

Élaboration et caractérisation des nouveaux mélanges poudre- liant à basse viscosité pour l'impression 3D

par

Mohamed Ahmed OMRANE

MÉMOIRE PAR ARTICLES PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M.SC. A

MONTRÉAL, LE 25 NOVEMBRE 2022

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Mohamed ahmed omrane, 2022



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Vincent Demers, directeur de mémoire
Département génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Sébastien Lalonde, président du jury
Département génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Nicole Demarquette membre du jury
Département génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 22 NOVEMBRE 2022

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEUR

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance et mes remerciements les plus respectueux au Professeur Vincent Demers. Je le remercie de m'avoir encadré, conseillé, aidé, orienté et pour la confiance qu'il a su accordée. Mes profonds remerciements pour Monsieur Sébastien Lalonde et Madame Nicole Demarquette qui ont accepté de faire partie du jury et d'évaluer mon travail. J'adresse aussi mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont guidé mes réflexions et accepté de répondre à mes questions durant la réalisation de ce projet et qui ont contribué au succès de ce travail par leurs paroles, leurs conseils, leurs écrits et leurs critiques. Merci aussi à l'École de technologie supérieure, à monsieur Vincent Demers et au MITACS pour le support financier durant l'élaboration du projet. Enfin, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes parents, mon frère, ma sœur ainsi que ma fiancée pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements tout au long de mon parcours académique.

Élaboration et caractérisation des nouveaux mélanges poudre-liant à basse viscosité pour l'impression 3D

Mohamed Ahmed OMRANE

RÉSUMÉ

La fabrication additive par extrusion de matière est une technologie récente dans la fabrication des pièces polymériques, céramiques, métalliques et même composites. Après son succès dans la fabrication des pièces à base de polymère, elle était introduite pour les autres matériaux sous plusieurs formes, parmi eux l'impression 3D par extrusion de matière à base de piston. Cette technique favorise comme la majorité de celle de la fabrication additive, la production des pièces de géométrie complexe à un coût très faible en comparaison avec d'autres méthodes de fabrication traditionnelle et ce spécialement pour les pièces à faible densité de production, d'autre part, elle favorise le prototypage de pièces obtenues par le moulage par injection, métallique ou céramique, avec des propriétés similaires. La première étape dans cette technologie de fabrication est la formulation d'un mélange adéquat pour l'impression fournissant ainsi les meilleures propriétés après la phase de déliantage et de frittage. L'étude du comportement rhéologique d'un mélange en impression 3D est donc cruciale pour l'obtention des pièces avec des formes et des dimensions exactes, ainsi pour le processus en termes de température et paramètres d'impression sera optimisé. Le choix des proportions des liants et la quantité de poudres ont un impact sur les propriétés du produit final, et sur la phase de déliantage et de frittage. Dans ce contexte, l'objectif de ce projet est d'étudier l'impact des liants et leurs proportions sur le comportement rhéologique des mélanges à base d'acier inoxydable dédiés à l'impression 3D par extrusion de matière. Pour atteindre ces objectifs, la stabilité et la répétabilité des mesures de viscosité ont été effectuées, ensuite l'influence de l'EVA, de la charge solide et de la température ont été mesurées. Finalement, des impressions à trois (3) températures (75°C, 85°C, 95°C) d'un mélange à 65 vol. % de chargement solide de poudre, 23 vol.% de cire de paraffine (PW), 10 vol.% d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et 2 vol.% d'acide stéarique (SA) ont été réalisées pour déterminer les meilleurs résultats de mise en forme. Les analyses des expériences réalisées ont démontré l'effet de la composition du liant et de la température sur le comportement d'écoulement des mélanges évalués, elles ont également aidé à définir que pour chaque mélange il existe un chargement solide critique à respecter, le pourcentage volumique d'EVA doit être bien sélectionné pour que les dimensions et la forme du produit à imprimer soient fiables aux modèles conçus. Pour les pièces imprimées, les résultats ont confirmé l'influence de la température sur la qualité du produit, plus précisément sur la coalescence et l'adhésion des couches. Une température de 85°C définit la meilleure température d'impression pour le mélange imprimé après validation par simulation numérique du taux de cisaillement en combinaison avec les paramètres de l'imprimante.

Mots-clés : Extrusion de matière, fabrication additive, impression 3D, rhéologie, poudre métallique, liant, mélange

Characterization of low viscosity powder-binder feedstocks assigned to 3D printing

Mohamed Ahmed OMRANE

ABSTRACT

Material extrusion additive manufacturing is a recent technology for the construction of polymeric, ceramic, metallic and even composite parts. After the success of the use of this technology in the production of based-polymer parts, it was introduced for other materials in several forms, among them the 3D printing plunger-based MEX. This technique promotes, as the majority of AM techniques, the production of parts with complex geometry at a practically low cost compared to traditional manufacturing methods and especially parts with low production density, on the other hand, it favors the prototyping of parts obtained by metal or ceramic injection molding with similar properties. The first step in this manufacturing technology is the formulation of a suitable mixture for printing and that provides the best properties after the debinding and sintering phase. Therefore, the study of the rheological behavior of a feedstock in 3D printing is crucial to obtain parts with exact shapes and dimensions, as well as to optimize the whole process in terms of temperature and printing parameters. The choice of binders' proportions and the quantity of powders have an impact on the properties of the final product, and on the debinding and sintering phase. In this context, the objective of the project is to study the impact of binders and their proportions on the rheological behavior of stainless-steel based mixtures dedicated to 3D printing by material extrusion. To achieve these objectives, the stability and repeatability of viscosity measurements were performed, then the influence of EVA, solid loading and temperature were measured. Finally, printing at three (3) temperatures (75°C, 85°C, 95°C) of a mixture with 65 vol. % solid powder loading, 23 vol.% paraffine wax (PW), 10 vol.% ethylene vinyl acetate (EVA) and 2 vol.% stearic acid (SA) were performed to determine the best shaping results. The analysis of the experiments carried out showed the effect of the composition of the binder and the temperature on the flow behavior of the evaluated feedstocks, these analyses helped to define that for each mixture there is a critical solid loading to be respected, the volume percentage of EVA must be well selected so that the dimensions and shape of the product to be printed will be reliable to the designed models. For the printed parts, the results confirmed the influence of the temperature on the quality of the product, more precisely on the coalescence and the adhesion of the layers. A temperature of 85°C was mentioned as the best printing temperature for the printed mixture after validation by numerical simulations of the shear rate in combination with the printer parameters.

Keywords: Material extrusion (MEX), Additive manufacturing, 3D-printing, Rheology, Metallic powder, Binder, Feedstock

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	1
1.1 La fabrication additive	1
1.2 Histoire de la fabrication additive.....	2
1.3 La production des objets par la fabrication additive.....	4
1.3.1 Modèle CAO.....	4
1.3.2 Matériaux d'alimentation.....	4
1.3.3 Les méthodes d'impression 3D.....	6
1.3.3.1 Photopolymérisation en cuve.....	6
1.3.3.2 Jet de matière	8
1.3.3.3 Jet de liant	9
1.3.3.4 Laminage de feuilles.....	10
1.3.3.5 Dépôt par énergie direct.....	12
1.3.3.6 Fusion sélective sur lit de poudre.....	13
1.3.3.7 Extrusion de matériau	15
1.4 Liens existants entre le moulage par injection des poudres métalliques (MIM) et l'impression 3D MEX.....	19
1.4.1 Moulage par injection des poudres métalliques.....	19
1.4.1.1 Les phases du procédé MIM	21
1.4.2 Le comportement rhéologique des mélanges MIM	25
1.4.2.1 Influence du taux de déformation en cisaillement sur la viscosité.....	26
1.4.2.2 Influence de la fraction volumique de la poudre sur la viscosité.....	28
CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	31
2.1 Problématique	31
2.2 Objectifs.....	31
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	33
3.1 Préparation du mélange.....	33
3.1.1 Poudre métallique	33
3.1.2 Système de liants polymériques.....	36
3.2 Validation de l'homogénéité du mélange	37
3.3 Mesure de viscosité des mélanges	39
3.3.1 Rhéomètre capillaire	39
3.3.1.1 Correction de Bagley	40

3.4	3.3.1.2 Correction de Weissenberg-Rabinowitsch.....	41	
3.4	Phase d'impression	42	
CHAPITRE 4 DEVELOPMENT OF LOW-VISCOSITY POWDER-BINDER FEEDSTOCKS USED IN MATERIAL EXTRUSION 3D PRINTING...43			
4.1	Abstract.....	43	
4.2	Introduction.....	44	
4.3	Methodology.....	47	
	4.3.1 Feedstock formulation	47	
	4.3.2 Feedstock characterization.....	51	
	4.3.3 MEX 3D printing and numerical simulations.....	55	
4.4	Result	56	
	4.4.1 Repeatability of the viscosity measurements.....	56	
	4.4.2 Influence of solid loading	59	
	4.4.3 Influence of the thickening agent on viscosity	60	
	4.4.4 Influence of the temperature on viscosity.....	62	
4.5	Discussion.....	63	
4.6	Conclusions.....	69	
CONCLUSION.....71			
RECOMMANDATIONS			73
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....			75

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Comparaison entre MIM à haute et à basse pression.....21
Tableau 3.1	Diamètre spécifique de la poudre d'acier inoxydable 17-4PH34
Tableau 4.1	Properties and details about the feedstock constituents49
Tableau 4.2	Volume fractions of the powder and binder constituents used for feedstock formulations.....50

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Schéma de La stéréolithographie (<i>SLA</i>).....	7
Figure 1.2	Schéma de jet de matière	8
Figure 1.3	Schéma du processus de jet de liant.....	10
Figure 1.4	Schéma du processus de laminage de feuilles	11
Figure 1.5	Schéma du processus de dépôt par énergie directe	12
Figure 1.6	Schéma du processus de fusion sélective sur lit de poudre	14
Figure 1.7	Différent type d'approche par extrusion de matière	16
Figure 1.8	Étapes du procédé MIM.....	20
Figure 1.9	Schéma du processus d'injection.....	23
Figure 1.10	Processus de densification et frittage, évolution de la microstructure en MIM	24
Figure 1.11	État de propriétés mécaniques d'une pièce réalisé par le procédé MIM à différente étape du procédé	25
Figure 1.12	Schéma explicatif du concept de viscosité.....	26
Figure 1.13	Représentation des différents comportements	27

Figure 1.14	Représentation de l'allure des courbes de viscosités de différents mélanges	28
Figure 1.15	Variation de la viscosité pour différentes fractions volumiques à une température constante, avec l'évolution du taux de cisaillement	29
Figure 1.16	L'influence de la fraction volumique de la poudre sur un mélange de zirconium.....	30
Figure 3.1	Dispositif de mesure de distribution de la taille des particules de la poudre sèche.....	34
Figure 3.2	Microscope électronique à balayage MEB Hitachi S-3600N	35
Figure 3.3	Dispositif de mesure de densité	36
Figure 3.4	(a) Machine DSC, (b) exemple d'un résultat de chauffage avec DSC pour la détermination des points de fusion d'un liant « 65SL-23PW-2SA-10EVA »	37
Figure 3.5	Machine d'analyse thermogravimétrique (TGA).....	38
Figure 3.6	(a) Rhéomètre capillaire INSTRON SR20, (b) profil de viscosité d'un mélange de MEX ou de LPIM	39
Figure 3.7	Traçages de courbe ($\ln \tau_{réelle}$) en fonction de ($\ln \dot{\gamma}_{app}$) pour déterminer l'indice « n » d'un polypropylène.....	41
Figure 3.8	Allure des courbes de viscosité apparente et réelle d'un polypropylène à 220°C.....	42
Figure 4.1	(a) SEM observation, and (b) particle size distribution (frequency and cumulative) of 17-4PH stainless steel powder.....	48

Figure 4.2	(a) Mixer test bench; (b) influence of vacuum time on feedstock density	51
Figure 4.3	Schematic representation of the capillary rheometer	52
Figure 4.4	Typical ΔP vs. L/D graph (Bagley plot) used to determine the Bagley correction factor “ e ” for (a-b) feedstock 65SL-2SA-18PW-15EVA, and (c-d) feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA.....	54
Figure 4.5	(a) Global view of the printer, and (b) schematic representation of the plunger-based approach	55
Figure 4.6	Geometry used for numerical simulation of printing: (a) overall view of the printing channel, and (b) zoom in the area of the nozzle.....	56
Figure 4.7	Repeatability tests using three feedstock batches and different modes of application of the shear rate (65SL-2SA-23PW-10EVA at 80°C).....	58
Figure 4.8	Evaluation of the shear deformation rate in the nozzle during constrained printing	58
Figure 4.9	Influence of the volume fraction of powder (solid loading) on (a) density, and (b) viscosity (constant EVA proportion at 10 vol. %, constant SA proportion at 2 vol. %, and tested at 85°C)	60
Figure 4.10	Influence of the EVA proportion on viscosity (constant solid loading at 65 vol. % and tested at 90 °C).....	61
Figure 4.11	(a) Viscosity profile obtained at different temperatures, and (b) determination of activation energy for flow (65SL-2SA-23PW-10EVA).....	63
Figure 4.12	Evolution of the viscosity as a function of the (a) solid loading (at 85°C), (b) EVA proportion (at 90°C), and (c) temperature (at 10 vol.% of EVA).....	66

Figure 4.13 Typical printing results obtained with feedstock containing (a) low, and (b) high proportion of EVA ($T_{\text{printing}} = 85^{\circ}\text{C}$)67

Figure 4.14 Printing results obtained with the optimal feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA at different temperatures (optical and SEM observations)69

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AM	Fabrication additive (<i>Additive Manufacturing</i>)
MEX	Extrusion de matière (<i>Material Extrusion</i>)
MEAM	Fabrication additive par extrusion de matière (<i>Material Extrusion Additive Manufacturing</i>)
MIM	Moulage par injection des poudres métalliques (<i>Metal Injection Molding</i>)
PIM	Moulage par injection des poudres (<i>Powder Injection Molding</i>)
EVA	Éthylène-vinyle acétate
SA	Acide stéarique (<i>Stearic Acid</i>)
PW	Cire de paraffine (<i>Paraffin wax</i>)
vol. %	Pourcentage volumique
wt. %	Pourcentage massique
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
TGA	Analyse thermogravimétrique (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

η	Viscosité (Pa·s)
$\dot{\gamma}$	Taux de déformation en cisaillement (s ⁻¹)
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
P	Pression (MPa)
T	Température (°C)
E	Énergie d'activation (J/mol)
R	Constante des gaz parfaits (J/kg·K)
t	Temps (s)
η_0	Viscosité de référence (Pa·s)
α_{STV}	Indice de moulabilité
ϕ	Fraction volumique de la poudre
ρ	Densité

INTRODUCTION

Ce présent mémoire constitue la synthèse de travail effectué lors de la réalisation d'un projet de maîtrise au sein du Laboratoire d'Optimisation des Procédés de Fabrication Avancés (LOPFA) à l'École de technologie supérieure (ÉTS) de Montréal (Qc, Canada). Durant deux ans, cette étude traite la caractérisation des mélanges utilisés dans le procédé de fabrication additive par extrusion de matière (*MEX*) qui continue à s'émerger dans différents secteurs depuis les dernières années notamment les domaines d'industrie comme la biomédicale, la pharmaceutique ainsi que l'industrie des composantes électriques. L'AM, par ses avantages, offre la possibilité de production de pièces avec une géométrie complexe à faible densité de production ou de prototypage tout en maintenant un faible coût de fabrication.

L'application de cette technologie d'AM (*MEX*) nécessite un procédé en quatre étapes, qui demande la préparation d'un mélange contenant de la poudre et des liants polymériques avec une viscosité selon le comportement souhaité, par la suite le mélange sera homogénéisé avant son passage par l'extrusion dans l'imprimante afin de reproduire la forme désirée. Pour atteindre des propriétés souhaitées, la densification par frittage de la poudre suivra l'exclusion du liant par déliantage, par voie thermique ou chimique. L'objectif de ce projet est le développement et la caractérisation rhéologique des mélanges à base de l'acier inoxydable à basse viscosité pour l'impression 3D et la définition des proportions de chaque constituant avec des impressions tests. Un protocole de mesure de viscosité a été établi pour vérifier la répétabilité et la stabilité des mesures au moyen d'un rhéomètre capillaire. L'effet des liants et du chargement solide sur l'écoulement est déterminé par la mesure de viscosité des mélanges de différentes formulations. Les résultats obtenus sur la limite de chargement solide, l'intervalle de pourcentage de l'épaississant, et l'influence de la température sur l'écoulement ont été validés expérimentalement.

Le premier chapitre présente une revue de littérature, au travers de laquelle différentes technologies de fabrication additive sont décrites notamment l'AM par extrusion de matière. De plus et toujours en corrélation avec l'impression 3D en termes de rhéologie des mélanges une consultation du procédé de moulage par injection des poudres métallique sera également

traité, conduisant à la formulation de la problématique et les objectifs de cette étude sous le second chapitre. La méthodologie suivie durant ce projet est détaillée dans le troisième chapitre tout en exposant les équipements utilisés, les manipulations ainsi que l'extraction des courbes rhéologiques corrigées. Finalement, un article de journal (soumis dans le journal *Advanced in Additive Manufacturing*) est introduit dans le quatrième chapitre traitant de la caractérisation des mélanges à base d'acier inoxydable à basse viscosité, à base d'acier inoxydable. Cela permet de définir l'influence des constituants sur le comportement rhéologique du mélange. Une étude expérimentale permet ensuite de valider ce modèle. Dans la même optique, une conclusion ainsi que quelques recommandations de recherche clôture le document.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce premier chapitre aborde le développement des procédés d'impression 3D, spécialement l'impression à base d'extrusion des mélanges poudres-liants.

1.1 La fabrication additive

Contrairement aux méthodes traditionnelles où la pièce est construite par enlèvement de matière ou formée à partir de la matière existante, la technologie de fabrication additive (ou en anglais *Additive Manufacturing*, dénoté par l'acronyme **AM** utilisé pour le reste de ce document) permet une construction par ajout de matière à partir d'un modèle CAO en trois dimensions. La pièce est ainsi fabriquée en additionnant la matière couche par couche. Le procédé AM porte différents noms comme l'impression 3D (*3D printing* ou *3 DP*), le prototypage rapide (*rapid prototyping RP*), la fabrication solide de forme libre (*solid free-form fabrication SFF*), et la fabrication par couches (*layered manufacturing LM*). En ce sens, les procédés AM sont divisés en sept (7) grandes familles listées ci-bas (ASTM, 2021a).

- La photopolymérisation (*Vat Photopolymerization*)
- Le jet de matière (*Material Jetting*)
- Le jet de liant (*Binder Jetting*)
- Le laminage de feuilles (*sheet lamination*)
- Le dépôt par énergie direct (*Direct Energy Deposition*)
- La fusion de lit de poudre (*Powder Bed Fusion*)
- L'extrusion de matière (*Material Extrusion*)

L'épaisseur des couches varie de quelques microns à environ 0,25 mm selon la technologie utilisée (Diegel, 2014). Aussi une large gamme de matériaux est désormais disponible pour les différentes technologies d'impression. Toutes les technologies de la AM offrent des

avantages majeurs comme la possibilité de réaliser des formes finies ou presque finies de telle sorte que selon les besoins, les produits pourraient être utilisés comme une alternative ou comme un produit semi-fini en fabrication traditionnelle.

1.2 Histoire de la fabrication additive

Les premiers concepts d'AM sont développés à la fin du 19^e début du 20^e siècle, lorsque de nombreuses méthodes de création de cartes 3D ont été introduites en utilisant du papier, représentant ainsi des cartes topologiques (représentations en 3D du terrain). L'origine de l'AM moderne a eu lieu au milieu du 20^e siècle et se trouve dans le brevet d'Otto John Munz 1951 (Munz, s.d.), qui peut être considéré comme l'origine de la technique moderne de stéréolithographie. C'est-à-dire une mise au point d'une technique d'exposition sélective d'émulsions photographiques, couche par couche, en exposant chaque couche à une section transversale de la pièce. Ce système présente des faiblesses notamment le fait que les objets 3D doivent être sculptés manuellement à partir du cylindre ou gravés par voie photochimique.

Au cours des décennies suivantes, plusieurs nouvelles technologies ont été développées dont la fabrication par voie photochimique. Swainson et al. (Swainson, 1977) propose en 1968 ce procédé de motifs en production directe en plastique par polymérisation sélective de photopolymères utilisant l'intersection de deux faisceaux laser. Le brevet a été attribué à Formgraphic Engine Corporation et aux laboratoires Battelle qui en ont entrepris les travaux (Schwerzel, Wood, McGinniss, & Verber, 1984). En 1979, Housholder (Housholder, s.d.) développe le premier procédé de frittage laser de poudre. Dans son brevet, il évoque le dépôt séquentiel de poudre par couche et le durcissement sélectif par portion de chaque couche. La création des liaisons entre les grains par frittage peut être réalisée en utilisant la chaleur avec des équipements de protections sophistiqués, ou en utilisant des sources thermiques à balayage contrôlé, comme par exemple les faisceaux de lasers.

Hideo Kodama (Kodama, 1981) de l'Institut municipal de recherche industrielle de Nagoya, a mis au point un certain nombre de techniques liées à la stéréolithographie, tandis que, Herbert (Herbert, 1982) a développé un système introduisant un faisceau de lumière UV sur une couche de photopolymère utilisant un système de miroirs sur un traceur X-Y pour balayer cette couche. Cette dernière est ensuite abaissée de 1 mm dans un contenant de résine, le processus est alors répété jusqu'à fabrication totale de la pièce. Le brevet de stéréolithographie de Charles W. Hull en 1986 a conduit au développement des systèmes commerciaux actuellement disponibles, ce brevet était détenu par UVP Inc. (Diegel, 2014) participant au développement de la première machine SLA (stéréolithographie) commerciale apparue en 1988. Une invention qui permettra postérieurement, une importante croissance des systèmes, technologie et matériaux.

En 2005, Dr Adrian Bowyer (Jones et al., 2011), maître de conférences en génie mécanique à l'université de Bath en Angleterre, lance un projet d'imprimante 3D à code source libre appelé RepRap (*self-replicating rapid prototyper*) provoquant une certaine révolution. Ces imprimantes 3D étant fabriquées avec filaments fondus (*fused filament fabrication FFF*). Ce procédé est similaire au procédé de modélisation par dépôt de matière fondue (*fused deposition modeling FDM*), mais cette terminologie est utilisée pour protéger la marque de toute violation. L'objectif du projet RepRap est de fabriquer une imprimante 3D capable d'imprimer une diversité de produits ainsi que ses propres pièces (Laplume, Petersen, & Pearce, 2016). Dès l'expiration du brevet principal de la technologie RepRap en 2009, de nombreuses innovations dérivées ont été réalisées aussi bien par des particuliers que par des entreprises. Un certain nombre de nouvelles entreprises se sont alors établies en déposant des imprimantes à code source ouvert. Au cours de cette période, l'apparition d'une variété de matériaux utilisables en AM en a promptement développé ses technologies, et réduit par conséquent le coût d'une imprimante 3D.

1.3 La production des objets par la fabrication additive

Les étapes et les options de l'AM pour produire un objet 3D seront abordées et détaillées dans cette section. Dans l'AM, trois éléments essentiels sont présents afin d'obtenir un produit final souhaité, soit le modèle CAO (en 3D), le matériau d'alimentation et l'imprimante 3D (Bourell, 2016). Les sections suivantes proposent une vue d'ensemble de ces éléments d'impression et les différents types d'imprimantes.

1.3.1 Modèle CAO

Le modèle CAO est le format digital qui contient les informations de la forme finale 3D du produit. Il est obtenu à l'aide de logiciels de conception comme SolidWorks ou Catia pour lequel le fichier est ensuite converti en format STL (Standard Triangulation Language). La résolution des formats STL favorise une meilleure qualité lors de l'impression avec la division des couches d'un tel produit en superposition.

1.3.2 Matériaux d'alimentation

En premier lieu, plusieurs prototypes étaient réalisés en matériaux polymériques à l'aide de l'AM. Aujourd'hui grâce aux développements de ces technologies, des pièces métalliques complexes finies ou presque finies sont fabriquées par le biais de cette technologie. Malgré ces progrès, il n'y a actuellement qu'une minime fraction de matériaux disponible pour l'impression 3D avec l'AM par rapport à la fabrication traditionnelle. Cela montre l'un des plus grands obstacles à l'adoption de la technologie AM dans différents domaines d'application. Cependant, chaque année, de nouveaux matériaux plus sophistiqués pour l'AM sont commercialisés, ce qui permet d'obtenir de meilleures microstructures ainsi qu'une meilleure qualité des matériaux (Singh, Ramakrishna, & Singh, 2017). Les principales catégories de matériaux de l'AM sont les suivantes :

- Les polymères : sont la gamme des matériaux les plus utilisés comme les résines photosensibles qui sont généralement des polymères thermodurcissables, ils se

décomposent plutôt que de fondre à haute température. Ainsi, les élastomères, l'ABS, la cire et le Nylon sont des thermoplastiques qui passent d'une structure plus dure à une structure plus souple avant de se fondre en un liquide visqueux lorsqu'ils sont chauffés. Le nylon, le polyamide (PA), est l'un de ses polymères les plus utilisés, car il se fond bien mieux au laser que les autres polymères. Les pièces ainsi produites par ce procédé (polymères par l'AM) peuvent être utilisées comme modèles pour le moulage à la cire perdue. En outre, les polymères industriels, les polymères biocompatibles, tels que le polycaprolactone (PCL), le polyéther éther cétone (PEEK), ainsi que les polymères à base d'amidon, sont destinés à des applications biomédicales tels que les implants (Singh et al., 2017).

- Les métaux : ils peuvent être utilisés de manière directe par une fusion locale des particules métalliques ou par manière indirecte en créant des liaisons entre les particules à travers un post-traitement (frittage). Parmi les métaux disponibles, nous trouvons le Ti6Al4V, le 316SS, l'IN718, l'IN625 et le 174SS qui sont des exemples d'alliages métalliques traités par 3DP (Singh et al., 2017).
- Les céramiques : notamment l'alumine, la silice et la zircone présentent généralement une capacité à supporter des températures élevées ainsi qu'une grande résistance chimique. Cependant, ces matériaux durs et très fragiles sont difficilement manipulables à la fabrication, notamment lors de la fabrication des pièces qui possèdent des géométries complexes. Lors de divers essais, l'AM a démontré avec succès ses avantages dans la production de pièces en céramique par des façons "directes" et "indirectes" (Singh et al., 2017).

L'AM donne donc la possibilité d'utiliser l'un ou plusieurs de ces matériaux pour produire des pièces ayant des propriétés améliorées. En contrepartie, la matière première dédiée à l'AM est désormais très chère comparativement aux matières premières des procédés traditionnelles.

1.3.3 Les méthodes d'impression 3D

Durant les trente dernières années, plusieurs technologies de l'AM ont été développées sous la norme ISO/ASTM 52900 (BSI British Standards, s.d.) où ces nouvelles technologies sont classées en deux catégories différentes. La première nécessite une seule étape pour obtenir le produit final, la forme et les propriétés souhaitées sont alors obtenues simultanément. La deuxième nécessite plusieurs étapes afin d'atteindre, dans un premier temps la forme puis dans un second temps c'est-à-dire lors d'une ou plusieurs étapes, la géométrie et les propriétés désirées. Les sections suivantes présentent les sept familles de l'AM :

1.3.3.1 Photopolymérisation en cuve

La photopolymérisation en cuve est un procédé d'AM dans lequel un photopolymère liquide dans une cuve est durci et polymérisé par une source de lumière (Figure 1.1). La plupart des photopolymères réagissent à une gamme de rayonnement dont la longueur d'onde est celle de l'ultraviolet (UV), mais d'autres systèmes de lumière visible peuvent aussi être utilisés. Lors de l'irradiation, le matériau liquide, qui remplit le récipient de l'imprimante 3D, subit une polymérisation pour devenir à l'état solide (BSI British Standards, s.d.).

La stéréolithographie (*SLA*) est la méthode la plus utilisée de la photopolymérisation. Cette technologie nécessite une cuve pleine de résine de type photopolymère à l'état liquide ainsi qu'un faisceau de laser UV pour construire l'objet couche par couche. Le faisceau de laser, pour chaque couche trace une section transversale de l'objet à fabriquer, de telle façon que la lumière UV solidifie cette couche de résine et la lie à la couche inférieure. La plate-forme descend ensuite d'une distance égale à l'épaisseur d'une couche, le plus souvent de 0.05 à 0.15 mm, une lame fait alors un balayage sur toute la surface utile de l'impression afin d'étaler la quantité de résine nécessaire en vue du prochain passage du faisceau de laser. Ce processus sera répété jusqu'à l'entière construction de l'objet. À noter que Cette technique nécessite des supports fixant et maintenant la pièce à produire dans le bassin de résine (BSI British Standards, s.d.).

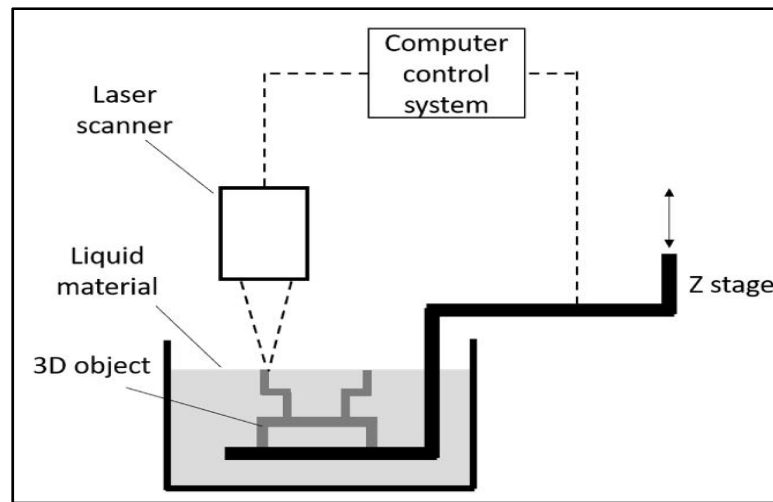


Figure 1.1 Schéma de La stéréolithographie (SLA)
Tiré de Huang et al. (2020, p.1138)

Une deuxième méthode nommée *procès par lumière digitale (Digital Light Processing DLP)* existe aussi sur le marché et utilise des sources lumineuses traditionnelles telles que des sources de lumières UV pour réaliser l'objet conçu sur une cuve de résine liquide. Contrairement à la méthode stéréolithographie, où les plates-formes se déplacent vers le bas durant l'impression, la méthode DLP, propose un projecteur de lumière situé sous la plate-forme, de sorte que la résine est polymérisée par en dessous (Mu et al., 2017). La plate-forme tenant la pièce se déplace alors vers le haut et une nouvelle couche de résine est appliquée sur le plateau. Cette méthode est plus rapide que la plupart des procédés 3D grâce à sa technologie de projection de lumière projetant une image 2D et non un seul point (Melchels, Feijen, & Grijpma, 2010).

Le procédé CLIP (*Continuous Liquid Interface Production*) est le procédé le plus rapide et le plus récent de la photopolymérisation en cuve. Le processus regroupe un bassin de résine photopolymère liquide et un producteur de lumière DEL à haute performance projeté comme une séquence d'images UV sur le matériau d'impression à travers la fenêtre localisée au fond du bassin, de sorte qu'il est partiellement durci de manière précise et contrôlée. L'objet se déplace assez lentement vers le haut pour permettre à la résine de s'écouler en dessous et de rester en contact avec le fond de l'objet. Une membrane perméable à l'oxygène se trouve sous

la résine, ce qui crée une "zone morte" empêchant la résine de se fixer à la fenêtre. Les inventeurs du CLIP affirment qu'il est 100 fois plus rapide que le SLA (Tumbleston et al., 2015).

1.3.3.2 Jet de matière

Dans ce processus similaire au fonctionnement d'une imprimante à jet d'encre 2D traditionnelle, des gouttelettes de matériau sélectionné sont déposées d'une façon sélective à l'intermédiaire d'une buse de faible diamètre (Figure 1.2). En réalisant l'objet en 3D sur une plate-forme de construction, le matériau distingué est déposé couche par couche, puis il est durci par une source de lumière UV. Selon la norme ISO 17296-2:2015, les caractéristiques et les propriétés qui définissent ce procédé sont les suivantes. Les Photopolymères liquides ou les cires fondues, avec ou sans charge (renforcement) sont utilisés comme matière première. La liaison est effectuée par réaction chimique ou adhésion par solidification du matériau fondu avec source lumineuse à rayonnement. Les traitements postsecondaires contiennent l'enlèvement du matériau de support et la post-polymérisation par exposition supplémentaire à la lumière.

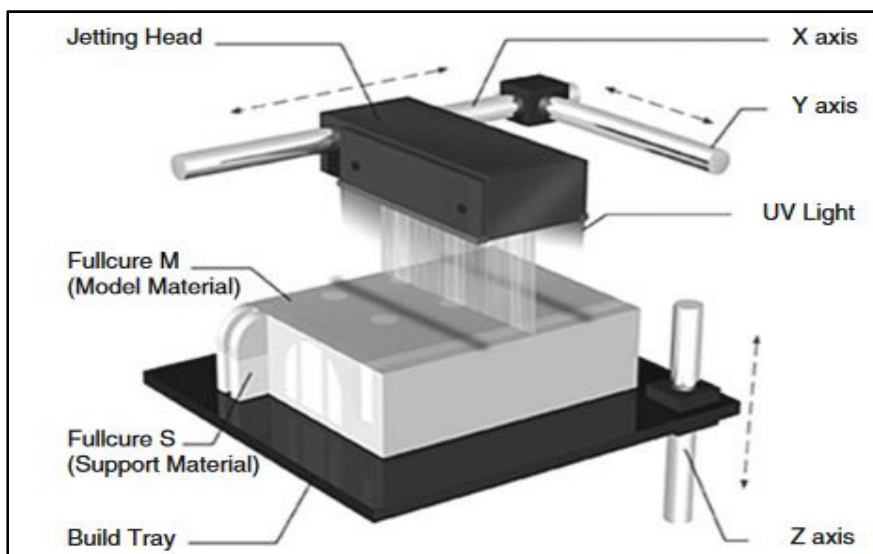


Figure 1.2 Schéma de jet de matière

Tirée de Additive Manufacturing Technologies (2015, p.196)

Il est possible de créer des géométries plus complexes en utilisant un matériau de support généralement à base de cire, généralement retiré à l'aide d'eau sous pression. La modélisation multijet (*Multi Jet Modelisation*) est la technologie la plus courante de ce procédé également appelée matrice poly jet (*Poly Jet Matrix*). En raison de la distribution multiple du matériau de fabrication par la tête d'impression et d'un double système d'activation par lumière UV des deux côtés du dispositif d'impression, cette technologie assure une vitesse plus élevée pour ce type de fabrication additive. Ces deux caractéristiques amènent à une production simultanée de plusieurs pièces ainsi qu'un processus de durcissement plus rapide (Yang et al., 2017).

1.3.3.3 Jet de liant

Le jet de liant est un procédé d'AM dans lequel un liant liquide est déposé de manière sélective pour assembler des matériaux en poudre (Figure 1.3). Dans le compartiment de fabrication, la poudre est étalée pour créer une couche, puis le liant est appliqué à l'intermédiaire des buses de projection qui assure la liaison des particules de poudre ensemble pour créer la forme requise couche par couche. Ce processus est répété jusqu'à ce que la pièce soit terminée. La poudre restante est alors nettoyée puis récupérée afin de l'utiliser pour la prochaine impression 3D (M. Li, Du, Elwany, Pei, & Ma, 2020). Les propriétés et les caractéristiques de ce procédé de fabrication additive sont les suivants. Une poudre ou un mélange de poudre avec un adhésif (agent de liaison à l'état liquide) sont utilisés comme matières premières. Les liaisons sont effectuées par réaction chimique ou thermique avec une source d'activation qui est dépendante de l'agent de liaison ou de la réaction chimique. Les traitements postsecondaires contiennent l'élimination de la poudre libre, l'imprégnation ou l'infiltration du matériau liquide approprié en fonction de type et du matériau de la poudre et de l'application prévue.

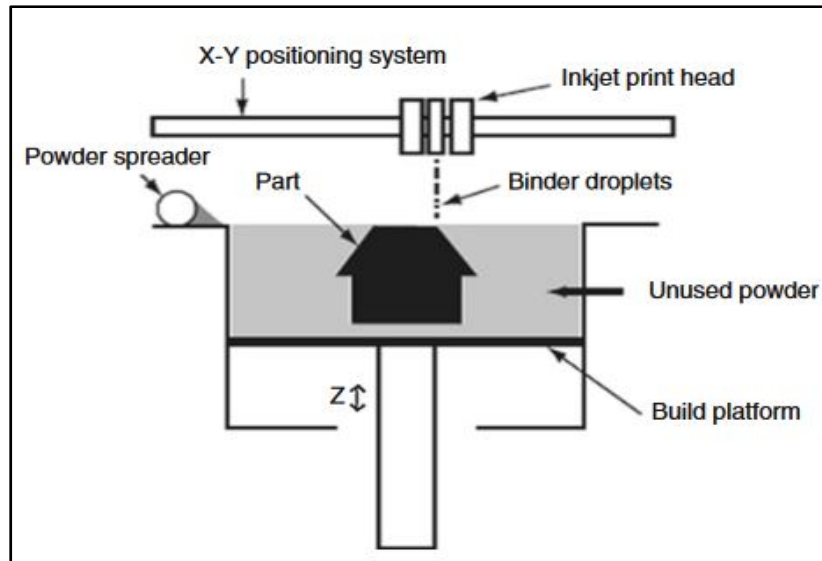


Figure 1.3 Schéma du processus de jet de liant

Tirée de Additive Manufacturing Technologies (2015, p.206)

Les cires, les résines époxydes et autres adhésifs sont utilisés pour les matériaux polymériques, les métaux et les céramiques. Après l'impression, la pièce (appelé "pièce à vert") est placée dans un four. Les particules de poudre sont liées en post-traitement par infiltration du matériau fondu et lors du frittage, le liant est brûlé et les particules métalliques restantes sont frittées. Après ce processus, la pièce est réduite approximativement de 20 % de son volume initial. Pour diminuer cet effet, la pièce est imprimée avec un coefficient de surdimensionnement déduit à partir des calculs de rétrécissement selon les directions d'impression (Mirzababaei & Pasebani, 2019).

1.3.3.4 Laminage de feuilles

Le procédé de laminage de feuilles nommé en anglais « *sheet lamination* » est défini comme un processus d'AM dans lequel des feuilles de matériau sont collées pour former un objet (Figure 1.4). Le processus peut être réalisé de deux manières, en utilisant des rouleaux de matières premières pour avoir un flux continu ou en utilisant des feuilles du matériau de fabrication discontinues déposées ultérieurement les unes sur les autres (Gibson, Rosen, & Stucker, 2010). Les principales caractéristiques et propriétés de ce procédé sont les suivantes.

La matière première est souvent des feuilles de papier, de métal, de polymères ou de composites formées par des matériaux en poudre métalliques ou céramiques maintenus ensemble par un liant. Les liaisons entre les couches sont effectuées par réaction thermique, par réaction chimique ou par ultrasons. L'activation est réalisée par chauffage localisé ou à grande échelle, en réaction chimique ou avec transducteur à ultrasons. Les traitements postsecondaires contiennent l'élimination des déchets, l'infiltration, traitement thermique, le ponçage ou l'usinage pour améliorer la finition de la surface.

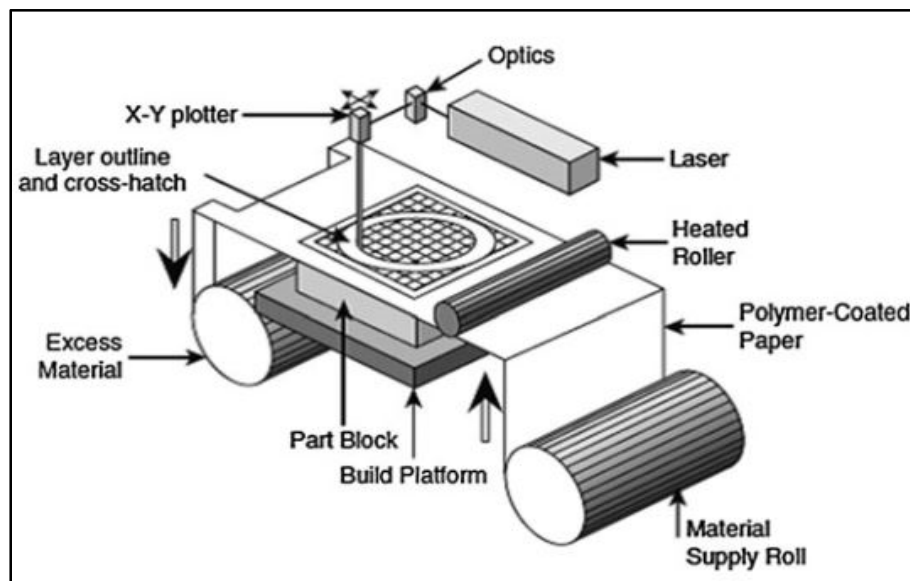


Figure 1.4 Schéma du processus de laminage de feuilles
Tirée de Additive Manufacturing Technologies (2015, p.220)

Dans le cas des feuilles de métal, ces dernières sont soudées par ultrasons. Des opérations de fraisage sont ensuite réalisées pour obtenir la forme appropriée par fabrication d'objets stratifiés (*Laminated Object Manufacturing*). Ce procédé peut être également appliqué avec des feuilles de papier collées par un liquide adhésif puis, découpées en forme précises par des lames (Norfolk & Johnson, 2015).

1.3.3.5 Dépôt par énergie directe

Le procédé de dépôt par énergie directe est un procédé de d'AM dans lequel une énergie thermique focalisée est utilisée pour fusionner des matériaux en les faisant fondre au moment où ils sont déposés (Figure 1.5). Cette technique est souvent utilisée avec des poudres métalliques ou des fils métalliques. Ce dispositif d'impression 3D se compose généralement d'une buse pour assurer le dépôt de la poudre ou du fils métalliques et d'une source d'énergie (arc plasma, laser, faisceau d'électrons) pour créer les objets à fabriquer. Ces deux compartiments sont souvent installés sur un bras robotisé multi-axes (Dass & Moridi, 2019). Pour le fonctionnement de ce procédé, certains éléments doivent être présents. La matière première est présentée sous forme de fil ou poudre métallique, avec des normes spécifiques pour cette application. Dans certaines applications le mélange de métal et de céramique est disponible. Une source d'énergie thermique est souvent un laser ou un faisceau d'électrons assure la liaison par voie thermique des grains de poudre par fusion et solidification. Les traitements postsecondaires contiennent des opérations de finition comme le sablage, le polissage et des traitements thermiques pour obtenir les propriétés désirées.

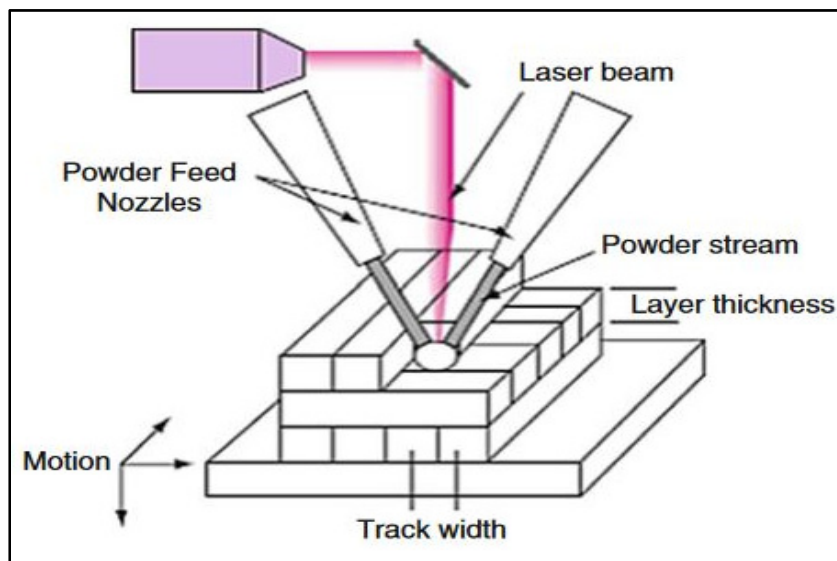


Figure 1.5 Schéma du processus de dépôt par énergie directe
Tirée de Additive Manufacturing Technologies (2015, p.220)

Les technologies associées au dépôt d'énergie directe sont la mise en forme finie par laser connu en anglais sous *Laser Engineering Net Shape* (LENS) et la Fabrication additive par faisceau d'électrons (*Electron Beam Additive Manufacturing, EBAM*). Le procédé LENS utilise un mécanisme de dépôt, qui contient des buses de distribution de poudre, un tube de jet de gaz inerte et une source de laser pour faire fondre la poudre injectée par les buses de distribution afin de construire une pièce solide couche par couche. Le laser crée un bain de fusion sur la zone de construction où la poudre est pulvérisée, de telle sorte qu'elle soit fondue puis solidifiée. Aussi, le procédé EBAM est utilisé pour produire des pièces métalliques en utilisant de la poudre ou du fil métallique, par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons comme source de chaleur. Produisant des pièces de manière très similaire au procédé LENS, les faisceaux d'électrons ont montré une efficacité supérieure de celles des lasers, démontrant ainsi que la présence des gaz inertes n'est pas obligatoire. Cette technologie fonctionne sous vide, étant donné qu'elle a été conçue à l'origine pour s'adapter à l'utilisation notamment dans l'espace (Gibson et al., 2010 ; Sampson et al., 2021).

1.3.3.6 Fusion sélective sur lit de poudre

La technique de fusion sélective sur lit de poudre est un procédé d'AM dans lequel l'énergie thermique appliquée, fusionne sélectivement des régions d'un lit de poudre. Dans ce procédé, un récipient est rempli de poudre de matériau dédié pour la fabrication et la pièce est élaborée couche par couche au moyen d'une source d'énergie, étant généralement un laser à balayage ou un faisceau d'électrons (Figure 1.6). Les principales propriétés et caractéristiques de ce procédé sont les suivantes (Snow, Nassar, & Reutzel, 2020). Une gamme de matériaux assez vaste en poudres est utilisée comme matière première, telles que polymères thermoplastiques, métaux purs ou alliages métalliques et céramiques. La création des liaisons est effectuée par réaction thermique avec une source d'activation par énergie thermique, généralement transférée par un laser, un faisceau d'électrons ainsi que par des lampes infrarouges. Les traitements postsecondaires commencent par l'élimination de la poudre libre puis, le cas échéant, du matériau de support, dans un second temps, des opérations de post-traitement

sont effectués afin d'améliorer les propriétés du matériau utilisé, la finition de la surface et la précision dimensionnelle.

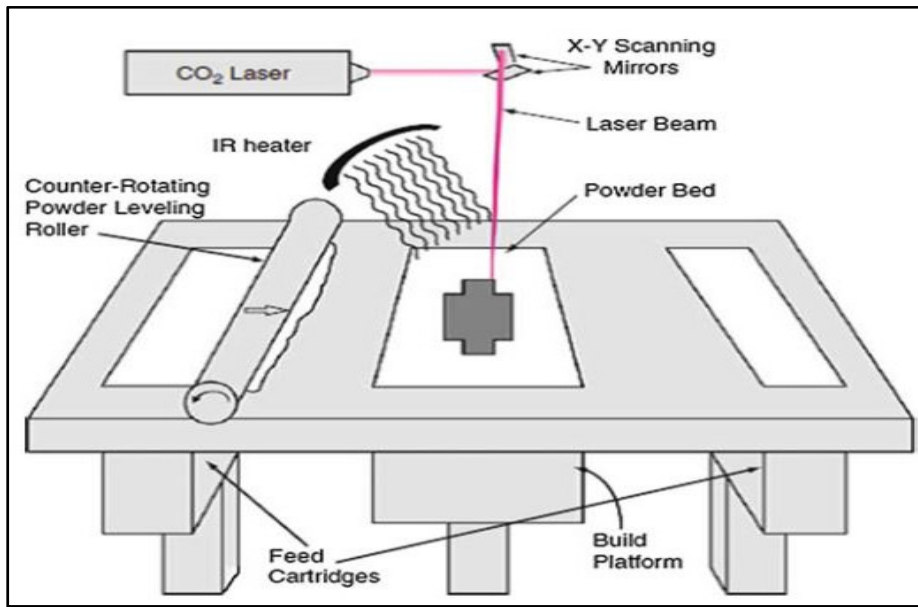


Figure 1.6 Schéma du processus de fusion sélective sur lit de poudre
Tirée de Additive Manufacturing Technologies (2015, p.108)

Les premiers procédés d'AM commercialisés sont les procédés de fusion sur lit de poudre. La fusion sélective par laser (*Selective Laser Melting*) ou le frittage direct par laser métallique (*Direct Metal Laser Sintering*), le frittage sélectif par laser (*Selective Laser Sintering*) et la fusion par faisceau d'électrons (*Electron Beam Melting*) sont des variétés de la fusion de lit de poudre. Dans la technologie SLS, un laser est projeté sur les particules d'une poudre de polymère, afin de les fusionner et construire une pièce couche par couche. Le frittage laser direct de métaux (DMLS) et la fusion laser sélective (SLM) produisent des pièces de la même façon que le SLS, c'est-à-dire une source laser qui assure la liaison des particules de poudre en réalisant des couches superposées. La principale différence entre les procédés DMLS et SLM c'est que le SLM réalise une fusion complète des particules de poudre, tandis que le DMLS chauffe les particules métalliques jusqu'à ce qu'elles fusionnent par création de joints de grains (Snow et al., 2020). La fusion par faisceau d'électrons (EBM) est similaire à la SLM de telle sorte que la différence la plus significative est la source

d'énergie, cette dernière étant produite par un faisceau d'électrons au lieu du laser et que ce procédé soit réalisé sous vide. (Badiru, Valencia, & Liu, 2017a).

1.3.3.7 Extrusion de matériau

L'extrusion de matière est un procédé d'AM dans lequel le matériau est distribué sur une plate-forme de fabrication par une buse ou un orifice. Les principales caractéristiques propriétés de ce procédé sont les suivantes (N. Turner, Strong, & A. Gold, 2014). Des filaments ou des mélanges sous forme de pâte sont considérés comme matière première, ils sont généralement constitués des thermoplastiques uniquement ou mélangés avec des poudres céramiques ou métalliques. Une source d'activation est présente sous forme de chaleur pour les mélanges à base de céramique ou de métal, ou sous forme de réaction chimique entre les composants pour les thermoplastiques purs. Généralement, le traitement postsecondaire s'agit de l'enlèvement de matière de la structure de support.

L'AM par extrusion de matière est appliqué sous plusieurs technologies, et la technologie la plus utilisée est la modélisation par dépôt fondu (*Fused Deposition Modeling*) (Mireles et al., s. d.), également appelée fabrication par filament fondu (*Fused Filament Fabrication*) (Gibson, Rosen, & Stucker, 2015). Malgré d'autres types de techniques d'AM, l'extrusion de matière (*Material Extrusion Additive Manufacturing, MEAM*) ou (*MEX*) prévoit une flexibilité pour une variété de matières premières assez importante. De base, les matériaux thermoplastiques et les composites sont les plus courants en termes d'utilisation en MEX. Récemment, de nouvelles formulations ont été développées, en référence aux polymères hautement chargés (*Highly-filled Polymer*) qui jouent le rôle de liants en introduisant les poudres métalliques ou céramiques. La majorité des machines MEX sont équipées d'une seule tête d'extrusion, mais l'ajout de deux ou plusieurs unités d'extrusion permet de fabriquer des produits en matériaux multiples. Pour l'instant, il existe trois classes différentes de technologies MEX, elles sont définies en fonction du type d'utilisation de l'extrudeuse (extrusion de matériaux par piston, vis d'extrusion et filament). La Figure 1.7 montre ces différents types d'approche MEX. (Gonzalez-Gutierrez et al., 2018). Puisque le présent

projet propose d'aborder spécifiquement l'une de ces approches, elles sont détaillées aux sections suivantes.

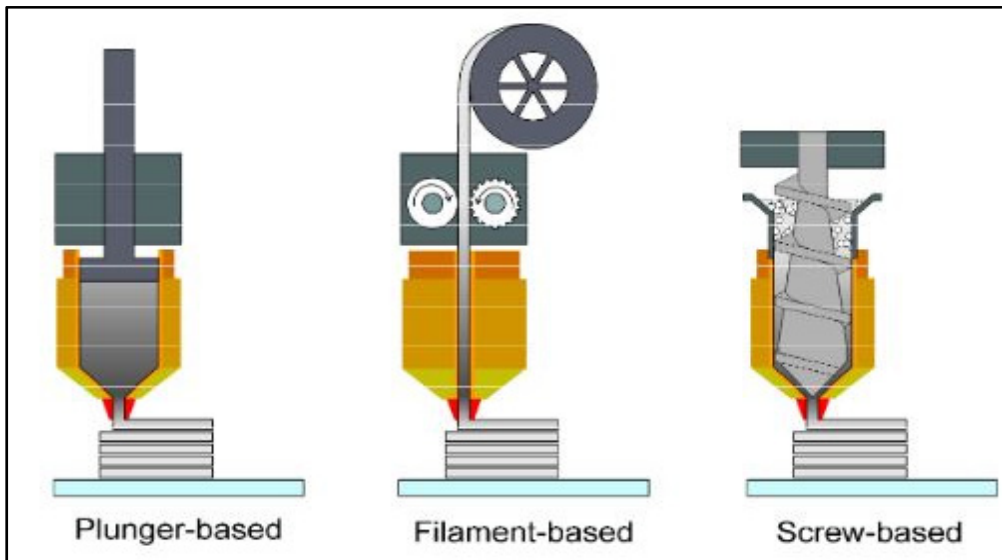


Figure 1.7 Différent type d'approche par extrusion de matière

Tirée de Gonzalez-Gutierrez et al. (2018)

Extrusion de matière avec piston

Les machines MEX avec piston utilisent des capsules ou des mélanges déjà préparés composées de poudre de métal ou de céramique avec un système de liant composé par des thermoplastiques. La matière première est placée dans le réservoir de la machine, puis elle est introduite dans une unité de plastification dans laquelle le ramollissement du composite thermoplastique hautement chargé est effectué afin d'extruder la matière. Dès que le réservoir est rempli par le matériau mou, un piston commence à pousser la quantité de matière et la dépose sur la plate-forme de fabrication, en réalisant couche par couche la pièce conçue. Les capsules ou les mélanges peuvent être poussés dans la buse avec une pression plus élevée en raison de leur rigidité. Cela permet un dépôt plus cohérent et régulier (Williams & Whittaker, s.d.). En général, les machines d'extrusion avec piston sont utilisées pour le façonnage de pièces qui seront uniquement en métal ou en céramique, les capsules d'alimentation possèdent un pourcentage assez élevé en poudre et pour obtenir la partie

dense, les pièces imprimées sont frittées. La plupart des mélanges d'alimentation contiennent 50% à 60% de poudre en pourcentage volumique. Une matière première chargée de plus de métal fournit une densité assez importante dans toutes les phases de fabrication, ainsi le produit final possèdera une porosité plus faible après l'élimination du polymère et une stabilité de dimensions plus élevée pendant la phase de frittage avec une porosité finale plus faible comparé à un mélange moins chargé en poudre (Gonzalez-Gutierrez et al., 2018).

Extrusion de matériau à base de filament

L'impression à base d'extrusion de filaments a été inventée par la société Stratasys (Crump, 1992 ; Gibson et al., 2015) et commercialisée sous le nom de modélisation par dépôt fondu ou FDMTM. Une autre désignation a donc été introduite : fabrication de filaments fondus ou FFF (Sells, Bailard, Smith, Bowyer, & Olliver, 2009). La FFF est la technique d'extrusion de matériaux la plus utilisée. Cette technique était populaire grâce à son processus de fabrication sûr et simple (c'est-à-dire qu'il ne nécessite pas de poudres sèches, de lasers, de solvants ou de composés volatils), auquel il faut ajouter le faible coût des équipements ainsi que l'existence d'une gamme vaste de matériaux de filaments pour l'impression. Dans le procédé FFF, le filament, déjà fabriqué, est extrudé à travers une buse, puis déposé sous forme de couche sur une plate-forme de fabrication afin d'être solidifié. Pour toutes les techniques d'extrusion de matière, la disponibilité d'une chambre chauffée ou une plate-forme chauffée assure le maintien du matériau extrudé à des températures inférieures au point de fusion, mais supérieures à la température ambiante afin de réduire les contraintes thermiques et de favoriser l'adhésion aux couches imprimées précédemment. Il est toujours possible de réaliser le MEX avec certains matériaux à température ambiante sans intégrer le chauffage (Spoerk et al., 2018). Les machines FFF contiennent des extrudeuses, où le filament subit une force pour pousser le matériau ramolli hors de la tête d'impression. D'abord, le filament est tiré par les roues motrices qui assurent l'orientation du filament, puis le pousse dans un liquéfacteur jusqu'à une buse. Ces derniers mouvements nécessitent une résistance mécanique suffisante pour que le filament conserve sa rigidité après avoir été forcé par les roues motrices (Elkins et al., s. d.). La force exercée sur le filament pourrait être contrôlée

par plusieurs facteurs comme le couple généré par les moteurs, la friction suffisante des roues avec le filament, la résistance du filament au pincement des roues pour éviter son cisaillement, et finalement, le filament doit garder sa forme entre les roues motrices et l'entrée du liquéfacteur. En plus de toutes ces exigences, le filament doit montrer une certaine flexibilité pour être enroulé, de sorte que son stockage soit facile et son alimentation soit continue dans le liquéfacteur. Les matériaux thermoplastiques présentent une majorité des matériaux utilisés en FFF puisque tous les matériaux ne peuvent pas remplir toutes ces conditions. Malgré tous les avantages, cette technologie présente aussi quelques limitations comme la finition et la précision de l'état de surface ainsi qu'une faible vitesse d'impression qui est due à la viscosité élevée du matériau ce qui limite le débit (Gonzalez-Gutierrez et al., 2018).

Extrusion de matériau à base d'extrudeuse

Le principe de fabrication reste le même, mais avec un changement dans le compartiment d'alimentation. Cette technique nécessite, notamment pour extruder des mélanges d'impressions, des procédés supplémentaires tels que des lignes d'extrusion ou des machines appropriées capables de produire des extrudés avec des dimensions bien spécifiques, qui sont nécessaires pour un dépôt correct dans les machines d'impression (Gonzalez-Gutierrez et al., 2018). Généralement, les matériaux ne possèdent pas les propriétés nécessaires pour être manipulés sous forme de filaments ou de bobines, cependant ils montrent une certaine rigidité de telle sorte qu'un mécanisme d'alimentation pourrait les extruder. Ces restrictions ont été une raison suffisante pour que de nouvelles entreprises développent des systèmes d'AM à base d'extrusion à vis qui utilisent des granulés comme matières premières. Les extrudeuses à vis sont divisées en différentes zones. Une zone de transport des granulés en état solide vers la zone de fusion. Une zone de fusion où les granulés commencent à se ramollir grâce à l'exposition à la chaleur et à la friction puis une pression élevée est appliquée sur le mélange fondu avant de passer par la buse (Valkenaers, Vogeler, Ferraris, Voet, & Kruth, 2013). Pour l'obtention d'un flux uniforme du mélange extrudé la

température et la taille des granulés, doivent être finement contrôlées lors du transport du mélange entre la zone d'alimentation et la buse (Bellini, Shor, & Guceri, 2005).

1.4 Liens existants entre le moulage par injection des poudres métalliques (MIM) et l'impression 3D MEX

L'impression 3D par extrusion de matière (MEX) a été développée pour faciliter l'obtention des prototypes ou des pièces en faible quantité en utilisant les mêmes matières premières utilisées en moulage par injection des poudres métalliques (MIM). La principale différence entre ces deux procédés est l'équipement utilisé pendant la phase de mise en forme pour l'obtention de la pièce à vert (pièce contenant la poudre métallique et le liant polymérique). Le procédé MIM nécessite une machine d'injection équipée d'un moule et le procédé MEX nécessite une imprimante 3D. Les trois autres opérations de mélange, de déliantage et de frittage sont généralement très similaires pour ces deux approches et sont donc détaillées aux sections suivantes.

1.4.1 Moulage par injection des poudres métalliques

Le moulage par injection des poudres métalliques appelé en anglais *Metal Injection Molding*, MIM est une technique de fabrication de pièces de forme complexes métalliques nécessitant avec une haute précision et cadence de production (Kukla, Duretek, Gonzalez-Gutierrez, & Holzer, 2017). Exactement comme l'impression 3D MEX, le mélange, est composé d'une poudre métallique et d'un liant polymérique (généralement un thermoplastique) qui donne une fluidité au mélange pendant l'injection et une plasticité pour assurer le maintien de forme injectée après le moulage jusqu'aux phases de déliantage et frittage. La majorité des systèmes de liant sont composés de plusieurs constituants répondant aux critères exigés pour obtenir le comportement d'écoulement adéquat qui est le résultat des interactions complexes entre les composants d'un tel mélange.

Le moulage par injection a constamment évolué au cours des dernières années et est abondamment utilisé dans les secteurs de l'armement, de l'aéronautique, de la médecine et de

la biotechnologie (German & Bose, 1997a). La Figure 1.8 montre les étapes de fabrication par MIM qui sont décrites plus bas.

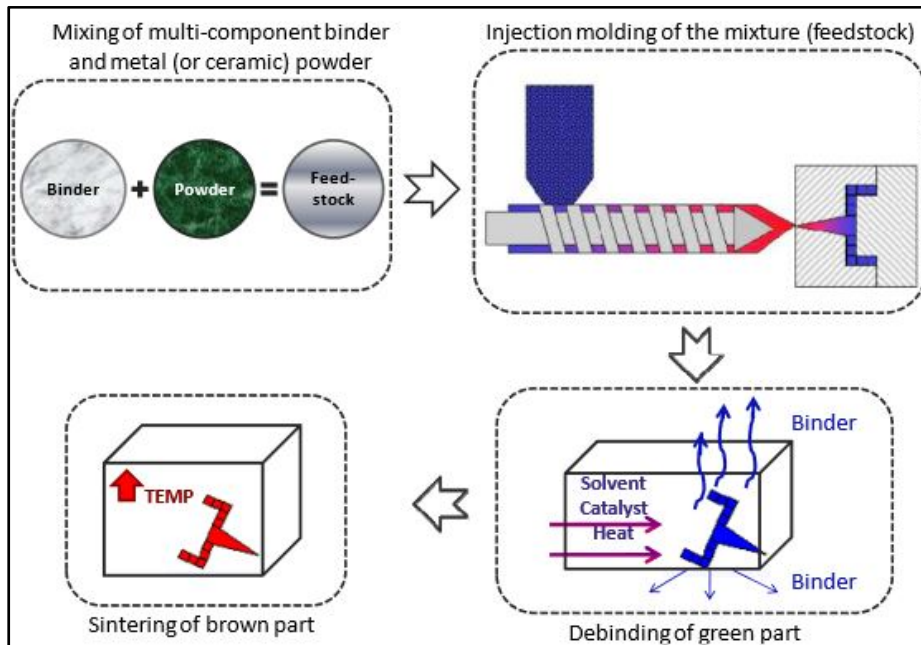


Figure 1.8 Étapes du procédé MIM

Tirée de Gonzalez-Gutierrez et al. (2012, pp.65-89)

Parmi les avantages, le procédé MIM est une technologie à faible coût de production, elle facilite la mise en forme des pièces complexes et minimise les opérations d'usinage et de rectification. Elle permet aussi le recyclage des mélanges utilisés, sans rebut, et donc de limiter l'extraction des matériaux à hautes valeurs. Enfin, cette technologie garantit des propriétés importantes des pièces produites (Kong, s.d.).

Les deux déclinaisons du procédé sont le MIM à haute pression (HPIM) et le MIM à basse pression (LPIM) où comme le nom le dit, la différence majeure entre ces deux procédés est le niveau de pression requis pendant la phase de mise en forme (Ali, s.d.). Les liants utilisés en HPIM sont des mélanges de cires et de polymères qui possèdent des masses moléculaires très élevées (exemple, polypropylène). La haute viscosité (ex. : $> 500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) de ce type de mélanges nécessite des pressions d'injection de l'ordre de 200 MPa et une force de serrage

de moule de l'ordre de 100 tonnes. Pour le procédé LPIM, les liants sont des mélanges de cires et de polymères ayant de plus basse masse moléculaire produisant finalement des viscosités de l'ordre de 1 à 100 Pa·s qui demande des pressions d'injection généralement inférieure à 1 MPa et une force de serrage de moule inférieure de 1 tonne (German & Bose, 1997a). En comparaison avec le procédé MIM à haute pression, le procédé LPIM permet ainsi de diminuer la taille d'équipement (moule et presse d'injection) et donc de rendre ce procédé viable économiquement pour de petit volume de production (Benoit & Després, 2006). Le tableau suivant résume les principales différences techniques entre ces deux types de procédés MIM.

Tableau 1.1 Comparaison entre MIM à haute et à basse pression

Adapté de Lamarre (2016, p.205)

	HPMIM	LPMIM
Pression d'injection maximale (MPa)	200	< 0.8
Cout d'équipement	Élevé	Bas
Volume de production	Élevé seulement	Élevé et bas
Viscosité du mélange (Pa·s)	< 1000	< 10
Ségrégation	Non	Oui

1.4.1.1 Les phases du procédé MIM

Phase de préparation du mélange

La préparation du mélange (identique au procédé MEX) est l'étape initiale du procédé MIM qui consiste à mélanger la poudre solide avec le liant liquide chaud avant de le refroidir afin d'obtenir un mélange poudre-liant homogène solide à température ambiante. Les proportions des constituants de cette matière première varient en fonction de la poudre sélectionnée et de sa morphologie. D'une manière générale, les fractions volumiques des poudres dans le

mélange varient entre 50% et 70% (Aslam et al., 2016). Cet intervalle de pourcentage requiert un compromis pour assurer une viscosité assez basse du mélange obtenu pour la phase d'injection mais une fraction volumique de poudre la plus élevée pour la phase de frittage afin d'obtenir une densification satisfaisante par diffusion à l'état solide. Le développement d'un mélange qui possède des propriétés adéquates pour le remplissage de moule, permet toujours la possibilité d'ajuster les paramètres des autres étapes pour atteindre des produits satisfaisants. Cependant, si le mélange ne répond pas aux exigences de remplissage des cavités dès le départ, il sera souvent impossible d'effectuer des corrections durant les prochaines étapes d'où l'obtention des rebuts (German & Bose, 1997a) (Aslam et al., 2016).

Phase d'injection

Cette phase est la deuxième étape du processus MIM et correspond à la phase d'impression en MEX. Le principe de cette phase consiste à alimenter avec le mélange la vis d'extrusion via un réservoir. Les colliers chauffants et les cisaillements dû à la compression de la vis permettent ensuite d'atteindre les températures désirées durant l'étape de remplissage de la cavité du moule. La Figure 1.9 présente le schéma d'une machine d'injection. La vis joue le rôle d'un piston pour assurer une densification et un système hydraulique ou électrique assure la fermeture du moule avec serrage nécessaire. Viennent ensuite les étapes d'injection, du refroidissement, d'ouverture du moule et de d'éjection du produit (Gonzalez-Gutierrez, Beulke, & Emri, 2012).

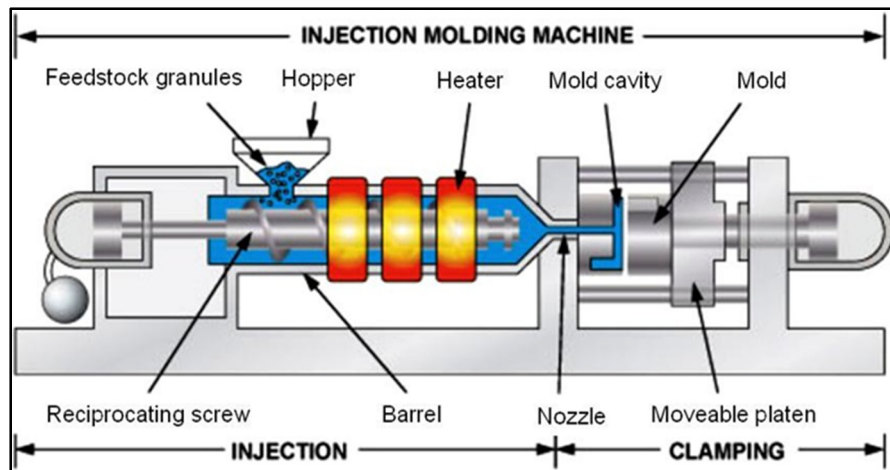


Figure 1.9 Schéma du processus d'injection

Tirée de Xiangji KONG (2011, p.16)

Phase de déliantage

Une pièce injectée par MIM ou imprimée par MEX nécessite une phase de déliantage, qui correspond à l'élimination du liant organique sans perturber la forme du produit tout en gardant la liaison entre les particules métalliques. Les polymères organiques peuvent être éliminés par plusieurs méthodes comme : la méthode de déliantage thermique, le déliantage catalytique ou le déliantage par solvant. Cette phase est considéré comme étant la phase critique du procédé MIM, car, quel que soit la méthode de déliantage, il faut garantir que la pièce conserve sa forme, sans l'apparition des fissures ni de contraintes internes liées aux dégradations des polymères (Gonzlez-Gutierrez et al., 2012) (Fouad Fareh, 2016).

Le déliantage en HPIM est souvent effectué en deux étapes, une permettant l'élimination des polymères à faible masse moléculaire par solvant, puis, une seconde réalisée durant la phase de frittage, (appelé le pré-frittage) où les polymères à forte masse moléculaire et ayant une température de dégradation plus élevée, sont éliminés (Gonc, 2001a) (Ali, s.d.). Pour le LPIM, le déliantage sera effectué en une seule étape et le plus souvent c'est le déliantage thermique avec des températures basses de l'ordre de 250°C durant une période de l'ordre de 20 heures qui est utilisé (Ali, s.d.).

Phase de frittage

Le frittage est la dernière étape pour une pièce déliantée. Le frittage sert à créer des joints de grains par diffusion à l'état solide entre les particules de la poudre métallique. Dans ce cas, une température inférieure à la température de fusion du métal est appliquée afin d'augmenter la densité de la pièce, de diminuer les porosités et enfin d'améliorer les propriétés mécaniques. La densité finale de la pièce fabriquée est souvent située entre 95 et 99% de la densité théorique du métal (Islam et al., 2018) (Kowalski, s.d.).

La Figure 1.10 montre les étapes d'évolution de la microstructure du mélange durant la phase de frittage. Dans le four de frittage, la température augmente graduellement jusqu'à ce que la diffusion à l'état solide puisse se produire. Durant cette phase, la température diminue la porosité peu à peu par la création des joints de grains. Ces derniers se propagent jusqu'à presque éliminer la porosité, un phénomène d'élargissement des grains peut aussi être observé.

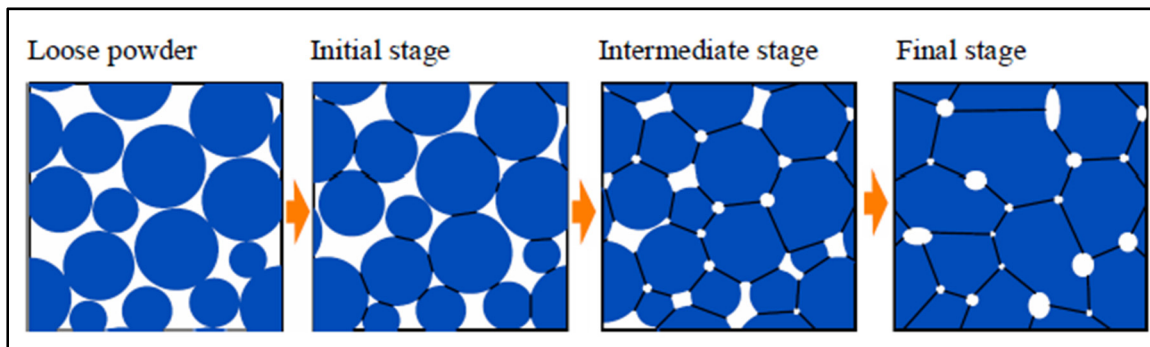


Figure 1.10 Processus de densification et frittage, évolution de la microstructure en MIM

Tirée de German (2008, pp.45-49)

Plusieurs paramètres ont une influence sur cette phase de frittage, comme la vitesse de chauffage ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), le contrôle de l'atmosphère, le temps de maintien et le temps de refroidissement. Le contrôle adéquat de ces paramètres permet l'obtention de meilleures propriétés des produits finaux. La Figure 1.11 montre l'état des produits après chaque phase de MIM.



Figure 1.11 État de propriétés mécaniques d'une pièce réalisé par le procédé MIM à différente étape du procédé

Tirée de Xiangji KONG (2011, p.17)

1.4.2 Le comportement rhéologique des mélanges MIM

La viscosité du mélange est un facteur clé pour la production des pièces de haute qualité par le procédé MIM (Kukla et al., 2017).

La Figure 1.12 présente les variables qui définissent la viscosité. La contrainte nécessaire pour cisailier un fluide entre deux plaques, est égale à F/A , et le taux de déformation en cisaillement est défini par le gradient de vitesse d'une couche de fluide qui est en mouvement par rapport une autre couche adjacente, $\frac{dU}{dy}$

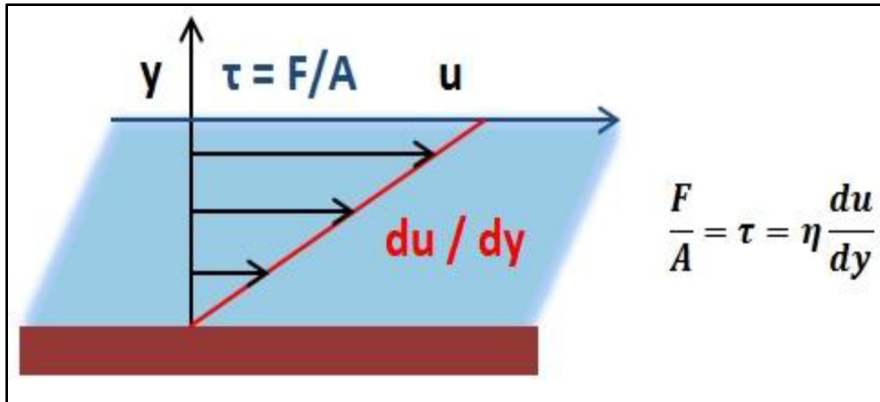


Figure 1.12 Schéma explicatif du concept de viscosité

Tiré de Ghalya Ali (2018, p 19)

$$\tau = \frac{F}{A} = -\eta \frac{dU}{dy} = -\eta \dot{\gamma} = -\frac{U}{d} \quad (1.1)$$

Où τ est la contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, η est la viscosité du fluide, U est la vitesse du fluide en contact avec la plaque mobile à une position déterminée entre la plaque mobile et la paroi fixe et d est la distance entre la plaque mobile et la paroi fixe, A est l'aire de la plaque mobile et F est la force appliquée sur la plaque mobile.

Généralement la viscosité d'un mélange dédié pour la procédure MIM dépend de plusieurs paramètres tels que la température, la fraction volumique de la poudre métallique, la géométrie et la taille des particules de la poudre, ainsi les propriétés des polymères incluent dans la formulation du liant utilisé.

1.4.2.1 Influence du taux de déformation en cisaillement sur la viscosité

Le comportement d'écoulement d'un mélange de MIM est relativement complexe où l'existence des interactions particule-particule entraîne la réorientation et la redistribution de ces particules dans le liant utilisé. Par conséquent, ce phénomène influence le comportement rhéologique du mélange. On distingue trois types de comportement, soit le comportement newtonien, sa viscosité ne dépend pas du taux de déformation en cisaillement, soit le

comportement non newtonien rhéofluidifiant dont la viscosité est inversement proportionnelle avec l'évolution de taux de cisaillement, soit le comportement non newtonien rhéoépaississant, celui-ci possède une viscosité qui augmente avec l'augmentation du taux du cisaillement. Par la suite, on trouve la loi de comportement pour les trois types (Barnes, Hutton, & Walters, 1989) :

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.2)$$

où k est une constante et n est l'indice du comportement à l'écoulement. Pour $n < 1$ on est dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant, pour $n = 1$ on est dans le cas d'un fluide newtonien et pour $n > 1$ on est dans le cas d'un fluide rhéoépaississant. La Figure 1.13 montre la variation de la viscosité en fonction du $\dot{\gamma}$ pour les trois types de fluide.

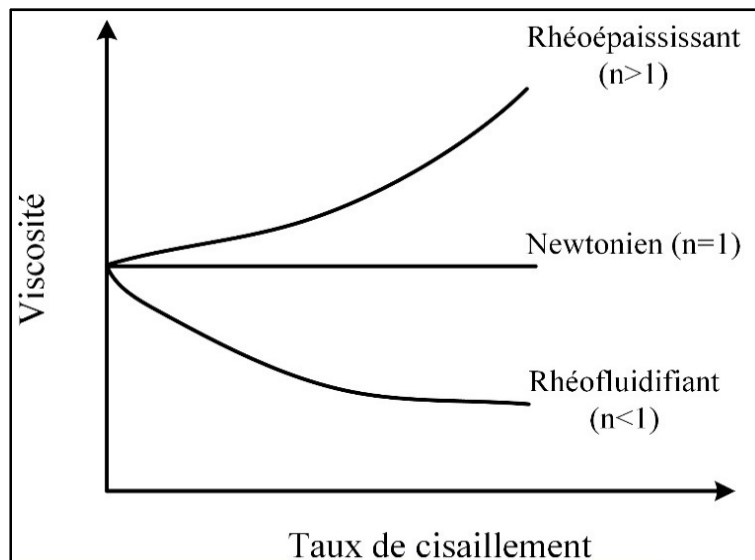


Figure 1.13 Représentation des différents comportements
Adapté de Barnes et al. (1989)

Les courbes de viscosité des différents mélanges ou matériaux polymériques montrent l'évolution de la viscosité en fonction du taux de déformation en cisaillement. La Figure 1.14 montre le comportement rhéologique de plusieurs mélanges utilisés en MIM. Pour des faibles valeurs de taux de déformation en cisaillement, le comportement newtonien est observé par

l'apparition d'une droite presque horizontale d'où une viscosité pratiquement constante. Donc la viscosité zéro η_0 est déduite. Après une certaine valeur de $\dot{\gamma}$ de l'ordre de 10 s^{-1} , la valeur de la viscosité diminuera avec l'augmentation du taux de déformation en cisaillement, c'est le comportement d'amincissement par cisaillement d'un mélange rhéofluidifiant. Pour la valeur de η_0 elle est finalement difficile à déterminer, car à faible valeur de $\dot{\gamma}$ le comportement d'amincissement est observé. Les différents processus industriels utilisent une gamme de taux de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$, entre 10^{-3} et 10^7 S^{-1} (Osswald & Rudolph, 2015).

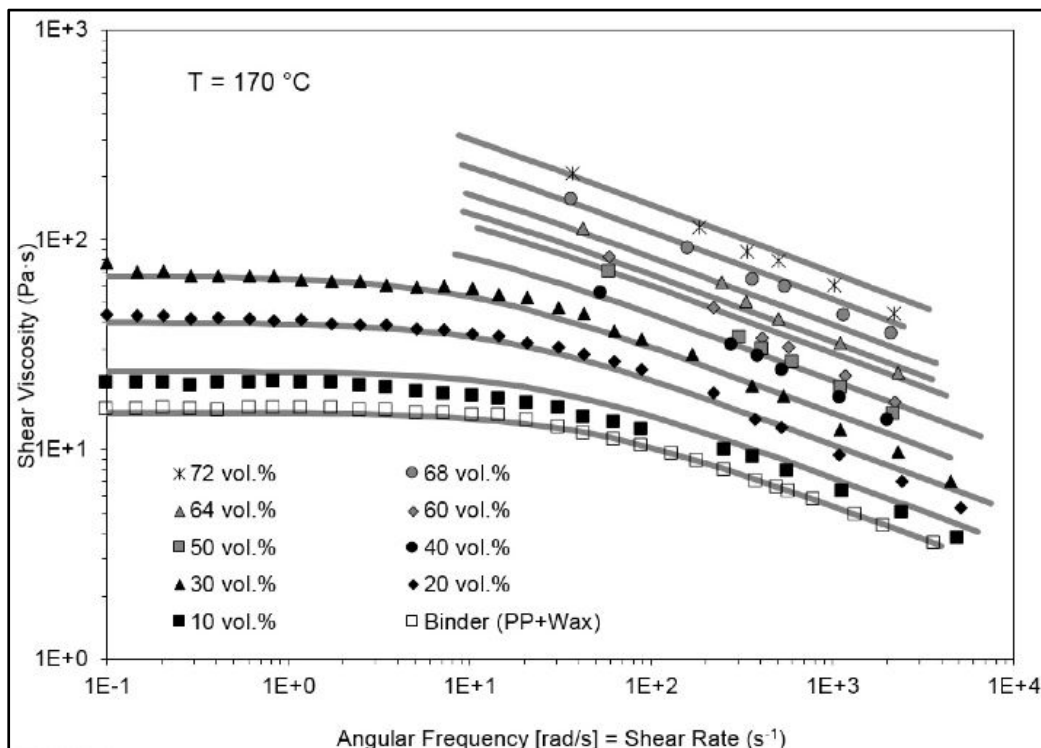


Figure 1.14 Représentation de l'allure des courbes de viscosités de différents mélanges

Tirée de Gonzalez-Gutierrez et al. (2016, p.129)

1.4.2.2 Influence de la fraction volumique de la poudre sur la viscosité

La fraction volumique d'une poudre utilisée dans un mélange MIM est toujours limitée afin d'assurer un écoulement convenable durant la phase d'injection. Plusieurs travaux de

recherches ont étudié différentes fractions volumiques d'une poudre pour définir un pourcentage critique de poudre permettant d'obtenir les meilleures propriétés rhéologiques. La Figure 1.15 montre la variation de la viscosité des mélanges de zircone pour différentes fractions volumiques à une température constante (Hidalgo, Jiménez-Morales, & Torralba, 2012).

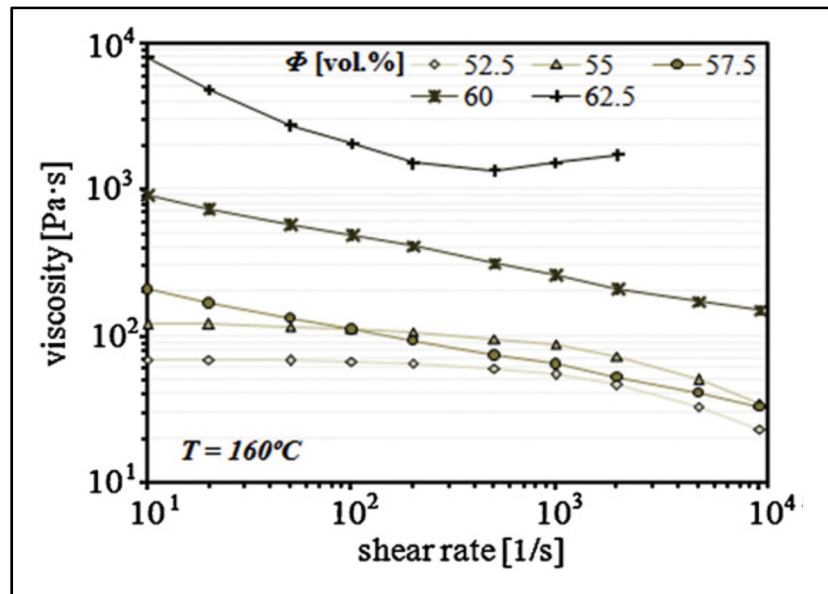


Figure 1.15 Variation de la viscosité pour différentes fractions volumiques à une température constante, avec l'évolution du taux de cisaillement

Tirée de Hidalgo et al. (2012, pp. 4063-4072)

Dans le même travail, l'auteur a schématisé Figure 1.16, l'influence de la fraction volumique de la poudre sur le mélange avec des modèles à différente situation de variation de fraction volumique où on peut comprendre l'état du mélange lors d'un excès en liant (Figure 1.16a), fraction volumique optimale de la poudre (Figure 1.16b), fraction critique (Figure 1.16c), excès en poudre avec apparition des vides (particules noires sur la Figure 1.16d) (Hidalgo et al., 2012).

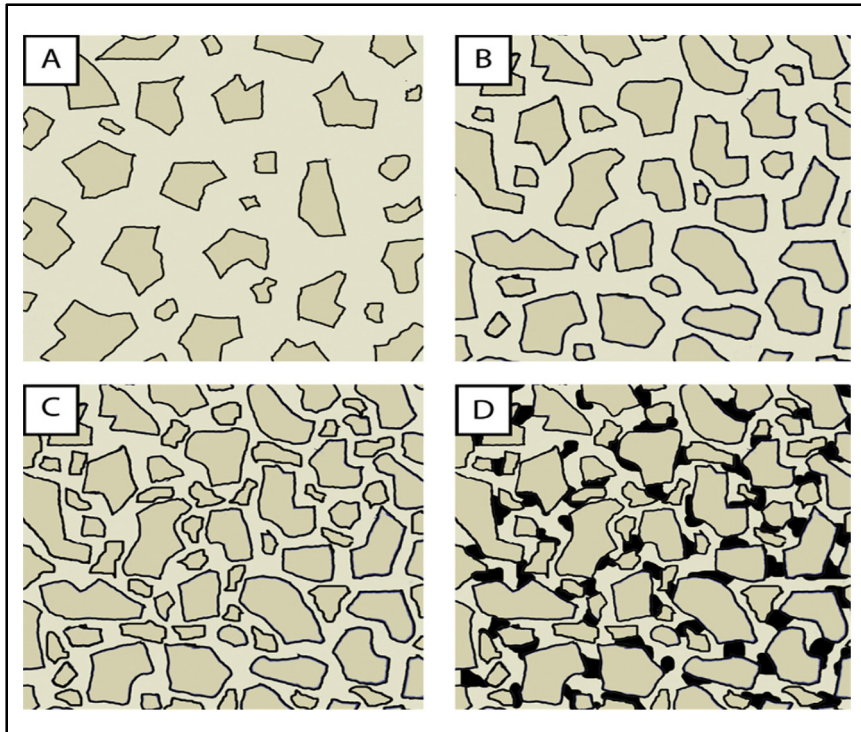


Figure 1.16 L'influence de la fraction volumique de la poudre sur un mélange de zircone

Tirée de Hidalgo et al. (2012, pp. 4063-4072)

La fabrication additive par extrusion de matière est concentrée sur l'impression des mélanges à haute viscosité, et jusqu'à le moment il manque des études sur l'influence de la composition des mélanges sur l'impression est les étapes qui suit. Aussi, l'utilisation des mélanges à basse viscosité a eu moins d'importance dans l'impression des mélange poudre-liant. La revue de littérature sur le développement du MEX est plus détaillée dans le chapitre 4.

CHAPITRE 2

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

2.1 Problématique

La revue de littérature a révélé le potentiel de la fabrication additive et spécialement l'intégration des différentes technologies d'AM dans la fabrication de prototype ou les faibles volumes de production. Spécifiquement, le procédé MEX s'étant surtout concentré sur la production des pièces à base de polymères, le développement des mélanges à base de poudre et de polymère reste un axe de recherche encore peu étudié. Jusqu'à maintenant, le procédé MEX s'est développé autour de l'approche des mélanges à haute viscosité utilisant un filament mais possédant des concentrations de poudres relativement faible. De plus, la corrélation entre le comportement rhéologique et l'imprimabilité n'a pas encore été clairement démontré dans la littérature.

Il y a donc un manque de connaissances au niveau de la caractérisation rhéologique des mélanges à basse viscosité destinés à l'impression 3D et conséquemment, encore plusieurs manques au niveau du choix adéquat des constituants, de leurs proportions et de la fenêtre d'opération de la température d'utilisant des mélanges poudre-liant basses viscosités dédiées à l'impression 3D MEX.

2.2 Objectifs

Ce projet de recherche a pour objectif d'étudier le comportement rhéologique et de définir les fenêtres d'opérations du mélange, à base de la poudre 17-4PH, en termes de fraction volumique de poudre, de proportion d'agent épaississant, et de température d'extrusion des mélanges dédiés à l'impression 3D MEX. Les profils de viscosités des différents mélanges seront obtenus expérimentalement par un rhéomètre capillaire tout en déterminant l'influence de chaque composant. Ensuite, la réalisation des impressions aura l'intérêt de définir une plage de viscosité utile pour l'impression, ainsi que l'influence de la température sur la forme

obtenue et la coalescence entre les couches imprimées seront caractérisées. Finalement, les résultats vont servir à l'estimation de l'imprimabilité des nouveaux mélanges.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre démontre en détail la méthodologie suivie dans tout le travail de recherche pour atteindre les objectifs désignés au cours de cette étude. Les étapes de la caractérisation des composants des mélanges étudiés sont enchaînées par la suite. Les mesures de viscosités, incluant le protocole de mesure et les calculs, seront détaillées. Finalement, la réalisation d'impression ainsi que la caractérisation des pièces imprimées seront aussi décrites après avoir obtenu l'intervalle de taux de cisaillement en déformation correspondant.

3.1 Préparation du mélange

3.1.1 Poudre métallique

Une poudre d'acier inoxydable 17-4PH atomisé par l'eau est utilisée dans la préparation de tous les mélanges étudiés. Cette poudre est souvent utilisée dans le moulage par injection des poudres métalliques (*MIM*) et dans cette étude elle a été choisie afin de réaliser des impressions des pièces réalisées par *MIM*. Elle est caractérisée par sa forme presque sphérique et allongée et qui possède une taille moyenne de 11.8 μm fourni par Epson Armix Corp. La forme et la distribution de taille des grains de la poudre métallique sont deux paramètres essentiels affectant le comportement d'un mélange durant toutes les phases d'impression 3D, spécialement la phase de création du profil et la phase de frittage. La Figure 3.1 représente la machine d'analyse de tailles de particules par diffraction de laser (Beckman Coulter LS 13-320) qui a été utilisé afin de déterminer la distribution des tailles de particules de la poudre utilisée ainsi que leur surface spécifique par unité de masse.



Figure 3.1 Dispositif de mesure de distribution de la taille des particules de la poudre sèche

Les résultats obtenus par les analyses de la distribution de tailles de la poudre utilisée sont donnés par le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Diamètre spécifique de la poudre d'acier inoxydable 17-4PH

D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
3	11,8	31

Un microscope électronique à balayage MEB Hitachi S-3600N (Figure 3.2) avec une configuration de détection d'électrons secondaires a été utilisé pour observer la morphologie des particules de cette poudre. Aussi, cet appareil a été utilisé en mode de détecteur d'électrons rétrodiffusés et en mode détecteur d'électrons secondaires respectivement pour observer la répartition de la poudre dans le système de liant polymérique, ainsi que pour visualiser la superposition et l'adhésion entre les couches dans les pièces imprimées (les détails des analyses des pièces imprimées sont illustrés dans le chapitre 4).



Figure 3.2 Microscope électronique à balayage MEB Hitachi S-3600N

Les images MEB (présentées dans le chapitre 4) montrent une morphologie presque sphérique et allongée, qui représente généralement la forme obtenue avec ce type de procédé d'atomisation par l'eau.

Les valeurs des masses volumiques de la poudre et de chaque liant utilisé ont été déduites par une balance de précision et un pycnomètre avec gaz d'hélium AccuPyc II 1340. Ces deux dispositifs sont présentés dans la Figure 3.3 et les mesures étaient réalisées selon le standard ASTM B923-16 (ASTM, 2020). Les résultats obtenus sont transformés après en fraction volumique (vol.%) pour le reste du projet ((3.1). Le pycnomètre a aussi servi dans une autre investigation afin de déterminer le temps optimal de dégazage et de malaxage par la mesure de la densité expérimentale pour différent temps de dégazage présenté au chapitre 4. Le temps adéquat pour atteindre une densité expérimentale pratiquement égale à la densité théorique, ainsi l'équipement de dégazage sont illustrés dans le chapitre 4.

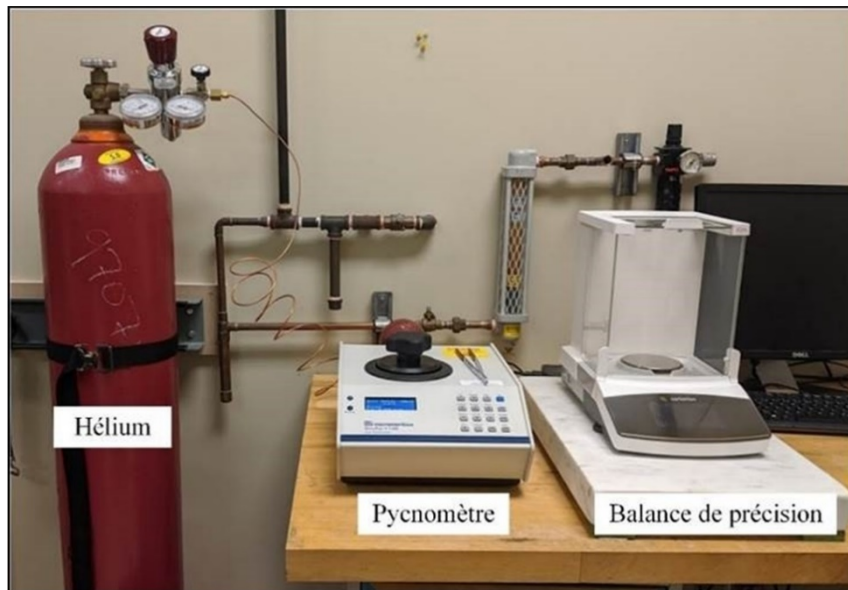


Figure 3.3 Dispositif de mesure de densité

3.1.2 Système de liants polymériques

Les combinaisons des constituants du liant étaient sélectionnées selon les anciens travaux réalisés au sein du laboratoire qui ont prouvé l'efficacité de ce système de liant (Côté, Azzouni, & Demers, 2021 ; F. Fareh, Demers, Demarquette, Turenne, & Scalzo, 2017). Le mélange est composé d'une cire comme élément majoritaire, un agent épaississant et un agent surfactant. Pour ce projet, la cire de paraffine (PW), élément majoritaire du système de liants, a été identifiée vu son comportement fluide dans la plage de température d'impression du mélange. Comme les mélanges utilisés en LPIM, les mélanges d'AM par extrusion de matière contiennent l'éthylène-vinyle acétate (EVA) qui est ajouté en premier lieu comme agent épaississant pour empêcher le phénomène de ségrégation, et en deuxième lieu pour maintenir les formes imprimées. Le contact physico-chimique entre les deux liants cités précédemment et les particules de poudre métallique est assuré par l'acide stéarique (SA) qui joue le rôle d'un surfactant. Notons que l'influence de la composition de plusieurs mélanges sera étudiée ultérieurement (les détails sont présentés au chapitre 4).

Le point de fusion de chaque liant a été déterminé par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), montrée à la Figure 3.4a, par une machine Perkin Elmer

Pyris 1 (Figure 3.4a). Les résultats obtenus sont sous la forme des diagrammes (flux de chaleur vs température) illustrés à la Figure 3.4b pour la courbe d'un mélange contenant 65SL-23PW-2SA-10EVA. Pour éviter la répétition, les valeurs des températures de fusion des liants et des mélanges sont données au chapitre 4.

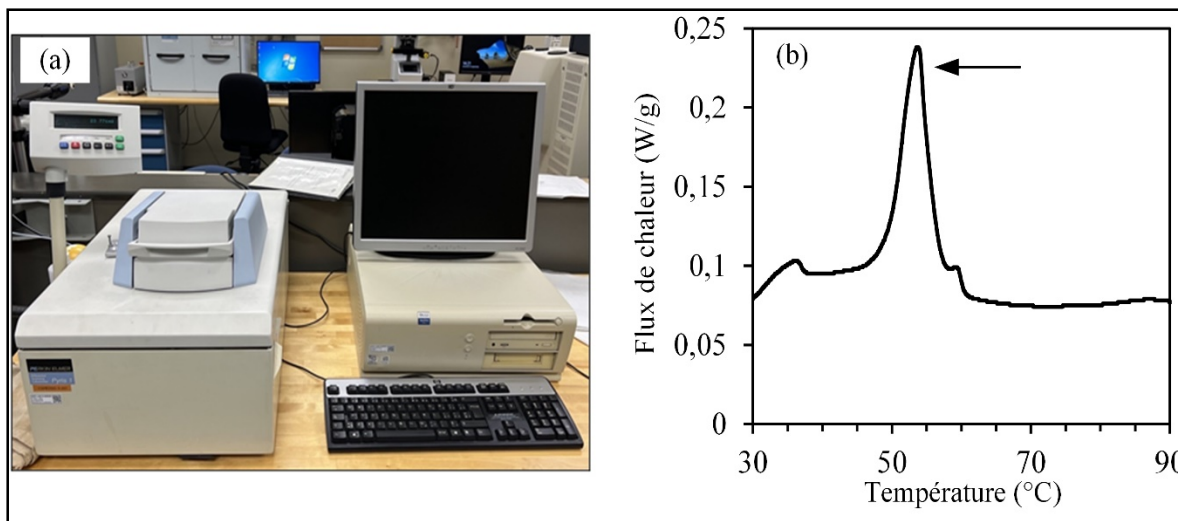


Figure 3.4 (a) Machine DSC, (b) exemple d'un résultat de chauffage avec DSC pour la détermination des points de fusion d'un liant « 65SL-23PW-2SA-10EVA »

3.2 Validation de l'homogénéité du mélange

L'analyse de la stabilité de composition d'un mélange après plusieurs utilisations a été effectuée en utilisant une machine d'analyse thermogravimétrique Pyris Diamond Perkin Elmer (Figure 3.5) afin de valider un nombre de mesures de viscosité maximal pour une seule préparation. Aussi, cette analyse a été effectuée pour détecter la séparation de phases entre la poudre et le liant durant les mesures de viscosités. Le processus de cette manipulation commence par le chauffage d'un échantillon de mélange jusqu'à la dégradation totale du liant, et simultanément le profil de la variation de masse en fonction de la température est enregistré. Finalement, la masse finale de la poudre, en pourcentage volumique, et la fraction volumique de poudre nominale sont à comparer pour déduire l'homogénéité du mélange tout au long des mesures ainsi que le nombre limite d'utilisations.



Figure 3.5 Machine d'analyse thermogravimétrique (TGA)

L'équation (3.1) est utilisée pour déterminer la fraction volumique à partir de la valeur du pourcentage massique de la poudre restante après la dégradation totale du liant.

$$vol. \% = \left[1 + \left(\frac{\rho_{poudre}}{\rho_{liant}} \right) \times \left(\frac{1}{wt. \% poudre} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (3.1)$$

Avec *vol. %* et *wt. %* sont, respectivement, les fractions volumiques et massiques restantes de poudre après dégradation totale de liants polymériques, ρ_{poudre} et ρ_{liant} sont les masses volumiques de la poudre et du système de liant respectivement (en g/cm³).

3.3 Mesure de viscosité des mélanges

3.3.1 Rhéomètre capillaire

L'impression 3D par extrusion de matière nécessite un taux de déformation en cisaillement de l'ordre de 300 s^{-1} (valeur calculée au chapitre 4). Pour quantifier la viscosité dans un intervalle contenant ce taux de cisaillement, le rhéomètre capillaire présenté à la Figure 3.6a a été utilisé où la pression de la résistance à l'écoulement a été mesurée à l'aide d'un capteur de pression encastré à l'entrée du capillaire. Afin d'obtenir une courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement, la vitesse du piston est variée selon les taux de cisaillement sélectionnés dans les paramètres d'expérience. Les mélanges utilisés soient en MIM ou en MEX possèdent un comportement rhéofluidifiant. En général, la viscosité des mélanges MIM suit une courbe comme indiquée dans la Figure 3.6b. Pour des valeurs correctes de la viscosité, des corrections sont nécessaires. La correction de Bagley prend en compte la perte de charge à l'entrée du capillaire (uniquement pour les matrices rondes). Pour prendre en considération le comportement non newtonien de la matière première, la correction du Weissenberg-Rabinowitsch est incorporée (Kukla et al., 2017). Ces deux corrections sont détaillées plus bas.

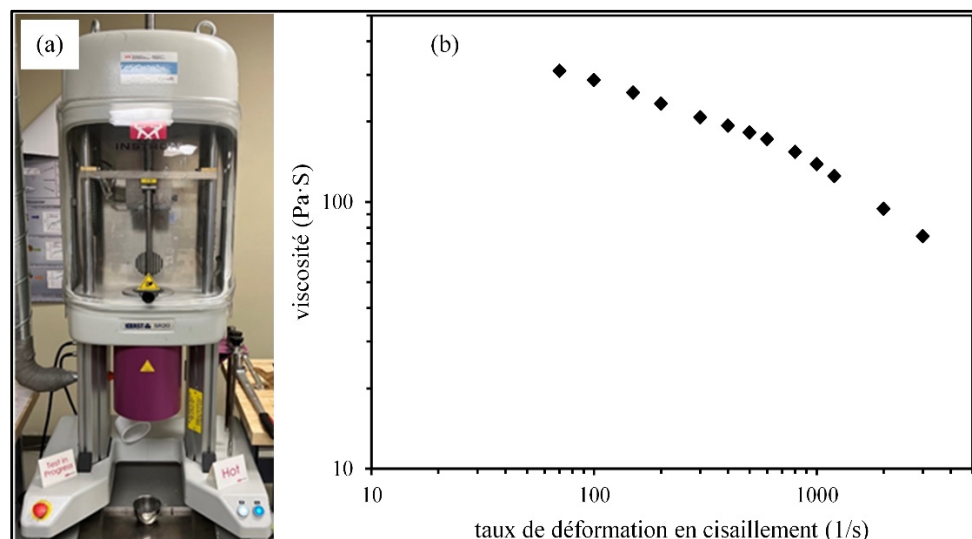


Figure 3.6 (a) Rhéomètre capillaire INSTRON SR20, (b) profil de viscosité d'un mélange de MEX ou de LPIM

3.3.1.1 Correction de Bagley

Durant les expériences effectuées par un rhéomètre capillaire, la pression est mesurée au-dessus de l'entrée de la filière. La vraie perte de charge le long du capillaire est impossible à obtenir puisque la chute de pression à l'entrée de la filière correspond en fait à la pression nécessaire pour faire passer le matériau d'un large réservoir (cylindre principal) à un capillaire de diamètre plus étroit (le capillaire lui-même), créant éventuellement des turbulences qui peuvent fausser les mesures. En supposant que la même perte de charge supplémentaire se produit avec différentes longueurs de capillaires (mais en gardant le diamètre du cylindre et du capillaire constant, ainsi que la forme de l'entrée), il est possible de corriger la lecture de la pression et d'estimer la vraie perte de charge due à ce changement de diamètre. Par ces étapes, la correction de Bagley ('Edward B. Bagley,') est effectuée.

À partir d'une simple lecture de la pression affichée, la contrainte de cisaillement apparente τ_{app} pourrait être calculée, cette valeur ne donne qu'une valeur de viscosité apparente η_{app} . La correction de Bagley donne une vraie contrainte de cisaillement $\tau_{réel}$, ensuite la vraie viscosité pourrait être calculée en appliquant aussi la correction sur le taux de cisaillement. Une viscosité corrigée est une propriété du matériau (dépend de la température et du taux de cisaillement), elle est toujours comparable même si elle est obtenue avec de différents rhéomètres. La correction est fortement recommandée lorsque les données devraient être utilisées en conception, en simulation d'écoulement ou en études fondamentales. Au contraire, la viscosité apparente ne peut être utilisée que pour comparer différents échantillons testés avec le même instrument et les mêmes capillaires, elle est généralement utilisée pour le contrôle de qualité.

La correction Bagley nécessite au moins deux essais de mesure de viscosité d'un même matériau afin d'obtenir des données suffisantes. Ceci est réalisé en respectant la même température, le même diamètre du capillaire et du réservoir, la même entrée capillaire et des longueurs capillaires différentes. Les détails mathématiques de la correction de Bagley se trouvent au Chapitre 4.

3.3.1.2 Correction de Weissenberg-Rabinowitsch

L'obtention de la valeur réelle de la contrainte de cisaillement ne permet pas l'obtention de la valeur réelle de la viscosité, parce que la forme du profil de vitesse est affectée par le comportement de rhéofluidifiant par cisaillement du matériau. La vitesse de cisaillement à la paroi est calculée à l'aide de la correction de Weissenberg-Rabinowitsch.(Osswald & Rudolph, 2015) présentée au chapitre 4.

Pour déterminer l'indice de loi de puissance n , une courbe de présentée à la Figure 3.7 (contrainte de cisaillement du mur (après les corrections de Bagley) vs taux de cisaillement apparent) devrait être tracée pour extraire la pente de la courbe sera la valeur de l'indice de loi de puissance « n ».

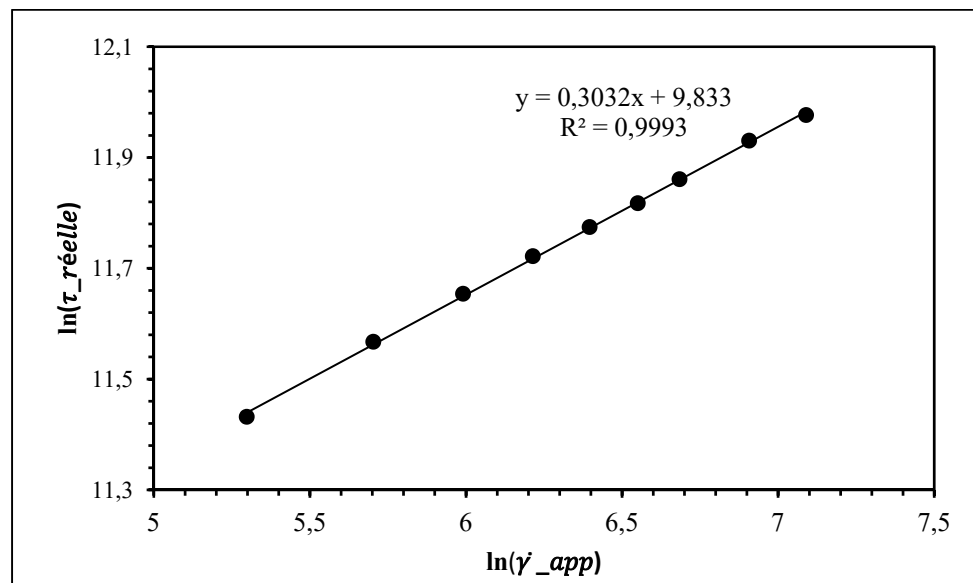


Figure 3.7 Traçages de courbe ($\ln \tau_{réelle}$) en fonction de ($\ln \dot{\gamma}_{app}$) pour déterminer l'indice « n » d'un polypropylène

Par la suite, la valeur réelle de la viscosité est calculée par les équation présentées au chapitre 4 pour obtenir le genre de courbe montrée à la Figure 3.8 où on peut y voir l'allure des courbes de viscosité apparente et réelle.

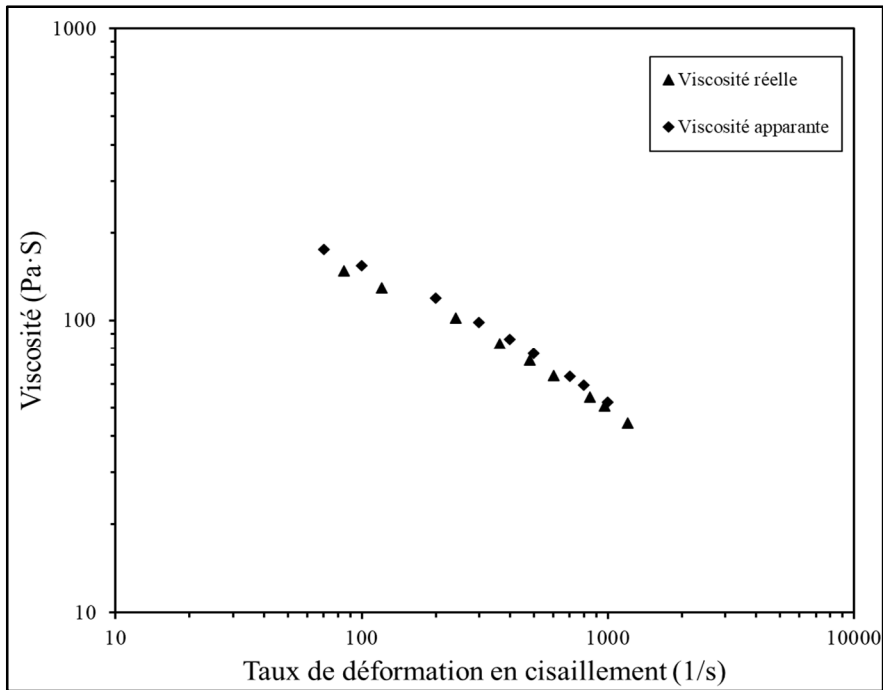


Figure 3.8 Allure des courbes de viscosité apparente et réelle d'un polypropylène à 220°C

3.4 Phase d'impression

L'impression des pièces à base des mélanges étudiés a été réalisée par une imprimante fabriquée au sein du même laboratoire où ce projet est réalisé. Une vue générale de l'imprimante est illustrée dans le chapitre 4. La simulation de l'impression par le logiciel Moldflow 2019, était réalisée par un collègue du laboratoire, un taux de déformation en cisaillement de 300 s^{-1} était choisi après les résultats de simulation. Les erreurs de dimension ou les défauts de forme et de la coalescence des couches sont détectés par une caractérisation visuelle et par microscope électronique à balayage. Toutes les informations citées dans ce paragraphe sont détaillées dans le chapitre 4.

CHAPITRE 4

DEVELOPMENT OF LOW-VISCOSITY POWDER-BINDER FEEDSTOCKS USED IN MATERIAL EXTRUSION 3D PRINTING

Mohamed Ahmed Omrane ^a, Raphaël Côté ^b, and Vincent Demers ^c

^{a,b,c} Département de génie mécanique, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication, Novembre 2022

4.1 Abstract

The cost-effective fabrication of small and complex shape metallic parts remains a challenge, especially in low-production volumes. Although material extrusion 3D printing (MEX) processes have been actively developed during the last ten years, the relationship between the properties and printing quality of powder-binder mixtures is yet to be fully understood, particularly when using a plunger-based printer. In this study, the rheological behavior and printability of several low-viscosity feedstocks were studied to define the work envelope of such mixtures. Stainless steel powder was mixed with different wax-based binders to formulate about 13 feedstocks which were characterized using a capillary rheometer, and then printed with a MEX printer, to study the effect of solid loading, thickening agents, and extrusion temperature on printability. From a printing perspective, the best candidate feedstocks were the mixtures containing 65 vol. % of powder and a volume fraction of ethylene-vinyl acetate varying from 7 to 12 vol. %. Although geometrical stability was seen on parts printed at extrusion temperatures ranging between 75 and 95°C, high-magnification observations confirmed that an optimal printing temperature is 85°C, and when combined with an overlap printing approach, results in the production of defect-free green parts.

Keywords

Material extrusion (MEX), Additive manufacturing, 3D printing, Metallic powder, Binder, Feedstock

4.2 Introduction

Additive manufacturing (AM), commonly referred to as 3D printing, is a group of fabrication processes that use a digital model to build a part layer-by-layer. Material jetting, vat photopolymerization, powder bed fusion, direct energy deposition, binder jetting, sheet lamination, and material extrusion are the seven variations of this manufacturing technology (ASTM, 2021a ; Bourell & Wohlers, 2020). Among these techniques, powder bed fusion (including SLM and EBM) and direct energy deposition are undoubtedly the most used methods to produce metallic parts, taking up about 70% of the market (Vafadar, Guzzomi, Rassau, & Hayward, 2021). Beside the intrinsic advantages of AM, these methods remain expensive in a context of metal parts production mainly due to machine costs, tight powder shape and size requirements, post-processing time of complex designed parts, size limitations, high energy consumption, and specific atmosphere requisites during printing (Badiru, Valencia, & Liu, 2017b ; Thomas & Gilbert, 2014). Therefore, other 3D printing approaches exhibiting a lower technological readiness level, such as material extrusion, represent interesting options for prototyping and fabrication of metallic parts at lower cost. Material extrusion (MEX) consists in pushing a soften or molten powder-binder feedstock into a nozzle that is deposited layer-by-layer on a build platform. Although MEX of polymers is a well-known and popular AM method (X. Zhang & Liou, 2021), the printability of metallic-based feedstock has only been demonstrated during the last 5-10 years. Similarly to the metal injection molding process, the MEX fabrication route starts with the mixing of a polymeric binder with powder (metal or ceramic) to formulate a feedstock which is printed in a certain shape before being debound and sintered at high temperature under different atmospheres to obtain dense metallic or ceramic components (Heaney, 2012). This AM process has been successfully used in different fields, including in medical applications (Salmi, 2021), and pharmaceutical (Feuerbach, Kock, & Thommes, 2018), biomedical (Wolff, Mesterknecht, Bals, Ebel, & Willumeit-Römer, 2019), and electric components (Huang, Urban, Jiao, Zhe, & Choi, 2022). To date, one of the main limitations of the MEX has been the presence of submillimetric rhomboid voids formed at the interface of four beads

producing unwanted volumetric defects (Gibson et al., 2015). Since these major interlayer printing defects cannot be mitigated during debinding and sintering operations, feedstock development efforts are required to minimize or eliminate them.

Also known as Material Extrusion Additive Manufacturing of Highly-filled Polymers (MEAM-HP), the MEX printing operation can be done using different feedstocks in the form of filaments or pellets, or directly in the liquid state. In plunger-based printing, a high solid loading liquid-state feedstock is introduced into a heated container and pushed through a nozzle using an axial movement, a process akin to the syringe operation. Since no sub-products are required, this printing approach can be used for any kind of feedstocks (Waalkes, Längerich, Imgrund, & Emmelmann, 2022). In screw-based printing, a solid-state pelletized feedstock is introduced into a feeding zone, softened or liquefied, and then moved forward through the nozzle orifice via the rotation of a helical screw (Annoni, Giberti, & Strano, 2016 ; Valkenaers et al., 2013). This ability to use such a simple sub-product means that this process can easily employ high solid loading feedstocks. In filament-based printing, a solid-state filament is introduced into a heated container, and then liquefied or softened before being pushed through the nozzle via the forward movement of the unmolten filament. Although this printing approach has an intrinsic solid loading limitation related to its spooling requirement, the technique remains the most widely used among all MEX methods (Thompson, Gonzalez-Gutierrez, Kukla, & Felfer, 2019 ; Y. Zhang, Bai, Riede, Garratt, & Roch, 2020). Gonzalez-Gutierrez et al. (Gonzalez-Gutierrez et al., 2018) summarized the advantages and limitations of all of the above techniques, and provide thorough details about the availability of manufacturers and feedstocks. Other relevant reviews of MEX of metal and ceramic have recently been made available in the literature (Nurhudan, Supriadi, Whulanza, & Saragih, 2021 ; Rane & Strano, 2019 ; Suwanpreecha & Manonukul, 2022). The MEX process can be used with all sinterable metallic or ceramic powder such as alumina (Nötzel, Eickhoff, & Hanemann, 2018), stainless steel (Wu et al., 1999), titanium (Gloeckle et al., 2020), multi-material fabrication (Abel et al., 2019), as well as aluminum and copper (Ren et al., 2017 ; Sercombe, Schaffer, & Calvert, 1999) which are recognized to be difficult to print using other direct energy AM approaches. Leveraging knowledge that has been

developed in metal injection molding (Côté et al., 2021), powders are then mixed with different carrier binders, surfactants, backbones and/or thickening agents to tailor feedstock viscosity as well as its deposition behavior.

Terry et al. (Terry, Fidan, & Tantawi, 2021) studied the impact of MEX parameters on the dimensional, hardness, and microstructure properties of copper specimens. They demonstrated that dimensional deviations could be reduced to 5% when optimal printing and sintering parameters are used. However, the low hardness they obtained in the final part confirmed that sintering in an open-air furnace is not suitable for such a material. Gong et al. (Gong, Snelling, Kardel, & Carrano, 2019) compared the properties of stainless steel parts fabricated by MEX and SLM routes. They confirmed that MEX specimens exhibited a density of about 1.5% lower than wrought and SLM specimens. Finally, they concluded that MEX is a flexible, easy-to-use, and low-cost process that provides a similar elongation at break, but a lower mechanical strength (YS, UTS) and hardness, as compared to SLM. Cano et al. (Cano et al., 2019) developed a new zirconia-based feedstock formulation better adapted to fused filament fabrication (FFF) and solvent debinding. They concluded that the feedstock formulated from a SEBS copolymer and paraffin wax was suitable for fabricating a spool/de-spool filament that can be printed, solvent debound, and finally thermally debound and sintered. Using a conventional metal injection molding mixture, Waalkes et al. (Waalkes, Längerich, Holbe, & Emmelmann, 2020) demonstrated that high solids loading titanium feedstock can be printed using the plunger-based approach. They concluded that the test could only be reproduced using specific printing parameters, probably due to the nonlinear behavior and large difference between the experimental and theoretical flow rates. Strano et al. (Strano, Rane, Briatico Vangosa, & Di Landro, 2019) used a stationary screw extruder to feed a liquefied water-soluble stainless steel feedstock to a plunger-based printer. They found that the optimal extrudability and stability were obtained at a low shear deformation rate providing a relatively low printing pressure varying from 2.5 to 4 MPa. Mohammadzadeh et al. (Mohammadzadeh et al., 2020) studied the thermal and mechanical properties of copper specimens printed by FFF. As expected, they confirmed that an increase in the layer height leads to an increase in intra-bead voids, directly reducing the sintered density and mechanical

properties. Pack et al. (Pack & Compton, 2021) demonstrated that metallic powder can be printed with direct ink writing using a water-soluble carrageenan binder. The lattice structures presented in their study exhibited properties comparable to those available in the literature. Although the printing parameters, the debinding route, as well as the sintering cycle drive the final properties of metallic components produced by MEX, the influence of the feedstock formulation on green part quality has rarely been studied. In addition, the MEX process has mainly been produced using conventional high-viscosity feedstocks, with the printing of metallic components using low-viscosity feedstock receiving very little attention. Finally, and to the best of the authors' knowledge, no correlation has been established between the feedstock viscosity and printability in the literature. The present work aims therefore to correlate the printability of feedstocks with their rheological behavior and to develop a new high solid loading wax-based powder-binder feedstock to be used in material extrusion 3D printing.

4.3 Methodology

4.3.1 Feedstock formulation

All feedstocks were formulated using one stainless steel powder and different wax-based binders. A water atomized 17-4PH stainless steel powder exhibiting a near spherical and elongated shape with a particle size $D_{50} = 11.8 \mu\text{m}$ was provided by Epson Atmix Corp. A scanning electron microscope (Hitachi 3600, secondary electron detector) and a laser diffraction particle size analyzer (Coulter LS13 320 Beckman) were used to assess the particle shape (Figure 4.1a) and the particle size distribution (Figure 4.1b). This powder is widely used in MIM thanks to its adequate corrosion resistance and high mechanical properties, which are required in the aerospace, chemical, petrochemical, food processing, and many other industrial fields.

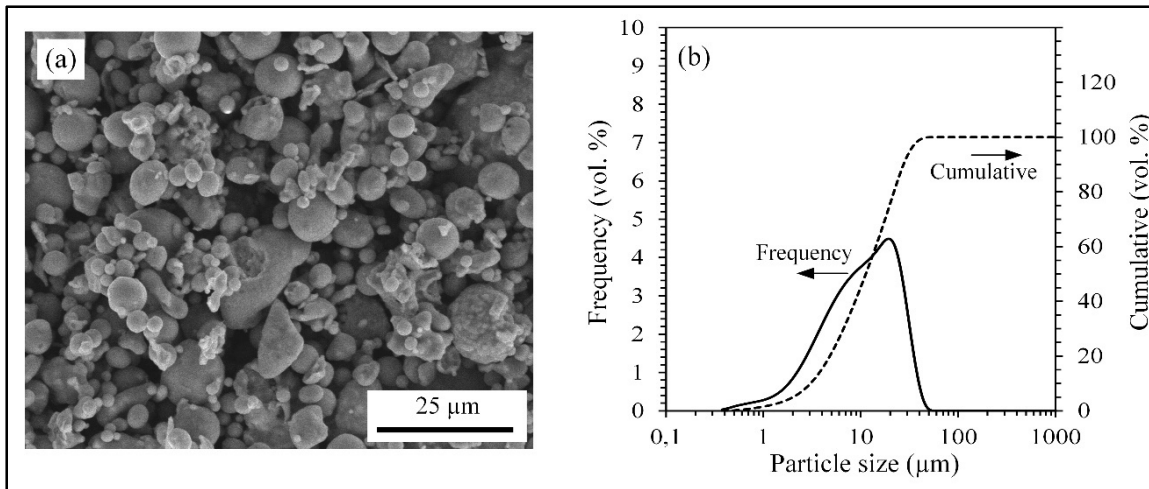


Figure 4.1 (a) SEM observation, and (b) particle size distribution (frequency and cumulative) of 17-4PH stainless steel powder

The binder was formulated from stearic acid (SA), paraffin wax (PW), and ethylene-vinyl acetate (EVA). These constituents are extensively used in the low-pressure powder injection molding (LPIM) process as surfactant, main carrier, and thickening agent (Gonc, 2001b), respectively. SA was added to enhance the chemical links between the powder and binder (Ali, Demers, Côté, & Demarquette, 2020 ; Y. Li, Liu, Luo, & Yue, 2007). Thanks to its low viscosity, constant rheological properties, and low cost, PW was used to ensure the fluidity of the feedstocks (Waesche, Paulick, Steinborn, Richter, & Werner, 2007). Generally used as a thickening agent (Standring, Blackburn, & Wilson, 2016), a proportion varying from 3 to 15 vol. % of EVA was added in the wax-based binder to tailor the overall feedstock viscosity and define its printability range. According to the ASTM D3418 standard (ASTM, 2021b), the melting point of each binder constituent was determined during the second heating cycle using a Perkin Elmer Pyris 1 differential scanning calorimeter. To that end, binder specimens with a mass of about 10 mg were encapsulated in standard aluminum hermetic pans and scanned in temperatures ranging from 20 to 120°C using a heating/cooling rate of 10°C/min under an atmosphere of dry nitrogen (gas flow rate of 50 mL/min). The density of the metallic powder and single binder was measured using an AccuPyc II 1340 helium gas pycnometer according to the ASTM B923 standard (ASTM, 2020). The melting point and density of the feedstock constituents reported in Tableau 4.1 were then used to set the

minimum temperature for rheological and printing tests as well as to prepare different feedstock formulations.

Tableau 4.1 Properties and details about the feedstock constituents

Constituents	Melting point (°C)	Density (g/cm³)	Supplier	Lot no
17-4 PH powder	> 1404	7.66	Epson Atmix Corp.	PF-20F
Paraffin wax (PW)	57.0	0.90	Sigma-Aldrich	327204
Stearic acid (SA)	73.0	0.94	Sigma-Aldrich	W303518
Ethylene-vinylacetate (EVA)	70.0	0.95	DuPont	ElvaxTM250

Stainless steel powder was mixed with PW, SA, and EVA using different proportions to formulate the 13 feedstocks reported in Tableau 4.2. The feedstock identification was referenced by the volume fraction (vol. %) of dry powder and solid-state single-binder measured at 20°C. For example, the first feedstock presented in this table (60SL-2SA-28PW-10EVA) is a blend of stainless steel powder in a solid loading of 60 vol. % with 2 vol. % of stearic acid, 28 vol. % of paraffin wax, and 10 vol. % of ethylene-vinyl acetate. This test plan was divided into two phases (identified as phase 1 & 2 in Tableau 4.2) to investigate the influence of the powder content and EVA proportion on the feedstock viscosity, and ultimately, on its printability. Preliminary tests confirmed that a proportion of powder, stearic acid, and ethylene-vinyl acetate ranging from 62-65, 1-5, and 5-12 vol. %, respectively, produced satisfactory printing results. During these two phases, the proportion of powder, SA, and EVA was arbitrarily set to 65, 2, and 10 vol. %, respectively. These constituent proportions represent typical ranges of values used in MIM.

Tableau 4.2 Volume fractions of the powder and binder constituents used for feedstock formulations

	Feedstock identification	Solid loading	Vol. %		
			Stearic acid (SA)	Paraffin wax (PW)	Ethylene vinyl acetate (EVA)
Phase 1 (Influence of solidloading)	60SL-2SA-28PW-10EVA	60	2	28	10
	61SL-2SA-27PW-10EVA	61	2	27	10
	62SL-2SA-26PW-10EVA	62	2	26	10
	63SL-2SA-25PW-10EVA	63	2	25	10
	64SL-2SA-24PW-10EVA	64	2	24	10
	66SL-2SA-22PW-10EVA	66	2	22	10
	67SL-2SA-21PW-10EVA	67	2	21	10
Phase 2 (Influence of EVA)	65SL-2SA-30PW-3EVA	65	2	30	3
	65SL-2SA-28PW-5EVA	65	2	28	5
	65SL-2SA-26PW-7EVA	65	2	26	7
	65SL-2SA-23PW-10EVA	65	2	23	10
	65SL-2SA-21PW-12EVA	65	2	21	12
	65SL-2SA-18PW-15EVA	65	2	18	15

Each of these mixtures was blended under vacuum using the blender and hermetic container illustrated in Figure 4.2a. The feedstock container was heated up to 100°C using a heating strip and blended with the impeller linked with a motor rotating at 30 rpm under vacuum (i.e., the blender shown in Figure 4.2a was introduced into the hermetic container and then sealed). The preliminary results reported in Figure 4.2b confirm that a vacuum of only a few

minutes is sufficient to remove about 1% of trapped air from a feedstock initially containing ~1.2% of voids measured at a vacuum time of 0 min. In addition, the large dispersion of the density values measured under the no-vacuum condition was significantly reduced after this degassing operation. Benefiting from the lowest variation in relative density, a vacuum time of 3 min was finally used in all further experiments for feedstock degassing prior to printing. Each data point represents the average and standard deviation value of the pycnometer density obtained from five different specimens.

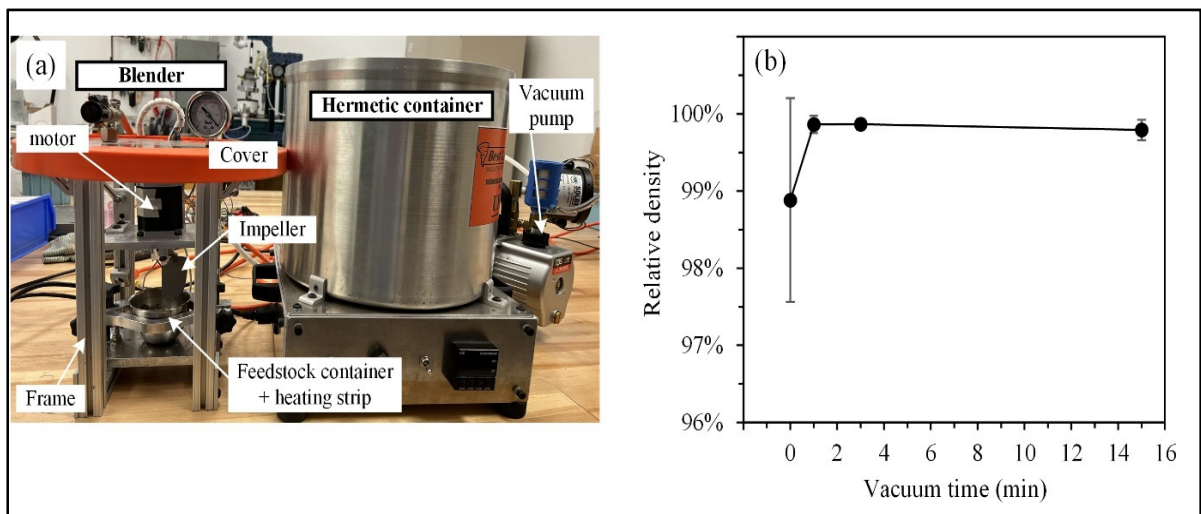


Figure 4.2 (a) Mixer test bench; (b) influence of vacuum time on feedstock density

4.3.2 Feedstock characterization

A rheological analysis was used to investigate the effects of solid loading, feedstock temperature, and proportion of thickening agent (i.e., EVA) on the feedstock viscosity. The objective of this step was to define the optimal solid loading and EVA content needed to produce a printable low-viscosity feedstock. The viscosity profiles of molten feedstocks were obtained using an Instron SR20 capillary rheometer (one barrel) at temperatures varying from 70 to 95°C. To this end, molten feedstock was poured into the rheometer barrel schematized in Figure 4.3, and then pushed with the piston through two different capillary orifices exhibiting L/D ratios of 20 and 40 ($D = 1$ mm for both capillaries). An axial force was applied to maintain a linear ram speed (S) in order to deform the feedstock with an apparent

shear strain rate ranging from 100 to 3 000 s⁻¹, corresponding to pressures at the entry of the capillary varying from 2 to 34 MPa. This pressure drop (ΔP) at the capillary entrance was measured with a Gefran (# M30-6-H-B01M1-4-0-2130X000X00) pressure sensor having a maximum capacity of 100 MPa. During the viscosity measurements, the pressure values were recorded following 20 s of stability. Each condition was repeated 3 times to obtain the viscosity profiles.

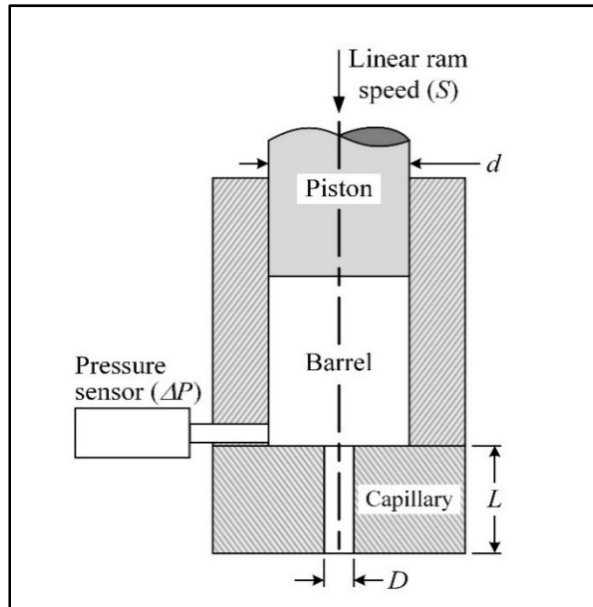


Figure 4.3 Schematic representation of the capillary rheometer

The true viscosity values (η) for each feedstock were derived as follow:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (4.1)$$

where τ_w is the shear stress at the wall and $\dot{\gamma}_w$ is the shear deformation rate at the wall described respectively by:

$$\tau_w = \frac{0.5 \Delta P}{\left(\frac{L}{R} + e\right)} \quad (4.2)$$

And

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{app} \left(\frac{3n + 1}{4n}\right) \quad (4.3)$$

where ΔP is the pressure drop at the entrance to the capillary die, L is the capillary die length, R is the capillary die radius ($D/2 = 0.5$ mm), e is the Bagley correction factor, $\left(\frac{3n+1}{4n}\right)$ is the Rabinowitsch correction factor (using n the shear rate sensitivity index), and $\dot{\gamma}_{app}$ is the apparent shear deformation rate obtained by:

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4.4)$$

where Q is the volumetric flow rate calculated as follow:

$$Q = S \left(\frac{\pi d^2}{4}\right) \quad (4.5)$$

where S is the linear ram speed, and d is the barrel diameter (15 mm). In the present study, the graph ΔP vs. L/D presented in Figure 4.4a-b (also known as the Bagley plot) exhibited pressure drops (ΔP_e) for a theoretical “zero-length die” only for the feedstock containing the highest proportion of EVA (65SL-2SA-18PW-15EVA). Assuming that no shear strain rate takes place in this theoretical die, these ΔP_e are due to the extension of the polymer molecule chains leading to a negative intercept with the x-axis. This quantity is obtained by reading off

the negative intercept on the ΔP vs. L/D graph, and represents the Bagley correction factor (e) required in Eq. (4.2) to correct the measured pressure (ΔP) and calculate the true shear stress (τ_w). All other feedstocks used in this work (i.e., feedstocks containing ≤ 10 vol. % EVA) exhibited Bagley plots similar to that shown in Figure 4.4c-d where no Bagley correction was required (i.e., prolongation of the curves do not intercept the y-axis with positive values).

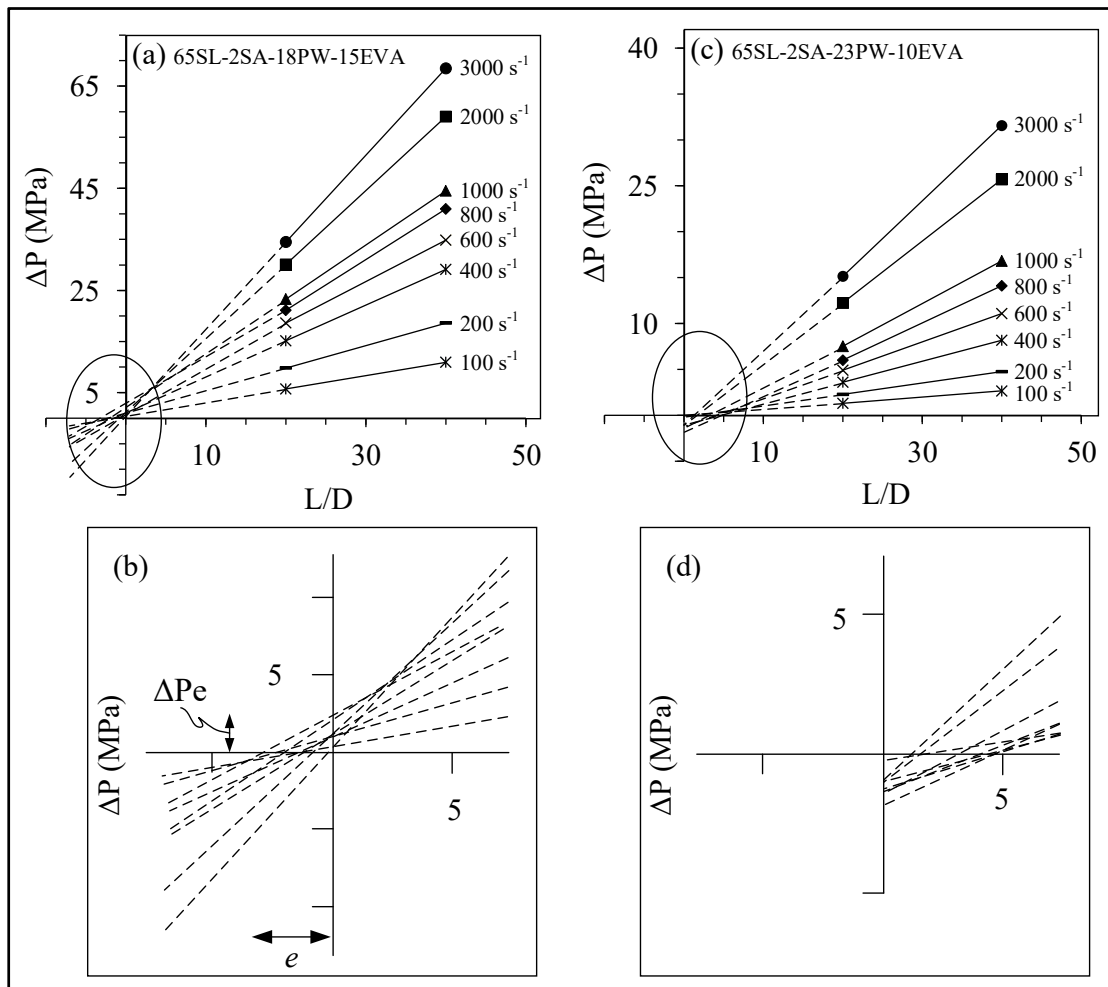


Figure 4.4 Typical ΔP vs. L/D graph (Bagley plot) used to determine the Bagley correction factor “ e ” for (a-b) feedstock 65SL-2SA-18PW-15EVA, and (c-d) feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA

4.3.3 MEX 3D printing and numerical simulations

Real-scale 3D printings using the optimal low-viscosity feedstock were performed to define the optimal printing parameters, and confirm the printability of such feedstocks. To that end, the plunger-based 3D printer presented in Figure 4.5a was developed in parallel with the present work. Well-adapted for low-viscosity feedstocks, this printer is equipped with a ram extruder that pushes the molten feedstock in a stationary printhead before converging and exiting through a $\text{Ø}0.4$ mm nozzle (Figure 4.5b). The extruded bead was deposited layer-by-layer onto the build platform using a constant build platform temperature (52°C), print speed (25 mm/s), layer height (0.2 mm), and layer width (0.4 mm). The extrusion temperature was varied from 75 to 95°C . Prior to printing, a solid feedstock was introduced into the printer blender (not shown), heated, and blended under vacuum before being punctured by the plunger ram extruder and finally extruded to obtain hollow square prisms ($20 \times 20 \times 5$ mm) with 1.6 mm thick walls.

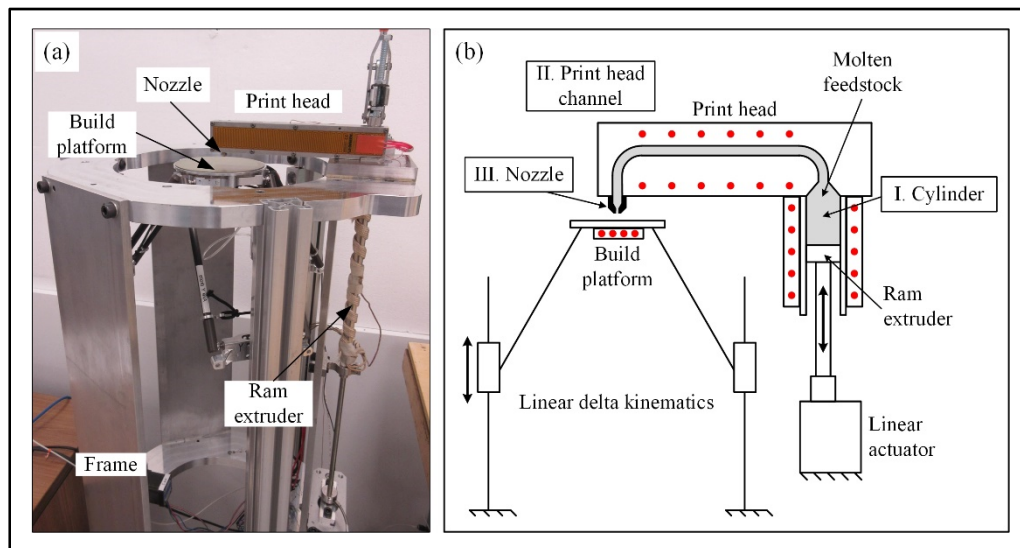


Figure 4.5 (a) Global view of the printer, and (b) schematic representation of the plunger-based approach

Numerical simulations were performed using Moldflow Synergy 2019 (Autodesk inc.) to describe the flow behavior in the print head during the extrusion. To simulate a constrained extrusion during printing, the geometry presented in Figure 4.6a representing a section of the

cylinder (zone I), the print head channel (zone II), and the nozzle (zone III), was simulated (note that these zones are also schematized in Figure 4.5). The constrained extrusion, consisting of the extruded bead squeezed between the build plate and the nozzle, was mimicked using a small rectangular mold placed at the nozzle tip to restrict the flow. This approach, illustrated by the zoom-in of the area of the nozzle presented in Figure 4.6b was used to assess the shear deformation rate in the nozzle during the printing operation. The geometry was meshed using 3D tetrahedral elements containing 1,362,249 elements, with an edge length of 0.3 mm in zones I and II, and 0.15 mm in zone III. The feedstock viscosity was implemented in the software using the matrix linear interpolation and the density was inserted in the model as a scalar. For the thermal properties (i.e., C_p and k), material law matrixes were used.

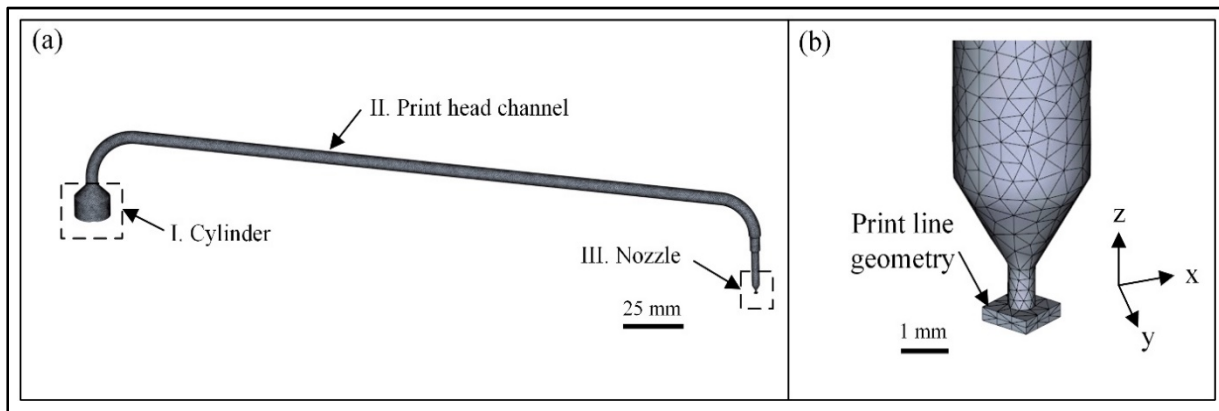


Figure 4.6 Geometry used for numerical simulation of printing: (a) overall view of the printing channel, and (b) zoom in the area of the nozzle

4.4 Result

4.4.1 Repeatability of the viscosity measurements

Before characterizing the effects of the feedstock constituents, the repeatability of the viscosity measurements was quantified. To that end, about 900 g ($\sim 170 \text{ cm}^3$) of powder-binder mixture 65SL-2SA-23PW-10EVA was mixed and divided into three equivalent feedstock batches identified as lots “A”, “B”, and “C”. The viscosity profiles presented in

Figure 4.7 were obtained with these batches at constant temperature (80°C) using the increasing mode (identified as 1 to 3 in Figure 4.7) and decreasing mode (noted 4 to 6 in Figure 4.7) corresponding to the direction of application of the shear deformation rate, i.e., from low to high, or from high to low shear rates. For example, the test B-2 presented in Figure 4.7b is the second test measured on the feedstock “B” using the increasing mode and applying a low to high shear rate. Preliminary tests (not shown in this work) confirmed that few traces of paraffin wax were visible to the naked eye on the capillary surface after more than 10 repetitions on the same powder-binder mixture. In fact, the presence of wax on the measuring tool indirectly produced a feedstock powder enrichment, leading to an increase in the feedstock viscosity. It was therefore decided to limit the feedstock retesting to only three times to ensure the integrity of the mixture and to ensure that the viscosity results were not affected.

Numerical simulation results presented in Figure 4.8 shows that the shear deformation rate experienced by the feedstock in the nozzle varied from 100 to 300 s⁻¹. This typical shear rate range assessed numerically was reported Figure 4.7. Generally, the viscosity profiles within this shear rate range are similar regardless of the feedstock batch, the test number, or the testing mode. In addition, all these tests exhibit the well-known shear thinning behavior, where an increase in the shear rate leads to a decrease of the viscosity value that is usually seen and expected for such powder-binder mixtures. In this typical shear rate range, comprised between 100 and 300 s⁻¹, the maximum intrinsic variation of viscosity values was quantified as 5 Pa·s, representing the standard deviation at each shear rate calculated from the 18 tests presented in Figure 4.7 (from A-1 to C-6). The viscosity values measured at low shear rates become significantly less repeatable than those obtained at high shear rates. These deviations, which were particularly visible for feedstocks “A” and “B” for shear rates < 200 s⁻¹, were explained by the low sensitivity of the pressure transducer in this peculiar low shear rate range. Indeed, during the application of a low shear rate, pressure drops below 1.6 MPa were measured at the capillary entrance. This value is equivalent to about 1.6% of the maximum capacity (100 MPa) for this pressure transducer. Note that similar tests performed using a lower pressure transducer of 35 MPa (not shown in this study) confirmed that these variations could be significantly reduced if a rheological behavior at low shear rate is

required. For example, and excluding these less sensitive data points, the maximum variation of viscosity values within the 200 to 500 s⁻¹ range was decreased to 0.4 Pa·s using such a low-pressure transducer. Therefore, it was decided to use the 35 and 100 MPa transducers for low viscosity (≤ 7 vol. of EVA) and high viscosity (> 7 vol. % of EVA) feedstocks, respectively. This latter value was thus used in the present study as the equipment sensitivity, where all changes greater than ± 0.4 Pa·s were considered detectable.

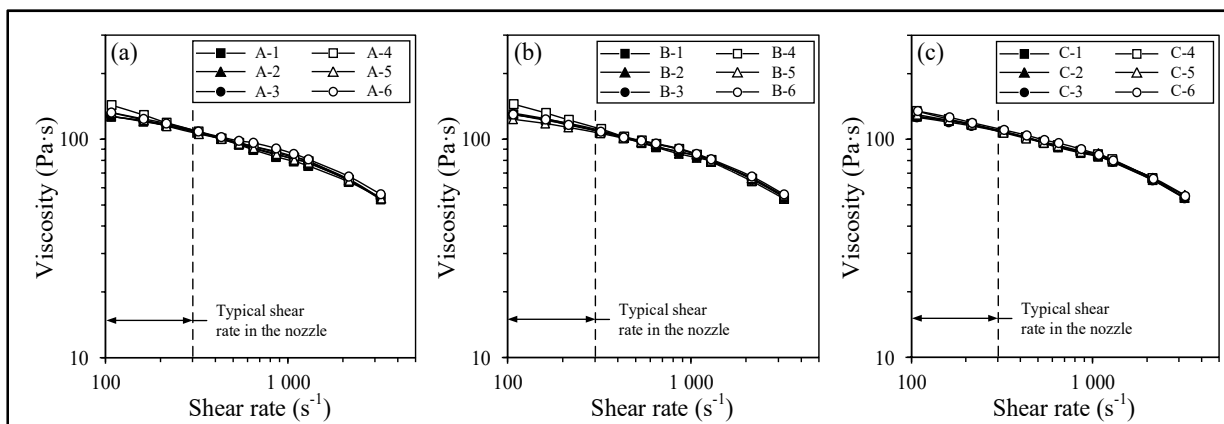


Figure 4.7 Repeatability tests using three feedstock batches and different modes of application of the shear rate (65SL-2SA-23PW-10EVA at 80°C)

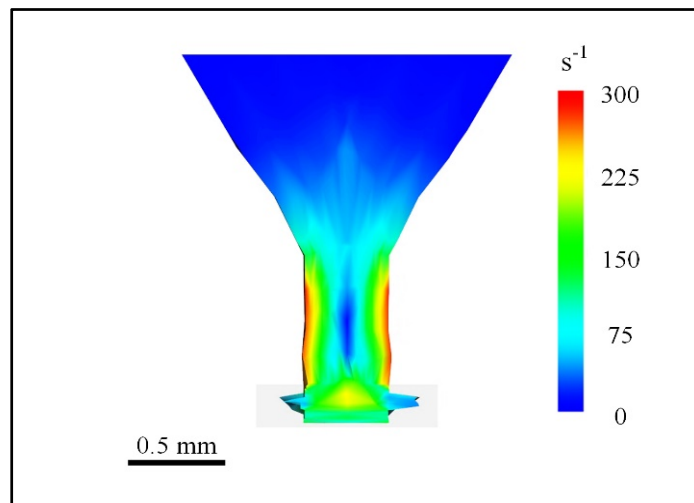


Figure 4.8 Evaluation of the shear deformation rate in the nozzle during constrained printing (print speed = 25 mm/s; temperature = 85°C)

4.4.2 Influence of solid loading

The very first step was to define the maximum solid loading (MSL) of the feedstock, also called the maximum volume fraction of powder. Generally, this value must be as high as possible to minimize the shrinkage occurring during sintering, while not compromising its flow during printing (i.e., printable in steady state at a constant flow rate). For a given feedstock, this value is generally set close to the critical solid loading (CSL) providing the necessary lubricity for flow. To that end, the proportion of EVA was arbitrarily set to 10 vol. % and the pycnometer densities were measured with the feedstocks formulated at the different solid loadings reported in Figure 4.9a. These data points were then compared with the theoretical green density (ρ) calculated from the mixing law stated in Eq. (4.6) using the volume fraction of powder (ϕ) and the density of powder or binder (ρ_p or ρ_b). A CSL of about 66 vol. % was determined when the measured density diverged by 0.025 g/cm³ from the theoretical density (identified with a white arrow in Figure 4.9a).

$$\rho = \phi\rho_p + (1 - \phi)\rho_b \quad (4.6)$$

The influence of solid loading on viscosity was also quantified by the viscosity profiles obtained at constant temperature of 85°C and presented in Figure 4.9b. As expected, an increase in the powder content leads to an increase in feedstock viscosity. This is mainly explained by the presence of more particle-to-particle interactions as well as by a smaller absolute proportion of paraffin wax. Indeed, an increase in the powder content simultaneously produces more interparticle friction and a change in the ratio of ethylene-vinyl acetate to paraffin wax ($\beta = \text{vol. \% of EVA} / \text{vol. \% of PW}$). Since EVA was kept constant at 10 vol. % in this work section, any addition of powder replaced paraffin wax, leading to a decrease in the absolute value of this constituent. For example, the feedstocks 60SL-2SA-28PW-10EVA and 67SL-2SA-21PW-10EVA respectively exhibit a β ratio of 36 and 48%, indicating that although the proportion of EVA remains constant, the thickening effect could be emphasized as the relative proportion of EVA to PW increases in feedstocks.

Combined with intensive interparticle friction caused by a lack of binder at high solid loadings, this increase in β ratio finally leads to a more pronounced increase in feedstock viscosity. Due to the high viscosity values, which result in difficulties blending and printing the high solid loading feedstocks formulated at 66 and 67 vol. % of powder, the MSL used in this work was set to 1 vol. % below the CSL value (identified with a black arrow in Figure 4.9a).

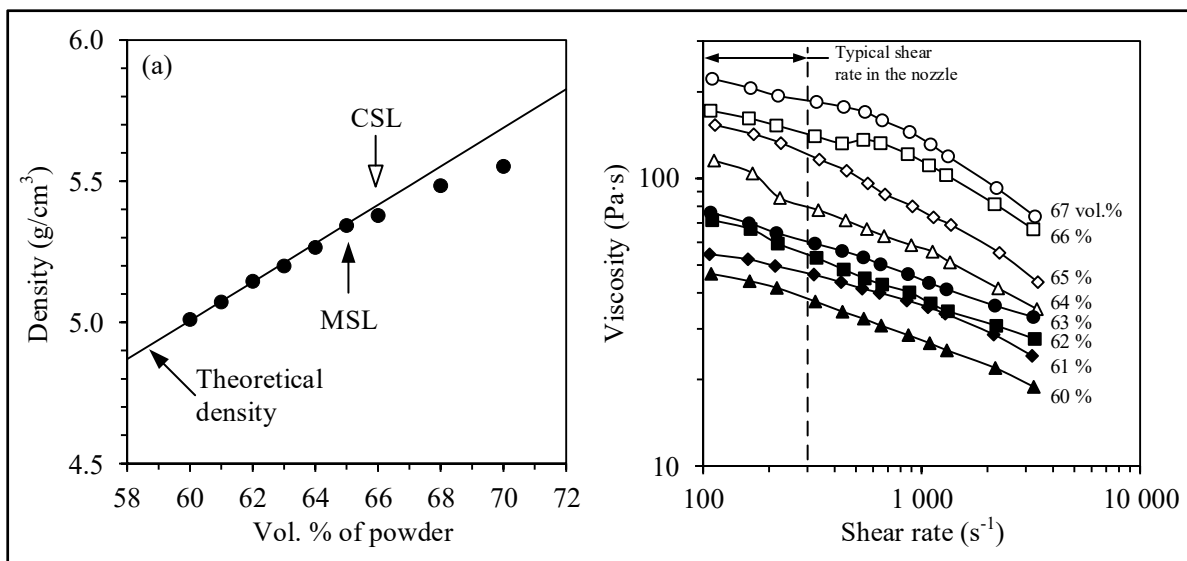


Figure 4.9 Influence of the volume fraction of powder (solid loading) on (a) density, and (b) viscosity (constant EVA proportion at 10 vol. %, constant SA proportion at 2 vol. %, and tested at 85°C)

4.4.3 Influence of the thickening agent on viscosity

Using a constant solid loading of 65 vol. % of powder, the EVA proportion was varied from 3 to 15 vol. % before the flow behavior presented in Figure 4.10 was tested. Note that these tests were performed at a higher temperature of 90°C to guarantee the flow of all feedstock, i.e. especially those formulated at a high EVA proportion. Serving as a thickening agent, the feedstock viscosity increases when EVA is added to the mixture. In the LPIM process, this binder constituent is generally used to tailor the feedstock viscosity in order to avoid segregation, while not inhibiting the moldability of the mixture. In the MEX process, EVA also serves to retain the deposited bead, where a certain level of feedstock viscosity should be

required. The feedstock containing 3 vol. % of EVA was difficult to test using the capillary rheometer due to the presence of significant oozing. This specific feedstock was used in this study only as a reference since it behaves more like a liquid that was finally impossible to print. In the same vein, an addition of 5 to 7 vol. % of EVA generated a slight increase in viscosity. Therefore, any addition of EVA had a significant impact on the viscosity, with an EVA proportion of 10, 12, and 15 vol. % producing an exponential-like effect on viscosity as compared to the feedstock containing only 3 vol. % of EVA. Also, the shear thinning effect was more pronounced as the proportion of EVA increased.

At this stage of the study, a visual inspection done after the printing tests (not shown here) confirmed that feedstocks containing 7 to 10 vol. % of EVA produced adequate adhesion and bead shapes. Since both mixtures exhibit a wide range of viscosity values, ranging from 40 to 130 Pa·s (value extracted from Figure 4.10 at a shear rate of 300 s⁻¹), the feedstock containing 10 vol. % of EVA was selected for the next phase to avoid oozing in the rheometer and obtain relevant viscosity profiles (and ultimately promote the shape retention of the deposited bead) over a wider range of temperatures. The selection of this specific EVA content is also discussed hereinafter.

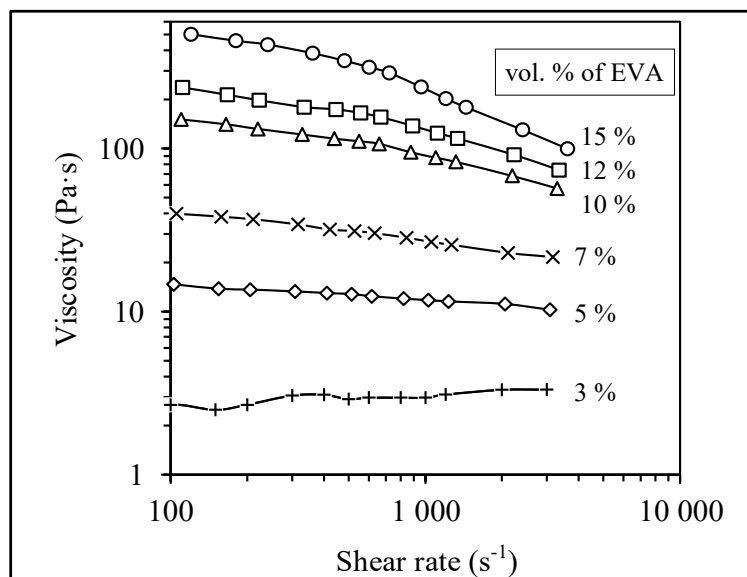


Figure 4.10 Influence of the EVA proportion on viscosity (constant solid loading at 65 vol. % and tested at 90 °C)

4.4.4 Influence of the temperature on viscosity

The viscosity profiles for the feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA were obtained at different temperatures, as presented in Figure 4.11a. As predicted by the well-known Arrhenius model described in Eq. (4.9), the viscosity values decrease as the temperature increases. For this specific feedstock, a change in viscosity value was clearly visible even for a small variation in temperature of about 5°C. In addition to the shear thinning behavior discussed above, an increase in temperature generally results in a decreased viscosity due to the increase in mobility of the polymer chains.

The value of the activation energy for flow (E) is a metric often used in LPIM to quantify the degree of sensitivity of the feedstock viscosity to a temperature change. In the MEX process, sudden viscosity changes within the printing channel may result in difficulty controlling the extrusion pressure and thus the flow rate, which could finally lead to printing defects. In other words, low values of E will minimize possible changes in feedstock viscosity between the hot and cold zones in the printing piston. The values for the natural logarithm of the viscosity ($\ln \eta$) were extracted at 350 s⁻¹ and then plotted against the inverse of the absolute temperature ($1/T$) in Figure 4.11b. The slope of this graph is E/R , from which the values of $E \approx 30$ kJ/mol can be calculated using the gas constant (R). This 3D printing feedstock exhibits an activation energy for flow similar to those calculated from similar wax-based feedstocks formulated from titanium-, iron-, aluminum-silicon carbide-, or stainless steel-based powders used in the LPIM process (Ben Trad, Demers, & Dufresne, 2019 ; Ghanbari, Alizadeh, Ghasemi, Rad, & Ghaffari, 2015 ; Ghanmi & Demers, 2021 ; Khakbiz, Simchi, & Bagheri, 2005 ; Tafti, Demers, Vachon, & Brailovski, 2021).

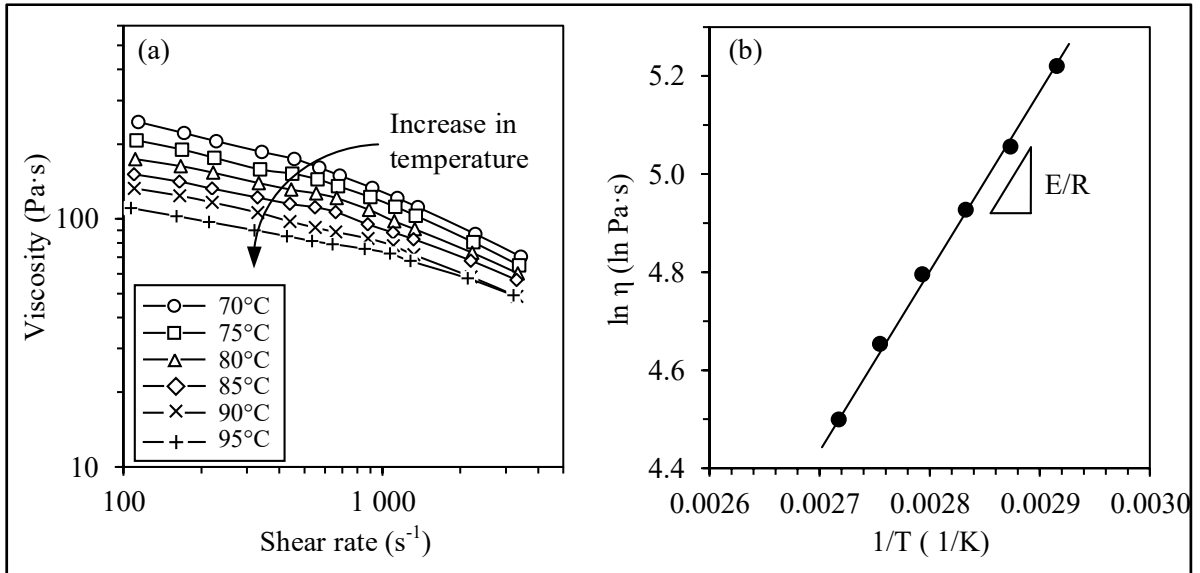


Figure 4.11 (a) Viscosity profile obtained at different temperatures, and (b) determination of activation energy for flow (65SL-2SA-23PW-10EVA)

4.5 Discussion

Based on the viscosity results obtained above, this section aims to select the proportion of the main feedstock constituents before defining the printing temperature that provides adequate printing results. Given the numerical simulation results presented in Figure 4.8, the maximum shear rate in the nozzle for a print speed of about 25 mm/s (equivalent to a flow rate of 2 mm³/s) was assessed at $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$. This shear rate value was positioned in Figure 4.9 to Figure 4.11 extract the evolution of the viscosity according to the solid loading, the proportion of EVA, and the temperature, as reported Figure 4.12a-c. These extracted data points were trended using the modified Quemada model, a third-order polynomial, and the Arrhenius model respectively described by Eq. (4.7) to (4.9).

$$\eta = \eta_b A \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \quad (4.7)$$

and

$$\eta = 0.157B^3 - 0.842B^2 + 3.424B - 0.775 \quad (4.8)$$

and

$$\eta = C \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.9)$$

where ϕ is the volume fraction of powder, η_b is the binder viscosity (0.02 Pa·s based on value obtained in (F. Fareh et al., 2017)), ϕ_{max} is the maximum solid loading (72 vol. % in this work), B is the volume fraction of EVA, E is the activation energy for flow determined from the Figure 4.11b, R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature, while A and C are fitting coefficient set at 50 and 0.00552 in this work. As illustrated in Figure 4.12a an increase in solid loading from 60 to 64 vol. % produces a slight and quasi-linear increase in feedstock viscosity. For values higher than 64 vol. %, the flow behavior is more greatly affected by the powder proportion as the mixture approaches the CSL. The maximum solid loading previously defined at 65 vol. % and illustrated by a dashed line in Figure 4.12a represents a good tradeoff to maximize the powder volume fraction without compromising its printability. As is clearly visible in the trend of the Quemada model, a very small addition of powder exceeding this threshold value produces a significant increase in viscosity following a power-law relationship.

Using a maximum solid loading of 65 vol. % of powder, the influence of EVA proportion on viscosity was studied in Figure 4.12b for different volume fractions of EVA varying from 3 to 15 vol. %. Interestingly, an addition of 3 to 5 vol. % of EVA produces a minor effect on feedstock viscosity, where a real thickening effect is more visible when the EVA proportion becomes ≥ 7 vol. %. Such a viscosity threshold EVA value was also seen in another work during the development of an LPIM feedstock (Demers, Turenne, & Scalzo, 2015). From a process perspective, the printing results presented in Figure 4.13 confirm that a certain proportion of thickening agent is required to adequately deposit one layer over the other. Indeed, a too low EVA content generates several macroscopic defects, both during straight

line printing and during changes in the nozzle direction (Figure 4.13a). For a feedstock containing ≥ 7 vol. % of EVA, the printing stage becomes stable, the layers are adequately deposited, and the parts exhibit an overall suitable shape retention (Figure 4.13b). However, additional results (not shown in this work) confirmed that the feedstock containing 7 vol. % of EVA produced a smaller effective printing temperature window ($75 \pm 5^\circ\text{C}$) as compared to the feedstock formulated with 10 vol. % of EVA ($85 \pm 15^\circ\text{C}$). Although the viscosity, and thus the printing pressure, is increased with this latter powder-binder mixture, it was decided to set the EVA proportion to 10 vol. % to broaden the printing temperature range since the absolute viscosity value experienced by the feedstock remains relatively low around 100-130 Pa·s. As trended by the polynomial equation, any addition of this thickening agent above this new threshold produces a significant increase in the viscosity that could become not printable.

Using the feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA, the impact of mixture temperature on viscosity was studied in Figure 4.12c for temperature ranging from 70 to 95°C . As predicted by the Arrhenius model, the viscosity decreases as the temperature increases. From a practical perspective, all the extrusion temperatures produced adequate overall shapes similar to that obtained at 85°C in Figure 4.13b, except for those printed at 70°C . For printing at temperature varying between 75 and 95°C , no millimeter-size visual or geometrical defects were detected, while printing at 70°C produced a sticking condition between the parts and the build platform. For a deeper analysis, high magnification SEM observations of the printed part cross-sections were carried out on parts printed at 75, 85, and 95°C .

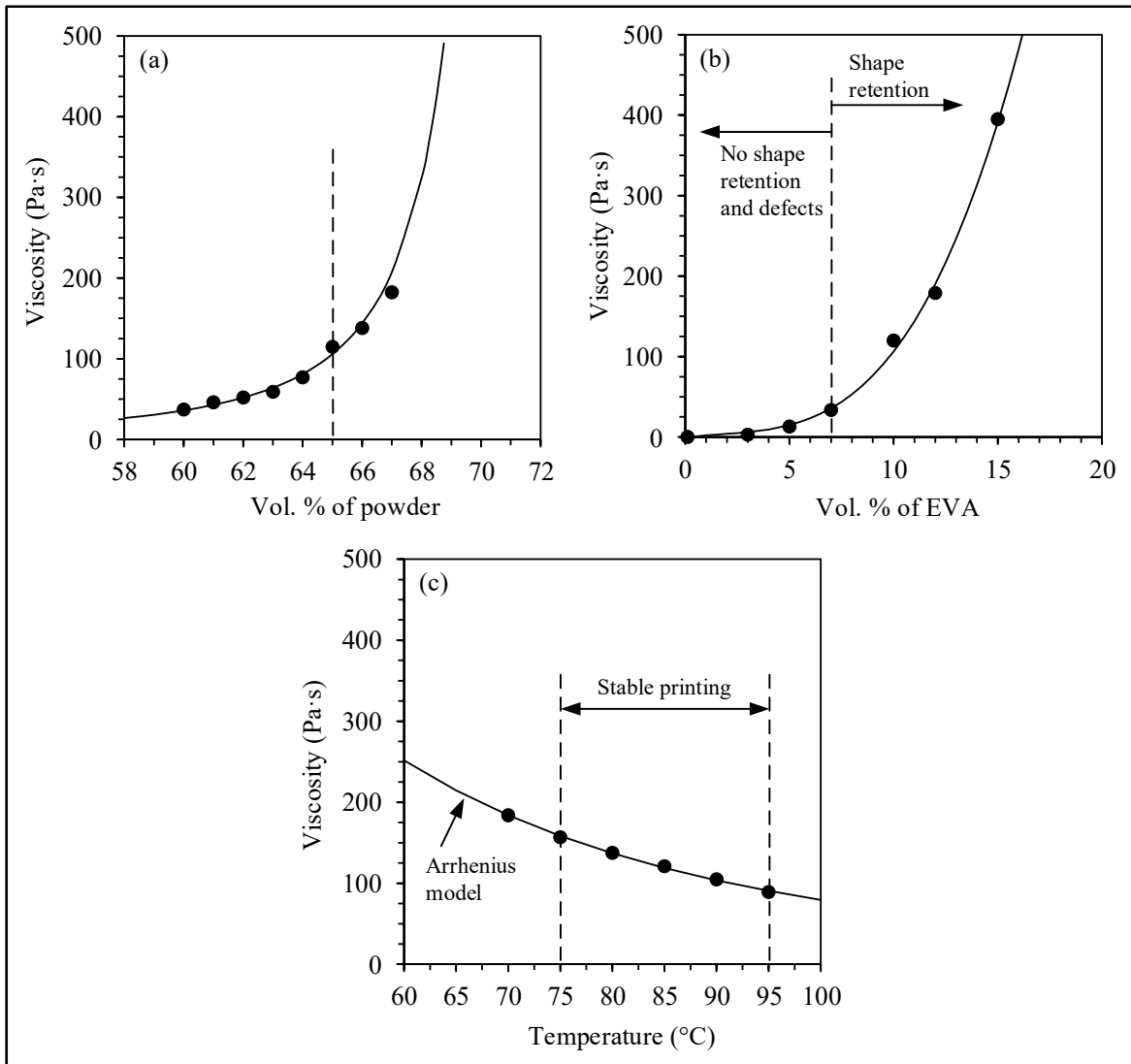


Figure 4.12 Evolution of the viscosity as a function of the (a) solid loading (at 85°C), (b) EVA proportion (at 90°C), and (c) temperature (at 10 vol.% of EVA)

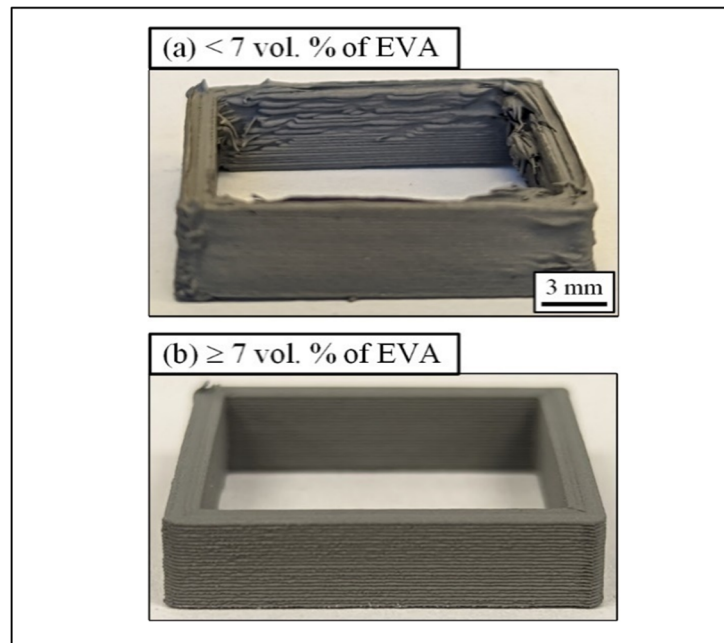


Figure 4.13 Typical printing results obtained with feedstock containing (a) low, and (b) high proportion of EVA ($T_{\text{printing}} = 85^{\circ}\text{C}$)

Figure 4.14 presents the printing results obtained with the optimal feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA at three different temperatures. Preliminary tests (not shown in this work) confirmed that a build platform temperature of 52°C , combined with a print speed of 25 mm/s, provides adequate printing results for a layer height and width of 0.2×0.4 mm. Using these printing parameters, the extrusion temperature was varied from 75 to 95°C to study the influence of printing temperature on the occurrence and morphology of defects. The macroscopic observations presented in Figure 4.14a-c confirm that all extrusion temperatures produced overall adequate shapes. However, the hollow square prism printed at 95°C exhibits a few millimeter-size defects visible to the naked eye, as indicated by black arrows in Figure 4.14c. A close look on the printed wall (i.e., view B identified in Figure 4.14a) corroborates that temperature between 75 - 85°C produce defect-free surfaces (Figure 4.14d-e), while butting or ploughing defects are clearly visible if the extrusion temperature is increased to 95°C (indicated by grey arrow in Figure 4.14f). In addition, the last printed layers show evidence of overbonding, where the oblong shape disappears (pointed by white arrow in Figure 4.14f) probably due to the accumulation of too much heat at the top of the part,

which could keep the layer in a molten state and/or remelt the previously deposited layer. In fact, such an overbonding state is generally unsuitable because maintaining adequate part dimensions and an overall shape becomes almost impossible.

These square parts were then broken to observe their cross-sections with a SEM (identified as cross-section A-A in Figure 4.14a). Low-magnification SEM observations presented in Figure 4.14g-i confirm that all printing conditions produced bulk parts exhibiting continuous deposited feedstocks with no submillimetric defects. For deeper analysis, high-magnification observations of the printed part cross-sections were conducted and are presented in Figure 4.14j-l. In addition to the sticking issues observed between the build platform and the part, micrometer-size voids indicated by white arrows in Figure 4.14j were clearly visible through the cross-section after printing at 75°C. An idealized oblong shape (0.2 x 0.4 mm) superimposed on the deposited layer suggests that these defects appear to be in fact aligned at the interface of each printed line. An extrusion temperature above 85°C, combined with an overlap condition imposed at the printing path, eliminates these interlayer voids and produces a continuous material, as shown in Figure 4.14k-l. This increase in the feedstock temperature seems to be sufficient to increase its fluidity, and thus, promote void filling as well as the coalescence of deposited layers before their solidification in order to provide a good interlayer bond without microscopic defects. However, the macroscopic defects visible at high extrusion temperature (Figure 4.14c & f) suggest that the optimal printing temperature must be set to around 85°C. Using this extrusion temperature, the oblong shape as well as rhomboid-shape voids often occurring at the intersection of four deposited layers were not visible on these SEM observations because an overlap printing approach was used. This confirms that a high solid loading powder-binder feedstock exhibiting a viscosity around 130 Pa·s (value extracted at 300 s⁻¹ and at 85°C) can be shaped using MEX 3D printing.

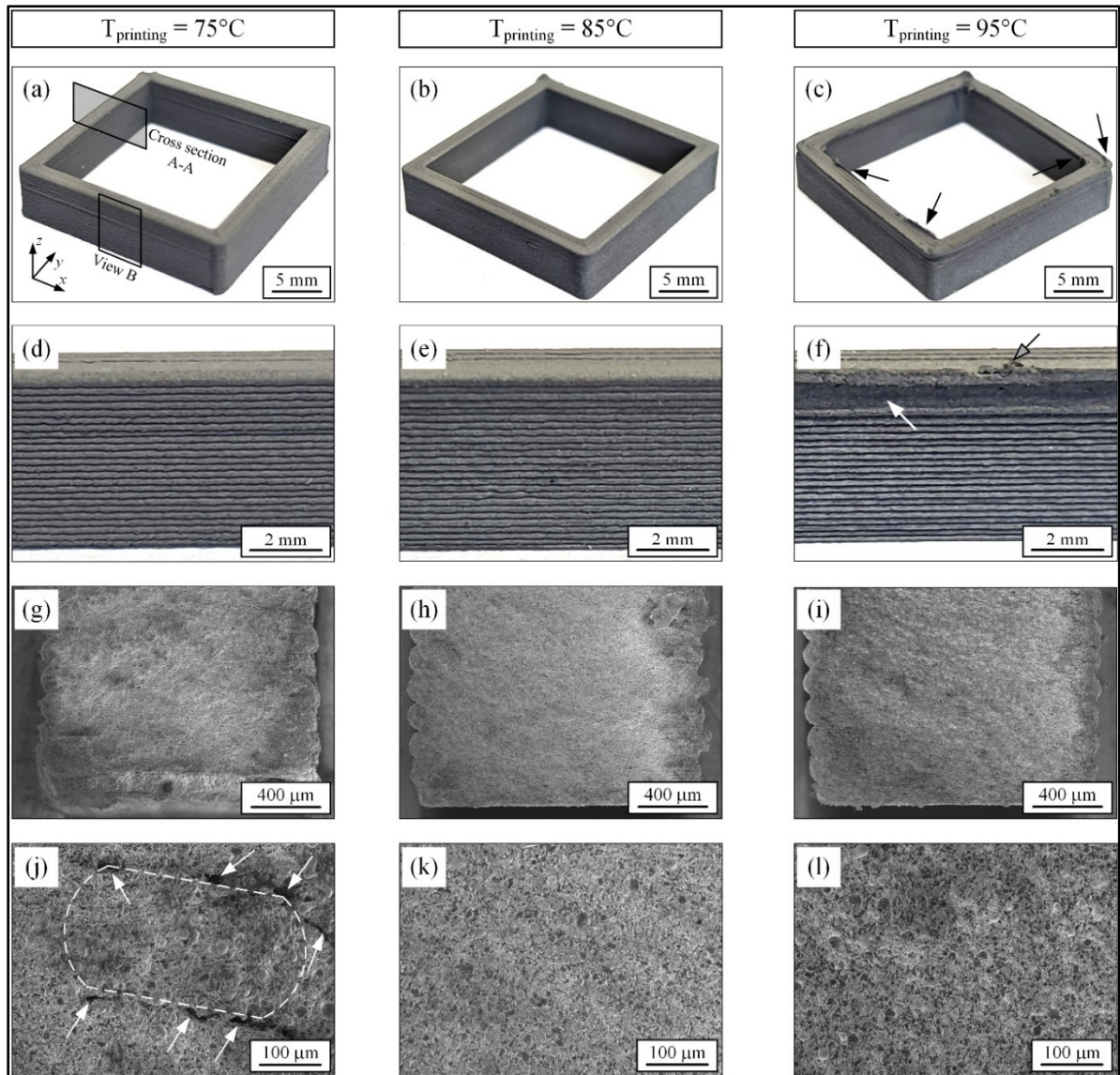


Figure 4.14 Printing results obtained with the optimal feedstock 65SL-2SA-23PW-10EVA at different temperatures (optical and SEM observations)

4.6 Conclusions

In this study, different feedstocks were characterized to obtain their rheological behaviors under different conditions. On the one hand, there was the critical solid loading using density measurements to define the maximum solid loading at 65 vol. % for the powder and binder system used in this study. On the other hand, printing results confirmed that a minimum proportion of 7 vol. % of EVA was required to retain the shape and minimize millimetric-

size defects. However, an effective proportion of 10 vol. % of EVA was proposed to broaden the printing temperature window up to $\pm 15^{\circ}\text{C}$ (instead of $\pm 5^{\circ}\text{C}$). Using a feedstock formulated from the maximum solid loading and this effective EVA content (65SL-2SA-23PW-10EVA), simple shape hollow square prisms were successfully printed using the optimal build platform and extrusion temperatures set at 52 and 85°C, respectively. This work confirms that a MIM-like feedstock exhibiting a low viscosity typically between 100 and 150 Pa·s (value extracted $100 < \dot{\gamma} < 300 \text{ s}^{-1}$, and at 85°C) can be shaped using the MEX 3D printing approach.

CONCLUSION

Comme mentionné précédemment, cette étude a pour objectifs la caractérisation rhéologique de l'écoulement de plusieurs mélanges. Elle permettra également de prédire l'influence de chargement solide et les composantes du liant sur l'AM par extrusion de matière à base de piston pour des mélanges poudre-liants à base d'acier inoxydable à basse viscosité. Une poudre de 17-4PH atomisée par l'eau a été utilisée et a démontré un excellent écoulement expliqué par l'aspect quasi sphérique. Les mesures de viscosité des mélanges étudiés sont répétables. Des mélanges avec des variations de chargement solide de 60 vol.% à 67 vol.% et des variations de l'agent épaississant, EVA, de 3 vol.% à 15 vol.% ont été préparé pour décrire leur comportement d'écoulement. Pour le chargement solide maximale, une limite a été introduite à 65 vol.% après confirmation par une comparaison de la densité expérimentale et la densité théorique moyennant un pycnomètre. Cette limite a été observée sur la courbe de viscosité en fonction du chargement solide à un taux de déformation en cisaillement constant, ainsi à partir de 65 vol.% la viscosité augmente exponentiellement. Pour la quantité de l'agent épaississant, un minimum de 7% d'EVA, tout en utilisant 65 vol.% de poudre, a été sélectionné afin d'éviter les défauts macroscopiques lors de l'impression. À une valeur de 10 vol.% d'EVA ou plus, la viscosité augmente d'une façon exponentielle, d'où la sélection de 10 vol.% d'EVA comme valeur maximale afin d'élargir l'intervalle de température d'impression. Le mélange de 65SL-2SA-23PW-10EVA a été choisi pour l'impression à différente température, 75°C, 85°C et 95°C, puis visualisé à l'échelle microscopique et macroscopique, après avoir simulé l'écoulement du mélange par la buse d'extrudeuse avec un taux de cisaillement affecté à 300 s⁻¹. L'impression de ce mélange à une température de 85°C étant la plus conforme sur le plan d'adhésion entre les couches.

En AM par extrusion de matière, chaque composant du mélange a une importance sur le processus et la qualité des produits fabriqués., Un maximum de chargement solide favorise ainsi un rétrécissement minimal avec une densité maximale lors de la phase de frittage., Un intervalle d'EVA doit être fixé afin de garantir une viscosité importante pour obtenir un

maintien de la forme et des dimensions des pièces imprimées ainsi qu'un déliantage non compliqué. Finalement le choix de la température d'impression est validé via la caractérisation des pièces imprimées et par l'optimisation des paramètres d'impression.

Les résultats obtenus pourraient être appliqué à d'autres mélanges à condition que la poudre possède une forme et une distribution de tailles semblable à celle utilisée dans cette étude. Si cette condition est appliquée, un nouveau mélange contenant la même composition de liant pourrait être imprimé avec les conditions optimales trouvées dans cette étude.

RECOMMANDATIONS

Dans ce projet de mémoire de maîtrise, les résultats obtenus après la caractérisation de plusieurs mélanges ont montré la possibilité d'imprimer des pièces par le procédé d'AM par extrusion de matière à base de piston en définissant les intervalles de proportion de chaque constituant. Il sera donc intéressant de poursuivre dans ce volet de recherche par les recommandations suivantes :

- **La continuité vers les étapes suivantes du procédé MEX :** dans cette étude, seulement la phase de caractérisation des mélanges et d'impression a été traitée. Il serait pertinent de poursuivre l'étude des phases suivantes dont l'étude de la phase de déliantage et de frittage en utilisant le mélange donnant les meilleures qualités d'impression. D'autre part, la vérification de l'efficacité de cette recette durant ces deux phases est cruciale afin de prouver la recette sélectionnée par la qualité des pièces brunes (après déliantage) et des produits finaux.
- **L'amélioration des recettes des mélanges :** plusieurs compositions de recettes n'ont pas été définies durant cette étude, par exemple un mélange contenant 66SL-24PW-2SA-8EVA pourrait être caractérisé par la vérification de la limite de chargement solide, la caractérisation rhéologique et la caractérisation des pièces lors de l'impression. Il serait aussi intéressant de changer ou d'introduire de nouveaux composants polymériques tels que la cire de carnauba, une cire de paraffine possédant un point de fusion plus élevé et par le changement de l'agent épaississant.
- **Le développement d'un modèle numérique de simulation d'impression :** un modèle numérique pourrait être développé en tenant compte de l'optimisation des paramètres d'impression et d'une approximation numérique de l'influence de la composition d'un mélange. Ce modèle numérique, pour une poudre métallique donnée, pourrait permettre d'optimiser la proportion de chaque liant à utiliser selon les profils de viscosité et la qualité des impressions souhaitées.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abel, J., Scheithauer, U., Janics, T., Hampel, S., Cano, S., Müller-Köhn, A., ... Moritz, T. (2019). Fused Filament Fabrication (FFF) of Metal-Ceramic Components. *Journal of Visualized Experiments*, (143), 57693. <https://doi.org/10.3791/57693>
- Ali, G. (s.d.). Influence of Wax-Based Binder Formulations on Rheological Properties of Feedstocks Used in Low-Pressure Metal Injection, 140.
- Ali, G., Demers, V., Côté, R., & Demarquette, N. R. (2020). Threshold Concentration of Surfactant Agent in Feedstocks Used for Low-Pressure Powder Injection Molding. *Materials Performance and Characterization*, 9(4), 20190149. <https://doi.org/10.1520/MPC20190149>
- Annoni, M., Giberti, H., & Strano, M. (2016). Feasibility Study of an Extrusion-based Direct Metal Additive Manufacturing Technique. *Procedia Manufacturing*, 5, 916-927. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.08.079>
- Aslam, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. B. M., Altaf, K., Omar, M. A., Abdul Khalil, H. P. S., & Raza, M. R. (2016). Investigation of Rheological Behavior of Low Pressure Injection Molded Stainless Steel Feedstocks. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1-9. <https://doi.org/10.1155/2016/5347150>
- ASTM. (2020). *ASTM B0923-Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry*. West Conshohocken, PA : ASTM International. <https://doi.org/10.1520/B0923-16>
- ASTM. (2021a). *ASTM 52900:2021(E): Additive manufacturing - General principles - Fundamentals and vocabulary*. West Conshohocken, PA : ASTM International. <https://doi.org/10.3403/30448424>
- ASTM. (2021b). *ASTM D3418-21: Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*. West Conshohocken, PA : ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D3418-21>
- Badiru, A. B., Valencia, V. V., & Liu, D. (Éds). (2017a). *Additive manufacturing handbook: product development for the Defense industry*. Boca Raton : CRC Press, Taylor & Francis Group.

- Badiru, A. B., Valencia, V. V., & Liu, D. (2017b). *Additive manufacturing handbook: product development for the defense industry*. Boca Raton, FL : (s.n.).
- barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, k. (1989). *An Introduction to Rheology*. (S.I.) : Elsevier Science.
- Bellini, A., Shor, L., & Guceri, S. I. (2005). New developments in fused deposition modeling of ceramics. *Rapid Prototyping Journal*, *11*(4), 214-220.
<https://doi.org/10.1108/13552540510612901>
- Ben Trad, M. A., Demers, V., & Dufresne, L. (2019). Effect of Powder Shape and Size on Rheological, Thermal, and Segregation Properties of Low-Pressure Powder Injection Molding Feedstocks. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *28*(9), 5551-5562. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04276-9>
- Benoit, J., & Després, M. (2006). Metal Injection Moulding: A Near Net Shape Fabrication Method for the Manufacture of Turbine Engine Component (p. 38). Communication présentée au In Cost effective manufacture via net shape processing, Neuilly-sur-Seine, France : Research and Technology Organisation (NATO).
- Bourell, D. L. (2016). Perspectives on Additive Manufacturing. *Annual Review of Materials Research*, *46*(1), 1-18. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031606>
- Bourell, D. L., & Wohlers, T. (2020). Introduction to Additive Manufacturing. Dans D. L. Bourell, W. Frazier, H. Kuhn, & M. Seifi (Éds), *Additive Manufacturing Processes* (Vol. 24, pp. 3-10). Materials Park, Ohio : ASM International.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v24.a0006555>
- BSI British Standards. (s.d.). *Additive manufacturing - General principles - Fundamentals and vocabulary*: <https://doi.org/10.3403/30448424>
- Cano, S., Gonzalez-Gutierrez, J., Sapkota, J., Spoerk, M., Arbeiter, F., Schuschnigg, S., ... Kukla, C. (2019). Additive manufacturing of zirconia parts by fused filament fabrication and solvent debinding: Selection of binder formulation. *Additive Manufacturing*, *26*, 117-128. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.01.001>
- Côté, R., Azzouni, M., & Demers, V. (2021). Impact of binder constituents on the moldability of titanium-based feedstocks used in low-pressure powder injection molding. *Powder Technology*, *381*, 255-268.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.12.008>

- Crump, S. S. (1992). *Brevet n° US5121329A*.
- Dass, A., & Moridi, A. (2019). State of the Art in Directed Energy Deposition: From Additive Manufacturing to Materials Design. *Coatings*, 9(7), 418. <https://doi.org/10.3390/coatings9070418>
- Demers, V., Turenne, S., & Scalzo, O. (2015). Impact of binders on viscosity of low-pressure powder injection molded Inconel 718 superalloy. *Journal of Materials Science*, 50(7), 2893-2902. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8853-z>
- Diegel, O. (2014). Additive Manufacturing. Dans *Comprehensive Materials Processing* (pp. 3-18). (S.l.) : Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01000-1>
- Elkins, K., Nordby, H., Janak, C., Iv, R. W. G., Bøhn, H. H., & Baird, D. G. (s.d.). Soft Elastomers for Fused Deposition Modeling, 8.
- Fareh, F., Demers, V., Demarquette, N. R., Turenne, S., & Scalzo, O. (2017). Influence of segregation on rheological properties of wax-based feedstocks. *Powder Technology*, 320, 273-284. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.056>
- Fareh, Fouad. (2016). *Caractérisation des mélanges développés pour le moulage basse pression des poudres métalliques (LPIM)*. L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE.
- Feuerbach, T., Kock, S., & Thommes, M. (2018). Characterisation of fused deposition modeling 3D printers for pharmaceutical and medical applications. *Pharmaceutical Development and Technology*, 23(10), 1136-1145. <https://doi.org/10.1080/10837450.2018.1492618>
- German, R. M., & Bose, A. (1997a). *Injection molding of metals and ceramics*. *Metal Powder Industries Federation*. (S.l.) : (s.n.).
- Ghanbari, A., Alizadeh, M., Ghasemi, E., Rad, R. Y., & Ghaffari, S. (2015). Preparation of optimal feedstock for low-pressure injection molding of Al/SiC nanocomposite. *Science and Engineering of Composite Materials*, 22(5), 549-554. <https://doi.org/10.1515/secm-2013-0209>
- Ghanmi, O., & Demers, V. (2021). Molding properties of titanium-based feedstock used in low-pressure powder injection molding. *Powder Technology*, 379, 515-525. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.068>

- Gibson, I., Rosen, D., & Stucker, B. (2015). *Additive Manufacturing Technologies*. New York, NY : Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>
- Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). *Additive Manufacturing Technologies*. Boston, MA : Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>
- Gloeckle, C., Konkol, T., Jacobs, O., Limberg, W., Ebel, T., & Handge, U. A. (2020). Processing of Highly Filled Polymer–Metal Feedstocks for Fused Filament Fabrication and the Production of Metallic Implants. *Materials*, *13*(19), 4413. <https://doi.org/10.3390/ma13194413>
- Gonc, A. C. (2001a). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, *118*(1-3), 6.
- Gonc, A. C. (2001b). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, *118*(1-3), 193-198.
- Gong, H., Snelling, D., Kardel, K., & Carrano, A. (2019). Comparison of Stainless Steel 316L Parts Made by FDM- and SLM-Based Additive Manufacturing Processes. *JOM*, *71*(3), 880-885. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3207-3>
- Gonzalez-Gutierrez, J., Cano, S., Schuschnigg, S., Kukla, C., Sapkota, J., & Holzer, C. (2018). Additive Manufacturing of Metallic and Ceramic Components by the Material Extrusion of Highly-Filled Polymers: A Review and Future Perspectives. *Materials*, *11*(5), 840. <https://doi.org/10.3390/ma11050840>
- Gonzalez-Gutierrez, J., Beulke, G., & Emri, I. (2012). Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. Dans J. Wang (Éd.), *Some Critical Issues for Injection Molding*. (S.l.) : InTech. <https://doi.org/10.5772/38070>
- Heaney, D. F. (Éd.). (2012). *Handbook of metal injection molding*. Cambridge, UK ; Philadelphia, PA : Woodhead Publishing.
- Herbert, A. J. (1982, août). Solid object generation. *Journal of Applied Photographic Engineering*, pp. 185-188.
- Hidalgo, J., Jiménez-Morales, A., & Torralba, J. M. (2012). Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, *32*(16), 4063-4072. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.023>

Housholder, R. F. (s.d.). *Brevet n° 4247508B1*. US patent.

Huang, R., Urban, A., Jiao, D., Zhe, J., & Choi, J.-W. (2022). Inductive proximity sensors within a ceramic package manufactured by material extrusion of binder-coated zirconia. *Sensors and Actuators A: Physical*, 338, 113497.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113497>

Islam, S. T., Samanta, S. K., Nagahanumaniah, Roy, H., Lohar, A. K., Das, S., & Bandyopadhyay, A. (2018). Rheological Behavior of 316L Stainless Steel Feedstock for μ -MIM. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8152-8158.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.503>

Jones, R., Haufe, P., Sells, E., Iravani, P., Olliver, V., Palmer, C., & Bowyer, A. (2011). RepRap – the replicating rapid prototyper. *Robotica*, 29(1), 177-191.
<https://doi.org/10.1017/S026357471000069X>

Khakbiz, M., Simchi, A., & Bagheri, R. (2005). Analysis of the rheological behavior and stability of 316L stainless steel–TiC powder injection molding feedstock. *Materials Science and Engineering: A*, 407(1-2), 105-113.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.057>

Kodama, H. (1981). Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. *Review of Scientific Instruments*, 52(11), 1770-1773.
<https://doi.org/10.1063/1.1136492>

Kong, X. (s.d.). DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE MELANGES POLYMERES-POUDRES METALLIQUES POUR LE MICRO MOULAGE PAR INJECTION DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLYMER-METALLIC POWDER FEEDSTOCKS FOR MICRO-INJECTION MOLDING, 128.

Kowalski, S. (2005) (s.d.). Rheology based investigation of a polymer-mineral powder mix for low pressure injection moulding, université de Limoges, France. 123.

Kukla, C., Duretek, I., Gonzalez-Gutierrez, J., & Holzer, C. (2017). Rheology of PIM feedstocks. *Metal Powder Report*, 72(1), 39-44.
<https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.03.003>

Laplume, A. O., Petersen, B., & Pearce, J. M. (2016). Global value chains from a 3D printing perspective. *Journal of International Business Studies*, 47(5), 595-609.
<https://doi.org/10.1057/jibs.2015.47>

- Li, M., Du, W., Elwany, A., Pei, Z., & Ma, C. (2020). Metal Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 142(9), 090801. <https://doi.org/10.1115/1.4047430>
- Li, Y., Liu, X., Luo, F., & Yue, J. (2007). Effects of surfactant on properties of MIM feedstock. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1), 1-8. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60039-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60039-9)
- Melchels, F. P. W., Feijen, J., & Grijpma, D. W. (2010). A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials*, 31(24), 6121-6130. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.04.050>
- Mireles, J., Espalin, D., Roberson, D., Zinniel, B., Medina, F., & Wicker, R. (s.d.). Fused Deposition Modeling of Metals, 10.
- Mirzababaei, S., & Pasebani, S. (2019). A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 3(3), 82. <https://doi.org/10.3390/jmmp3030082>
- Mohammadizadeh, M., Lu, H., Fidan, I., Tantawi, K., Gupta, A., Hasanov, S., ... Rennie, A. (2020). Mechanical and Thermal Analyses of Metal-PLA Components Fabricated by Metal Material Extrusion. *Inventions*, 5(3), 44. <https://doi.org/10.3390/inventions5030044>
- Mu, Q., Wang, L., Dunn, C. K., Kuang, X., Duan, F., Zhang, Z., ... Wang, T. (2017). Digital light processing 3D printing of conductive complex structures. *Additive Manufacturing*, 18, 74-83. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.08.011>
- Munz, O. jhon. (s.d.). *Brevet n° 2,775,758*. Us Patent.
- N. Turner, B., Strong, R., & A. Gold, S. (2014). A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling. *Rapid Prototyping Journal*, 20(3), 192-204. <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>
- Norfolk, M., & Johnson, H. (2015). Solid-State Additive Manufacturing for Heat Exchangers. *JOM*, 67(3), 655-659. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1299-6>
- Nötzel, D., Eickhoff, R., & Hanemann, T. (2018). Fused Filament Fabrication of Small Ceramic Components. *Materials*, 11(8), 1463. <https://doi.org/10.3390/ma11081463>

- Nurhudan, A. I., Supriadi, S., Whulanza, Y., & Saragih, A. S. (2021). Additive manufacturing of metallic based on extrusion process: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 66, 228-237. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.04.018>
- Osswald, T. A., & Rudolph, N. (2015). *Polymer Rheology: Fundamentals and applications..* Munich : Hanser Publishers.
- Pack, R. C., & Compton, B. G. (2021). Material Extrusion Additive Manufacturing of Metal Powder-Based Inks Enabled by Carrageenan Rheology Modifier. *Advanced Engineering Materials*, 23(2), 2000880. <https://doi.org/10.1002/adem.202000880>
- Rane, K., & Strano, M. (2019). A comprehensive review of extrusion-based additive manufacturing processes for rapid production of metallic and ceramic parts. *Advances in Manufacturing*, 7(2), 155-173. <https://doi.org/10.1007/s40436-019-00253-6>
- Ren, L., Zhou, X., Song, Z., Zhao, C., Liu, Q., Xue, J., & Li, X. (2017). Process Parameter Optimization of Extrusion-Based 3D Metal Printing Utilizing PW-LDPE-SA Binder System. *Materials*, 10(3), 305. <https://doi.org/10.3390/ma10030305>
- Salmi, M. (2021). Additive Manufacturing Processes in Medical Applications. *Materials*, 14(1), 191. <https://doi.org/10.3390/ma14010191>
- Sampson, R., Lancaster, R., Sutcliffe, M., Carswell, D., Hauser, C., & Barras, J. (2021). The influence of key process parameters on melt pool geometry in direct energy deposition additive manufacturing systems. *Optics & Laser Technology*, 134, 106609. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106609>
- Schwerzel, R. E., Wood, V. E., McGinniss, V. D., & Verber, C. M. (1984). Three-Dimensional Photochemical Machining With Lasers. Dans R. L. Woodin & A. Kaldor (Éds), (p. 90). Communication présentée au 1984 Los Angeles Technical Symposium, Los Angeles. <https://doi.org/10.1117/12.939417>
- Sells, E., Bailard, S., Smith, Z., Bowyer, A., & Olliver, V. (2009). RepRap: The Replicating Rapid Prototyper: Maximizing Customizability by Breeding the Means of Production. Dans F. T. Piller & M. M. Tseng, *Handbook of Research in Mass Customization and Personalization* (pp. 568-580). (S.l.) : World Scientific Publishing Company. https://doi.org/10.1142/9789814280280_0028
- Sercombe, T. B., Schaffer, G. B., & Calvert, P. (1999). Freeform fabrication of functional aluminium prototypes using powder metallurgy. *Journal of Materials Science*, 34(17), 4245-4251.

- Singh, S., Ramakrishna, S., & Singh, R. (2017). Material issues in additive manufacturing: A review. *Journal of Manufacturing Processes*, 25, 185-200. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.006>
- Snow, Z., Nassar, A. R., & Reutzel, E. W. (2020). Invited Review Article: Review of the formation and impact of flaws in powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 36, 101457. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101457>
- Spoerk, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Lichal, C., Cajner, H., Berger, G., Schuschnigg, S., ... Holzer, C. (2018). Optimisation of the Adhesion of Polypropylene-Based Materials during Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Polymers*, 10(5), 490. <https://doi.org/10.3390/polym10050490>
- Standring, T., Blackburn, S., & Wilson, P. (2016). Investigation into Paraffin Wax and Ethylene Vinyl Acetate Blends for Use as a Carrier Vehicle in Ceramic Injection Molding. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(8), 802-817. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1132434>
- Strano, M., Rane, K., Briatico Vangosa, F., & Di Landro, L. (2019). Extrusion of metal powder-polymer mixtures: Melt rheology and process stability. *Journal of Materials Processing Technology*, 273, 116250. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116250>
- Suwanpreecha, C., & Manonukul, A. (2022). A Review on Material Extrusion Additive Manufacturing of Metal and How It Compares with Metal Injection Moulding. *Metals*, 12(3), 429. <https://doi.org/10.3390/met12030429>
- Swainson, W. K. (1977). *Brevet n° 4041476A*. US Patent.
- Tafti, A. A., Demers, V., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of Binder Constituents and Solids Loading on the Rheological Behavior of Irregular Iron-Based Feedstocks. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 143(3), 031002. <https://doi.org/10.1115/1.4048268>
- Terry, S., Fidan, I., & Tantawi, K. (2021). Preliminary investigation into metal-material extrusion. *Progress in Additive Manufacturing*, 6(1), 133-141. <https://doi.org/10.1007/s40964-020-00151-5>
- Thomas, D. S., & Gilbert, S. W. (2014). *Costs and Cost Effectiveness of Additive Manufacturing* (Rapport No. NIST SP 1176). Gaithersburg, MD : National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.1176>

- Thompson, Y., Gonzalez-Gutierrez, J., Kukla, C., & Felfer, P. (2019). Fused filament fabrication, debinding and sintering as a low cost additive manufacturing method of 316L stainless steel. *Additive Manufacturing*, *30*, 100861. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100861>
- Tumbleston, J. R., Shirvanyants, D., Ermoshkin, N., Januszewicz, R., Johnson, A. R., Kelly, D., ... DeSimone, J. M. (2015). Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, *347*(6228), 1349-1352. <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>
- Vafadar, A., Guzzomi, F., Rassau, A., & Hayward, K. (2021). Advances in Metal Additive Manufacturing: A Review of Common Processes, Industrial Applications, and Current Challenges. *Applied Sciences*, *11*(3), 1213. <https://doi.org/10.3390/app11031213>
- Valkenaers, H., Vogeler, F., Ferraris, E., Voet, A., & Kruth, J.-P. (2013). A Novel Approach to Additive Manufacturing: Screw Extrusion 3D-Printing. Dans *Proceedings of the 10th International Conference on Multi-Material Micro Manufacture* (pp. 235-238). Research Publishing Services. <https://doi.org/10.3850/978-981-07-7247-5-359>
- Waalkes, L., Längerich, J., Holbe, F., & Emmelmann, C. (2020). Feasibility study on piston-based feedstock fabrication with Ti-6Al-4V metal injection molding feedstock. *Additive Manufacturing*, *35*, 101207. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101207>
- Waalkes, L., Längerich, J., Imgrund, P., & Emmelmann, C. (2022). Piston-Based Material Extrusion of Ti-6Al-4V Feedstock for Complementary Use in Metal Injection Molding. *Materials*, *15*(1), 351. <https://doi.org/10.3390/ma15010351>
- Waesche, R., Paulick, C., Steinborn, G., Richter, V., & Werner, M. (2007). Joining of Ceramic Components in the Green State via LPIM. *Advanced Materials Research*, *29-30*, 207-210. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.29-30.207>
- Williams, N., & Whittaker, P. (s.d.). Metal AM. THE MAGAZINE FOR THE METAL ADDITIVE MANUFACTURING INDUSTRY. Repéré à <https://www.metal-am.com/wp-content/uploads/sites/4/2017/06/MAGAZINE-Metal-AM-Summer-2017-PDF-sp.pdf>
- Wolff, M., Mesterknecht, T., Bals, A., Ebel, T., & Willumeit-Römer, R. (2019). FFF of Mg-Alloys for Biomedical Application. Dans V. V. Joshi, J. B. Jordon, D. Orlov, & N. R. Neelameggham (Éds), *Magnesium Technology 2019* (pp. 43-49). Cham, Switzerland : Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05789-3_8

- Wu, G., Langrana, N. A., Rangarajan, S., McCuiston, R., Sadanji, R., Danforth, S., & Safari, A. (1999). Fabrication of Metal Components using FDMet: Fused Deposition of Metals. *In Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*, 11-13.
- Yang, H., Lim, J. C., Liu, Y., Qi, X., Yap, Y. L., Dikshit, V., ... Wei, J. (2017). Performance evaluation of ProJet multi-material jetting 3D printer. *Virtual and Physical Prototyping*, 12(1), 95-103. <https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1242915>
- Zhang, X., & Liou, F. (2021). Introduction to additive manufacturing. Dans *Additive Manufacturing* (pp. 1-31). Rolla, MO : Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818411-0.00009-4>
- Zhang, Y., Bai, S., Riede, M., Garratt, E., & Roch, A. (2020). A comprehensive study on fused filament fabrication of Ti-6Al-4V structures. *Additive Manufacturing*, 34, 101256. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101256>