut avec la matrice de phase β [24], [25].

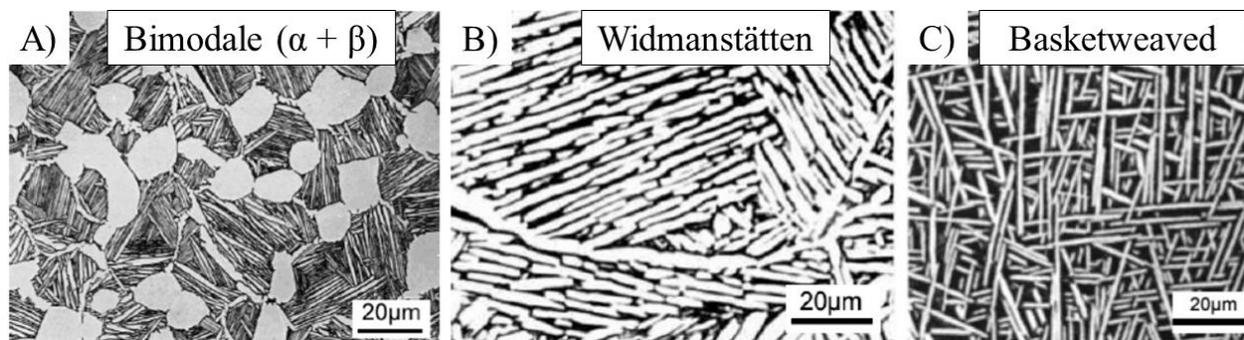


Figure 2.1 Microstructures de l'alliage de titane Ti-6Al-4V. A) Microstructure bimodale ($\alpha + \beta$). B) Microstructure Widmanstätten. C) Microstructure Basketweaved. Les images de microstructure sont tirées de l'étude de Zhong et al., 2020¹.

Typiquement, le refroidissement du Ti-6Al-4V est très rapide en contexte d'impression par FSL et donc une microstructure de type Basketweaved avec de la martensite α' se forme [24], [26]–[28]. Ce type de microstructure augmente la résistance à la traction, mais réduit la ductilité des pièces [26], [27]. La fissuration de ce genre de pièce peut aussi se produire. Pour éviter cela, un traitement thermique des pièces fabriquées peut être fait, ce qui permet la diffusion des éléments en sursaturation. Ainsi, la phase α est formée à partir de la phase α' et la phase β diffuse aux dislocations et joints de grains [24].

La microstructure retrouvée dans les pièces de Ti-6Al-4V imprimées par FSL est typiquement complexe. En effet, le volume correspondant à une couche du lit de poudre fusionnée est chauffé cycliquement lors de l'impression. La fusion des couches par le laser a pour effet de chauffer les autres couches du dessous ayant été fusionnées précédemment. La température atteinte pour un volume donné dans la pièce diminue graduellement alors que les couches fusionnées deviennent plus éloignées dans la direction de fabrication [24]. Une couche peut ainsi connaître une température allant au-dessus du liquidus, puis une autre en dessous du liquidus et ainsi de suite de telle sorte que la microstructure ne sera pas homogène dans la pièce si la température ressentie localement à différents endroits dans la pièce varie.

¹ Cette figure a été modifiée à partir d'une figure publiée dans Applied Sciences, Vol. 10, Zhong et al., Laser Metal Deposition of Ti6Al4V—A Brief Review, p. 764, Copyright Elsevier (2020).

Ce ne sont pas seulement les couches fusionnées par le laser qui ressentent ces températures élevées de manière cyclique. La poudre environnante à la pièce fabriquée par FSL peut aussi voir sa température s'élever cycliquement et ainsi la microstructure et la composition chimique des particules pourrait changer à la suite d'une impression.

2.3 Interaction entre le laser et le lit de poudre

Alors que le laser parcourt le lit de poudre, celui-ci fournit une énergie aux particules sous forme de chaleur de telle sorte que leur température s'élève au point de les faire fondre. Un bain de matière fondue est ainsi généré à l'endroit du passage du laser et la matière solidifiée vient s'ajouter à la pièce en construction [11]–[13]. La température atteinte sur le lit de poudre peut dépasser largement les 2000°C, ce qui est suffisant pour porter la matière en phase liquide [29]. En dehors du volume de poudre fusionné, la température des particules peut également atteindre des températures de quelques centaines de degrés Celsius [29]. De plus, l'énergie fournie par le laser s'accumule de telle sorte que la température maximale atteinte augmente en fonction du temps passé par le laser sur le lit de poudre [29]. Comme le refroidissement de la poudre et du bain liquide est très rapide, la matière liquide se solidifie en quelques microsecondes [29].

La fusion des particules à haute température engendre la génération de vapeurs métalliques perpendiculairement au lit de poudre dont l'expansion rapide projette les particules adjacentes au bain liquide et une partie du bain liquide ailleurs sur le lit de poudre [30]–[36]. Les différents types de particules projetées sont présentés un peu plus loin.

Au niveau du bain liquide formé par le laser, des flux de masse se forment en raison de gradients de tension de surface eux-mêmes causés par des gradients thermiques importants. Il s'agit de l'effet Marangoni [36]–[38]. De plus, l'évaporation du métal cause une pression de recul au sein du bain liquide qui peut le pousser à s'élargir [36]. Ceci ainsi que les flux de masse peuvent affecter de manière importante la géométrie du bain liquide [38].

Les flux de masse par effet Marangoni surviennent également au niveau des gaz environnants au bain liquide, ce qui génère des vents importants participant à la projection de particules [36], [37].

La figure 2.2 illustre l'interaction du laser avec le lit de poudre et la projection de différentes particules ailleurs sur le lit de poudre.

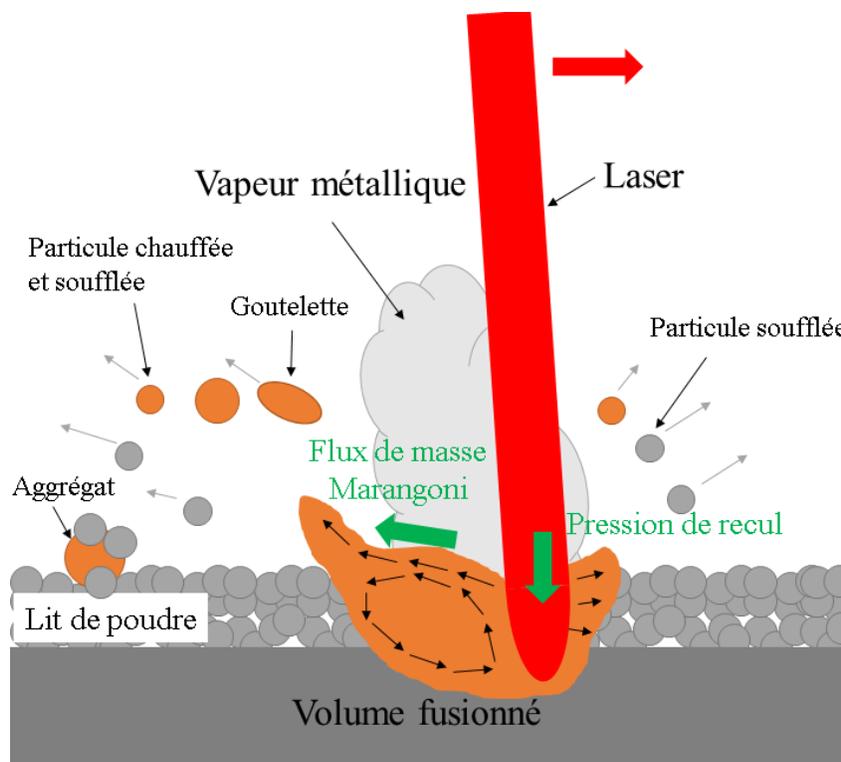


Figure 2.2 Mécanisme de génération de particules de projection. Ce schéma a été inspiré d'une figure présentée par Yin et al., 2020².

Le type de projection le plus simple qui est généré lors de la fusion du lit de poudre est une particule adjacente au bain liquide qui est soufflée par les vents générés [30]–[33], [35]. Les particules soufflées autour du bain liquide laissent des zones du lit de poudre appauvries en particules qui forment des creux autour des zones fusionnées [31], [39]. Certaines de ces particules ne voient pas leur température s'élever de manière significative alors que d'autres sont chauffées. Ces dernières sont sujettes à une oxydation considérable [40].

Puis, alors qu'une partie du bain liquide est projeté, un autre type de projection générée est une particule liquide qui ne peut se solidifier avant de tomber sur le lit de poudre. Ce type de particule forme ainsi des particules d'agrégats alors qu'elle se solidifie une fois sur le lit de poudre et forme des liens métalliques avec d'autres particules [30], [34], [35].

² Cette figure a été inspirée d'une figure publiée dans Additive Manufacturing, Vol. 31, Yin et al., Correlation between forming quality and spatter dynamics in laser powder bed fusion, p. 100958, Copyright Elsevier (2020).

Les particules liquides ayant le temps de se solidifier avant de tomber sur le lit de poudre représentent un autre type de projection qui est souvent observé parmi la poudre récupérée après une impression. Ces particules sont généralement de plus grande taille que les particules de la poudre vierge et peuvent être d'une grande sphéricité si leur temps de sphéroïdisation est inférieur à leur temps de solidification [30], [34], [35], [40].

La zone affectée thermiquement sur le lit de poudre par le passage du laser s'étend au-delà du bain liquide de telle sorte que des particules non fondues et n'ayant pas été projetées soient chauffées [29], [41]. Des résultats de température en fonction de la position sur un lit de poudre de Ti CP tirés des travaux de Li et Gu indiquent que la température de la poudre du lit de poudre pourrait être au moins au-delà de 200°C jusqu'à plus de 1 mm du laser [29]. Ces particules qui ne sont pas emportées par les vents générés lors du passage du laser pourraient se retrouver significativement plus oxydées que les particules de la poudre vierge comme elles subissent de hautes températures.

2.4 Effet des conditions d'impression

Les paramètres d'impression, le matériau utilisé et la stratégie d'impression peuvent grandement influencer la dynamique d'interaction du laser avec le lit de poudre et la quantité et la taille des projections qui seront générées [35]. Il en va de même pour la quantité de particules affectées thermiquement.

La puissance des lasers, la vitesse de passage des lasers sur le lit de poudre, l'épaisseur des couches individuelles de poudre étalée, l'écart-vecteur, soit la distance entre deux cordons voisins de matière fusionnée par les lasers, et le diamètre du faisceau laser sont des paramètres d'impression qui influenceront l'énergie volumique fournie au lit de poudre par les lasers pour faire fondre la matière.

Une équation souvent utilisée pour calculer l'énergie volumique ou VED (J/mm^3) s'écrit comme suit.

$$VED = \frac{P}{vht} \left[\frac{\text{J}}{\text{mm}^3} \right] \quad (1)$$

où P est la puissance laser, v est la vitesse des lasers, h est l'écart-vecteur et t est l'épaisseur d'une couche de poudre [37].

Une autre façon similaire de calculer l'énergie volumique est par l'utilisation du diamètre du faisceau laser au lieu de l'écart-vecteur [42].

Une énergie volumique trop faible aura pour effet la formation d'un bain liquide de faible largeur par rapport au diamètre du faisceau laser. En conséquence, les gradients de tension de surface mèneront à la solidification du bain liquide avec un rapport hauteur sur largeur élevé. Il s'agit de défauts par « balling ». Ces défauts engendreront aussi la formation de porosités aux zones adjacentes au bain liquide et ainsi la densité de la pièce sera faible [43].

À l'inverse, si l'énergie volumique est trop élevée, la température d'une partie du bain liquide peut dépasser le point d'ébullition. Un creux est alors formé par l'évaporation du métal et la pression de vapeur métallique s'échappant du bain liquide [44]. Le creux ainsi formé est connu en tant que « keyhole » [44]–[46]. Le bain liquide devient également beaucoup plus large et profond autour du volume de matière vaporisée [34], [45].

Une optimisation de l'énergie volumique permet d'atteindre une densité optimale des pièces, ce qui permet également l'optimisation des propriétés des pièces fabriquées.

Une grande puissance laser augmente l'énergie volumique et augmente le nombre de projections générées. De même, une faible vitesse des lasers a pour effet que l'énergie fournie au lit de poudre s'accumule davantage localement [35], [37], [42].

Plus l'épaisseur d'une couche de poudre est élevée, plus une grande énergie sera nécessaire pour fondre les particules. L'énergie fournie par le laser est absorbée par les particules et une plus grande quantité de particules réduira l'énergie volumique [37], [42], [47].

L'épaisseur réelle d'une couche de poudre n'est en fait pas équivalente à la valeur d'abaissement du plateau pour l'étalement de chaque couche. Elle variera significativement à l'étalement des quelques premières couches [39] pour se stabiliser par la suite.

Une impression par FSL débute typiquement par l'impression de supports au-dessous de la pièce. Ces supports sont liés au plateau d'impression. Une fois la pièce complètement imprimée, elle peut être détachée du plateau d'impression en coupant au travers de ces supports sous la pièce. De plus, alors que l'épaisseur d'une couche de poudre étalée varie significativement pour les quelques premières couches, l'impression de supports, qui nécessite une qualité d'impression moins élevée,

permet l'atteinte d'une stabilité d'épaisseur de couche de poudre étalée. Ainsi, l'impression sera stable et constante par la suite durant l'impression de la pièce.

La figure 2.3 illustre l'épaisseur réelle des couches de poudre au fil des étalements de poudre. Sur cette figure, h_l est la hauteur d'abaissement du plateau, h_n est la hauteur de la n^{e} couche de poudre fusionnée et Δh_n est la différence de hauteur entre la hauteur de n couches de poudre fusionnées et la hauteur d'abaissement du plateau ayant été abaissé n fois. À la figure 2.3 A), la première couche de poudre est fusionnée avec une épaisseur de couche de poudre équivalente à la hauteur d'abaissement du plateau. La fusion de la matière abaisse la hauteur du lit de poudre par densification. Alors, au moment des étalements de poudre suivants montrés aux figures 2.3 B) et C), la couche de poudre étalée sera d'une épaisseur équivalente à l'abaissement du plateau à laquelle s'ajoute l'abaissement de la hauteur de la couche de poudre précédente par sa densification. Éventuellement, tel que montré à la figure 2.3 D), l'épaisseur d'une couche n de poudre étalée devient environ constante.

Le nombre de couches à étaler avant l'atteinte de conditions stables pour l'impression dépend de la densité de la poudre une fois étalée. Cette valeur, typiquement sous 50% de la valeur théorique du matériau, est inférieure à la densité apparente de la poudre mesurée conventionnellement qui est souvent près de 50%. Elle est également inférieure à celle de la densité tassée qui peut être située entre environ 50% et 90% de la valeur théorique du matériau en fonction de la distribution de taille de la poudre [39], [48], [49]. Mindt et al. indiquent même que la densité de la poudre étalée serait généralement près de 40% de la valeur théorique de la densité du matériau [48].

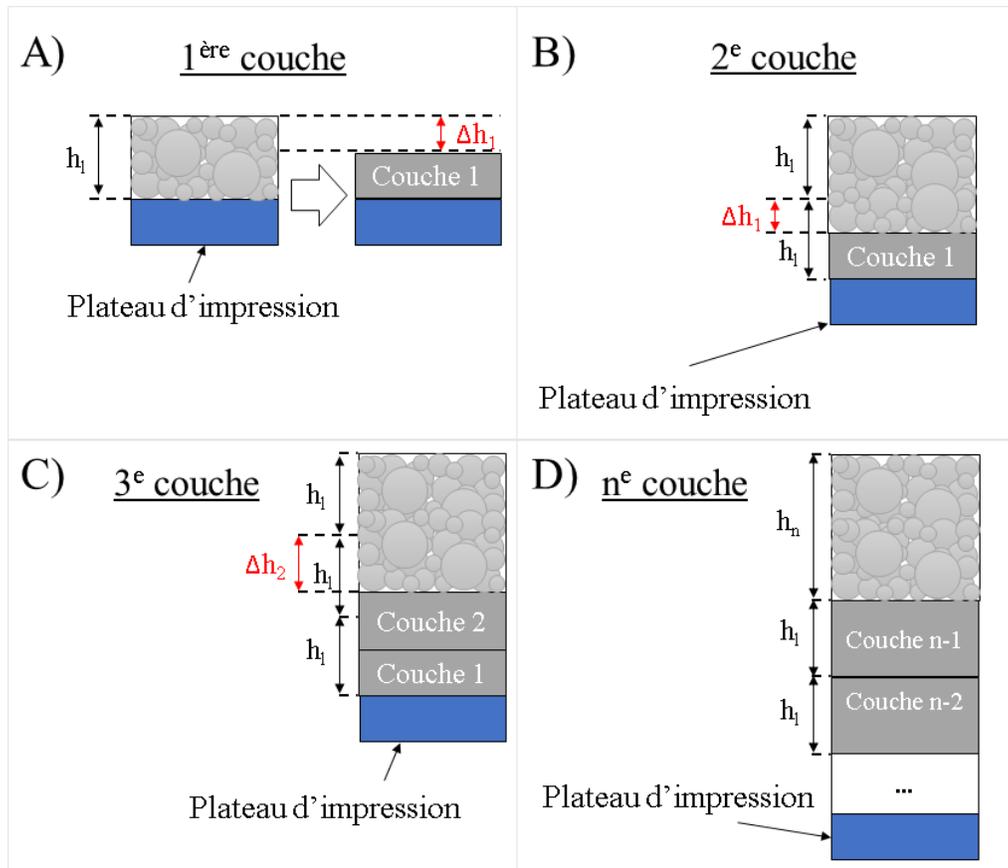


Figure 2.3 Illustration de l'épaisseur réelle des couches de poudre étalées. Les détails sur la figure sont discutés dans le texte. Cette figure est inspirée d'une figure présentée par Wischeropp et al., 2019³.

L'écart-vecteur influence lui aussi l'énergie volumique. Plus il est grand, moins l'énergie volumique est grande. Similairement à ce qui a été dit pour l'épaisseur d'une couche de poudre, un plus grand écart-vecteur représentera une plus grande quantité de particules à fusionner par le laser et ainsi une diminution de l'énergie volumique [37], [50].

Un diamètre plus grand des faisceaux laser aura pour effet de répartir l'énergie sur un plus grand volume du lit de poudre et donc de diminuer l'énergie volumique [42].

³ Cette figure a été inspirée d'une figure publiée dans Additive Manufacturing, Vol. 28, Wischeropp et al., Measurement of actual powder layer height and packing density in a single layer in selective laser melting, pp. 176-183, Copyright Elsevier (2019).

L'impression d'une pièce se produit sous atmosphère de gaz noble, souvent de l'argon, de manière à minimiser la présence notamment d'oxygène, d'azote et d'hydrogène et ainsi éviter l'oxydation ou autre altération de la pièce et du lit de poudre au moment de fondre la poudre avec les lasers [51]–[53]. L'azote peut aussi être utilisé dans la chambre d'impression pour des matériaux qui ne seront pas affectés par celui-ci. Le gaz circule dans la chambre d'impression entre une entrée de gaz et une sortie de gaz pour permettre l'évacuation de matière gazeuse lors de l'impression. Le débit de gaz a pour effet de pousser les projections à tomber vers le côté de la sortie du gaz de la chambre d'impression ou dans la direction du flux de gaz [54]. Lorsqu'il est suffisamment élevé, le débit de gaz peut permettre de limiter la quantité de projections tombant dans le lit de poudre en modifiant suffisamment leur trajectoire pour qu'elles tombent en dehors de celui-ci [54].

La pression environnante dans la chambre d'impression influence également la dynamique d'interaction du laser avec le lit de poudre et la génération de projections. Des auteurs ont indiqué qu'une pression environnante plus faible peut réduire la différence entre le point de fusion et le point d'évaporation du matériau fondu par le laser, ce qui augmente le taux d'évaporation. Ceci peut avoir pour effet de souffler davantage de particules environnantes au bain liquide [32], [33].

Des valeurs typiquement utilisées de paramètres laser sont présentées dans le tableau 2.1 [32], [33], [55], [56].

Tableau 2.1 Valeurs de paramètres FSL typiquement utilisées.

Paramètre FSL	Valeurs typiques
Puissance laser	5-500 W
Vitesse des lasers	500-10000 mm/s
Épaisseur d'une couche de poudre	20-100 μm
Écart vecteur	20-100 μm
Diamètre du faisceau laser	50-200 μm
Composition de l'atmosphère de la chambre d'impression	99.998% Ar ou 99.998% N (<1000 ppm d'O)
Pression de la chambre d'impression	10^4 - 10^5 Pa

Les positions où iront tomber les projections sur le lit de poudre dépendent étroitement des conditions d'impression (paramètres FSL, matériau, stratégie de balayage au laser). Avec une poudre de AlSi10Mg, Anwar et Pham indiquent qu'avec une augmentation de la vitesse du laser, l'angle entre le lit de poudre et la direction d'éjection des projections est réduit [54]. Ils indiquent aussi que, comme les projections de plus grande taille sont plus massives, elles ont tendance à tomber plus près de la zone fusionnée [54]. Utilisant une poudre d'Inconel 718, Yin et al. indiquent que la majorité des projections sont éjectées dans la direction opposée à la direction du parcours du laser et que l'angle entre le lit de poudre et la direction d'éjection des projections diminue avec puissance du laser décroissante [36]. D'autres études de la trajectoire des projections avec des conditions différentes indiquent des résultats variables [35]. Des méthodes d'échantillonnages efficaces des projections sont alors très utiles pour déterminer les types de projections et leur proportion dans la poudre recyclée en fonction des conditions spécifiques d'impression. Des méthodes d'échantillonnage utilisées par certains auteurs sont détaillées dans la section 2.6.

Ainsi, la nature de la poudre et ses caractéristiques telles que la taille et la sphéricité changent drastiquement la dynamique d'interaction du laser avec le lit de poudre. L'énergie volumique à apporter au lit de poudre pour faire fondre les particules, le taux d'évaporation de la matière métallique, la masse des projections qui influencera leur trajectoire sont quelques exemples d'aspects qui varieront grandement en fonction de la poudre choisie pour l'impression [34], [36], [57]–[60].

Comme la direction de passage du laser sur le lit de poudre a une grande influence sur la direction d'éjection des projections [36], le choix de patron de balayage du laser sur le lit de poudre pour fondre une couche influencera les positions où iront tomber les projections générées.

2.5 Altération chimique de la poudre durant une impression par FSL

À température ambiante, le titane et ses alliages sont très réactifs avec l'oxygène [15], [61]. Leur oxydation est d'autant plus rapide lorsqu'ils sont sous forme de poudre. Plus la poudre est fine, plus la surface spécifique de celle-ci est grande et ainsi l'oxydation est favorisée [61]. Pour limiter l'oxydation de la poudre et de la pièce en fabrication, l'impression par FSL se fait sous atmosphère de gaz neutre. Bien que les teneurs dans l'atmosphère en oxygène et en autres éléments pouvant

réagir avec le métal soient très faibles, il est possible d'en trouver en faibles concentrations [16], [41], [56], [62], [63].

Les impressions par FSL sont généralement réalisées avec des teneurs en dessous de 1000 ppm d'oxygène dans la chambre d'impression [16], [56], [63]. Cependant, comme les particules de poudre vierge de Ti-6Al-4V comportent une couche d'oxyde passivée [64], [65], elles peuvent introduire une certaine quantité d'oxygène dans la chambre d'impression après avoir été fondues par le laser.

À plus haute température, les particules de Ti-6Al-4V ont tendance à s'oxyder davantage [15], [16], [41], [61]. Selon les conditions d'impression, des études ont relevé différentes observations en lien à l'oxydation de la poudre lors d'une impression par FSL. Dans l'une d'entre elles, des particules de projections se sont oxydées en vol avant de retomber sur le lit de poudre, mais un enrichissement en oxygène n'a pas été trouvé dans le volume de ces particules [40]. Dans une autre étude, il est indiqué que de minces couches d'oxyde peuvent se former à la surface des particules à la suite d'impressions [61]. Encore une autre étude suggère que les particules chauffées sans être fondues autour du bain liquide pourraient capter de l'oxygène et de l'azote présents dans l'atmosphère [41]. La nature des oxydes formés dépend de plusieurs facteurs tels que la pression partielle en O dans la chambre d'impression et le traitement thermique subi par les particules. Des oxydes de titane, en particulier du rutil (TiO_2), ont souvent tendance à se former à la surface des pièces de Ti-6Al-4V en contexte de fabrication par FSL [66], [67]. Vaithiligam et al. ont trouvé des couches d'oxyde avec des concentrations en aluminium plus élevées en surface des pièces fabriquées. Selon eux, il est probable que de l' Al_2O_3 soit présent de cette couche, bien que le TiO_2 forme la majeure partie de celle-ci [66]. En fonction du traitement thermique subi par des particules chauffées, certaines d'entre elles pourraient également avoir de l' Al_2O_3 à leur surface.

Les couches d'oxyde à la surface des particules de Ti-6Al-4V peuvent donner une apparence colorée aux particules oxydées. En effet, lorsque de la lumière blanche est réfléchi à la fois à la surface d'une particule et à la surface de l'oxyde sur la surface de la particule qui est de l'ordre nanométrique, de l'interférence se produit entre l'ensemble de la lumière qui est réfléchi de telle sorte que celle-ci apparaisse d'une certaine couleur. Cette couleur dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de l'indice de réfraction moyen des oxydes formant cette couche. Par exemple, dans le cas du TiO_2 , une couche d'oxyde donnera une apparence jaune à une particule oxydée si la

couche est d'une épaisseur d'environ 10-20 nm, rouge ou brune pour une épaisseur d'environ 20-30 nm ou encore bleue pour une épaisseur d'environ 30-40 nm [68].

Les solubilités de l'oxygène et de l'azote dans la phase α du titane deviennent élevées alors que la température augmente. Celles-ci peuvent aller jusqu'à un peu plus de 14 % poids et 7 % poids respectivement à température élevée (au-delà d'environ 1000°C) [63], [69], [70]. Les concentrations en solution solide d'oxygène et d'azote mesurées par spectroscopie d'émission avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) ont augmentées dans le volume de particules dans le cadre d'une étude, soit de 1080 ppm à 1600 ppm et de 10 ppm à 80 ppm respectivement [71]. Des concentrations en oxygène et en azote plus élevées dans le Ti-6Al-4V peuvent avoir un effet important sur les propriétés mécaniques et dynamiques des pièces de telle sorte qu'elles soient insatisfaisantes [72].

Des nitrures et carbures peuvent également se former sur les particules et affecter la qualité d'impression et les propriétés des pièces [66], [73]. L'azote et le carbone proviennent de l'atmosphère de la chambre d'impression [66].

Lorsque l'atmosphère de la chambre d'impression contient de l'hydrogène en quantités significatives, des hydrures peuvent se former dans la microstructure du Ti-6Al-4V [53], [74], [75]. Les propriétés des pièces fabriquées par FSL dans un milieu contenant de l'hydrogène peuvent se dégrader par l'apparition de fissures causées par la présence d'hydrogène dans la pièce [53]. L'hydrogène a tendance à précipiter aux dislocations et aux joints de grains, ce qui peut provoquer la fissuration [74]. Selon Silverstein et Eliezer, la susceptibilité d'une pièce à être fragilisée à l'hydrogène suite à une impression dépend du patron d'impression sélectionné [74]. Pushilina et al. affirment que l'étendue de l'absorption de l'hydrogène dans les pièces dépend grandement de la microstructure. Une microstructure plus fine aura pour effet une plus grande sorption de l'hydrogène [75].

Au fil de plusieurs cycles de recyclage, plusieurs études ont montré une augmentation de la concentration globale en oxygène [15], [16], [62], [76], [77], en azote [15], [16], [77] et même en carbone [15], [62] et silicium [55]. Dans une étude, une légère réduction de la concentration en aluminium et vanadium a été notée [76]. Il est indiqué par les chercheurs de Renishaw qu'ils ont recyclé jusqu'à 38 fois de la poudre de Ti-6Al-4V suite à des impressions par FSL tout en ayant une concentration globale en oxygène en dessous de la limite maximale permise pour de la poudre

de Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) de grade 23 qui est de 1000 ppm [16]. D'autres chercheurs indiquent arriver à recycler la poudre moins de 10 fois avant que la concentration globale en oxygène excède 1000 ppm [79]. Les conditions d'impression influencent grandement la prise en oxygène de la poudre au fil des impressions et recyclages.

Les poudres recyclées pour plusieurs cycles voient leurs concentrations globales en oxygène, azote et autres impuretés augmenter en grande partie lors des impressions, mais également lors des manipulations à l'air entre chaque impression telle que le tamisage [15], [61].

Les propriétés mécaniques et dynamiques des pièces fabriquées à partir de poudres recyclées peuvent être insatisfaisantes lorsque la poudre utilisée est trop modifiée, notamment par l'augmentation de la concentration globale en oxygène ou encore par la formation d'oxydes en surface des particules qui peuvent contribuer à l'augmentation de la concentration en oxygène dans les pièces imprimées [15]. La présence d'oxydes à la surface des particules peut affecter la dynamique de fusion des couches les unes entre les autres et ainsi introduire des défauts de fabrication [61]. Vaithilingam et al. ont mesuré une couche de plus de 35 nm à la surface d'une pièce fabriquée [66]. Ce genre de couche d'oxyde pourrait contribuer à la génération de défauts d'impression lorsque fusionnée par le laser.

2.6 Stratégies d'échantillonnage de particules modifiées lors d'une impression

Les projections générées lors d'une impression par FSL ont été échantillonnées et/ou mesurées précédemment dans le cadre de quelques études. Les caractéristiques investiguées sur les particules dans le cadre de ces études ainsi que dans le cadre de l'étude présentée dans ce mémoire sont comparées dans le tableau 5.1 à la page 70.

Lutter-Günther et al. ont échantillonné des particules d'AlSi10Mg de projection à l'aide d'une plaque métallique mince d'échantillonnage déposée sur le lit de poudre de manière à le couvrir entièrement. Une ouverture trapézoïdale dans la plaque permettait la fusion par le laser d'une zone du lit de poudre de géométrie similaire à l'ouverture. Cette fusion a généré des projections qui sont tombées sur la plaque d'échantillonnage. Celle-ci pouvait ensuite être inclinée pour faire glisser les projections dans un contenant de récupération [80]. La distribution de taille (PSD) des particules récupérées et la forme de celles-ci ont été mesurées par analyse d'images obtenues par microscopie

électronique à balayage (MEB). La concentration globale en oxygène a été mesurée par analyse chimique par combustion. La composition de surface (jusqu'à environ 25 nm) des particules a été investiguée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Finalement, la masse de la poudre récupérée a été mesurée [80].

Anwar et Pham ont établi des zones sur le lit de poudre (AlSi10Mg) près des zones de poudre fusionnée où il était attendu que des projections tomberaient. Des images obtenues durant l'impression à l'aide d'une caméra au-dessus du lit de poudre ont ensuite pu être analysées pour identifier des particules de projection sur le lit de poudre dans les zones établies. L'analyse d'image a été réalisée avec le logiciel d'analyse d'image ImageJ et les particules de projections ont été identifiées manuellement en comparant les images avant fusion et après fusion du lit de poudre. Finalement, les projections ont été récupérées dans les zones parmi les particules du lit de poudre à l'aide d'un système d'aspiration ou recueillies directement à l'aide d'un outil non spécifié [54]. Le pourcentage de particules de projection dans les zones investiguées, la position des projections et la PSD des échantillons de poudre récupérés ont été mesurés par analyse d'images obtenues par microscopie optique (MO). L'apparence à plus fort grossissement des particules récupérées a ensuite été investiguée par MEB. La masse de la poudre récupérée a été mesurée [54]. La figure 2.4 schématise la zone fusionnée et les zones où les projections ont été identifiées.

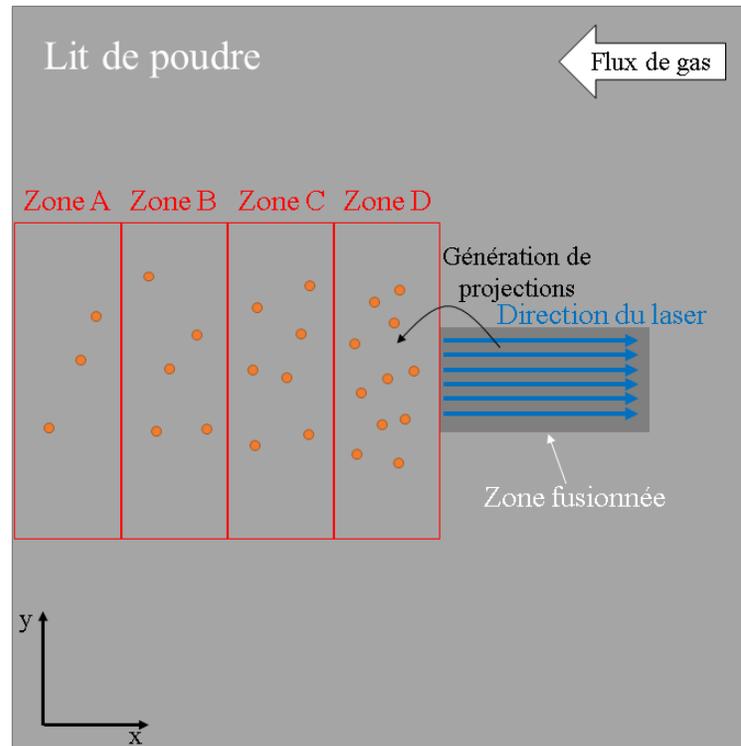


Figure 2.4 Schéma de la stratégie pour retracer les particules de projections à la suite d'une impression par FSL. Cette méthode est développée par Anwar et Pham⁴.

Comme détaillé dans la section 2.3, les particules de projections peuvent sortir du lit de poudre dans certains cas. Quelques-unes d'entre elles peuvent s'accumuler sur le côté de la chambre d'impression à l'opposé de l'entrée du gaz dans la chambre d'impression. En effet, le flux de ce gaz pousse les projections vers cette zone. Certains auteurs ont mentionné avoir simplement récupéré des particules de projection dans cette zone [80], [81]. Ces particules récupérées ont été pesées et leur taille et leur forme ont été déterminées par analyse d'images obtenues par MEB [80], [81].

Une manière de récupérer facilement les particules de projection de plus grande taille est par tamisage. Cette méthode est utilisée par plusieurs auteurs investiguant les particules de projections générées en contexte d'impression par FSL [54], [80]. Ces particules récupérées ont été pesées et

⁴ Cette figure a été inspirée d'une figure publiée dans Additive Manufacturing, Vol. 22, Anwar et Pham, Study of the spatter distribution on the powder bed during selective laser melting, pp. 86-97, Copyright Elsevier (2018).

leur taille et leur forme ont été déterminées par analyse d'images obtenues par MO ou MEB [54], [80].

Les particules de projections récupérées grâce aux différentes méthodes peuvent être pesées de manière à obtenir un ratio massique des projections sur l'ensemble de la poudre utilisée pour l'impression [80]. Ce ratio permet d'estimer la proportion de projections dans la poudre après une impression ainsi que la proportion de projection dans la poudre recyclée (en excluant les particules tamisées).

Certaines études ont suivi les trajectoires des particules de projections à l'aide de caméras ultras rapides et de vision par ordinateur [34], [57]–[60]. Une classification des différents types de particules de projection peut être réalisée par analyse d'image [34], par machine à vecteurs de support [57] ou autre stratégie d'analyse assistée qui se base notamment sur l'angle d'éjection, la vitesse d'éjection et la forme des projections pour les classifier. Avec ces méthodes, les particules de projection peuvent être comptées, leur taille mesurée et, dans certains cas, les angles d'éjection peuvent être évalués par analyse d'image [34], [57]–[60].

Les particules de projections peuvent être modifiées par rapport aux particules vierges de différentes façons. Elles peuvent alors avoir des effets différents sur les propriétés des pièces fabriquées. Il est donc important de pouvoir les échantillonner de telle sorte que les différents types de projections puissent être isolés et caractérisés individuellement (nombre, forme, taille, couleur, concentration en O).

Une revue de littérature au sujet de l'échantillonnage de particules n'ayant pas été projetées et ayant été affectées thermiquement près des zones fusionnées de façon à les isoler n'a pas permis de trouver de l'information pertinente. Les effets de ces particules sur les pièces fabriquées par FSL sont encore méconnus.

Toutes les méthodes d'échantillonnage discutées dans cette section n'ont pas l'avantage de permettre de caractériser des particules échantillonnées tout en conservant leur position sur le lit de poudre après une impression. Comme il sera discuté à la section 4.3, les méthodes d'échantillonnage développées dans le cadre de cette maîtrise, quant à elles, le permettent, ce qui leur confère un caractère unique.

2.7 Méthodes de caractérisation

Les particules de poudre participant au processus d'impression par FSL peuvent voir leur taille, leur forme, leur couleur et leur composition chimique modifiées. Pour établir un lien entre ces particules et leurs effets sur les propriétés des pièces imprimées à partir de celles-ci, il est nécessaire de les caractériser en détail. Plusieurs méthodes couramment utilisées pour caractériser de la poudre utilisée en contexte d'impression 3D sont résumées au tableau 2.2. Des résultats trouvés à l'aide des méthodes présentées dans le tableau 2.2 à la suite d'échantillonnages décrits à la section précédente sont rassemblés dans le tableau 2.3. Cependant, il est important de noter que les caractéristiques des poudres peuvent varier considérablement en fonction des conditions d'impression et que les résultats des auteurs dans le tableau 2.3 ne sont pas forcément observés dans le cadre de cette étude.

Le nombre de particules présentes dans un échantillon de poudre peut être estimé à partir de la masse à condition de connaître la densité massique, la densité théorique du matériau et la taille des particules. Il est également possible de les compter manuellement ou automatiquement à partir d'images obtenues par microscopie optique (MO) à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image. Des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) peuvent également être utilisées, mais il est plus difficile de couvrir un grand nombre de particules avec de telles images comme le grossissement est généralement plus élevé.

La taille des particules peut être investiguée par des méthodes telles que le tamisage et la diffraction par laser. Elle peut être déterminée par analyse d'images obtenues par MO ou MEB si un grand nombre de particules de poudre est caractérisé.

La forme des particules peut également être évaluée à partir d'analyse d'images obtenues par MO et MEB. Un test d'écoulement peut informer sur la sphéricité d'une poudre comme la coulabilité sera améliorée par une sphéricité accrue.

La couleur des particules est typiquement simplement déterminée par MO.

La composition chimique des particules, incluant leur concentration en oxygène en surface ou en volume, peut être déterminée de diverses façons. Pour une analyse de concentration globale en oxygène, azote et hydrogène, des analyses par combustion peuvent être réalisées. Pour investiguer seulement un certain volume en surface des particules, des détecteurs EDS (Spectroscopie de

rayons X à dispersion d'énergie) et WDS (Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde) peuvent être utiles. Le volume d'émission de rayons X à la surface de la particule ou de la pièce sondée dépendra des paramètres du faisceau d'électrons interagissant avec l'échantillon. Pour des analyses de la composition chimique à quelques nanomètres sous la surface d'un échantillon, les analyses par XPS et par microscopie Auger sont parfois utilisées.

L'apparence d'une couche d'oxyde à la surface d'une particule ou d'une pièce massive peut être observée par MEB ou par microscopie électronique en transmission (MET). Avec cette dernière méthode, il est également possible de mesurer l'épaisseur d'une couche d'oxyde nanométrique par imagerie.

Les phases constituant une couche d'oxyde sont souvent déterminées par MET, par spectroscopie des rayons X (DRX) ou encore par sonde atomique tomographique.

Tableau 2.2 Méthodes utilisées pour la caractérisation de poudres métalliques vierges ou après impression par FSL.

Méthode	Propriété mesurée	Commentaires
Pesé	Nombre (masse)	<ul style="list-style-type: none"> • Estimation du nombre de particules à partir de la masse (voir texte pour les détails).
Test de coulabilité	Forme	<ul style="list-style-type: none"> • Information sur la sphéricité des particules.
Tamissage	Taille	<ul style="list-style-type: none"> • Information sur la distribution de taille des particules.
Granulométrie par diffraction d'un laser	Taille	<ul style="list-style-type: none"> • Information sur la distribution de taille des particules.
Microscopie optique (MO)	Nombre, forme, taille, couleur	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention d'images permettant une analyse programmée à l'aide de logiciels. • Méthode typiquement utilisée pour caractériser la couleur. • Résolution jusqu'à un peu moins d'un micron.
Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	Forme, taille, chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention d'images permettant une analyse programmée à l'aide de logiciels. • Observation de l'apparence de surface des particules. • Résolution d'imagerie pouvant aller jusqu'à environ quelques nanomètres [82]–[84].
Microscopie Électronique en Transmission (MET)	Forme, chimie, cristallographie	<ul style="list-style-type: none"> • Observation de l'apparence de surface des particules (couche d'oxyde nanométrique). • Permet de mesurer l'épaisseur d'une couche d'oxyde par observation. • Résolution d'imagerie pouvant aller jusqu'à moins de 0,5 nm [82], [85]. • Identification de phases à l'aide d'information cristallographique.
Sonde atomique tomographique	Chimie, cristallographie	<ul style="list-style-type: none"> • Identification de phases à l'aide d'information cristallographique. • Résolution spatiale de moins de 0,3 nm [86].
Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	Chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de la composition chimique d'un volume sondé sur au MEB ou au MET. • Résolution énergétique pouvant aller jusqu'à environ 130 eV (raie $K\alpha$ du Mn) [87].
Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS)	Chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de la composition chimique d'un certain volume sondé sur un échantillon. • Résolution énergétique pouvant aller jusqu'à environ 10 eV (raie $K\alpha$ du Fe) [87].
Diffraction des rayons X (DRX)	Chimie, cristallographie	<ul style="list-style-type: none"> • Identification de phases à l'aide d'information cristallographique [88].
Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	Chimie de surface	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de la composition chimique en surface d'un échantillon (environ 10 nm [89]). • Résolution énergétique jusqu'à aussi peu que 0.5 eV dans certaines conditions [90].
Microscopie Électronique Auger	Chimie de surface	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de la composition chimique en surface d'un échantillon (environ 3 nm [88]). • Précision pouvant aller de 0.1%at. à 1.0%at [88].
Analyse par combustion	Chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Détermination de la concentration globale en O, N et H [88] d'un échantillon. • Précision pouvant aller jusqu'à moins de 1 ppm.

Tableau 2.3 Résumé des résultats de caractérisation de particules de projections échantillonnées par différents auteurs.

Caractéristique des projections	Nature de la poudre	Résultats
Nombre ou masse	Variée	<ul style="list-style-type: none"> Plus l'énergie volumique (VED) transmise à la poudre est grande, plus il y a de projections générées [34], [58], [59], [62].
	Acier inoxydable 304L (low carbon)	<ul style="list-style-type: none"> Plus la vitesse du laser est grande, plus il y a de projections [60].
	Acier inoxydable 316L	<ul style="list-style-type: none"> Densité des particules de projections réduite par l'introduction de porosités dans les particules [81].
Position	Acier maraging	<ul style="list-style-type: none"> Plus la VED est grande, plus les projections tombent à une grande distance de la zone fusionnée [59].
	AlSi10Mg	<ul style="list-style-type: none"> Projections de plus grandes tailles tombent plus près de la zone fusionnée [54]. Débit de gaz plus élevé dans la chambre distribue de manière plus égale la taille des projections en fonction de la distance de la zone fusionnée [54].
Taille	Variée	<ul style="list-style-type: none"> Densité volumique de la poudre après impression augmente par la présence accrue de projections de grande taille [58], [60], [62], [80], [81]. Projections de grande taille plus nombreuses avec une VED plus grande [34], [60]. Moins grosses projections avec une moins grande vitesse laser [60].
	Alliage de CoCr	<ul style="list-style-type: none"> Projections de taille moyenne de 162 μm et particules vierges de taille moyenne de 32 μm [62].
	AlSi10Mg	<ul style="list-style-type: none"> 50 à 56.7% des particules de projections passent au travers des tamis alors que le reste est retenu [80].
	Acier inoxydable 304L	<ul style="list-style-type: none"> Moins de projections de grande taille avec une vitesse de laser moins grande [60].
Forme	Variée	<ul style="list-style-type: none"> Projections de formes moins régulières que les particules vierges [80], [81].
	AlSi10Mg	<ul style="list-style-type: none"> Projections principalement sphériques [58].
Couleur	Acier inoxydable 316L	<ul style="list-style-type: none"> Projections d'une couleur dorée suggérant un changement de chimie de surface [81].
Composition chimique	Acier inoxydable 316L	<ul style="list-style-type: none"> Diminution des concentrations en Fe et Ni et augmentation de celles de Cr et O à 100 nm de profondeur dans les projections par rapport aux particules vierges [81].
	Alliage de CoCr	<ul style="list-style-type: none"> Concentration en O à la surface des projections de 0.046 %poids par rapport à 0.021 %poids pour des particules vierges [62].
	AlSi10Mg	<ul style="list-style-type: none"> Concentration globale en O de la poudre après impression est de 2116 ppm alors qu'elle est de 869 ppm dans la poudre vierge. Ceci serait principalement dû à la présence d'une couche d'oxyde sur les particules (Lutter-Günther et al.) [80]. Augmentation de la concentration en O dans la poudre après impression [58].

2.8 Reconditionnement de la poudre modifiée

Alors que la poudre se retrouve modifiée au fil des cycles d'impression et de recyclage, certains auteurs indiquent avoir obtenu des résultats encourageants dans le but de reconditionner partiellement la poudre de telle sorte qu'elle puisse être réutilisée davantage.

Une méthode fréquemment utilisée pour repousser la limite d'utilisation de la poudre après recyclage est la dilution de celle-ci avec de la poudre vierge. Se faisant, la concentration globale en oxygène est réduite sous le seuil acceptable (1000 ppm) [15], [16]. Cependant, au bout d'un certain nombre de cycles d'impression et de recyclage, la présence de particules problématiques dans la poudre recyclée fait en sorte que des défauts d'impressions pourraient se produire lors d'impressions subséquentes.

Une autre méthode développée par Renderos et al. pour de la poudre d'inconel 718 est basée sur le fait que, dans le cadre de leur étude, des oxydes magnétiques se forment sur les particules d'inconel 718 oxydées. La poudre récupérée après une impression par FSL est d'abord tamisée. Puis, la poudre recueillie dans chaque tamis est passée au travers d'un séparateur magnétique qui retire les particules oxydées de la poudre recyclée [91].

Garboczi et al. (National Institute of Standards and Technology, États-Unis) sont quant à eux parvenus à améliorer la sphéricité de particules de Ti-6Al-4V et d'inconel 718 ayant vu leur forme modifiée lors d'impressions par FSL [92]. Ceci inclut la plupart des particules agrégées se retrouvant dans la poudre après une impression, mais pas toutes. Ils ont également réussi à augmenter la densité des particules modifiées et à réduire la concentration globale en oxygène dans la poudre d'inconel 718 recyclée de 200 ppm à 160 ppm [92]. Les auteurs y sont parvenus grâce à un plasma à couplage inductif (ICP).

D'autres auteurs affirment également que la sphéroïdisation au plasma des particules modifiées lors d'une impression peut permettre de reconditionner partiellement la poudre recyclée en améliorant la sphéricité et en réduisant la concentration globale en oxygène [15], [93].

CHAPITRE 3 DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Étant donné l'opportunité d'amélioration de la recyclabilité de la poudre utilisée lors d'une impression par FSL, la caractérisation des particules modifiées lors du processus de fabrication qui peuvent être problématiques pour des impressions subséquentes est d'un grand intérêt. Pour en arriver à une caractérisation de chacune de ces particules de manière isolée pour éventuellement établir leur effet sur les pièces imprimées à partir de celles-ci, des méthodes d'échantillonnage ont été développées dans le cadre de cette maîtrise.

Deux catégories de particules modifiées lors d'une impression par FSL ont été visées par ces méthodes d'échantillonnage : les particules de projection et les particules affectées thermiquement dans le lit de poudre. Les détails des stratégies d'échantillonnage sont donnés aux sections 3.2 et 4.3.

L'article ayant été rédigé dans le cadre de la maîtrise qui se trouve au chapitre 4 présente ces stratégies d'échantillonnage et une caractérisation des particules recueillies.

Par ailleurs, des travaux complémentaires aux travaux ayant servi à la rédaction de l'article ont été réalisés en parallèle.

Ainsi, une caractérisation de l'apparence des couches d'oxyde à la surface de diverses particules oxydées a été menée au MET. De plus, des mélanges de poudres vierge et oxydée au four ont été réalisés pour répliquer l'état d'oxydation de la poudre recyclée. Il sera possible de procéder à des impressions de pièces à tester mécaniquement à partir de celles-ci. Des détails sur ces travaux sont offerts à la section 3.4.

3.1 Paramètres d'impression et matériau utilisé

Les détails des paramètres d'impression utilisés pour les essais ayant permis les échantillonnages de particules modifiées lors d'une impression par FSL sont présentés à la section 4.3.1.

Dans cette même section, les détails de la composition chimique de la poudre utilisée (Ti-6Al-4V ELI, grade 23) sont indiqués.

3.2 Développement de méthodes d'échantillonnage

Deux méthodes d'échantillonnage de particules modifiées lors d'une impression par FSL ont été développées dans le cadre de la maîtrise. La première visait l'échantillonnage de particules de projection. La seconde visait l'échantillonnage de particules affectées thermiquement près des bords de fusion. Ces dernières particules ne sont donc pas projetées lors de l'impression. Les détails des méthodes d'échantillonnage sont présentés au chapitre 4 aux sections 4.3.2 et 4.3.3.

En résumé, la méthode d'échantillonnage de projections consistait à déposer délicatement une plaque métallique mince sur toute la surface du lit de poudre avec une ouverture carrée en son centre au travers de laquelle le laser peut fusionner le lit de poudre. En fusionnant une zone carrée à travers l'ouverture dans la plaque, des projections sont générées et celles qui seraient tombées dans le lit de poudre sont plutôt échantillonnées par la plaque d'échantillonnage. Celle-ci est couverte d'un ruban adhésif de carbone qui permet de maintenir les projections à leur position de chute dans le lit de poudre, ce qui est une information très utile pour caractériser l'état de la poudre modifiée. Les figures 4.1 et 4.2 illustrent cette méthode et son déroulement.

Un système a été développé pour une déposition délicate et contrôlée de la plaque d'échantillonnage sur le lit de poudre. La plaque d'échantillonnage est fixée sur un support et retenue par une chaîne. À mesure que la chaîne est relâchée, le support s'incline de manière à déposer la plaque sur le lit de poudre. Le relâchement de la chaîne est activé manuellement. La figure 3.1 illustre le système de déposition contrôlée de la plaque d'échantillonnage. Ce système permet d'éviter d'ouvrir la chambre d'impression pour déposer la plaque manuellement. Des risques d'inclure des contaminations et de déstabiliser l'atmosphère de la pièce d'impression sont ainsi évités.

Lors de manipulation pour mettre en œuvre l'échantillonnage de particules de projection, au moment de déposer la plaque, un relâchement trop grand de la chaîne a eu pour effet la déposition de celle-ci sur le ruban adhésif de la plaque d'échantillonnage. Une tentative de retirer la chaîne aurait pu nuire au montage de manière irréversible. Il a donc été décidé de la laisser sur la plaque et de procéder à l'impression tout de même.

La présence de la chaîne sur la plaque d'échantillonnage a eu des effets bien visibles sur les résultats obtenus pour des distances au-delà de la chaîne par rapport à l'ouverture centrale. Ces effets sont discutés au chapitre 5.

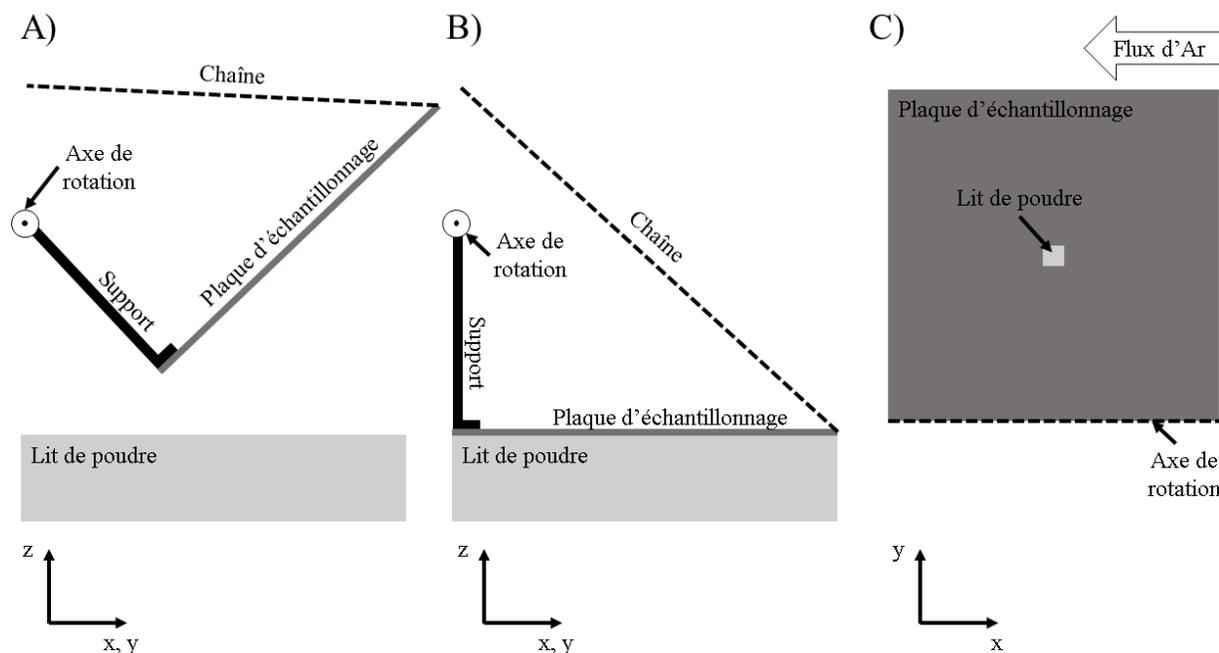


Figure 3.1 Schéma du système de déposition contrôlée de la plaque d'échantillonnage de projections sur le lit de poudre. A) La chaîne est graduellement relâchée de manière à permettre la descente de la plaque fixée sur un support en rotation autour d'un axe. B) La plaque est déposée sur le lit de poudre une fois la chaîne suffisamment relâchée. C) Vue de haut de la plaque déposée sur le lit de poudre et de l'axe de rotation du support en relation avec le flux d'argon dans la chambre d'impression.

La méthode d'échantillonnage de particules affectées thermiquement consiste à imprimer des cylindres creux avec des épaisseurs de parois variables, mais avec un diamètre interne constant. L'impression de pièces a pour effet d'élever la température du lit de poudre environnant. C'est d'autant plus le cas alors que le volume de matière fondue augmente comme l'accumulation d'énergie localement est plus grande. Ainsi, plus l'épaisseur des parois du cylindre imprimé sera grande, plus la poudre à l'intérieur de celui-ci sera chauffée à haute température. Ceci aura pour effet de favoriser son oxydation. La poudre à l'intérieur des cylindres est échantillonnée de deux façons. D'abord, la couche du dessus du lit de poudre est échantillonnée avec une plaque couverte

de ruban adhésif qui est déposée au-dessus du cylindre imprimé. Puis, le reste de la poudre contenue dans le cylindre est simplement récupérée en la versant dans un contenant une fois le cylindre détaché du plateau d'impression. La figure 4.3 illustre l'allure du lit de poudre et d'une plaque d'échantillonnage une fois la méthode exécutée.

3.3 Caractérisation des particules

La plaque d'échantillonnage ayant récolté des particules de projection a été observée par MO sur la gauche de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage, soit dans le sens du flux d'argon dans la chambre d'impression. Le flux d'argon pousse les projections à tomber préférentiellement de ce côté, donc il devrait y avoir un maximum de projections de ce côté. Sur toute la longueur entre l'ouverture centrale et l'extrémité de la plaque d'échantillonnage, qui est de 115 mm, 23 intervalles de 1 mm (à tous les 5 mm) ont été observés manuellement pour y compter les particules et caractériser leur taille, leur forme et leur couleur. Dans chaque intervalle de 1 mm investigué, toutes les particules à l'intérieur de 3 zones ont été caractérisées. La figure 3.2 schématise la position de toutes les zones d'observation de particules en MO par des carrés rouges.

Étant donné la présence de la chaîne à un peu plus de 70 mm de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage, seulement les résultats sur les particules situées entre 0 mm et 65 mm de l'ouverture centrale ont été présentés dans l'article du chapitre 4. Cependant, le reste des résultats obtenus près de la chaîne et au-delà de celle-ci sont présentés au chapitre 5.

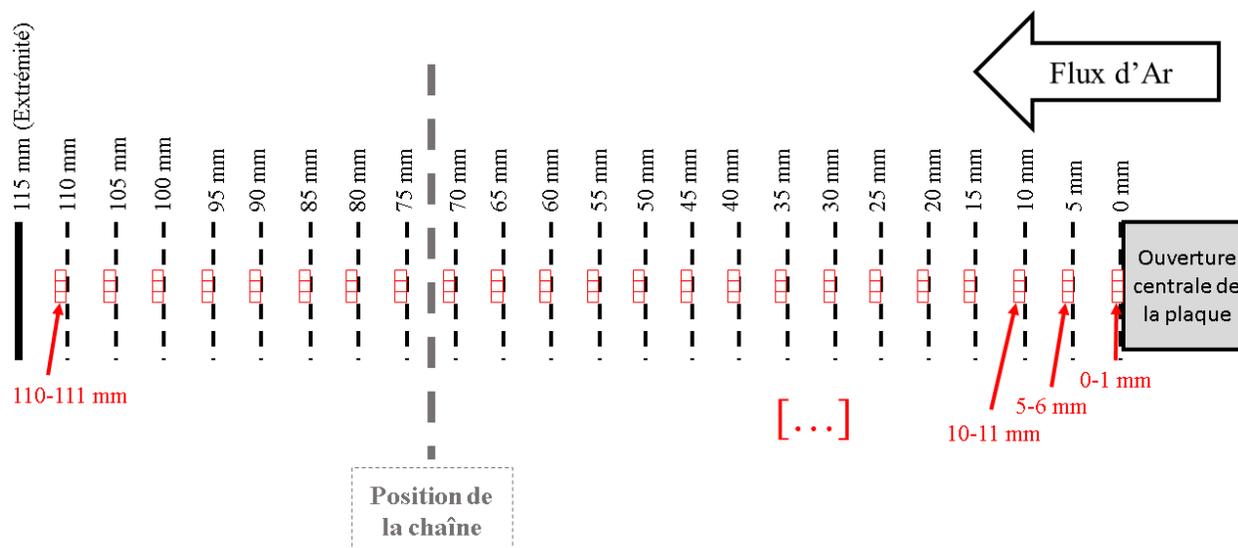


Figure 3.2 Schéma des zones observées par MO pour analyser le nombre, la taille, la forme et la couleur des projections sur la plaque d'échantillonnage.

Les particules de projections ainsi que les particules affectées thermiquement ont été caractérisées par EDS au MEB pour déterminer la composition chimique de leur surface. Les détails des paramètres utilisés pour y arriver sont présentés à la section 4.3.4. La profondeur d'émission des rayons X s'étend jusqu'à environ 220 nm sous la surface d'une particule sondée. Des calculs pour déterminer cette profondeur d'émission de rayons X sont présentés à l'annexe A.

Les concentrations globales en oxygène et en azote ont été déterminées par analyse chimique par combustion.

3.4 Travaux complémentaires

Des travaux complémentaires portant sur la caractérisation de l'épaisseur des couches d'oxyde à la surface des particules modifiées effectuée au MET et sur l'élaboration de mélanges de poudres vierge et oxydée au four ont été faits. Les résultats de ces travaux sont présentés en annexe comme ce sont des travaux en cours. Seulement les résultats des travaux directement liés aux méthodes d'échantillonnage développées dans le cadre de cette maîtrise sont présentés dans le corps de ce document.

3.4.1 Caractérisation de l'épaisseur des couches d'oxyde au MET

Afin de déterminer l'apparence des couches d'oxyde en surface des particules oxydées, des observations au MEB ainsi qu'au MET ont été réalisées. La composition chimique des particules était d'abord investiguée par EDS au MEB. Les particules présentant les concentrations de surface en oxygène les plus élevées ont été caractérisées comme elles représentent potentiellement les particules les plus sujettes à être problématiques parmi la poudre recyclée. L'apparence de surface de ces particules était ensuite observée au MEB à plus fort grossissement à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (SE).

Sur des particules sélectionnées, des lames minces d'une épaisseur d'environ 100 nm ont été fabriquées à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (FIB). Ces lames minces peuvent ensuite être caractérisées au MET.

Alors que les oxydes à la surface des particules oxydées peuvent être observés sur le plan parallèle à la surface de la particule au MEB, une vue en section transversale au MET peut être obtenue. Ainsi, à un grossissement approprié, l'épaisseur d'une couche d'oxyde peut être mesurée.

Une particule de la poudre vierge, une particule de projection, une particule affectée thermiquement et une particule oxydée au four à 475°C pendant deux heures ont été caractérisées au MET jusqu'à maintenant. D'autres particules seront caractérisées dans le futur.

Les résultats obtenus au MET jusqu'à maintenant sont présentés à l'annexe B.

Des calculs de l'épaisseur théorique de la couche d'oxyde à la surface de particules oxydées en fonction de la concentration globale en oxygène ont été réalisés. Pour ces calculs, des hypothèses ont été posées. Notamment, l'hypothèse selon laquelle aucune quantité d'oxygène ne se trouve en solution solide est faite. Les résultats sont présentés à l'annexe C. Ceux-ci mettent en perspective les observations faites au MET et permettent de mieux envisager la présence réelle d'oxygène en solution solide dans les particules oxydées.

3.4.2 Élaboration de mélanges de poudres vierge et oxydée au four

L'effet de la prise en oxygène d'une poudre de Ti-6Al-4V au fil des cycles de recyclage sur des pièces fabriquées par FSL n'est pas bien connu. Il sera donc très utile de procéder à l'impression

de pièces à partir de poudres oxydées après plusieurs impressions par FSL qui seront testées mécaniquement.

Cependant, beaucoup de poudre et de temps d'utilisation des machines d'impression sont nécessaires pour obtenir une poudre oxydée pour procéder à une telle étude. Son obtention est alors lente et coûteuse.

Pour accélérer l'obtention d'une poudre oxydée pour ce genre d'impressions, des mélanges obtenus artificiellement pour répliquer l'état d'oxydation de la poudre après des impressions ont été préparés. Spécifiquement, des mélanges de poudre avec des concentrations globales en oxygène ont été élaborés. Les mélanges consistent en différentes proportions de poudres vierges et de poudres oxydées au four.

La poudre oxydée a été obtenue en chauffant pendant deux heures à une température de 475°C sous une atmosphère d'air de la poudre étalée en minces lits de poudre (2-3 mm).

L'état d'oxydation de la poudre oxydée au four ainsi que les concentrations globales en oxygène et en azote des mélanges élaborés sont présentés à l'annexe D.

L'impression des pièces à tester mécaniquement et dynamiquement à partir des mélanges a été amorcée.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : STRATEGIC SAMPLING OF TO BE RECYCLED TI-6AL-4V PARTICLES ALTERED DURING SLM PRINTING PROCESS

Auteurs : Julien Bissonnette, Daniel Cornu, Aurèle Germain, Rémi Giraud, Jérôme Delfosse, Gilles L'Espérance.

Soumis à : Additive Manufacturing.

4.1 Abstract

Optimizing the recyclability of the unused powder during Selective Laser Melting (SLM) printing can have a great impact on the reduction of production costs. To achieve this, a deep understanding of the effects of using a recycled powder containing different types of modified particles on the properties and quality of printed parts is needed. Efficient sampling methods of modified Ti-6Al-4V particles targeting spatters and heat-affected particles that were not moved during the printing process were developed. These methods led to high-quality samples with large numbers of particles to characterize. Furthermore, the particles were kept at their location just after printing was completed. Results of the amount of spatters, their size, shape, color, and oxygen content as a function of the distance from the melted area were obtained. Four types of spatters and one type of heat-affected particle were identified. The oxygen concentration at the surface (up to about 220 nm below the surface) of large spherical spatters measured by X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) in an Scanning Electron Microscope (SEM) is over 5 wt% and that of the colored spatters is over 8 wt%. Under the printing conditions of this study, the proportions of spatters and heat-affected particles found in the powder to be recycled (before sieving) are lower than 2% and about 1% respectively.

4.2 Introduction

Selective Laser Melting (SLM), also known as Laser Beam Melting (LBM), is an Additive Manufacturing (AM) method that offers an alternative way to build objects compared to more conventional manufacturing methods. Sometimes referred to as metal 3D printing, the SLM process consists of a metallic powder bed being selectively melted with one or more lasers. A layer of metallic powder is coated over the build platform or the powder bed and is then fused by the

lasers, forming a slice of the 3D object. More layers of powder are coated and fused until eventually obtaining a full 3D object corresponding to a 3D Computer-Aided Design (CAD). This method allows the fabrication of objects with complex geometry and optimized properties leading to reduced weight while maintaining high performance [7], [94]. It also reduces the scrap material that would have been produced using a conventional subtractive method due to the possibility of recycling the powder that was not melted during 3D printing. Indeed, it can be recycled a few times so that it may be used in other printings [15], [16]. However, if the state of the powder becomes too modified compared to the virgin powder, it must be scraped.

The alteration of the powder can happen by the generation of different types of spatters, as defined in section 4.5.1, sometimes being liquid metal droplets that are blown and fall onto the powder bed forming aggregates of particles [33], [34], [46]. As the laser scans the powder bed, there are very drastic changes in local temperatures. Some particles melt and form a melt pool that will eventually contribute to form the whole object being built. As the particles are melted, metallic vapors emerge, and the rapid gas expansion blows some of the melt pool and solid particles elsewhere in the powder bed [30], [32]. The shield gas, often being argon, also expands rapidly and may contribute to blowing some particles. The solid particles projected from outside of the melt pool can sometimes impact the liquified metal resulting in the projection of liquid droplets [31], [33], [46]. The amount of spatters generated and where they are projected in the powder bed vary depending on many factors. Increasing energy on the powder bed by a higher laser power or a slower laser speed can increase the amount of spatters in the powder bed [35]. An increased laser scan speed was also shown to reduce the angle of ejection from the melt pool of spatters so that they fall further away from the scanned area [54]. A higher shield gas flow also causes the spatters to fall further from the scanned area [54].

There are also various types of spatters generated during an SLM process which may have very different effects on a built object. It has been found that the largest ones tend to fall closer to the scanned areas [54]. These large spatters in the powder bed can lead to defects in the built parts. However, they can be sieved out of the recycled powder. Liquid droplets that fall onto the powder bed to form aggregates have been found all over the powder bed. Studies have also shown that spatters sometimes oxidize while in flight or after falling onto the powder bed [40]. When oxidized, some spatters may appear colored compared to the unmodified silver particles. The increased thickness of a titanium dioxide layer on the surface of the particles increases light scattering,

resulting in color changes. For example, an oxide layer will appear yellow with a thickness of about 20 nm, brown or red for a thickness of about 30 nm, and blue for a thickness of about 40 nm [68].

Some particles are also heat-affected even if they are not projected or moved during the process. Indeed, the temperature of particles near melted areas can also reach quite high values [95].

The effects of the different types of Ti-6Al-4V modified particles on a built object's properties are not well known. Further understanding of those effects is necessary to optimize the use of recycled powders after printing. Thus, it is very important to be able to collect those individual types of modified particles and to characterize them. Ultimately, their effect on the properties of the built parts should be studied as well. Knowing the proportions of different types of modified particles in the recycled powder will help to determine its reusability.

An author used a sampling method to collect spatters involving the use of a metallic sheet deposited on the powder bed on which spatters fall during the process. Those spatters were then collected and weighed to determine the mass proportion of spatters in the recycled powder [80]. Other methods simply involve collecting spatters in an area outside the powder bed where spatters are blown preferentially due to the orientation of the shield gas flow [80]. Collecting large spatters can also be easily achieved by sieving the recycled powder [54], [80]. All those sampling methods allow to investigate different types of spatters generated during the SLM process.

Computer vision can also help trace the locations where spatters fall onto the powder bed [57].

In comparison, there is very little literature on sampling methods targeting heat-affected particles during the SLM process without being blown elsewhere in the powder bed.

In this study, two sampling methods aiming to collect different types of modified Ti-6Al-4V particles were developed. These sampling methods allowed to collect spatters and heat-affected particles that were not projected while keeping track of their location on the powder bed. It is then possible to characterize individual modified particles and to present the results as a function of the distance to the melted area. The efficiency of these methods was demonstrated through observations of the samples. Results of the amount of modified particles in the powder bed, their size, their shape, their color, and their oxygen content as a function of distance to the melted area also confirm the quality of the samples and the efficiency of the methods.

4.3 Methodology

Two sampling strategies were developed to collect modified particles. The first one aimed at collecting only spatters and the second one intended to collect mostly heat-affected particles that were not moved during the printing process.

4.3.1 SLM parameters

The SLM machine used is the RenAm 500Q (Renishaw, Gloucestershire, UK) with a powder bed dimension (build volume) of 250 mm by 250 mm by 350 mm. A single ytterbium Cw 500 W fiber laser was used.

The Volumetric Energy Density (VED) used was 37.4 J/mm³ as calculated using the equation of Olakanmi et al. [37].

$$VED = \frac{P}{vht} \quad (4.1)$$

where P is the laser power, v is the scan speed, h is the scan spacing and t is the bed layer thickness.

The build chamber was filled with high purity argon gas as a shield gas flowing from right to left when facing the window of the machine. The shield gas flow was of 190 m³/h. The oxygen content in the shield gas was about 200 to 1000 ppm. The building platform temperature was set at 170°C before the print.

The powder used was a grade 23 plasma atomized spherical Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Interstitial) powder provided by Tekna (Sherbrooke, Canada). Its Particle Size Distribution (PSD) is 20-53 μm (D50 of 39 μm) and the chemical composition is shown in table 4.1. Lot 1 was used for the print that led to the sampling of spatters and lot 2 was used for the print that led to the sampling of heat-affected particles.

Table 4.1 Chemical composition in weight% of Ti-6Al-4V virgin powders. Lot 1 was used for the print that led to the sampling of spatters and lot 2 was used for the print that led to the sampling of heat-affected particles.

Virgin powder	Element (wt%)									
	Al	V	Fe	Y	C	O	N	H	Others, each	Others, total
Lot 1	6.26	3.91	0.13	<0.001	<0.005	0.065	0.018	0.002	<0.03	<0.10
Lot 2	6.31	3.92	0.16	<0.001	<0.005	0.065	0.014	0.002	<0.02	<0.05

4.3.2 Sampling of the spatters

The strategy involved a 1mm thick steel sampling sheet of the same dimension as the building platform (250 mm by 250 mm) covered with double face carbon tape. It was partially cut into 50 mm by 50 mm subsections, which can be directly inserted into a Scanning Electron Microscope (SEM). The sampling sheet was deposited on the powder bed and collected spatters that would have otherwise fallen in the powder. The 1mm thickness of the sampling sheet was chosen to minimize the impact of the sampling sheet on the gas flow while allowing it to be manipulated. The tape on the sampling sheet ensured that the spatters did not bounce or roll on the sampling sheet and remained at their landing location. Retaining the spatters at their landing location and then being able to characterize them individually is very important. It allows to precisely characterize different types of spatters, to know where they fall on the powder bed and if they could be included in printed parts. The proportion of each type of spatter in the powder to be recycled can also be determined.

Figure 4.1 shows the material used in the sampling method of the spatters. A 20 mm by 20 mm square opening in the center of the sampling sheet allows the melting of a 19 mm by 19 mm area with a single layer of powder. This generates spatters on the sampling sheet.

The sampling sheet was deposited on the powder bed after coating and fusing about 15 mm of powder over the substrate plate, which ensures that stable conditions of fabrication are reached. One final layer of powder was coated without fusing it before depositing the sampling sheet on the powder bed.

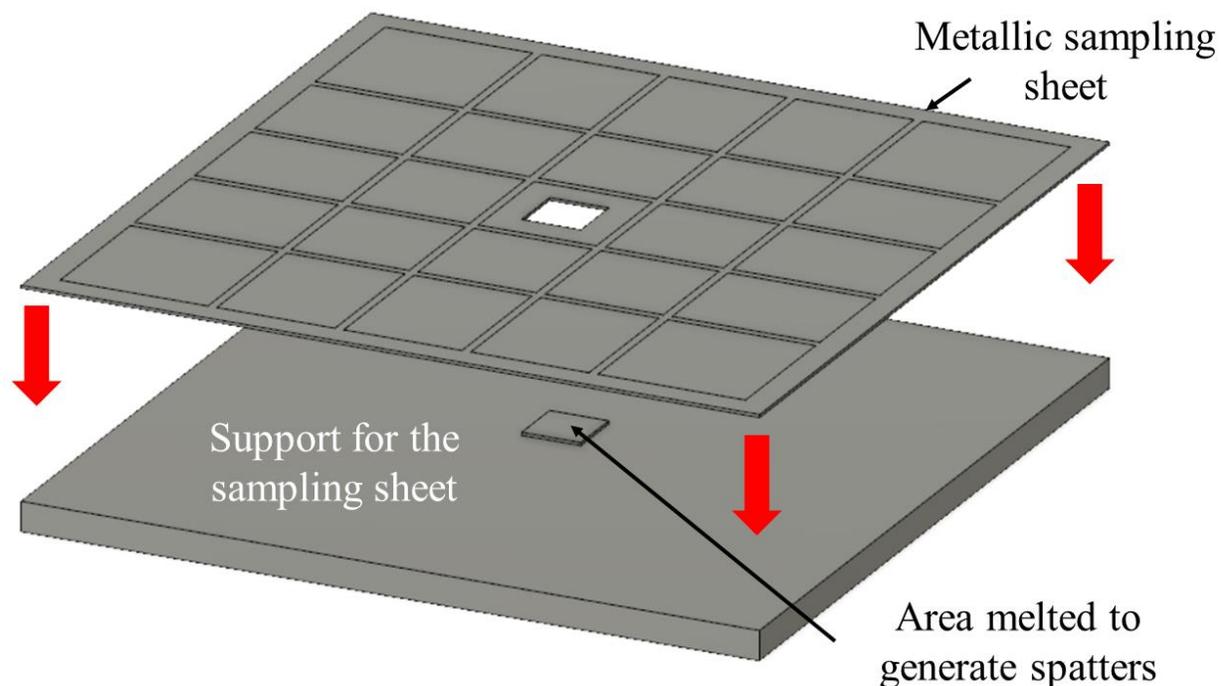


Figure 4.1 Illustration of the material used for the sampling of the spatters.

Figure 4.2 A) shows the generation of spatters as the powder bed is melted through the opening in the sampling sheet. Spatters are ejected at a lower angle if they are in the direction of the Ar flow and at a higher angle if they are in the direction opposite to the Ar flow. Figure 4.2 B) shows a subsection of the sampling sheet where spatters were collected.

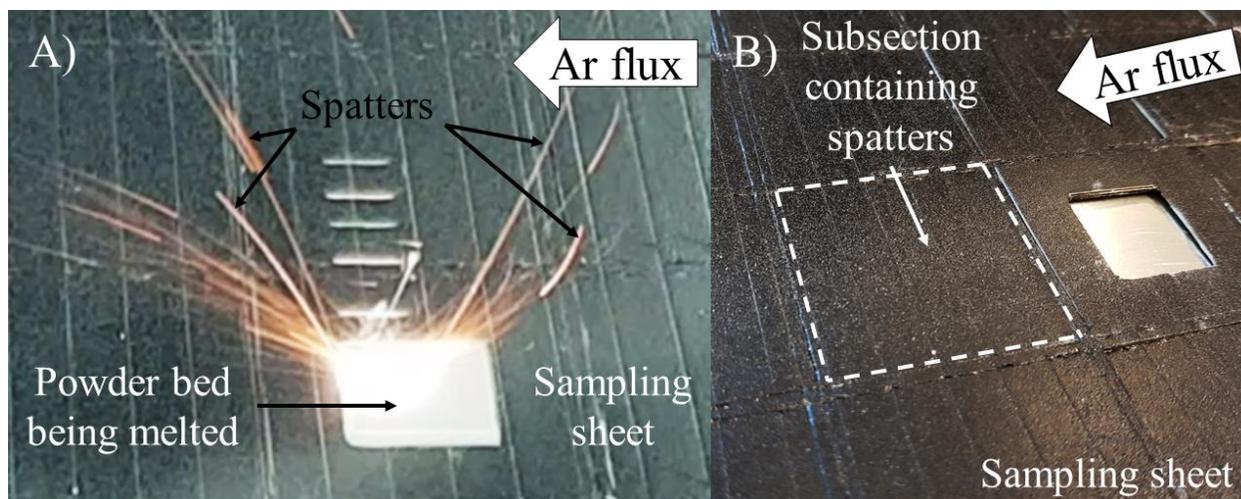


Figure 4.2 Generation of spatters on the sampling sheet. A) Spatters are generated as the powder bed is being melted. B) Spatters are collected on the subsections of the sampling sheet.

In order to deposit the sampling sheet delicately on the powder bed right after coating one last layer of powder, an automatic deposition system was developed. It ensured that the sampling sheet was slowly descended onto the powder bed using a chain attached to it. The system was installed into the build chamber beforehand to prevent disturbing the stability of the environment as well as contamination. It also minimized the risk of a bad manipulation that could have compromised the quality of the sampling.

As the sampling sheet was deposited on the powder bed, the chain continued its descent and landed on the tape covering the sampling sheet. Since it was stuck to the tape, it was too risky to try to lift it back up, so it was left there. Of course, the chain interrupted some spatters from their trajectory and an area of the sampling sheet had to be excluded from the analysis (see section Characterization methods of modified particles for details).

This sampling method was successful in collecting spatters only, which greatly simplifies the analysis of this type of particles after the SLM printing process.

4.3.3 Sampling of heat-affected particles

The sampling method started with the printing of five hollow cylinders with a variable wall thickness of 0.5 mm, 1 mm, 2 mm, 4 mm, and 8 mm. It was expected that with increasing thickness of the walls there would be a larger heat-affected zone near the wall and thus more heat-affected particles inside the cylinders. Those heat-affected particles could then be collected with a double face carbon tape on a small metallic sheet deposited on top of a cylinder at the end of the experiment. This allowed about a layer worth of particles on top of the powder bed to be sampled.

Figure 4.3 A) shows a 50 mm by 50 mm area on the powder bed where sampling of particles was performed, figure 4.3 B) shows a sampling sheet with a layer of powder on it after sampling was done, and figure 4.3 C) shows a cylinder cleared from the powder bed. The area corresponding to the top face of the wall of the cylinder can easily be distinguished on the tape in figure 4.3 B) as it has much fewer particles.

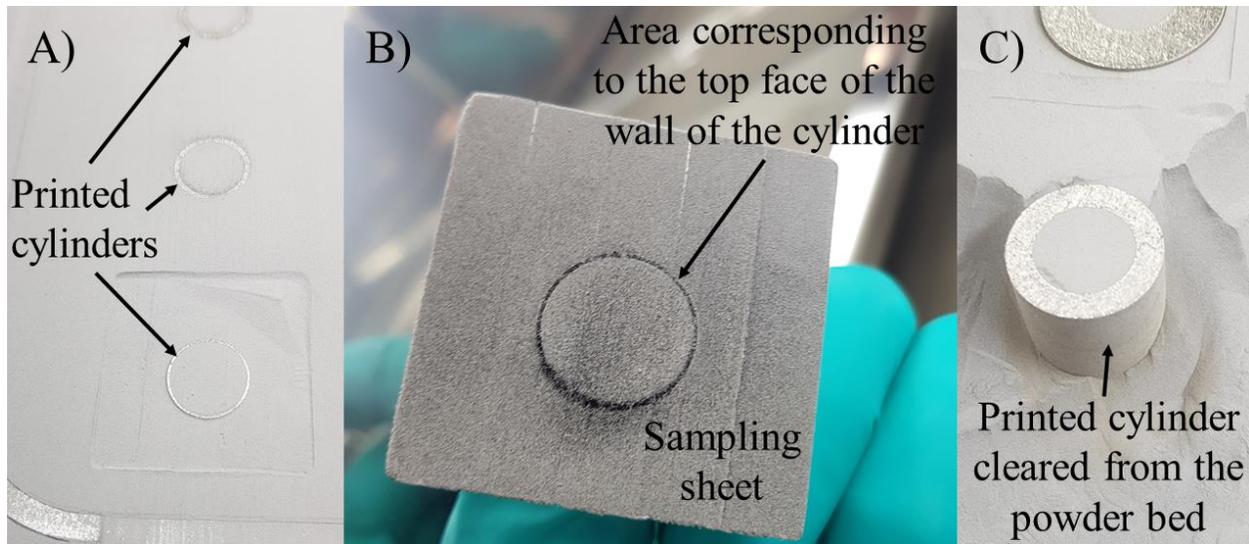


Figure 4.3 Images of the samples of the heat-affected particles. A) A 5 cm by 5 cm area on the powder bed where sampling of particles was performed can be seen. B) The tape of the sampling sheet is covered with particles and the area corresponding to the top face of the walls of the cylinder can be distinguished. C) A printed cylinder cleared from the powder bed.

Printing the cylinders not only heated the particles close to the molten pool but also generated a certain amount of spatters. The bigger the volume of the cylinders, the larger the number of spatters. However, the inner diameter of the cylinders was always 15 mm, which was small enough to limit the number of spatters sampled with this sampling strategy. This way, it was possible to observe the effects of heat-affected particles on the global oxygen concentration of the powder contained in the hollow cylinders.

4.3.4 Characterization methods of altered particles

The following table shows the different methods used to characterize the altered particles.

Table 4.2 Altered particles characterization methods.

Property	Method	Device
Particle size distribution	Laser Diffraction	Microtrac
Spatter color and locations on the tape	3D optical microscopy (OM)	Keyence
Particle morphology and surface topography	Field Emission Gun (FEG) Scanning Electron Microscopy (SEM)	JEOL JSM-7600TFE
Global oxygen content	Inert Gas Fusion	LECO
Oxygen content of the surface of a particle	X-ray Energy dispersive Spectroscopy (EDS) in the SEM	Oxford Instruments X-Max
	Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy (WDS) in the SEM	Oxford Instruments Wave
Oxide layer thickness	Transmission Electron Microscopy (TEM)	JEM-2100F

A 7600 FEG-SEM was used to obtain high-resolution images of the surface of particles. Operating parameters were an electron beam current of 0.05 nA, an accelerating voltage of 4 keV, and a working distance (distance between the focal point and the exit of the objective lens) of 4 mm. Imaging was done using an in-lens secondary electron detector.

To chemically analyze the particles with the EDS detector (Oxford Instruments X-Max) in the SEM, the accelerating voltage was raised to maximize the sample emission of X-ray lines of interest. Increasing the accelerating voltage, however, increases the electron interaction volume in the particle, and thus, decreases the relative contribution of the X-rays coming from the thin oxide layer. A beam current of 2.60 nA, an accelerating voltage of 7 keV, and a working distance of 15 mm were found to be a good compromise to obtain values representative of the thin oxide layer while maintaining a good signal. The X-ray emission depth for these conditions is about 220 nm.

One of the challenges of EDS analysis of such powders is the convolution of O, Ti, and V X-ray lines of interest. To overcome this, we developed a deconvolution procedure including processing

algorithms of the X-ray spectra. The necessary elemental standards were also obtained to extract the net X-ray intensities of each element and to quantify their concentration in the particles.

The EDS results obtained using this method were confirmed by WDS for which the X-ray lines of interest are not convoluted. WDS, however, requires considerably more time than EDS so that it could not be used to carry out all the analysis presented here.

The appearance of the spatters was investigated by OM and SEM images analysis. From the opening in the sampling sheet to the extremity of the sampling sheet in the direction of the shield gas flow (towards the left), 12 intervals of distance were investigated. As the chain was located at 70 mm from the opening in the sampling sheet, results obtained beyond the chain and a little before it where an accumulation of spatters was noted were excluded. Therefore, only results from 0 mm to 56 mm from the opening in the sampling sheet are discussed. At every increment of 5 mm distance between the opening in the sampling sheet and the extremity, three 1 mm² areas were analyzed. For example, intervals of distance investigated were 0 mm to 1 mm, 5 mm to 6 mm, 10 mm to 11 mm, and so on. The amount of spatters and their color was determined with OM images whereas their size and shape were characterized using SEM images.

Finally, the powder contained inside the hollow cylinders was characterized by Inert Gas Fusion to obtain information on the global content of oxygen.

4.4 Results

Figure 4.4 shows OM images of spatters collected on the carbon tape using the strategy for the sampling of spatters detailed earlier. A few colored particles can be seen. The coloration is due to the presence of oxides on the surface that were formed during the SLM process. A large spatter with some particles attached to it (aggregate) can also be seen.

The images clearly show that the color and the approximate shape of the particles can be determined using such images. Spatters can be found all over the sampling sheet, therefore the sampling method allowed to collect a large number of spatters that can be analyzed and distinguished as different types of spatters (color, shape).

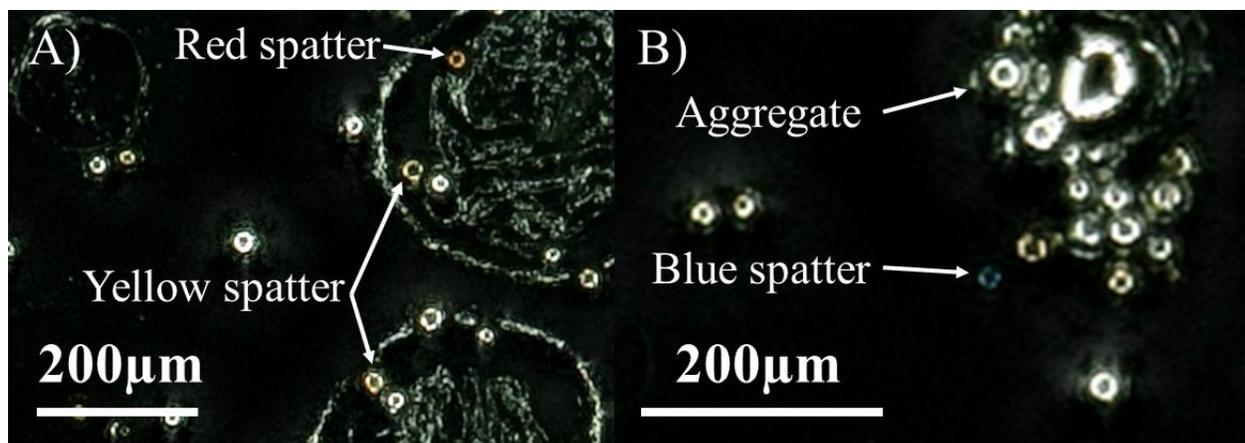


Figure 4.4 OM images of the spatters obtained with a Keyence. A) A few examples of yellow/red particles colored by oxidation. B) An example of a large spatter with some particles attached to it. A blue particle can also be seen.

Figure 4.5 shows an OM image obtained of particles sampled inside a hollow cylinder. These include heat-affected particles near the wall of the cylinder and further in some cases. The area with a lot of particles shown in figure 4.5 corresponds to the powder bed inside the cylinder whereas the area with few particles corresponds to the top face of the wall of the cylinder where very few particles were present. It is easy to distinguish the two areas on the carbon tape and therefore locate the particles of interest.

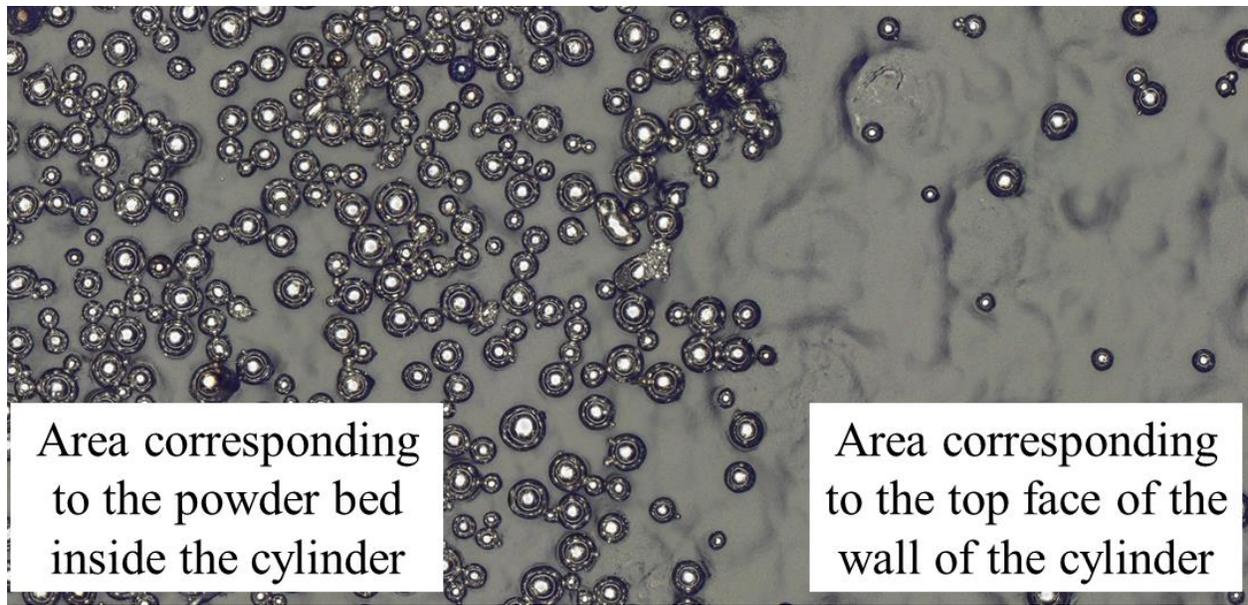


Figure 4.5 Image obtained with an OM of the particles sampled inside a cylinder. Areas corresponding to the inner part of the cylinder or the top face of its walls can be distinguished.

Some particles believed to be spatters are colored.

Compared to the samples containing only spatters, these samples have much more particles on the carbon tape, allowing to characterize a very large number of particles.

These observations confirm that a large quantity of spatters and heat-affected particles were successfully collected with very little contamination. Different types of spatters distinguishable by their shape, size, or color can be found. Most of the particles can be characterized individually. Finally, the position of the particles on the carbon tape matches the positions they had on the powder bed.

4.4.1 Spatters characterized as a function of distance from the melted area

The density of spatters counted in every interval of distance from the opening in the sampling sheet is shown in figure 4.6. In total, 1324 particles were investigated. There is a decreasing amount of spatters as the distance from the opening in the sampling sheet increases.

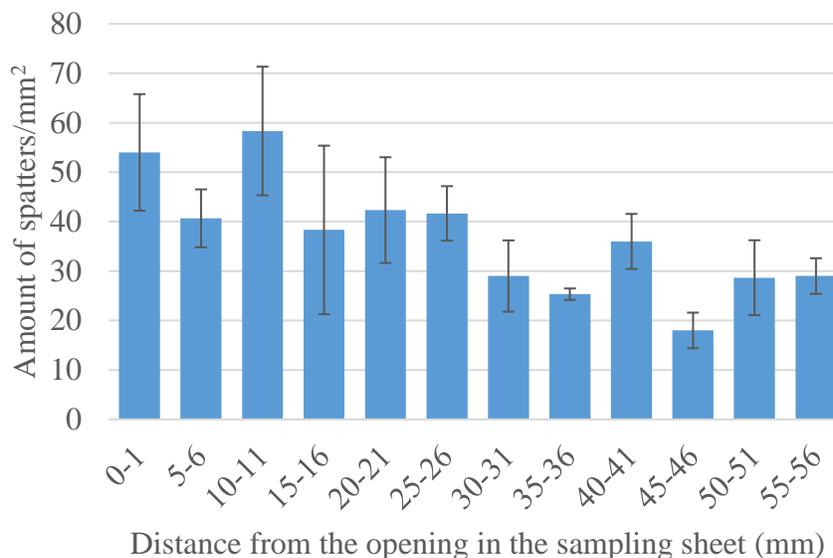


Figure 4.6 Density of spatters measured on OM images as a function of distance from the opening in the sampling sheet.

The size of the spatters was measured on every particle in all intervals of distance from the opening in the sampling sheet and the average values for each interval are shown in figure 4.7. The size was quite variable between about 20 μm to 50 μm , which corresponds to what is found in virgin powder. The standard deviation values shown in figure 4.7 can not be significantly reduced by increasing the number of spatters counted because the size of the spatters varies so much. Thus, figure 4.8 shows an example of the cumulative average of the size of the spatters (solid line) along with the individual measurements of the size of the spatters (dotted line) between 5 and 6 mm from the opening in the sampling sheet. The cumulative average of the size reaches a plateau after about 12-15 spatters are measured. This indicates that the average values shown in figure 4.7 are representative and that the large standard deviation reflects the actual variation of the size of the spatters.

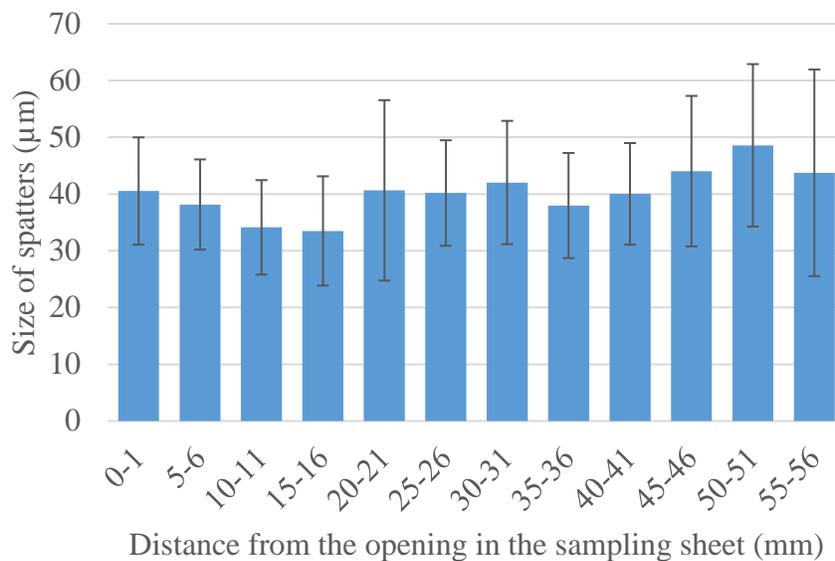


Figure 4.7 Average size of the particles measured on SEM images as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.

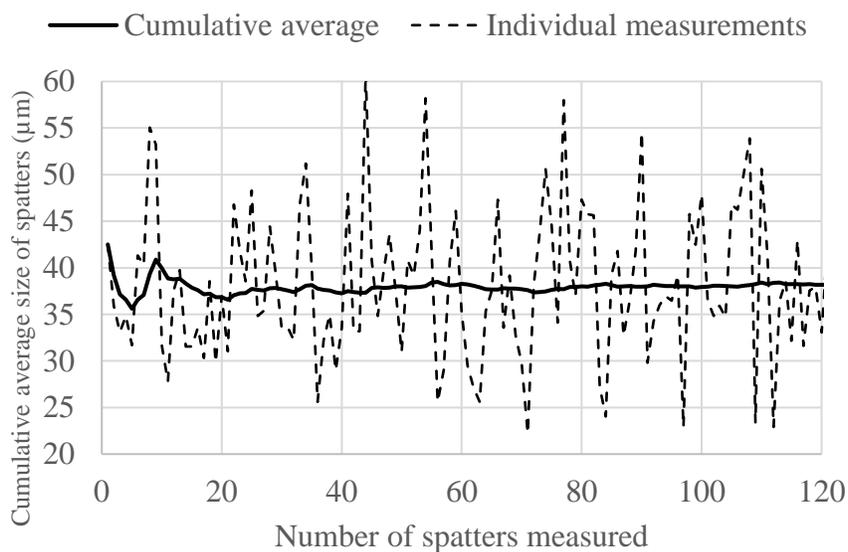


Figure 4.8 Cumulative average of the size of the spatters (solid line) measured on SEM images and individual measurements of the size of the spatters (dotted) measured between 5 to 6 mm from the opening in the sampling sheet.

The oxygen concentration at the surface of the spatters was measured with an EDS detector in the SEM. The average oxygen concentration for 10 to 30 particles in every interval of distance from

the opening in the sampling sheet is shown in figure 4.9. The standard deviation values in all intervals of distance are quite large reflecting a large variation of the oxygen concentration measured at the surface of the spatters. This indicates that the way spatters form can lead to different types of spatters and surface chemistry. For comparison, oxygen concentrations found on particles of the virgin powder were about 3 wt%. Most of the spatters have oxygen concentrations significantly larger than what is found on virgin powder (86% of spatters with over 3.5 wt% O at the surface).

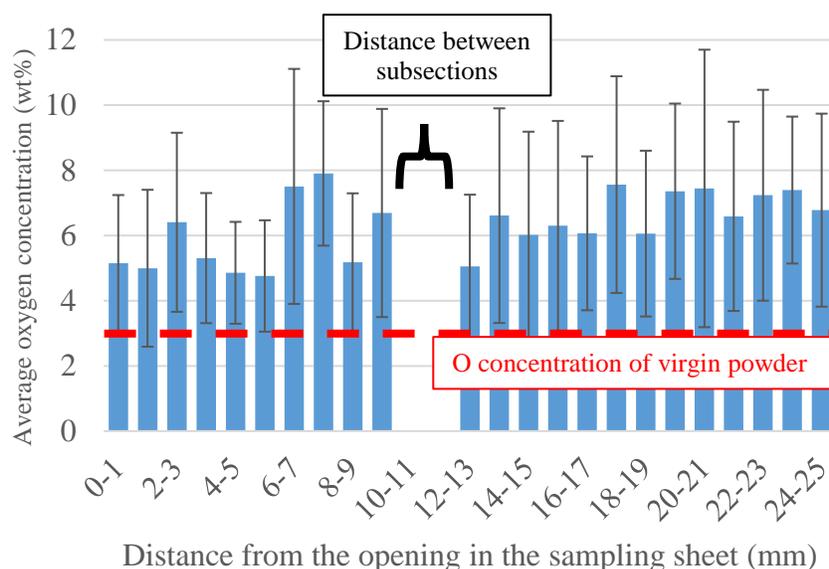


Figure 4.9 Average oxygen concentration at the surface of the spatters measured by EDS in the SEM as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.

Figure 4.10 A) shows the proportion of spatters between 0 mm and 25 mm from the opening in the sampling sheet with oxygen content larger or lower than 8 wt% and figure 4.10 B) shows the proportions of colored, large and white spatters as a function of the distance from the opening in the sampling sheet. Based on the definitions given in section 4.5.1, the colored category shown on figure 4.10 correspond to the oxidized and colored spatter type, the large category include the large spherical spatter type and spatters forming aggregates and the white category corresponds to the unaffected and blown spatter type. Colored spatters and large spherical spatters have surface oxygen contents larger than approximately 8 wt% and 5 wt%, respectively. As shown in figure 4.10 A), the proportion of spatters between 0 mm and 25 mm from the opening in the sampling sheet with larger oxygen content than 8 wt% is about 10-25% of the spatters, and the proportion of

colored spatters among these spatters is very similar, as shown in figure 4.10 B). This indicates that there is a direct relationship between the oxygen content and the spatters characteristics (color, size).

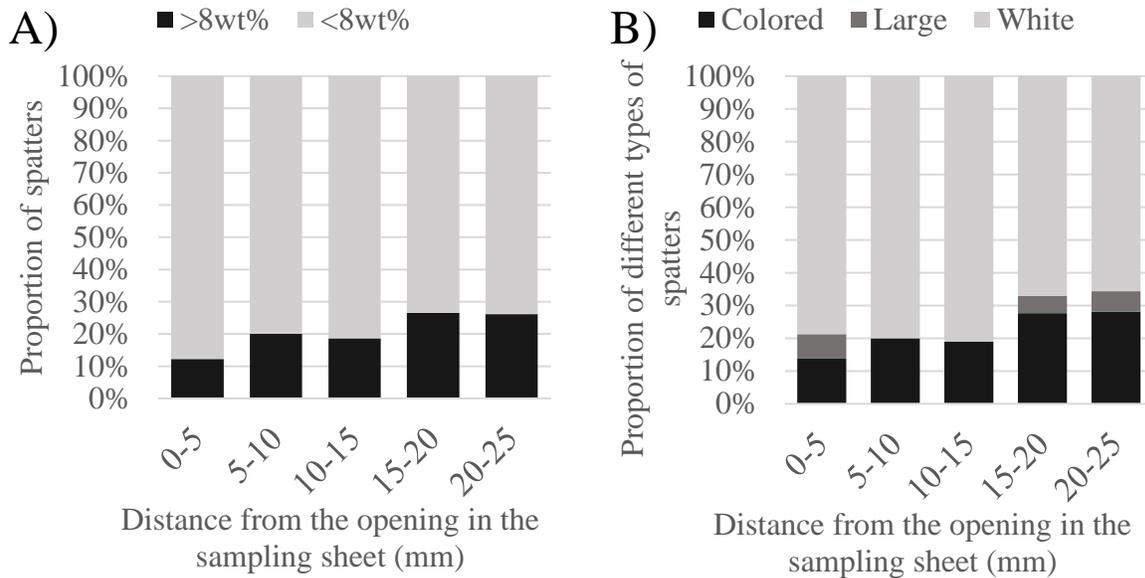


Figure 4.10 A) Proportion of spatters with oxygen content lower and higher than 8 wt% at their surface as a function of the distance from the opening in the sampling sheet. B) Proportion of colored spatters, large spatters, and white spatters measured on OM images as a function of the distance from the opening in the sampling sheet.

4.4.2 Heat-affected particles characterized as a function of distance from the melted area

The oxygen concentration at the surface of the heat-affected particles was also measured with an EDS detector in the SEM. Figure 4.11 shows the average oxygen concentration obtained on the surface of heat-affected particles inside hollow cylinders with a wall thickness of 8 mm, 4 mm, and 2 mm. With a wall thickness of 8 mm, particles at a distance of up to about 0.75 mm from the printed wall appear to be more oxidized compared to a distance of about 0.4 mm for a wall thickness of 4 mm. Further away from these distances, particles generally seem to have a similar oxygen concentration slightly higher than the oxygen concentration found on the virgin powder (about 3 wt% O). All the particles with higher oxygen content than that of the virgin powder are considered to have been modified by the SLM process and most of them are heat-affected.

Particles inside cylinders with wall thicknesses 2 mm, 1 mm, and 0.5 mm were also investigated but were found to have oxygen concentration very similar to that of the virgin powder. Therefore, the powder inside those cylinders was not heat-affected.

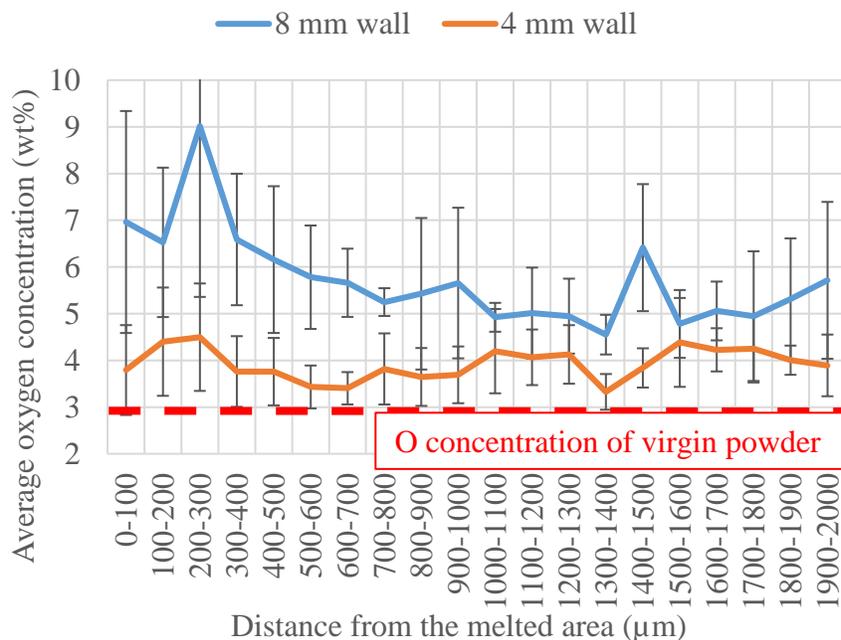


Figure 4.11 Average O concentration measured by EDS in the SEM at the surface of particles inside cylinders with wall thicknesses of 8 mm and 4 mm as a function of the distance from the melted area.

The global oxygen and nitrogen content of the powder inside the printed cylinders was also investigated using an inert gas fusion LECO system. Figure 4.12 shows results of the global oxygen and nitrogen content of powders in all cylinders with different wall thicknesses. Powders contained in cylinders with wall thicknesses of 8 mm and 4 mm have a global oxygen content above the maximum value tolerated in printed parts (1300 ppm O). The other powders have oxygen contents similar to that of the virgin powder (<1000 ppm O).

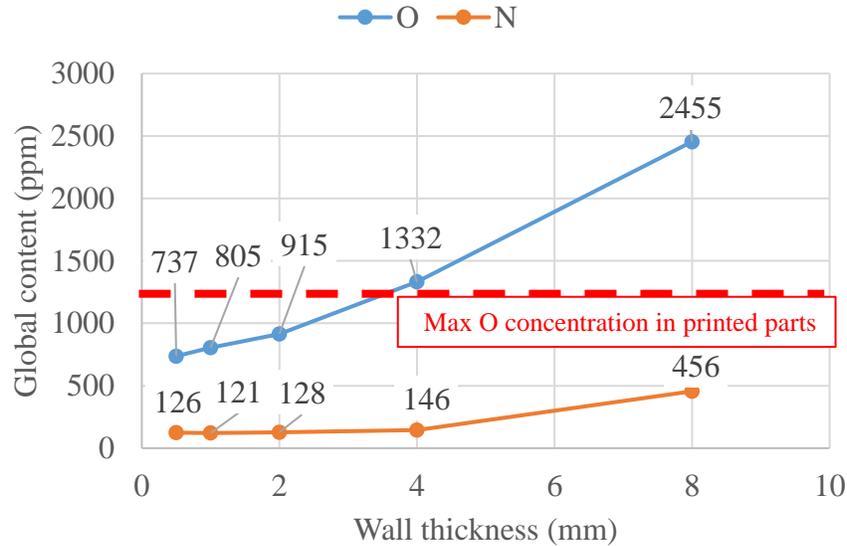


Figure 4.12 Global oxygen and nitrogen content of the powder inside hollow cylinders with wall thicknesses of 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, and 0.5 mm. The measurements were performed by Inert Gas Fusion.

4.5 Discussion

4.5.1 Spatter types

The characterization of the spatters allowed the identification of four types of spatters. The different types are shown in figure 4.13.

1. Unaffected and blown: Particles that were blown from the surroundings of the melt pool by the expansion of the vapors generated during melting of the powder. They are not significantly oxidized (about 3 wt%O at the surface) during the process. These white particles are of the same size and shape as that of the particles of the virgin powder.
2. Oxidized and colored: Particles that were blown from the surroundings of the melt pool that are oxidized in the process. They can appear white with little oxidation or yellow, red, or blue when more oxidized. Colored particles have about 8 wt%O at their surface or more. The coloration of the particles is related to the thickness of the oxide layer on the surface of the particles. These spatters are spherical and generally of similar size to that of the particles of the virgin powder.

3. Large and spherical: Droplets from the melt pool that could spheroidize before solidifying and landing on the powder bed. These particles are larger than the particles of the virgin powder and show evidence of dendritic microstructure at their surface. They are more oxidized (>5 wt% O at the surface) than the particles of the virgin powder.
4. Aggregates: Droplets from the melt pool that landed on the powder bed before solidifying. Thus, they form aggregates of particles. The size of these aggregates is generally larger than the particles of the virgin powder.

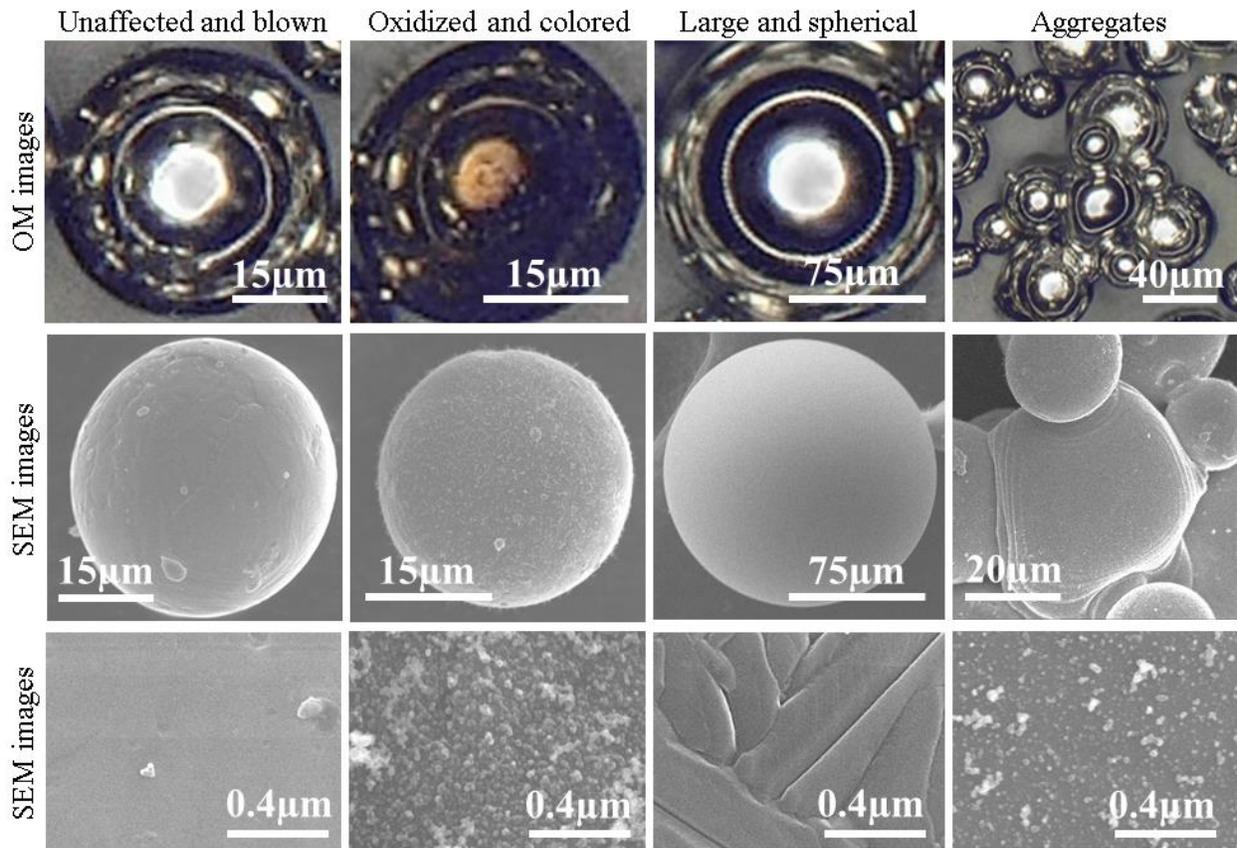


Figure 4.13 Appearance of different types of spatters: unaffected and blown, oxidized, and colored, large and spherical and aggregates formed by liquid spatter that fell onto the powder bed before solidifying.

4.5.2 Characteristics of the powder particles affected by the SLM process

The amount of spatters in a powder to be recycled before sieving can be estimated using a ratio of the number of spatters collected on the sampling sheet over the amount of packed particles in a single layer of powder after melting.

$$R = \frac{S}{P} \quad (4.2)$$

where S is the amount of spatters collected on the sampling sheet and P is the amount of particles in a single layer after melting.

When a layer of powder is melted, the height of the molten zone lowers as the mass density increases. This causes the height of the next coated layer to be larger than the leveling height of the building platform. The height of the molten layer can become even lower if large amounts of spatters fall outside the building platform. The powder layer height becomes stable after melting several layers of powder [39], [48].

The height of a powder layer n is calculated using the recurrent equation of Mindt et al [48].

$$h_n = h_l + h_{n-1} \cdot (1 - a) \quad (4.3)$$

Its solution is the following.

$$h_n = \frac{h_l - h_l \cdot (1 - a)^n}{a} \quad (4.4)$$

where h_n is the height of powder layer n , h_l is the leveling height of the building platform, and a is the packed density of a layer of powder.

The amount of virgin particles in a single layer of powder can be estimated using the following formula.

$$P = \frac{A \cdot h \cdot a}{\rho \cdot V_{particle}} \quad (4.5)$$

where A is the area on the powder bed that was not molten, h is the calculated height of a single layer of powder when printing stability is reached, ρ is the density of the material, and $V_{particle}$ is the average volume of a particle in a single layer.

The area of the powder bed where particles were not melted is 250 mm by 250 mm excluding the 19 mm by 19 mm melted area. This corresponds to an area of about 62100 mm². To provide an estimation of the ratio of spatters in a layer of powder after printing the 19 mm by 19 mm area, the following table summarizes the assumptions used for the calculation of the amount of particles in a single layer of powder.

Table 4.3 Assumptions used to calculate the theoretical amount of packed particles in a single layer of powder after melting.

#	Assumption
Assumption 1	The leveling height of the building platform being 60 μm, the actual height of a layer of powder is 112 μm based on calculations using equation (4.4).
Assumption 2	The packing density of the powder in a single layer is estimated to be equal to the apparent density of the powder measured conventionally (2.4 g/cm ³ or about 53% of material density).
Assumption 3	The average diameter of the particles in a single layer is equal to the D50 of the virgin powder, which is 39 μm.

Using equation (4.5) and the assumptions mentioned above, it is found that approximately 119,505,685 packed particles are in a single layer after melting.

A simple way to estimate the amount of spatters collected on the entire sampling sheet is by calculating a proportionate value of the amount of spatters on the area of the sampling sheet using the number of spatters counted manually in every area investigated. In 12 intervals of distance from the opening in the spatter sampling sheet, 36 zones of 1 mm by 1 mm were investigated in which spatters were counted. In total, 1324 spatters were found in 36 mm². Using the same proportions, this corresponds to 2,285,334 spatters in an area of 62100 mm². Therefore, the ratio of the amount of spatters collected to the amount of packed particles in a single layer after melting is 1.9%. This is an overestimation since there are fewer spatters on the side of the opening that is in the opposite direction to the gas flow. With the sampling method developed, it is of course possible to carry out measurements of the amount of spatters in all areas of the sampling sheet including on the side of the sampling sheet that is in the opposite direction to the gas flow.

By printing a 19 mm by 19 mm area, the proportion of spatters in the powder bed after printing and before recycling is thus found to be below about 2%. A ratio of the amount of spatters excluding the larger spatters that can be sieved out of the powder over the amount of packed particles in a single layer of powder after melting can also be calculated.

It is intended in the future to develop a fully automatic image analysis method to characterize the spatters sampled. This way, spatters found in all areas of the sampling sheet: in the direction of the shield gas flow or the opposite direction, diagonally to the opening in the sampling sheet etc., could be counted and a more accurate ratio of spatters collected over the amount of packed particles in a single layer after melting could be obtained for different processing parameters and powder condition. This ratio would be very helpful to establish the reusability of a recycled powder and to optimize the use of powder before disposing of it thus lowering the amount of virgin powder used and cost.

As most of the spatters (91%) were found to be of similar size compared to that of the virgin particles, melting of a 19 mm by 19 mm area did not drastically change the average size of the particles of the powder.

A large variation of oxygen concentrations measured on spatter surfaces all over the sampling sheet was found indicating that many different types of spatters can be present in the powder bed. The colored particles were found to have at least about 8 wt% O at their surface. Other types of spatters generally have lower oxygen concentration at their surface. It follows that when a proportion of colored spatters is determined by colorimetric image analysis, a proportion of spatters with at least 8 wt% O at their surface is determined as well. For example, as the colored spatters represent 10% to 25% of the spatters and since the spatters represent less than 2% of the powder to be recycled, the colored spatters therefore represent less than 0.2% to 0.5% of the powder to be recycled. Thus, there are less than 0.2% to 0.5% of the particles with an oxygen content larger than 8 wt% O at their surface. The properties of printed parts using recycled powder and the proportion of highly oxidized particles in the recycled powder such as the colored spatters will be investigated in the future.

The powder collected inside the printed hollow cylinders contained some of these colored spatters. Although the printing of the cylinders was done in order to sample the heat-affected particles, the melting of the powder bed still led to some spatters falling into the printed cylinders. The colored

particles inside the cylinders are heavily oxidized in a way that a thin oxide layer is formed at their surface. They have the largest oxygen concentration at their surface among the particles inside the cylinders. The most oxidized heat-affected particles are those closest to the highest temperature point in the powder bed which are the walls of the printed cylinders. Therefore, if the colored particles inside the cylinder were heat-affected particles, they would all be located near the walls of the cylinders. However, they are located at seemingly random locations inside the cylinder. Therefore, those colored particles are in fact spatters and can be excluded from the analysis of the heat-affected particles. The knowledge gained from the characterization of spatters allows to distinguish spatters from heat-affected particles.

As the particles of the virgin powder have an oxygen concentration at their surface of about 3 wt%, all the particles inside the cylinders with larger oxygen concentration at their surface were modified during the SLM process, whether they are heat-affected particles or spatters. As the spatters represent about 2% at the most, the majority of the particles with larger surface oxygen content are heat-affected. The extent of the increase in oxygen content of the heat-affected particles is dependant on the volume of matter that was melted and on the distance from the melted zone.

The increase of oxygen and nitrogen in the powder contained in the cylinders with wall thicknesses of 8 mm and 4 mm shown in figure 4.12 is attributed to an increase in the temperature of the powder. Indeed, as a larger volume of powder is melted for thicker walls, higher temperatures are reached and for longer times compared to cylinders with thinner walls. As the temperature rises, the particles become more oxidated and nitrides can also form on the particles [52]. The solubility of oxygen and nitrogen in the material is also increased. In α phase of titanium, the solubility of oxygen can reach over 14 wt% and that of nitrogen can reach over 7 wt% with a temperature of above 600°C [63]. It follows that the increase in oxygen and nitrogen content of the powder would depend on the local dimensions of the part printed. The same applies to the printed part itself for which areas of larger dimensions are likely to contain larger amounts of oxygen and nitrogen leading to different properties in different areas of the part.

A global oxygen concentration of 2455 ppm found for the powder in the cylinder with a wall thickness of 8 mm corresponds to particles with a surface oxide layer of a thickness of about 40 nm, assuming that oxygen in solid solution is not present in the particles. This will be investigated experimentally in the future.

The appearance of the heat-affected particles is very similar to that of the particles of the virgin powder. Although their oxygen content at their surface can become quite large (about 8 wt%O), they appear white and have a smooth surface, as shown in figure 4.14. The larger oxygen concentration at the surface, in this case, may be related to oxygen in solid solution instead of a thin oxide layer. This will be further investigated in the future.

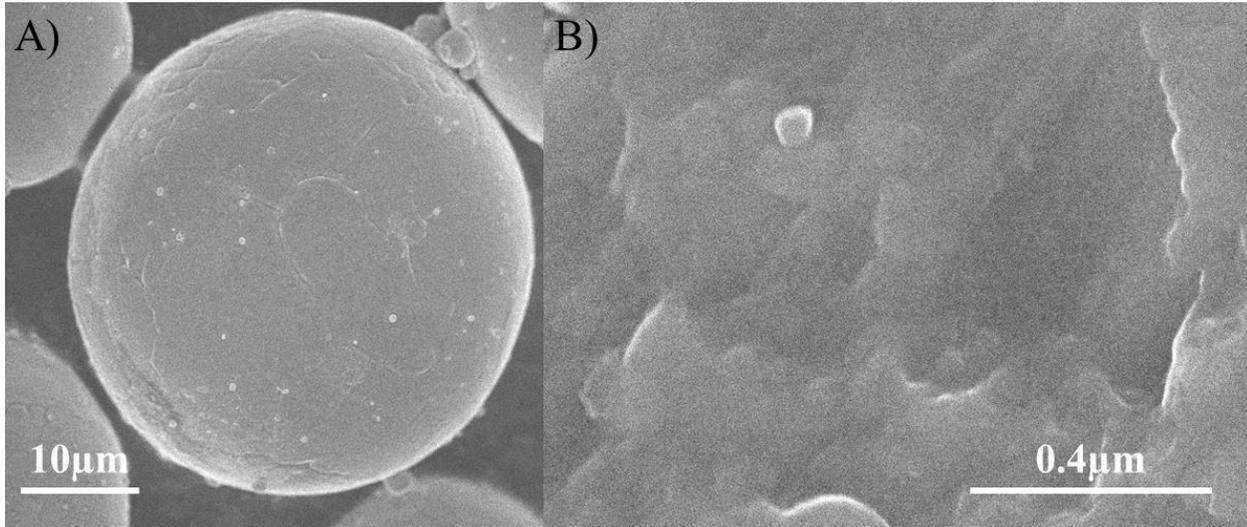


Figure 4.14 SEM images of a heat-affected particle with a surface oxygen concentration of about 8 wt%. A) The particle is spherical and similar to a particle from the virgin powder. B) The surface of the particle is also similar to what can be found on particles of the virgin powder.

The amount of heat-affected particles generated by the printing of the cylinders with wall thicknesses of 8 mm and 4 mm can be estimated as the amount of particles inside the cylinder and the amount of particles around the cylinder in a volume equivalent to the volume of the hollow part of the cylinder.

The following equation can thus be used.

$$P_{ha} = \frac{2V_{inside} \cdot a}{\rho \cdot V_{particle}} \quad (6)$$

where P_{ha} is the amount of heat-affected particles and V_{inside} is the volume of the hollow part of the cylinder.

Using assumptions 2 and 3 of table 4.3, it is estimated that there is 0.6% of heat-affected particles in the powder bed after printing a cylinder with a wall thickness of 8 mm or 4 mm. Those

proportions are calculated for the powder not melted on the entire powder bed in a volume of 250 mm by 250 mm by 40 mm (the height of the walls of the cylinders being 40 mm). As all the particles inside the cylinders are oxidated, particles around the cylinder even beyond a distance corresponding to an equivalent volume to that of the hollow part of the cylinder may be oxidated as well. The heat-affected particles, therefore, represent about 1% of the powder to be recycled, in the printing conditions of this study. A larger built volume and a slower cooling time would have produced more heat-affected particles.

Sartin et al. have found that in SLM printing about 6.7% of the powder is used and won't be recycled. Among that, 1% is collected by the filtration system, 2-3% is melted in the SLM process and the rest is lost in the clean-up procedure [14]. Neglecting the contribution of the spatters to the global oxygen content of the recycled powder, if we consider the case of the repeated printing of four cylinders like those described in this study with a wall thickness of 8 mm that each produces 0.6% of heat-affected particles with 2455 ppm of oxygen among the powder bed and that about 6.7% of the powder is consumed for each print, the powder could theoretically be re-used about 17 times before the global oxygen content of the recycled powder exceeds 1300 ppm. Other authors have reported 38 recycling cycles for a similar powder but using different building parameters and volume [15], [16].

As the extent of the alteration of the powder during an SLM printing and the number of times it can be recycled is highly dependant on printing conditions, it is difficult to compare directly the number of recycling cycles found in different cases. However, the methods to obtain proportions of spatters and heat-affected particles in the recycled powder described in this study provide an increased accuracy of the state of a recycled powder and a better way to determine its reusability.

4.6 Conclusions

In this study, innovative sampling methods for spatters and heat-affected particles generated during an SLM process were developed. Their effectiveness in sampling large amounts of modified particles was demonstrated. The characterization of the spatters and heat-affected particles (amount, size, shape, color, and oxygen content) as a function of the distance from the molten area was done. In the conditions of this study (SLM parameters and build geometry), conclusions are as follows.

- The sampling methods allow collecting large numbers of spatters and heat-affected particles while retaining their location after printing.
- Four different types of spatters were found: unaffected and blown, oxidized and colored, large and spherical, and aggregates.
- One type of heat-affected particle was found. Its appearance is similar to a particle from the virgin powder, but its oxygen content is significantly larger (up to about 8 wt%O).
- Spatters are found all over the powder bed with a density of about 20 spatter/mm² to 60 spatter/mm².
- The size of 91% of all the spatters is very similar to the size of the particles from the virgin powder.
- The most oxidized particles in the powder bed are colored spatters with a surface oxygen concentration larger than 8 wt%.
- Colorimetric analysis of recycled powder can reveal the proportion of particles with a surface oxygen concentration larger than 8 wt%.
- The proportion of spatters in the powder to be recycled (before sieving) was lower than 2% and the proportion of heat-affected particles was about 1%.

Future work includes:

- A fully automatic image analysis system that allows the characterization of spatters found all over the powder bed.
- The nature and thickness of thin oxide layers found on colored spatters.
- The presence of oxygen in solid solution in the spatters and heat-affected particles.
- The effect of the spatters and the heat-affected particles on the properties of printed parts.

4.7 Acknowledgments

Sincere thanks are expressed to the Consortium de recherche et d'innovation en transformation métallique (CRITM) for funding this study, Tekna for funding and providing the virgin powder

and key results as well as the following colleagues from (CM)² : Philippe Plamondon, Jean-Philippe Masse, Philippe Doyon and Paul Lambert for many useful discussions.

4.8 Ajouts au chapitre 4

Comme mentionné à la section 4.5.2, 12 intervalles de distance par rapport à la zone fusionnée au centre de la plaque d'échantillonnage de projection ont été investigués pour y caractériser les particules. À partir des particules comptées dans toutes les zones d'analyse des 12 intervalles de distance par rapport à la zone fusionnée, une quantité de projection a été estimée sur l'ensemble de la plaque d'échantillonnage. Cette méthode d'estimation accorde le même poids au nombre de projections comptées dans chaque intervalle de distance.

En supposant que des projections tombent tout autour de l'ouverture dans la plaque d'échantillonnage, les intervalles de distance pourraient être étendus en zones annulaires dont les diamètres interne et externe correspondraient aux bornes des intervalles de distance. La moyenne de projections comptées par mm² pourrait ainsi être associée aux zones annulaires correspondantes.

Cependant, plus la zone annulaire est éloignée, plus elle représente une aire importante sur la plaque d'échantillonnage. La figure 4.15 illustre ceci.

Donc, une deuxième façon d'estimer le nombre de projections sur l'ensemble de la plaque serait avec ces zones annulaires et en calculant une moyenne pondérée par l'aire occupée par chaque zone annulaire.

En procédant ainsi, il est possible d'estimer le nombre total de projections se trouvant dans chaque zone annulaire. Pour y arriver, la moyenne de projections par mm² déterminée plus tôt est multipliée par l'aire totale d'une zone annulaire. Les résultats de ces calculs sont présentés à la figure 4.16.

Ainsi, alors que la densité de projections diminue en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage comme montré à la figure 4.6, le nombre de projections quant à lui augmente en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage.

Il est utile de rappeler que chaque méthode d'estimation du nombre de projections pose l'approximation qu'autant de projections sont présentes pour un intervalle de distance peu importe qu'elles soient à gauche, à droite ou dans une autre direction de la zone fusionnée. En réalité,

comme le flux d'argon va de la droite vers la gauche tel qu'indiqué sur la figure 4.15, les zones investiguées (indiquées en rouge sur la figure) devraient avoir plus de projections qu'ailleurs sur la plaque d'échantillonnage. Les ratios obtenus sont donc des surestimations. Tout de même, ils procurent une idée de l'ordre de grandeur du nombre de projections dans une couche de poudre et dans la poudre qui sera à recycler.

Avec la deuxième méthode d'estimation du nombre de projections sur l'ensemble de la plaque d'échantillonnage et en utilisant les mêmes calculs que précédemment pour déterminer le nombre de particules dans une couche de poudre, un ratio de 1,7% de projections dans une couche est calculé par rapport à 1,9% avec la première méthode d'estimation. Les résultats sont donc très similaires.

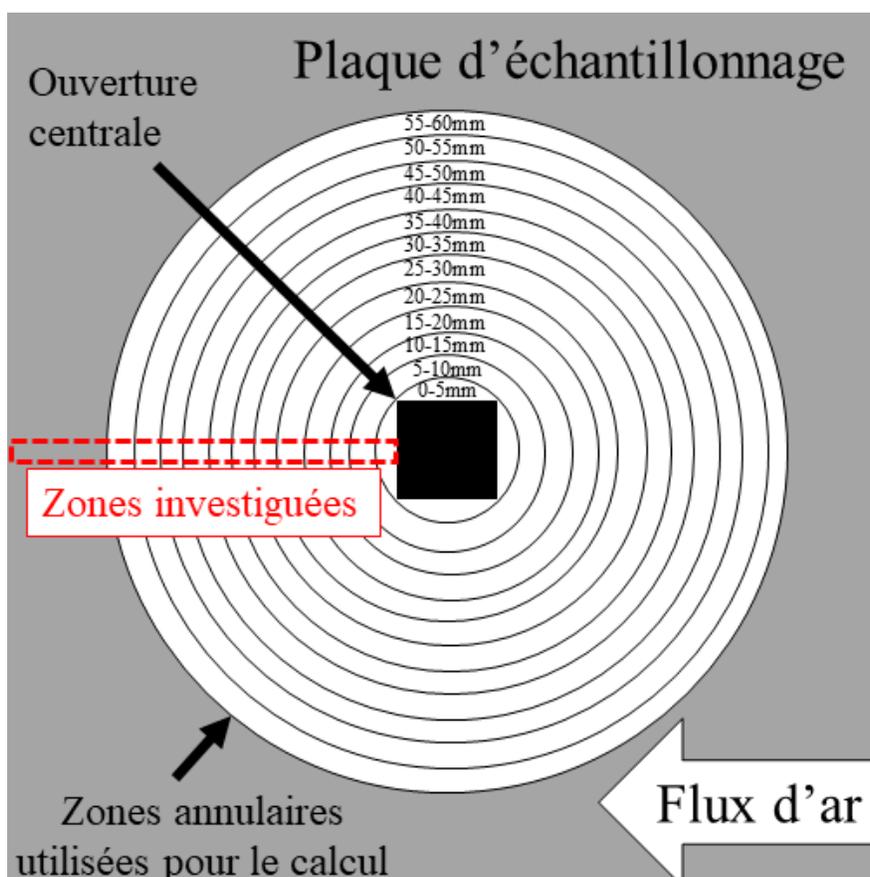


Figure 4.15 Schéma d'une méthode d'estimation du nombre de projections sur l'entière surface de la plaque d'échantillonnage en utilisant des zones annulaires pour pondérer les intervalles de distance dans le calcul de la moyenne de projections comptées par mm^2 .

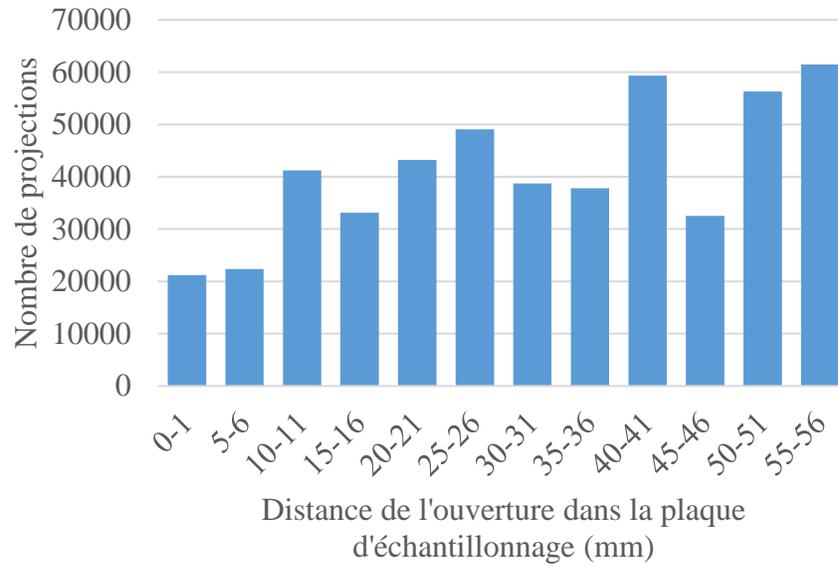


Figure 4.16 Nombre de projections en fonction de la distance de l'ouverture dans la plaque d'échantillonnage extrapolé à partir des moyennes de projections par mm^2 de manière proportionnelle à l'aire de chaque zone annulaire.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Résultats supplémentaires

Des résultats de caractérisation des particules de projection au-delà de la chaîne s'étant déposée sur le ruban adhésif de la plaque d'échantillonnage dans le cadre de l'échantillonnage de projections ont été obtenus.

La figure 5.1 montre la densité de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque. D'après ces résultats, une grande densité de projections sont présentes tout juste devant la chaîne (entre 65 mm et 70 mm de l'ouverture dans la plaque d'échantillonnage). Ceci est dû à la présence de la chaîne qui a pour effet d'interrompre la trajectoire de plusieurs projections. Puis, au-delà de la chaîne jusqu'à environ 100 mm de l'ouverture centrale, une densité inférieure de particules de projections sont mesurées. Des projections dont la trajectoire a été interrompue par la chaîne pourraient se trouver dans cette plage de distance. Finalement, entre 100 mm et 111 mm, la densité de projections grimpe rapidement. Ceci est observé en lien au fait que des particules du lit de poudre ont été soufflées sur la plaque d'échantillonnage au moment de la déposition. Ces particules du lit de poudre soufflées sur la plaque ont été constatées durant la manipulation. De plus, comme il est discuté un peu plus loin, une présence accrue de particules blanches et de tailles similaires aux particules de la poudre vierge (donc pas dans la catégorie « Grandes tailles ») a été mesurée dans cette plage de distance, ce qui suggère la présence d'une grande quantité de particules du lit de poudre peu modifiées durant l'impression.

La figure 5.2 montre la taille des projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque. Comme devant la chaîne, les tailles de projections mesurées au-delà de la chaîne sont similaires, en moyenne, aux tailles des particules de la poudre vierge. La chaîne ne semble donc pas avoir interrompu la trajectoire de projections d'une taille particulière.

La figure 5.3 montre les proportions de chaque type de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque. Les particules colorées sont toutes les particules n'apparaissent pas blanches (jaunes, rouges, bleues et noires). Le type de projection des particules de grandes tailles regroupe

les particules sphériques de grandes tailles ainsi que les agrégats. Donc, les particules blanches sont de taille similaire aux particules de la poudre neuve et elles sont probablement moins oxydées également. Il est d'abord utile de mentionner que de grandes proportions de particules blanches sont trouvées entre 110 mm et 111 mm de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage et ceci est dû au fait que des particules du lit de poudre ont été soufflées en marge de la plaque d'échantillonnage lors de la déposition de celle-ci sur le lit de poudre. Ensuite, une quantité bien inférieure de particules colorées est trouvée entre 80 mm et 101 mm de l'ouverture centrale. De plus, aucune particule de grande taille n'est observée entre 80 mm et 91 mm. Il est possible que ces projections aient particulièrement vu leur trajectoire interrompue par la chaîne déposée sur la plaque d'échantillonnage. Ceci pourrait être lié à l'angle d'éjection de ces types de projections.

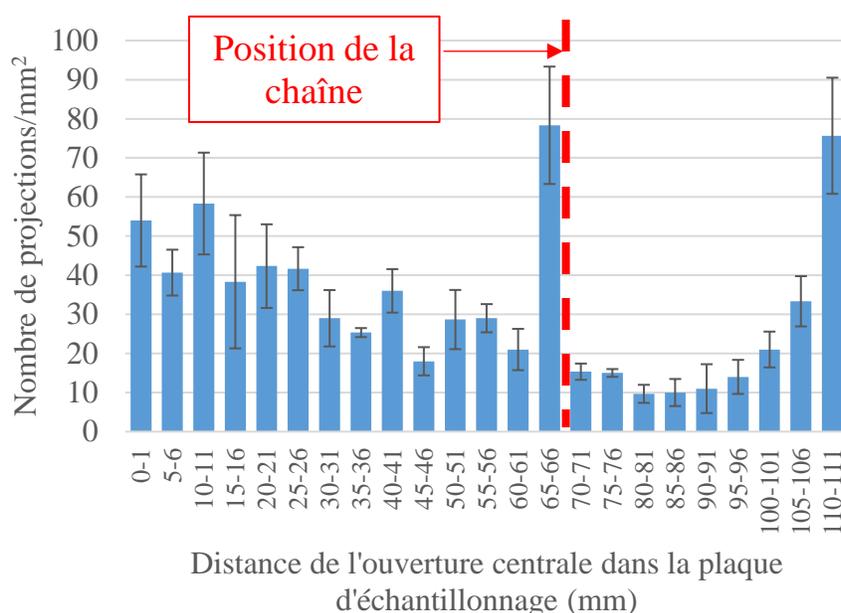


Figure 5.1 Densité de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.

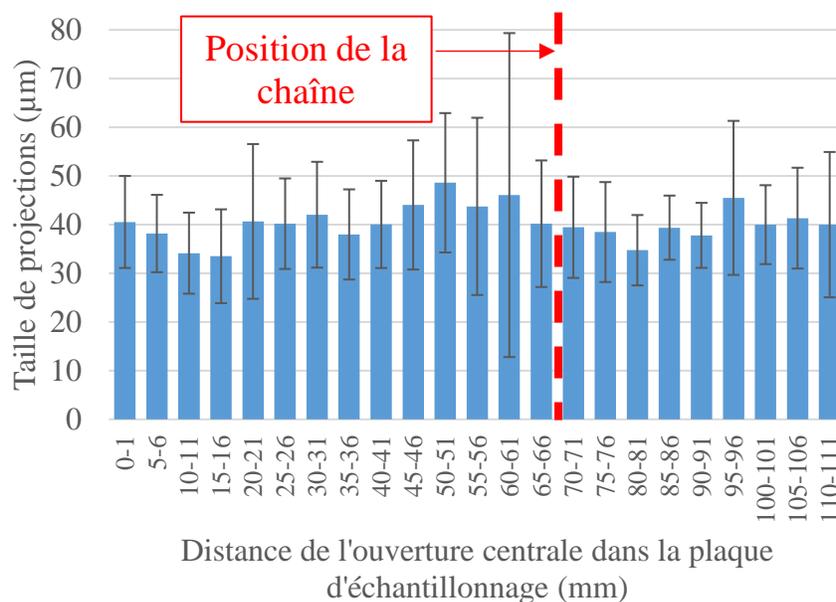


Figure 5.2 Taille des projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.

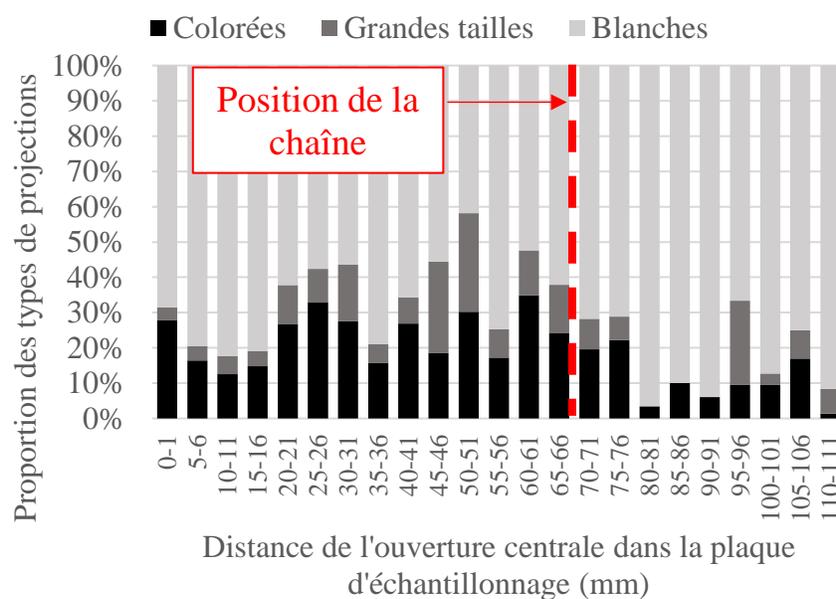


Figure 5.3 Proportions de chaque type de projections en fonction de la distance de l'ouverture centrale dans la plaque d'échantillonnage incluant les projections au-delà de la chaîne déposée sur la plaque.

Des conclusions sont difficiles à tirer de ces résultats comme plusieurs facteurs pourraient biaiser leur validité.

Des particules de projections pourraient entrer en collision élastique avec la chaîne et ainsi tomber vers des positions non représentatives des positions où elles seraient tombées sans la présence de la chaîne.

De plus, les projections en phase liquide pourraient former des liens métalliques avec la chaîne en entrant en collision avec celle-ci et y demeurer liées. Leur présence dans le lit de poudre pourrait donc être grandement sous-estimée au-delà de la position la chaîne sur la plaque d'échantillonnage.

Finalement, la présence de la chaîne sur la plaque d'échantillonnage pourrait affecter le flux d'argon de telle sorte que ce flux affecte localement la trajectoire des projections environnantes.

Toute de même, il est possible que la présence de la chaîne limite le passage des projections éjectées à un faible angle depuis le bain liquide au-delà de celle-ci. Des images tirées d'une vidéo prise durant l'impression sont présentées à la figure 5.4 et il est possible de voir sur celles-ci des projections éjectées de la zone fusionnée à un faible angle (voir les flèches). Cependant, l'angle de la prise de la vidéo rend difficile la mesure de ces angles d'éjections.

Il serait intéressant d'investiguer s'il est possible de discriminer différents types de projection en fonction de l'angle d'éjection depuis le bain liquide et de constater leur absence au-delà de la chaîne.

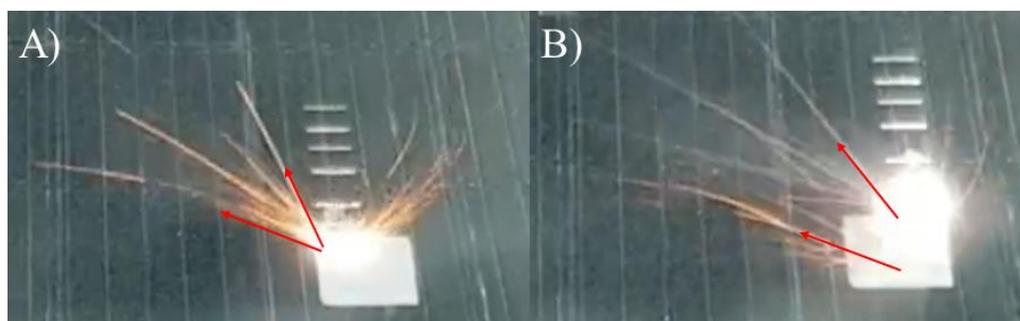


Figure 5.4 Exemples d'images tirées d'une vidéo prise durant l'impression ayant mené à l'échantillonnage de projections. Les flèches rouges correspondent à des tangentes approximatives aux trajectoires des projections.

5.2 Recyclage de la poudre

Le recyclage de la poudre n'ayant pas été fondue lors d'une impression par FSL permet d'éviter les énormes coûts associés à l'achat de poudre vierge. Ainsi, plus la poudre est réutilisée pour un grand nombre de cycles d'impression, plus les coûts de matières premières seront réduits. Cependant, alors que l'état de la poudre (distribution de taille, forme des particules, état d'oxydation) est modifié au fil des impressions, les propriétés mécaniques et dynamiques des pièces imprimées à partir de cette poudre recyclée peuvent également être altérées. Lorsque la poudre est trop modifiée, ces pièces imprimées peuvent présenter des propriétés insatisfaisantes. Dans un tel cas, un temps d'utilisation des machines et une quantité de poudre importante pourraient être perdus, ce qui représente des coûts élevés également. Il faut donc savoir précisément à quel moment la poudre recyclée devient trop modifiée pour être réutilisée.

Un défi important dans l'optimisation du recyclage de la poudre à la suite des impressions par FSL est que celle-ci sera affectée bien différemment par une impression en fonction de plusieurs facteurs. Notamment, la machine d'impression utilisée, les paramètres d'impression choisis, l'atmosphère d'impression et la composition chimique de la poudre utilisée sont des facteurs importants qui vont grandement influencer l'effet d'une impression sur la poudre recyclée et la vitesse à laquelle cette poudre deviendra inutilisable.

De conditions d'impression à d'autres, l'augmentation de la concentration globale en oxygène, la formation de certains types d'oxydes à la surface des particules ou la modification de la forme des particules sont des exemples de mécanismes par lesquels les poudres recyclées verront leur état modifié. Il est important d'être en mesure d'établir ces mécanismes de modification de l'état de la poudre recyclée pour des conditions d'impression établies afin d'en arriver à optimiser le recyclage de la poudre par la suite. Pour ce faire, des méthodes d'échantillonnage efficaces permettent d'isoler les particules problématiques.

5.3 Comparaison des méthodes d'échantillonnage développées

Dans le cadre de cette maîtrise, deux méthodes d'échantillonnage ont été développées et ont été discutées dans ce mémoire. Le tableau 5.1 offre une comparaison de ces deux méthodes d'échantillonnage avec d'autres méthodes utilisées dans la littérature pour déterminer différentes caractéristiques des particules après une impression par FSL.

Tel qu'il est mis en évidence dans ce tableau, les méthodes d'échantillonnage développées dans le cadre de cette maîtrise permettent de déterminer un large éventail de caractéristiques importantes des particules, soit le nombre de particules générées, leur taille, leur forme, leur couleur, leur composition chimique ainsi que leur position sur le lit de poudre. Les autres études ne permettent pas d'obtenir toutes ces informations avec une seule stratégie d'échantillonnage. Notamment, un avantage important des méthodes développées dans le cadre de cette maîtrise est de permettre une caractérisation détaillée de toutes les particules échantillonnées sur l'ensemble du lit de poudre tout en conservant les positions qu'elles occupaient à la fin de l'impression.

De plus, une méthode d'échantillonnage des particules affectées thermiquement n'a pas été trouvée dans la littérature et la méthode présentée dans ce mémoire pourrait être la première méthode de ce genre publiée.

Les méthodes d'échantillonnage des particules modifiées lors d'impressions par FSL pourraient être utilisées après avoir sélectionné des conditions d'impression pour des pièces à fabriquer en contexte de production et avant de débiter cette production à plus grande échelle. En effet, les méthodes d'échantillonnage seraient utiles pour déterminer l'effet d'une ou plusieurs impressions suivant les conditions sélectionnées sur la poudre à recycler. Avec ces connaissances, un nombre de cycles de recyclages pourrait être déterminé pour optimiser la réutilisation de la poudre. Puis, une fois ce nombre de cycles de recyclage maximal établi, la production pourrait commencer suivant un protocole de recyclage minimisant les coûts en matière première.

Tableau 5.1 Comparaison des méthodes d'échantillonnage utilisées par différents auteurs pour étudier les particules modifiées lors d'une impression par FSL.

Auteur	Méthode d'échantillonnage	Particules investiguées	Caractéristiques mesurées par les auteurs en lien avec les particules modifiées						
			Nombre (ou masse)	Taille	Forme	Couleur	Composition chimique	Position sur le lit de poudre	Angle d'éjection des projections
Lutter-Günther et al., 2018	Plaque mince sur lit de poudre sur laquelle des projections tombent	Projections	(X)	X	X		X		
Lutter-Günther et al., 2018	Collecte de particules en bordure du plateau d'impression	Projections	(X)	X	X		X		
Anwar et Pham, 2018	Collecte de particules en bordure du plateau d'impression	Projections	(X)	X				X	
Ahmed Obeidi et al., 2020	Collecte autour des zones fusionnées, en bordure du plateau d'impression et dans le contenant de poudre recyclée	Projections	(X)	X	X		X		
Gunenthiram et al., 2018	Impression de lignes et observation des projections avec une caméra ultra rapide	Projections	X	X					X
Ji et Han, 2020	Impression de cubes et observation des projections avec une caméra	Projections		X	X				X
Taheri Andani et al., 2017	Impression de pièces de diverses géométries et observation des projections avec une caméra ultra rapide	Projections	X	X	X		X		
Repossini et al., 2017	Impression de cubes et observation des projections avec une caméra ultra rapide	Projections	X	X	X				
Ye et al., 2019	Impression de lignes et observation des projections avec une caméra ultra rapide	Projections	X	X					X
Bissonnette et al., 2021	Plaque mince couverte d'un ruban adhésif de carbone sur lit de poudre sur laquelle des projections tombent	Projections	X	X	X	X	X	X	
Bissonnette et al., 2021	Impression de cylindres creux contenant la poudre affectée thermiquement et récupération d'une couche de poudre avec ruban adhésif de carbone au-dessus des cylindres	Affectées thermiquement	X	X	X	X	X	X	

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET TRAVAUX FUTURS

6.1 Conclusions

L'objectif de la maîtrise était de développer des méthodes d'échantillonnage de particules modifiées lors d'une impression par FSL. Ultiment, la caractérisation des particules échantillonnées avec les méthodes développées peut permettre d'établir un lien entre l'état modifié des particules affectées lors d'une impression et la dégradation des propriétés des pièces imprimées à partir de poudre recyclée.

Deux méthodes d'échantillonnage ont été développées. La première vise l'échantillonnage de particules projetées lors d'une impression, soit des particules de projection. La méthode implique la déposition d'une plaque d'échantillonnage sur l'ensemble du lit de poudre qui est couverte d'un ruban adhésif double face de carbone. Une ouverture carrée au centre de la plaque permet la fusion d'une zone du lit de poudre par le laser qui génère des projections sur la plaque d'échantillonnage. La deuxième méthode d'échantillonnage vise la collecte de particules affectées thermiquement dans le lit de poudre sans avoir été projetées. L'impression de cylindres creux permet de contenir l'échantillon de poudre à récupérer et la première couche de poudre au-dessus du lit de poudre dans le haut des cylindres est échantillonnée à l'aide d'un ruban adhésif de carbone.

Grâce à ces méthodes, les résultats mentionnés plus bas ont pu être obtenus. Les paramètres utilisés faisaient en sorte qu'une énergie volumique de 37.4 J/mm^3 soit fournie au lit de poudre. La poudre utilisée était une poudre de Ti-6Al-4V de grade 23 (ELI). Un débit d'argon dans la chambre d'impression assurait l'évacuation des vapeurs et autres gaz générés par le passage du laser sur le lit de poudre. Finalement, le ratio de surface fusionnée sur la surface totale du lit de poudre était d'environ 0,006 pour l'impression ayant mené à l'échantillonnage de projections et d'environ 0,009 pour l'impression ayant mené à l'échantillonnage de particules affectées thermiquement.

- Quatre types de particules de projection ont pu être identifiées : les soufflées et non affectées, les oxydées et colorées, les sphériques et de grandes tailles ainsi que les agrégats.
- Un type de particule affectée thermiquement a été identifié. L'apparence de surface de ce type de particule vue au MEB est similaire à celui des particules vierges, mais leur concentration en oxygène est plus élevée, soit jusqu'à environ 8 %poids d'oxygène.

- Des particules de projection ont été observées tout autour de la plaque d'échantillonnage avec une densité de projections qui varie de 20 projections/mm² à 60 projections/mm².
- 91% des particules de projection sont de tailles similaires à la taille des particules de la poudre vierge.
- Les particules les plus oxydées sont les particules de projection oxydées et colorées qui présentent des concentrations de surface en oxygène au-delà de 8 %poids.
- Des méthodes d'analyse d'image par colorimétrie peuvent déterminer la proportion de particules colorées parmi les projections et donc les proportions de particules ayant au moins 8 %poids d'oxygène à leur surface.
- Les proportions de particules de projection et de particules affectées thermiquement dans la poudre non fusionnée par le laser avant recyclage sont en dessous de 2% et d'environ 1%, respectivement.

Des travaux pour la caractérisation de l'épaisseur des couches d'oxyde en surface des particules au MET, pour le calcul de l'épaisseur des couches d'oxydes sur les particules en fonction de la concentration globale en oxygène et pour l'élaboration de mélanges artificiels de poudre vierge et oxydée au four ont également été menés en parallèle du développement et de la mise en œuvre des méthodes d'échantillonnage. Ces travaux supplémentaires sont présentés en annexes.

6.2 Travaux futurs

Le développement d'une procédure d'analyse automatique des images obtenues sur les échantillons de poudre recueillis avec les méthodes d'échantillonnage développées dans le cadre de cette maîtrise sera abordé prochainement. Cette procédure permettra de réduire énormément le temps de caractérisation des particules et ainsi permettra de caractériser toutes les particules sur l'ensemble de la surface des plaques d'échantillonnage. Donc, il sera plus facile d'optimiser le procédé d'impression par FSL et d'étudier l'effet des différents paramètres d'impression.

Une méthode de caractérisation au MET est en cours de développement pour caractériser l'épaisseur et la nature des phases des couches d'oxyde à la surface de particules oxydées. Jusqu'à maintenant, des épaisseurs de couches d'oxyde allant de quelques nanomètres à environ 40 nm ont été mesurées, comme présenté à l'annexe B.

Des calculs théoriques pour déterminer la concentration globale en oxygène d'une poudre oxydée en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules en posant l'hypothèse que la concentration d'oxygène en solution solide dans les particules n'augmente pas ont été faits et sont présentés à l'annexe C. Selon ces calculs, pour une épaisseur de la couche d'oxyde passant de 5 nm à 100 nm, la concentration globale en oxygène augmente de 600 ppm à environ 720 ppm dans le cas d'un oxyde d' Al_2O_3 .

Dans le cas des particules oxydées au four, la moyenne de la concentration globale en oxygène mesurée par analyse LECO est d'approximativement 3000 ppm. L'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée au MET est d'environ 20 nm, ce qui correspond à une augmentation de la concentration globale en oxygène d'environ 5 à 20 ppm selon la taille des particules et la nature de l'oxyde sur les particules. Donc, il est probable qu'une quantité significative d'oxygène en solution solide soit présente dans les particules oxydées. La présence d'oxygène en solution solide dans les particules oxydées est à confirmer expérimentalement.

Une technique de caractérisation de la présence d'oxygène en solution solide est également en cours de développement. Celle-ci permettra un ajout d'une grande importance à la caractérisation des particules oxydées et de leur effet sur des pièces fabriquées par FSL.

Des résultats récents (juin 2021) d'analyses par combustion de concentration globale en oxygène, azote et hydrogène dans le volume des pièces imprimées sont présentés à l'annexe E.

Puis, des impressions à partir des poudres oxydées après une impression par FSL seront réalisées pour établir l'effet des particules oxydées sur les propriétés mécaniques et dynamiques des pièces.

À court terme, des mélanges de poudres vierge et oxydée au four seront utilisés pour procéder à des impressions et déterminer l'effet d'une concentration globale en oxygène variable sur les propriétés des pièces. Les mélanges ont déjà été réalisés et sont décrits à l'annexe D.

RÉFÉRENCES

- [1] W. E. Frazier, “Metal Additive Manufacturing: A Review,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928, Jun. 2014, doi: 10.1007/s11665-014-0958-z.
- [2] A. B. Badiru, V. V. Valencia, and D. Liu, *Additive Manufacturing Handbook: Product Development for the Defense Industry*. CRC Press, 2017.
- [3] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, pp. 172–196, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [4] A. Angrish, “A critical analysis of additive manufacturing technologies for aerospace applications,” in *2014 IEEE Aerospace Conference*, Mar. 2014, pp. 1–6. doi: 10.1109/AERO.2014.6836456.
- [5] N. Tepylo, X. Huang, and P. C. Patnaik, “Laser-Based Additive Manufacturing Technologies for Aerospace Applications,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 21, no. 11, p. 1900617, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201900617>.
- [6] A. Katz-Demyanetz, V. V. Popov, A. Kovalevsky, D. Safranchik, and A. Koptyug, “Powder-bed additive manufacturing for aerospace application: Techniques, metallic and metal/ceramic composite materials and trends,” *Manuf. Rev.*, vol. 6, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1051/mfreview/2019003.
- [7] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, N. Soro, D. Kent, and M. S. Dargusch, “Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development,” *J. Alloys Compd.*, vol. 827, p. 154263, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154263.
- [8] C. Culmone, G. Smit, and P. Breedveld, “Additive manufacturing of medical instruments: A state-of-the-art review,” *Addit. Manuf.*, vol. 27, pp. 461–473, May 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.03.015.
- [9] M. Javaid and A. Haleem, “Current status and applications of additive manufacturing in dentistry: A literature-based review,” *J. Oral Biol. Craniofacial Res.*, vol. 9, no. 3, pp. 179–185, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jobcr.2019.04.004.
- [10] A. Mostafaei *et al.*, “Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 119, p. 100707, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
- [11] “Metal 3D Printing: An Overview of the Most Common Types,” *3D Printing*, Aug. 30, 2019. <https://3dprinting.com/metal/types-of-metal-3d-printing/> (accessed Mar. 08, 2021).
- [12] C. Zhong *et al.*, “Laser Metal Deposition of Ti6Al4V—A Brief Review,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 3, Art. no. 3, Jan. 2020, doi: 10.3390/app10030764.
- [13] C. Y. Yap *et al.*, “Review of selective laser melting: Materials and applications,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 4, p. 041101, Dec. 2015, doi: 10.1063/1.4935926.
- [14] B. Sartin *et al.*, “316L powder reuse for metal additive manufacturing,” in *Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, 2017, pp. 351–364.

- [15] D. Powell, A. E. W. Rennie, L. Geekie, and N. Burns, "Understanding powder degradation in metal additive manufacturing to allow the upcycling of recycled powders," *J. Clean. Prod.*, vol. 268, p. 122077, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122077.
- [16] Renishaw plc, "Investigating the effects of multiple powder re-use in AM: additive manufacturing titanium Ti6Al4V alloy AM250 ageing study [White paper]," *Renishaw*, 2016. <https://resources.renishaw.com/en/details/--83164> (accessed Feb. 18, 2021).
- [17] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, and K. Wegener, "Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing," *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 1, no. 1, pp. 9–20, Jun. 2016, doi: 10.1007/s40964-015-0001-4.
- [18] S. E. Brika, M. Letenneur, C. A. Dion, and V. Brailovski, "Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti-6Al-4V alloy," *Addit. Manuf.*, vol. 31, p. 100929, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100929.
- [19] P. Sun, Z. Z. Fang, Y. Zhang, and Y. Xia, "Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder," *JOM*, vol. 69, no. 10, pp. 1853–1860, Oct. 2017, doi: 10.1007/s11837-017-2513-5.
- [20] G. Chen, S. Y. Zhao, P. Tan, J. Wang, C. S. Xiang, and H. P. Tang, "A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization," *Powder Technol.*, vol. 333, pp. 38–46, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.04.013.
- [21] A. Baskoro, S. Supriadi, and D. Dharmanto, "Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder," in *MATEC Web of Conferences*, Jan. 2019, vol. 269, p. 05004. doi: 10.1051/mateconf/201926905004.
- [22] J. Barnes, A. Kingsbury, and E. Bono, "Does " Low Cost " Titanium Powder Yield Low Cost Titanium Parts?," presented at the PowderMet 2016 International Conference on Powder Metallurgy, Boston, MA, Jun. 2016.
- [23] Y. Millet, "Fabrication de poudres métalliques par la méthode PREP," *Techniques de l'Ingénieur*, Apr. 10, 2015. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/fabrication-de-poudres-metalliques-par-la-methode-prep-in221/electrode-tournante-in221niv10003.html> (accessed Mar. 08, 2021).
- [24] M. Neikter, *Microstructure and texture of additive manufactured Ti-6Al-4V*. Luleå: Luleå University of Technology, 2017.
- [25] H. Chang, "Phase transformations and microstructure evolutions in metastable beta titanium alloy Ti-B19," Université de Lorraine, Nancy, France, 2010. Accessed: May 11, 2021. [Online]. Available: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749447/document>
- [26] S. Liu and Y. C. Shin, "Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review," *Mater. Des.*, vol. 164, p. 107552, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.107552.
- [27] H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, and B. E. Stucker, "Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron

- Beam Melting,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, no. 12, pp. 3872–3883, Dec. 2013, doi: 10.1007/s11665-013-0658-0.
- [28] M. Neikter, P. Åkerfeldt, R. Pederson, and M.-L. Antti, “Microstructure characterisation of Ti-6Al-4V from different additive manufacturing processes,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 258, p. 012007, Oct. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/258/1/012007.
- [29] Y. Li and D. Gu, “Thermal behavior during selective laser melting of commercially pure titanium powder: Numerical simulation and experimental study,” *Addit. Manuf.*, vol. 1–4, pp. 99–109, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.addma.2014.09.001.
- [30] Z. A. Young *et al.*, “Types of spatter and their features and formation mechanisms in laser powder bed fusion additive manufacturing process,” *Addit. Manuf.*, vol. 36, p. 101438, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101438.
- [31] M. J. Matthews, G. Guss, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchik, P. J. Depond, and W. E. King, “Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes,” *Acta Mater.*, vol. 114, pp. 33–42, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.017.
- [32] Q. Guo *et al.*, “Transient dynamics of powder spattering in laser powder bed fusion additive manufacturing process revealed by in-situ high-speed high-energy x-ray imaging,” *Acta Mater.*, vol. 151, pp. 169–180, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.03.036.
- [33] A. Masmoudi, R. Bolot, and C. Coddet, “Investigation of the laser–powder–atmosphere interaction zone during the selective laser melting process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 225, pp. 122–132, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.05.008.
- [34] V. Gunenthiram *et al.*, “Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 251, pp. 376–386, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.08.012.
- [35] Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, and C. Song, “Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder,” *Mater. Des.*, vol. 87, pp. 797–806, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.086.
- [36] J. Yin *et al.*, “Correlation between forming quality and spatter dynamics in laser powder bed fusion,” *Addit. Manuf.*, vol. 31, p. 100958, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100958.
- [37] E. O. Olakanmi, R. F. Cochrane, and K. W. Dalgarno, “Densification mechanism and microstructural evolution in selective laser sintering of Al–12Si powders,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 211, no. 1, pp. 113–121, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2010.09.003.
- [38] “Fabrication additive métallique : modélisation et simulation,” *Farinia Group*, Feb. 16, 2016. <https://www.farinia.com/fr/blog/fabrication-additive-metallique-modelisation-et-simulation> (accessed May 07, 2021).
- [39] T. M. Wischeropp, C. Emmelmann, M. Brandt, and A. Pateras, “Measurement of actual powder layer height and packing density in a single layer in selective laser melting,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, pp. 176–183, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.04.019.
- [40] M. Simonelli *et al.*, “A Study on the Laser Spatter and the Oxidation Reactions During Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 46, no. 9, pp. 3842–3851, Sep. 2015, doi: 10.1007/s11661-015-2882-8.

- [41] J. N. Rousseau, A. Bois-Brochu, and C. Blais, "Effect of oxygen content in new and reused powder on microstructural and mechanical properties of Ti6Al4V parts produced by directed energy deposition," *Addit. Manuf.*, vol. 23, pp. 197–205, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.08.011.
- [42] J. Ciurana, L. Hernandez, and J. Delgado, "Energy density analysis on single tracks formed by selective laser melting with CoCrMo powder material," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 68, no. 5, pp. 1103–1110, Sep. 2013, doi: 10.1007/s00170-013-4902-4.
- [43] X. Zhou, X. Liu, D. Zhang, Z. Shen, and W. Liu, "Balling phenomena in selective laser melted tungsten," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 222, pp. 33–42, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.02.032.
- [44] S. Shrestha, T. Starr, and K. Chou, "A Study of Keyhole Porosity in Selective Laser Melting: Single-Track Scanning With Micro-CT Analysis," *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 141, p. 071004, Apr. 2019, doi: 10.1115/1.4043622.
- [45] W. E. King *et al.*, "Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 12, pp. 2915–2925, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2014.06.005.
- [46] U. Scipioni Bertoli, G. Guss, S. Wu, M. J. Matthews, and J. M. Schoenung, "In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing," *Mater. Des.*, vol. 135, pp. 385–396, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.09.044.
- [47] Q. B. Nguyen, D. N. Luu, S. M. L. Nai, Z. Zhu, Z. Chen, and J. Wei, "The role of powder layer thickness on the quality of SLM printed parts," *Arch. Civ. Mech. Eng.*, vol. 18, no. 3, pp. 948–955, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.acme.2018.01.015.
- [48] H. W. Mindt, M. Megahed, N. P. Lavery, M. A. Holmes, and S. G. R. Brown, "Powder Bed Layer Characteristics: The Overseen First-Order Process Input," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 8, pp. 3811–3822, Aug. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3470-2.
- [49] T. Abu-Lebdeh, R. Dampney, V. Lamberti, and S. Hamoush, "Powder Packing Density and Its Impact on SLM-Based Additive Manufacturing," 2019, pp. 355–367. doi: 10.1007/978-3-030-05861-6_33.
- [50] Z. Dong, Y. Liu, W.-B. Wen, J. Ge, and J. Liang, "Effect of Hatch Spacing on Melt Pool and As-built Quality During Selective Laser Melting of Stainless Steel: Modeling and Experimental Approaches," *Materials*, vol. 12, p. 50, Dec. 2018, doi: 10.3390/ma12010050.
- [51] A. Ladewig, G. Schlick, M. Fisser, V. Schulze, and U. Glatzel, "Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process," *Addit. Manuf.*, vol. 10, pp. 1–9, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.addma.2016.01.004.
- [52] T.-W. Na *et al.*, "Effect of laser power on oxygen and nitrogen concentration of commercially pure titanium manufactured by selective laser melting," *Mater. Charact.*, vol. 143, pp. 110–117, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.03.003.
- [53] P. Metalnikov, D. Eliezer, and G. Ben-Hamu, "Hydrogen trapping in additive manufactured Ti–6Al–4V alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 811, p. 141050, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141050.

- [54] A. B. Anwar and Q.-C. Pham, "Study of the spatter distribution on the powder bed during selective laser melting," *Addit. Manuf.*, vol. 22, pp. 86–97, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.036.
- [55] H. Zhang and S. LeBlanc, in *Processing Parameters for Selective Laser Sintering or Melting of Oxide Ceramics*, IntechOpen, 2018. doi: 10.5772/intechopen.75832.
- [56] C. Puzon, E. Hryha, P. Forêt, and L. Nyborg, "Effect of argon and nitrogen atmospheres on the properties of stainless steel 316 L parts produced by laser-powder bed fusion," *Mater. Des.*, vol. 179, p. 107873, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107873.
- [57] Z. Ji and Q. Han, "A novel image feature descriptor for SLM spattering pattern classification using a consumable camera," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 110, no. 11, pp. 2955–2976, Oct. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05995-3.
- [58] M. Taheri Andani, R. Dehghani, M. R. Karamooz-Ravari, R. Mirzaeifar, and J. Ni, "Spatter formation in selective laser melting process using multi-laser technology," *Mater. Des.*, vol. 131, pp. 460–469, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.06.040.
- [59] G. Repossini, V. Laguzza, M. Grasso, and B. M. Colosimo, "On the use of spatter signature for in-situ monitoring of Laser Powder Bed Fusion," *Addit. Manuf.*, vol. 16, pp. 35–48, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.addma.2017.05.004.
- [60] D. Ye, K. Zhu, J. Y. H. Fuh, Y. Zhang, and H. G. Soon, "The investigation of plume and spatter signatures on melted states in selective laser melting," *Opt. Laser Technol.*, vol. 111, pp. 395–406, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.10.019.
- [61] A. Leicht, "Aspects of building geometry and powder characteristics in powder bed fusion," Chalmers University of Technology, 2018. Accessed: Mar. 22, 2021. [Online]. Available: <https://research.chalmers.se/en/publication/500036>
- [62] D. Wang *et al.*, "Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties," *Mater. Des.*, vol. 117, pp. 121–130, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.060.
- [63] K. Dietrich, J. Diller, S. Dubiez-Le Goff, D. Bauer, P. Forêt, and G. Witt, "The influence of oxygen on the chemical composition and mechanical properties of Ti-6Al-4V during laser powder bed fusion (L-PBF)," *Addit. Manuf.*, vol. 32, p. 100980, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.100980.
- [64] A. K. Shukla, R. Balasubramaniam, and S. Bhargava, "Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions," *Intermetallics*, vol. 13, no. 6, pp. 631–637, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.intermet.2004.10.001.
- [65] G. Yi *et al.*, "Characteristics of Passive Films Formed on As-Cast Ti-6Al-4V in Hank's Solution Before and After Transpassivation," *Front. Mater.*, vol. 7, 2021, doi: 10.3389/fmats.2020.640081.
- [66] J. Vaithilingam *et al.*, "Surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated using selective laser melting for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 67, pp. 294–303, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.05.054.

- [67] M. Ask, J. Lausmaa, and B. Kasemo, "Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 283–301, Jan. 1989, doi: 10.1016/0169-4332(89)90013-5.
- [68] A. J. Antończak, B. Stępak, P. E. Koziół, and K. M. Abramski, "The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium," *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 3, pp. 1003–1013, Jun. 2014, doi: 10.1007/s00339-013-7932-8.
- [69] K. Maeda *et al.*, "Experimental and theoretical study of the effect of Si on the oxidative behavior of Ti-6Al-4V alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 776, pp. 519–528, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.291.
- [70] C. R. Collins, F. F. Dear, D. Rugg, and D. Dye, "The Effect of Dissolved Nitrogen on the Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V," *Metall. Mater. Trans. A*, Mar. 2021, doi: 10.1007/s11661-021-06147-2.
- [71] Y. P. Dong *et al.*, "Additive manufacturing of pure Ti with superior mechanical performance, low cost, and biocompatibility for potential replacement of Ti-6Al-4V," *Mater. Des.*, vol. 196, p. 109142, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109142.
- [72] A. Rajabi, A. R. Mashreghi, and S. Hasani, "Non-isothermal kinetic analysis of high temperature oxidation of Ti-6Al-4V alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 815, p. 151948, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.151948.
- [73] J. Vaithilingam, R. D. Goodridge, R. J. M. Hague, S. D. R. Christie, and S. Edmondson, "The effect of laser remelting on the surface chemistry of Ti6Al4V components fabricated by selective laser melting," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 232, pp. 1–8, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2016.01.022.
- [74] R. Silverstein and D. Eliezer, "Hydrogen trapping in 3D-printed (additive manufactured) Ti-6Al-4V," *Mater. Charact.*, vol. 144, pp. 297–304, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.07.029.
- [75] N. Pushilina *et al.*, "Influence of Manufacturing Parameters on Microstructure and Hydrogen Sorption Behavior of Electron Beam Melted Titanium Ti-6Al-4V Alloy," *Materials*, vol. 11, no. 5, Art. no. 5, May 2018, doi: 10.3390/ma11050763.
- [76] H. P. Tang, M. Qian, N. Liu, X. Z. Zhang, G. Y. Yang, and J. Wang, "Effect of Powder Reuse Times on Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V by Selective Electron Beam Melting," *JOM*, vol. 67, no. 3, pp. 555–563, Mar. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1300-4.
- [77] V. V. Popov, A. Katz-Demyanetz, A. Garkun, and M. Bamberger, "The effect of powder recycling on the mechanical properties and microstructure of electron beam melted Ti-6Al-4V specimens," *Addit. Manuf.*, vol. 22, pp. 834–843, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.06.003.
- [78] D. Wang *et al.*, "Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties," *Mater. Des.*, vol. 117, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.060.
- [79] R. Harkin, H. Wu, S. Nikam, J. Quinn, and S. Mcfadden, "Reuse of Grade 23 Ti6Al4V Powder during the Laser-Based Powder Bed Fusion Process," *Metals*, vol. 10, p. 1700, Dec. 2020, doi: 10.3390/met10121700.

- [80] M. Lutter-Günther, M. Bröker, T. Mayer, S. Lizak, C. Seidel, and G. Reinhart, "Spatter formation during laser beam melting of AlSi10Mg and effects on powder quality," *Procedia CIRP*, vol. 74, pp. 33–38, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.procir.2018.08.008.
- [81] M. Ahmed Obeidi *et al.*, "Comprehensive assessment of spatter material generated during selective laser melting of stainless steel," *Mater. Today Commun.*, vol. 25, p. 101294, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101294.
- [82] C. Dima, E. Assadpour, S. Dima, and S. M. Jafari, "Characterization and analysis of nanomaterials in foods," in *Handbook of Food Nanotechnology*, S. M. Jafari, Ed. Academic Press, 2020, pp. 577–653. doi: 10.1016/B978-0-12-815866-1.00015-7.
- [83] A. Abdullah and A. Mohammed, "Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review," presented at the Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics, Romania, Jan. 2019.
- [84] K. de Haan, Z. S. Ballard, Y. Rivenson, Y. Wu, and A. Ozcan, "Resolution enhancement in scanning electron microscopy using deep learning," *Sci. Rep.*, vol. 9, Aug. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48444-2.
- [85] K. Sarabandi, P. Gharehbeiglou, and S. M. Jafari, "Chapter Three - Scanning electron microscopy (SEM) of nanoencapsulated food ingredients," in *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*, vol. 4, S. M. Jafari, Ed. Academic Press, 2020, pp. 83–130. doi: 10.1016/B978-0-12-815667-4.00003-1.
- [86] T. F. Kelly and M. K. Miller, "Atom probe tomography," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 3, p. 031101, Mar. 2007, doi: 10.1063/1.2709758.
- [87] M. Geldof, I. van der Werf, and R. Haswell, "The examination of Van Gogh's chrome yellow pigments in 'Field with Irises near Arles' using quantitative SEM-WDX," *Herit. Sci.*, vol. 7, p. 100, Dec. 2019, doi: 10.1186/s40494-019-0341-3.
- [88] O. D. Neikov, D. V. Lotsko, V. G. Gopienko, I. V. Frishberg, S. S. Naboychenko, and I. B. Murashova, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. Elsevier, 2009. doi: 10.1016/B978-1-85617-422-0.X0001-8.
- [89] R. R. Mather, "Surface modification of textiles by plasma treatments," in *Surface Modification of Textiles*, Q. Wei, Ed. Woodhead Publishing, 2009, pp. 296–317. doi: 10.1533/9781845696689.296.
- [90] F. A. Stevie and C. L. Donley, "Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 6, p. 063204, Sep. 2020, doi: 10.1116/6.0000412.
- [91] M. Renderos, F. Girot, A. Lamikiz, A. Torregaray, and N. Saintier, "Ni Based Powder Reconditioning and Reuse for LMD Process," *Phys. Procedia*, vol. 83, pp. 769–777, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.phpro.2016.08.079.
- [92] E. J. Garboczi, A. J. Brooks, L. Kerwin, and R. Samant, "Inductively Coupled Plasma Process for Reconditioning Ti and Ni Alloy Powders for Additive Manufacturing," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 52, no. 5, pp. 1869–1882, May 2021, doi: 10.1007/s11661-021-06198-5.
- [93] R. Samant and B. Lewis, "Metal Powder Recycling and Reconditioning in Additive Manufacturing." EWI. Accessed: Jun. 01, 2021. [Online]. Available: <https://ewi.org/metal-powder-recycling-and-reconditioning-in-additive-manufacturing/>

- [94] S. Ford and M. Despeisse, “Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges,” *J. Clean. Prod.*, vol. 137, pp. 1573–1587, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.150.
- [95] D. Galicki *et al.*, “Localized Changes of Stainless Steel Powder Characteristics During Selective Laser Melting Additive Manufacturing,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 50, no. 3, pp. 1582–1605, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11661-018-5072-7.
- [96] “What is Casino?,” Mar. 15, 2016. <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html> (accessed Jun. 03, 2021).

ANNEXE A CALCUL DE LA PROFONDEUR D'ÉMISSION DE RAYONS X LORS D'UNE MESURE EDS

Les électrons envoyés vers un échantillon dans un MEB interagissent avec la matière rencontrée. Avant d'être absorbés ou rétrodiffusés, leurs interactions avec les atomes de l'échantillon donnent lieu des variations énergétiques qui modifient leur trajectoire au travers de l'échantillon.

Au fil de leur trajectoire, les interactions donnent lieu à l'émission de différentes particules : des électrons secondaires, des rayons X et autres rayonnements peuvent être émis et émerger de la surface de l'échantillon pour être détecté par un détecteur adapté.

Afin d'estimer la profondeur d'émission des rayons X dans une particule, le logiciel CASINO (monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOLids) [96] (version 2.5.1.0) peut être utilisé. Ce logiciel peut produire des simulations Monte-Carlo de la trajectoire d'électrons au travers de matériaux solides pour des paramètres MEB variés.

La figure A.1 présente une capture d'écran d'une simulation produite avec ce logiciel dans un échantillon composé d'une couche de 10 nm de TiO_2 sur un substrat de Ti-6Al-4V. Les trajectoires en rouge sont celles des électrons rétrodiffusés. La composition spécifique utilisée pour le substrat de Ti-6Al-4V est celle du lot 1 de la poudre indiquée à la section 4.3.1. Les paramètres MEB utilisés pour la simulation sont un courant de faisceau d'électrons de 2,60 nA et une tension d'accélération des électrons de 7 keV.

Les rayons X émis lors des interactions des électrons avec la matière peuvent être absorbés dans l'échantillon avant d'en sortir. La proportion de rayons X absorbés varie notamment en fonction des énergies des rayons X émis qui elles-mêmes sont signatures des atomes émetteurs. Le logiciel CASINO applique une correction à l'intensité de rayons X émis pour tenir compte de cette absorption. La figure A.2 présente l'intensité de rayons X émis par les atomes d'oxygène dans le volume sondé en fonction de la profondeur dans l'échantillon. La courbe bleue présente l'intensité sans considération pour l'absorption alors que la courbe rouge a été corrigée pour tenir en compte de l'absorption. En considérant la profondeur à laquelle on retrouve 5% de l'intensité maximale de rayons X émis, la profondeur d'émission des rayons X pour l'oxygène est d'environ 220 nm (voir figure A.2).

Les paramètres utilisés pour cette simulation sont ceux qui ont été utilisés pour faire la caractérisation de la composition chimique de la surface des particules oxydées. En effet, ils procurent un bon compromis entre les besoins d'une émission en surface pour que les rayons X émis de la couche d'oxyde soient significatifs dans le signal total tout en assurant un signal suffisant pour les raies d'intérêt sur les spectres de rayons X obtenus par EDS.

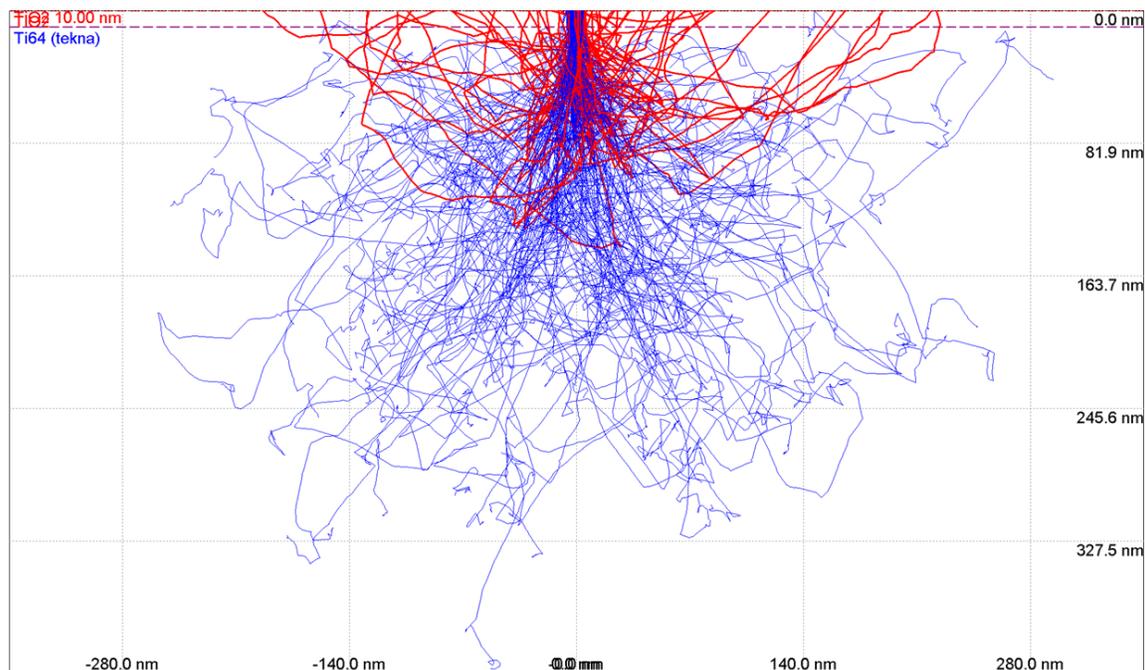


Figure A.1 Trajectoires simulées des électrons du faisceau d'électrons au MEB interagissant avec une couche d'oxyde de TiO_2 et la matrice de Ti-6Al-4V. Les trajectoires en rouge sont celles des électrons rétrodiffusés.

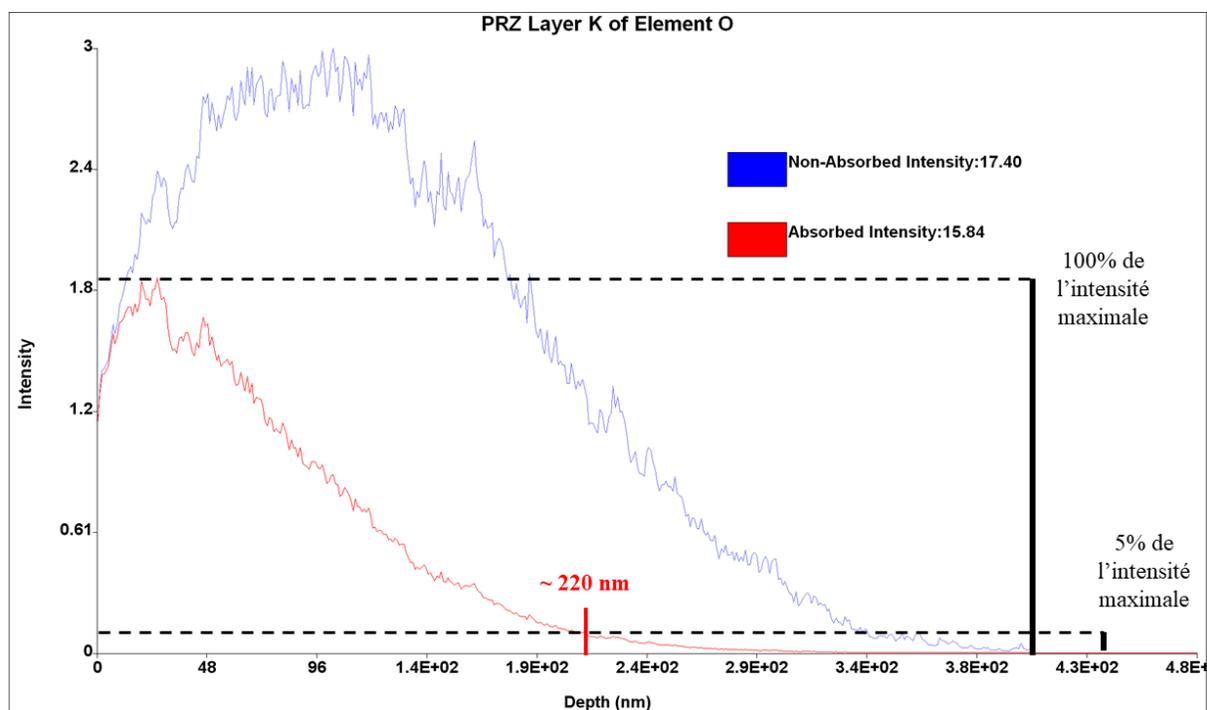


Figure A.2 Intensité d'émission de rayons X pour la raie K de l'oxygène. La courbe en bleu correspond à l'intensité avant correction pour l'absorption des rayons X dans le matériau alors que la courbe en rouge tient compte de cette absorption.

ANNEXE B RÉSULTATS OBTENUS AU MET DE L'ÉPAISSEUR DES COUCHES D'OXYDE À LA SURFACE DES PARTICULES OXYDÉES

Jusqu'à maintenant, une particule vierge, une particule de projection, une particule affectée thermiquement et une particule oxydée au four à 475°C pendant deux heures ont été investiguées au MET.

Il est difficile d'observer l'oxyde à la surface de la particule vierge comme il est très mince.

La figure B.1 présente la couche d'oxyde à la surface d'une particule de projection. Dépendamment de la région observée à la surface de la particule, la couche d'oxyde varie en épaisseur et en densité. À la figure B.1 A), une couche moins dense mais plus épaisse est observée. À la figure B.1 B), une couche plus dense mais moins épaisse est observée. Il est possible que la dynamique de formation de l'oxyde varie d'une zone à une autre à la surface de la particule.

La figure B.2 présente des couches d'oxyde à la surface de deux autres particules oxydées. À la figure B.2 A), la couche d'oxyde à la surface d'une particule affectée thermiquement est présentée. Cette couche est en fait composée de deux sous-couches, soit une plus mince directement à la surface de la particule et une plus épaisse au-dessus qui semble être légèrement espacée de la première. Cet espacement pourrait être dû à un relâchement de contraintes lors de la fabrication de la lame mince. À la figure B.2 B), la couche d'oxyde à la surface d'une particule oxydée au four est présentée.

La couche d'oxyde la plus épaisse ayant été mesurée est celle trouvée sur la particule de projection avec une épaisseur d'environ 40 nm. Cependant, cette couche d'oxyde semble de faible densité en comparaison aux oxydes trouvés sur les particules affectées thermiquement et oxydées au four. L'oxyde à la surface de la particule affectée thermiquement est d'une épaisseur d'environ 12-13 nm alors que celui trouvé sur la particule oxydée au four est d'environ 20 nm (ce qui correspond à 3000 ppm d'oxygène mesuré par LECO).

Le mécanisme de formation de ces oxydes est bien sûr différent. Pour la particule affectée thermiquement, elle peut avoir subi des températures bien au-dessus de 500°C et son refroidissement a été très rapide. De plus, elle se trouvait sous atmosphère d'argon qui pourrait contenir davantage d'oxygène localement alors que les particules sont fondues, comme mentionné au chapitre 2. Pour la particule oxydée au four, la température a été constante à 475°C pendant

deux heures et la particule a été oxydée à l'air. Les couches d'oxyde trouvées sur les deux particules semblent toutefois toutes deux plutôt denses.

Les couches d'oxyde à la surface de chaque particule ont été mesurées à plus d'une dizaine d'endroits différents sur les lames minces obtenues au FIB. Les épaisseurs moyennes des couches d'oxyde sont présentées au tableau B.1.

La poursuite de la caractérisation de l'apparence des couches d'oxyde à la surface des particules oxydées ainsi que la détermination de la nature des phases présentes dans les couches d'oxyde seront faite dans le futur.

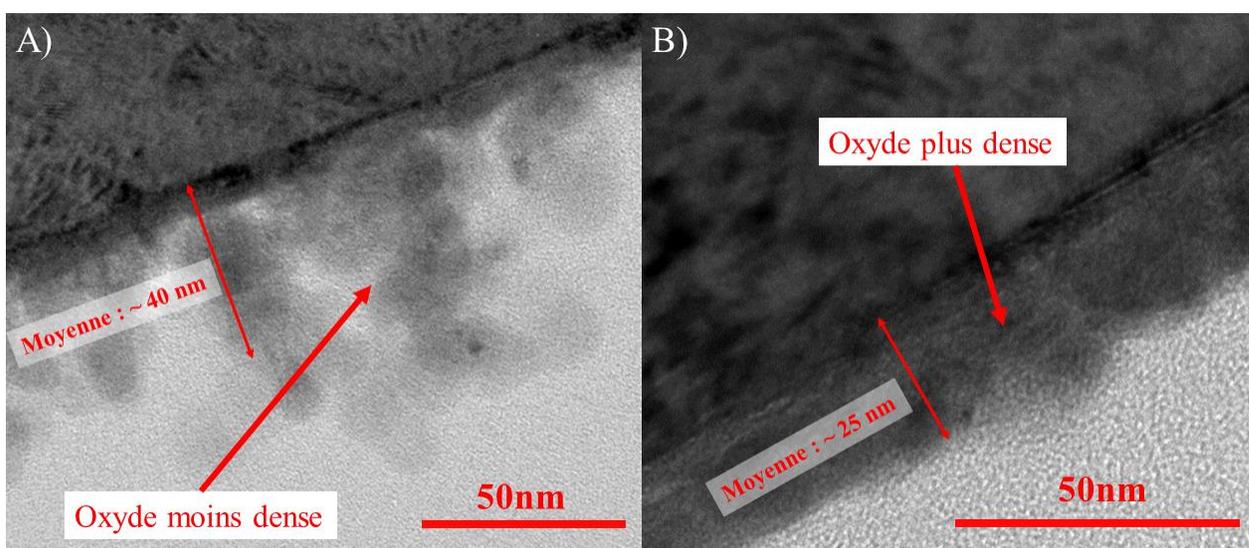


Figure B.1 Oxyde à la surface d'une particule de projection observé au MET. A) Zone où l'oxyde est moins dense et plus épais. B) Zone où l'oxyde est plus dense et moins épais.

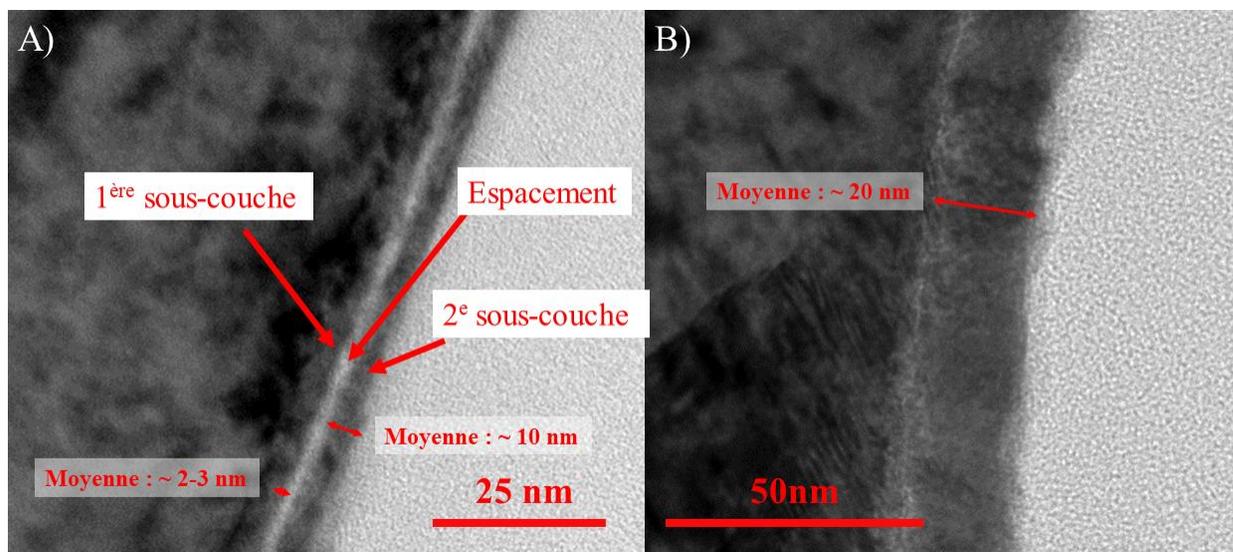


Figure B.2 Oxydes à la surface de deux particules oxydées. A) Particule affectée thermiquement lors d'une impression par FSL. B) Particule oxydée au four.

Tableau B.1 Épaisseurs des couches d'oxyde à la surface des différentes particules oxydées mesurées au MET.

Poudre	Vierge	Projections		Affectée thermiquement	Oxydée au four (475°C, 2 heures)
		Zone moins dense	Zone plus dense		
Épaisseur moyenne mesurée	~ 2-5 nm	~ 40 nm	~ 25 nm	1 ^{ère} couche : 2-3 nm 2 ^e couche : 10 nm Total : 12-13 nm	~ 20 nm

ANNEXE C CALCUL DE L'ÉPAISSEUR D'UNE COUCHE D'OXYDE À LA SURFACE D'UNE PARTICULE OXYDÉE SANS OXYGÈNE EN SOLUTION SOLIDE

Des calculs ont été faits pour estimer l'épaisseur d'une couche d'oxyde à la surface d'une particule basée sur des résultats de concentration globale en oxygène. Certaines hypothèses sont posées pour ce calcul et sont présentées dans le tableau C.1.

Tableau C. 1 Hypothèses posées pour calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules oxydées en fonction de la concentration globale en oxygène.

#	Hypothèse
H1	Les particules sont sphériques et de même taille.
H2	Une couche d'oxyde de 5 nm est présente initialement sur les particules vierges.
H3	Les couches d'oxyde sont homogènes et uniformes.
H4	La concentration globale en oxygène de la poudre vierge est de 600 ppm.
H5	La différence de concentration globale en oxygène (> 600 ppm O) par rapport à la poudre vierge participe entièrement à former la couche d'oxyde.

De plus, des couches d'oxyde de TiO_2 (rutile et anatase) et d' Al_2O_3 ont été considérées.

En fonction d'une épaisseur de couche d'oxyde donnée, un rayon ajusté de la particule (rayon initial additionné à l'épaisseur de la couche d'oxyde) est d'abord déterminé, puis un nouveau volume de la particule est calculé. La soustraction du nouveau volume au volume initial de la particule révèle ensuite le volume occupé par la couche d'oxyde.

À l'aide de la densité massique de l'oxyde considéré et du volume de l'oxyde, la masse d'oxyde est ensuite calculée. La masse d'oxygène dans cette masse d'oxyde est déterminée à l'aide du pourcentage massique de l'oxygène dans le type d'oxyde considéré pour les calculs.

Finalement, le pourcentage massique de l'oxygène dans la particule à additionner au 600 ppm initial est calculé sur la masse initiale de la particule à laquelle la masse d'oxygène de l'oxyde est ajoutée. Les masses de titane ou d'aluminium dans l'oxyde considéré ne sont pas ajoutées comme elles proviennent de la masse initiale.

La figure C.1 montre la relation entre l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules et la concentration globale en oxygène basée sur les hypothèses posées au tableau C.1 pour trois types d'oxyde différents sur des particules de 45 μm de diamètre.

Selon ces résultats, une couche d'oxyde passant de 5 nm à 100 nm d'épaisseur augmenterait la concentration globale de la poudre jusqu'à environ 650 ppm seulement, soit seulement de 50 ppm de plus que la concentration globale en oxygène initiale.

La figure C.2 montre la relation entre l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface des particules et la concentration globale en oxygène basée sur les hypothèses posées au tableau C.1 pour trois tailles de particule différentes avec des oxydes de Al_2O_3 en surface.

Selon ces résultats, une couche d'oxyde passant de 5 nm à 100 nm d'épaisseur augmenterait la concentration globale de la poudre jusqu'à environ 720 ppm dans le cas de particules de 20 nm de diamètre, soit de 120 ppm de plus que la concentration globale en oxygène initiale.

Comme indiqué à l'annexe B, les épaisseurs des couches d'oxyde mesurées au MET sur des particules fortement oxydées sont d'environ 20 à 40 nm. Basé sur les calculs de la concentration globale en oxygène en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ces couches d'oxyde à elles seules ne pourraient expliquer des concentrations globales en oxygène au-delà de 1000 ppm. Il est donc probable qu'une quantité significative d'oxygène soit présente en solution solide dans ces particules fortement oxydées.

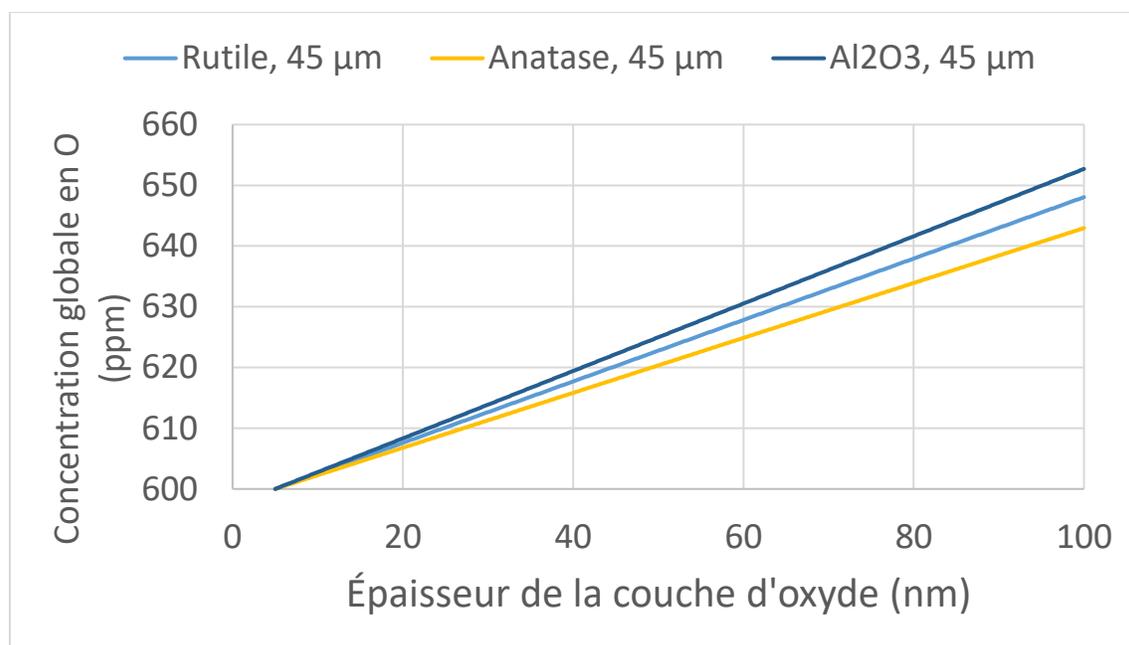


Figure C.1 Épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de la particule oxydée en fonction de la concentration globale en O pour des natures d'oxyde différentes (la taille des particules est de 45 μm).

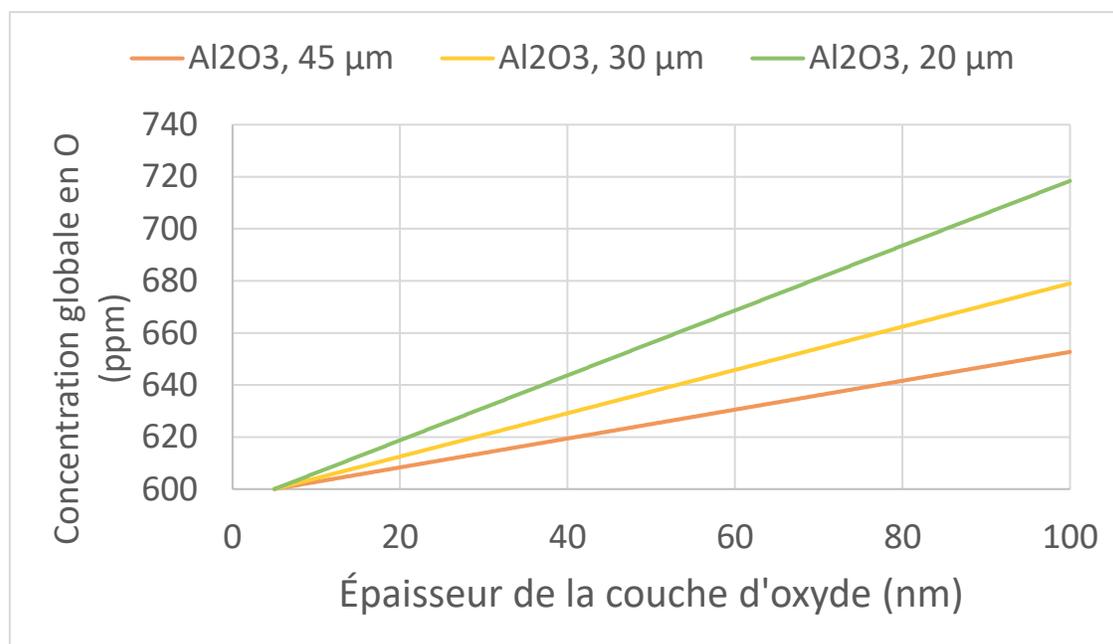


Figure C.2 Épaisseur de la couche d'oxyde à la surface de la particule oxydée en fonction de la concentration globale en O pour des tailles de particule différentes (la nature de l'oxyde est du Al₂O₃).

ANNEXE D RÉSULTATS DE L'ÉTAT D'OXYDATION DES MÉLANGES DE POUDRES VIERGE ET OXYDÉE AU FOUR

La poudre vierge utilisée pour élaborer les mélanges avait une concentration globale en oxygène de 774 ppm (0,08 %poids d'O). La poudre oxydée au four à 475°C pendant deux heures avait une concentration globale en oxygène d'environ 3000 ppm.

Le tableau D.1 présente les proportions de poudre vierge et de poudre oxydée au four utilisées pour élaborer chaque mélange afin d'obtenir des mélanges avec des concentrations globales en oxygène se rapprochant de valeurs visées.

Parmi les valeurs visées se trouvent les valeurs de 1000 ppm et 1300 ppm d'oxygène. Celles-ci représentent la valeur maximale que peuvent prendre les poudres et la valeur maximale que peuvent prendre les pièces fabriquées par FSL, respectivement. Ensuite, des valeurs graduellement plus élevées ont été sélectionnées dans le but d'observer des effets évidents de la concentration globale en oxygène dans les mélanges sur les pièces fabriquées à partir de celles-ci.

La figure D.1 présente un graphique des concentrations globales en oxygène, azote et hydrogène obtenues par analyse chimique par combustion (LECO) sur les mélanges. Les valeurs obtenues pour l'oxygène sont proches de celles visées.

Les valeurs de concentration globale en hydrogène augmentent également. Les effets de cette augmentation seront investigués.

Les concentrations globales en azote, quant à elles, demeurent plutôt stables.

Des impressions de pièces à tester mécaniquement et dynamiquement à partir des mélanges auront lieu prochainement.

Tableau D.1 Concentrations globales en O de la poudre de Ti-6Al-4V vierge (lot MG19228), de la poudre oxydée au four à 475°C pendant 2 heures et concentrations globales en O visées pour les mélanges élaborés.

Poudre	Proportion de poudre vierge (%)	Proportion de poudre oxydée au four (%)	Concentration globale en O visée (ppm)	Concentration globale en O obtenue (ppm)
Vierge	100,0	0,0	-	774
Oxydée au four	0,0	100,0	-	~3000
Mélange M1	89,8	10,2	1000	1045
Mélange M2	76,4	23,6	1300	1310
Mélange M3	67,4	32,6	1500	1415
Mélange M4	53,9	46,1	1800	1665
Mélange M5	44,9	55,1	2000	1900

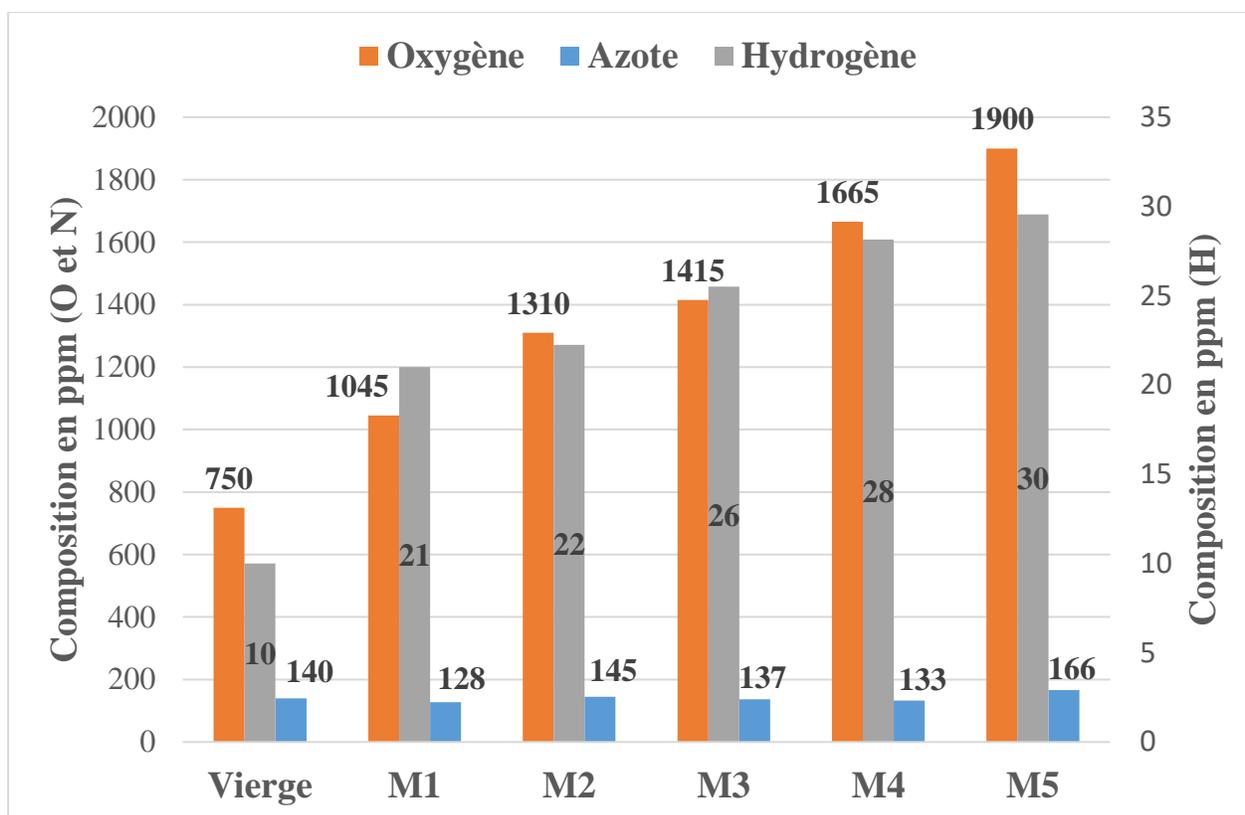


Figure D.1 Résultats obtenus par LECO des concentrations globales en O, N et H sur une poudre vierge ainsi que des mélanges de poudre vierge de ce même lot et de poudre oxydée au four.

ANNEXE E RÉSULTATS DE LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE DANS LE VOLUME D'UNE PIÈCE IMPRIMÉE

Des analyses LECO ont été réalisées sur des échantillons massifs obtenus à différentes épaisseurs dans le volume d'une paroi d'un cylindre creux imprimé. Ces échantillons d'une épaisseur d'environ 2 mm ont été tirés de la paroi d'épaisseur de 8 mm. Étant donné la perte de matière lors de la coupe, trois échantillons ont pu être découpés par hauteur sur la paroi du cylindre. Des échantillons ont été découpés au haut (H) du cylindre (37 mm à 40 mm de hauteur), au milieu (M) (18,5 mm à 21,5 mm de hauteur) et au bas (B) (0 mm à 3 mm de hauteur).

La figure E.1 montre les endroits dans le volume de la paroi du cylindre où les concentrations en oxygène, azote et hydrogène ont été mesurées et la figure E.2 montre les concentrations en oxygène, azote et hydrogène mesurées par LECO. Sur ce graphique, les échantillons correspondant à l'épaisseur de la paroi de 0-2 mm sont à la surface externe du cylindre alors que les échantillons correspondant à l'épaisseur de la paroi de 6-8 mm sont à la surface externe du cylindre.

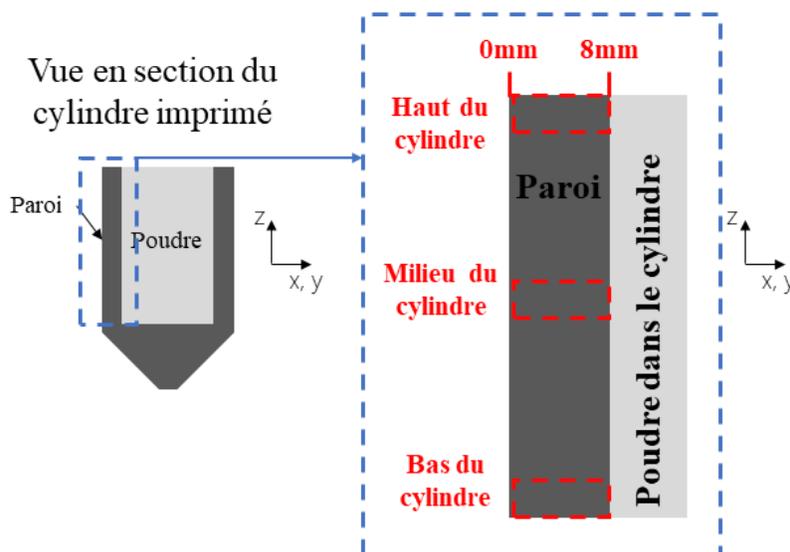


Figure E.1 Schéma indiquant les endroits dans le volume de la paroi du cylindre où les concentrations en oxygène, azote et hydrogène ont été mesurées.

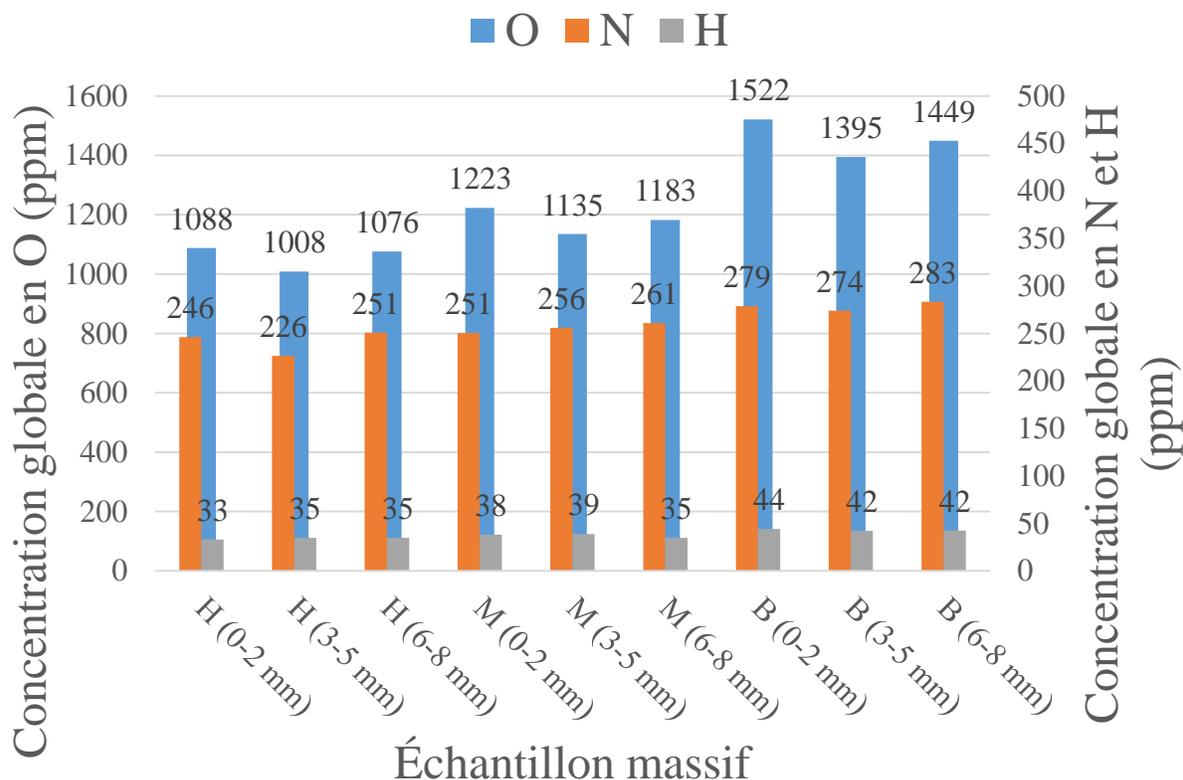


Figure E.2 Concentration en O, N et H à différentes épaisseurs et hauteurs, haut (H), milieu (M) et bas (B), dans le volume de la paroi de 8 mm d'épaisseur d'un cylindre creux imprimé.

Les concentrations en oxygène, azote et hydrogène sont plus élevées au bas du cylindre. De plus, les concentrations en oxygène sont plus élevées aux extrémités de la paroi. Ceci pourrait être dû à l'atteinte d'une température plus élevée dans ces zones.

En fonction de la complexité de la géométrie de la pièce et des paramètres d'impression, la température atteinte dans la pièce pourrait être différente d'un endroit à l'autre.

Des concentrations en oxygène, azote et hydrogène variables dans la pièce peuvent avoir des conséquences industrielles importantes. En effet, les propriétés mécaniques d'une pièce pourraient varier d'un endroit à un autre alors que la composition chimique varie.