

Simulation numérique et étude expérimentale du déliantage  
thermique par mèche utilisé dans le procédé d'injection de  
poudres métalliques à basse pression

par

Mohamed Amine TURKI

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 JUILLET 2025

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Mohamed Amine Turki, 2025



Cette licence [Creative Commons](#) 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 de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

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

M. Philippe Bocher, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

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

LE 24 JUILLET 2025

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE



## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes et les organismes qui ont soutenu mon parcours et contribué à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour la patience, la force, le courage et la santé qui m'ont permis de mener à bien ce projet de maîtrise. Je suis particulièrement reconnaissant envers mon superviseur, M. Vincent Demers, pour son encadrement, son écoute, sa disponibilité et la confiance qu'il m'a témoignée, ainsi que pour avoir instauré un environnement de travail propice à la réussite.

Mes remerciements s'étendent également au personnel du département de génie mécanique de l'ÉTS pour leur soutien durant toute la période de la maîtrise. Je suis particulièrement reconnaissant à l'ingénieur Éric Marcoux et au technicien Joël Grignon pour leur aide précieuse dans la fabrication du moule.

Je tiens aussi à remercier les post-doctorants Dorian Delbergue et Gabriel Marcil St-Onge, ainsi que les doctorants Atefeh Ayatollahi Tafti et Raphaël Côté, pour leur collaboration et leur partage de connaissances sur les machines et les traitements de déliançage. Mes collègues à la maîtrise, David Langlais et Marianne Coutu, méritent également des remerciements pour leur soutien respectif dans l'utilisation du logiciel Fiji ImageJ et l'injection de mes échantillons. Un grand merci à tous les membres du groupe LOPFA pour leur esprit d'équipe et leur entraide.

Enfin, je renouvelle ma gratitude à M. Vincent Demers, à l'ÉTS et au groupe Mitacs pour la subvention qui a rendu possible la réalisation de mon projet de maîtrise dans de bonnes conditions financières.



# **Simulation numérique et étude expérimentale du déliantage thermique par mèche utilisé dans le procédé d'injection des poudres**

Mohamed Amine TURKI

## **RÉSUMÉ**

Ce mémoire porte sur l'étude du déliantage thermique par mèche appliquée aux pièces obtenues par moulage par injection de poudre à basse pression (LPIM). L'objectif principal est de développer un modèle numérique permettant de simuler l'évolution de la saturation en liant lors de l'extraction thermique, en tenant compte des propriétés des matériaux impliqués.

Le mélange utilisé est composé de 60 % en volume de poudre inoxydable 17-4PH et d'un système de liant à base de cire de paraffine. Ce liant contient 1 vol. % d'acide stéarique (agent tensioactif), 2 vol. % d'éthylène-acétate de vinyle (agent épaisseur) et 7 vol. % de cire de carnauba (agent de rétrécissement), le reste étant de la cire de paraffine. Cette formulation assure une bonne injectabilité des pièces.

Un protocole de déliantage thermique par mèche a été appliquée dans une fournaise à convection forcée, à des températures de 75, 90 et 100 °C, avec des temps de maintien compris entre 1 h et 5 h. L'absorbant utilisé est une poudre d'alumine compacte, positionnée au contact de la pièce pour initier l'extraction capillaire du liant.

Un modèle numérique a été mis en œuvre sous COMSOL Multiphysics pour décrire le transport du liant liquide dans le réseau poreux de la pièce. Les propriétés physiques des matériaux, telles que la perméabilité et la porosité, ont été déterminées par traitement d'images à l'aide du logiciel Fiji ImageJ. Les résultats de simulation ont été comparés aux observations expérimentales afin de valider la pertinence du modèle proposé.

**Mots clés :** Moulage par injection à basse pression (LPIM), déliantage thermique par mèche, transport capillaire, simulation numérique, COMSOL Multiphysics, élimination du liant, acier inoxydable 17-4PH



# **Numerical simulation and experimental study of thermal wick debinding used in the powder injection process**

Mohamed Amine TURKI

## **ABSTRACT**

This thesis focuses on the study of thermal wick debinding applied to parts produced by low-pressure powder injection molding (LPIM). The main objective is to develop a numerical model capable of simulating the evolution of binder saturation during thermal extraction, while accounting for the physical properties of the materials involved.

The injected feedstock consists of 60 vol.% of 17-4PH stainless steel powder and a binder system based on paraffin wax. This binder formulation includes 1 vol.% stearic acid (surfactant), 2 vol.% ethylene-vinyl acetate (thickening agent), and 7 vol.% carnauba wax (shrinkage control agent), with the remainder being paraffin wax. This composition ensures adequate flowability for mold filling.

Thermal wick debinding was carried out in a forced convection furnace at temperatures of 75, 90, and 100 °C, with holding times ranging from 1 to 5 hours. The wicking medium used was a compacted alumina powder, placed in contact with the parts to initiate capillary-driven binder extraction.

A numerical model was developed using COMSOL Multiphysics to simulate liquid binder transport through the porous network of the molded parts. The permeability and porosity of the materials, including the wicking medium, were determined using image analysis performed with Fiji ImageJ. The simulation results were compared with experimental observations to validate the proposed model.

**Keywords:** Low-pressure injection molding (LPIM), wick debinding, capillary transport, numerical simulation, COMSOL Multiphysics, binder removal, 17-4PH stainless steel



## TABLE DES MATIÈRES

|         | Page   |    |
|---------|--|----|
| 1.1     | Description du procédé de moulage par injection de poudre.....   | 3  |
| 1.2     | Les étapes du procédé PIM .....  | 4  |
| 1.2.1   | Préparation du mélange poudre-liant .....  | 4  |
| 1.2.1.1 | Importance du pourcentage de poudre .....  | 6  |
| 1.2.1.2 | Propriétés rhéologiques et indices de mouabilité .....   | 6  |
| 1.2.1.3 | Influence du liant et formulation du mélange .....   | 7  |
| 1.2.1.4 | Systèmes de liants utilisés pour l'acier 17-4PH.....   | 8  |
| 1.2.1.5 | Limitation du procédé et recommandations.....  | 8  |
| 1.2.2   | L'injection des mélanges .....   | 9  |
| 1.2.3   | Le déliantage .....  | 12 |
| 1.2.4   | Le frittage.....   | 19 |
| 1.3     | Performance du procédé PIM conventionnel.....  | 23 |
| 1.4     | Simulation numérique du déliantage par agent mèche .....   | 26 |
| 1.4.1   | Modèles utilisés pour simuler le déliantage par mèche .....  | 27 |
| 1.4.2   | Les logiciels disponibles dans la littérature .....  | 35 |
| 2.1     | Problématique de recherche .....   | 39 |
| 2.2     | Objectifs de recherche.....  | 39 |
| 3.1     | Simulation numérique du déliantage par mèche et détermination des paramètres du modèle.....                              | 41 |
| 3.1.1   | Sélection des modules COMSOL et définition des paramètres d'entrée pour la modélisation du mécanisme de déliantage ..... | 43 |
| 3.1.2   | Étude de maillage adapté et sélection des types de maillage .....  | 45 |
| 3.1.3   | Étude temporelle en deux étapes.....   | 47 |
| 3.2     | Validation de la simulation et méthodologie expérimentale.....   | 49 |
| 3.2.1   | Préparation des matières premières .....   | 50 |
| 3.2.1.1 | Caractéristiques de la poudre métallique .....   | 51 |
| 3.2.1.2 | Formulation du système de liant.....   | 52 |
| 3.2.1.3 | Caractérisation des mélanges poudre-liant .....  | 54 |
| 3.2.2   | Injection des pièces .....   | 57 |
| 3.2.3   | Déliantage par mèche : protocole expérimental et conditions opératoires  | 58 |
| 3.3     | Avant-propos du chapitre 4.....  | 61 |
| 4.1     | Abstract .....   | 63 |
| 4.2     | Introduction.....  | 64 |
| 4.3     | Methodology .....  | 68 |
| 4.3.1   | Feedstock preparation and molding .....  | 68 |
| 4.3.2   | Thermal wick-debinding treatment.....  | 71 |
| 4.3.3   | Numerical modeling of thermal wick-debinding process .....   | 73 |
| 4.3.3.1 | Problem formulation and governing equations.....   | 73 |
| 4.3.3.2 | Determination of simulation parameters.....  | 82 |
| 4.4     | Results and discussion .....   | 87 |
| 4.4.1   | Calculation of the binder saturation .....   | 87 |
| 4.4.2   | Validation of the model .....  | 92 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 4.4.2.1   | Comparison of the binder saturation.....             | 92  |
| 4.4.2.2   | Visualization of the binder distribution .....       | 94  |
| 4.4.3     | Study of the influence of process parameters .....   | 97  |
| 4.5       | Conclusion .....                                     | 101 |
| 4.6       | Author Contributions .....                           | 102 |
| 4.7       | Funding .....  | 102 |
| 4.8       | Data Availability Statement.....                     | 103 |
| 4.9       | Conflicts of Interest.....                           | 103 |
|           | CONCLUSION .....                                     | 105 |
|           | RECOMMANDATIONS .....                                | 107 |
| ANNEXE I  | GUIDE DE TRAITEMENT DES IMAGES AVEC FIJI/IMAGEJ..... | 109 |
| ANNEXE II | PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE DÉLIANTAGE THERMIQUE...    | 119 |
|           | BIBLIOGRAPHIE.....                                   | 131 |

## LISTE DES TABLEAUX

|             | Page   |    |
|-------------|--|----|
| Tableau 1.1 | Récapitulatifs des différentes techniques de déliantage, extrait de Moinard (2011).....  | 17 |
| Tableau 1.2 | Comparaison des caractéristiques mécaniques et physiques du procédé MPIM par rapport aux autres procédés, tiré de Heaney (2018)..... | 23 |
| Tableau 1.3 | Les polymères typiques utilisés pour LPIM .....  | 25 |
| Tableau 1.4 | Tableau récapitulatif des paramètres de procédé LPIM.....  | 26 |
| Tableau 1.5 | Valeurs des coefficients A et B selon les domaines de la pièce et de l'agent de mèche.....   | 33 |
| Tableau 1.6 | Exemples des travaux sur la modélisation de différents types de déliantage .....   | 36 |
| Tableau 1.6 | Exemples des travaux sur la modélisation de différents types de déliantage (suite ).....   | 37 |
| Tableau 3.1 | Propriétés physiques des constituants du liant.....  | 57 |
| Tableau 4.1 | Properties and proportion of feedstock constituents .....  | 70 |
| Tableau 4.2 | Properties of the fluids and computational domains .....   | 86 |



## LISTE DES FIGURES

|             | Page   |
|-------------|--|
| Figure 1.1  | Diagramme schématique du procédé PIM, adaptée de Nayak et al. (2020)....4  |
| Figure 1.2  | Préparation du mélange poudre-liant : (a) en petite quantité dans un creuset chauffé, (b) dans une extrudeuse tiré de Tang (2013) .....5   |
| Figure 1.3  | Morphologie de la poudre d'acier inoxydable 17-4PH, (a) atomisée par gaz, (b) atomisée par l'eau, tirée de Lebel (2013) .....6   |
| Figure 1.4  | Schéma de l'influence des paramètres d'injection sur les pièces moulées extrait de de Moinard (2011) .....10   |
| Figure 1.5  | Vue en coupe d'une pièce injectée montrant la ségrégation de la poudre, validée par simulation numérique Adaptée de Ghanmi (2019) .....11  |
| Figure 1.6  | Schéma de l'élimination progressive du liant (a) $t1 = 0$ , (b) $t2 > t1$ , et (c) $t3 > t2$ , tirée de Lebel (2013).....12  |
| Figure 1.7  | Schéma illustrant les différents types de déliantage, (A) déliantage au solvant et thermique, (B) déliantage thermique, (C) déliantage par mèche, et (D) déliantage catalytique, tiré de Porter (2003) .....14 |
| Figure 1.8  | Schéma des différentes phases de frittage , adapté de Rai (2014).....19  |
| Figure 1.9  | Microstructures de l'alliage Fe-50Ni fritté dans (a) une atmosphère d'argon, (b) une atmosphère d'azote, (c) une atmosphère d'hydrogène et (d) une atmosphère de vide, tirées de Ma et al. (2013) .....20      |
| Figure 1.10 | Micrographs of PIMed 17-4 PH stainless steel specimens sintered at the various temperatures of: (a) 900 °C, (b) 1100 °C, (d) 1250 °C, (e) 1350 °C, tirées de Sung et al. (2002) .....22                        |
| Figure 1.11 | a) Répartition par domaines des applications PIM, tirée de Applications du PIM-MIM (2016), b) Exemples de pièces fabriquées selon le procédé PIM, tirée de Sandeepnc (2010).....24                             |
| Figure 1.12 | Schéma du mécanisme de déliantage par mèche : (a) État initial à $t = 0$ , (b) Déliantage en progression à $t = t1$ , et (c) Fin du déliantage à $t = t2$ ; $t2 > t1$ , proposé par German (1987).....27       |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figure 1.13 | Comparaison du modèle de German avec des résultats expérimentaux typiques tels que ceux rapportés par Patterson et Aria (1989).....   | 29 |
| Figure 1.14 | Schéma du mécanisme de déliantage par mèche, proposé par Vetter et al. (1994) .....   | 30 |
| Figure 1.15 | (a) Modèle de déliantage par mèche, (b) Schéma de l'étendue de la pénétration du liant (marquée par une région jaune) dans la poudre absorbante pendant le déliantage, tirée de Somasundram et al. (2008) .....   | 31 |
| Figure 1.16 | (a) Saturation moyenne des compacts lors du déliantage par mèche à 100°C, et (b) Répartition du liant du centre vers le bord, tirée de Somasundram et al. (2008) .....  | 32 |
| Figure 1.17 | (a) Schéma du modèle de déliantage, (b) Comparaison simulation/ expérience (Brooks–Corey), tirée de Somasundram et al. (2008) .....   | 35 |
| Figure 3.1  | a) Organigramme de la méthodologie de simulation et de validation, et b) schéma d'interaction entre les modules COMSOL illustrant les équations couplées, les paramètres d'entrée ( $K$ , $\mu$ , $Pc$ ) et la sortie (saturation $S$ ).....  | 43 |
| Figure 3.2  | Illustration du maillage appliqué au modèle numérique : (a) vue globale du maillage triangulaire, (b) détail de la zone avec le premier niveau de raffinement, (c) application des couches limites au niveau des interfaces critiques (Zooms 1 et 2 montrent les détails du maillage à l'échelle locale)..... | 47 |
| Figure 3.3  | (a) MEB Hitachi S-3600N pour l'observation des particules, (b) Analyseur granulométrique laser Beckman Coulter LS 13-320 avec système de dispersion sèche .....   | 52 |
| Figure 3.4  | Aspect des constituants du système.....   | 54 |
| Figure 3.5  | Équipements de caractérisation du système poudre-liant.....   | 57 |
| Figure 3.6  | (a) Schéma d'une presse à injection LPIM utilisée pour le moulage de pièces en acier (adapté de Lamarre, Demers et al., 2017) ; (b) Modèle CAO du moule conçu pour l'injection d'éprouvettes cylindriques .....   | 58 |
| Figure 3.7  | (a) Vue d'ensemble du bateau de déliantage à mèche thermique, (b) du four de déliantage et de l'emplacement du bateau de déliantage, (c-d) cycles typique de déliantage .....   | 60 |
| Figure 3.8  | Configuration expérimentale du déliantage par mèche :a) pièces totalement submergées dans l'agent mèche ;b) utilisation de plaques de quartz pour obtenir une distribution 2D .....   | 60 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figure 4.1  | Scanning electron microscope observations and particle size distribution of the (a-b) stainless steel powder, and (c-d) alumina powder .....   | 69  |
| Figure 4.2  | Injection setup showing (a) the molding press, and (b) an exploded view of the mold cavity used to produce cylindrical green parts .....   | 71  |
| Figure 4.3  | Illustration of the debinding setup with two green parts sandwiched between quartz plates (a-b) before debinding and (c-d) during debinding from top and side views, (e) green parts settled on quartz in an alumina bed and a metallic container, (f) parts buried in alumina, and (g) schematic representation of the debinding cycles ..... | 73  |
| Figure 4.4  | Assessment of the pore size distribution index in the part computational domain.....   | 79  |
| Figure 4.5  | Viscosity profile of the binder obtained at different temperatures.....  | 82  |
| Figure 4.6  | Steps required to assess the permeability and capillary pressure in the computational domains: (a-b) SEM observations of the stainless steel and alumina powders, (c-d) filtering and contouring using Fiji, (e-f) meshing of the porosity zones and definition of the domains .....   | 84  |
| Figure 4.7  | Calculation of the minimum capillary pressure for the part .....   | 85  |
| Figure 4.8  | Evolution of binder saturation in the parts and wicking medium at different times for a debinding at 100°C using (a-d) the Level Set method, and (e-h) Multiphase Flow in Porous Media method .....  | 89  |
| Figure 4.9  | Thermograms obtained using an isothermal profile at 450°C.....   | 92  |
| Figure 4.10 | Comparison between experimental and simulated saturation as a function of (a) debinding temperature (for 2 h), and (b) debinding time (debound at 100°C) .....   | 94  |
| Figure 4.11 | SEM observations of the (a-b) injected, and (c-j) debound parts taken at the center and edge.....  | 96  |
| Figure 4.12 | Influence of the gap distance on the spatial distribution of the binder over debinding time .....  | 98  |
| Figure 4.13 | Influence of the part geometry on the spatial distribution of the binder over debinding time .....   | 99  |
| Figure 4.14 | Influence of the (a) gap distance, and (b) part geometry on the mean saturation.....   | 101 |



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

|       |   |
|-------|---|
| ATG   | Analyse ThermoGravimétrique (ThermoGravimetric Analysis)                              |
| CAD   | Conception assistée par ordinateur (Computer-Aided Design)                            |
| CW    | Cire de carnauba (Carnauba Wax)   |
| DL    | Loi de Darcy (COMSOL) (Darcy's Law)   |
| DSC   | Analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)             |
| EVA   | Éthylène-acétate de vinyle (Ethylene Vinyl Acetate)                                   |
| FEM   | Méthode des éléments finis (Finite Element Method)                                    |
| GM    | Géométrie/Matériaux (COMSOL) (Geometry/Materials)                                     |
| HE    | Transfert de chaleur dans les solides (COMSOL) Heat Transfer in Solids)               |
| HPIM  | Moulage par injection à haute pression (High Pressure Injection Molding)              |
| IC/BC | Conditions initiales/aux limites (COMSOL) (Initial/Boundary Conditions)               |
| LDPE  | Polyéthylène basse densité (Low-Density Polyethylene)                                 |
| LPIM  | Moulage par injection à basse pression (Low Pressure Injection Molding)               |
| MESH  | Maillage (COMSOL) (Meshing Module)  |
| MIM   | Moulage par injection de métal (Metal Injection Molding)                              |
| PIM   | Moulage par injection de poudre (Powder Injection Molding)                            |
| PSD   | Distribution granulométrique (Particle Size Distribution)                             |
| PTPM  | Transport de phase dans les milieux poreux (COMSOL) (Phase Transport in Porous Media) |
| PW    | Cire de paraffine (Paraffin Wax)  |
| SA    | Acide stéarique (Stearic Acid)  |
| SEM   | Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy)                    |
| SP    | Paramètres d'étude (COMSOL) (Study Parameters)  |
| TS    | Étude dépendante du temps (COMSOL) (Time-Dependent Study)                             |

vol. % Pourcentage volumique (Volume percent)

wt. % Pourcentage massique (Weight percent)

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

| <b>Symbol</b>       | <b>Désignation</b>                             | <b>Unité</b>                           |
|---------------------|--|--|
| $\mu_{binder}$      | Viscosité dynamique du liant                   | Pa·s                                   |
| $\mu_{argon}$       | Viscosité dynamique du gaz argon               | Pa·s                                   |
| $\mu$               | Viscosité dynamique (valeur générique)         | Pa·s                                   |
| $\tau$              | Taux de cisaillement                           | s <sup>-1</sup>                        |
| $T$                 | Température                                    | °C ou K                                |
| $t$                 | Temps  | s ou h                                 |
| $m$                 | Masse  | g                                      |
| $\eta$              | Paramètre d'épaisseur d'interface              | m                                      |
| $p$                 | Pression totale                                | Pa ou MPa                              |
| $P$                 | Pression capillaire                            | Pa                                     |
| $P_d$               | Pression capillaire minimale                   | Pa                                     |
| $K$                 | Perméabilité du milieu poreux                  | m <sup>2</sup>                         |
| $\rho$              | Masse volumique                                | g/cm <sup>3</sup> ou kg/m <sup>3</sup> |
| $\varepsilon$       | Porosité réelle                                | - ou %                                 |
| $\varepsilon_{eff}$ | Porosité effective corrigée pour la simulation | - ou %                                 |
| $S$                 | Saturation en liant                            | % ou -                                 |
| $S_{mean}$          | Saturation moyenne déterminée avec COMSOL      | vol. %                                 |
| $S_r$               | Saturation irréductible                        | -                                      |
| $z, r$              | Coordonnées spatiales (axiale et radiale)      | mm                                     |
| $d$                 | Distance entre les pièces dans la simulation   | mm                                     |
| $D$                 | Diamètre équivalent des particules             | µm                                     |



## INTRODUCTION

Ce mémoire présente les résultats d'un projet de maîtrise recherche mené au sein du département de génie mécanique de l'École de technologie supérieure (ÉTS) de Montréal, à l'unité de recherche Laboratoire d'optimisation des procédés de fabrication avancés (LOPFA). Ce projet explore la simulation numérique de l'étape de déliantage par mèche pour le procédé de moulage par injection de poudres métalliques qui, à terme, permettra de mieux comprendre les mécanismes en jeu.

Le procédé (PIM) consiste à produire des composants métalliques et céramiques hautes performances de forme complexe de manière économique en combinant la métallurgie des poudres avec l'injection conventionnelle des plastiques. Ce procédé comprend quatre étapes principales, à savoir la préparation du mélange de matières premières converti en granulés, suivie de la mise en forme par le moulage par injection des pièces avant de subir un traitement de déliantage (extraction du polymère), et enfin effectuer le frittage afin d'obtenir des composants offrant une densité élevée et d'excellentes propriétés mécaniques.

Dans ce contexte, l'élimination du polymère est l'une des étapes les plus critiques dans la technologie de fabrication de poudres métalliques. L'étape de déliantage requiert des temps très longs afin d'éliminer la totalité du liant. De plus, le contrôle de l'extraction du liant nécessite un bon choix de cycle de déliantage et une atmosphère appropriée, puisqu'à cette étape, il y a un risque d'apparition de défauts dus au retrait des pièces ou à une oxydation. D'où l'importance d'étudier le problème du déliantage dans le but d'optimiser les paramètres de ce traitement et de minimiser les défauts lors de l'extraction du liant.

Ce document est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre constitue une revue de la littérature portant sur les différentes variantes du procédé PIM et un état de l'art des études existantes concernant l'étape d'extraction du liant, avec un focus particulier sur les travaux de simulation réalisés pour modéliser cette étape. Le deuxième chapitre expose la problématique de l'étude et décrit les objectifs à atteindre. Le troisième chapitre présente la méthodologie

utilisée pour créer un modèle adapté au mécanisme d'extraction du liant, et pour valider ce modèle à l'aide de données expérimentales. Ensuite, le quatrième chapitre détaille le modèle de déliantage proposé à travers un article scientifique soumis au journal Powders. Enfin, ce travail se conclut par une synthèse des résultats et quelques recommandations pour de futurs travaux de recherche.

# CHAPITRE 1

## REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre propose une analyse approfondie de la littérature relative au procédé de moulage par injection des poudres (PIM). Il débute par une présentation générale de ce procédé, suivie d'une description détaillée des différentes étapes qui le constituent. L'accent est également mis sur l'état des connaissances spécifiquement sur l'étape du déliantage permettant d'étudier les différentes techniques conventionnelles d'extraction du liant. Dans un second volet, le chapitre met en avant les avantages du procédé (PIM) en le comparant avec d'autres technologies de fabrication de métaux. Par la suite, il décrit en détail la déclinaison du procédé de moulage par injection de poudres à basse pression (LPIM), avant de conclure par une présentation des modèles mathématiques et des simulations numériques spécifiquement utilisés pour déliantage par mèche des pièces produites par LPIM.

### 1.1 Description du procédé de moulage par injection de poudre

Le procédé de moulage par injection métallique (PIM) présenté dans la Figure 1.1 (Nayak, Patel, Ramesh, Desai, & Samanta, 2020) est un procédé de fabrication de pièces de formes complexes généralement de petites à base d'une poudre métallique. Il combine la technologie de métallurgie de poudre avec la technique d'injection de matières plastiques, où la poudre est combinée au polymère fondu pendant l'injection. Le procédé PIM comporte quatre étapes séquentielles. L'étape initiale consiste à créer une composition de fines poudres métalliques mélangées à un liant polymère fondu, ce qui facilite le déplacement de la poudre durant l'étape suivante (Figure 1.1a). Cette composition est ensuite injectée dans la cavité du moule (Figure 1.1b) pour obtenir une pièce à vert contenant la poudre et le liant polymérique. La pièce brute obtenue subit par la suite une étape de déliantage (Figure 1.1c) visant à retirer la majeure partie du liant, suivie d'une étape de frittage (Figure 1.1d) pour transformer la pièce en un produit entièrement métallique qui est caractérisée par une microstructure granulaire contenant une faible fraction volumique de porosités généralement inférieure à 5%.

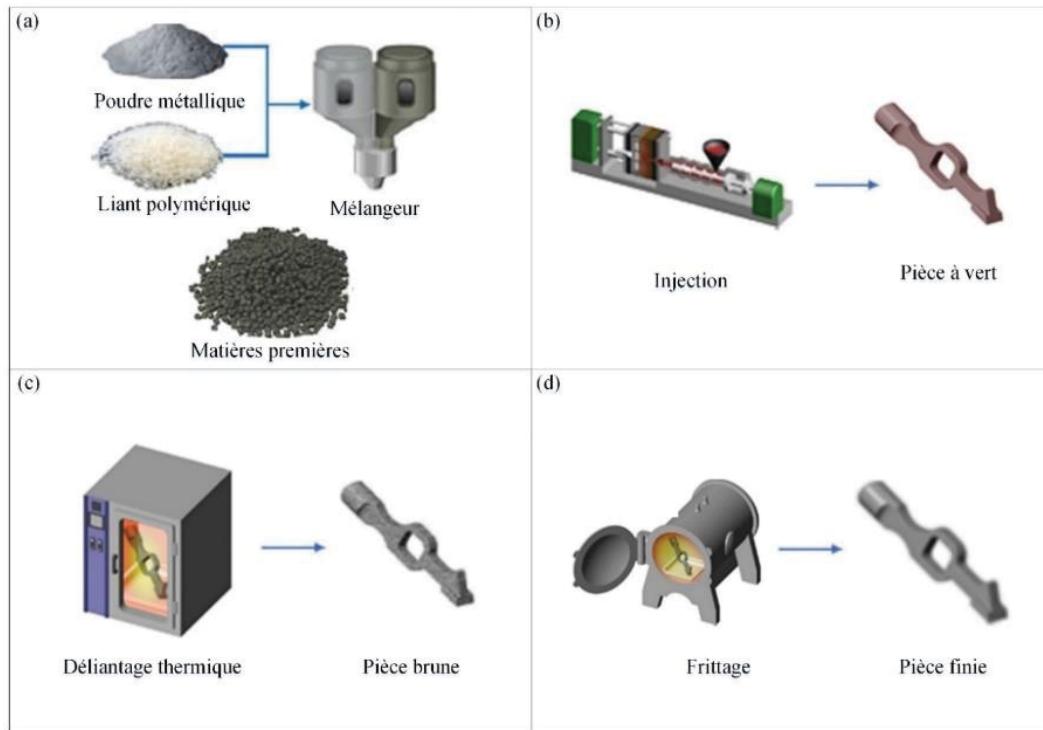


Figure 1.1 Diagramme schématique du procédé PIM  
adaptée de Nayak et al. (2020)

## 1.2 Les étapes du procédé PIM

### 1.2.1 Préparation du mélange poudre-liant

La première étape du procédé (PIM) consiste à préparer le mélange de poudres et le polymère fondu spécifique qui sont essentiels à la réussite du processus de fabrication. Ces mélanges, appelés "feedstocks", sont généralement composés de poudres métalliques associées à des liants polymères. La fabrication des mélanges commence par le choix des matériaux de base : une poudre métallique (comme l'acier inoxydable 17-4PH et 316L, le titane et ses alliages, etc.), qui sont des matériaux difficiles à mettre en forme par des procédés conventionnels comme l'usinage, le forgeage, ou encore le moulage. Pour ces matériaux, le moulage par injection de poudre est souvent préféré en raison de sa capacité à produire des formes complexes avec une précision élevée. Le système de liant est composé de polymères à haut ou à bas point de fusion, adaptés au processus d'injection pour assurer une bonne fluidité du

mélange et faciliter le démoulage (D. Heaney, 2012). Le processus de mélange est effectué à différentes températures afin d'optimiser les propriétés rhéologiques du mélange, c'est-à-dire la manière dont le matériau se déforme et s'écoule sous l'effet de la pression lors de l'injection. Ces propriétés sont cruciales pour assurer une bonne injectabilité du mélange dans des moules complexes, tout en minimisant les défauts tels que la ségrégation ou les bulles d'air. Pour produire ces mélanges, différents types de mélangeurs sont utilisés, notamment des mélangeurs internes, tels que des creusets chauffés sur un dispositif de chauffage Figure 1.2a, pour les petites quantités, ou des extrudeuses pour les grandes séries Figure 1.2b (Tang). Le creuset chauffé permet de mélanger les matériaux à une température déterminée, ce qui garantit une homogénéisation optimale, en particulier pour les mélanges de faible volume. Le choix du mélangeur dépend de la quantité de mélange à préparer et de la précision requise pour l'homogénéiser.

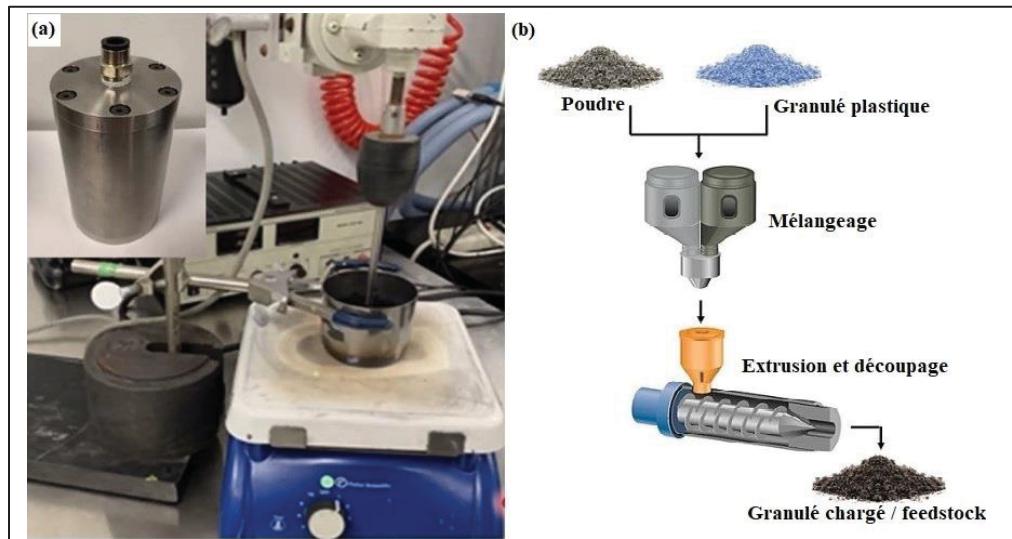


Figure 1.2 Préparation du mélange poudre-liant : (a) en petite quantité dans un creuset chauffé, (b) dans une extrudeuse

tiré de Tang (2013)

Le rôle du liant est de transporter la poudre vers la cavité du moule, d'assurer la résistance du produit moulé et de maintenir la forme de la pièce jusqu'à l'étape de déliantage. Le système de liant doit posséder une faible viscosité et offrir une bonne fluidité pour l'injection, un faible poids moléculaire pour faciliter le déliantage, ainsi que l'ajout d'un agent tensioactif peu

coûteux et respectueux de l'environnement pour améliorer l'adhérence poudre-liant et favoriser une distribution homogène du mélange (Muhammad Rafi Raza, Ahmad, Omar, & German, 2011). La répartition du liant est influencée par la forme de la poudre utilisée. La Figure 1.3(LEBEL, 2013) illustre les différentes morphologies des poudres. Généralement, la poudre atomisée par gaz est de forme sphérique (Figure 1.3a), tandis que la poudre atomisée par l'eau présente une géométrie irrégulière (Figure 1.3b).

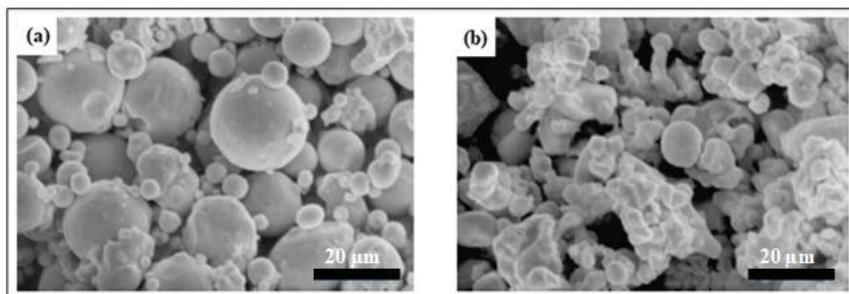


Figure 1.3 Morphologie de la poudre d'acier inoxydable 17-4PH,  
 (a) atomisée par gaz, (b) atomisée par l'eau  
 tirée de Lebel (2013)

#### 1.2.1.1 Importance du pourcentage de poudre

Trouver le pourcentage optimal de poudre est très important afin d'obtenir un bon compromis entre l'injectabilité et la frittabilité des pièces, i.e. de déterminer la fraction volumique de poudre pour obtenir un remplissage homogène du moule et une bonne densification lors du traitement thermique de frittage. González-Gutiérrez et al. ont confirmé qu'un pourcentage de poudre inférieur à 50 vol. %, produisait une densité frittée des pièces étaient réduites, mais qu'un pourcentage de poudre supérieur à 60 vol. % générait une viscosité trop élevée et donc des difficultés lors de l'étape du moulage (González-Gutiérrez, Stringari, & Emri, 2012).

#### 1.2.1.2 Propriétés rhéologiques et indices de mouabilité

Ibrahim et al ont montré que l'optimisation des propriétés rhéologiques pouvait être faite en évaluant la viscosité, l'énergie d'activation à l'écoulement et l'indice de sensibilité au taux de

cisaillement, utilisé ensuite dans un indice de moulabilité (Ibrahim, Muhamad, & Sulong, 2009). Ils ont trouvé qu'une fraction volumique de poudre de 61.5 % contribuait à stabiliser le mélange sur une plage d'utilisation normale. Ils ont observé expérimentalement que la viscosité du mélange augmente avec l'augmentation du pourcentage de la charge solide, la diminution de la température et la vitesse de cisaillement (M. I. Ibrahim et al., 2009). Raza et al. ont ajouté que les formulations avec 60 et 65 % en volume de poudre possèdent une viscosité inférieure à  $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , ce qui se traduit par un comportement rhéofluidifiant approprié pour le procédé PIM (Muhammad Rafi Raza et al., 2011). De plus, la même équipe de recherche ont validé une année plus tard qu'une fraction volumique à 60% produisait une distribution homogène où le liant remplissait tous les vides entre les particules (M Rafi Raza, Ahmad, Omar, German, & Muhsan, 2012).

### **1.2.1.3 Influence du liant et formulation du mélange**

González-Gutiérrez et al. ont souligné l'importance de l'homogénéité du mélange, car une bonne répartition de la poudre dans le liant réduit la ségrégation pendant l'injection, permettant ainsi d'obtenir des pièces avec un retrait uniforme dans toutes les directions après le déliantage et le frittage. Ils ont recommandé d'améliorer les performances du liant pour accroître la fluidité à l'état fondu et les propriétés mécaniques à l'état solide, ainsi que d'utiliser une distribution granulométrique de la poudre multimodale tout en évitant l'agglomération des nanoparticules (González-Gutiérrez et al., 2012). Aslam et al. ont noté que la qualité du mélange de matières premières affecte les étapes de moulage et de déliantage. Ils ont souligné que le mélange doit être homogène, avec une charge maximale en poudre, et présenter une stabilité de forme et une bonne résistance après moulage (Aslam, Ahmad, Bm-Yousoff, et al., 2016). Ils ont également découvert que les formulations optimales sont celles qui possèdent l'énergie d'activation à l'écoulement la plus faible, favorisant l'écoulement du mélange dans le moule, et que toutes les formulations présentent un indice d'écoulement inférieur à 1, indiquant un comportement rhéofluidifiant (Aslam, Ahmad, Bm-Yousoff, et al., 2016).

#### **1.2.1.4 Systèmes de liants utilisés pour l'acier 17-4PH**

Le système de liant couramment utilisé dans le procédé LPIM avec des poudres d'acier inoxydable 17-4PH est principalement à base de cires, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, telles que la cire de paraffine, la cire de carnauba, ou la cire d'abeille. La cire de paraffine est particulièrement prisée en raison de ses propriétés rhéologiques stables, de sa faible viscosité et de son coût réduit. L'ajout d'un agent surfactant, tel que l'acide stéarique ou l'acide oléique, améliore l'interaction chimique entre la poudre métallique et le mélange de cire. Pour augmenter artificiellement la viscosité du mélange et prévenir la séparation entre le liant et la poudre, un agent épaississant comme l'(EVA) ou le (PE) peut être intégré. Cela permet d'obtenir un mélange LPIM avec une viscosité beaucoup plus faible tout en assurant une bonne homogénéité (Côté, 2020).

#### **1.2.1.5 Limitation du procédé et recommandations**

Pour le procédé (LPIM), Hidalgo et al. ont mis en évidence un problème de formation de vides d'air, apparaissant sous forme de lacunes. Ces vides résultent d'une inefficacité du liant à dissoudre ou à évacuer les gaz présents dans le mélange, ce qui peut compromettre la qualité des pièces finales (Hidalgo, Abajo, Jiménez-Morales, & Torralba, 2013). Le choix du système de liants est donc un facteur important dans ce procédé. Par exemple, J. Hidalgo et al. ont étudié l'effet d'un système de liant secondaire sur le procédé (LPIM) de charges mélange à base de zircone solubles dans l'eau. Ils ont montré que les pièces à base de (CAB) nécessitaient beaucoup plus de temps pour se rigidifier par rapport au (LDPE) rendant l'extraction de la pièce du moule difficile (Hidalgo et al., 2013). Ainsi, Plusieurs chercheurs ont recommandé que le mélange de matière première approprié pour ce procédé présente un comportement pseudo-plastique (Aslam, Ahmad, Yusoff, et al., 2016). De plus, Nadja Schlechtriemen et al. ont énoncé que la rhéologie du mélange de matière première est influencée par la surface spécifique du mélange de poudre, et qu'il faut éviter les gradients de densité afin d'obtenir des pièces frittées sans distorsion de forme et sans dommage (Schlechtriemen, Knitter, Haußelt, & Binder, 2013).

### 1.2.2 L'injection des mélanges

L'injection est la deuxième étape du procédé (PIM) à la suite de la formulation du mélange, où ce dernier est injecté à l'état fondu dans la cavité d'un moule permettant de produire des pièces de forme complexe. Cette étape est influencée par le choix des paramètres de moulage, tels que le débit de la matière première, la température et la pression d'injection, ainsi que la température du moule, qui doivent tous être contrôlés afin de fabriquer avec succès des pièces complètes et sans défaut. Le système de liants joue un rôle important pour assurer un bon écoulement du mélange. La Figure 1.4 ci-dessous illustre l'influence des paramètres de moulage tels que la pression, la vitesse et la température d'injection sur les composants moulés. Cette figure montre clairement les différentes zones de défauts potentiels en fonction des variations de ces paramètres. Par exemple, un remplissage non uniforme, une adhérence à la paroi à basse température, ou un jet libre à une température d'injection élevée peuvent se produire avec l'application d'une vitesse et d'une pression d'injection élevées. De même, une température ou une pression mal ajustée peut entraîner des problèmes tels que la présence de cavités, des pièces incomplètes. Sur cette figure, on observe que l'injection correcte est atteinte dans une zone bien définie où la pression, la température, et la vitesse d'injection sont correctement équilibrées. Tout écart par rapport à ces paramètres optimaux peut entraîner divers défauts de moulage, indiqués par les différentes zones autour de l'ellipse centrale. Par conséquent, cette figure souligne l'importance d'un contrôle précis des conditions de moulage pour obtenir des pièces de qualité sans défauts.

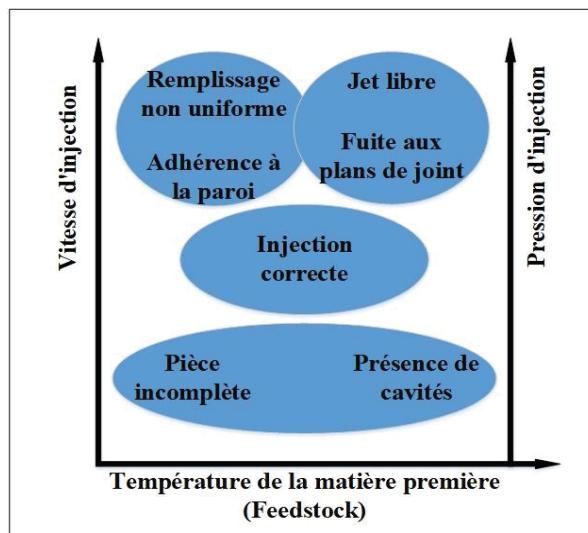


Figure 1.4 Schéma de l'influence des paramètres d'injection sur les pièces moulées  
extrait de Moinard (2011)

Hidalgo et al. ont souligné que la résistance de la pièce à vert dépend des propriétés mécaniques des constituants polymériques, de l'interaction poudre-liant, de la dispersion, de l'homogénéité, de la présence de défauts internes comme l'air emprisonné, et des contraintes résiduelles après injection. En ce sens, ils ont noté qu'un système de liant PEG-CAB produisait une meilleure rétention de la forme injectée comparativement à un système PEG-LDPE (Hidalgo et al., 2013). Parmi les essais expérimentaux réalisés dans les travaux antérieurs, on trouve la caractérisation des pièces moulées, incluant les mesures de masse, la détermination de la rugosité de surface, la mesure des dimensions et l'observation de la dispersion de la poudre dans le liant. Outre ces tests, les recherches se concentrent également sur la simulation numérique de l'injection pour déterminer les paramètres d'injection optimaux et prédire l'apparition de défauts. À titre d'exemple, la phase de remplissage du moule d'une pièce complexe a été simulée numériquement avec Autodesk Moldflow Synergy 2019 (O Ghanmi & Demers, 2021). Les principaux résultats obtenus indiquent que la viscosité des mélanges peut être influencée par les proportions des liants et des poudres utilisées. L'ajout d'acide stéarique a conduit à une augmentation inattendue de la viscosité, attribuée à l'amélioration de l'homogénéité des particules métalliques dans le mélange, ce qui augmente la friction interne. Les simulations numériques ont confirmé ces observations expérimentales, montrant une

bonne corrélation entre les temps d'injection, les formes de front de matière, et les prédictions de l'apparition de défauts de ségrégation comme le montre la Figure 1.5 ci-dessous. Une zone de ségrégation, avec une faible concentration de grosses particules, a été identifiée et validée expérimentalement par analyse thermogravimétrique.

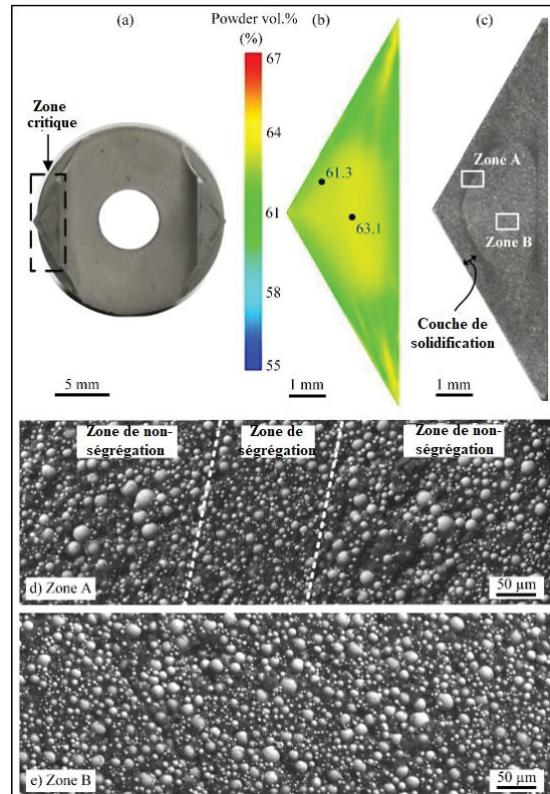


Figure 1.5 Vue en coupe d'une pièce injectée montrant la ségrégation de la poudre, validée par simulation numérique  
Adaptée de Ghanmi (2019)

En 2016, un concept innovant de presse à injection a été mis au point à l'École de technologie supérieure, visant à éliminer le phénomène de ségrégation dans le processus LPIM. Ce concept, proposé par Lamarre, repose sur l'utilisation d'une table coulissante qui supprime la conduite d'injection traditionnelle. Grâce à ce système, le mélange non injecté peut être facilement renvoyé dans le réservoir, réduisant ainsi le risque de stagnation et de ségrégation. Lamarre a développé et fabriqué une machine LPIM fonctionnant selon ce principe, qui est actuellement utilisée à l'ÉTS. Le procédé LPIM présente l'avantage d'exiger un équipement moins coûteux

et de consommer moins d'énergie en raison des températures d'injection relativement basses. Bien que cette technologie permette de réduire les coûts de production, car l'injection se fait à des pressions et des températures bien inférieures à celles du HPIM, son application à la fabrication de pièces métalliques reste encore relativement récente et nécessite davantage de recherches pour être pleinement optimisée. Ce projet se concentre sur le développement de matières premières à faible viscosité adaptées à l'injection à basse pression, mettant ainsi en avant l'approche LPIM. La plupart des travaux réalisés jusqu'à présent se sont concentrés sur des pièces LPIM de géométrie simple, à l'exception de l'étude menée par (Oussema Ghanmi, 2019), qui a exploré des géométries plus complexes.

### 1.2.3 Le déliantage

L'étape qui suit la fabrication des pièces dans le procédé PIM est le déliantage, qui consiste à extraire le liant des pièces moulées afin de laisser un réseau de poudres contenant peu ou pas de liant polymérique.

La Figure 1.6 présente un schéma illustrant l'évolution de l'extraction du liant au fil du temps de déliantage. Elle montre l'état initial des pièces fabriquées (Figure 1.6a), où le liant qui est initialement réparti dans la porosité de la poudre métallique, est progressivement évacué (Figure 1.6b) pour obtenir un réseau principalement constitué de poudre (Figure 1.6c).

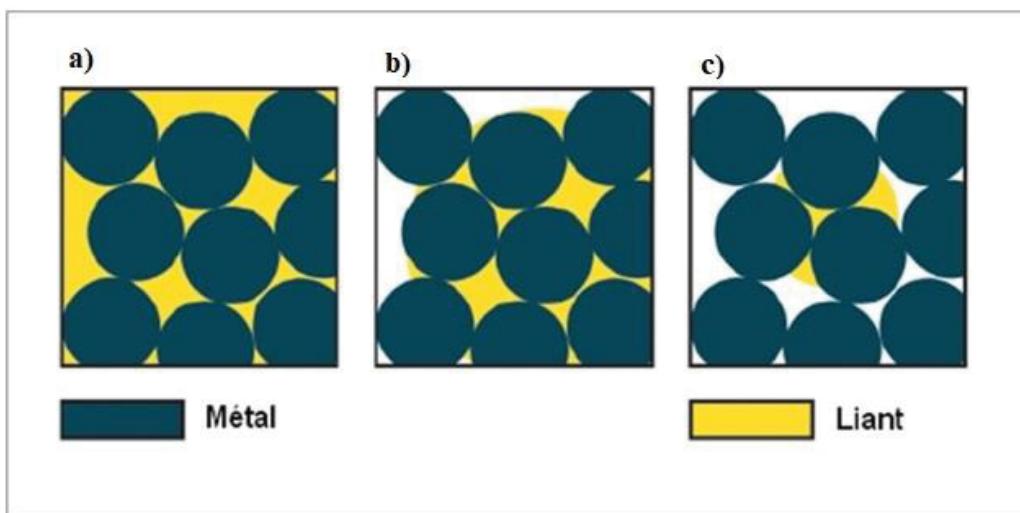


Figure 1.6 Schéma de l'élimination progressive du liant (a)  
 $t_1 = 0$ , (b)  $t_2 > t_1$ , et (c)  $t_3 > t_2$

tirée de Lebel (2013)

Cette étape cruciale exige une maîtrise rigoureuse du traitement et une expertise considérable pour réussir à éliminer la totalité du liant dans un délai optimal, tout en obtenant des pièces sans défauts. Plusieurs techniques de déliantage sont utilisées, comme le montre la Figure 1.7 (Porter, 2003), notamment l'extraction par solvant (Rane & Date, 2021), le déliantage supercritique avec application de haute pression (H. S. Kim, Byun, Suk, & Kim, 2014; S. W. Kim, 2010), le déliantage thermique sous atmosphère contrôlée (Jol, Amin, Ibrahim, Zhong, & Shamsudin, 2020; Trunec & Cihlář, 1997), le déliantage catalytique par réaction chimique avec des vapeurs d'acide (Fu et al., 2005a; Krug, Evans, & ter Maat, 2001) et le déliantage par mèche (Ali, Subuki, & Ismail, 2015; Gorjan & Dakskobler, 2010; A. Tafti, V. Demers, S. Majdi, G. Vachon, & V. Brailovski, 2021). Ce dernier type de déliantage est décrit plus en détail ci-dessous, car il fait l'objet de ce travail et est largement utilisé dans le procédé LPIM.

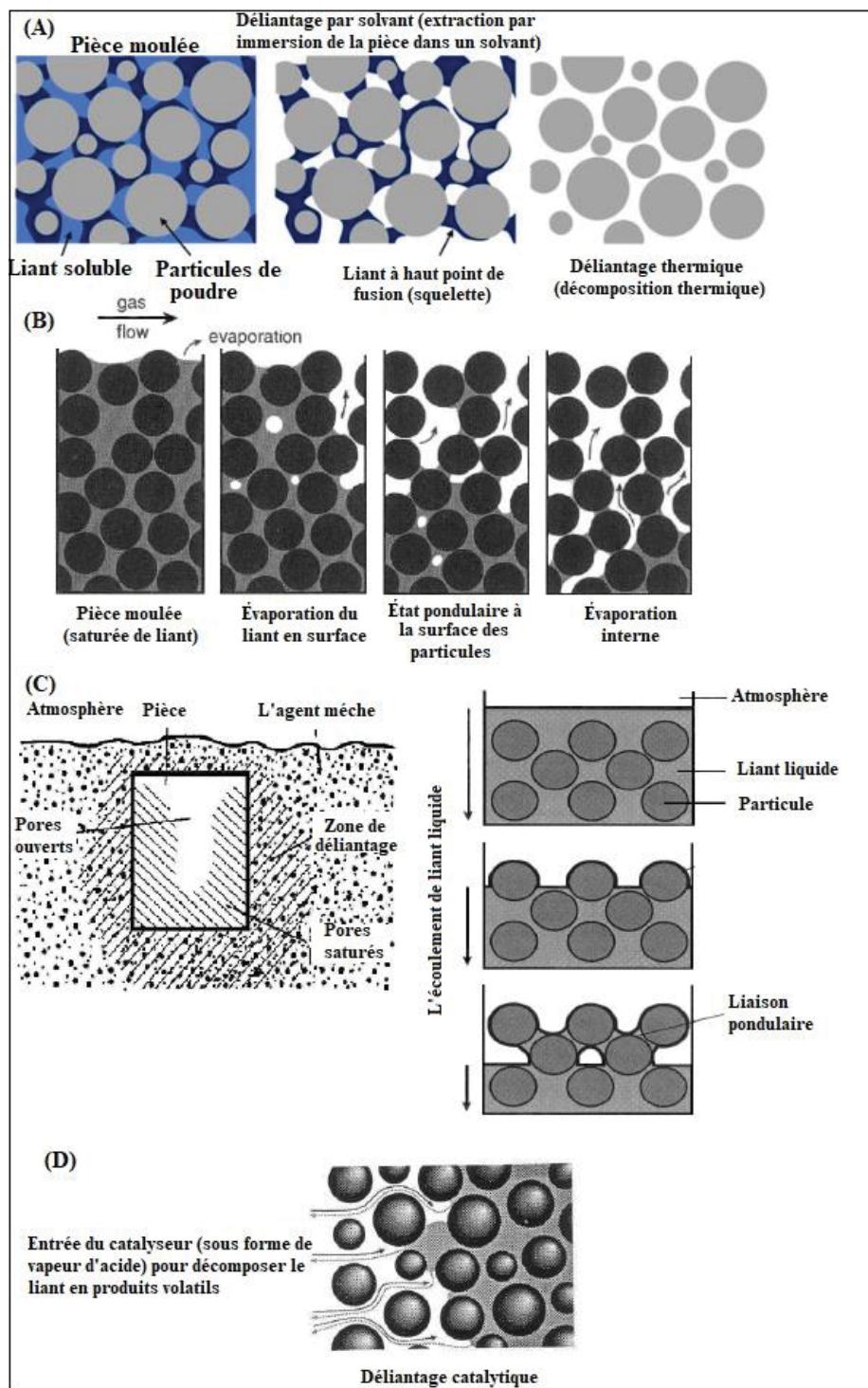


Figure 1.7 Schéma illustrant les différents types de déliantage, (A) déliantage au solvant et thermique, (B) déliantage thermique, (C) déliantage par mèche, et (D) déliantage catalytique  
 tiré de Porter (2003)

Les trois premières techniques de déliantage mentionnées sont principalement utilisées dans le procédé HPIM conventionnel, où le liant est éliminé en deux étapes. Dans un premier temps, plus de 95 % des composants primaires du liant, tels que le support principal et les agents tensioactifs, sont retirés à basse température par extraction avec un solvant, souvent du n-Heptane (Rane & Date, 2021), du dioxyde de carbone supercritique (Royer, Barriere, & Bienvenu, 2018), ou un catalyseur comme l'acide nitrique hautement concentré (Attia, Hauata, Walton, Annicchiarico, & Alcock, 2014). Le choix de la méthode dépend du système de liant utilisé et des caractéristiques des poudres. Ensuite, au cours d'un cycle de déliantage thermique à des températures plus élevées (généralement entre 400 et 650 °C), le polymère de support, qui maintient la forme de la pièce partiellement déliantée, est éliminé. Dans certains cas, la pièce peut être pré-frittée (jusqu'à 900 °C) pour obtenir une résistance mécanique suffisante avant le processus de frittage final, ou être successivement déliantée et pré-frittée dans un processus continu (Park et al., 2018). Gorjan, L et al. ont décrit le déliantage par mèche comme un processus où une partie du liant est fondue et extraite par aspiration dans l'enrobage, grâce à l'action des forces capillaires. Ce type d'extraction est particulièrement efficace pour le procédé LPIM, car il aide à prévenir la formation de défauts grâce aux liaisons créées par la mèche. Ils ont également souligné l'importance de choisir judicieusement l'agent mèche, car à haute température, des interactions indésirables peuvent survenir entre l'enrobage et la pièce (Gorjan, Kosmač, & Dakskobler, 2014). Ce type de déliantage est décrit plus en détail dans la section 1.5, car il fait l'objet de ce travail. Pendant le traitement d'extraction au solvant, la cire de paraffine se dissout dans un liquide organique (comme le n-heptane), créant des canaux à pores fins qui facilitent l'élimination du liant restant lors du déliantage thermique (Aslam, Ahmad, Bm-Yousoff, et al., 2016). Enneti, et al. ont observé que les valeurs d'énergie d'activation pour le déliantage par solvant et le déliantage par mèche sont inférieures à celles du déliantage thermique, indiquant une élimination plus aisée du polymère par ces méthodes (Enneti, Shivashankar, Park, German, & Atre, 2012). La cinétique d'extraction au solvant est influencée par divers facteurs tels que la géométrie du composant, la température du solvant, la taille des particules, la taille des pores et la porosité totale (Enneti et al., 2012). Pour le déliantage thermique, une vitesse de chauffage généralement très faible est cruciale pour éliminer la totalité du liant. Une vitesse de chauffage élevée peut entraîner la dégradation du

liant, provoquant des fissures et des résidus de liant dans certaines zones des échantillons. Si le liant se dégrade et est extrait partiellement, le carbone résiduel peut causer des défauts lors du frittage (M Rafi Raza et al., 2012). Les composants avec des rapports surface/volume plus élevés se délient plus rapidement que ceux avec des rapports inférieurs (Enneti et al., 2012). Ainsi, pour ces deux types de traitement, le liant est éliminé sous forme gazeuse par décomposition thermique et vaporisation (Muhammad Rafi Raza et al., 2011). Un composant est décomposé par réaction chimique avec des vapeurs acides dans un procédé appelé déliantage catalytique. Cette technique consiste à exposer les pièces moulées à des vapeurs acides, telles que l'acide nitrique ou l'acide oxalique, qui réagissent spécifiquement avec un des composants du liant, généralement un polymère de base comme le polyacétal. La réaction chimique qui en résulte décompose le liant en sous-produits gazeux ou liquides qui sont ensuite évacués, laissant derrière eux une structure poreuse de poudre. Ce type de déliantage est souvent utilisé pour son efficacité à basse température et sa capacité à enlever rapidement et uniformément le liant dans des géométries complexes sans provoquer de déformation significative des pièces (Muhammad Rafi Raza et al., 2011). Les avantages et les inconvénients de ces différents traitements d'extraction de liant sont résumés dans le Tableau 1.1 (MOINARD, 10 juin 2011) ci-dessous.

Tableau 1.1 Récapitulatifs des différentes techniques de délianage, extrait de Moinard (2011)

| Technique de délianage   | Principe   | Avantages  | Inconvénients  |
|--|--|--|--|
| Thermique  | Diffusion/perméation (dépend de la pression de vapeur du liant)  | Le liant est éliminé sous forme de gaz au cours d'un chauffage sous vide ou pression partielle, à travers les pores du système, ou par perméation à pression atmosphérique   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation peu coûteuse</li> <li>• Procédé largement utilisé, adapté à une large gamme de liants.</li> </ul>  |
|  | Drainage sur substrat poreux (ou lit de poudre)  | Les pièces sont chauffées sur un lit de poudre, qui absorbe le liant fondu.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Facile à contrôler et adapté à une large gamme de liants</li> </ul>   |
| Solvant  | Extraction   | Les pièces sont immergées dans un fluide qui dissout au moins un des composants du liant.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les composants restent rigides sans réactions chimiques.</li> <li>• Les pores et canaux sont rapidement créés, ce qui facilite la dégradation ultérieure du liant.</li> </ul>                                   |
|  | Utilisation d'un fluide super critique   | Même principe que l'extraction, mais dans des conditions supercritiques (pression, température) où liquide et gaz sont indistincts.  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Un fluide supercritique possède, à la fois, les propriétés d'un gaz et celles d'un fluide.</li> <li>• Ses propriétés de dissolution et d'extraction sont meilleures que celles d'un fluide classique</li> </ul> |
| Catalytique : Combinaison entre le délianage au solvant et thermique | Les pièces vertes sont chauffées en présence d'un catalyseur qui permet de réduire le liant en petites molécules volatiles(monomères). | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les monomères ont une pression de vapeur supérieure à celle des fragments de liant obtenus par les autres techniques de délianage.</li> <li>• Le délianage est accéléré.</li> </ul> | Les agents catalytiques(acides) sont toxiques, tout comme les molécules volatiles  |

Les travaux expérimentaux se concentrent sur la variation des paramètres de déliantage afin de mesurer la quantité de liant restant après un certain temps. Par exemple, l'étude de Raza et al. (2012) a montré que l'augmentation de la température de déliantage au solvant réduit le temps d'extraction. Cependant, des températures élevées (entre 65 °C et 90 °C) entraînent une élimination trop rapide du liant, générant des fissures et un gonflement à la surface des échantillons. À des températures supérieures à 90 °C, le solvant commence à bouillir, ralentissant ainsi le processus d'extraction (M Rafi Raza et al., 2012).

Pour le déliantage thermique, il est nécessaire d'étudier la variation des paramètres tels que le temps, la température et la vitesse de chauffage. L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de caractériser la nature du liant, de déterminer la température de fusion des composants du liant, la température de moulage et la plage de décomposition du liant lors du déliantage. De plus, la microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée après le déliantage pour évaluer le pourcentage d'extraction du liant et pour confirmer l'élimination complète du liant.

Le déliantage thermique consiste à chauffer progressivement la pièce injectée dans un four jusqu'à ce que le liant polymérique se dégrade, en particulier en raison de l'absence de polymères à haut point de fusion dans les pièces LPIM. Ce four doit être capable de créer un vide ou de maintenir une atmosphère protectrice ou réactive pour minimiser l'oxydation des poudres et faciliter l'évacuation des vapeurs produites par la dégradation du liant. Pour améliorer l'efficacité du processus, une méthode alternative consiste à placer la pièce dans ou entourée par un matériau inerte et poreux, tel que l'alumine ou le graphite, qui agit par capillarité pour aspirer le liant hors de la pièce. Cette approche est connue sous le nom de déliantage thermique par mèche, et elle représente une amélioration par rapport au déliantage thermique standard.

Bien que le déliantage thermique par mèche soit couramment utilisé dans l'industrie pour la fabrication de pièces en CIM, les détails spécifiques de ce procédé sont restés largement confidentiels et peu documentés dans la littérature accessible. De plus, il n'existe pratiquement pas d'indicateurs de performance ou de critères de réussite de cette méthode appliquée aux pièces métalliques dans la documentation scientifique. C'est pour cette raison que la modélisation de cette technique à l'ÉTS a constitué l'un des objectifs principaux de ce projet,

afin de prévoir la distribution du liant pendant le traitement et d'examiner l'influence de certains paramètres.

#### 1.2.4 Le frittage

Le frittage est l'étape finale du procédé PIM, où les pièces déliantées, très poreuses et fragiles après le déliantage, sont densifiées par diffusion à l'état solide sous l'effet de la chaleur. Le processus commence par l'établissement de liaisons entre les particules, rendu possible par la diffusion d'atomes sous l'influence des contraintes superficielles et de la température. Le frittage est réalisé sous vacuum, sous atmosphère protectrice ou réactive, ce qui permet d'activer divers mécanismes de diffusion, tels que la diffusion aux joints de grains, la diffusion de surface et la diffusion de volume, tout en limitant l'oxydation des poudres.

À haute température, ces mécanismes de diffusion contribuent à la densification progressive de la pièce en réduisant l'énergie interfaciale des poudres, ce qui diminue l'énergie globale du système. En général, la température de frittage est choisie pour être comprise entre 70 et 90 % de la température de fusion du matériau (González-Gutiérrez et al., 2012). La Figure 1.8 (Rai, Jun 3, 2014) illustre le mécanisme de frittage, montrant comment ces processus conduisent à la densité finale de la pièce.

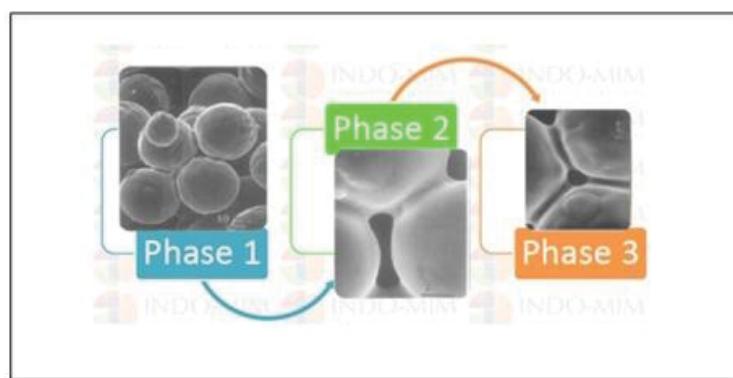


Figure 1.8 Schéma des différentes phases de frittage  
adapté de Rai (2014)

Selon Raza et al., certaines formulations de poudres métalliques peuvent atteindre une densité théorique de 94 à 97 %, en fonction du type d'atmosphère utilisée (sous vide ou sous hydrogène). Comme l'illustrent les micrographies de la Figure 1.9, représentant des

microstructures de l'alliage Fe-50Ni fritté sous différentes atmosphères, on observe des variations significatives dans la taille des grains, la distribution des pores et les microstructures globales. L'échantillon fritté dans une atmosphère d'hydrogène (c) présente une densité supérieure avec moins de pores visibles et une taille de grain plus grande, ce qui suggère une croissance des grains favorisée par l'absence de contaminants. En revanche, les échantillons frittés sous atmosphère d'argon (a), d'azote (b) et de vide (d) montrent une taille de grain plus réduite ainsi qu'une plus grande présence de pores, probablement en raison de l'influence des impuretés interstitielles telles que le carbone, l'oxygène et l'azote, qui inhibent la croissance des grains et dégradent la qualité de la microstructure (Ma et al., 2013). Ces observations soulignent l'importance de l'atmosphère de frittage dans le contrôle de la microstructure finale des pièces, ce qui influence directement leurs propriétés mécaniques et leur densité.

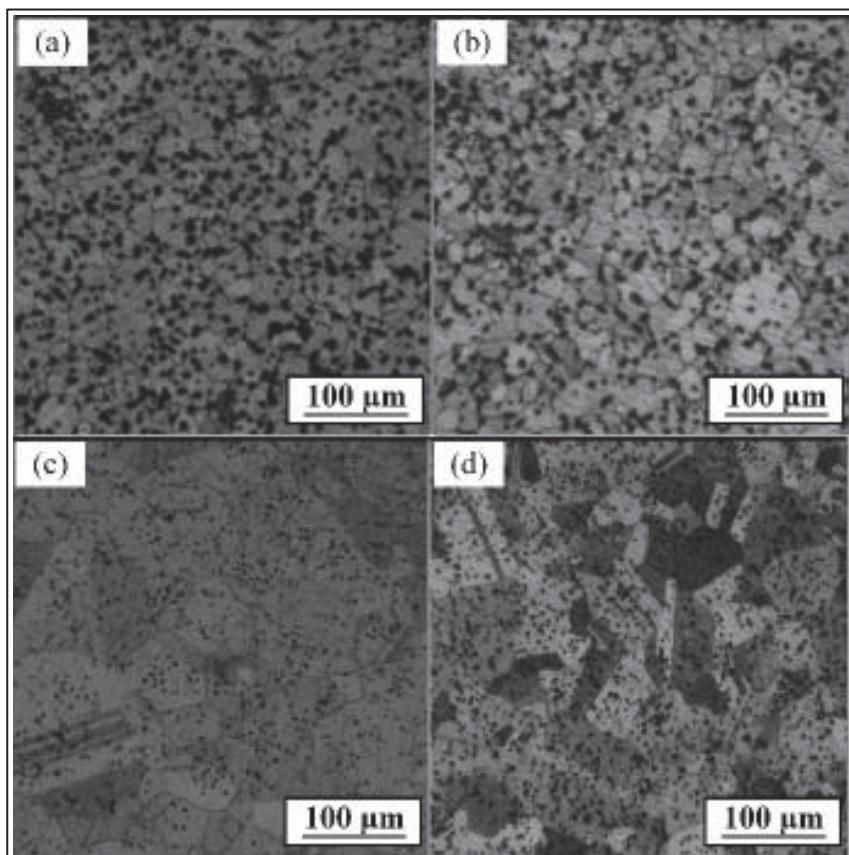


Figure 1.9 Microstructures de l'alliage Fe-50Ni fritté dans (a) une atmosphère d'argon, (b) une atmosphère d'azote, (c) une atmosphère d'hydrogène et (d) une atmosphère de vide tirées de Ma et al. (2013)

Les micrographies présentées par Sung et al. dans la Figure 1.10 montrent l'évolution des microstructures des éprouvettes en acier inoxydable 17-4 PH fabriquées par moulage par injection de poudre (PIM) et frittées à différentes températures : (a) 900 °C, (b) 1100 °C, (c) 1250 °C, et (d) 1350 °C. Ces images illustrent l'effet de la température de frittage sur la densité relative et la morphologie des pores des échantillons (Sung, Ha, Ahn, & Chang, 2002). À 900 °C (a), les pores sont nombreux, irréguliers et mal définis, indiquant une faible densification. En augmentant la température de frittage à 1100 °C (b), on observe une réduction du nombre de pores, qui deviennent légèrement plus arrondis, signalant une progression de la densification. À 1250 °C (c), les pores sont encore moins nombreux, plus petits et plus isolés, ce qui montre une amélioration significative de la densité de l'échantillon. Enfin, à 1350 °C (d), la microstructure est caractérisée par des grains bien formés et des pores largement fermés et isolés, reflétant une densification quasi complète de l'échantillon. L'augmentation de la température de frittage favorise la fermeture des pores, ce qui améliore à la fois l'elongation et la résistance des échantillons. En effet, la résistance à la traction des pièces frittées augmente de manière presque linéaire avec la température, passant de valeurs relativement faibles à 900 °C à des niveaux optimaux à 1350 °C. Cette progression démontre l'importance cruciale du contrôle de la température de frittage pour obtenir des pièces de haute qualité avec des propriétés mécaniques optimales.

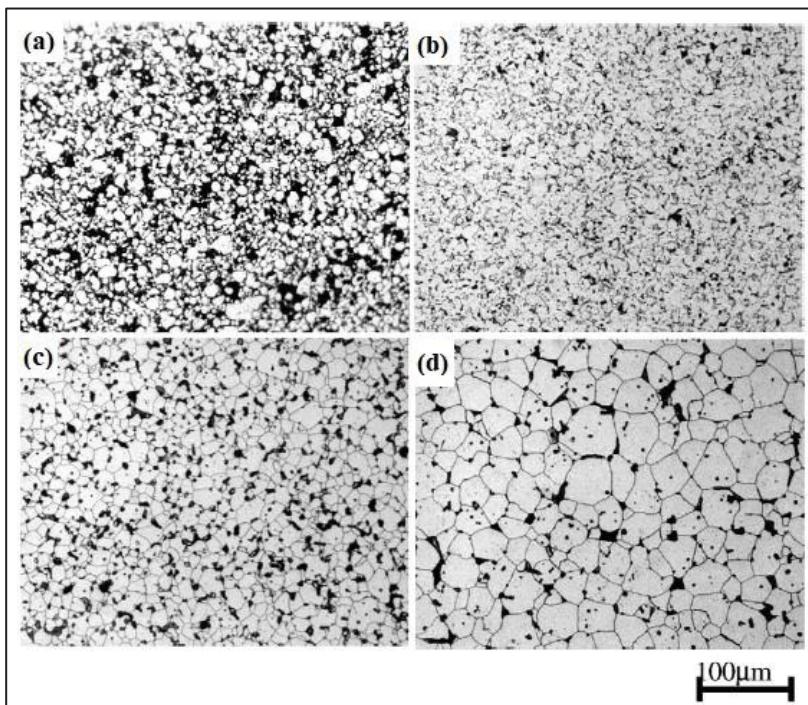


Figure 1.10 Micrographs of PIMed 17-4 PH stainless steel specimens sintered at the various temperatures of: (a) 900 °C, (b) 1100 °C, (d) 1250 °C, (e) 1350 °C  
 tirées de Sung et al. (2002)

Les défauts couramment observés, tels que les fissures, l'inhomogénéité de la densité ou les variations des propriétés mécaniques, sont souvent attribués à un retrait mal maîtrisé pendant le frittage. Ce phénomène de retrait, qui se manifeste lorsque la matière se contracte sous l'effet de la densification des particules induite par la chaleur, est également influencé par l'atmosphère de frittage et la température employée. L'atmosphère de frittage joue un rôle crucial en contrôlant l'oxydation et les réactions chimiques potentielles, ce qui affecte directement le retrait et la qualité de la densification. Par exemple, une atmosphère d'hydrogène peut favoriser une densification plus uniforme en réduisant les impuretés, tandis qu'une atmosphère inerte ou sous vide peut entraîner des retraits différents en raison des variations de la cinétique de diffusion. De plus, la température de frittage doit être soigneusement ajustée pour éviter un retrait excessif ou inégal, qui pourrait entraîner des tensions internes et des fissures. Une température insuffisante peut conduire à une densification incomplète, tandis qu'une température trop élevée peut provoquer une surdensification localisée et des déformations. Par conséquent, il est essentiel de contrôler rigoureusement ces paramètres dès

les premières étapes du procédé PIM pour minimiser les risques de défauts et obtenir des pièces aux propriétés mécaniques homogènes et stables.

### 1.3 Performance du procédé PIM conventionnel

Le procédé PIM offre divers avantages regroupés en trois catégories principales. Premièrement, il présente des bénéfices économiques tels que la productivité, étant adapté à la production en grandes séries avec une consommation d'énergie réduite grâce aux basses températures de mise en forme par rapport aux métaux. De plus, il permet de fabriquer des pièces complexes en une seule étape sans nécessiter d'usinage supplémentaire (Aslam, Ahmad, Bm-Yousoff, et al., 2016). Deuxièmement, il assure l'élaboration de produits de haute qualité, permettant d'obtenir des composants avec d'excellentes finitions de surface, des propriétés mécaniques monotone et en fatigue intéressantes. Enfin, il offre une large gamme de choix de matériaux, avec des propriétés mécaniques attrayantes, une bonne résistance à la corrosion et une grande variété de distributions de taille et de forme. Selon le Tableau 1.2 (Donald F Heaney, 2018), les avantages du procédé PIM résident dans la possibilité de fabriquer des pièces de grande complexité avec des caractéristiques mécaniques et physiques significatives, comparativement aux autres technologies de fabrication.

Tableau 1.2 Comparaison des caractéristiques mécaniques et physiques du procédé MPIM par rapport aux autres procédés, tiré de Heaney (2018)

| Paramètres                                | MIM         | Usinage | Fonderie | Estampage | Pressage Frittage |
|---|-------------|---------|----------|-----------|-------------------|
| Densité                                   | 95 à 98.5 % | 100%    | 98%      | 100%      | 85 à 90 %         |
| Résistance à la traction                  | haute       | haute   | moyenne  | haute     | basse             |
| État de surface                           | bon         | bon     | moyen    | bon       | moyen             |
| Rapport dimension/poids                   | bas         | moyen   | moyen    | bas       | moyen             |
| Possibilité de réaliser des parois minces | élevée      | basse   | élevée   | élevée    | élevée            |
| Complexité des pièces                     | haute       | haute   | moyenne  | basse     | basse             |

L'importance du procédé PIM est particulièrement mise en évidence par son large éventail d'applications dans des secteurs variés, montrés à la Figure 1.11. Ce procédé est essentiel dans l'aéronautique, où il permet la production de composants légers et complexes tout en maintenant une résistance mécanique élevée. Dans le domaine médical, le PIM est utilisé pour fabriquer des implants et des instruments chirurgicaux précis, grâce à sa capacité à produire des pièces aux tolérances serrées avec des matériaux biocompatibles. En outre, le secteur automobile bénéficie grandement de ce procédé pour la fabrication de composants à haute performance, réduisant ainsi le poids des véhicules tout en améliorant leur durabilité. L'industrie militaire exploite également le PIM pour produire des pièces robustes et résistantes aux conditions extrêmes, essentielles pour l'équipement de défense. De plus, dans le domaine de l'usure, le PIM est utilisé pour créer des pièces qui résistent à des environnements abrasifs et prolongent la durée de vie des équipements. L'adaptabilité du procédé PIM à différents matériaux et sa capacité à produire des géométries complexes avec une grande précision en font une technologie incontournable pour ces secteurs exigeants et diversifiés.

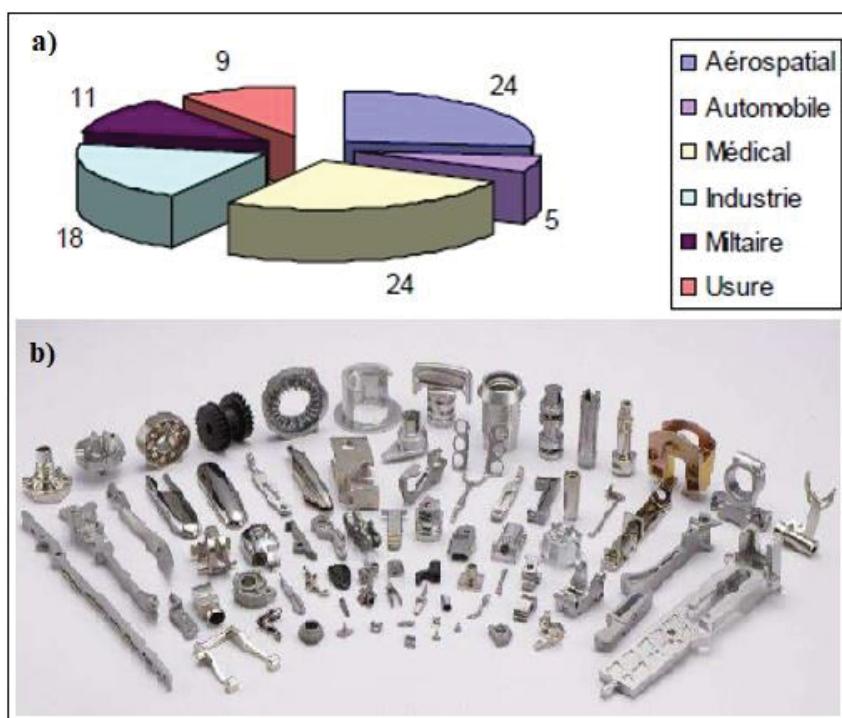


Figure 1.11 a) Répartition par domaines des applications PIM, tirée de Applications du PIM-MIM (2016), b) Exemples de pièces fabriquées selon le procédé PIM, tirée de Sandeepnc (2010)

Le procédé de moulage par injection de poudres métalliques à basse pression (en anglais Low-pressure powder injection molding, LPIM) requiert des pressions d'injection moins élevées que ceux du procédé PIM classique. Pour le LPIM, la pression d'injection varie de 0.1 à 1 MPa, la température d'injection de 60 à 120 °C et la force de fermeture des moules est inférieure à une tonne. En comparaison, le procédé PIM peut atteindre une pression d'injection de 200 MPa et une température d'injection jusqu'à 180 °C (O Ghanmi & Demers, 2021; Gorjan & Dakskobler, 2010). Ces faibles valeurs de pression et de température imposent l'utilisation d'un mélange poudre-liant à faible viscosité, rendant le choix du système de liant délicat pour ce procédé. Le Tableau 1.3 présente des exemples typiques de systèmes de liants utilisés dans le LPIM, en mettant en évidence leurs composants principaux et leurs caractéristiques spécifiques, adaptés aux exigences de ce procédé.

Tableau 1.3 Les polymères typiques utilisés pour LPIM

| Système de liants  | Référence  |
|--|--|
| Cire de paraffine + l'acide stéarique                                | (Gorjan & Dakskobler, 2010; Gorjan et al., 2014) |
| Polyéthylèneglycol (PEG) + acétal + stéarate de monoglycéryle (MGS). | (Enneti et al., 2012)                            |
| L'éthylène-acétate de vinyle (EVA) + l'acide stéarique               | (Oussema Ghanmi, 2019)                           |

Le LPIM offre plusieurs avantages, notamment une meilleure moulabilité et un remplissage plus efficace du moule, ce qui permet de minimiser les défauts de moulage tels que l'effet diesel. Ce phénomène, causé par l'air emprisonné dans la cavité du moule, peut engendrer des imperfections ou des porosités dans la pièce finale. De plus, les faibles pressions et températures réduisent le risque de pièces incomplètes et permettent d'utiliser des outillages moins coûteux, entraînant ainsi des économies importantes. Ces avantages rendent le LPIM particulièrement adapté à la production de pièces métalliques complexes et de haute valeur ajoutée dans divers secteurs industriels, tout en réduisant les tensions internes dans les pièces,

ce qui améliore leur qualité et leur performance finale. Le Tableau 1.4 présente les caractéristiques du procédé LPIM.

Tableau 1.4 Tableau récapitulatif des paramètres de procédé LPIM

| Paramètre                                | Valeur                  |
|--|-------------------------|
| Pression d'injection (MPa)               | <1                      |
| La température d'injection (°C)          | 60-120                  |
| Productivité                             | Faible et grande séries |
| Viscosité de la charge (Pa·s)            | <10                     |
| La séparation poudre-liant (ségrégation) | Possible                |

Cependant, le déliantage est plus complexe dans le cas du LPIM, car le système de liant est principalement composé d'un liant à bas point de fusion et ne contient pas de liant squelette à haut point de fusion pour maintenir la résistance de la pièce pendant le déliantage (Gorjan et al., 2014). Le déliantage par mèche, c'est-à-dire l'utilisation d'un agent mèche, est généralement effectué avec des pièces vertes en les introduisant dans un lit de poudre hautement poreuse et inerte sous chauffage. L'agent mèche sert également de support physique pour maintenir la forme des pièces (Gorjan et al., 2014; Muhammad Rafi Raza, Ahmad, Omar, German, & Muhsan, 2013). Une grande quantité de liant est éliminée par extraction capillaire, donnant des pièces à porosité ouverte où le liant résiduel peut être complètement éliminé en phase gazeuse lors du chauffage (Gorjan et al., 2014).

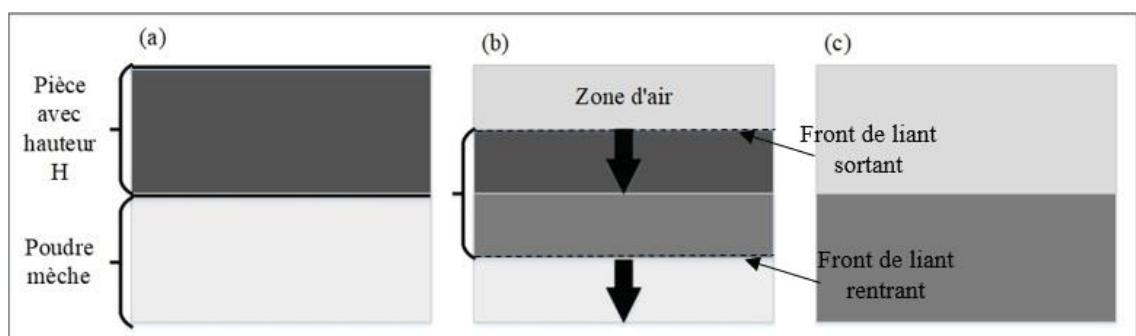
#### 1.4 Simulation numérique du déliantage par agent mèche

Cette section propose une revue de la littérature sur les travaux réalisés en matière de simulation numérique du déliantage par mèche. Lors de ce traitement, le comportement du liant est influencé par sa distribution dans la porosité de la poudre du composant, ainsi que par les forces d'aspiration capillaires de la poudre absorbante. Ces dernières varient en fonction du taux de porosité de l'agent mèche, de la taille des pores dans le réseau d'extraction, des paramètres du traitement thermique (température, temps et atmosphère) et des caractéristiques intrinsèques des poudres utilisées, telles que la perméabilité et la saturation.

### 1.4.1 Modèles utilisés pour simuler le déliantage par mèche

Dans son expression la plus simple, le déliantage par agent mèche implique une pièce verte composée de poudres métalliques et de liant polymérique, en contact avec un agent mèche constitué de poudres céramiques, et une atmosphère qui peut être vide ou protectrice. La Figure 1.12 (German, 1987) illustre le processus de déliantage d'une pièce en contact avec un agent mèche, tel que décrit dans le modèle quantitatif proposé par German en 1987.

La Figure 1.12 (a) représente l'état initial à  $t = 0$ , où les pores de la pièce sont encore remplis de liant. La Figure 1.12 (b) montre le processus de déliantage en cours à un temps  $t = t_1$ , avec le liant liquide quittant la pièce et pénétrant dans l'agent mèche, laissant des pores ouverts. Enfin, la Figure 1.12 (c) illustre l'état final à la fin du traitement de déliantage, lorsque la totalité du liant a été absorbée par l'agent mèche. La modélisation de ce processus repose sur le déplacement du liant, considéré comme un fluide continu, depuis son emplacement initial dans l'échantillon vers l'agent mèche, créant ainsi une porosité dans la pièce. Ce processus est caractérisé par un front d'avancement qui progresse dans la poudre absorbante et un front de retrait qui quitte l'échantillon. Le modèle de German, représenté par l'équation (1.1), permet de prédire le temps nécessaire au déliantage en fonction de différents paramètres tels que la viscosité du liant, la porosité de la pièce, la hauteur de la pièce, et d'autres facteurs.



$$t_D = 4,5 * \frac{\mu d_w H^2 (1 - \varepsilon_c)^2}{\varepsilon_c^3 \gamma d_c (d_c - d_w)} \quad (1.1)$$

où  $t_D$  est le temps de déliantage exprimé en secondes (s),  $\mu$  est la viscosité dynamique du liant en ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),  $d_w$  est la taille moyenne des particules de la poudre du média mèche en ( $\mu\text{m}$ ),  $H$  est la hauteur de la pièce en (mm),  $\varepsilon_c$  est la porosité du compact, une valeur sans dimension comprise entre 0 et 1,  $d_c$  est la taille moyenne des particules de la poudre métallique dans la pièce en ( $\mu\text{m}$ ), et  $\gamma$  est la tension superficielle à l'interface entre le liant et les particules solides. Cette modélisation calcule le taux d'extraction en se basant sur l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, conformément à la loi de Darcy, exprimée par l'équation (1.2) sous la forme de la vitesse superficielle du liant. La force motrice de cet écoulement est la différence de pression entre l'entrée et la sortie du domaine.

$$U = -\frac{K_c (P_c - P_w)}{\mu * L} = -\varepsilon_c \frac{dL}{dt} \quad (1.2)$$

où  $U$  est la vitesse superficielle du liant à travers la pièce (m/s),  $K_c$  est la perméabilité de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ), qui caractérise la facilité avec laquelle le fluide peut s'écouler à travers le milieu poreux,  $P_c$  est la pression au sein du compact (Pa),  $P_w$  est la pression au niveau du milieu absorbant (Pa),  $L$  est la longueur ou hauteur de l'échantillon (m) sur laquelle la différence de pression est mesurée, et  $\frac{dL}{dt}$  est le taux de changement de la hauteur du liant dans l'échantillon au cours du temps (m/s), qui peut être lié au taux d'extraction du liant pendant le déliantage. L'équation de Darcy est un outil central dans cette modélisation, et deux paramètres clés jouent un rôle déterminant tel que la pression capillaire et la perméabilité du compact. La pression capillaire,  $P$ , peut être exprimée par l'équation (1.3) suivante

$$P = \frac{10 * \gamma * \cos\theta}{d_p} \quad (1.3)$$

où  $\gamma$  est la tension superficielle du liant,  $\theta$  est l'angle de contact entre le liant et la surface des particules, et  $d_p$  est le diamètre moyen des particules de poudre. La perméabilité du compact,  $K_c$  est donnée par l'équation (1.4)

$$K_c = \frac{\varepsilon_c^3 * d_c^2}{90 * (1 - \varepsilon_c)^2} \quad (1.4)$$

où  $\varepsilon_c$  est la porosité du compact et  $d_c$  est la taille moyenne des particules métalliques dans la pièce. En intégrant l'équation (1.2) de Darcy et en appliquant l'intégrale entre 0 et  $t_D$  (temps de déliantage), ainsi qu'entre 0 et  $H$  (hauteur de la pièce), German a pu développer un modèle prédictif du temps de déliantage, présenté dans l'équation (1.1). Ce modèle permet d'estimer le temps nécessaire pour le déliantage en fonction des caractéristiques spécifiques du liant et de la poudre, ainsi que des conditions de traitement. De plus, German a supposé que le temps total de déliantage prédit par son modèle pouvait être assimilé au temps de déliantage partiel mesuré expérimentalement, une hypothèse qui a été validée par Somasundram et ses collègues lors d'expériences de déliantage partiel (I. Somasundram, Cendrowicz, Wilson, & Johns, 2008). La Figure 1.13 (Patterson & Aria, 1989) présente l'évolution de la fraction volumique de liant retirée de la pièce en fonction du temps de déliantage, et indique qu'il y a un grand écart entre le modèle simple de German et les données expérimentales.

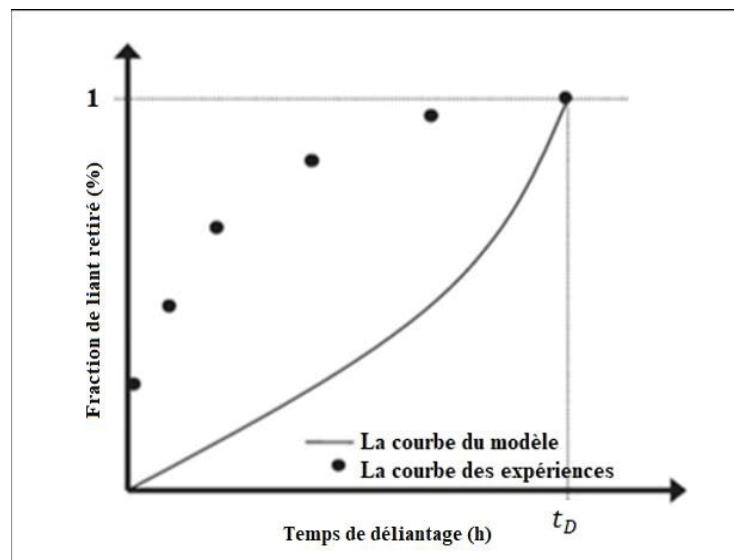


Figure 1.13 Comparaison du modèle de German avec des résultats expérimentaux typiques tels que ceux rapportés par Patterson et Aria (1989)

Le modèle de German demeure une référence incontournable dans la recherche sur le déliantage par mèche. La Figure 1.14 (Vetter, 1994; Vetter et al., 1994), présente un modèle proposé par Vetter et al., dans lequel l'air pénètre dans le compact tandis que le liant est éliminé en sens inverse du flux d'air. Ce modèle s'inspire de celui de German en intégrant la perméabilité de l'agent mèche, ce qui a permis un meilleur ajustement aux profils de déliantage observés expérimentalement.

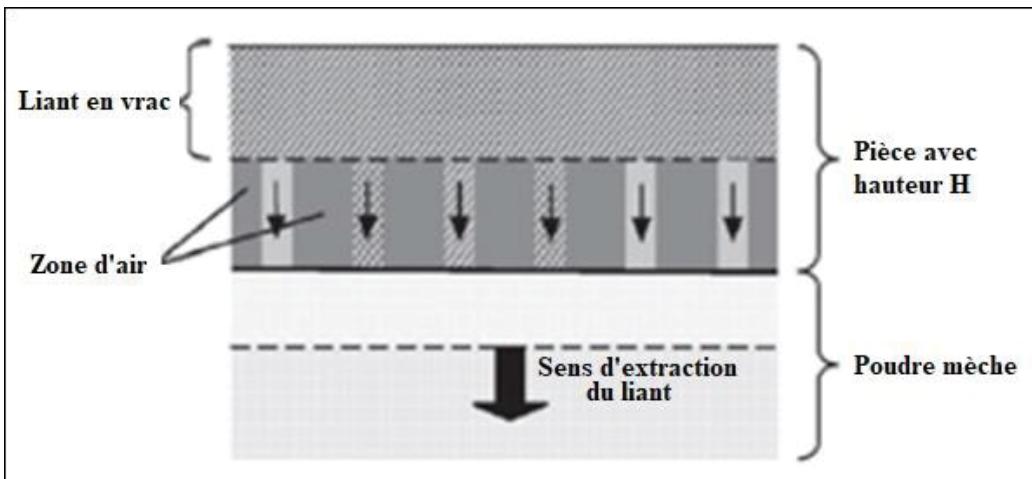


Figure 1.14 Schéma du mécanisme de déliantage par mèche

proposé par Vetter et al. (1994)

Plus tard, Somasundram et al. ont proposé un modèle utilisant un échantillon cylindrique de longueur  $L$  et de diamètre  $D$ . Ce compact a été inséré dans un tube de borosilicate, et l'agent mèche a été introduit par les deux extrémités afin de créer expérimentalement un modèle d'extraction 1D, comme illustré sur la Figure 1.15 (a). Par la suite, les tubes ont été placés dans un four à  $100^{\circ}\text{C}$  pour une durée  $t_D$  allant de 30 minutes à 14 jours. La Figure 1.15 (b) illustre expérimentalement le déplacement du liant à travers l'agent mèche avec un front distinct, un comportement conforme aux modèles de (German, 1987) et de (Vetter, 1994). Bien que ces modèles simplifiés soient capables de prédire l'extraction du liant absorbé par l'agent mèche, ils ne peuvent le faire que pour une extraction du liant dans une seule direction. Par contre, le déliantage par mèche s'effectue, en réalité, à partir de la pièce immergée complètement dans un lit de poudre absorbante, où l'extraction se produit dans un espace tridimensionnel.

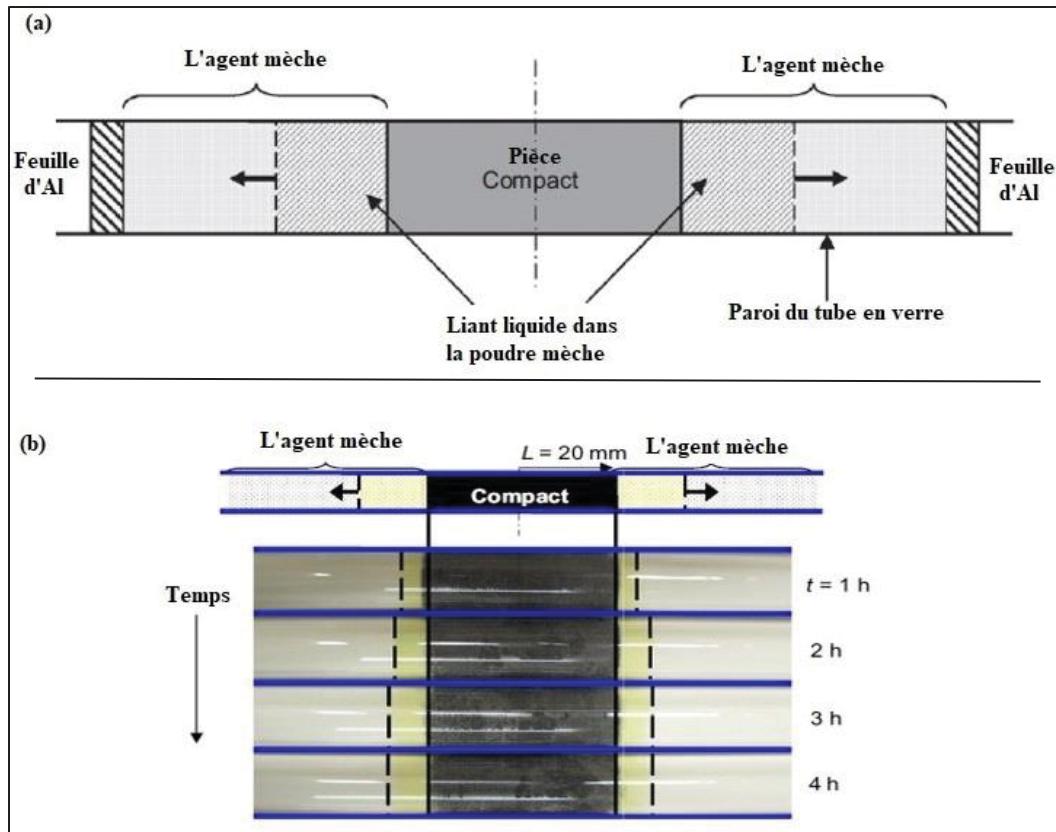


Figure 1.15 (a) Modèle de déliantage par mèche, (b) Schéma de l'étendue de la pénétration du liant (marquée par une région jaune) dans la poudre absorbante pendant le déliantage tirée de Somasundram et al. (2008)

L'équation (1.5) présente le modèle expérimental de saturation en liant S proposé par cette équipe de recherche, qui représente la fraction massique de liant retiré.

$$S = \frac{m_b - m_{br}}{0,95 m_b} \quad (1.5)$$

Dans cette équation,  $m_b$  est la masse initiale de liant, et  $m_{br}$  est la masse de liant retiré.

La Figure 1.16 (a) montre l'évolution de la saturation S en fonction du temps, calculée à l'aide de l'équation précédente et des mesures de masse prises expérimentalement à des intervalles progressifs pendant le déliantage par mèche à 100 °C. Cette courbe montre qu'une saturation initiale de 100 % (i.e., toutes les porosités de la pièce sont remplies de liant) diminue progressivement jusqu'à une saturation irréductible de 37 %, attribuée à un équilibre

d'aspiration capillaire, selon le groupe de recherche. Pour vérifier la distribution du liant après le processus de déliantage, les compacts ont été sectionnés en tranches de 5 mm le long de leur longueur. Chaque tranche a ensuite été soumise à une analyse par calcination à 850°C, une méthode permettant d'éliminer le liant présent dans l'échantillon et de mesurer la masse résiduelle de liant. Les résultats de cette analyse ont montré que la distribution du liant était uniforme sur toute la longueur des compacts, avec peu de variation d'une tranche à l'autre. La Figure 1.16 (b) présente la distribution axiale du liant dans le compact, du centre de la pièce jusqu'au bord, et confirmant une extraction uniforme du liant tout au long de la pièce. La moyenne de la saturation en liant dans la pièce correspond bien aux valeurs observées dans la Figure 1.16 (a). Cette uniformité de saturation indique que le liant est éliminé à une vitesse constante sur toute la longueur du compact. De plus, cette uniformité suggère que le liant est extrait en fonction de la taille des pores, indépendamment de leur emplacement dans l'éprouvette. Selon les recherches antérieures, l'explication de cette distribution uniforme est que les grands pores sont aspirés en premier, car ils offrent moins de résistance à l'aspiration capillaire, suivis par l'évacuation des pores plus petits sur toute la longueur du compact (German, 1987; Vetter, 1994).

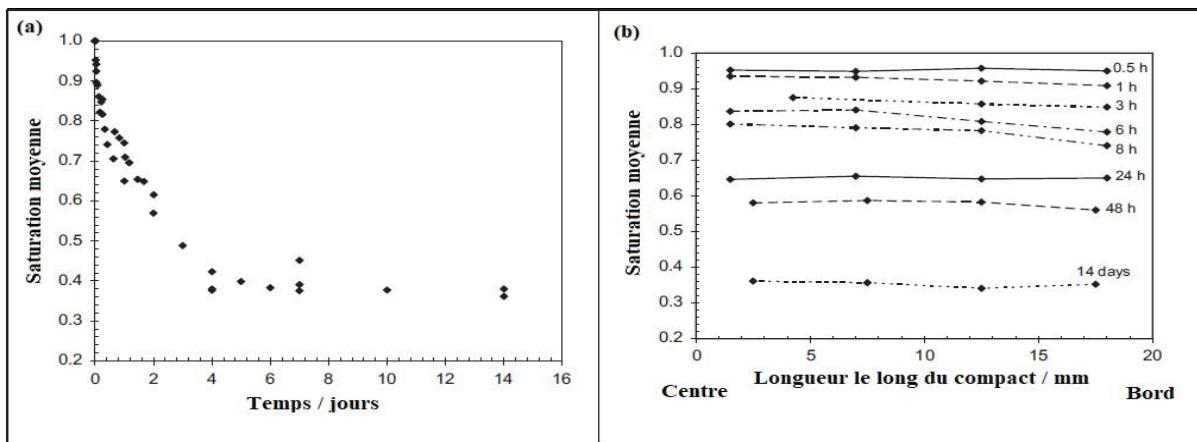


Figure 1.16 (a) Saturation moyenne des compacts lors du déliantage par mèche à 100°C, et  
 (b) Répartition du liant du centre vers le bord  
 tirée de Somasundram et al. (2008)

La Figure 1.17 (a) montre les deux domaines pris en compte dans le modèle numérique de déliantage par mèche, à savoir le compact en contact avec la poudre absorbante. Le mouvement capillaire du liant à travers l'agent mèche peut être prédit en utilisant la loi de Darcy, telle qu'appliquée par (German, 1987), (Vetter et al., 1994), ainsi que (Lin & Hourng, 2005). Ces deux domaines peuvent être modélisés en utilisant l'équation (1.6) suivante

$$A \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{B}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad (1.6)$$

Dans cette équation,  $A$  et  $B$  sont des coefficients qui varient en fonction du domaine considéré, que ce soit le domaine de la poudre mèche ou le domaine compact, comme indiqué dans le Tableau 1.5. Le coefficient  $A$  reflète la relation entre la pression et le temps, tandis que  $B$  est lié à la perméabilité et à la saturation du liant.  $P$  représente la pression,  $t$  le temps,  $Z$  la position axiale dans la pièce, et  $\mu$  la viscosité dynamique du liant. Cette équation modélise la variation de pression à travers les deux domaines (poudre mèche et compact) en tenant compte des propriétés spécifiques de chaque domaine, telles que la perméabilité et la porosité, pour prédire le comportement du déliantage par mèche.

Tableau 1.5 Valeurs des coefficients A et B selon les domaines de la pièce et de l'agent de mèche

| Coefficient | Domaine de la poudre mèche | Domaine compact                               |
|-------------|----------------------------|---|
| $A$         | 0                          | $\varepsilon_c \frac{\partial S}{\partial P}$ |
| $B$         | $K_w$                      | $K_c K_r(P)$                                  |

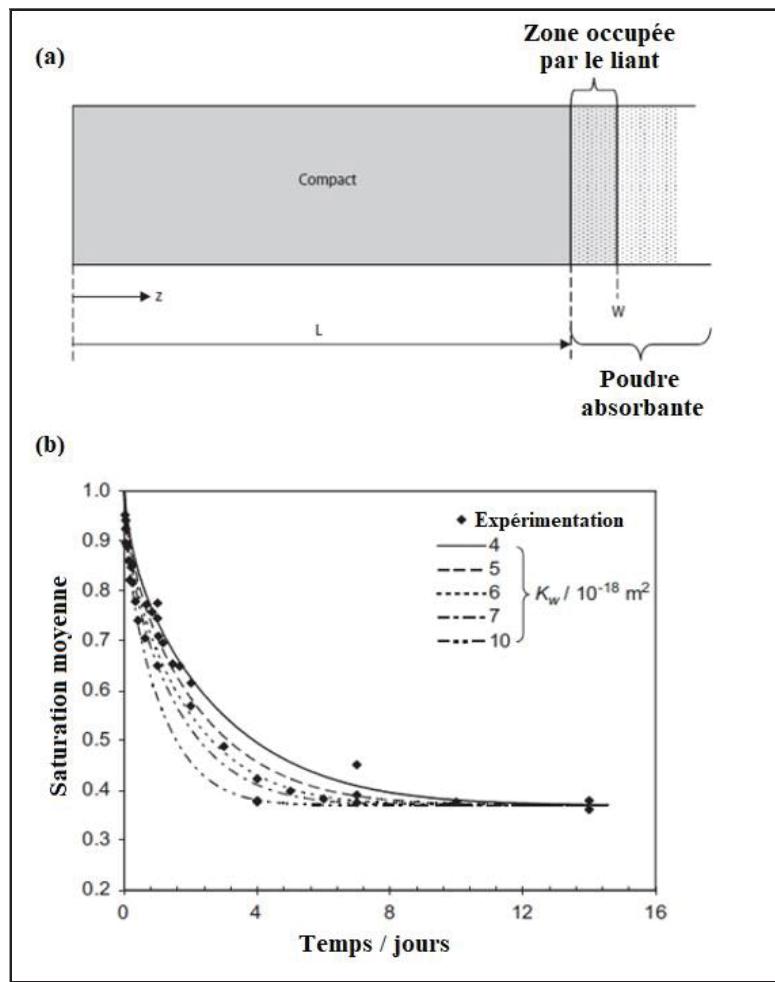
Somasundram et al. ont utilisé le modèle de Brooks et Corey (1964) pour décrire la relation entre la saturation du liant et la pression capillaire dans leur étude, comme le montre l'équation (1.7).

$$\frac{S - S_r}{1 - S_r} = \left( \frac{P_d}{P_c} \right)^\lambda \quad (1.7)$$

Dans cette équation,  $S$  est la saturation du liant dans le milieu poreux,  $S_r$  est la saturation irréductible, c'est-à-dire la quantité de liant qui reste dans le matériau même après un déliantage complet,  $P_d$  représente la pression capillaire associée aux plus grands pores, qui sont les premiers à se vider,  $P_c$  est la pression capillaire actuelle dans le milieu,  $\lambda$  est l'indice de distribution de taille des pores, qui caractérise la répartition des tailles de pores dans le matériau. L'équation suivante (1.8) présente la relation pour  $K_r$ , le coefficient de perméabilité relative, en fonction de la saturation

$$K_r = \left( \frac{S - S_r}{1 - S_r} \right)^{2+3\lambda/\lambda} \quad (1.8)$$

Dans cette équation,  $K_r$  est le coefficient de perméabilité relative, qui décrit comment la perméabilité du matériau poreux change en fonction de la saturation du liant. La relation entre  $K_r$  et la saturation tient compte de l'effet de la distribution des tailles de pores, modélisé par le paramètre  $\lambda$ . Ces équations permettent de modéliser et de comprendre comment le liant est extrait du matériau pendant le déliantage, en tenant compte des propriétés spécifiques du milieu poreux et de la distribution des tailles de pores. Le modèle de Brooks et Corey est donc un outil précieux pour prédire le comportement du liant dans différentes conditions de déliantage. La Figure 1.17 (b) compare la saturation obtenue expérimentalement avec celle calculée numériquement pour différentes valeurs de perméabilité de l'agent mèche  $K_w$ , montrant qu'une perméabilité de  $6 \times 10^{-18} m^2$  permet de caler la simulation sur les données expérimentales.



#### 1.4.2 Les logiciels disponibles dans la littérature

Quelques logiciels de simulation numérique sont disponibles pour modéliser l'étape de déliantage. Ces outils s'appuient sur des modèles mathématiques pour simuler le comportement thermique, en déterminant la distribution du liant, le taux d'élimination et son mouvement lors de l'extraction (Yavari, Khorsand, & Sardarian, 2019). Chacun de ces logiciels se distingue par sa méthode de résolution numérique et par les modèles implémentés. Le Tableau 1.6 résume les plateformes numériques utilisées récemment pour simuler différents types de déliantage.

Tableau 1.6 Exemples des travaux sur la modélisation de différents types de déliançage

| Référence   | Type de déliançage   | Logiciel                        | Méthode de résolution | Commercialisé | Les modules utilisé  |
|---|----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------|--|
| (I. Somasundram, Cendrowicz, Johns, Prajapati, & Wilson, 2010; I. Somasundram et al., 2008) | Déliançage par mèche | Comsol Multiphysics version 3.3 | FVM/FEM               | Oui           | Porous media and subsurface flow module Two-Phase Flow, Level Set module   |
| (Mohsin, Lager, Hohenauer, Gierl, & Danninger, 2010)  | Déliançage thermique | ANSYS                           | FVM/FEM               | Oui           | -  |
| (Mamen, Barriere, & Gelin, 2012)  | Déliançage thermique | Comsol Multiphysics             | FVM/FEM               | Oui           | Thermal degradation and polymere diffusion, heat transfert and deformation phenomena                             |
| (Belgacem, Thierry, & Jean-Claude, 2013)  | Déliançage thermique | Comsol® software                | FVM/FEM               | Oui           | The heat transfer module (for the thermal problem) and the structural mechanics module (for deformation problem) |

Tableau 1.6 Exemples des travaux sur la modélisation de différents types de déliantage (suite )

|  |  |                                 |         |     |   |
|--|--|---------------------------------|---------|-----|---|
| (Agne & Barrière, 2017)                                | Déliantage du dioxyde de carbone supercritique | Comsol Multiphysics version 5.2 | FVM/FEM | Oui | The chemical module transfer of the software species was used to simulate the mass transport and chemical reactions in various environments |
| (Olivier, Aboubabky, Antonia, Manuel, & Thierry, 2019) | Déliantage du dioxyde de carbone supercritique | Comsol Multiphysics version 5.2 | FVM/FEM | Oui | -   |



## CHAPITRE 2

### PROBLÉMATIQUE, OBJECTIFS, ET MÉTHODOLOGIE

#### 2.1 Problématique de recherche

La revue de la littérature met en évidence l'importance croissante du procédé PIM et de ses déclinaisons à basse pression (LPIM), tant sur le plan industriel que scientifique. Elle met en lumière les avancées récentes et fournit des informations détaillées sur les différentes étapes du procédé, ses avantages et ses multiples domaines d'application. Malgré ces progrès, des défis subsistent, notamment en ce qui concerne l'étape de déliantage, qui nécessite des temps très longs pour éliminer totalement le liant. La simulation numérique de cette étape du procédé LPIM devient donc intéressante à mettre en œuvre afin d'optimiser les paramètres de déliantage. Bien que des efforts considérables aient été déployés pour simuler le déliantage par mèche de pièces à base de céramique fabriquées par LPIM, les modèles numériques disponibles dans la littérature n'ont jamais été appliqués à la prédiction du comportement du flux de liant lors du déliantage par mèche de pièces métalliques.

#### 2.2 Objectifs de recherche

L'objectif global de ce projet est d'étudier les mécanismes de déliantage par mèche pour les pièces métalliques produites par le procédé LPIM.

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Analyser les modèles de déliantage par mèche existants utilisés pour les pièces en céramique, en examinant en détail les approches actuelles pour comprendre leurs principes, leurs limites, et leur applicabilité aux pièces métalliques.
- Proposer un modèle numérique de déliantage par mèche pour les pièces métalliques.

- Valider expérimentalement le modèle numérique à partir de pièces de formes simples, en effectuant des expériences sur des pièces métalliques de géométries simples pour comparer les résultats de simulation avec les observations expérimentales et ajuster le modèle si nécessaire.
- Optimiser les paramètres de déliantage, en identifiant les conditions optimales (température, temps, type d'agent mèche) pour maximiser l'efficacité du déliantage et minimiser les défauts dans les pièces finales.
- Évaluer l'influence des propriétés des matériaux, en étudiant comment les propriétés physiques et thermiques des poudres métalliques et des liants influencent le comportement de migration capillaire lors du déliantage, afin de proposer des recommandations pour la sélection des matériaux.
- Développer des directives pour l'industrie, en proposant des recommandations pratiques basées sur les résultats de l'étude, pour aider les industriels à améliorer leurs processus de déliantage pour les pièces métalliques produites par LPIM.

Le présent travail se distingue par le développement et la validation d'un modèle numérique sous COMSOL permettant de simuler l'évolution de la saturation du liant lors du déliantage par mèche dans le cadre du procédé LPIM, en se basant sur une géométrie réelle et une formulation de liant spécifique. La simulation est couplée à des observations expérimentales précises, obtenues par traitement d'images et mesures de saturation, ce qui constitue une approche encore peu explorée dans la littérature. Afin de répondre à cette problématique et d'atteindre les objectifs de recherche présentés, une méthodologie rigoureuse a été élaborée, détaillée dans le chapitre suivant.

## CHAPITRE 3

### MÉTHODOLOGIE ET EXPÉRIMENTATION

Ce troisième chapitre présente la méthodologie proposée en termes de traitement expérimental du déliantage et de simulation numérique, afin de répondre au problème de recherche et d'atteindre les objectifs du projet. La première partie est consacrée à la simulation numérique du déliantage par mèche. Elle décrit les fondements physiques du modèle, les modules utilisés dans COMSOL, ainsi que les paramètres et conditions de modélisation. Elle inclut également la démarche suivie pour l'élaboration et la validation du modèle numérique. La seconde partie détaille les étapes expérimentales menées pour caractériser les matériaux et valider les résultats de simulation. Les équipements de laboratoire employés, les protocoles de préparation des échantillons, les conditions opératoires imposées et les différentes étapes du traitement thermique sont expliqués en détail.

L'ensemble de ces éléments constitue une base rigoureuse pour appuyer les résultats présentés dans le chapitre 4. Bien que certaines données expérimentales soient déjà publiées dans l'article scientifique, cette section vise à offrir un complément descriptif et visuel, afin de faciliter la compréhension globale du travail réalisé.

#### **3.1        Simulation numérique du déliantage par mèche et détermination des paramètres du modèle**

Pour modéliser le déliantage par mèche, il est essentiel de transcrire les phénomènes physiques réels en équations adaptées à un environnement numérique. Cette démarche permet d'étudier l'évolution de la saturation du liant, d'évaluer l'effet des conditions opératoires et d'optimiser le procédé, notamment dans le contexte du moulage par injection à basse pression (LPIM).

Dans ce projet, le logiciel COMSOL Multiphysics a été sélectionné comme outil de simulation. Il a déjà fait ses preuves dans plusieurs travaux pour la modélisation de la migration de liant, notamment pour des systèmes à base de céramique. Son interface multiphysique permet d'implémenter les lois de Darcy, de conservation de la masse et de transfert thermique, tout en offrant une grande flexibilité dans la définition des propriétés du

mélange et des conditions aux limites. COMSOL permet également de visualiser l'évolution du front de déliantage et de calculer la saturation du liant dans le temps, ce qui est essentiel pour la compréhension du processus.

Afin de simplifier les calculs et de réduire le temps de simulation, un modèle 2D axisymétrique a été retenu. Seul un quart de la géométrie réelle est modélisé grâce à la symétrie, ce qui permet une réduction du domaine tout en maintenant la représentativité du phénomène. Ce choix facilite l'application des conditions limites et permet d'obtenir des résultats en des temps raisonnables.

La méthodologie suivie est structurée en trois grandes étapes, représentées dans la Figure 3.1a. Elle commence par la définition des paramètres d'entrée à partir de la caractérisation des matériaux, de la géométrie de la pièce et des conditions opératoires. Ensuite, les équations physiques sont résolues numériquement sur un maillage adapté à l'aide des modules Écoulement dans milieux poreux (Darcy) et Transport de phase dans milieux poreux. L'interaction entre ces modules est illustrée dans la Figure 3.1b, qui montre les équations mises en œuvre, les entrées physiques (perméabilité, viscosité, pression capillaire) et la sortie principale du modèle (saturation).

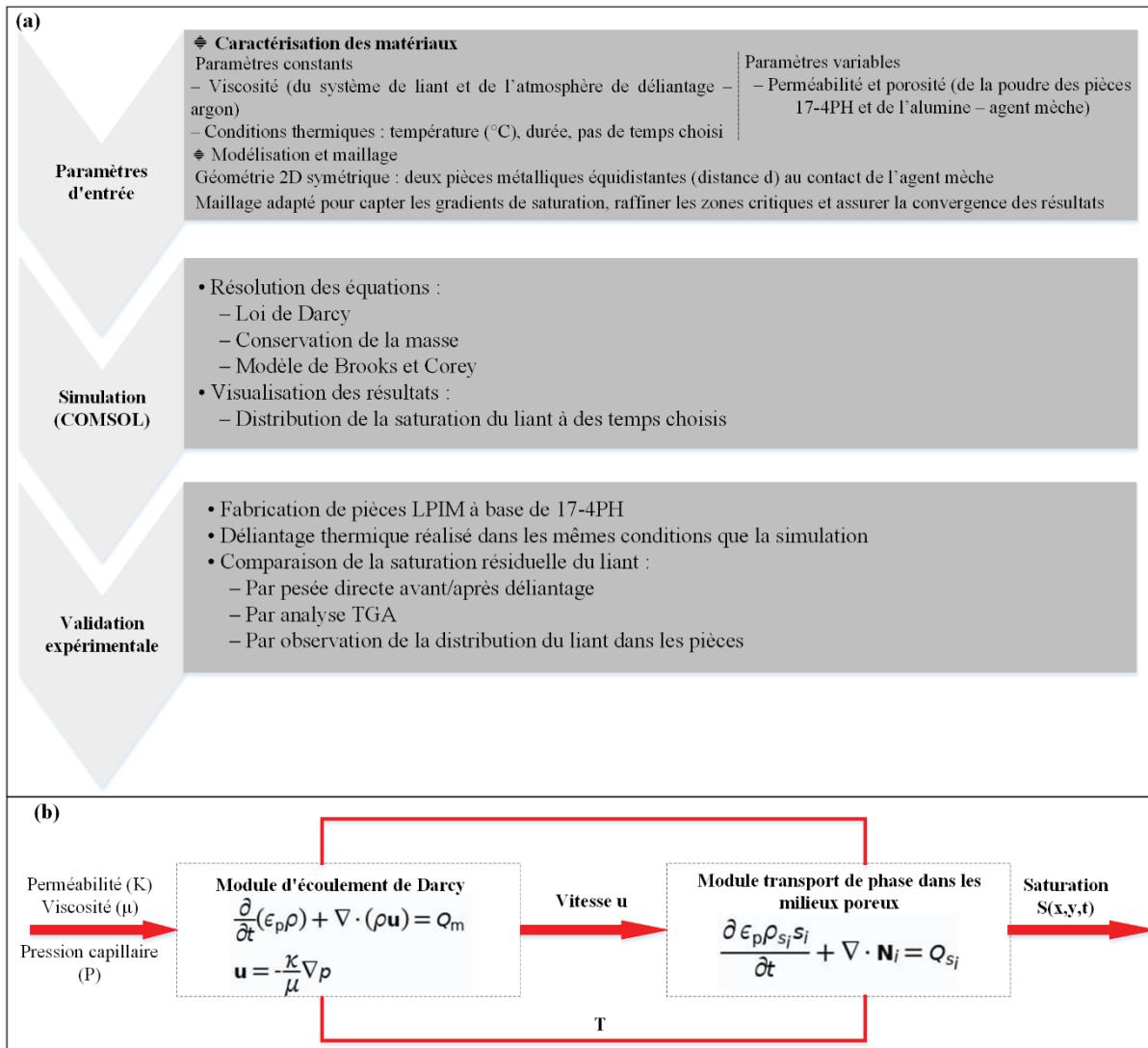


Figure 3.1 a) Organigramme de la méthodologie de simulation et de validation, et b) schéma d'interaction entre les modules COMSOL illustrant les équations couplées, les paramètres d'entrée ( $K$ ,  $\mu$ ,  $P_c$ ) et la sortie (saturation  $S$ )

### 3.1.1 Sélection des modules COMSOL et définition des paramètres d'entrée pour la modélisation du mécanisme de déliantage

Pour modéliser le déliantage par mèche dans un système LPIM, deux modules COMSOL Multiphysics® 6.2 ont été sélectionnés pour décrire le comportement du liant dans les milieux poreux : le module « Écoulement dans les milieux poreux » (Darcy's Law) et le module « Transport de phase dans les milieux poreux » (Phase Transport in Porous Media). Le premier

permet de modéliser l'écoulement du liant sous l'effet de la pression capillaire, tandis que le second permet de suivre l'évolution temporelle de la saturation dans les différents domaines du modèle. Ces deux modules sont couplés afin de reproduire le comportement du liant fondu au sein de la pièce et de l'agent mèche pendant le délianage thermique.

La simulation a été réalisée sur COMSOL Multiphysics® 6.2 installé sur un ordinateur de bureau équipé d'un processeur Intel® Core™ i9-10900X (3.70 GHz) et de 32 Go de mémoire vive. Un modèle 2D axisymétrique a été adopté afin de réduire les temps de calcul tout en conservant la représentation physique du phénomène. Le chemin de sélection des modules est le suivant : Fluid Flow → Porous Media and Subsurface Flow → Multiphase Flow in Porous Media. Cette interface permet de coupler automatiquement les modules Darcy et Phase Transport, avec comme variables dépendantes respectivement la pression capillaire (P) et la saturation du liant (S). L'étude est de type « time-dependent » pour simuler l'évolution temporelle de la saturation.

La géométrie a été créée en utilisant le système d'unités en millimètres. Deux pièces cylindriques ont été modélisées, disposées symétriquement et séparées par une couche d'agent mèche (alumine), en contact direct avec les pièces. Cette géométrie est illustrée dans la Figure 3.2b.

Les paramètres d'entrée du modèle comprennent la viscosité du liant, la porosité, la perméabilité et la pression capillaire minimale. La viscosité du liant a été déterminée à la température de délianage à l'aide d'un rhéomètre rotatif, comme décrit dans la section expérimentale.

A. La porosité des pièces et de l'agent mèche a été estimée par traitement d'image à partir d'observations MEB, converties en images binaires par le logiciel Fiji (ImageJ). La porosité correspond au rapport entre la surface des pores et la surface totale de la géométrie (voir Annexe 1 pour le protocole complet).

B. La perméabilité a été déterminée par simulation numérique à partir des images binaires précédemment traitées. La zone poreuse a été maillée, et l'écoulement du liant y a été simulé en utilisant l'interface « Flux rampant » (Creeping Flow). Les débits obtenus en sortie ont permis de calculer la vitesse moyenne et, par la suite, la perméabilité selon la loi de Darcy.

C. La pression capillaire minimale dans chaque domaine a été estimée par simulation, en imposant diverses pressions et en observant la porosité effective obtenue. Cette pression a été ajustée pour correspondre à la porosité cible issue du traitement d'image, comme décrit dans l'article.

Une fois ces paramètres déterminés, ils ont été implémentés dans COMSOL.

La définition des matériaux a ensuite été réalisée : deux matériaux poreux (pièces et mèche) ont été créés, avec leurs propriétés physiques respectives (perméabilité, porosité, viscosité). Deux matériaux fluides ont également été définis : le liant liquide et l'argon, chacun associé aux bons domaines et paramètres.

Dans le module « Phase Transport in Porous Media », la température de déliantage est définie comme constante (paramètre global). Deux sous-modules distincts (PTPM 1 et PTPM 2) sont créés : l'un appliqué aux domaines des pièces, l'autre à celui de la mèche. Pour chaque domaine, le modèle de pression capillaire utilisé est celui de Brooks et Corey, dans lequel on introduit la pression capillaire minimale ( $P_d$ ) et la distribution des tailles de pores ( $\lambda$ ). Les fluides 1 et 2 sont sélectionnés à partir des matériaux définis précédemment : le fluide 1 correspond au liant, le fluide 2 à l'argon. Les conditions initiales de saturation sont fixées à  $S_2 = 0$  dans les pièces et  $S_2 = 1$  dans la mèche. Enfin, une condition aux limites de type « Porous Medium Discontinuity » est appliquée sur les deux arcs d'interface entre les pièces et l'agent mèche.

Le module « Darcy's Law » est appliqué à l'ensemble des domaines, afin de décrire l'écoulement du liant dans la pièce et dans l'agent mèche. Les propriétés de chaque domaine (perméabilité, porosité, viscosité) y sont automatiquement appelées via les matériaux déjà définis.

L'ensemble de cette configuration permet de simuler l'évolution de la saturation dans le temps de manière cohérente avec le phénomène physique observé lors du déliantage par mèche.

### 3.1.2 Étude de maillage adapté et sélection des types de maillage

Dans la simulation du déliantage par mèche, la précision des résultats numériques dépend fortement de la qualité du maillage. En effet, ce procédé implique un mécanisme complexe

d'écoulement et de transport de phase dans un milieu poreux, régi par des gradients marqués de saturation et des interactions sensibles entre matériaux poreux et fluides. Un maillage mal adapté peut induire des erreurs de convergence ou des imprécisions dans la représentation des fronts de saturation. Ainsi, un soin particulier a été apporté à la conception d'un maillage permettant à la fois une bonne résolution spatiale et une stabilité numérique.

Deux types de maillage ont été utilisés dans cette étude, comme illustré à la Figure 3.2. Le premier type est un maillage libre triangulaire (Free Triangular), appliqué sur l'ensemble du domaine, incluant les pièces et l'agent mèche. Afin d'adapter la résolution aux zones critiques, deux tailles d'éléments ont été définies :

- Une première taille d'éléments fins, appliquée au niveau des interfaces entre les deux pièces métalliques ainsi qu'à l'interface entre pièce et agent mèche Figure 3.2c. Cette zone, où le front de déliantage est initié et se propage, est d'une importance majeure. Le maximum element size a été défini par l'expression  $0.121/m$ , où  $m$  est un facteur d'étude. L'analyse de convergence a montré qu'à partir de  $m = 8$ , le modèle présente des résultats stables avec une précision acceptable.
- Une deuxième taille d'éléments plus grossiers, appliquée aux extrémités extérieures du domaine Figure 3.2b, où les variations physiques sont moins marquées. Ici, le maximum element size a été défini par  $0.121/n$ , et une bonne convergence a été obtenue pour  $n = 2$ .

Le second type de maillage utilisé est un maillage en couches limites (Boundary Layers). Il a été spécifiquement appliqué au niveau des interfaces entre les deux pièces et entre pièce et agent mèche Figure 3.2c. Ce type de maillage est conçu pour raffiner les zones proches des discontinuités de milieu poreux et assurer une meilleure précision dans le calcul des gradients de saturation. Douze couches ont été définies avec un facteur d'étirement de 1.2, garantissant une transition progressive vers les mailles triangulaires tout en limitant les erreurs numériques. Ce choix de raffinement, combinant une densification locale du maillage et l'ajout de couches limites, est particulièrement justifié par la physique du problème. En effet, dans les zones de forte saturation du liant, les équations de Darcy et de Brooks et Corey génèrent des gradients de pression très élevés, qui nécessitent une discrétisation fine pour être correctement résolus.

Une mauvaise résolution dans ces régions pourrait altérer la prédition du front de déliantage et compromettre la stabilité du modèle. Le maillage ainsi conçu permet donc de capter efficacement ces gradients, tout en assurant la cohérence physique et numérique de la simulation. L'ensemble du maillage ainsi construit permet de modéliser correctement la propagation du front de liant et d'assurer la stabilité numérique dans le cadre du couplage entre la loi de Darcy et le transport de phase dans milieux poreux. Il constitue donc un maillage adapté et optimisé pour la simulation du déliantage par mèche dans COMSOL.

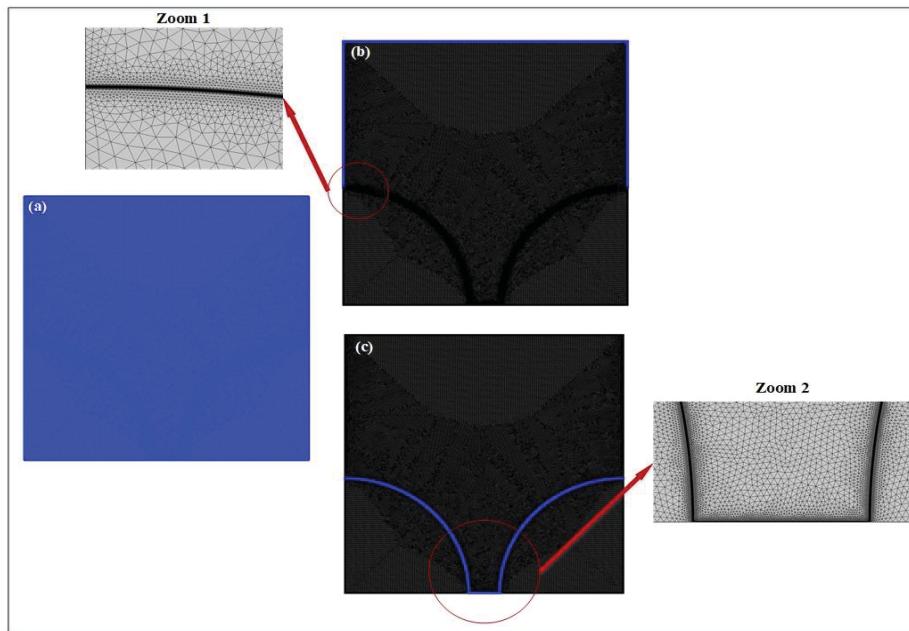


Figure 3.2 Illustration du maillage appliqué au modèle numérique : (a) vue globale du maillage triangulaire, (b) détail de la zone avec le premier niveau de raffinement, (c) application des couches limites au niveau des interfaces critiques (Zooms 1 et 2 montrent les détails du maillage à l'échelle locale)

### 3.1.3 Étude temporelle en deux étapes

La simulation numérique du déliantage par mèche repose sur la migration du liant fondu sous l'effet de la pression capillaire, dans un système de milieux poreux couplés. Le comportement transitoire du front de saturation dépend fortement des conditions initiales, des propriétés physiques des matériaux et de la stratégie de résolution temporelle. Afin d'assurer la

convergence numérique tout en conservant une représentation fidèle du processus physique, une méthodologie en deux étapes a été adoptée.

Cette stratégie vise à réduire les gradients initiaux extrêmes induits par la différence de saturation entre les deux domaines simulés : les pièces métalliques sont initialement saturées en liant ( $S_1 = 1$ ), tandis que l'agent mèche est considéré comme parfaitement sec ( $S_1 = 0$ ). Une telle discontinuité génère une variation brutale de la pression capillaire à l'interface, rendant le problème difficile à résoudre sans précautions particulières. Pour lisser cette transition et favoriser la stabilité du modèle, une première phase préparatoire a été mise en place.

Dans la première étape, une étude transitoire a été réalisée entre 0 et 1 heure, avec une discréttisation temporelle fine à des temps précis échelonnés. L'option "capillary diffusion" a été activée dans COMSOL afin de permettre au front de saturation de se déplacer naturellement sous l'effet des gradients de pression. Cette diffusion est induite uniquement par les propriétés des matériaux et les conditions initiales. La tolérance était contrôlée par la physique ("physics-controlled") pour adapter automatiquement la précision à chaque pas, avec une mise à jour temporelle de type "update at time step taken by solver". Le scaling était automatique pour les variables et le residual scaling était fixé manuellement à 1 afin de stabiliser la résolution.

Cette première étude préparatoire a permis d'atténuer les gradients initiaux trop agressifs et de produire un état stabilisé utilisable comme condition initiale dans l'étude principale. Celle-ci s'étend sur une durée de 0 à 10 heures, avec un pas de temps constant de 0.1 h. Elle vise à simuler le déliantage complet et à suivre la progression du front de liant jusqu'à l'atteinte d'une saturation irréductible dans l'agent mèche. La tolérance était dans ce cas contrôlée par l'utilisateur et fixée à 0.05, ce qui permet un contrôle précis de l'erreur à chaque pas. Les valeurs initiales des variables dépendantes correspondaient à la solution interpolée obtenue à la fin de la phase préparatoire. La simulation intègre une interpolation de solution au temps final de l'étape précédente, un pas de temps initial fixé à  $1 \times 10^{-6}$  h, et une tolérance sur les événements fixée à 0.01 pour capturer les transitions rapides et le passage vers la saturation irréductible.

Le modèle repose sur le couplage entre les modules Darcy's Law (permettant de décrire l'écoulement du liant) et Phase Transport in Porous Media (assurant le suivi de la saturation  $S_1$  dans les milieux poreux). Le déplacement du front de saturation est directement gouverné par les propriétés physiques des milieux, notamment la perméabilité, la porosité et la pression capillaire, ainsi que les conditions aux limites définies dans le modèle. Enfin, quelques ajustements numériques ont été nécessaires pour assurer la stabilité du solveur, notamment en affinant la configuration des paramètres de tolérance et de pas de temps dans les premières heures de simulation. Il a été observé qu'un front de migration bien défini se forme naturellement et reste stable tout au long de l'étude.

L'utilisation d'une stratégie de résolution temporelle en deux étapes constitue une approche efficace pour modéliser le déliantage par mèche. La phase initiale permet de préparer le modèle en gérant les fortes discontinuités de saturation, tandis que la simulation principale assure un suivi précis de l'évolution du liant jusqu'à l'état final. Cette méthodologie présente une stabilité numérique accrue et permet de reproduire fidèlement le comportement observé expérimentalement.

### 3.2 Validation de la simulation et méthodologie expérimentale

La validation du modèle numérique développé dans COMSOL Multiphysics repose sur la comparaison des résultats simulés avec des données expérimentales obtenues dans des conditions bien contrôlées. L'objectif principal est d'évaluer la capacité du modèle à prédire l'évolution de la saturation du liant au cours du déliantage par mèche, dans un système LPIM à base de 17-4PH.

Pour cela, des éprouvettes ont été préparées, injectées et soumises à des cycles de déliantage sous atmosphère inerte. La masse résiduelle de liant a été mesurée par pesée directe et par analyse thermogravimétrique (TGA), puis comparée aux résultats issus de la simulation. Le bon accord entre les deux approches confirme la pertinence du modèle proposé et la validité du couplage entre les modules Darcy's Law et Phase Transport in Porous Media. Les détails relatifs à la préparation des matières premières, aux paramètres d'injection, ainsi qu'au protocole de déliantage appliqué sont présentés dans les sections suivantes.

### 3.2.1 Préparation des matières premières

Dans le cadre de cette étude, une seule formulation de mélange a été retenue, notée F60. Elle est constituée de 60 % en volume de poudre, 30 % de cire de paraffine (PW), 7 % de cire de carnauba (CW), 2 % d'acide stéarique (SA) et 1 % d'éthylène-acétate de vinyle (EVA).

Le choix de cette formulation repose sur les résultats d'études antérieures menées dans notre laboratoire (Fareh, 2016). Celles-ci ont montré que 60 % en volume de poudre constitue un taux optimal pour le procédé LPIM. Cette teneur assure une bonne fluidité du mélange, favorise une dispersion homogène de la poudre dans le liant, et permet d'atteindre une densité suffisante après le frittage. De plus, elle limite les défauts de fabrication, notamment les vides internes ou les zones de séparation entre les composants du mélange qui peuvent apparaître au cours des étapes de déliantage et de frittage. Cette formulation contribue également à garantir une injection stable et la production de pièces conformes aux exigences mécaniques et dimensionnelles.

Comme les calculs de masse sont plus précis en utilisant la fraction massique (wt. %), la valeur volumique a été convertie à l'aide de l'équation (3.1) avant la préparation du mélange.

$$Powder\ wt.\% = \left( 1 + \frac{\rho_{binder}}{\rho_{powder}} \left( \frac{1}{Powder\ vol.\%} - 1 \right) \right)^{-1} \quad (3.1)$$

Avec *Powder vol.%* est la fraction volumique de la poudre, *Powder wt.%* est la fraction massique de la poudre,  $\rho_{binder}$  est la masse volumique du liant,  $\rho_{powder}$  est la masse volumique de la poudre. Après avoir mesuré précisément la quantité de poudre et de liants, le processus de mélange débute par l'ajout successif des constituants. La poudre métallique est d'abord préchauffée pendant 15 minutes à environ 250 °C. Ensuite, la température est abaissée à 130 °C pour permettre l'incorporation de la cire de paraffine (PW). L'agent tensioactif (SA) et l'agent épaississant (EVA) sont ajoutés simultanément. Enfin, la température est portée à 200 °C sous agitation continue. À ce stade, la matière première devient liquide, mais elle reste

non homogène en raison de la présence de bulles d'air. Un refroidissement contrôlé est alors réalisé afin d'induire la rétraction de la cire, favorisant l'évacuation des bulles. Le mélange est ensuite réchauffé une dernière fois pour être utilisé dans l'étape d'injection des pièces.

### 3.2.1.1 Caractéristiques de la poudre métallique

Dans cette étude, la poudre utilisée est un acier inoxydable 17-4PH atomisé à l'eau, fourni par Epson Atmix Corporation (Japon). Cette poudre présente une forme quasi sphérique et une taille moyenne des particules d'environ  $18\text{ }\mu\text{m}$ , convenant aux exigences du moulage par injection de poudres métalliques (LPIM). La morphologie des particules a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S-3600N, en configuration de détection d'électrons secondaires (Figure 3.3a).

L'acier inoxydable 17-4PH est un alliage à durcissement par précipitation, appartenant à la famille des aciers martensitiques. Il est principalement composé de 17 % de chrome (Cr), qui assure une bonne résistance à la corrosion, et de 4 % de nickel (Ni), qui améliore la ductilité et la ténacité. La présence de chrome dans la matrice permet la formation d'une couche passive d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), qui protège efficacement le matériau contre l'oxydation. Ce type d'acier présente également une bonne stabilité dimensionnelle après traitement thermique et une résistance mécanique élevée. Ces propriétés font de l'acier 17-4PH un matériau largement utilisé dans des secteurs tels que l'industrie aérospatiale, la pétrochimie, les systèmes de gravure chimique (etching) et la fabrication de composants de haute précision. Son comportement fiable sous conditions thermiques et chimiques sévères en fait un choix optimal pour le procédé LPIM, notamment en ce qui concerne l'injectabilité, la qualité de frittage et la performance finale des pièces.

Par ailleurs, la distribution granulométrique (PSD) et la forme des particules sont deux paramètres critiques pour le comportement des mélanges aux différentes phases du procédé. Afin de les caractériser, un analyseur de tailles de particules par diffraction laser Beckman Coulter LS 13-320 a été utilisé (Figure 3.3b). Cet appareil, équipé d'un système de poudres sèches et d'un module optique de Fraunhofer, permet de mesurer la distribution des tailles de particules ainsi que la surface spécifique par unité de masse. L'utilisation conjointe du

diffraction laser et de la microscopie électronique à balayage a permis d'évaluer à la fois la dimension, la distribution et la forme des grains de la poudre métallique utilisée. Pour les observations détaillées, le microscope MEB a été configuré avec un détecteur d'électrons secondaires pour l'analyse de la poudre seule, et un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour examiner les mélanges poudre-liant. Les résultats issus de ces caractérisations, notamment les micrographies MEB et la courbe de distribution granulométrique, sont déjà présentés dans l'article scientifique inséré au chapitre 4.

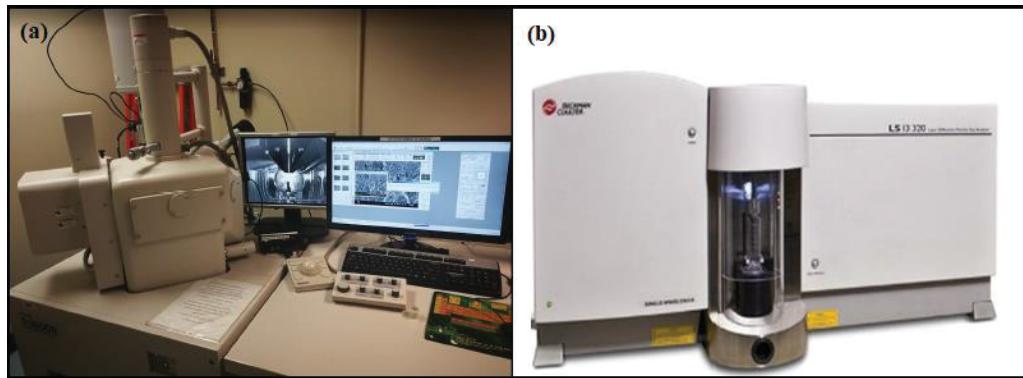


Figure 3.3 (a) MEB Hitachi S-3600N pour l'observation des particules, (b) Analyseur granulométrique laser Beckman Coulter LS 13-320 avec système de dispersion sèche

### 3.2.1.2 Formulation du système de liant

Le système de liant utilisé dans cette étude a été formulé à partir de quatre constituants polymériques : la cire de paraffine (PW), la cire de carnauba (CW), l'acide stéarique (SA) et l'éthylène-acétate de vinyle (EVA). Cette formulation a été retenue en s'appuyant sur les résultats d'études antérieures menées dans notre laboratoire, qui ont montré son efficacité pour le moulage par injection à basse pression (LPIM) (Demers, Fareh, Turenne, Demarquette, & Scalzo, 2018; Demers, Turenne, & Scalzo, 2015; Fareh, 2016).

Le but fondamental du système de liant est de permettre la mise en forme des pièces en assurant à la fois la fluidité nécessaire à l'injection, la stabilité de la pièce après moulage (état vert), et une dégradation contrôlée lors de l'étape de déliantage. Pour répondre à ces exigences, chaque composant joue un rôle spécifique :

- La cire de paraffine (PW), de formule chimique approximative  $C_nH_{2n+2}$ , est utilisée comme liant principal. Dérivée du pétrole, elle possède une faible viscosité à chaud, un point de fusion bas (environ 50–60 °C), et une grande facilité d'extraction lors du déliantage. Elle confère au mélange une bonne fluidité dans la plage de températures utilisée pour l'injection, assurant ainsi un remplissage homogène de la cavité du moule.
- L'acide stéarique (SA), de formule chimique  $C_{18}H_{36}O_2$ , est un agent tensioactif (ou surfactant). Il améliore l'affinité chimique entre les particules métalliques et les autres composants du liant. En réduisant la tension interfaciale, il favorise une dispersion homogène des poudres dans le liant fondu et réduit le risque de formation de défauts dans les pièces moulées.
- L'éthylène-acétate de vinyle (EVA), un copolymère dont la formule générale est  $[-CH_2 - CH_2 -]_x [-CH_2 - CH(OCOCH_3) -]_y$ , est utilisé comme agent épaisseur. Son rôle principal est de contrôler la viscosité du mélange et de stabiliser la matière première en réduisant les phénomènes de ségrégation entre la poudre et le liant lors du mélange ou de l'injection. EVA augmente également la résistance mécanique de la pièce à l'état vert (avant frittage).
- La cire de carnauba (CW), cire naturelle à base d'esters d'alcools et d'acides gras à longue chaîne (principalement  $C_{24}H_{48}O_2$  et similaires), est ajoutée pour ses propriétés rhéologiques spécifiques. À température ambiante, elle confère de la rigidité au mélange, tandis qu'à haute température, elle devient fluide, améliorant le comportement du liant lors de l'injection. De plus, étant biodégradable et abondante, elle contribue à la stabilité et à la reproductibilité du procédé.

Les composants du liant, à l'état solide à température ambiante (Figure 3.4), est généralement fourni sous forme de paillettes, granulés ou blocs, ce qui facilite sa manipulation et son dosage.



Figure 3.4 Aspect des constituants du système de liant à température ambiante (20 °C)

La combinaison de ces quatre constituants permet d'obtenir un liant répondant à des critères essentiels pour le LPIM : faible viscosité à chaud, résistance suffisante à froid, stabilité du mélange, et dégradation contrôlée. Il est important que le liant soit chimiquement inerte vis-à-vis de la poudre métallique, afin d'éviter toute réaction indésirable pouvant nuire aux propriétés finales du composant.

La formulation retenue dans cette étude suit donc une architecture triphasée bien connue dans la littérature : un liant primaire (PW) pour la fluidité, un agent tensioactif (SA) pour la compatibilité interfaciale, un agent épaississant (EVA) pour la stabilité, et un modificateur rhéologique complémentaire (CW) pour ajuster les propriétés mécaniques à l'état vert. Les effets spécifiques de chaque composant, ainsi que les propriétés du système de liant utilisé, sont présentés et analysés dans l'article scientifique inséré au chapitre 4.

### 3.2.1.3 Caractérisation des mélanges poudre-liant

Dans le cadre du déliantage par mèche, la caractérisation des propriétés physico-chimiques du système poudre-liant est indispensable pour assurer une modélisation réaliste du transport

capillaire du liant fondu. Deux paramètres clés doivent être déterminés expérimentalement pour alimenter le modèle numérique :

- La viscosité dynamique du système de liant à l'état fondu
- La masse volumique réelle du mélange poudre-liant

### Viscosité du système de liant

La migration du liant fondu dans les canaux interconnectés des pièces LPIM se fait sous l'effet de très faibles pressions capillaires. Dans ce contexte, la résistance à l'écoulement du liant, caractérisée par sa viscosité dynamique, joue un rôle central dans la prédiction du comportement du fluide. Il est donc crucial de mesurer cette propriété dans des conditions hydrodynamiques représentatives du régime lent propre au déliantage.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre rotationnel Anton Paar MCR 302 (Figure 3.5a), équipé d'une géométrie à cylindres concentriques (CC-17), intégrée dans un système C-PTD 200 régulé thermiquement par un module Peltier (Figure 3.5b). Le principe repose sur l'application d'un cisaillement contrôlé à l'échantillon de liant fondu, sans ajout de poudre, et sur la mesure du couple résistant.

Ces données sont ensuite converties par le logiciel de l'appareil en contraintes de cisaillement ( $\tau$ ) et en taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), selon les équations (3.2) et (3.3) suivantes :

$$\tau = T * K_\tau \text{ et } \dot{\gamma} = \omega * K_\gamma \quad (3.2)$$

$$\text{et} \quad (3.3)$$

où  $T$  est le couple mesuré,  $\omega$  la vitesse de rotation, et  $K_\tau, K_\gamma$  des facteurs géométriques propres à la configuration des cylindres. La viscosité dynamique est ensuite obtenue à l'aide de la relation (3.4), présentée ci-dessous

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

Les essais ont été réalisés à des taux de cisaillement compris entre 0.5 et 500 s<sup>-1</sup> à trois températures différentes : 75, 90 et 100 °C. Le système de liant utilisé, formulé à base de cire de paraffine, présente un comportement typique de fluide rhéofluidifiant, favorable à l'infiltration dans l'agent mèche sous chauffage. Ce comportement a été vérifié sur plusieurs échantillons, reproduits sous les mêmes conditions expérimentales afin d'assurer la répétabilité des résultats.

### **masse volumique réelle du mélange**

La masse volumique réelle du mélange poudre-liant constitue un paramètre essentiel dans la définition des propriétés du milieu poreux utilisé pour simuler l'écoulement du liant pendant le déliantage. Elle est également indispensable pour valider expérimentalement les bilans de masse et évaluer les proportions de liant extraites.

Cette propriété a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 de Micromeritics (Figure 3.5d). Ce dispositif repose sur le principe du déplacement de gaz entre deux chambres de volumes connus. Après l'introduction du mélange solide dans la chambre d'échantillon, l'hélium est injecté, puis transféré vers une chambre d'expansion. À partir des pressions mesurées, le volume du solide est calculé selon la loi des gaz parfaits (3.5) :

$$V_s = V_c + \frac{V_r}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.5)$$

où  $V_s$  est le volume de l'échantillon,  $V_c$  celui de la chambre d'échantillon,  $V_r$  celui de la chambre d'expansion, et  $P_1, P_2$  les pressions mesurées avant et après transfert.

Conjugué à la masse de l'échantillon mesurée par balance de haute précision, ce volume permet de déterminer la masse volumique réelle du mélange. Cette méthode offre une grande fiabilité, particulièrement adaptée à l'étude de matériaux poreux comme ceux impliqués dans le LPIM. Enfin, la masse volumique des constituants du système de liant a été déterminée séparément à température ambiante afin d'établir une densité théorique du liant. Ces données, résumées dans le Tableau 3.1, sont utilisées pour l'interprétation des résultats de simulation et leur mise en cohérence avec les observations expérimentales.

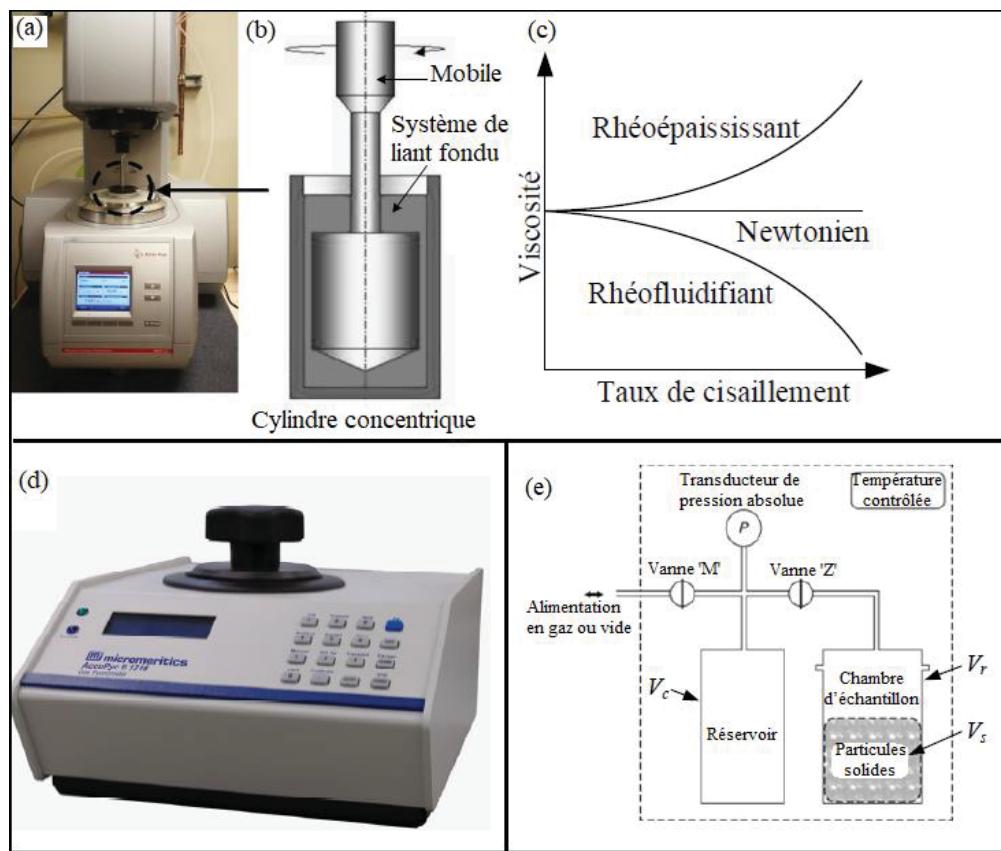


Figure 3.5 Équipements de caractérisation du système poudre-liant.

(a) Rhéomètre rotatif ; (b) Schéma de la géométrie concentrique ; (c) Comportements rhéologiques types ; (d) Pycnomètre à hélium ; (e) Principe de fonctionnement du pycnomètre

Tableau 3.1 Propriétés physiques des constituants du liant

| Constituants                              | Température de fusion (°C) | Densité (g/cm <sup>3</sup> ) |
|---|----------------------------|------------------------------|
| <b>Cire de paraffine (PW)</b>             | 55                         | 0.90                         |
| <b>Cire de Carnauba (CW)</b>              | 84                         | 1.00                         |
| <b>L'éthylène-acétate de vinyle (EVA)</b> | 86                         | 0.94                         |
| <b>Acide stéarique (SA)</b>               | 62                         | 1.00                         |

### 3.2.2 Injection des pièces

L'étape d'injection constitue une phase clé du procédé LPIM, consistant à mouler le mélange poudre-liant en forme de pièces dites « vertes », c'est-à-dire avant déliantage. Dans le cadre

de cette étude, des éprouvettes cylindriques ont été produites afin de servir de base à la validation expérimentale de la simulation du déliantage par mèche.

Le processus débute par la chauffe du mélange poudre-liant à une température de 90 °C, assurant la fusion du liant et la fluidification du mélange. Ce dernier est ensuite injecté dans une cavité de moule à l'aide d'une presse à injection, selon le principe représenté à la Figure 3.6. Le moulage s'effectue sous l'action d'une pression contrôlée, assurant un remplissage complet de la cavité sans défauts ni ségrégation.

Après l'étape d'injection, la buse est retirée, le moule est ouvert et les pièces vertes sont démoulées avec précaution pour éviter toute déformation. Durant l'ensemble du processus, une attention particulière est portée au maintien des conditions thermiques et de pression du matériau injecté, afin de garantir la stabilité rhéologique du système et d'assurer la reproductibilité des pièces. Ces paramètres influencent directement la qualité des éprouvettes produites et, par conséquent, la fiabilité de l'étape de validation expérimentale du modèle numérique.

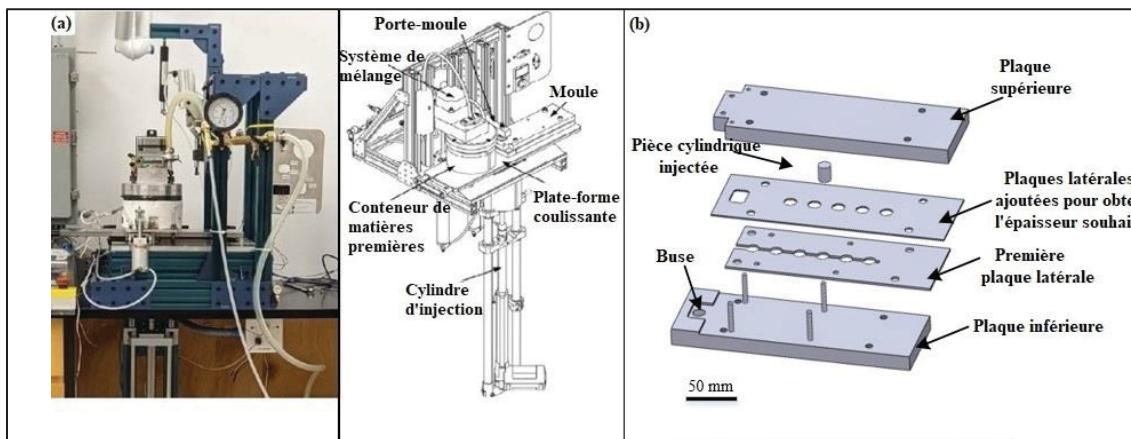


Figure 3.6 (a) Schéma d'une presse à injection LPIM utilisée pour le moulage de pièces en acier (adapté de Lamarre, Demers et al., 2017) ; (b) Modèle CAO du moule conçu pour l'injection d'éprouvettes cylindriques

### 3.2.3 Déliantage par mèche : protocole expérimental et conditions opératoires

Le déliantage thermique par mèche a été réalisé dans une fournaise Nabertherm H41/H sous atmosphère d'argon, selon un protocole rigoureusement contrôlé. Les éprouvettes cylindriques

vertes issues du moulage ont été placées dans un récipient en acier inoxydable contenant un lit de poudre d'alumine, agissant comme agent mèche. Une seconde couche de poudre d'alumine a été ajoutée afin de recouvrir entièrement les éprouvettes, assurant un contact maximal avec l'agent mèche et favorisant ainsi le transfert capillaire du liant fondu.

Le montage expérimental complet est illustré à la Figure 3.7(a), où l'on observe l'arrangement typique des éprouvettes dans le bateau de déliantage. Figure 3.7(b) présente la fournaise de déliantage ainsi que l'emplacement du bateau en son sein. Les cycles thermiques appliqués ont été soigneusement conçus afin de reproduire les conditions de déliantage simulées numériquement. Deux profils de chauffe typiques sont présentés à la Figure 3.7(c) et Figure 3.7(d), correspondant à des paliers et rampes de température adaptés à la viscosité et à la stabilité thermique du liant.

Le déliantage s'effectue selon trois phases principales :

- Une phase initiale où l'écoulement du liant fondu est rapide, en raison d'une forte pression capillaire et d'une connectivité porale optimale.
- Une phase intermédiaire où l'on atteint la saturation irréductible, avec une extraction ralentie due à l'isolement partiel de certaines zones.
- Une phase finale durant laquelle l'extraction complète du liant devient difficile sans recours à des moyens supplémentaires (vide, gaz réactifs ou température plus élevée).

La configuration expérimentale est résumée à la Figure 3.8, où l'on distingue les éléments essentiels du montage.

Les éprouvettes étaient constituées d'une pâte métallique commerciale à base d'acier inoxydable 17-4PH et d'un liant composé principalement de cire de paraffine. L'agent mèche utilisé était une poudre commerciale d'alumine à haute porosité. Une analyse thermique du liant a montré un ramollissement à partir de 70 à 80 °C. Sa viscosité, mesurée à l'aide d'un rhéomètre Bohlin CVO 120 à contrainte contrôlée, présente un comportement newtonien à la température de déliantage. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a révélé que l'évaporation du liant débute à 130 °C, confirmant la nécessité d'un contrôle strict de la température lors du cycle thermique.

L'ensemble de ce protocole permet de reproduire fidèlement les conditions du déliantage modélisées numériquement, garantissant ainsi une comparaison fiable entre les résultats

simulés et expérimentaux. Le protocole détaillé de l'ensemble de cette procédure est présenté en Annexe 2.

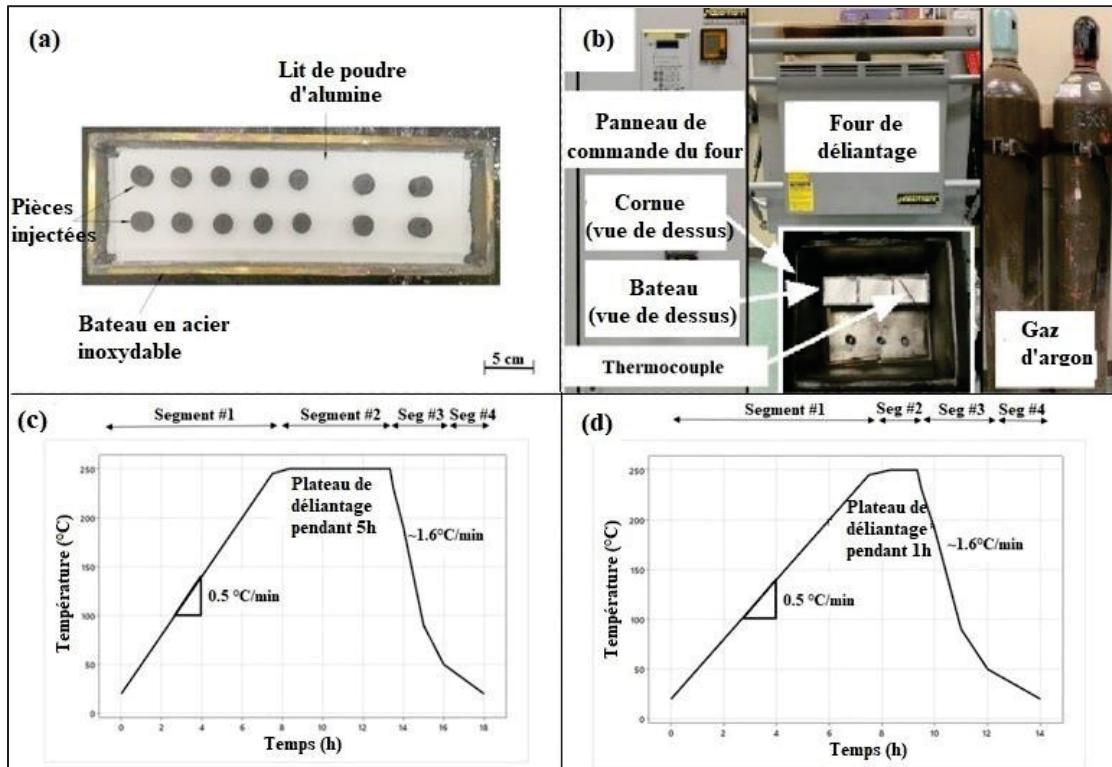


Figure 3.7 (a) Vue d'ensemble du bateau de déliantage à mèche thermique, (b) du four de déliantage et de l'emplacement du bateau de déliantage, (c-d) cycles typique de déliantage

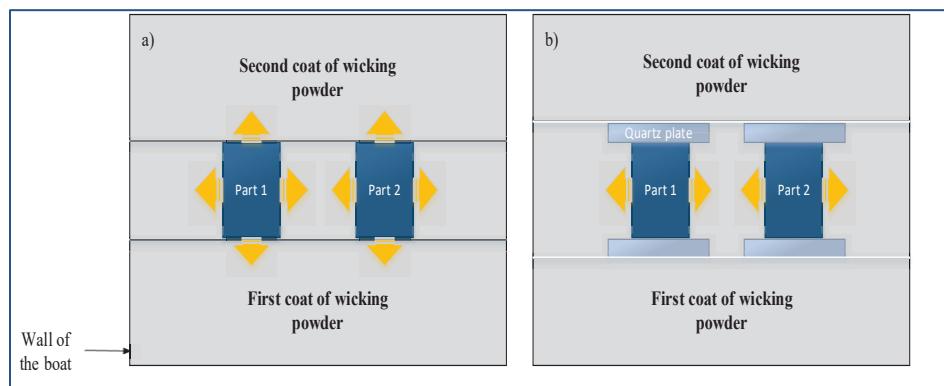


Figure 3.8 Configuration expérimentale du déliantage par mèche : a) pièces totalement submergées dans l'agent mèche ; b) utilisation de plaques de quartz pour obtenir une distribution 2D

### **3.3 Avant-propos du chapitre 4**

Le chapitre 4 présente l'article qui a été soumis puis accepté pour publication en juillet 2025 dans le journal Powders, édité par MDPI. Cet article a pour objectif de simuler l'étape d'extraction du liant en développant un modèle numérique capable de prédire la distribution de saturation du liant au cours du déliantage par mèche d'une pièce en acier inoxydable 17-4PH fabriquée par le procédé LPIM. Ce modèle a ensuite été validé expérimentalement à partir de courbes de saturation en fonction du temps de traitement.

Ma contribution à cet article a porté sur l'ensemble des étapes : la construction du modèle numérique, la réalisation de l'ensemble des essais expérimentaux de validation, ainsi que la rédaction du manuscrit. Les coauteurs de l'article sont mon directeur de recherche, qui m'a encadré durant toutes les phases du projet, y compris la préparation de l'article, ainsi que Dorian et Gabriel, deux post-doctorants, qui m'ont assisté respectivement dans la révision du manuscrit et la réalisation des mesures TGA et SEM.



## CHAPITRE 4

### NUMERICAL SIMULATION AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE THERMAL WICK-DEBINDING USED IN LO-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING

Mohamed Amine Turki<sup>1</sup>, Dorian Delbergue<sup>1</sup>, Gabriel Marcil-St-Onge<sup>1</sup>, Vincent Demers<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame West, Montreal, QC H3C 1K3, Canada

Article soumis pour être publié, Mai 2025

Les résultats issus de ce projet de recherche ont donné lieu à un article scientifique, dont le contenu est présenté dans ce chapitre. Ce dernier a été accepté pour publication en juillet 2025 dans le journal Powders, édité par MDPI. Il traite du procédé de déliantage par mèche, en mettant l'accent sur le choix d'un modèle permettant de prédire l'évolution du front de liant lors de l'extraction, en se basant sur l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux, ainsi que sur l'emploi de la méthode des niveaux. Les résultats issus de la simulation numérique, exprimés en termes de saturation du liant au cours du temps, sont ensuite validés expérimentalement.

#### 4.1 Abstract

Thermal wick-debinding, often used in low-pressure injection molding, remains challenging due to the complex interactions between binder transport, capillary forces, and thermal effects. This study aims to numerically simulate the binder removal kinetic by combining a Darcy's Law interface with a Phase Transport in Porous Media interface in COMSOL Multiphysics. The model was validated and subsequently used to study the influence of debinding parameters. Contrary to the Level Set method, which predicts isolated binder clusters, the Multiphase Flow in Porous Media method proposed in this work adequately captures the physics of the debinding problem. It predicts a continuous binder extraction throughout the green part along with a uniform distribution within the wicking medium. The experimentally observed decrease in binder saturation with increasing debinding temperature or time was properly captured by the model with predicted values deviating by 3 to 10 vol. % of binder

(attributed to a mandatory brushing operation that may lead to an underestimation of measured masses). The backbone-free polymer feedstocks used in this work required a debinding temperature ranging between 100 and 250°C, while the debinding time threshold to reach the irreducible saturation was found to depend significantly on the gap distance as well as the part geometry.

**Keywords:** Low-pressure injection molding (LPIM), thermal wick-debinding, numerical simulation, capillary transport, binder removal, COMSOL Multiphysics, stainless steel 17-4PH

## 4.2 Introduction

Powder injection molding (PIM) is a manufacturing process consisting of four main steps: i) formulation of a powder-binder feedstock that is ii) injected into a mold cavity to obtain the desired green part, which is then iii) debound to extract the binder, and finally, iv) sintered at high temperature to densify the material and obtain the required in-service properties. PIM technology offers attractive characteristics such as low production costs, high shape complexity, and decent dimensional tolerances for metal parts exhibiting high mechanical properties that can be used in various sectors, such as aerospace, medical, military, and automotive (Donald F. Heaney, 2019; Vervoort, Vetter, & Duszczyk, 1996). There are two routes to PIM process, where the option selected depends mainly on the binder system. The first PIM route, also known as high-pressure powder injection molding (HPIM), requires an injection pressure of up to 200 MPa along with a feedstock temperature typically above 150°C due to the presence of a high-viscosity binder used as the backbone polymer (Kupecski et al., 2019; Randall M. German, 1997; Wolff et al., 2018). In the second PIM approach, also known as low-pressure powder injection molding (LPIM), the absence of a high-viscosity backbone polymer leads to a significant decrease in the injection pressure (around 1 MPa), while the injection is performed at a lower temperature (around 80°C) (Mangels, 1994; Medvedovski & Peltsman, 2012; Peltsman & Peltsman, 1983). This lower injection pressure requires a smaller press capacity and mold dimensions. Furthermore, the absence of a high-viscosity backbone

also has an impact on the debinding process. Instead of the solvent (Aslam, Ahmad, Bm-Yousoff, et al., 2016; Hidalgo et al., 2013; Oliveira, Soldi, Fredel, & Pires, 2005), catalytic (Bloemacher & Weinand, 1997; Fu et al., 2005b; Krug et al., 2001), or supercritical (Agne & Barrière, 2017; Y.-H. Kim, Lee, Park, Lee, & Lim, 2002; Olivier et al., 2019) debinding processes often used in HPIM, a single-step thermal wick-debinding (TWD) is generally the most appropriate debinding approach for the LPIM technology preceding the sintering treatment (A. A. Tafti, V. Demers, S. M. Majdi, G. Vachon, & V. Brailovski, 2021; Zorzi, Perottoni, & Da Jornada, 2003). To date, the debinding remains one of the most delicate in the PIM process steps, since the binder must be extracted by a wicking medium, while avoiding geometrical deformations or unwanted chemical reactions.

TWD approach that has still received only scant attention in the literature, and the optimal parameters still to be clearly defined. As a pioneer in this field, German (German, 1987) proposed, in the 80s, a model to better understand the mechanisms controlling the binder movement during the debinding of ceramic-based HPIM parts. Based on Darcy's law, the model was able to predict (but the uncertainty not specifically mentioned) that the debinding time was significantly faster for water-based feedstocks than for organic-based feedstocks. Patterson et al. (Patterson & Aria, 1989) investigated a TWD approach using similar green parts embedded into different kinds of wicking media (e.g., alumina, carbon black, graphite, or other inert powders) and heated using different cycles under different atmospheres (e.g., vacuum, argon, or hydrogen). They confirmed that some critical parameters such as the pore size in the wicking network, the heating rate, the debinding temperature, and the processing atmosphere must be controlled or optimized to ensure a proper and complete binder extraction to produce high quality brown parts in an optimal timeframe. Five years later, Vetter et al. (Vetter, 1994; Vetter et al., 1994) proposed a modified model which took into account the permeability of the wicking agent in order to balance the capillary force acting against the airflow entering into the compact. They found that the previous model initially proposed by German underestimated the debinding time by 2 to 3 orders of magnitude. In the early 2000s, Chen et al. (C.-C. & L.-W., 2001; C.-C., L.-W., & L.-M., 2001) experimentally investigated the TWD process using feedstocks formulated from a stainless steel powder and glycerin binder. In addition to experimentally validating the debinding time obtained by German's

model, their results showed that the permeability and the capillary pressure of the porous network are key parameters needed to adequately describe the binder extraction stage in PIM parts. Their debinding times correlated well with those obtained with German's model, experimentally confirming its reliability. Finally, they recommended using a uniform powder in terms of surface, size, and size distribution to minimize particle surface roughness variations that may lead to a decrease of the capillary suction rate. Similarly, Gorjan et al. (Gorjan & Dakskobler, 2010; Gorjan, Dakskobler, & Kosmač, 2012) developed an experimental model to better understand the mechanisms controlling the binder extraction during TWD of ceramic-based LPIM parts. During the change from solid to liquid phase, the research team confirmed that the expected increase in the binder volume led to its absorption by the wicking agent at the start of the debinding, i.e., the binder expands while a small proportion of it is absorbed by the wicking agent. Contrary to the observations by German 23 years earlier, they also confirmed that a non-uniform distribution of the binder can be explained its state (mobile or immobile), which depends on the porosity network within the molded part.

Notwithstanding the relative dearth of experimental research focused on TWD, it is crucial to acknowledge the significant insights into the PIM process. These investigations highlight the pivotal influence of various factors, including the binder system, powder properties, debinding duration, and temperature, as well as the component's shape, on the efficiency of TWD. Highlighting these key factors underscores their potential for process optimization to enhance efficiency and reduce costs. Given the challenges associated with time-consuming and energy-intensive debinding cycles, numerical simulations emerge as a valuable alternative. This approach can minimize development costs associated with TWD by facilitating a comprehensive exploration of critical parameters, bypassing the limitations associated with physical experiments.

Using Darcy's law, initially put forth by German (German, 1987), Shih and Hourng (Shih & Hourng, 2001) proposed to simulate the TWD using a Monte-Carlo type random walk to describe the probabilistic movement of the molten binder front. The authors concluded that the ideal capillary extraction condition was reached with a finer wicking medium, as the latter exhibits a lower permeability as compared to injected parts. Picking up from this work, Lin

and Hourng (Lin & Hourng, 2005) proposed combining the previous hypotheses raised by German in 1987 (German, 1987) and Vetter et al. in 1994 (Vetter, 1994; Vetter et al., 1994) in a 2D finite element approach to simulate the binder flow front during TWD. The position of the binder front predicted with this numerical approach was in good agreement with the experimental observations quantified from the binder penetration within the wicking agent. A few years later, Somasundram et al. (I. Somasundram et al., 2008) used a zirconia-based LPIM feedstock to study the TWD mechanisms in a simple cylindrical part using a 1D isothermal numerical model. This particular binder extraction towards a single direction was experimentally achieved by inserting the green part inside a borosilicate glass tube (i.e.,  $\mathcal{O}_{\text{external, part}} = \mathcal{O}_{\text{internal, tube}}$ ) before loading both ends with a wicking agent. Based on transport equations in porous media, they numerically captured the evolution of mass loss as well as the binder distribution within the parts at different debinding times. They observed that both numerical results and experiments exhibited a uniform binder spatial distribution during its extraction that was driven by the pore size independently of its location in the part. One year later, the same research team presented an improved 1D numerical model capable of predicting the binder removal stage during a non-isothermal heating cycle (I. M. Somasundram, Johns, & Wilson, 2009). They found that the debinding rate can be maintained high and constant when the extraction of binder is performed both by capillary forces and evaporation. In 2010, Somasundram et al. (I. Somasundram et al., 2010) proposed a third study extending their approach to a 2D model while implementing both the transport equation in porous media and the level set method in the COMSOL Multiphysics commercial package. Using a ceramic-based LPIM feedstock (zirconia powder with a  $D_{50} = 47 \mu\text{m}$ ) and a fine alumina wicking powder bed (particle size distribution not provided), they studied the influence of the distance between parts on the debinding rate and binder front position. The numerically predicted binder saturation was in good agreement with the mass loss experimentally measured over time following different interrupted debinding cycles. However, the authors reported diverging results regarding the remaining binder distribution between the simulation and the experiments. Finally, they also confirmed that the distance between two parts has a significant effect on the debinding rate.

Although numerical tools have proven effective for predicting the TWD process in LPIM mixtures, extending these predictions to metallic-based feedstocks represents an uncharted area of research. This gap presents an opportunity for further methodological development, particularly in identifying and defining numerous parameters that remain inadequately explored in the literature. Addressing these undefined parameters could significantly enhance our understanding and the simulation capabilities regarding the TWD of metallic-based parts, and thus presents a valuable direction for future studies. Notwithstanding the extensive research that has been conducted on binder removal in LPIM, most existing studies either rely on empirical approaches or on simplified numerical models that do not fully account for interactions between capillary forces, permeability variations, and binder saturation dynamics. While previous works explore thermal debinding kinetics, a comprehensive numerical framework integrating experimentally derived permeability and capillary pressure data remains largely absent. This study aims to fill this gap by developing a validated numerical model that not only predicts the wick-debinding process with high accuracy but also provides insights into the influence of key parameters such as temperature, debinding time, and part spacing, which are often overlooked in conventional models. Therefore, this work aims to develop and validate a numerical model that is able to predict the proportion of binder removed during a thermal wick-debinding stage for metallic-based green parts manufactured by the LPIM process.

### 4.3 Methodology

#### 4.3.1 Feedstock preparation and molding

In this study, a 17-4PH stainless steel powder was used for feedstock formulations (i.e., medium used to form green parts) and an alpha-phase 99.9% alumina powder was used as the wicking medium during the debinding process. Scanning electron microscope observations (Hitachi SU70) and their related particle size distributions (LS 13320 XR Beckman Coulter) are presented in Figure 4.1. The water-atomized 17-4PH stainless steel powder (Epson Atmix

Corporation, Japan) exhibits a near-spherical shape (Figure 4.1a) and  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ , and  $D_{90}$  of 3, 12, and 31  $\mu\text{m}$ , respectively (Figure 4.1b). This precipitation-hardening stainless steel is widely used in the aerospace, chemical, petrochemical, and many other sectors for its high strength and good corrosion resistance. The alpha-phase 99.9% alumina powder (Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, stock # 42572) also exhibits a near-spherical shape (Figure 4.1c) and a particle size about 10 to 30 times lower than that of the stainless steel powder, with  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  and  $D_{90}$  of 0.3, 0.5, and 1.2  $\mu\text{m}$ , respectively (Figure 4.1d). Since alumina is known to remain inert with stainless steel powder, this very fine powder was selected for its suction and compaction capabilities to wick the binder and maintain the shape of the metallic parts during the debinding operation.

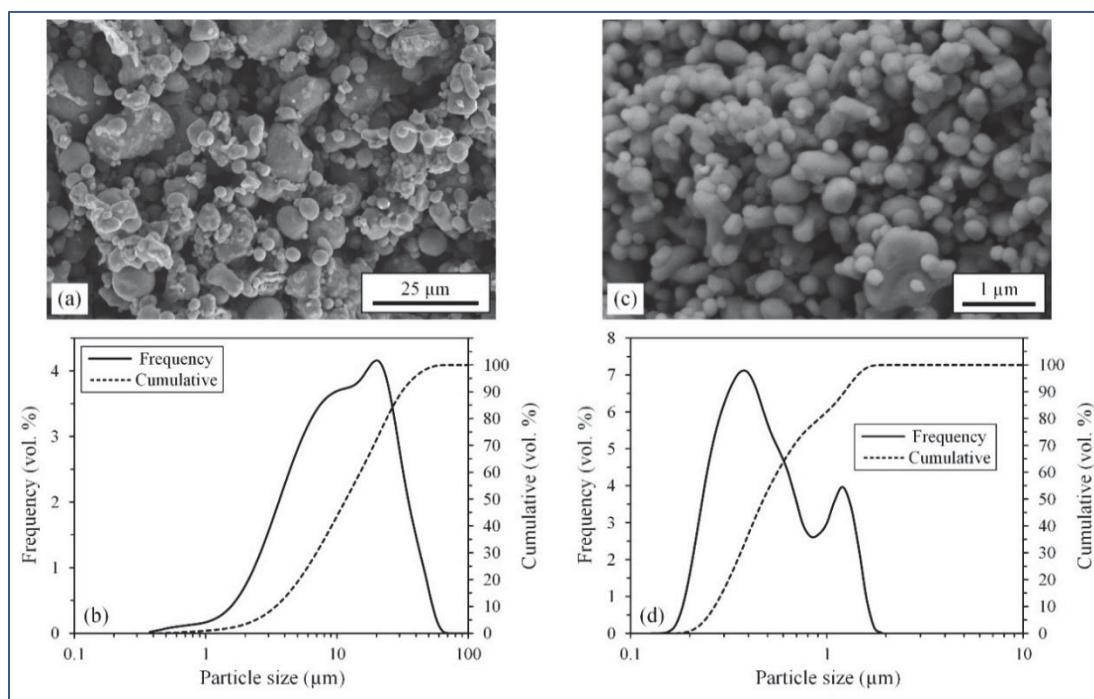


Figure 4.1 Scanning electron microscope observations and particle size distribution of the (a-b) stainless steel powder, and (c-d) alumina powder

The binder system was formulated using paraffin wax, Carnauba wax, ethylene-vinyl acetate, and stearic acid according to the proportions reported in Tableau 4.1. The density and melting point of each feedstock constituent were assessed by differential scanning calorimetry (TA

Instrument Discovery DSC2500) and gas pycnometry (AccuPyc II 1340) in accordance with the ASTM B923-16 ("B923-16: Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry," 2016) and ASTM D3418-15 (Monzón, Ortega, Martínez, & Ortega, 2015) standards. Paraffin wax was employed as the primary constituent to facilitate the mixture flow, while Carnauba wax was incorporated to enhance the resistance of the green parts. Stearic acid was added as a surfactant agent to promote chemical bonding between the powder and the binder, while ethylene-vinyl acetate acted as a thickening agent to prevent powder segregation during the molding operation. The binder density  $\rho_{binder} = 0.92 \text{ g/cm}^3$  was calculated with a rule of mixture based on the data reported in Tableau 4.1. The stainless steel powder was combined with molten binder (100°C) in a planetary mixer at 10 rpm for 15 min under vacuum to formulate a feedstock at 60 vol. % of powder. These two molten feedstocks (heated to 90°C) were successively loaded into the molding press illustrated in Figure 4.3a (detailed information on the molding press is provided in (Arès, 2023)) and then injected into the mold cavity presented in Figure 4.3b. The mixture entering the mold gate flowed through the runner before filling the cylindrical cavities and producing six Ø16 mm parts at a time. Different part thicknesses varying between 5 and 16 mm were produced by changing the side plate. A mold temperature of 35°C and a constant injection flow rate of 60  $\text{cm}^3/\text{s}$  were used to produce the specimens, resulting in an injection pressure below 2 MPa. Following the injection, the mold was cooled down to solidify the green parts. Once removed from the mold, the green parts were separated to be individually weighed.

Tableau 4.1 Properties and proportion of feedstock constituents

|  | Stainless steel powder | Paraffin wax | Carnauba wax | Stearic acid | Ethylene vinyl acetate |
|--|------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------|
| Density ( $\text{g/cm}^3$ )            | 7.8                    | 0.9          | 1.0          | 1.0          | 0.9                    |
| Melting point (°C)                     | > 1404                 | 55           | 84           | 62           | 86                     |
| Volume fraction for feedstock (vol. %) | 60                     | 30           | 7            | 2            | 1                      |

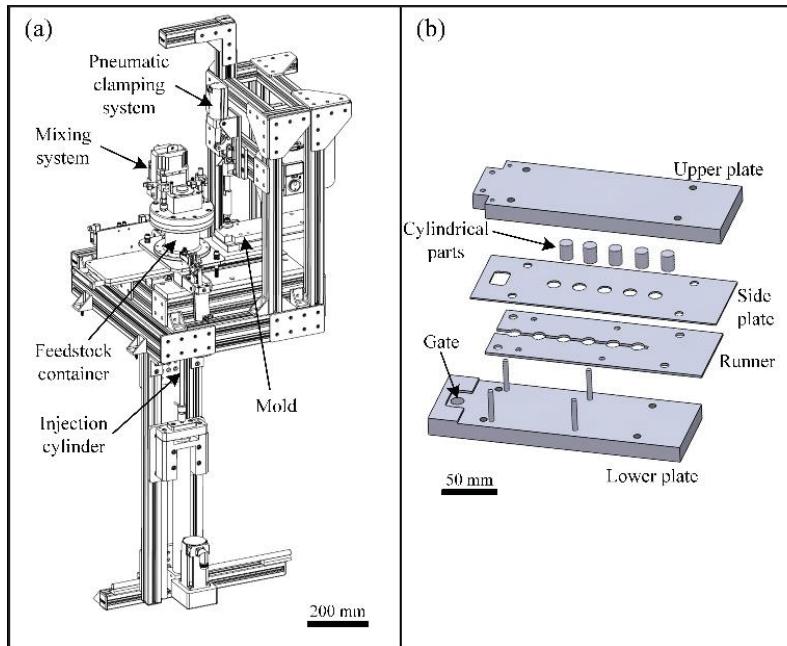


Figure 4.2 Injection setup showing (a) the molding press, and (b) an exploded view of the mold cavity used to produce cylindrical green parts

#### 4.3.2 Thermal wick-debinding treatment

Figure 4.3a-b illustrates a top and a side view of the setup of two green parts (in black) within the alumina powder bed (in white) before debinding. To provide an experimental 2D model, each green part was sandwiched between two quartz plates (in blue) to force the binder extraction only in the radial direction of the parts as schematized in Figure 4.3c-d by light and dark gray areas within the wicking zone. To that end, the alumina powder was sieved (mesh size no. 18, opening 1 mm) to break the agglomeration, deposited in a metallic container and compacted manually to produce a bottom layer of about 10 mm.

A first series of quartz plates was settled on this alumina bed before the green parts were deposited, as illustrated in Figure 4.3e. The specimens were then surrounded with alumina, which was slightly compacted before being sandwiched with a second series of quartz plates placed on the top, and finally buried with another layer of alumina powder as shown in Figure 4.3f.

The metallic boats containing the green parts, quartz, and alumina were placed in a tight metallic retort that was purged five times by alternating cycles of vacuum and argon purge. The retort was filled with a constant 15 l/min argon flow and introduced into the Nabertherm N 41/H debinding furnace to perform the seven different thermal wick-debinding cycles reported in Figure 4.3g. Interrupted debinding cycles were performed using three segments (heating, holding, and cooling) by varying the temperature of the holding plateau at 75, 90, 105, and 250°C for 2 h (cycles #1 to #4 plotted in blue in Figure 4.3g) while keeping the heating and cooling rates at 0.5 and 1.5°C/min, respectively. These four cycles were designed to investigate the amount of residual binder in the partially debound parts.

Finally, three additional debinding cycles at 100°C for 1, 5, and 10 h were performed. Along with the previous cycle #3, these cycles #5 to #7, plotted in red in Figure 4.3g, were used to study the debinding pattern over time. Following the debinding treatment, the brown parts were removed from the alumina bed, air-cleaned, and weighted again. One part per debinding condition was broken to observe the bonding networks at different locations (Hitachi 3600, Secondary Electron Detector) and mass loss was measured by thermogravimetric analysis (PerkinElmer STA 8000) and by weighing the debound samples. The tests were conducted under nitrogen atmosphere with a 50 ml/min flow rate, beginning with a hold at 20°C for 1 minute, followed by a heating ramp to 450°C at a rate of 10°C/min, and an isothermal hold at 450°C for 60 minutes.

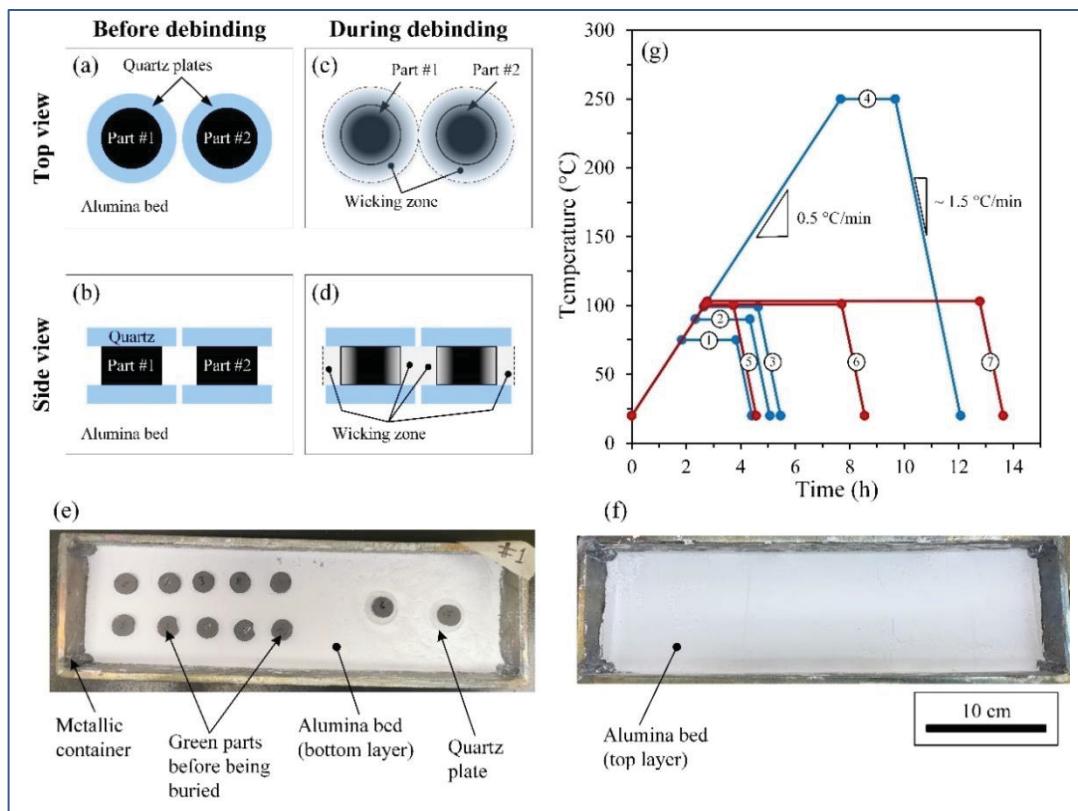


Figure 4.3 Illustration of the debinding setup with two green parts sandwiched between quartz plates (a-b) before debinding and (c-d) during debinding from top and side views, (e) green parts settled on quartz in an alumina bed and a metallic container, (f) parts buried in alumina, and (g) schematic representation of the debinding cycles

#### 4.3.3 Numerical modeling of thermal wick-debinding process

##### 4.3.3.1 Problem formulation and governing equations

The thermal wick-debinding process is driven by capillary forces which govern the transport of the binder through a porous medium. Unlike traditional solvent or thermal debinding processes, this mechanism relies on the migration of the liquid-phase binder from the green part to the wicking medium. In other words, the binder is first extracted from a coarse interconnected pore network (i.e., the green part) through a second fine interconnected pore network (i.e., the wicking medium) under the action of the capillary force. Therefore, the formulation of this problem boils down to capturing the interaction of several phases across a porous network to predict the evolution of the binder saturation and capillary pressure over

time. Thus, the present work is based on the flow of two (2) different fluids going through two (2) different computational domains: the liquid binder (i.e., the wetting phase) and the argon gas (the non-wetting phase) being the two different fluids, and the pore networks within the green part and within the wicking medium being the two different computational domains. The proposed model intends to capture the evolution of the liquid binder flow from the green part (domain #1) into the wicking medium (domain #2). At the beginning of the numerical simulation, 100% of the binder is in the green part (i.e., there is no binder in the wicking medium), while at the end of the debinding process, both domains contain a certain amount of binder due to the balance of capillary forces between the part and the wicking medium. Thermal wick-debinding occurs when the injected cylinders (schematized in Figure 4.2b) are buried in a wicking agent bed (shown in Figure 4.3e-f) and heated above the melting point of the binder. At the debinding temperature, molten binder is extracted from the stainless steel green parts to the wicking medium due to unbalanced capillary forces. Indeed, the capillary force within the wicking medium is higher than that of the part because the pore size of the wicking medium is several times smaller than that of the part's pore network. Therefore, large pores in the green part are gradually emptied of their liquid binder and absorbed by the wicking medium. This absorption of the liquid-state binder by the wicking agent continues until an equilibrium between the capillary forces in the two domains is reached. At this point of the debinding process, the size of the pores retaining the binder in the part is expected to be similar to the pore size of the medium, leading to the interruption of mass transport.

The two simulation approaches compared in this project (Level Set method and Multiphase Flow in Porous Media method) calculate the distribution and the remaining volume fraction of binder (also called saturation) during debinding. The saturation ( $S$ ) of the binder in the green part is defined as the ratio of the volume of the binder ( $V_{binder}$ ) occupying the total pore volume of the part ( $V_{pores}$ ), as described by Eq.(4.1) :

$$S = S_{binder} = \frac{V_{binder}}{V_{pores}} \quad (4.1)$$

In other words, the saturation represents the fraction of a pore network filled with the fluid. When all pores are filled with binder,  $V_{binder} = V_{pores}$ , and thus, the saturation is  $S_{binder} = 1$ . Conversely, when all the pores become empty of binder,  $V_{binder} = 0$ , and the saturation becomes  $S_{binder} = 0$ . In this equation,  $V_{pores}$  remains constant while  $V_{binder}$  evolves over time according to Darcy's law, capillarity, and permeability of domains. This saturation is used in the model via a capillarity model (e.g., Brooks-Corey equations described below), and implemented in COMSOL as a time- and space-dependent field variable. In the rest of this work, the binder saturation ( $S_{binder}$ ) will be denoted  $S$  for brevity. The evolution of the binder saturation ( $S$ ) over the debinding time is described by the following continuity equation (Eq.(4.2)), which incorporates the fluid velocity to describe the fluid migration and provide a physically consistent representation of the extraction process:

$$\varepsilon \frac{\partial S}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{u} \quad (4.2)$$

where  $\varepsilon$  is the volume fraction of porosity within the computational domains,  $t$  is the time, and  $\mathbf{u}$  is the fluid velocity in the computational domains. The liquid binder coming from the green part and flowing through the wicking agent is governed by Darcy's law (Eq.(4.3)), which relates the fluid velocity ( $\mathbf{u}$ ) to the intrinsic permeability of the porous media ( $K$ ), the fluid viscosity ( $\mu$ ), and the capillary pressure ( $P$ ), or more specifically, the capillary pressure gradient ( $\nabla P$ ), and is described as:

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (4.3)$$

The intrinsic permeability  $K$  of a porous medium is the ability for a fluid saturating the porous media to flow through the medium. This parameter is related to the pore size, shape, and connectivity, and by definition, is independent of the fluid. A fluid may flow more easily through a porous medium exhibiting a high  $K$  than through one with a low  $K$ . The evolution of the interface between the two immiscible phases (i.e., the binder and the debinding gas infiltrating the wicking porosities) was tracked using a fixed mesh strategy. By solving Darcy's

equation, the Multiphase Flow in Porous Media method was able to capture the mass transport of the binder driven by capillary forces generated by such a network of interconnected pores. However, in the presence of the two fluids (liquid binder and argon gas) the intrinsic permeability is no longer sufficient to describe the effective permeability since the latter assumes that only one fluid occupies the entire pore network. Since there are two fluids occupying only one region of the poral network, the velocity of each fluid can be calculated instead by introducing the relative permeability. This parameter varies from 0 to 1, and takes into account the permeability and saturation of the porous media to quantify the point at which the fluid is impeded. For a soil-water system, Brooks and Corey (Brooks, 1964) proposed linking the parameters  $S$ ,  $K$ , and  $P$  used in Eqs. (4.2) and (4.3) to obtain a normalized saturation (called the effective saturation,  $S_e$ ) and calculate the relative permeability,  $K_r$ , as:

$$S_e = \frac{S - S_r}{1 - S_r} = \left( \frac{P_d}{P} \right)^\lambda \quad (4.4)$$

and

$$K_r = \frac{K_e}{K} \quad (4.5)$$

where  $S_r$  is the irreducible saturation (also called the residual saturation),  $P_d$  is the minimum capillary pressure,  $P$  is the capillary pressure,  $\lambda$  is the pore size distribution index, and  $K_e$  is the effective permeability of the part experienced by the binder, described as:

$$K_e = K \left( \frac{P_d}{P} \right)^{2+3\lambda} \quad (4.6)$$

By combining Eq. (4.4) and Eq.(4.5), the relative permeability of the part experienced by the binder can be expressed as:

$$K_r = \frac{K_e}{K} = (S_e)^{\frac{(2+3\lambda)}{\lambda}} = \left( \frac{S - S_r}{1 - S_r} \right)^{\frac{(2+3\lambda)}{\lambda}} = \left( \frac{P_d}{P} \right)^{(2+3\lambda)} \quad (4.7)$$

During the debinding process, the effective saturation ( $S_e$ ) is expected to vary from point to point within the green part (i.e., the porous medium) up to the end of the mass transport process, leading to the binder becoming immobile within the pore network of the part. At that stage, the remaining volume fraction of the binder is called the irreducible saturation ( $S_r$ ), i.e., the amount of binder trapped in the green part since the effective permeability of the ( $K_e$ ) is assumed to approach zero. At the beginning of the debinding process, a minimum capillary pressure ( $P_d$ ) is required by the wicking medium to start the mass transport of the binder located in the large pores of the green part. Finally, and as reported by Brooks and Corey (Brooks, 1964), the pore size distribution index ( $\lambda$ ) indicates a wide or narrow range of the pore size distribution and plays a key role in the equations presented above since it governs both the relations between the capillary pressure and the saturation and the relative permeability and the saturation during the wick-debinding process.

Depending on the material and processing conditions, this index is expected to vary typically from 3 to 7 for porous ceramic or metallic networks (Bear, 2013; Van Genuchten, 1980). A high pore size distribution index thus describes a narrow pore size distribution (i.e., a more homogeneous pore structure), while a low pore size distribution index exhibits a broader pore size distribution (i.e., a more heterogeneous pore structure). As seen in Figure 4.1b, the particle size distribution (PSD) of the dry stainless steel powder is characterized by a  $D_{10} = 3 \mu\text{m}$ , a  $D_{90} = 31 \mu\text{m}$ , and thus a ratio  $D_{90}/D_{10}$  of about 10, indicating a broad particle size distribution. According to Mualem (Mualem, 1976), such a wide PSD generally leads to a heterogeneous pore network. At a solid loading of 60 vol. %, this wide PSD effectively produces a heterogeneous pore size structure as illustrated in the SEM image presented in Figure 4.1a. Finally, such morphological features correspond to an intermediate pore for Dullien (Dullien, 2012), and are characterized by a low pore size distribution index.

For the wicking computational domain, the value of  $\lambda_{\text{wicking}} = 0.74$  obtained using the mercury intrusion porosimetry (MIP) by Somasundram et al. (I. Somasundram et al., 2010) was directly used in the present project. For the injected part, this MIP approach cannot be used to quantify the pore size distribution index in this second computational domain since the porosity network

is full of binder, and thus cannot be infiltrated. Based on values reported in the literature for similar pore networks, a series of numerical simulations were conducted using different pore size distribution indexes. To that end, convergence plots showing the step size reciprocal for all time steps were obtained in Figure 4.4 for pore size distribution indexes varying from  $0.6 \leq \lambda_{part} \leq 10$ . A high step size reciprocal (meaning a small-time step) designates an unstable simulation, where the solver reduces its step due to convergence issues. Conversely, a low step size reciprocal implies a large time step, leading to a stable simulation where the solver may advance faster. The numerical solution converges when a plateau is seen in Figure 4.4, meaning that an acceptable numerical equilibrium (even at a non-zero but sufficiently small value of the residual) is reached. For a too low value ( $\lambda_{part} = 0.6$  or  $1$ ), the model starts to converge, but becomes rapidly unstable, and then diverges. Physically, a too low  $\lambda$  value may generate a capillary pressure that is too strong and produce an extreme fluid velocity that could not be representative of reality. When values of  $1.4 \leq \lambda_{part} \leq 2.6$  are used, the debinding model converges rapidly and stays stable. From a physical perspective, these intermediate  $\lambda$  values seem to represent a good balance between capillarity and permeability, producing a gradual evolution of the binder saturation.

Finally, a too large  $\lambda$  value produces a slow convergence ( $\lambda = 3$  &  $5$ ) or an immediate divergence of the model ( $\lambda = 10$ ), laying bare a certain loss in the binder capillary efficiency, where too similar pore size may tend to produce a too low capillary pressure and thus, an immobile binder, that was not observed experimentally. In the light of these results, four intermediate pore size distribution index values varying from  $1.4$  to  $2.6$  were used to study the influence of the binder distribution in the two computational domains.

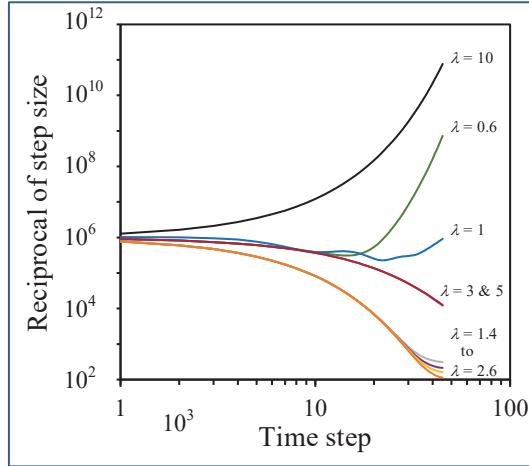


Figure 4.4 Assessment of the pore size distribution index in the part computational domain

In the Multiphase Flow in Porous Media method proposed in this work, the interface between the binder and the wicking agent evolves dynamically under the influence of pressure gradients and fluid properties. Simulations of the flow and distribution of the binder and argon gas (the two fluids) from the green part to wicking medium (i.e., the two computational domains) were captured using the following mass conservation equation Eq.(4.8), incorporating Darcy's law:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_j \rho_i S_{ij}) + \left( -\rho_i K_j \frac{K_{r,ij}}{\mu_i} \nabla P_{ij} \right) = Q_{ij} = 0 \quad (4.8)$$

where  $\varepsilon_j$  is the volume fraction of porosity in the domains  $j$ ,  $\rho_i$  is the density of the fluid  $i$ ,  $S_{ij}$  is the saturation of the fluid  $i$  calculated in the domain  $j$ ,  $K_j$  is the intrinsic permeability of the domain  $j$ ,  $K_{r,ij}$  is the relative permeability of the part experienced by the fluid  $i$  calculated in the domain  $j$ ,  $\mu_i$  is the viscosity of the fluid  $i$ ,  $P_{ij}$  is the capillary pressure of the fluid  $i$  calculated in the domain  $j$ , and  $Q_{ij}$  is the flow of the fluid  $i$  within the computational domain  $j$ , with the index  $i$  denoting the fluid (i.e., the binder or argon gas) and the index  $j$  representing the computational domain (i.e., the green part or the wicking medium).

As proposed by Brooks and Corey (Brooks, 1964), the relative permeability of the domain was indexed to the calculated fluid, since this parameter depends on the intrinsic permeability of

the computational domain, but also on the saturation of the fluid flowing in it. The relative permeability of the part experienced by the two fluids, initially presented in Eq.(4.7), is formally expressed below in Eq.(4.13) and Eq.(4.14). Although this approach can ultimately be used to assess the amount of binder or argon within the two computational domains, Eq.(4.8) was used to calculate the binder saturation only in the part ( $S_{binder,part}$ ) or in the wicking medium ( $S_{binder,wicking}$ ). During the debinding process, the relative permeability in the part or in the wicking medium evolves over time (as reported in Eq.(4.7)) as the binder saturation in the part decreases, and conversely, increases in the wicking medium. Since the total saturation within the two computational domains must sum to one (i.e., total porous network comprising the green part and the wicking medium), the saturation in the part is computed as:

$$S_{binder,part} = 1 - S_{binder,wicking} \quad (4.9)$$

with a saturation  $S_{binder,part} = 1$  at the beginning of the debinding process (i.e., 100 vol. % of the binder remaining in the part at the beginning) since the binder saturation in the wicking medium  $S_{binder,wicking} = 0$ . In this work, the amount of binder initially in the green part represents 40 vol. % of the total volume of the part, since the LPIM parts were formulated using a solid loading of 60 vol. %. By rearranging Eq.(4.4), the capillary pressure of the binder in one of the domains  $P_{binder,j}$  can be defined as a function of the effective saturation of the binder in one of the domains  $S_{e,binder,j}$ , the minimum capillary pressure  $P_{d,j}$  within one of the domains at the start of binder extraction, and  $\lambda_j$  representing the pore distribution index in each domain:

$$P_{binder,j} = P_{d,j} \frac{1}{(S_{e,binder,j})^{1/\lambda_j}} = P_{d,j} \left( \frac{1}{S_{e,binder,j}} \right)^{1/\lambda_j} \quad (4.10)$$

This parameter  $P_{binder,j}$  changes over the debinding duration since effective saturation evolves over time, moving from the part domain to the wicking domain. In fact,  $P_{binder,j}$  increases when the amount of binder decreases (i.e., when  $S_{e,binder,j}$  decreases), and vice versa.

Therefore, it highlights that a higher capillary pressure is required to maintain the binder capillary front as the porosity network in the part domain is emptied of binder. Still rearranging Eq.(4.4), the effective saturation of the binder in one of the domains ( $S_{e,binder,j}$ ) can be expressed in Eq.(4.11) as a function of the binder saturation ( $S_{binder,j}$ ) as well as of the irreducible saturation in this domain ( $S_{r,binder,j}$ ).

$$S_{e,binder,j} = \frac{S_{binder,j} - S_{r,binder,j}}{1 - S_{r,binder,j}} \quad (4.11)$$

Since argon is a gas, no irreducible saturation ( $S_{r,argon,j}$ ) is expected for this fluid, and thus, its effective saturation in one of the domains ( $S_{e,argon,j}$ ) becomes:

$$S_{e,argon,j} = S_{argon,j} \quad (4.12)$$

when considering  $S_{r,part,argon} = S_{r,wicking,argon} = 0$ . The relative permeability of the part experienced by the binder ( $K_{r,binder,j}$ ) or the argon ( $K_{r,argon,j}$ ) into one of the domains can specifically be formulated by combining Eqs. (4.11) and (4.12) into Eq. (4.7) to obtain the following expressions:

$$K_{r,binder,j} = (S_{e,binder,j})^{\frac{(2+3\lambda_j)}{\lambda_j}} = \left( \frac{S_{binder,j} - S_{r,binder,j}}{1 - S_{r,binder,j}} \right)^{\frac{(2+3\lambda_j)}{\lambda_j}} \quad (4.13)$$

$$K_{r,argon,j} = (1 - S_{e,argon,j})^2 \left( 1 - (S_{e,argon,j})^{\frac{2+\lambda_j}{\lambda_j}} \right) \quad (4.14)$$

These relative permeabilities include the intrinsic permeability when there is no mass transport, and therefore, no saturation variation. Since the permeability of the part varies with fluid distribution, this equation adjusts the effective flow resistance during the thermal wick-debinding process by implementing an adjusted  $K_r$  into Darcy's law to accurately simulate binder extraction. These equations are used to capture the non-linear behavior of the permeability and capillarity pressure of each porous medium, and to ultimately calculate the relative permeability in the part or in the wicking agent as a function of its saturation, as

described above in Eqs. (4.11) and (4.12). In summary, the model proposed in this work simulates the evolution of binder saturation in the part as well as in the wicking medium during the debinding process.

#### 4.3.3.2 Determination of simulation parameters

The binder viscosity was measured using the feedstock viscosity profile, presented in Figure 4.5, obtained at 75, 90, and 100°C using a rotational rheometer (Anton Paar MCR 302). A concentric-cylinder cell (CC-17) and a Peltier temperature-controlled measuring system (C-PTD 200) were used to apply a shear deformation rate ranging from 0.5 to 500 s<sup>-1</sup>. The temperature of about 100°C represents the maximum temperature before excessive binder evaporation is observed during the test. Therefore, the mean value of 0.011 Pa·s was extracted from Figure 4.5 and used as the binder viscosity at the debinding temperature (250°C) in the simulations.

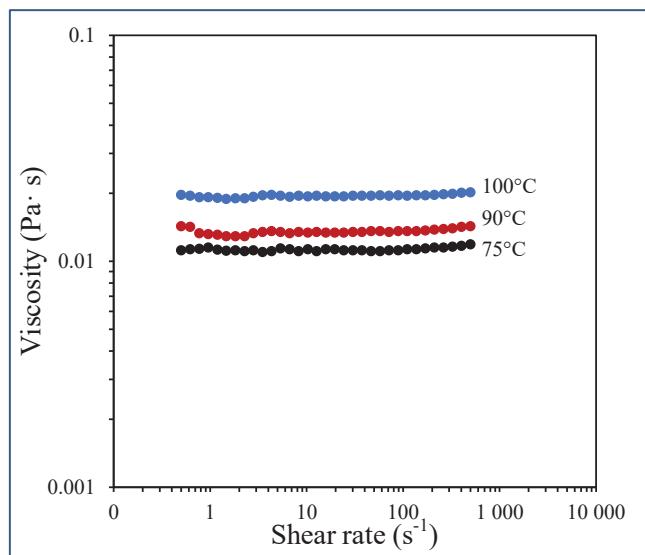


Figure 4.5 Viscosity profile of the binder obtained at different temperatures

The pore-scale model, initially based on a standard application taken from the COMSOL Multiphysics library, was used to determine the intrinsic permeability of the part ( $K_{part}$ ) and wicking medium ( $K_{wicking}$ ), and to assess the minimum capillary pressure in the part ( $P_{d,part}$ ) and in the wicking medium ( $P_{d,wicking}$ ). These four parameters were then used as input values in the debinding model proposed in the present work. To that end, the SEM observations reported in Figure 4.6a-b were used to represent the connectivity and size of internal pores. SEM images were converted into black-and-white digital images using the Fiji (ImageJ) image processing software to separate the porous space (black region in Figure 4.6c-d) from the solid region (white region in Figure 4.6c-d). As seen in Figure 4.6e-f, the porous area ( $A_p$ ) was meshed, while the solid area ( $A_s$ ) was excluded from the calculation. In this model, the binder is arbitrarily assumed to flow from left to right through the porous space without penetrating into the stainless steel or alumina particles due to the pressure drop between the inlet and outlet fluid pressures. Fluid flow within these two porous systems was simulated using the Creeping Flow interface method available in COMSOL. This approach was selected to take into consideration the highly laminar fluid flow patterns across few microns wide pore channels expected during debinding (i.e., a very low Reynolds number). In fact, the equations solved by this method are the following Stokes equation and continuity equation describing the conservation of momentum Eq. (4.15) and conservation of mass Eq.(4.16):

$$-\nabla P_{binder,i} + \mu_{binder} \nabla^2 \mathbf{u}_{binder} = 0 \quad (4.15)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_{binder} = 0 \quad (4.16)$$

using the same binder capillary pressure within each domain ( $P_{binder,j}$ ), the binder viscosity ( $\mu_{binder}$ ), and the binder velocity vector ( $\mathbf{u}_{binder}$ ) described above. The fluid was considered isothermal with a constant density, and due to the small scale of the problem, gravitational effects were neglected. The velocity at the solid particle boundaries was set to zero in order to reflect a no-slip condition. Finally, a symmetry condition was applied to ensure the absence of flow across the upper and lower boundaries highlighted in red in Figure 4.6e-f.

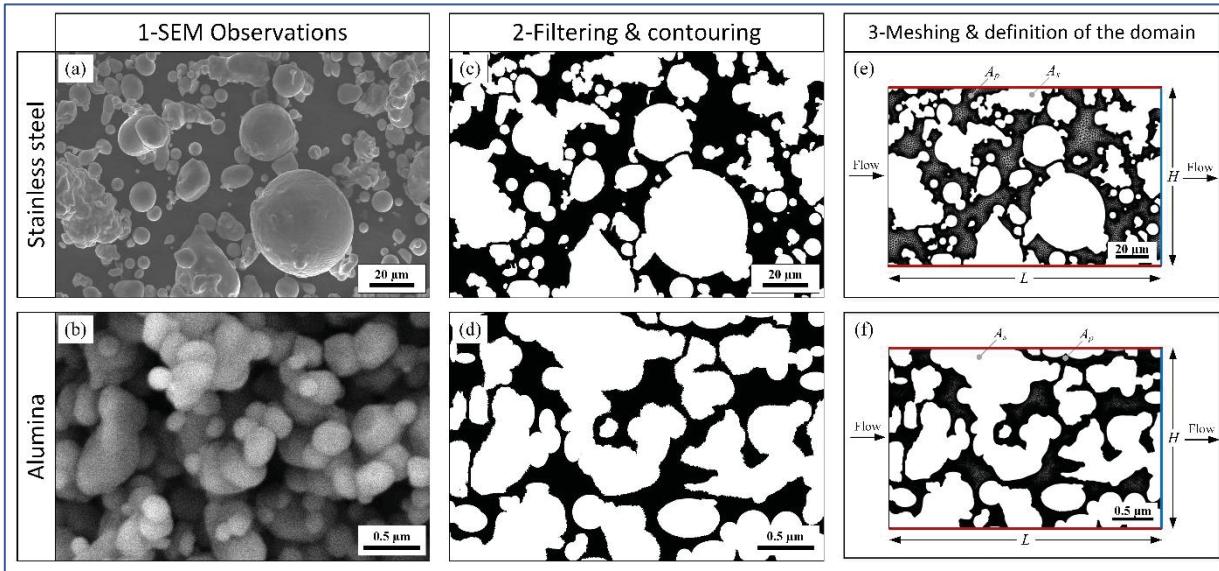


Figure 4.6 Steps required to assess the permeability and capillary pressure in the computational domains: (a-b) SEM observations of the stainless steel and alumina powders, (c-d) filtering and contouring using Fiji, (e-f) meshing of the porosity zones and definition of the domains

The minimum capillary pressure ( $P_{d,j}$ ) for each domain  $j$  (i.e., part or wicking) was assessed using a COMSOL pore-scale model. As reported in Figure 4.5, this was achieved by varying the capillary pressure of the binder in each domain ( $P_{binder,j}$ ) and numerically calculating the effective porosity ( $\varepsilon_{eff}$ ) within the porous domain using the following relation:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{A_{extracted}(P_{d,j})}{A_p} \quad (4.17)$$

where  $A_{extracted}(P_j)$  is the surface area of the binder displaced within each domain under a given minimum capillary pressure  $P_{d,j}$ , and  $A_p$  is the porous area. To that end, the initial capillary pressure of  $5.89 \times 10^4$  Pa proposed by Somasundram et al. (I. Somasundram et al., 2010) was iteratively varied until the calculated capillary pressure produced the expected targeted porosity ( $\varepsilon_j$ ) formally calculated with Eq.(4.18):

$$\varepsilon_j = \frac{A_p}{A_t} \quad (4.18)$$

using the numerically integrated porous area ( $A_p$ ) and the total modeled area ( $A_t = A_p + A_s = L * H$ ), both described above in Figure 4.5e-f. The total area covers  $109 \times 167 \mu\text{m}$  for the part computational domain and  $3.3 \times 2.2 \mu\text{m}$  for the wicking computational domain. These two minimum capillary pressure values for the part ( $P_{d,part}$ ) and the wicking medium ( $P_{d,wicking}$ ) are reported in Tableau 4.2 Properties of the fluids and computational domains. Since the outlet pressure is set to zero, the pressure difference required in the Creeping Flow interface method was set at  $\Delta P = P_{d,part}$  for the part, and at  $\Delta P = P_{d,wicking}$  for the wicking medium.

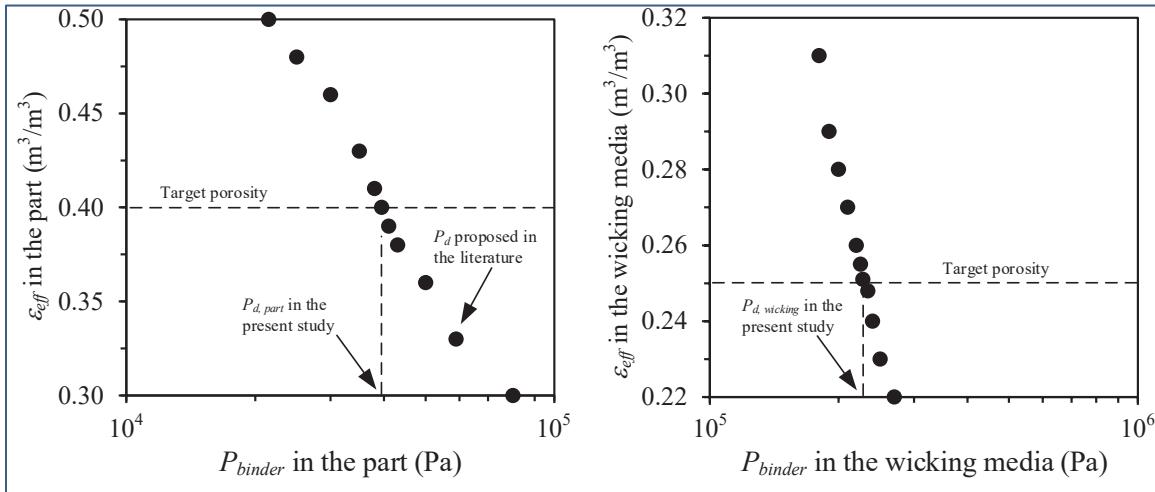


Figure 4.7 Calculation of the minimum capillary pressure for the part and the wicking domains

The intrinsic permeability  $K_j$  of each porous domain was calculated using the binder velocity in the rearranged Darcy's law:

$$K_j = \frac{\mathbf{u}_{binder} \mu_{binder} L_j}{P_{binder,j}} \quad (4.19)$$

where  $L_j$  is the length of the computational domain,  $\mu_{binder}$  and  $P_{binder,j}$  are previously defined, and  $\mathbf{u}_{binder}$  is the binder velocity.  $\mathbf{u}_{binder}$  can be computed as:

$$\mathbf{u}_{binder} = \frac{Q_{out-binder,j}}{H_j} \quad (4.20)$$

where  $Q_{out-binder,j}$  is the volumetric flow rate at the outlet boundary and  $H_j$  is the height of the computational domain. The volumetric flow rate at the outlet boundary was calculated by

integrating the normal component of the velocity field over the outlet boundary using the following formal representation:

$$Q_{out,j} = \int_{\Gamma_{out}} (\mathbf{u}_{binder} \cdot \mathbf{n}) \, d\Gamma \quad (4.21)$$

where  $\Gamma_{out}$  is the outlet boundary (represented by the blue line in Figure 7e-f) and  $\mathbf{n}$  is the outward normal vector.

Tableau 4.2 outlines all parameters and material properties required in the present study.

Tableau 4.2 Properties of the fluids and computational domains

| Description   | Value                               | Technique  |
|---|-------------------------------------|--|
| Density of binder (kg/m <sup>3</sup> )                      | $\rho_{binder} = 920$               | Experiment using a pycnometer                        |
| Dynamics viscosity of binder (Pa·s)                         | $\mu_{binder} = 0.011$              | Experiment using a rotational rheometer              |
| Density of Argon (kg/m <sup>3</sup> )                       | $\rho_{argon} = 1.623$              | Data from literature (ToolBox, 2018a, 2018b)         |
| Dynamics viscosity of argon (Pa·s)                          | $\mu_{argon} = 0.025$               | Data from literature (ToolBox, 2018a, 2018b)         |
| Porosity of green part (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )    | $\varepsilon_{part} = 0.40$         | Directly calculated from the feedstock solid loading |
| Permeability of green part (m <sup>2</sup> )                | $K_{part} = 1.2 \times 10^{-10}$    | Simulation (see Figure 4.6a)                         |
| Porosity of wicking agent (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) | $\varepsilon_{wicking} = 0.25$      | Simulation using Eq.(4.18)                           |
| Permeability of wicking agent (m <sup>2</sup> )             | $K_{wicking} = 2.9 \times 10^{-17}$ | Simulation (see Figure 4.6b)                         |
| Pore size distribution index in part                        | $1.4 < \lambda_{part} < 2.6$        | Assessed in Figure 4.4                               |
| Pore size distribution index in wicking medium              | $\lambda_{wicking} = 0.74$          | Value from (I. Somasundram et al., 2010)             |
| Minimum capillary pressure for part domain (Pa)             | $P_{d,part} = 3.95 \times 10^4$     | By simulation (see Figure 4.7)                       |
| Minimum capillary pressure for wicking domain (Pa)          | $P_{d,wicking} = 2.28 \times 10^5$  | By simulation (see Figure 4.7)                       |

## 4.4 Results and discussion

### 4.4.1 Calculation of the binder saturation

Figure 4.5 illustrates the spatio-temporal evolution of binder saturation in two neighboring parts and its migration into the wicking medium for a debinding at 100°C using two different numerical models. Exploiting the symmetry of the numerical domain, parts #1 and #2 (spaced apart by 2 mm) are represented by quarter parts embedded in a wicking medium and separated by an interface illustrated by a black line in Figure 4.5. Since the permeability of the wicking agent is lower than that of the green parts (i.e., pores of the wicking agent are smaller and produce higher capillary suction), the liquid binder is extracted radially from the pores of the green parts to the pores of the wicking agent under capillary pressure, while argon gas escapes through the wicking pore network. In this top view representation of the debinding model, the binder extraction occurred along the x-y 2D plane (also illustrated in the experimental model reported in Figure 4.3a-d and described by Darcy's law), where the binder velocity is proportional to the capillary pressure gradient, the permeability of the part, and inversely proportional to the binder viscosity.

Similarly to Somasundram et al. (I. Somasundram et al., 2010), the Level Set method combined with Darcy's Law was first used in the COMSOL Multiphysics commercial package to simulate the debinding of two LPIM metallic parts. Figure 4.8a-d presents the numerical solutions for a debinding of 0.3, 2, 8, and 40 h. Adapting this model directly for LPIM metallic parts led to unexpected outcomes, with the simulations revealing the presence of isolated binder clusters trapped within the part, especially after 8 h and 40 h. After 40 h debinding, the large size of the clusters in the 2D simulation represents about 37% of the remaining binder reported in Figure 4.8d. This contrasts with the binder extraction, which can be considered a more uniform and continuous process throughout the stainless steel powder network (confirmed by the experimental results presented in Figure 4.11).

Therefore, the current work proposes using a Multiphase Flow in Porous Media method to better describe thermal wick-debinding occurring in LPIM parts instead. The Multiphase Flow

in Porous Media module, in the COMSOL Multiphysics commercial package, consists in combining Darcy's Law interface with the Phase Transport in Porous Media interface. The latter was used to model the transport of the binder and the debinding atmosphere (i.e., two immiscible phases) in a porous medium, while the Darcy's Law interface was used to model the capillary fluid flow through the same porous network. Unlike the Level Set method, the physical nature of the Multiphase Flow in Porous Media method enables to describe the flow of the binder across both computational domains, i.e., from the green part to wicking medium, as seen in Figure 4.8e-h.

As expected, the Multiphase Flow in Porous Media method proposed in this work produces numerical solutions exhibiting a continuous binder extraction throughout the green part along with a uniform distribution within the wicking medium (i.e., no isolated binder clusters trapped within the part as seen with the Level Set method in Figure 4.8a-d). During the first minutes of debinding (Figure 4.8e), the mass transport process is started, but the binder remains mostly retained in the part, while the wicking agent contains only a few traces of binder. After 1 h (Figure 4.8f), the binder continues migrating outwards from the part, radially forming a distinct binder front along the wicking/part interface. After 2 h (Figure 4.8g), the two binder fronts have moved further outward and start to interact together. At this stage, the binder fronts from closely spaced parts start to merge, reducing the effective wicking surface, slowing the lateral binder extraction, and leading to a dominant vertical migration of the binder. After 10h (Figure 4.8h), the debinding is already completed, since the simulations at 10 and 20 h (not shown in this work) are identical, with no further evolution. The binder flow pattern occurs mostly upward over 3 mm in the wicking medium due to the reduction in efficiency of lateral extraction after the binder fronts collide. This numerical result is of practical interest to better understand the binder removal dynamic, anticipate a transition from lateral to vertical binder migration, and ultimately, assess the debinding efficiency for different part layouts.

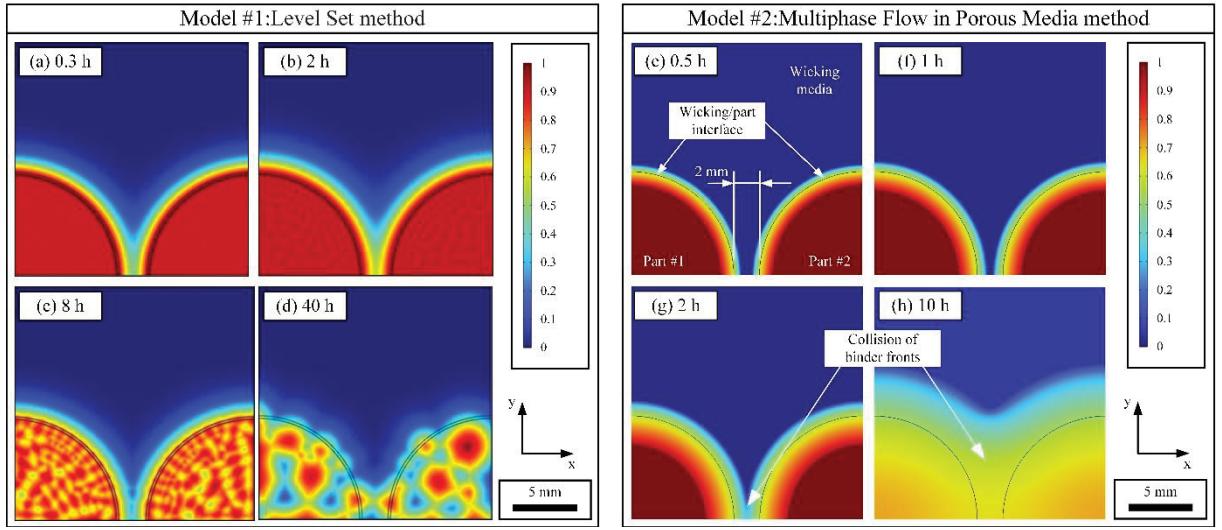


Figure 4.8 Evolution of binder saturation in the parts and wicking medium at different times for a debinding at 100°C using (a-d) the Level Set method, and (e-h) Multiphase Flow in Porous Media method

Numerically, the saturation within the green part during the debinding treatment was averaged over the entire domain by a scalar quantity. Directly calculated using Eq. (4.1) presented above, this provides a global indicator ( $0 \leq S \leq 1$ ) of the residual volume fraction of binder remaining in the part. Since the simulation was performed in 2D, the mean saturation was computed using the post-processing tools available in COMSOL Multiphysics, allowing a domain integral over the part area, normalized by its total surface (i.e., providing a volume fraction of the remaining binder over a thickness of one unit). The simulated saturation values obtained at different debinding temperatures and times were then validated using the experimental saturation.

Experimentally, the saturation was quantified using two complementary techniques, namely, debound mass and thermogravimetric analysis (TGA). From a practical perspective, these two approaches are expected to produce similar results. Since the saturation cannot be measured experimentally, the well-known Eqs. (4.22) & (4.23) were used to derive the volume of binder initially present in the part before debinding ( $V_{b,i}$ ) as well as the volume of binder remaining after debinding ( $V_{b,r}$ ):

$$V_{b,i} = \frac{m_{b,i}}{\rho_b} \quad (4.22)$$

and

$$V_{b,r} = \frac{m_{b,r}}{\rho_b} \quad (4.23)$$

where  $m_{b,i}$ ,  $m_{b,r}$ , and  $\rho_b$  are the mass of binder initially present in the part before debinding, the mass of binder remaining after debinding, and the density of binder, respectively. Using these relations, the previous Eq. (4.1) can be rewritten in terms of mass as follows:

$$\begin{aligned} S_{debound\ mas} &= \frac{V_{binder}}{V_{pores}} = \frac{V_{b,r}}{V_{b,i}} = \frac{m_{b,r}}{\rho_b} \cdot \frac{\rho_b}{m_{b,i}} = \frac{m_{b,r}}{m_{b,i}} \\ &= \frac{m_{b,i} - m_{b,debound}}{m_{b,i}} \end{aligned} \quad (4.24)$$

where  $m_{b,i} = m_{part,i} \cdot \text{wt. \%}_b$ , and  $m_{b,debound} = m_{part,i} - m_{part,debound}$  that can be easily calculated from the initial mass of the part ( $m_{part,i}$ ), the weight fraction of binder ( $\text{wt. \%}_b$ ) obtained by TGA or calculated from the solid loading, and the mass of the part after debinding ( $m_{part,debound}$ ). Following the debinding operation, the remaining binder weight fraction (i.e., the weight loss during debinding) was also quantified using thermogravimetric analysis. To that end, one green part and four debound parts were heated for 38 minutes from 20 to 450°C (~11°C/min) and maintained at 450°C for an additional 60 minutes to obtain the thermogram presented in Figure 4.9.

Based on a previous study using a similar binder formulation (Majdi, Tafti, Demers, Vachon, & Brailovski, 2021), the weight fraction measured at the end of each thermogram (i.e., after 98 minutes) corresponds to the quantity of remaining binder in the part for each condition. For example, the green part exhibits a weight fraction of binder remaining in the part of about 100 - 92.7 = 7.3 wt. %, while the other conditions contain less binder after this pyrolysis test. The obtained thermograms can be divided into four segments, numbered 1 to 4 in Figure 4.9.

The first segment is a plateau showing that all the remaining binder stays in the part. During the second segment, the temperature reaches the value required to degrade the low melting point constituents, and then reaches a third segment for EVA degradation, before reaching the fourth segment showing a final plateau where no significant further weight loss is measured. As described in Figure 4.9 for the specimen debound at 75°C, the saturation assessed by TGA can be calculated as follows:

$$S_{TGA} = \frac{wt.\%_{b,remaining}}{wt.\%_{b,remaining} + wt.\%_{b,r}} \quad (4.25)$$

with  $wt.\%_{b,remaining}$  and  $wt.\%_{b,r}$  graphically represented in Figure 4.9 and being the weight fraction of the remaining binder after debinding and weight fraction of the binder removed during the debinding operation, respectively. Since the green part contains all of its 40 vol. % initial binder (i.e., no mass loss due to the debinding operation), the value measured in this specific condition corresponds to the weight fraction of powder ( $wt.\%_{powder}$ ) that was also used to validate an initial solid loading using Eq.(4.26):

$$vol.\%_{powder} = \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{powder}}{\rho_{binder}} \right) \left( \frac{1}{wt.\%_{powder}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (4.26)$$

where  $vol.\%_{powder}$  is the volume fraction of powder (also called the solid loading),  $\rho_{powder}$  is the powder density available in Tableau 4.1, and  $\rho_{binder}$  is the binder density calculated with a rule of mixture based on the data reported in Tableau 4.1 before validation by gas pycnometry, and reported in Tableau 4.2 Properties of the fluids and computational domains. The value of about 59.96 vol. % of powder calculated using this approach was very close to the nominal solid loading of 60.0 vol. % used in this work.

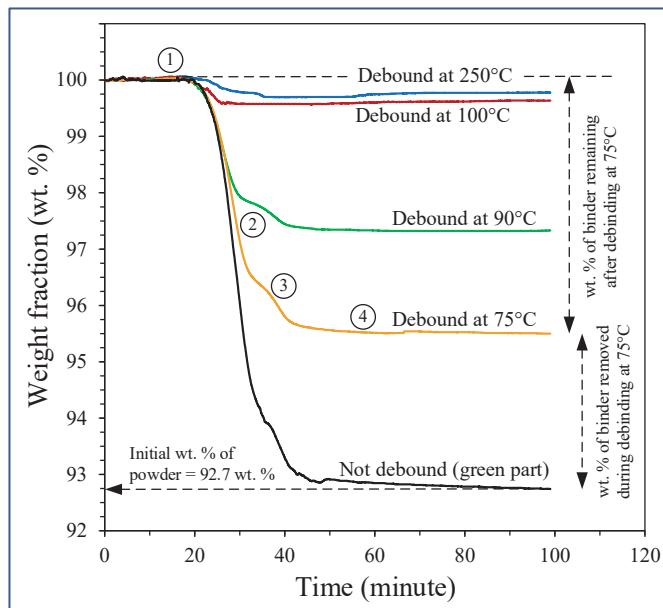


Figure 4.9 Thermograms obtained using an isothermal profile at 450°C

#### 4.4.2 Validation of the model

##### 4.4.2.1 Comparison of the binder saturation

Figure 4.10a presents the evolution of the binder saturation according to the debinding temperature, for a total debinding time of 2 h, using a gap distance of about 10 mm (i.e., in the isolated condition). As expected, the experimental and simulated results exhibit a similar behavior, with an increase in debinding efficiency (i.e., a decrease in binder saturation) as the temperature increases. Saturation was simulated for debinding temperatures varying from 50 to 250°C. For temperatures below 65°C, saturation stabilizes at values approaching unity, but never reaches it. This is probably due to the low mobility of paraffin wax, which has multiple melting points and generates a slight capillary flow. Since it is impossible to simulate a debinding condition producing saturation equal to unity, the curve obtained numerically was interpolated and plotted as a dotted line in order to position on the graph the saturation obtained experimentally by TGA on the green part (i.e., starting condition with 100% of the binder present in the metallic part porous network). This data point at  $S = 1$  represents the

hypothetical condition where the binder reaches its liquid state while keeping all of its binder. Interestingly, the numerical approach seems to overestimate saturation values when compared to those obtained by taking mass measurements of debound parts. This difference between the simulated curve and the black dots in Figure 4.10a (varying only from 6 to 10 vol. %) is probably due to the experimental approach itself. Indeed, the debinding operation described above requires the handling of fragile and weakly bonded parts that may certainly generate also to the detachment of metal powders during brushing, thus producing a systematically lower debound mass. On the other hand, the Multiphase Flow in Porous Media method used in this work seems to adequately capture the physics of the debinding problem, since the numerical results show a trend very similar to the saturation results obtained experimentally by taking the debound masses.

Although recognized as more accurate than the previous experimental approach, TGA measurements are significantly different from those obtained numerically or by the debound mass approach. This discrepancy increases with the debinding temperature, probably due to the particular nature of the test. In fact, the millimetric sample required for TGA tests (about 1000 times smaller than the debound parts) was systematically extracted from the periphery of the cylindrical parts. Since this zone is generally poorer in binder than elsewhere in the part (see Figure 4.10g), the saturation measured by TGA in this project does not provide an accurate portrait of the mean saturation obtained numerically or by taking the debound mass of the part. Indeed, poor debinding leaves traces of binder within the peripheral contour of the part that TGA measurements may somewhat capture (18 to 27 vol. % difference from saturation obtained by debound mass). However, this specific area becomes very poor in binder when the debinding becomes effective, leading in differences up to 46 vol. % as compared with the previous experimental approach.

Figure 4.10b presents the binder saturation over time during a debinding performed at a constant temperature of 100°C using a gap distance of 2 mm (i.e., condition providing debinding). Still, the method used in this work seems to adequately capture the physics of the debinding problem in the temporal domain as well, since the saturations obtained numerically and experimentally exhibit a similar trend. In line with the previous validation results (Figure 4.10a), the apparent overestimation of the numerical results as compared to experiments is

probably due to the experimental approach where the mandatory brushing operation produces metal powder detachment, the latter being not taking into account in the experimental debound mass. From the perspective of the authors of the present work, the difference in binder saturation between the simulations and experiments remains small, i.e., varying from 3 and 10 vol. %, after a debinding time of 1, 2, 5, and 10 h.

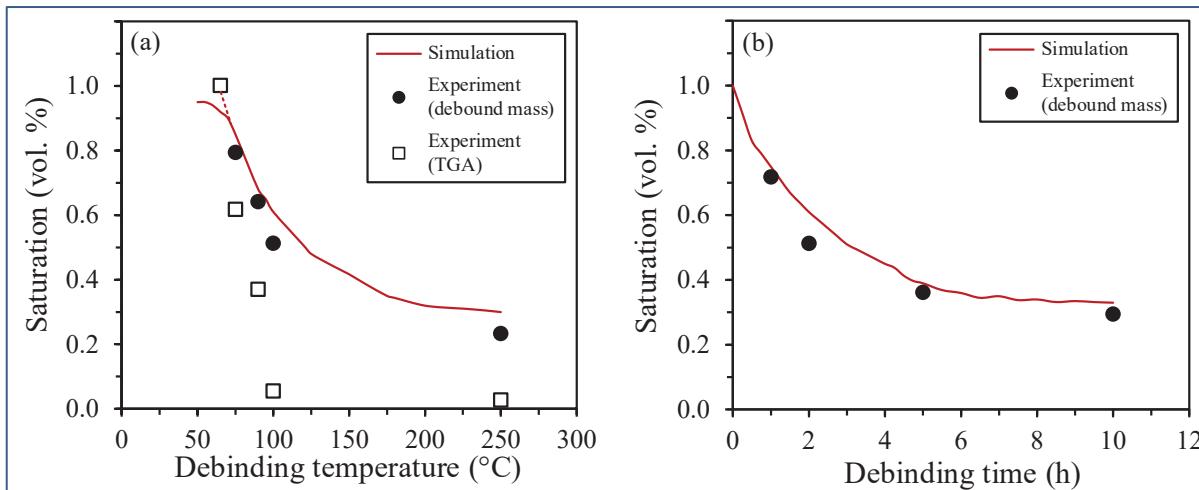


Figure 4.10 Comparison between experimental and simulated saturation as a function of (a) debinding temperature (for 2 h), and (b) debinding time (debound at 100°C)

#### 4.4.2.2 Visualization of the binder distribution

The injected part and parts debound for 2 h at different temperatures were observed using a scanning electron microscope (SEM) and representative observations are presented in Figure 4.11. For a given part, no significant difference can be seen for the SEM micrographs taken at its center and edge. The SEM observations of the injected part reveal a uniform distribution of the binder in the powder network (Figure 4.11a-b). The absence of binder-rich or binder-poor zones confirms an adequate feedstock preparation protocol and suggests a uniform capillary action throughout the part during the thermal wick-debinding operation. An observation of the part debound at 75°C reveals significant amounts of residual binder, which are highlighted by arrows in Figure 4.11c-d. With barely a third of the binder lost (see Figure 4.9), this debinding

temperature is probably too close to its melting point of about 59°C (measured in (Majdi et al., 2021)) to significantly promote mass transport mechanisms. The interconnection and continuity in the binder arrangement indicates an insufficient capillary action to move the binder out of the part. However, the powder network following a debinding at 90°C exhibits a binder located only in a few clusters, with traces covering metallic powders (highlighted by arrows in Figure 4.11e-f). As compared to the previous debinding condition at 75°C, an increase of the debinding temperature of only 15°C appears to produce a decrease in binder viscosity to a level where the capillary force is now sufficient to extract the binder from the part. After a debinding at 100°C and 250°C (i.e., just below the temperature at which polymer degradation begins), the micrographs presented in (Figure 4.11g-j) exhibit a binder-free powder network with no significant traces of residual binder. This observation is consistent with the low amount of binder reported in Figure 4.9 under these debinding conditions.

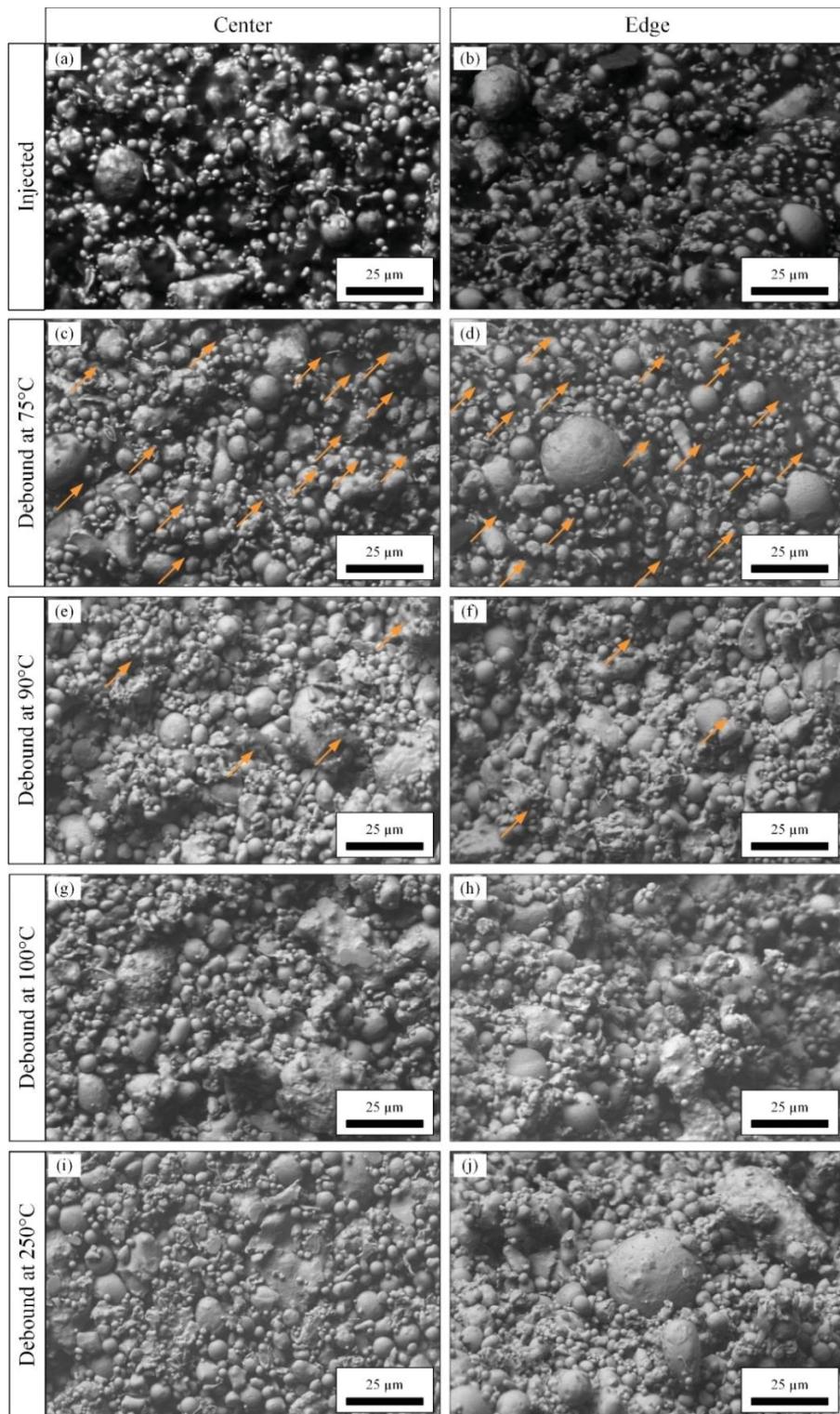


Figure 4.11 SEM observations of the (a-b) injected, and (c-j) debound parts taken at the center and edge

#### 4.4.3 Study of the influence of process parameters

The validation tests presented above confirm that the Multiphase Flow in Porous Media method proposed in this work is robust enough to predict binder extraction kinetics for simple geometries, and that it can be used as a powerful tool before launching real-scale productions. During debinding, the gap distance between parts is one of the key parameters. A too large gap decreases the productivity, while a too small gap may significantly slow down or even hinder the binder extraction process. The influence of the gap size was studied by varying the distance between two parts from 1 to 5 mm. The binder distributions ensuing from these gaps were simulated using COMSOL Multiphysics for times varying from 0.5 to 10 h and are presented in Figure 4.12. During the first half-hour, each part debinds independently, regardless of the gap size (Figure 4.12a-d). After 1 h, the narrow 1 mm gap size leads to the interstitial wicking zone filling up (Figure 4.12e), while a free-binder area remains visible in this region for the other gap sizes (Figure 4.12f-h). After debinding for 2 h, the binder saturation continues to increase in the interstitial zone. For the 1 mm gap, the binder fronts from parts start merging without disrupting extraction efficiency for a gap size of 2 mm, and only the 3 and 5 mm gaps still exhibit a full effective wicking zone (Figure 4.12f-h). After a long 10 h debinding time, saturation is now visible in the interstitial zone regardless of the initial gap between the parts. As the gap increases, the hue of the interstitial zone changes from orange to green, indicating that saturation may reach 50 to 70 vol. % (Figure 4.12m-p), which probably reduces the capillary pressure gradient and hinders further binder extraction in this specific zone.

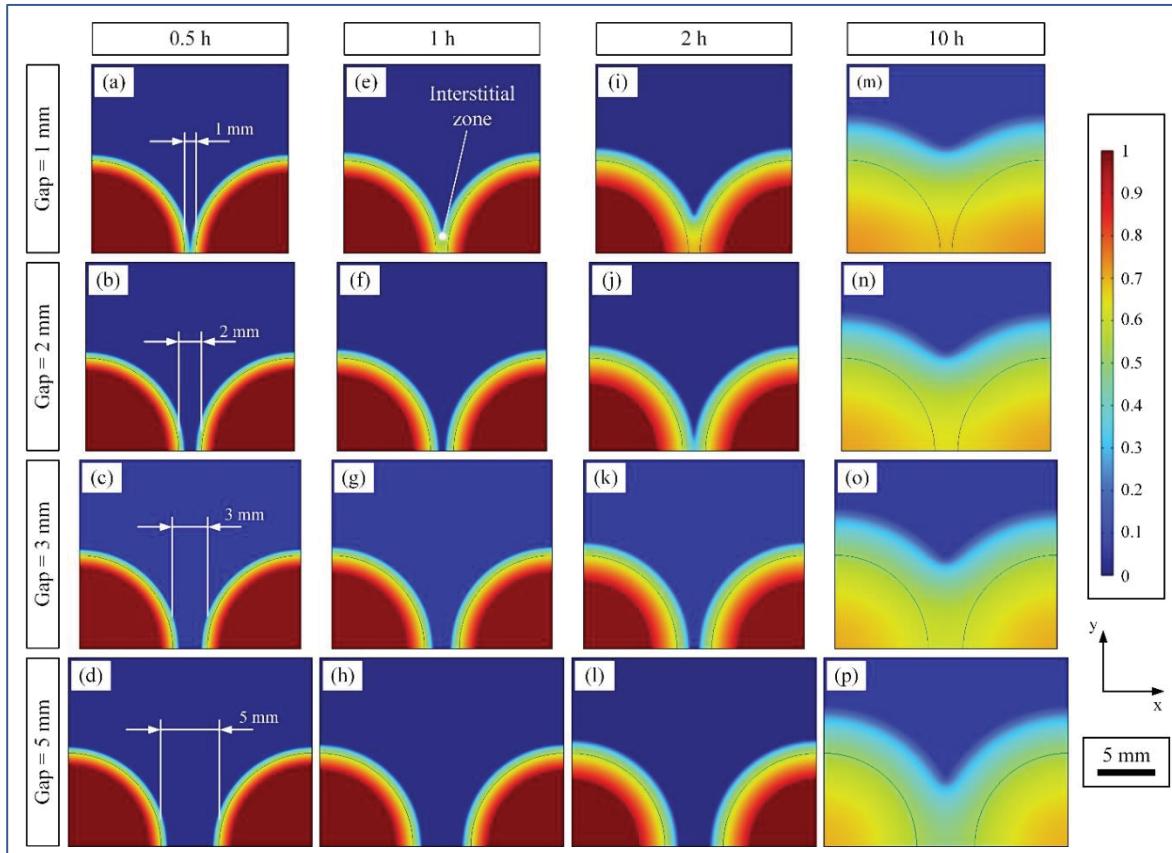


Figure 4.12 Influence of the gap distance on the spatial distribution of the binder over debinding time

During debinding, another key parameter driving the process productivity is the shape of the parts, where the overall injected part footprint manages the loading capacity of each debinding tray. The influence of the part geometry on the binder distribution was studied using three different shapes (disk, dodecagon, and square) in Figure 4.13 for different debinding times using COMSOL Multiphysics. During the first hour, each part geometry debinds independently when the gap distance is set at 2 mm (Figure 4.13a-f). After the second hour of debinding, the binder extraction fronts start to interact for the cylindrical part (Figure 4.13g), while dry wicking medium is still visible within the interstitial zone for the dodecagonal prism (Figure 4.13h) and rectangular part (Figure 4.13i). This interesting result highlights that the binder distribution within the wicking medium is clearly affected by the path taken by the binder during the debinding operation (schematized by back arrows in Figure 4.13g-i). As early

as the second debinding hour, the radial extraction direction of the binder for the cylindrical part reduces the debindability as compared to the two other part geometries due to preferential binder extraction that is normal to the part walls. This difference in binder saturation within the interstitial zone disappears for the cylindrical part and dodecagonal prism after a long debinding time of 10 h (Figure 4.13j-k). However, parts with parallel walls may over-saturate the interstitial zone and significantly decrease the debinding capacity of the system. In this case study, saturation as high as 100 vol. % is still visible in the middle after debinding for 10 h for rectangular parts 2 mm apart (Figure 4.13l).

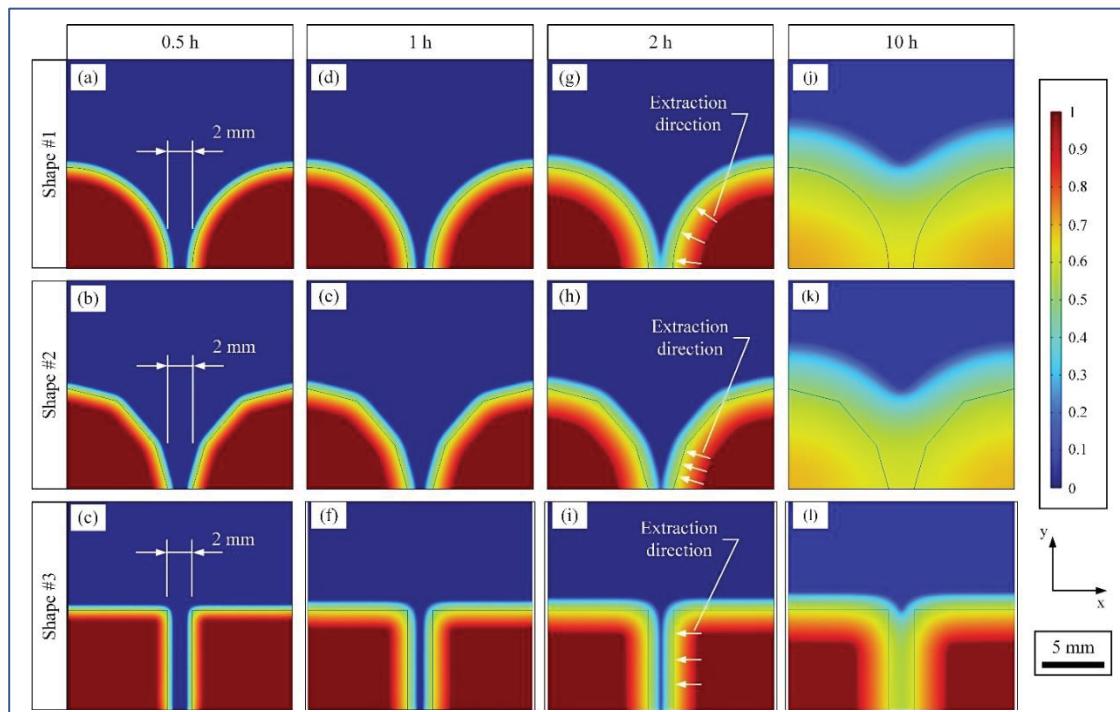


Figure 4.13 Influence of the part geometry on the spatial distribution of the binder over debinding time

Along with the color maps presented in Figure 4.12, the evolution of the mean saturation in the part is plotted according to the debinding time in Figure 4.14a for different gap spacings. This temporal representation confirms that the time required to reach irreducible saturation clearly depends on the gap between the parts. Indeed, a too small gap spacing promotes early binder fronts interaction that may significantly decrease the capillary suction, reducing the efficiency of the wicking medium, and ultimately, delaying the debinding process. In the

present work, a gap of 5 mm produces a Debinding Time Threshold ( $DTT_{5\text{ mm}} \approx 7\text{ h}$ ) similar to the isolated parts condition (i.e., gap of 10 mm), meaning that any increase in the gap beyond this value is not required to optimize the debinding time. When the parts are sufficiently far apart, debinding takes place independently on each part, with the wicking agent acting locally at each interface. However, a reduction of the gap to 3, 2 and 1 mm increased the  $DTT$  value to 9, 10, and 15 h, respectively (i.e., an increase in debinding time that may simply double). This numerical tool can then be used to define the appropriate inter-part spacing to reduce the debinding time while maximizing the use of the alumina bed to increase the debinding productivity.

Similarly, the results obtained in Figure 4.13 were transposed in terms of mean saturation plotted according to debinding time in Figure 4.14b for different part geometries. Once again, this temporal representation confirms that the overall shape of the parts may significantly affect the time required to reach irreducible saturation. In this work, rectangular parts placed relatively close together produced a strong interaction of the binder front that reduced the efficiency of the wicking medium. As the dodecagonal and cylindrical geometries required a similar Debinding Time Threshold ( $9 < DTT < 10\text{ h}$ ), the same volume of powder-binder mixture could take almost twice as long to debind if injected into a rectangular shape ( $DTT \approx 18\text{ h}$ ). Although their debinding times are similar, it is interesting to note that a slight change from a cylindrical to a quasi-cylindrical shape (the dodecagonal part) produces a different interaction of the binder fronts (visible in Figure 4.13g-h) that changes the debinding rate from a mean saturation of about 0.65. On the one hand, the cylindrical part changes from an initial debinding rate of about 0.15 vol. %/h to an almost constant rate of around 0.05 vol. %/h until irreducible saturation is reached after 10 h. On the other hand, the dodecagonal part maintains its initial debinding rate of about 0.15 vol. %/h over a longer time period before being significantly decreased to 0.025 vol. %/h until irreducible saturation is reached after 9 h. The investigation of this change in debinding rate accounting for the small difference in  $DTT$  was only possible using a numerical model. Therefore, the numerical tool developed in this work can be used to define the appropriate process parameters such as the inter-part spacing, geometry, or any other parameters not investigated in the present project. These optimal

parameters can finally be used to reduce the debinding time while maximizing the use of the alumina bed to increase the quantity of parts, and ultimately, increase the debinding productivity.

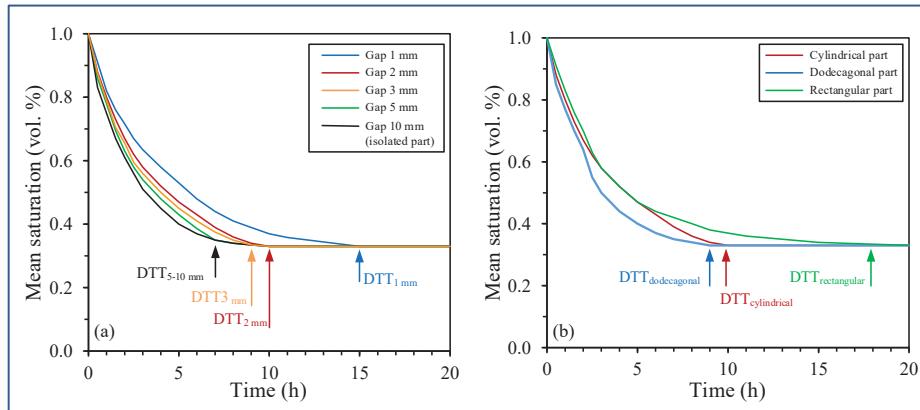


Figure 4.14 Influence of the (a) gap distance, and (b) part geometry on the mean saturation

## 4.5 Conclusion

A numerical model was developed to investigate the thermal wick-debinding process generally adopted in low-pressure powder injection molding (LPIM) for maintaining the part shape and extracting backbone-free binder prior to sintering. Traditionally optimized through time-consuming experimental trials, this process poses challenges due to the complex interactions between the binder transport, capillary forces, and thermal effects. The Multiphase Flow in Porous Media model proposed in this work simulates the binder removal kinetic by coupling a Darcy's Law interface with a Phase Transport in Porous Media interface in COMSOL Multiphysics. The model was validated using experimental data and subsequently used to evaluate the effects of debinding parameters such as the temperature, time, gap distance and part geometry on the binder removal efficiency. The findings of this investigation can be summarized as follows:

- The Level Set method, previously used in the literature for LPIM ceramic parts, was first adapted to LPIM metallic parts. However, the predicted binder extraction pattern, predominantly characterized by large, isolated binder clusters, did not align with SEM observations.

- In contrast, the Multiphase Flow in Porous Media method proposed in this work predicts a continuous binder extraction throughout the green part, along with a uniform distribution within the wicking medium.
- Contrary to the Level Set method, which predicts isolated binder clusters inconsistent with experimental observations, the Multiphase Flow in Porous Media approach more accurately captures the physics of the debinding process by predicting a continuous binder extraction within the green part and a uniform distribution in the wicking medium.
- The numerically predicted trend, showing a decrease in binder saturation as the debinding temperature or time increases, was confirmed using experimental data.
- The discrepancy between experimental and numerical results (ranging from 3 to 10 vol. %) is considered acceptable and is likely due to the mandatory brushing operation, which may have caused metal powder detachment from weakly bonded debound samples, leading to systematic underestimations in mass measurement.
- Using an LPIM backbone-free polymer feedstock (formulated with waxes, stearic acid, and ethylene-vinyl acetate), the cylindrical 2-D model proposed in this work was finally used to determine the optimal debinding conditions (100°C with a gap distance of 5 mm), which minimizes the debinding time to approximately 7 h. Any changes in part geometry or reduction in gap spacing are expected to increase the debinding time.

#### **4.6 Author Contributions**

Mohamed Amine Turki: Methodology, Numerical Simulations, Validation, Writing - Original Draft, Visualization. Dorian Delbergue: Methodology, Writing - Original Draft, Visualization. Gabriel Marcil-St-Onge: Methodology, Writing - Original Draft, Visualization. Vincent Demers: Supervision, Conceptualization, Project administration, Writing - Review & Editing

#### **4.7 Funding**

This work was carried out with the financial support of the Mitacs Globalink Graduate Fellowship and Natural Science and Engineering Research Council (NSERC, RDCPJ 531851 - 18).

#### **4.8 Data Availability Statement**

The datasets generated during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

#### **4.9 Conflicts of Interest**

The authors declare no conflict of interest.



## CONCLUSION

Ce projet de maîtrise avait pour objectif principal de modéliser numériquement le déliantage par mèche dans le cadre du procédé de moulage par injection de poudre à basse pression (LPIM), en mettant en œuvre une double approche, expérimentale et numérique. Le travail a débuté par la préparation et la caractérisation de mélanges poudre-liant à base d'acier inoxydable 17-4PH, formulés avec un liant majoritairement composé de cire de paraffine, de cire de carnauba et d'acétate d'éthylène-vinyle. Une série de caractérisations thermiques et rhéologiques a permis d'identifier les propriétés clés du système de liant et d'établir les paramètres nécessaires à l'implémentation du modèle de simulation dans COMSOL Multiphysics.

Sur le plan numérique, un modèle basé sur les modules Phase Transport in Porous Media et Darcy's Law a été développé pour simuler l'évolution de la saturation en liant à l'intérieur d'une pièce cylindrique soumise à un déliantage thermique par mèche, sous atmosphère inerte. L'étude a intégré une optimisation du maillage ainsi qu'une discrétisation temporelle en deux étapes (0–1 h sans pas de temps, puis 0–10 h avec pas de 0,05 h) afin de mieux capturer les dynamiques lentes du transport capillaire.

Parallèlement, un protocole expérimental rigoureux a été mis en œuvre pour suivre la perte de masse des pièces au cours du traitement thermique, permettant ainsi d'estimer la saturation en liant en fonction du temps réel. Ces données ont été complétées par des mesures thermogravimétriques (TGA) afin de valider les seuils de dégradation thermique des constituants du liant. Une attention particulière a été portée à la distribution spatiale du liant résiduel à l'intérieur des pièces après différentes durées de déliantage, fournissant une base expérimentale précieuse pour valider le comportement du modèle numérique.

Les résultats de simulation ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales en ce qui concerne l'évolution de la saturation moyenne en fonction du temps

et la localisation du liant résiduel, notamment dans les régions internes moins exposées à la mèche. Cette cohérence conforte la pertinence du modèle et de ses hypothèses.

Notons enfin qu'au meilleur des connaissances de l'auteur, la validation expérimentale de la saturation simulée dans le procédé LPIM, pour des mélanges à base de poudre métallique, a été réalisée pour la première fois dans le cadre de ce projet de maîtrise à l'aide d'une étude croisée combinant la perte de masse avant et après traitement, des analyses TGA, et une évaluation de la distribution du liant. Cette démarche constitue une avancée originale dans l'évaluation multiphysique du déliantage par mèche.

## RECOMMANDATIONS

À la lumière des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, plusieurs pistes peuvent être envisagées afin de poursuivre l'amélioration de la modélisation du déliantage thermique par mèche dans le procédé LPIM. Voici quelques recommandations pour des travaux futurs :

Étendre la simulation sur la totalité de la durée réelle du procédé : malgré la bonne concordance obtenue jusqu'à 10 heures de déliantage, le modèle n'a pas encore été validé numériquement pour des durées équivalentes aux cycles industriels (~14 h). Il serait pertinent d'adapter les conditions numériques (raffinement temporel ou modification des solveurs) afin d'obtenir un modèle stable et représentatif sur l'ensemble du cycle thermique.

Intégrer un modèle multiphasique couplant la diffusion thermique et le transport capillaire : la prise en compte de l'évolution locale de la température, notamment au niveau de l'interface pièce/mèche, pourrait permettre une meilleure estimation du front de déliantage et de la distribution du liant. Un couplage plus fin entre les modules de transfert thermique et de phase transport améliorerait la précision.

Améliorer la représentation du comportement capillaire du liant : le modèle actuel repose sur des hypothèses simplifiées de perméabilité et de pression capillaire. L'utilisation de données issues d'une caractérisation plus poussée des propriétés poreuses (porosité connectée, PSD) permettrait d'affiner la description du transport dans les milieux poreux et d'intégrer des lois dépendantes de la saturation locale.

Développer une méthode de validation visuelle de la distribution du liant : au-delà de la perte de masse et des données TGA, l'analyse d'images post-traitement (ex. : observation optique ou MEB couplée à un marquage du liant) pourrait fournir une carte de distribution permettant une validation plus directe des profils simulés de saturation.

Explorer l'effet de la géométrie des pièces sur le transfert capillaire : les résultats obtenus dans une géométrie cylindrique pourraient être étendus à d'autres formes plus complexes afin d'évaluer les limites du modèle et sa capacité à s'adapter à des cas industriels. Cela permettrait également de définir les zones critiques en termes de saturation résiduelle.

## ANNEXE I

### GUIDE DE TRAITEMENT DES IMAGES AVEC FIJI/IMAGEJ

Pour sauvegarder les étapes effectuées manuellement, utiliser le Recorder dans FIJI (ImageJ) :

#### **1. Ouvrir le Recorder :**

Dans FIJI, accédez à Plugins > Macros > Record.

Une fenêtre du Recorder s'ouvrira. Par défaut, le Recorder est en mode "Macro", ce qui est suffisant pour capturer les commandes ImageJ correspondant aux actions que vous effectuez.

#### **2. Effectuer les étapes manuelles :**

Réalisez manuellement les étapes nécessaires pour transformer l'image en noir et blanc. Pendant que vous effectuez ces actions, le Recorder enregistre automatiquement les commandes.

#### **3. Arrêter l'enregistrement et copier le script :**

Une fois les étapes terminées, revenez à la fenêtre du Recorder et cliquez sur "Create" pour générer le script.

Une nouvelle fenêtre s'ouvrira, affichant le script correspondant aux actions que vous avez effectuées.

Vous pouvez ensuite copier ce script pour l'utiliser ultérieurement et automatiser le processus.

#### **4. Sauvegarder le script :**

Si vous souhaitez sauvegarder le script, sélectionnez File > Save As... dans la fenêtre du script pour l'enregistrer.

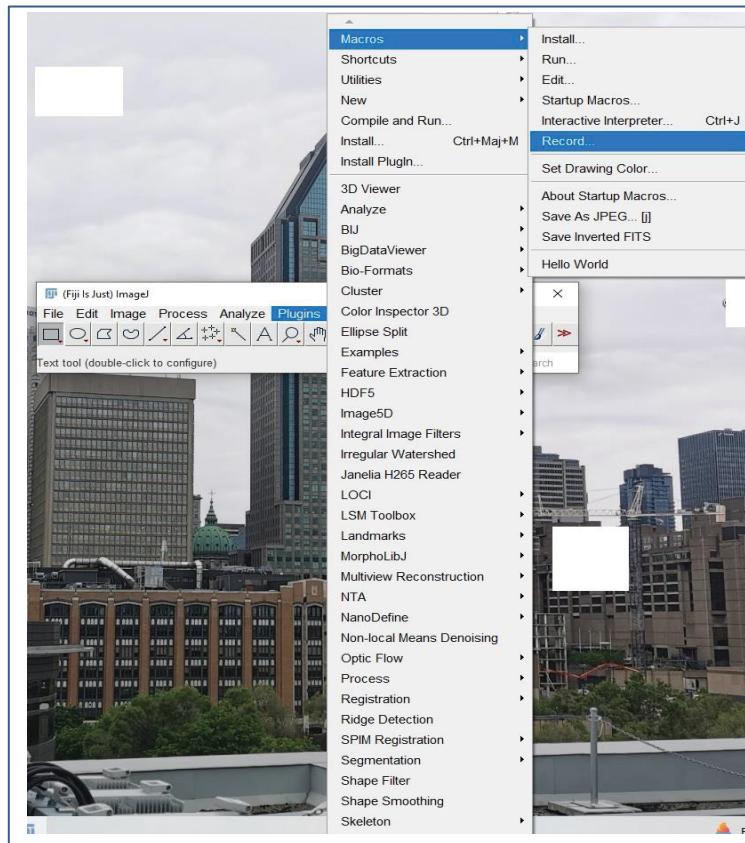


Figure A1. 1 Interface du logiciel FIJI (ImageJ) avec activation du module Recorder pour enregistrer les étapes de traitement manuel

Pour obtenir des résultats en micromètres ( $\mu\text{m}$ ), il est essentiel de définir la relation entre le nombre de pixels dans l'image et la dimension réelle de la surface observée. Les étapes suivantes permettent de calibrer cette relation :

1. **Sélection de l'outil** : Utilisez l'outil "Straight" pour tracer une ligne correspondant précisément à l'échelle de référence présente dans l'image, généralement située en bas à droite.
2. **Mesure de la distance en pixels** :
  - o Accédez à Analyze > Measure.
  - o Dans la fenêtre "Results" qui s'affiche, notez la valeur obtenue dans la colonne "Length".

### 3. Définition de l'échelle :

Allez dans Analyze > Set Scale....

Dans la fenêtre "Set Scale", renseignez les informations suivantes : a. **Distance in pixels** : Entrez la valeur mesurée à l'étape précédente (point 2). b. **Known distance** : Indiquez la longueur réelle correspondant à l'échelle dans l'image (par exemple, 20  $\mu\text{m}$ ). c. **Unit of length** : Spécifiez l'unité de mesure, ici le micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

Cliquez sur "OK" pour valider.

Dans cet exemple, l'échelle représente 798 pixels, ce qui correspond à une distance réelle de 20  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, la résolution de l'image est de 39.9 pixels/ $\mu\text{m}$ .

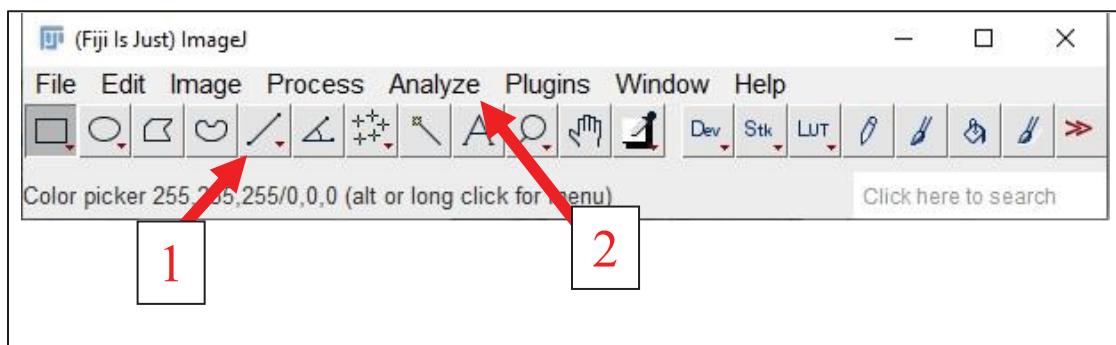


Figure A1. 2 Tracé de la ligne de référence avec l'outil Straight pour la calibration de l'échelle en micromètres ( $\mu\text{m}$ )

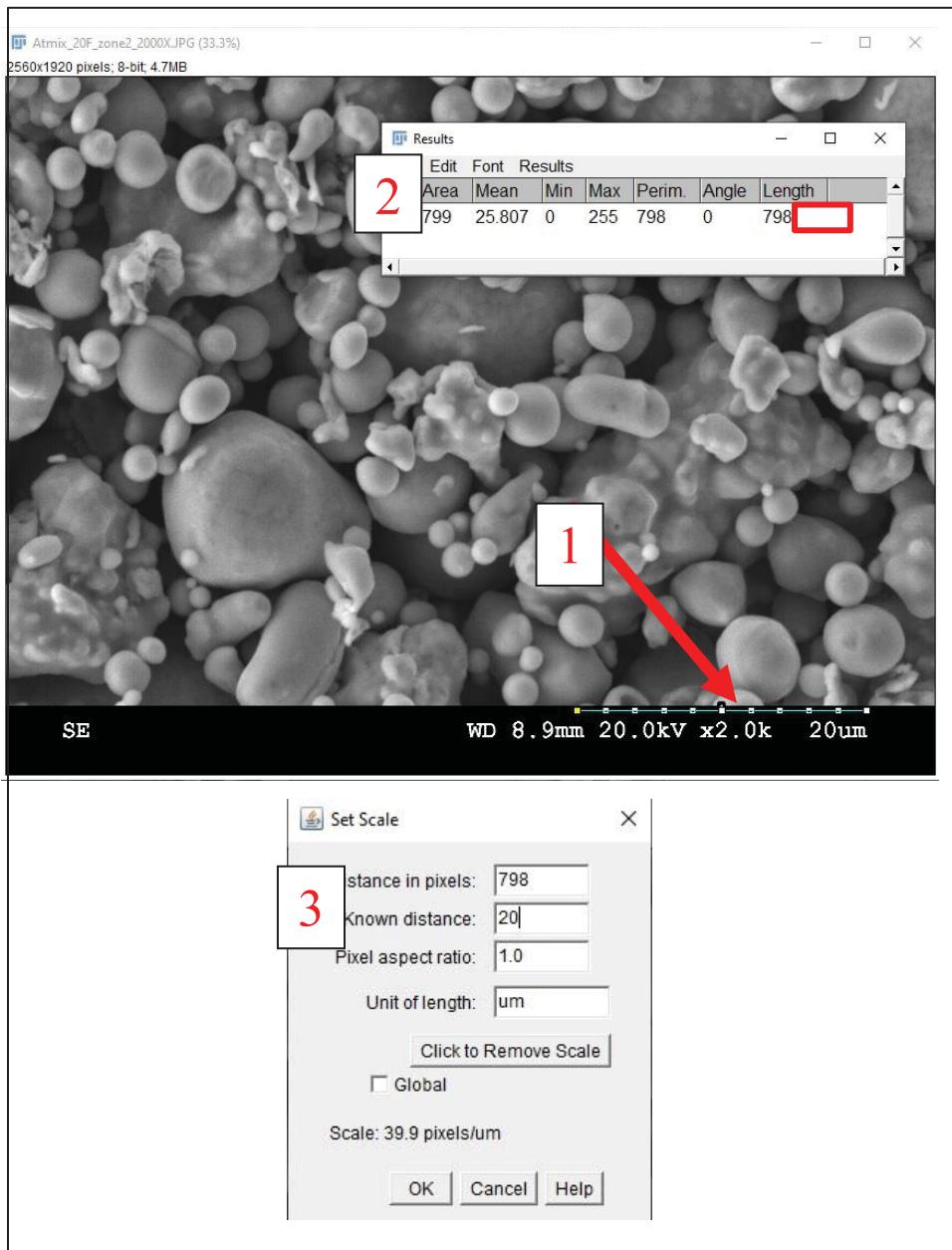


Figure A1. 3 Définition de l'échelle d'image à partir de la distance mesurée en pixels et conversion en unité réelle ( $\mu\text{m}$ )

## Rognage de l'image

Pour effectuer la segmentation, il est nécessaire de rogner la bande d'information située en bas de l'image (bande noire).

1. **Sélection de l'outil :** Utilisez l'outil "Rectangle" pour dessiner une sélection autour de la zone de l'image que vous souhaitez conserver, en excluant la bande noire.
2. **Rognage de l'image :**
  - o Accédez à Image > Crop.
  - o Après cette opération, une nouvelle image sera générée sans la bande noire.

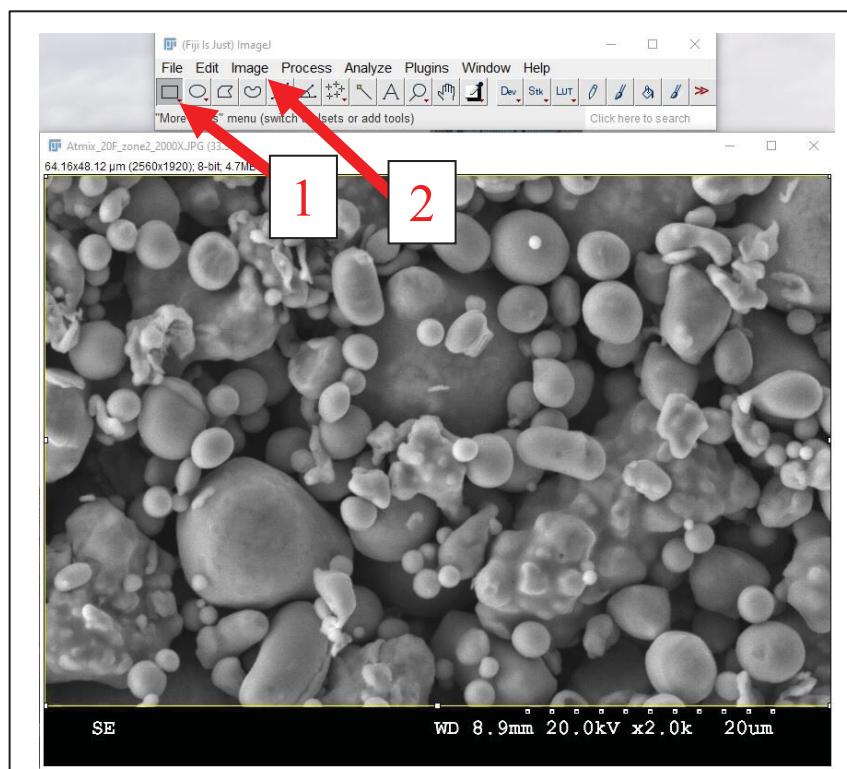


Figure A1. 4 Application de l'outil Rectangle pour exclure la bande noire en bas de l'image avant le rognage

## Segmentation

1. **Duplication de l'image :**

Accédez à Image > Duplicate, puis cliquez sur "OK".

Cette copie sera utilisée à la fin du processus pour comparer les résultats de la segmentation avec la forme réelle des particules.

## 2. Ajustement du seuil :

Allez dans Image > Adjust > Threshold.

## 3. Paramétrage du seuil :

Dans la fenêtre "Threshold" qui s'ouvre : a. Sélectionnez "Minimum" dans le menu déroulant. b. Cochez l'option "Dark Background". c. Cliquez sur "Apply", puis fermez cette fenêtre.

**Objectif de cette opération :** Séparer les particules de l'arrière-plan. Idéalement, l'arrière-plan est sombre, tandis que les particules sont plus claires. L'opération "Threshold" permet à l'utilisateur de distinguer les niveaux de gris appartenant aux particules de ceux appartenant à l'arrière-plan en présentant l'occurrence des niveaux de gris sous forme d'un histogramme. Le délimiteur "Minimum" est souvent le meilleur choix.

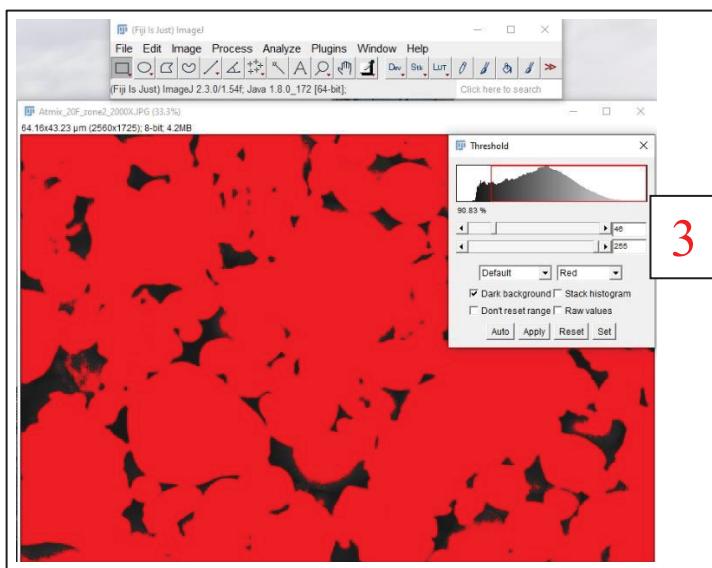


Figure A1. 5 Réglage du seuil (Threshold) avec l'option "Minimum" et fond sombre (Dark Background) pour isoler les particules

### Génération de l'image binaire

#### 4. Résultat de l'opération :

Après cette étape, une image binaire est générée, où les particules apparaissent en noir et l'arrière-plan en blanc.

Étant donné que les niveaux de gris peuvent parfois se chevaucher entre les particules et l'arrière-plan, il est possible que des pores virtuels apparaissent au sein des particules. Cependant, des opérations supplémentaires peuvent être appliquées pour réduire ou éliminer ces pores indésirables.

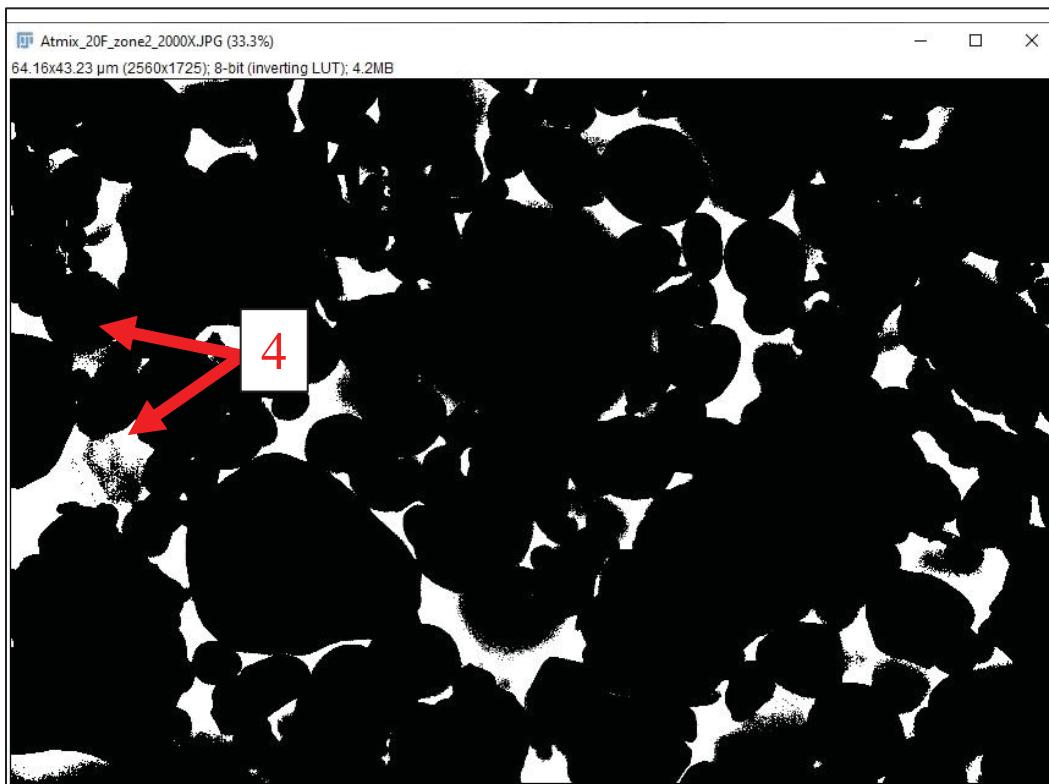


Figure A1. 6 Image binaire obtenue après application du seuil, avec les particules en noir sur fond blanc

### Ajustement des options binaires

5. Accédez à : Process > Binary > Options....

6. Configuration des options binaires :

Dans la fenêtre "Binary Options" : a. Cochez "Pad edges when eroding" pour éviter d'altérer les pixels situés en bordure de l'image. b. Dans le menu déroulant "Do:", sélectionnez "Close". c. Cochez "Preview" pour visualiser l'effet de l'opération en temps réel. d. Ajustez les valeurs des champs "Iterations" et "Count" pour trouver le meilleur compromis entre l'élimination des pores au sein des particules et la séparation entre les particules. Cliquez sur "OK" pour valider.

### Description de l'opération :

L'opération "Close" permet de réduire les petits espaces au sein des particules ainsi qu'entre elles. Bien que cette opération contribue à diminuer les pores, elle peut également entraîner la formation d'agglomérats virtuels entre les particules adjacentes. Comme indiqué par l'étiquette "note", le choix d'une valeur de 1 pour "Iterations" et "Count" dans ce contexte maintient certains pores dans les particules après l'opération, mais il n'est pas recommandé de les éliminer complètement, car cela complique davantage la distinction entre les particules. Ainsi, la qualité de la segmentation est ici limitée par les caractéristiques de l'image, qui pourraient être améliorées par une meilleure dispersion des particules ou un meilleur contraste entre l'arrière-plan et les particules.

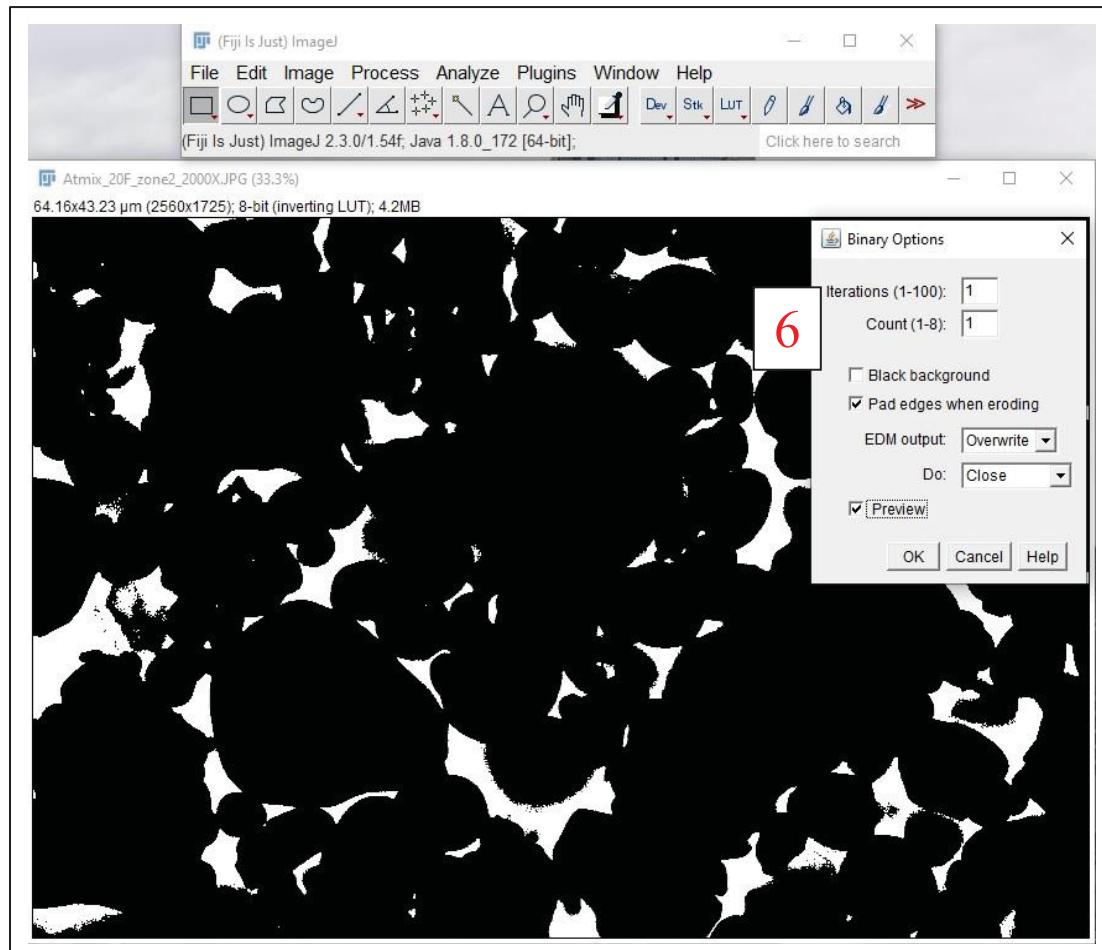


Figure A1. 7 Configuration des options binaires avec l'opération Close pour combler les pores internes aux particules



## ANNEXE II

### PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE DÉLIANTAGE THERMIQUE

**Étape 1 :** Préparation de la boîte ("Prepare the boat") :

Enlever le papier aluminium et le couvercle de la boîte : Avant de commencer le déliantage, retire le papier aluminium qui recouvre la boîte et enlève le couvercle de la boîte de rétention (retort).

**Étape 2 :** Mise en place de la boîte à l'intérieur du réacteur ("Put the boat inside the retort") :

Remarques importantes :

Note 1 : Assure-toi que la boîte est stable, posée sur des piliers métalliques ajustables situés au fond du réacteur. Ces piliers métalliques doivent être fermement en place pour éviter tout mouvement pendant le processus. Il est également crucial de vérifier que les sorties de gaz ne sont pas obstruées.

Note 2 : Le fil du thermocouple doit être positionné près de l'alumine contenue dans la boîte, sur le dessus de celle-ci. Cela permet une mesure précise de la température à l'intérieur de la boîte pendant le déliantage.

**Étape 3 :** Fermeture de la boîte avec son couvercle ("Close the retort with its cover") :

Verrouillage du couvercle : Après avoir placé la boîte dans le réacteur, referme la boîte avec son couvercle. Assure-toi que la porte est bien verrouillée avec les loquets sur le dessus pour éviter toute fuite de gaz. Un marteau en caoutchouc peut être utilisé pour verrouiller correctement le couvercle si nécessaire.

**Éléments Visibles :**

Fil de thermocouple : Indiqué pour montrer où le fil doit être positionné pour une mesure précise de la température.

Piliers métalliques ("Metallic pillar") : Utilisés pour stabiliser la boîte à l'intérieur du réacteur.

Sorties de gaz ("Gas exits") : Les points par lesquels les gaz s'échappent du réacteur, qui ne doivent pas être bloqués.

Les étapes pour sécuriser le couvercle du réacteur (retort) et démarrer le processus de déliantage avec le panneau de commande.

#### ***Étape 4 : Fixation du couvercle équipé d'un baromètre***

**Mise en place du couvercle** : Positionne le couvercle équipé d'un baromètre sur le réacteur (retort). Ce couvercle permet de surveiller la pression à l'intérieur du réacteur pendant le déliantage.

**Note importante** : Assure-toi que le couvercle est correctement centré sur la boîte et qu'il couvre entièrement l'ouverture. Cela est essentiel pour garantir une bonne étanchéité et un contrôle précis de la pression.

#### ***Étape 5 : Serrage du couvercle avec des clamps en "C"***

**Utilisation de clamps en "C"** : Utilise les quatre clamps en "C" pour bien fixer le couvercle sur le réacteur. Ces clamps doivent être placés à chaque coin du couvercle pour assurer une pression uniforme et éviter toute fuite.

**Importance du serrage** : Un bon serrage est crucial pour maintenir l'étanchéité du système, surtout lors de l'application de vide ou de gaz sous pression.

#### ***Étape 6 : Démarrage du processus à partir du panneau de commande***

**Activation du panneau de commande** :

**Allumer l'interrupteur principal ("Main switch")** : Cet interrupteur met sous tension tout le système de déliantage.

**Régler le courant de contrôle ("Control current")** : Tourne l'interrupteur "Control current" en position "I" pour activer le contrôle de la température.

**Configurer l'injection de gaz ("Gassing")** : Positionne l'interrupteur "Gassing" sur "PROG" pour préparer l'injection de gaz.

**Activer le système de gaz ("Gas system")** : Tourne l'interrupteur "Gas system" en position "I" pour démarrer le flux de gaz dans le réacteur.

**Appuyer sur le bouton de gaz ("Gas button")** : Cela permet d'injecter le gaz argon ou un autre gaz inerte dans le réacteur, ce qui est crucial pour créer l'atmosphère contrôlée nécessaire pour le déliantage.

Éléments Visibles :

**Couvercle équipé d'un baromètre** : Ce couvercle est essentiel pour surveiller et réguler la pression à l'intérieur du réacteur pendant le déliantage.

**Clamps en "C"** : Ces outils servent à sécuriser le couvercle sur le réacteur, garantissant une étanchéité adéquate.

**Panneau de commande ("Switch panel")** : Ce panneau permet de contrôler l'ensemble du processus, depuis la mise sous tension jusqu'à l'injection de gaz et le contrôle de la température.

#### *Étape 7 : Préparation de la bouteille d'argon*

**Attacher la bouteille d'argon au mur** : Avant toute manipulation, assure-toi que la bouteille d'argon est solidement fixée au mur pour éviter tout risque de chute.

**Installer le régulateur sur la bouteille** : Fixe le régulateur à la bouteille de gaz argon en utilisant une clé pour serrer solidement l'union entre le régulateur et la bouteille. Cette étape est cruciale pour assurer une connexion étanche et sécurisée.

**Ouvrir la vanne de la bouteille ("Valve of bottle")** : Tourne la vanne de la bouteille pour permettre au gaz d'entrer dans le régulateur.

**Ouvrir la vanne du régulateur ("Valve of regulator")** : Cette action permet de contrôler la pression et de réguler le flux de gaz qui sera utilisé dans le processus.

#### *Remarques Importantes :*

**Note 1** : L'indicateur du régulateur de pression doit afficher **40 psi (livres par pouce carré)**. Cela garantit que la pression est correctement ajustée pour le déliantage.

**Note 2** : Le manomètre de la bouteille de gaz argon montre la pression de gaz restant dans la bouteille. Si la pression descend à **300 psi** ou moins, il est conseillé de remplacer la bouteille par une pleine pour éviter tout problème pendant le processus.

**Note 3** : Le manomètre situé sur le côté du four doit indiquer **200 mbar**. Cela confirme que la pression à l'intérieur du système est dans la plage appropriée pour un déliantage sécurisé et efficace.

#### *Éléments Visibles :*

**Valve de la bouteille ("Valve of bottle")** : Composant crucial pour contrôler l'ouverture et la fermeture du flux de gaz depuis la bouteille.

**Valve du régulateur ("Valve of regulator")** : Utilisée pour ajuster la pression du gaz qui sera acheminée vers le four.

**Indicateur de pression ("Indicator of regulator")** : Affiche la pression actuelle du gaz régulée, qui doit être vérifiée pour s'assurer qu'elle est correcte avant de commencer le processus.

**Manomètre** : Dispositif de mesure de la pression utilisé pour surveiller la pression à l'intérieur du système pendant le déliantage.

#### **Étape 8 : Connexion du réacteur à la pompe à vide**

**Connexion des tubes :**

**Tube métallique ("Metal tube")** : Connecte le tube métallique du réacteur (retort) au tube plastique de la pompe à vide en utilisant la courroie fournie ("belt"). Cette connexion est essentielle pour créer un système hermétique permettant l'évacuation efficace de l'air du réacteur.

**Tube plastique ("Plastic tube")** : C'est le tube qui relie la pompe à vide au réacteur, permettant ainsi l'aspiration de l'air ou des gaz.

**Position de la vanne :**

**Vanne en position haute ("Valve in UP position")** : Cette position de la vanne signifie que l'entrée d'argon est ouverte, permettant au gaz d'entrer dans le réacteur.

**Vanne en position basse ("Valve in DOWN position")** : Cette position indique que la vanne est réglée pour l'aspiration, ouvrant ainsi le système pour permettre l'évacuation de l'air par la pompe à vide.

#### **Étape 9 : Activation de la pompe à vide**

**Réglage de la vanne en position basse :**

**Positionner la vanne en position basse ("DOWN position")** : Cela permet de préparer le système pour l'aspiration de l'air, en s'assurant que l'entrée d'argon est fermée et que la voie pour le vide est ouverte.

**Mise en marche de la pompe à vide :**

**Allumer la pompe ("Power switch")** : Allume la pompe en utilisant l'interrupteur situé sur la pompe elle-même. Cette action commence l'extraction de l'air à l'intérieur du réacteur, créant ainsi le vide nécessaire pour le processus de délianage.

Éléments Visibles :

**Tube métallique et tube plastique** : Ils sont connectés ensemble pour permettre la circulation des gaz ou la création d'un vide dans le réacteur.

**Vanne en position haute et basse** : La position de la vanne détermine si le réacteur est ouvert à l'argon ou s'il est en train de créer un vide.

**Pompe à vide et interrupteur** : La pompe à vide est l'équipement qui extrait l'air du réacteur, et l'interrupteur est utilisé pour la démarrer.

#### ***Étape 10 : Surveillance de la pression dans le réacteur***

**Indicateur de pression sur la porte métallique** :

L'indicateur situé sur la porte métallique du réacteur montre la valeur de la pression à l'intérieur du réacteur. Il est crucial de surveiller cet indicateur pour s'assurer que la pression est stable et correcte.

**Attente de la stabilisation de la pression** : Attends que l'indicateur se stabilise, ce qui se produit normalement lorsque la pression atteint environ **-13 à -14 PSI**. Une pression stable à cette valeur indique que le vide est correctement créé dans le réacteur.

#### ***Étape 11 : Réglage du débitmètre***

**Réglage du débitmètre** :

**Débitmètre situé sur le four** : Régle le débitmètre pour qu'il soit à **25 L/min**. Ce réglage est essentiel pour assurer un flux constant de gaz à travers le réacteur.

**Note** : Le sommet de l'indicateur flottant ("floating gage") doit montrer précisément **25 L/min**. Il est important de vérifier régulièrement que ce débit est maintenu tout au long du processus.

#### ***Étape 12 : Réglage de la vanne et contrôle de la pression***

**tourner la vanne et attendre** :

**Réglage de la vanne** : Tourne la vanne et attends que l'indicateur de pression atteigne environ **-1 ou 0 PSI**. Ce processus permet de s'assurer que la pression à l'intérieur du réacteur est maintenue à un niveau sûr et optimal pour le délianage.

**Note importante :** Il est essentiel de vérifier constamment la vanne du débitmètre pour s'assurer que l'indicateur flottant reste à **25 L/min**. Cela garantit un flux de gaz stable et évite tout problème potentiel de surpression ou de sous-pression dans le réacteur.

#### **Étape 13 : Répétition de la procédure**

**Répétition de la procédure :**

**Répéter les étapes 10 à 12 :** Répète ces étapes six à sept fois, en fonction de la possibilité d'oxydation des spécimens. Cette répétition permet d'assurer que le système est correctement purgé et que les conditions sont optimales pour le déliantage.

#### **Étape 14 : Remise en position haute de la vanne**

**Remise en position haute de la vanne :**

**Mise en position UP :** Une fois les étapes précédentes terminées, mets la vanne en position haute ("UP position"). Cela referme l'entrée d'argon et prépare le système pour la fin du cycle.

**Détacher les clamps et retirer le couvercle équipé d'un baromètre :** Retire les clamps en "C" et enlève le couvercle équipé du baromètre pour terminer cette partie du processus.

**Éléments Visibles :**

**Indicateur de pression :** Ce manomètre sur la porte métallique permet de surveiller la pression interne du réacteur.

**Débitmètre avec indicateur flottant :** Ce dispositif mesure le débit de gaz, et l'indicateur flottant permet de vérifier visuellement que le débit est maintenu à 25 L/min.

**Vanne et pompe à vide :** Ces éléments sont utilisés pour contrôler le vide et la pression dans le réacteur.

#### **Étape 15 : Arrêt de la pompe à vide et déconnexion des tubes**

**Éteindre la pompe à vide :**

**Arrêt de la pompe :** Éteins la pompe à vide en utilisant son interrupteur d'alimentation.

**Déconnexion des tubes :** Débranche le tube plastique de la pompe à vide du tube métallique connecté au réacteur. Cette étape est importante pour préparer le réacteur à être déplacé et inséré dans le four.

## ***Étape 16 : Mise en place du réacteur dans le four***

### **Ouverture de la porte du four :**

**Ouvrir la porte du four :** Ouvre la porte du four pour insérer le réacteur. Assure-toi que la porte est complètement ouverte pour éviter tout dommage au réacteur ou au four.

### **Utilisation du chariot de transfert ("Retort carrier") :**

**Chariot de transfert :** Utilise le chariot pour déplacer le réacteur en toute sécurité jusqu'au four. Ce chariot permet de manipuler le réacteur lourd sans risque de blessure ou de chute.

**Insertion du réacteur dans le four :** Place le réacteur à l'intérieur du four à l'aide du chariot. Assure-toi qu'il est bien positionné pour éviter tout déplacement pendant le traitement thermique.

## ***Étape 17 : Fermeture de la porte du four et positionnement des tubes***

### **Fermeture de la porte du four :**

**Fermeture minutieuse :** Ferme la porte du four avec précaution, en veillant à minimiser tout espace entre la porte et le four. Un bon ajustement de la porte est crucial pour maintenir les conditions atmosphériques internes.

### **Positionnement des tubes ("Thermocouple tube" et "Exhaust tube") :**

**Tube de thermocouple :** Assure-toi que le tube du thermocouple est correctement positionné pour mesurer la température à l'intérieur du réacteur.

**Tube d'échappement :** Place le tube d'échappement à l'emplacement correct pour permettre l'évacuation des gaz du réacteur pendant le traitement.

**Note importante :** Vérifie que les tubes du thermocouple et d'échappement sont correctement positionnés avant de lancer le processus. Un mauvais positionnement peut entraîner des mesures incorrectes ou une mauvaise évacuation des gaz, ce qui pourrait affecter la qualité du déliantage.

## ***Étape 18 : Réglage du débit de gaz***

### **Réglage du débit de l'argon :**

**Réglage à 15 L/min :** Régle le débit de gaz argon à **15 L/min** en utilisant le débitmètre situé sur le côté droit du four. Ce débit assure une atmosphère inerte adéquate pendant le traitement thermique.

Éléments Visibles sur la Figure :

**Chariot de transfert ("Retort carrier")** : Utilisé pour déplacer en toute sécurité le réacteur dans le four.

**Tube de thermocouple et tube d'échappement** : Ces tubes sont essentiels pour surveiller les conditions internes du réacteur et évacuer les gaz générés pendant le traitement.

**Débitmètre** : Indique le débit de gaz, qui doit être réglé à 15 L/min pour cette étape du processus.

#### ***Étape 19 : Configuration du cycle thermique sur le contrôleur***

**Mise en place des paramètres :**

**Note importante** : Toujours régler la température sur le panneau de contrôle à **30°C** de plus que la température définie souhaitée. Cela est nécessaire parce que l'affichage de la température sur le panneau de contrôle montre la température à l'intérieur du four, tandis que l'affichage de la température sur le dispositif de mesure ("Temperature Display") montre la température à l'intérieur du réacteur (retort).

**Première étape :**

**Pression sur "P" et sélection de "5"** : Appuie sur la touche "P" et ensuite sur "5" pour que "P=5" apparaisse sur l'écran. Cette étape signifie qu'il y a un besoin de retarder le démarrage du cycle si nécessaire.

**Passage direct au cycle thermique** : Si aucun retard n'est nécessaire, appuie simplement sur la touche "→" pour accéder directement aux étapes de réglage du cycle thermique.

#### ***Étape 19-2 : Étapes de chauffage et de maintien***

**Définition des paramètres de chauffage et de maintien :**

**Durée du chauffage :**

**Durée du chauffage** : Utilise l'affichage pour définir le temps de montée en température (par exemple, 9 heures). Appuie sur "→" pour confirmer cette étape.

**Température cible** : Sélectionne la température cible (par exemple, 750°C). Lorsque la température s'affiche, appuie à nouveau sur "→" pour confirmer. Si un temps de maintien est requis, configure-le à cette étape.

**Étape 19-3 : Étapes de refroidissement**

**Définition des paramètres de refroidissement** :

**Durée du refroidissement** : Appuie sur "→" jusqu'à ce que "b time" s'affiche sur l'écran, puis règle le temps de refroidissement souhaité.

**Température de refroidissement** : Définis la température de refroidissement appropriée pour cette étape. Une fois cela fait, appuie à nouveau sur "→".

**Paramètres supplémentaires** : Pour toute autre étape de refroidissement, continue d'appuyer sur "→" jusqu'à ce que "c time" affiche 0:00 (temps restant).

**Finalisation** :

**Sauvegarde des paramètres** : Appuie sur le bouton "Save" pour enregistrer tous les paramètres définis. Ensuite, appuie sur "Start" pendant 2 secondes pour démarrer le cycle thermique.

Éléments Visibles sur la Figure :

**Affichage de la température ("Temperature Display")** : Ce dispositif affiche la température mesurée à l'intérieur du réacteur (retort).

**Panneau de contrôle ("Control panel display")** : Utilisé pour régler les différents paramètres de température et de temps pour le cycle thermique du four.

**Étape 20 : Vérification de la fin du cycle de déliantage**

**S'assurer de la fin du cycle de déliantage** :

**Température de sécurité** : Vérifie que le cycle de déliantage est terminé et que la température est suffisamment basse pour ouvrir la porte du four, généralement en dessous de 250°C. Il est important de s'assurer que les conditions sont sûres avant d'ouvrir le four.

**Étape 21 : Fermeture des vannes**

**Fermeture des vannes de l'argon** :

**Fermer les vannes** : Ferme les vannes situées sur la bouteille d'argon ainsi que sur le régulateur de gaz. Cette étape est cruciale pour sécuriser le système et prévenir toute fuite de gaz après le processus.

**Étape 22 : Mise hors tension du système de gaz**

**Éteindre le système de gaz** :

**Panneau de contrôle** : Sur le panneau de contrôle, éteins le bouton du **système de gaz (GAS SYSTEM)** en le mettant sur **0**.

**Boutons à ne pas modifier** : Ne modifie pas la position du bouton de **GASSING**.

**Contrôle du courant et interrupteur principal** : Éteins également le bouton **CONTROL CURRENT** en le réglant sur **0** et éteins l'**interrupteur principal (MAIN SWITCH)** en position **OFF**. Cette étape garantit que tout le système est correctement mis hors tension.

**Étape 23 : Ouverture du four et retrait du réacteur**

**Ouverture du four** :

**Ouvrir le four** : Utilise la poignée pour ouvrir la porte du four avec précaution.

**Retrait du réacteur** : Retire le réacteur à l'aide de la poignée et place-le directement sur le chariot de transport pour éviter tout contact direct avec les mains ou d'autres surfaces.

**Note** : Utilise directement le chariot de transport pour placer la boîte après l'avoir retirée du four, ce qui évite de manipuler une boîte encore chaude ou de risquer de brûler les surfaces environnantes.

**Étape 24 : Refroidissement et ouverture du réacteur**

**Assurer le refroidissement** :

**Vérification de la température** : Vérifie que le réacteur est suffisamment refroidi pour être touché à main nue avant de continuer.

**Ouverture du couvercle** : Déverrouille le couvercle du réacteur en utilisant un marteau en caoutchouc si nécessaire pour le débloquer.

**Étape 25 : Retrait des échantillons du réacteur**

**Extraction des échantillons** :

**Retrait du bateau du réacteur** : Retire le bateau contenant les échantillons du réacteur.

**Protection des échantillons** : Couvre le bateau avec du papier d'aluminium pour protéger les échantillons de la contamination ou de l'oxydation.

**Transport vers le laboratoire** : Emmène les échantillons dans un laboratoire équipé d'une hotte pour les débarrasser des poudres d'alumine restantes.

Éléments Visibles sur la Figure :

**Panneau de contrôle** : Utilisé pour éteindre le système de gaz et mettre le four hors tension.

**Poignée du four et chariot de transport** : Ces outils sont utilisés pour manipuler et transporter le réacteur en toute sécurité après le déliantage.

**Couvercle du réacteur et bateau d'échantillons** : Ces éléments contiennent les échantillons qui ont subi le processus de déliantage.

**Explications supplémentaires** :

Disjoncteur ("Breaker") : Sert à mettre sous tension l'ensemble du four et de ses systèmes associés.

Contrôle du courant ("Control current on") : Permet de stabiliser la température du four avant de commencer le processus de déliantage.

Système de gaz : Le gaz, souvent de l'argon, est utilisé pour créer une atmosphère inerte, empêchant ainsi l'oxydation des pièces pendant le déliantage.

Thermocouple : Utilisé pour mesurer la température à proximité des échantillons afin d'assurer un contrôle précis du processus.

Pompe à vide : Sert à évacuer l'air du conteneur et à permettre une meilleure diffusion du gaz inerte.

Vannes et Manomètres : Permettent de contrôler et de réguler la pression à l'intérieur du conteneur pendant le cycle de déliantage.

Porte-boîte : Dispositif utilisé pour manipuler les boîtes à haute température en toute sécurité.



## BIBLIOGRAPHIE

- Agne, A., & Barrière, T. (2017). Modelling and numerical simulation of Supercritical CO<sub>2</sub> debinding of Inconel 718 components elaborated by Metal Injection Molding. *Applied Sciences*, 7(10), 1024.
- Ali, N. H. M., Subuki, I., & Ismail, M. H. (2015). Processing of injection moulded of synthesized HAp by single step wick-debinding and sintering. *Advanced Materials Research*, 1113, 105-109.
- Arès, F., Delbergue, D., & Demers, V. . (2023). Injection Flow Rate Threshold Preventing Atypical In-Cavity Pressure during Low-Pressure Powder Injection Molding. *Powders*, 2(4), 709-726. doi: <https://doi.org/10.3390/powders2040044>
- Aslam, M., Ahmad, F., Bm-Yousoff, P., Altaf, K., Omar, A., & Raza, M. R. (2016). A study on the optimization of solvent debinding process for powder injection molded 316L stainless steel parts. Dans *Advanced Materials Research* (Vol. 1133, pp. 324-328). Trans Tech Publ.
- Aslam, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. B. M., Altaf, K., Omar, M. A., Abdul Khalil, H., & Raza, M. R. (2016). Investigation of rheological behavior of low pressure injection molded stainless steel feedstocks. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.
- Attia, U. M., Hauata, M., Walton, I., Annicchiarico, D., & Alcock, J. R. (2014). Creating movable interfaces by micro-powder injection moulding. *Journal of Materials Processing Technology*, 214(2), 295-303.
- . B923–16: Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry. (2016) *ASTM International*. %C West Conshohocken, PA.
- Bear, J. (2013). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation.
- Belgacem, M., Thierry, B., & Jean-Claude, G. (2013). Investigations on thermal debinding process for fine 316L stainless steel feedstocks and identification of kinetic parameters from coupling experiments and finite element simulations. *Powder Technology*, 235, 192-202.
- Bloemacher, M., & Weinand, D. (1997). CatamoldTM-a new direction for powder injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 63(1-3), 918-922.
- Brooks, R. (1964). Hydraulic properties of porous. *Media, In Hydrol. Pap.*, 3, 1-27.

- Chuang, C.-C., & Hwang, L.-W. (2001). Basic permeability concepts related to wick debinding in metal injection moulding. *Powder metallurgy*, 44(2), 117-122.
- Chuang, C.-C., Hwang, L.-W., & Lin, L.-M. (2001). Optimum analysis of wick debinding in MIM-laboratory experiment. *Powder metallurgy*, 44(2), 123-127.
- Côté, R. (2020). *Développement des mélanges poudre-liant faible viscosité pour la fabrication de pièces métalliques de formes complexes par moulage par injection des poudres à basse pression* (École de technologie supérieure).
- Demers, V., Fareh, F., Turenne, S., Demarquette, N., & Scalzo, O. (2018). Experimental study on moldability and segregation of Inconel 718 feedstocks used in low-pressure powder injection molding. *Advanced Powder Technology*, 29(1), 180-190.
- 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, 2893-2902.
- Dullien, F. A. (2012). *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press.
- Enneti, R. K., Shivashankar, T. S., Park, S.-J., German, R. M., & Atre, S. V. (2012). Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding. *Powder Technology*, 228, 14-17.
- Fareh, F. (2016). *Caractérisation des mélanges développés pour le moulage basse pression des poudres métalliques (LPIM)* (École de technologie supérieure).
- Fu, G., Loh, N., Tor, S., Tay, B., Murakoshi, Y., & Maeda, R. (2005a). Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures. *Applied Physics A*, 81, 495-500.
- Fu, G., Loh, N., Tor, S., Tay, B., Murakoshi, Y., & Maeda, R. (2005b). Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures. *Applied Physics A*, 81(3), 495-500.
- German, R. M. (1987). Theory of thermal debinding. *Int. J. Powder Metall.*, 23, 237-245.
- Ghanmi, O. (2019). *Étude expérimentale de la moulabilité et simulation numérique de l'injection à basse pression des mélanges poudre-liant à base de titane* (École de technologie supérieure).
- Ghanmi, O., & Demers, V. (2021). Molding properties of titanium-based feedstock used in low-pressure powder injection molding. *Powder Technology*, 379, 515-525.

- González-Gutiérrez, J., Stringari, G. B., & Emri, I. (2012). Powder injection molding of metal and ceramic parts. *Some Critical Issues for Injection Molding*, 65-88.
- Gorjan, L., & Dakskobler, A. (2010). Partial wick-debinding of low-pressure powder injection-moulded ceramic parts. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(15), 3013-3021.
- Gorjan, L., Dakskobler, A., & Kosmač, T. (2012). Strength evolution of injection-molded ceramic parts during wick-debinding. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(1), 188-193.
- Gorjan, L., Kosmač, T., & Dakskobler, A. (2014). Single-step wick-debinding and sintering for powder injection molding. *Ceramics International*, 40(1), 887-891.
- Heaney, D. (2012). Designing for metal injection molding (MIM). Dans *Handbook of metal injection molding* (pp. 29-49). Elsevier.
- Heaney, D. F. (2018). *Handbook of metal injection molding*. Woodhead Publishing.
- Heaney, D. F. (Éd.). (2019). *Handbook of Metal Injection Molding* (2nd éd.). Woodhead Publishing.
- Hidalgo, J., Abajo, C., Jiménez-Morales, A., & Torralba, J. (2013). Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(15-16), 3185-3194.
- Ibrahim, M., Muhamad, N., & Sulong, A. (2009). Rheological investigation of water atomised stainless steel powder for micro metal injection molding. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 4(1), 1-8.
- Ibrahim, M. I., Muhamad, N., Sulong, A., Jamaluin, K., Ahmat, S., & Nor, N. M. (2009). 1 WATER ATOMISED STAINLESS STEEL POWDER FOR MICRO METAL INJECTION MOLDING: OPTIMIZATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES.
- Jol, P. J., Amin, A., Ibrahim, M., Zhong, Z., & Shamsudin, S. (2020). Debinding process of SS316L metal injection moulding under argon atmosphere. *Journal of Advanced Manufacturing Technology (JAMT)*, 14(2 (2)).
- Kim, H. S., Byun, J. M., Suk, M. J., & Kim, Y. D. (2014). Powder injection molding of translucent alumina using supercritical fluid debinding. *Journal of Powder Materials*, 21(6), 407-414.
- Kim, S. W. (2010). Debinding behaviors of injection molded ceramic bodies with nano-sized pore channels during extraction using supercritical carbon dioxide and n-heptane solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 51(3), 339-344.

- Kim, Y.-H., Lee, Y.-W., Park, J.-K., Lee, C.-H., & Lim, J. S. (2002). Supercritical carbon dioxide debinding in metal injection molding (MIM) process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 986-991.
- Krug, S., Evans, J., & ter Maat, J. (2001). Transient effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(12), 2275-2283.
- Kupecki, J., Kluczowski, R., Papurello, D., Lanzini, A., Kawalec, M., Krauz, M., & Santarelli, M. (2019). Characterization of a circular 80 mm anode supported solid oxide fuel cell (AS-SOFC) with anode support produced using high-pressure injection molding (HPIM). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 19405-19411.
- LEBEL, F. (2013). Les différentes étapes de la Technologie PIM. Repéré à <https://docplayer.fr/6990780-Les-etapes-de-la-technologie-pim.html>
- Lin, T.-L., & Hourng, L.-W. (2005). Investigation of wick debinding in metal injection molding: numerical simulations by the random walk approach and experiments. *Advanced Powder Technology*, 16(5), 495-515.
- Ma, J., Qin, M., Zhang, L., Zhang, R., Tian, L., Zhang, X., . . . Qu, X. (2013). Magnetic properties of Fe-50% Ni alloy fabricated by metal injection molding. *Materials & Design*, 51, 1018-1022.
- Majdi, S. M., Tafti, A. A., Demers, V., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of powder particle shape and size distributions on the properties of low-viscosity iron-based feedstocks used in low-pressure powder injection moulding. *Powder Metallurgy, Published online (Jul 2021)*, 1-12. doi: 10.1080/00325899.2021.1959696. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1080/00325899.2021.1959696>
- Mamen, B., Barriere, T., & Gelin, J. (2012). Powder Injection Moulding: Modelling & Simulation: Modeling and Numerical Simulation of Thermal Debinding Processing in Powder Injection Molded Parts. Dans *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (pp. 1). The European Powder Metallurgy Association.
- Mangels, J. A. (1994). Low-pressure injection molding. *American Ceramic Society Bulletin; (United States)*, 73(5).

- Medvedovski, E., & Peletsman, M. (2012). Low pressure injection molding of advanced ceramic components with complex shapes for mass production. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials VI*, 35-51.
- Mohsin, I. U., Lager, D., Hohenauer, W., Gierl, C., & Danninger, H. (2010). Powder Injection Moulding: Modelling & Simulation: Numerical and Experimental Investigation of Backbone Binder Removal from MIM Copper Compacts. Dans *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (pp. 1). The European Powder Metallurgy Association.
- MOINARD, D. (10 juin 2011). Procédés de frittage PIM. Repéré à <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/procedes-de-frittage-pim-m3320/injection-de-feedstock-m3320niv10003.html>
- Monzón, M., Ortega, Z., Martínez, A., & Ortega, F. (2015). Standardization in additive manufacturing: activities carried out by international organizations and projects. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76, 1111-1121.
- Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water resources research*, 12(3), 513-522.
- Nayak, C. V., Patel, G. M., Ramesh, M., Desai, V., & Samanta, S. K. (2020). Analysis and optimization of metal injection moulding process. Dans *Materials Forming, Machining and Post Processing* (pp. 41-74). Springer.
- Oliveira, R. V., Soldi, V., Fredel, M. C., & Pires, A. T. (2005). Ceramic injection moulding: influence of specimen dimensions and temperature on solvent debinding kinetics. *Journal of Materials Processing Technology*, 160(2), 213-220.
- Olivier, D., Aboubabky, A., Antonia, J.-M., Manuel, T. J., & Thierry, B. (2019). Experimental and numerical analysis of effects of supercritical carbon dioxide debinding on Inconel 718 MIM components. *Powder Technology*, 355, 57-66.
- Park, J. M., Han, J. S., Gal, C. W., Oh, J. W., Kate, K. H., Atre, S. V., . . . Park, S. J. (2018). Effect of binder composition on rheological behavior of PMN-PZT ceramic feedstock. *Powder Technology*, 330, 19-26.
- Patterson, B., & Aria, C. (1989). Debinding injection molded materials by melt wicking. *JOM*, 41(8), 22-25.
- Peletsman, M. I., & Peletsman, I. D. (1983). Low pressure hot molding machine: Google Patents.
- Porter, M.-A. (2003). *Effects of binder systems for metal injection moulding*.

Rai, P. (Jun 3, 2014). Complexity simplified through Metal injection molding. Repéré à [https://www.slideshare.net/PrashanthRai2/complexity-simplified-through-metal-injection-molding?from\\_action=save](https://www.slideshare.net/PrashanthRai2/complexity-simplified-through-metal-injection-molding?from_action=save))

Randall M. German, A. B. (1997). *Injection Molding of Metals and Ceramics*. Metal Powder Industry Federation: Princeton, NJ, USA,.

Rane, K., & Date, P. (2021). A dimensional analysis based model to predict completion of solvent debinding step for Metal Injection Moulded parts. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 7(2), 241-261.

Raza, M. R., Ahmad, F., Omar, M., & German, R. (2011). Binder removal from powder injection molded 316L stainless steel. *Journal of Applied Sciences*, 11(11), 2042-2047.

Raza, M. R., Ahmad, F., Omar, M., German, R., & Muhsan, A. S. (2012). Defect analysis of 316LSS during the powder injection moulding process. Dans *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 329, pp. 35-43). Trans Tech Publ.

Raza, M. R., Ahmad, F., Omar, M., German, R., & Muhsan, A. S. (2013). Role of debinding to control mechanical properties of powder injection molded 316L stainless steel. Dans *Advanced Materials Research* (Vol. 699, pp. 875-882). Trans Tech Publ.

Royer, A., Barriere, T., & Bienvenu, Y. (2018). Influence of supercritical debinding and processing parameters on final properties of injection-moulded Inconel 718. *Powder Technology*, 336, 311-317.

Schlechtriemen, N., Knitter, R., Haußelt, J., & Binder, J. R. (2013). Impact of powder morphology on quality of low-pressure injection moulded reaction-bonded net shape oxide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(4), 709-715.

Shih, M.-S., & Hourng, L.-W. (2001). Numerical simulation of capillary-induced flow in a powder-embedded porous matrix. *Advanced Powder Technology*, 12(4), 457-480.

Somasundram, I., Cendrowicz, A., Johns, M., Prajapati, B., & Wilson, D. (2010). 2-D simulation of wick debinding for ceramic parts in close proximity. *Chemical engineering science*, 65(22), 5990-6000.

Somasundram, I., Cendrowicz, A., Wilson, D., & Johns, M. (2008). Phenomenological study and modelling of wick debinding. *Chemical engineering science*, 63(14), 3802-3809.

Somasundram, I. M., Johns, M. L., & Wilson, D. I. (2009). *An Improved Model for Simulation of Wick Debinding of Moulded Parts* présentée à 17th Plansee Seminar 2009,.

- Sung, H.-J., Ha, T. K., Ahn, S., & Chang, Y. W. (2002). Powder injection molding of a 17-4 PH stainless steel and the effect of sintering temperature on its microstructure and mechanical properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 130, 321-327.
- Tafti, A., Demers, V., Majdi, S., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of Thermal Debinding Conditions on the Sintering Density of Low-Pressure Powder Injection Molded Iron Parts. *Metals* 2021, 11, 264: s Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in ....
- Tafti, A. A., Demers, V., Majdi, S. M., Vachon, G., & Brailovski, V. (2021). Effect of thermal debinding conditions on the sintered density of low-pressure powder injection molded Iron parts. *Metals*, 11(2), 264.
- Tang, M. (7 avril 2025). Guide complet sur le processus de moulage par injection de métal. Repéré le 20 novembre à <https://zetarmold.com/fr/processus-de-moulage-par-injection-de-metaux/>
- ToolBox, T. E. (2018a). Argon - Density and Specific Weight. Repéré à [https://www.engineeringtoolbox.com/argon-density-specific-weight-temperature-pressure-d\\_2089.html](https://www.engineeringtoolbox.com/argon-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2089.html)
- ToolBox, T. E. (2018b). Gases - Dynamic Viscosities. Repéré à [https://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d\\_1888.html](https://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d_1888.html)
- Trunec, M., & Cihlář, J. (1997). Thermal debinding of injection moulded ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(2-3), 203-209.
- Van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5), 892-898.
- Vervoort, P. J., Vetter, R., & Duszczyk, J. (1996). Overview of powder injection molding. *Advanced Performance Materials*, 3(2), 121-151. doi: 10.1007/BF00136742. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1007/BF00136742>
- Vetter, R. (1994). Wick-debinding in powder injection molding. *Int. J. Powder Metall.*, 30, 115-124.
- Vetter, R., Van den Brand Horning, W., Vervoort, P., Majewska-Glabus, I., Zhuang, Z., & Duszczyk, J. (1994). Square root wick debinding model for powder injection moulding. *Powder metallurgy*, 37(4), 265-271.

- Wolff, M., Schaper, J., Dahms, M., Ebel, T., Willumeit-Römer, R., & Klassen, T. (2018). Metal injection molding (MIM) of Mg-alloys. Dans *TMS Annual Meeting & Exhibition* (pp. 239-251). Springer.
- Yavari, R., Khorsand, H., & Sardarian, M. (2019). Simulation and modeling of macro and micro components produced by powder injection molding: A review. *Polyolefins Journal*, 7(1), 45-60.
- Zorzi, J. E., Perottoni, C. A., & Da Jornada, J. (2003). A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure injection molded ceramic parts. *Materials Letters*, 57(24-25), 3784-3788.