

**Titre:** Pénétration de liant dans un lit de poudre en impression 3D par jets de liant  
Title: [Pénétration de liant dans un lit de poudre en impression 3D par jets de liant](#)

**Auteur:** David Schlachter  
Author: [David Schlachter](#)

**Date:** 2021

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Schlachter, D. (2021). Pénétration de liant dans un lit de poudre en impression 3D par jets de liant [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/9163/>

## Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/9163/>  
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/9163/>

**Directeurs de recherche:** Daniel Therriault, Basil D. Favis, & Jason Robert Tavares  
Advisors: [Daniel Therriault](#), [Basil D. Favis](#), [Jason Robert Tavares](#)

**Programme:** Génie chimique  
Program: [Génie chimique](#)

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Pénétration de liant dans un lit de poudre en impression 3D par jets de liant**

**DAVID SCHLACHTER**

Département de génie chimique

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

Génie chimique

Août 2021

# **POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

## **Pénétration de liant dans un lit de poudre en impression 3D par jets de liant**

présenté par **David SCHLACHTER**

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

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

**Bruno BLAIS**, président

**Jason Robert TAVARES**, membre et directeur de recherche

**Daniel THERRIAULT**, membre et codirecteur de recherche

**Basil FAVIS**, membre et codirecteur de recherche

**Nick VIRGILIO**, membre

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé dans ce projet et qui l'ont rendu possible.

Merci à Jason R. Tavares, mon directeur d'études, pour son ouverture d'esprit, pour ses conseils, son encouragement et pour l'expérience et le professionnalisme qu'il a toujours partagé avec moi. Merci à Daniel Therriault et à Basil D. Favis, mes codirecteurs, pour la rigueur scientifique que leur encadrement et perspectives ont apporté à ce projet. Vous avez été une équipe d'encadrement exemplaire.

Merci à mes collègues de l'équipe Binder Jet : Sergio, Alice, Martin et Somayeh. Je vous remercie pour votre accueil chaleureux, pour le plaisir de travailler ensemble et pour les connaissances que vous avez tous partagé avec moi.

Merci à ceux qui ont apporté un soutien financier à ce projet, particulièrement le Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), Rio-Tinto Alcan et Sigma Xi. Je remercie aussi le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), PRIMA Québec et CREPEC pour leur soutien du projet.

Merci à nos collaborateurs industriels, Sautech et Kinova. Vos investissements dans la recherche et le développement des nouvelles technologies montrent votre dynamisme entrepreneurial et j'ai pleinement confiance en votre technologie et votre avenir.

Merci aux membres du jury, pour avoir pris le temps d'évaluer mon projet, ainsi que pour l'expérience qu'ils ont partagée pour améliorer ce mémoire.

Merci au Professeur Richard Martel pour sa grande générosité en me donnant accès à son laboratoire pour utiliser l'appareil AutoDrop. Merci pour l'appui que vous avez apporté à mon projet.

Merci à tous mes collègues de l'équipe PhotoSEL. Merci au personnel technique, Matthieu, Wendell, Martine, Gino et Sébastien : sans votre aide ce projet n'aurait pas été réalisable. Merci à Ulrich Legrand pour m'avoir donné accès à son appareil de balance numérisé.

Enfin, merci encore à tous ceux qui ont participé avec moi dans ce projet!

## RÉSUMÉ

L'impression par jets de liant est une méthode polyvalente, efficace et évolutive de fabrication additive, notamment pour les métaux et les céramiques. Un défi important dans la conception des systèmes d'impression par jets de liant est la formulation et conception de liants. L'interaction entre un liant et un système de poudre est complexe. Bien qu'il existe des modèles pour prédire la dynamique générale de l'impression, ces modèles n'ont pas été rigoureusement vérifiés dans l'impression par jets de liant. La prédiction fiable du comportement d'impression permettra une accélération du développement des liants, améliorant ainsi les rendements, les propriétés mécaniques et la vitesse d'impression. Dans cette étude, les modèles existants pour l'impression par jets de liant seront examinés, en mettant l'accent sur leurs applications dans les processus d'impression. Une validation expérimentale, utilisant une approche de plan d'expériences (« design of experiments »), de ces modèles en ce qui concerne l'impression de liants polymériques est présentée. L'effet des propriétés physico-chimiques, telles que la viscosité, la tension de surface et l'angle de contact, est étudié. Les propriétés spécifiques aux polymères, telles que le poids moléculaire et l'état d'enchevêtrement (début de l'enchevêtrement de chaînes en solution entre des molécules individuelles de polymère), sont aussi considérées. Une étude supplémentaire sur l'effet de la température est présentée, en vue de l'importance du chauffage du lit de poudre dans l'impression par jets de liant. Les résultats montrent que le temps d'absorption des liants suit généralement les prédictions des modèles capillaires. Cependant, les solutions hautement concentrées ne suivent pas les tendances attendues. Le rôle de l'enchevêtrement, du chauffage et de l'évaporation du solvant sont considérés pour expliquer le comportement de ces solutions. Il est démontré que les solutions concentrées qui se rapprochent à l'enchevêtrement s'absorbent beaucoup plus lentement que prévu. Des données supplémentaires sont fournies pour montrer les limites d'un des modèles, l'effet des propriétés d'impression sur la qualité de la pièce finale et la relation entre les propriétés mécaniques des corps verts et les propriétés des liants. Il est conclu que les futurs modèles d'impression par jets de liant doivent tenir compte des propriétés changeantes du liant dues à l'évaporation tout au long du processus d'absorption, avec des considérations supplémentaires pour l'enchevêtrement dans un système polymérique. Des modèles futurs auront une compréhension plus précise de l'écoulement et de la solidification du liant dans la poudre, permettant la conception plus rapide de nouveaux liants pour une meilleure performance dans l'impression, permettant une meilleure efficacité ainsi que de nouvelles applications.

## ABSTRACT

Binder jet printing is a versatile, efficient, and scalable method of additive manufacturing, particularly for metals and ceramics. A significant challenge in the development of binder jetting systems is the formulation of binder fluids. The interaction between a binder and a powder system is complex, and while models do exist to predict the general dynamics of printing, they have not been widely tested in binder jetting. If printing behaviour can be predicted, the development of binders can be accelerated, thus improving yields, mechanical properties, and speed of binder jetting. In this study, existing capillary models of binder jetting will be reviewed, with emphasis on their applications in binder jetting processes. An experimental validation, using a design of experiments approach, of these models with respect to the printing of polymeric binders is presented. The effect of key properties, such as viscosity, surface tension, and contact angle, is tested, along with polymer-specific properties such as molecular weight, chemistry, and entanglement state (onset of chain entanglement in solution between individual polymer molecules). An additional study on the effect of temperature is presented, given the importance of heating the powder bed in production processes. The results show that binder absorption times generally follow the predictions of capillary models. However, highly concentrated solutions deviate significantly from the expected trends. The role of entanglement, heating, and evaporation of solvent is considered to explain these deviations. It is demonstrated that concentrated solutions close to the onset of entanglement will absorb much more slowly than predicted. Additional data is provided to show limitations of a common model, the effect of printing properties on final part quality, and the relationship between mechanical properties of green bodies and the properties of binders. It is concluded that future models of binder jet printing must account for the changing properties of the binder due to evaporation throughout the absorption process, with additional considerations for entanglement in polymer systems. Improved models will provide a more accurate understanding of the flow and solidification of binder in the powder, allowing faster development of new binders for improved performance in printing, enabling improved efficiency and new applications.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	iii
RÉSUMÉ.....	iv
ABSTRACT .....	v
TABLE DES MATIÈRES .....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES ANNEXES.....	xiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
1.1 Contexte .....	1
1.1.1 La fabrication additive des métaux .....	1
1.1.2 La fabrication additive par jets de liants .....	2
1.2 Problématique.....	3
1.3 Objectif principal du projet de recherche .....	6
1.4 Plan du mémoire.....	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	7
2.1 Influence des paramètres d'impression .....	7
2.2 Méthodologies pour étudier l'interaction poudre-liant .....	9
2.3 Modèles .....	12
2.4 La composition des liants.....	21
2.5 Les effets de l'échelle.....	23
2.6 Objectifs spécifiques .....	25
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE .....	27
3.1 La méthode de la goutte sessile.....	27

3.2 Détermination de l'angle de contact.....	31
3.3 Conception d'expériences .....	34
3.4 Mesure de la viscosité .....	34
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : PHYSICOCHEMICAL LIMITATIONS OF CAPILLARY MODELS IN THE BINDER JETTING OF POLYMERIC BINDERS.....	37
4.1 Abstract .....	37
4.2 Introduction .....	38
4.3 Results and discussion.....	40
4.3.1 Droplet absorption.....	40
4.3.2 Influence of viscosity, surface tension, molecular weight, and polymer species.....	41
4.3.3 Absorption time by capillary properties group .....	44
4.3.4 Influence of temperature .....	48
4.4 Conclusions .....	52
4.5 Materials and methods .....	52
4.5.1 Materials.....	52
4.5.2 Binder preparation.....	53
4.5.3 Droplet absorption.....	53
4.5.4 Washburn capillary rise.....	54
4.5.5 Temperature control .....	55
4.5.6 Experimental design.....	55
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE.....	59
5.1 Expériences d'absorption initiales .....	59
5.2 Vérification du modèle de denesuk .....	61
5.3 Modélisation de données historiques .....	63
5.4 Lien entre temps d'absorption et résistance des pièces vertes .....	65

5.5 Tension de surface.....	66
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	68
6.1 Synthèse des travaux .....	68
6.2 Liste de contribution.....	70
RÉFÉRENCES.....	72
ANNEXES .....	80

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 Liants étudiés lors des premières expériences d'absorption. ....	59
--	----

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 (a) L'absorption de chaque gouttelette de liant imprimée crée une primitive, une unité composite de poudre et liant. (b) L'interconnexion de primitives constitue la forme trois-dimensionnelle .....	2
Figure 1.2 Deux pièces imprimées (a) récemment enlevées du lit de poudre après l'impression. Ces <i>pièces vertes</i> deviennent solides (b) après le <i>frittage</i> (traitement thermique).....	3
Figure 1.3 Résumé du projet global. Ce mémoire correspond au projet 2 : une étude de l'interaction poudre – liant, en considérant la modélisation dynamique de l'impression. .....	4
Figure 1.4 Cylindres imprimés avec deux liants différents, mais avec des paramètres d'impression similaires [6].....	5
Figure 2.1 Le cycle piézoélectrique dans une tête d'impression (a). Un élément piézoélectrique (1) peut se déformer avec l'application d'un courant électrique, déplaçant une membrane (2) qui est en contact avec un réservoir de fluide (3). Le fluide peut être aspiré (b) et éjecté (c). .....	8
Figure 2.2 Lignes simples imprimées par Miyanaji et Yang [12].....	9
Figure 2.3 Profondeur d'absorption dans diverses poudres dans l'étude de Parab <i>et al.</i> [17]. Utilisé avec permission [22]. .....	11
Figure 2.4 Dans la méthode de la goutte sessile, une goutte rétroéclairée est observée en profil pour mesurer l'angle de contact $\theta$ entre le fluide et la surface.....	12
Figure 2.5 Géométrie du système capillaire décrit par Young [26] dans l'Équation (2). .....	13
Figure 2.6 Deux géométries avec écoulement capillaire étudiées par Marmur : a) absorption d'une gouttelette dans un capillaire et b) un capillaire radial.....	15
Figure 2.7 Absorption d'une goutte a) sans hystérésis (angle de contact constant) et b) avec rayon basal constant. .....	15
Figure 2.8 Schéma de la géométrie du modèle de Denesuk. Le lit de poudre est représenté comme un ensemble de capillaires parallèles. .....	16

Figure 2.9 Hapgood <i>et al.</i> montrent que même si deux pores ont le même rayon moyenne (a et b), un macrovide peut bloquer l'écoulement (b), car le gradient de pression (graphiques d'en bas) est inversement proportionnel au rayon. ....	17
Figure 2.10 Données de Moon <i>et al.</i> qui soutiennent la linéarité théorique entre le groupe de propriétés du fluide et le temps d'absorption [36]. Adapté d'un tableau de données pour montrer plus clairement la tendance générale ( $p = 0,20$ ) ....	18
Figure 2.11 Un vide dans la poudre est affecté par les forces capillaires (déterminées par le rayon et l'angle de contact) dans les pores qui l'entourent. ....	19
Figure 2.12 Au-dessus d'une concentration critique $c^*$ , la viscosité d'une solution de polymère d'un poids moléculaire donné augmentera plus rapidement grâce à l'enchevêtrement.....	22
Figure 3.1 Tensiomètre DataPhysics OCA20, utilisé pour des expériences de la goutte sessile... <td>27</td>	27
Figure 3.2 Profile d'une goutte, indiquant les variables mesurables dans le logiciel SCA20 : volume, diamètre et angle de contact. ....	28
Figure 3.3 Supports à puits pour contenir la poudre, vides (gauche) et lors d'une expérience (droit). ....	29
Figure 3.4 Chambre environnementale DataPhysics TEC 160.....	30
Figure 3.5 Mesure de l'angle de contact sur une surface lisse. ....	31
Figure 3.6 Mesure de l'angle de contact sur une surface rugueuse.....	32
Figure 3.7 Montage pour la méthode de remonté capillaire de Washburn (gauche) et tube capillaire avec poudre et bouchon (droit).....	33
Figure 3.8 Courbe typique de viscosité en fonction du taux de cisaillement. Liant : PVP 360k 4,7 %. ....	35
Figure 3.9 Relation entre la viscosité moyenne à taux de cisaillement élevé ( $52$ à $1000\text{ s}^{-1}$ ) et bas ( $0,1\text{ s}^{-1}$ ). ....	36
Figure 4.1 Representative droplet profiles: (left to right) before release, upon deposition, at 33% and 67% of target volume absorbed, and at endpoint (80% pre-impact volume absorbed), with	

time since deposition indicated, for (a) PVP 40k high $\mu$ high $\gamma$ (Experiment 1,2), (b) PVA 10k low $\mu$ low $\gamma$ (Expt. 2,5), and (c) PVP 40k low $\mu$ low $\gamma$ (Expt. 1,5).....	41
Figure 4.2 Mean effect plot showing effect of viscosity for aqueous PVP 40k and 360k binders (Experiment 1, top) and for PVP and PVA binders at constant surface tension (Experiment 2, bottom). Error bars: 95% CI (t-test), p-values: t-test. ....	43
Figure 4.3 Effect of binder concentration on absorption time, for aqueous PVA and PVP binders at constant surface tension, with low and high viscosity samples indicated.....	44
Figure 4.4 Absorption time versus capillary properties group ( $\mu / \gamma \cos \theta$ ) for aqueous PVP and PVA, with linear regressions shown for each molecular weight of each binder. ....	45
Figure 4.5 Calculated dependence of solution entanglement number on polymer concentration for PVA and PVP solutions. Concentrations used in this study indicated by points, green shaded regions indicate approximate onset of entanglement, dotted lines show theoretical function of entanglement number on concentration. ....	47
Figure 4.6 Absorption time of binders at room temperature (white) and 60 °C (gray). ....	48
Figure 4.7 Calculated binder concentration (blue) and viscosity (orange) of a 5 $\mu$ L droplet of 20% PVP 40k binder undergoing evaporation on a 60 °C stainless steel plate, based on evaporation rate of water under these conditions, and viscosity standard curves.....	49
Figure 4.8 Experimental absorption times for PVP 40k solutions at various as-prepared concentrations. Note infinite absorption time at 45 wt-% (droplet solidifies on bed surface). Green shaded region: predicted entangled regime. Dotted linear fit lines added to guide the eye. ....	51
Figure 4.9 Schematic of apparatus for droplet absorption (a) and photo of well plate and powder surface (b) during experiment. ....	54
Figure 5.1 Matrice de corrélation entre le temps d'absorption, les propriétés des fluides et les groupes de propriétés $\mu/\gamma \cos\theta$ . ....	60
Figure 5.2 Volume (bleu, en ordonnée, $m^3$ ) et temps (en abscisse, secondes), avec prédition du modèle de Denesuk avec valeur $A$ optimale (orange). (a): PAA 2%, pH 4,5 (b) PEG 900k 2% (c) PVP 5% (d) CMC 0,3%, PVA 5%.....	62

Figure 5.3 Diagramme en boîtes montrant la distribution des valeurs de <i>A</i> optimales du modèle Denesuk pour les données expérimentales initiales .....	63
Figure 5.4 Tests de normalité pour la régression linéaire sur les paramètres d'impression et de frittage. ....	64
Figure 5.5 Relation entre temps d'absorption et résistance mécanique. Liants : mélange de carboxyméthylcellulose et poly(alcool vinylique) (CMC-PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(alcool vinylique) (PVA) et poly(acide acrylique) (PAA). ....	66

## **LISTE DES ANNEXES**

Annexe A Informations supplémentaires de l'article 1.....	80
Annexe B Dérivation de l'Équation de Denesuk .....	89
Annexe C Programme pour ajuster le modèle de Denesuk aux Données.....	91

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Contexte

#### 1.1.1 La fabrication additive des métaux

Les techniques de fabrication de produits métalliques ouvrés sont traditionnellement dites soustractives. Ces méthodes, telles que tournage, fraisage, perçage ou poinçonnage, retirent du matériel pour créer la forme finale. À partir du 19<sup>e</sup> siècle, d'importantes évolutions technologiques améliorent la précision de ces méthodes, développements qui rendent possible la révolution industrielle. Tout comme ces méthodes d'usinage de précision ont donné naissance à de nouvelles technologies, nous vivons présentement une autre révolution des techniques de production : la fabrication additive. Bien que les effets de ces avancées soient encore à déterminer, des nouvelles technologies continueront à voir le jour grâce à la réalisation de ces idées révolutionnaires.

La fabrication additive répond aux limitations des techniques soustractives. Plutôt que de retirer un excès, il est désormais possible de fabriquer par ajout de matériel, ce qui réduit le gaspillage. La fabrication additive permet la fabrication des pièces autrefois impossibles, par exemple, avec des vides internes et des structures très fines et complexes. La fabrication additive a rendu possible des innovations allant des moteurs avec système de refroidissement intégré à même le matériau à des prothèses personnalisées et abordables, pouvant être fabriquées sur place en quelques heures seulement [1], [2].

Cependant, la fabrication additive de métaux souffre de déficiences qui limitent considérablement ses possibilités. Des technologies existantes, particulièrement des systèmes à haute température, présentent une intensité énergétique élevée, une capacité de production limitée et des défis liés aux propriétés physicochimiques des métaux. La compatibilité de ces systèmes avec des alliages différents (de plus en plus importants pour des applications exigeantes, particulièrement dans l'aviation) reste limitée et ces systèmes sont souvent difficiles à mettre à échelle commerciale. Ce mémoire porte sur un processus alternatif très prometteur, avec le potentiel de surmonter ces limitations : l'impression par jets de liants.

### 1.1.2 La fabrication additive par jets de liants

L'impression par jets de liants (anglais : *binder-jetting*) est une technique de fabrication additive bien adaptée à la fabrication de pièces de métal. D'abord conçue au Massachusetts Institute of Technology dans les années 1990 [3], la méthode se divise en deux étapes principales : l'impression et le frittage.

L'impression commence avec un lit de fine poudre, dans ce cas de métal. Sur la surface du lit de poudre, un *liant* est imprimé. Ce liant est un fluide imprimable, capable d'adhérer aux particules de métal et de les coller ensemble. Chaque gouttelette de liant imprimée s'étale sur la surface et s'absorbe dans la poudre, créant ainsi une unité composite de poudre et liant appelée une *primitive* (montré dans la Figure 1.1). L'interconnexion de ces primitives crée une mince couche de poudre liée près de la surface. Par la suite, une nouvelle couche de poudre est déposée sur la surface. Lors de l'impression de liant sur cette nouvelle couche, la pénétration du liant dans la poudre rejoint la couche précédente, permettant une adhésion avec la nouvelle couche. La répétition de ce cycle crée, couche par couche, la forme composite de poudre et liant. Cette forme, appelée un corps vert (anglais : *green body*), est ensuite retirée du lit de poudre pour le traitement subséquent.

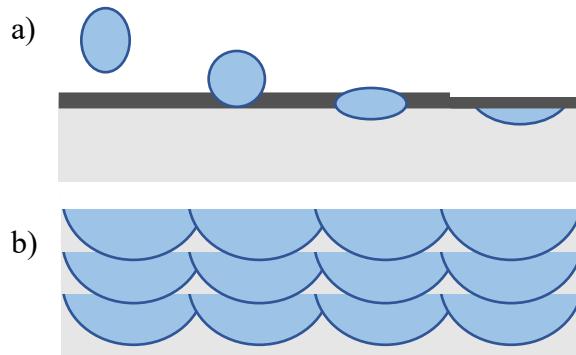


Figure 1.1. (a) L'absorption de chaque gouttelette de liant imprimée crée une primitive, une unité composite de poudre et liant. (b) L'interconnexion de primitives constitue la forme trois-dimensionnelle.

À la suite de l'impression, le composite de poudre et de liant (encore fragile) est converti en pièce de métal solide par processus de frittage (voir Figure 1.2). Le frittage est un traitement thermique ayant pour but l'enlèvement ou la dégradation du liant (*déliantage*), ainsi que la fusion des particules de poudre métallique.



Figure 1.2. Deux pièces imprimées (a) récemment enlevées du lit de poudre après l'impression.

Ces *pièces vertes* deviennent solides (b) après le *frittage* (traitement thermique).

L'impression par jets de liant est rapide et à haute efficacité énergétique. Par exemple, l'impression d'une couche par frittage sélectif au laser, une autre technologie importante pour l'impression des métaux, peut prendre quelques minutes, tandis que la même couche sera imprimée en moins d'une minute par impression par jets de liant [4], [5]. Étant basée sur la technologie existante de l'impression à jet d'encre, le matériel est facilement disponible et la méthode est applicable à grande échelle. L'impression par jets de liant est une technique capable de surmonter les obstacles qui ont empêché le progrès en fabrication additive des métaux.

## 1.2 Problématique

Toutefois, la conception de liants, souvent accomplie par démarche d'essais et d'erreurs, reste un défi important. Des nouveaux liants sont nécessaires pour pouvoir utiliser des nouveaux alliages de métaux en impression par jets de liant. Avec une prolifération de nouveaux alliages de haute performance, il sera de plus en plus important d'avoir des liants correspondants. Des liants plus performants peuvent aussi augmenter les propriétés mécaniques des pièces, permettant l'impression à plus haute résolution.

Le présent mémoire se situe dans le contexte d'une collaboration avec un partenaire industriel. Le projet global se divise en quatre projets, comme le montre la Figure 1.3. Deux étudiants à la maîtrise

ont réalisé des projets sur la sélection de nouveaux liants (1) et la dégradation de liants et frittage (4) [6], [7]. Le partenaire industriel était responsable du projet 3, soit la mise en œuvre de nouveaux liants sur le système commercial. Ce mémoire est la réalisation du projet 2 : une étude de l’interaction poudre – liant.

Les conclusions des autres projets appuient cette investigation. L’étude sur la sélection de nouveaux liants démontre que les interactions de surface entre poudre et polymère sont essentielles pour la résistance mécanique des pièces vertes. L’exploration des surfaces par microscope électronique à balayage, ainsi qu’une étude de la résistance des pièces, montre que des polymères ont chacun un comportement particulier lors de la formation de la pièce verte [6]. D’autre part, l’étude sur le frittage indique que la qualité de la pièce finale, particulièrement l’uniformité du rétrécissement dimensionnel ainsi que la densité et la résistance mécanique, dépendent principalement du traitement thermique. [7] La qualité de l’impression, et donc l’interaction poudre-liant, affecte plutôt les pièces vertes.



Figure 1.3. Résumé du projet global. Ce mémoire correspond au projet 2 : une étude de l’interaction poudre – liant, en considérant la modélisation dynamique de l’impression.

Bien que l’impression soit basée sur la technologie existante, l’impression d’un liant dans une poudre métallique n’est toujours pas bien comprise. Le liant idéal est multifonctionnel : il doit correspondre aux exigences des têtes d’impression, avec des contraintes de tension de surface,

viscosité et compatibilité chimique. Le liant doit se conformer aux contraintes physiques de l'impression, en balançant les forces visqueuses et d'inertie pour former des gouttelettes de taille et de fréquence uniformes. Pour pouvoir créer un réseau de primitives, le liant doit s'absorber facilement dans la poudre. Cependant, il doit aussi lier fortement les grains de poudre pour conférer des bonnes propriétés mécaniques à la pièce verte, ce qui facilite le post-traitement. Tout solvant doit s'évaporer rapidement pour permettre l'impression de la couche suivante, mais assez lentement pour permettre l'absorption et l'étalement du liant dans le lit de poudre. De plus, le liant ne doit pas créer des produits de dégradation toxiques lors du frittage. Compte tenu de ces nombreuses exigences, la conception de liants est un processus difficile qui prend un temps considérable.

Une étape particulièrement laborieuse dans le processus de conception est la vérification d'impression. Comme la Figure 1.4 montre, les paramètres d'impression doivent être optimisés pour chaque nouveau liant; parmi des liants différents, les mêmes paramètres d'impression produiront des pièces de qualité très hétérogène. Il est donc difficile d'évaluer la performance d'un liant sans suivre une démarche d'optimisation de paramètres d'impression pour chacun. Étant donné qu'un système d'impression aura au moins une douzaine de paramètres ajustables, le nombre de configurations possibles peut facilement excéder le temps disponible pour l'investigation. S'il était possible de prédire le comportement d'impression d'un nouveau liant, l'optimisation de paramètres d'impression prendrait moins de temps, permettant la conception plus rapide de liants.

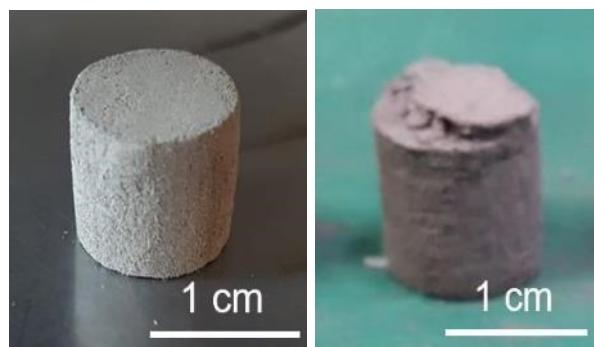


Figure 1.4. Cylindres imprimés avec deux liants différents, mais avec des paramètres d'impression similaires [6].

## **1.3 Objectif principal du projet de recherche**

L'objectif principal de ce projet de recherche est de lier les propriétés physico-chimiques d'un liant à son comportement dans un lit de poudres métalliques en impression trois-dimensionnelle par jets de liant.

## **1.4 Plan du mémoire**

Le présent mémoire est organisé en six chapitres. Ce premier chapitre a décrit le contexte de la fabrication additive de métal, la prometteuse technologie de l'impression par jets de liant, ainsi que le défi de prédire le comportement des liants.

Le Chapitre 2 comprend une revue de la littérature sur le comportement d'un liant dans un lit de poudre. Les modèles et méthodologies existantes seront présentées, avec une discussion des questions irrésolues. Les objectifs spécifiques du mémoire seront présentés pour répondre à certaines de ces questions.

Dans le Chapitre 3, la méthodologie pour atteindre les objectifs sera détaillée, avec une discussion des deux principales méthodes : l'observation de l'absorption des gouttelettes et le calcul de l'angle de contact capillaire de Washburn.

Le Chapitre 4 présente les principaux résultats de ce projet de recherche. Ce chapitre constitue le manuscrit d'un article récemment soumis à une revue scientifique.

Le Chapitre 5 présente une discussion de la contribution scientifique de ce projet de recherche, avec une synthèse des résultats et de leurs implications.

Finalement, le Chapitre 6 entame une discussion de quelques possible directions pour la suite de ces investigations, avec une synthèse du projet.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 2.1 Influence des paramètres d'impression

Lors de la conception d'un nouveau liant, il devient rapidement évident que chaque liant manifeste un comportement d'impression particulier. Pour comprendre ces différences, il faut premièrement considérer les paramètres d'impression, avec leur contribution à la qualité des pièces.

L'impression par jets de liant est basée sur la technologie d'impression de jets d'encre, premièrement développée dans les années 1980. Même aujourd'hui, les systèmes de jets de liant utilisent des têtes d'impression standards, fabriquées par les grandes entreprises d'impression telles que Epson, Fuji ou Hewlett-Packard. Par conséquent, il existe une forte relation entre les connaissances des deux domaines.

Les têtes d'impression piézoélectriques sont typiquement utilisées dans les processus commerciaux d'impression par jets d'encre. L'effet piézoélectrique peut être résumé comme suit : l'application d'une charge électrique déforme certains matériaux de façon réversible. Les têtes d'impression qui utilisent cet effet varient la taille d'un petit volume contenant de l'encre, ou dans ce cas, du liant. Dans un cycle illustré à la Figure 2.1, ces déformations remplissent le réservoir et éjectent ensuite des gouttes. Le courant électrique est appliqué de façon cyclique et on parle d'une 'forme de onde' pour décrire l'amplitude, la fréquence et la forme générale du courant appliqué. Contrairement à d'autres technologies d'impression, les têtes piézoélectriques ne chauffent pas le fluide, permettant l'utilisation de divers composés chimiques en minimisant le risque de changer leur composition et leurs propriétés [8].

Avec des têtes d'impression piézoélectriques, typiquement utilisées dans un processus commercial, la forme d'onde qui initie l'éjection des gouttes contrôle plusieurs paramètres d'impression [9]. Premièrement, il est possible de contrôler la taille des gouttes. L'orifice de chaque tête d'impression mesure quelques micromètres de diamètre. En contrôlant la forme d'onde, le diamètre des gouttes peut varier d'environ 50 à 150 % de celui de l'orifice. La forme de l'onde détermine aussi la fréquence de l'éjection des gouttes.

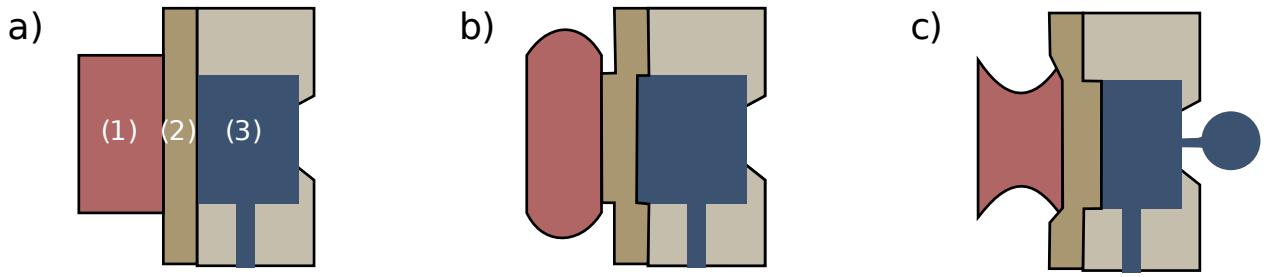


Figure 2.1. Le cycle piézoélectrique dans une tête d'impression (a). Un élément piézoélectrique (1) peut se déformer avec l'application d'un courant électrique, déplaçant une membrane (2) qui est en contact avec un réservoir de fluide (3). Le fluide peut être aspiré (b) et éjecté (c).

La quantité de fluide déposé est aussi influencée par la vitesse de déplacement des têtes d'impression par rapport au lit de poudre. Il est également possible de désactiver certaines des têtes d'impression pour appliquer moins de liant.

En somme, tous ces paramètres influencent la quantité de liant appliquée au lit de poudre en fonction du temps. La quantité appliquée est liée au ratio de saturation, soit la fraction des vides dans le lit de poudre qui sera remplie par le liant. Ce paramètre est aussi exprimé comme la saturation d'équilibre, soit le ratio de saturation à l'état d'équilibre. Des nombreuses études sur ce paramètre montrent que la résistance des pièces y est liée et que chaque combinaison de poudre et liant a une valeur optimale spécifique au système particulier [10]–[14]. Cependant, la quantité de liant appliquée par rapport au temps est aussi importante, car des hautes vitesses sont associées à une perte de précision [15]–[17].

Une autre classe importante de paramètres d'impression implique la déposition et la gestion de la poudre. Avec chaque nouvelle couche, il est possible de spécifier l'épaisseur de la nouvelle couche ainsi que la vitesse de sa déposition. Le temps entre l'impression de chaque couche est aussi important pour permettre l'absorption et le séchage du liant. Un lit de poudre est aussi maintenu à une température élevée pour accélérer le séchage entre chaque couche.

Comme le montre la Figure 1.2, l'interaction poudre-liant de différents liants donne lieu à des résultats d'impression différents, même avec des paramètres d'impression similaires. Pour pouvoir comparer la performance des liants, il est nécessaire premièrement d'optimiser ces paramètres pour chacun d'entre eux pour pouvoir imprimer des pièces comparables. Toute connaissance permettant

de mieux comprendre le comportement d'un liant dans un lit de poudre facilitera cette optimisation, ce qui rendra possible l'impression des pièces résistantes et précises avec de nouveaux liants innovants.

## 2.2 Méthodologies pour étudier l'interaction poudre-liant

Du côté expérimental, l'optimisation des paramètres d'impression se base le plus souvent sur un processus itératif [11], [18], [19]. Des expériences sont conçues pour tester une gamme de paramètres pour ensuite évaluer la qualité et la résistance des pièces imprimées. Cette méthode consomme beaucoup de temps et de matériel sans savoir le pourquoi des paramètres choisis. Si ces essais occupent des appareils de production, le temps perdu est aussi important, ce qui décourage la conception des nouveaux liants ou leur optimisation.

Certaines études ont essayé d'imprimer des pièces très fines pour limiter les coûts en temps et en matériel lors des expériences de ce type. Par exemple, Miyanaji et Yang ont imprimé des lignes avec une épaisseur d'une seule gouttelette (voir Figure 2.2) pour valider leurs hypothèses sur la saturation d'équilibre [12]. Ces lignes avaient une épaisseur de 50 µm et une largeur de 3 mm, bien moins larges que d'autres coupons souvent imprimés selon des normes internationales pour des tests mécaniques [20]. En raison de leur taille, ainsi que le temps très court de leur impression, il était difficile d'observer les lignes simples sans premièrement les extraire du lit de poudre pour ensuite les regarder par microscopie. Or, ces petites formes ne peuvent élucider que les états d'équilibre du liant, car elles sont extraites et observées après le séchage du liant. Ces études sont prometteuses pour guider la quantité totale de liant qui sera déposé sur le lit de poudre pour avoir une saturation d'équilibre souhaitée.

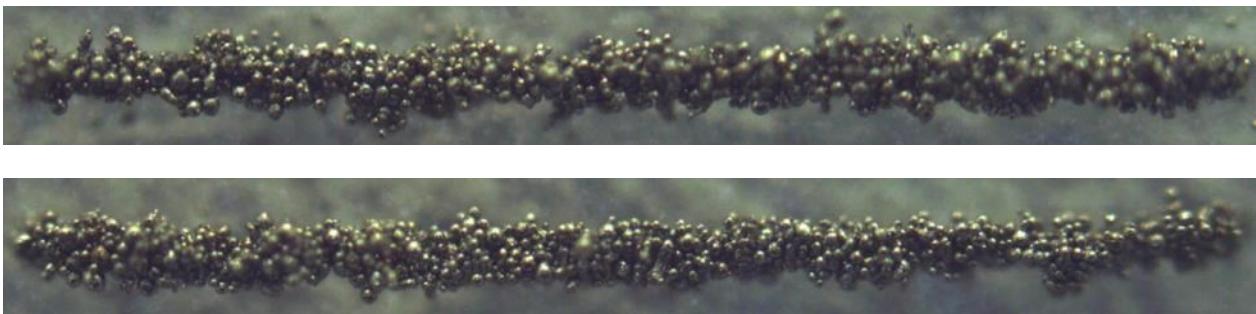


Figure 2.2. Lignes simples imprimées par Miyanaji et Yang [12].

Pour étudier l'impression dynamique, par rapport au temps, la méthode la plus puissante est la prise d'images par synchrotron des rayons X. Cette technologie permet la capture de vidéo à haute-vitesse, jusqu'à 50.000 images par seconde, à de très hautes résolutions d'environ 2  $\mu\text{m}$  par pixel. Avec cette haute résolution en temps tant qu'en espace, le processus d'impression par jets de liants peut être observé à chaque étape.

Parab *et al.* ont réalisé la première étude utilisant cette méthode en 2019 [17]. Ils ont montré qu'il était possible de visualiser l'impact et l'absorption des gouttelettes de liant lors de l'impression. La méthode était aussi capable de résoudre des perturbations dans le lit de poudre causées par l'interaction du liant avec les grains de poudre (voir Figure 2.3). Même si l'étude était plutôt qualitative, ils ont montré que, avec plusieurs poudres différentes, le même liant s'absorbe à des profondeurs variant de 2 à 40  $\mu\text{m}$ . Ce résultat suggère que l'effet inverse se manifesterait aussi, soit qu'avec une seule poudre, des liants différents pourraient avoir chacun un profil d'impression différent. Une deuxième étude, récemment publiée, utilise une méthodologie similaire pour comparer l'absorption du liant à des modèles qui seront discutés par la suite [21]. Cette étude montre encore que l'étude par rayons X synchrotron est un outil très puissant pour étudier l'interaction poudre-liant, capable de caractériser ces interactions pour ensuite accélérer le choix des paramètres d'impression appropriés. Cependant, même si ces méthodes peuvent s'avérer très puissantes, les appareils nécessaires pour mener des études pareilles sont très coûteux, ce qui restreint de façon significative leur emploi dans la conception des nouveaux liants.

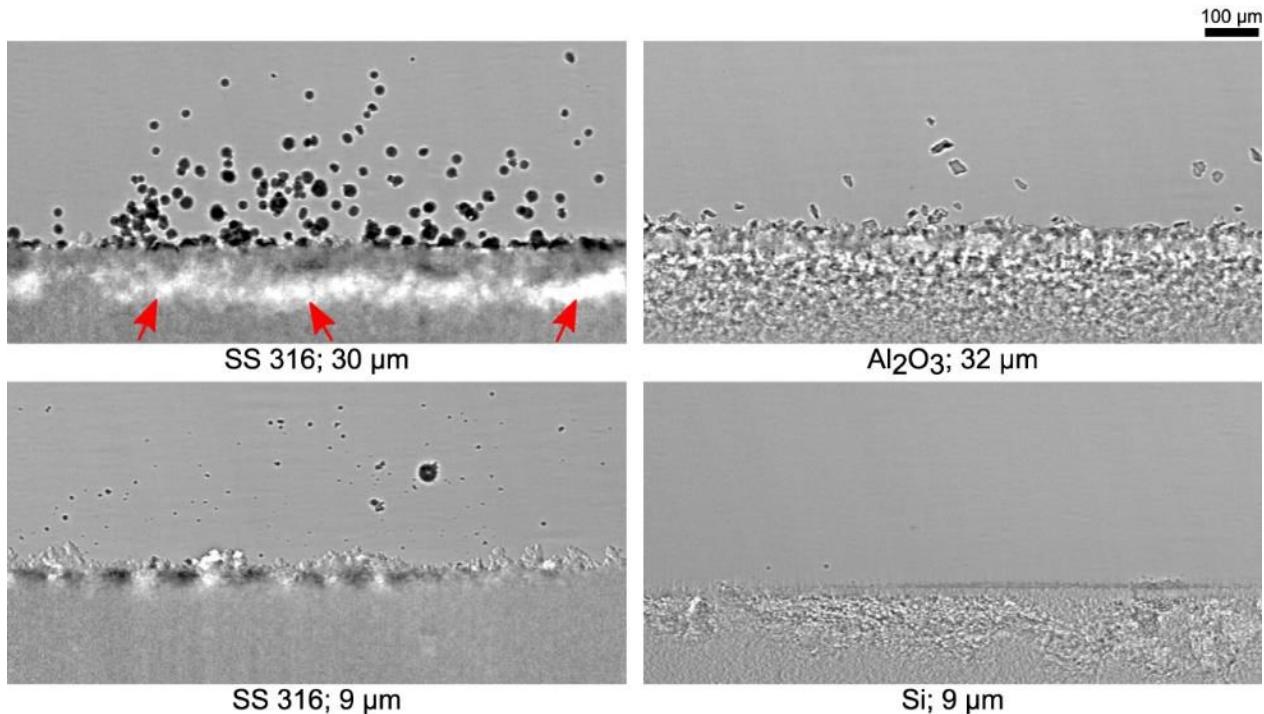


Figure 2.3. Profondeur d'absorption dans diverses poudres dans l'étude de Parab *et al.* [17].

Utilisé avec permission [22].

Une autre approche, capable d'étudier l'interaction dynamique entre poudre et liant, est la méthode de la goutte sessile (le mot sessile vient du Latin *sessilis* : sur quoi on peut s'asseoir [23]). Dans cette méthode, une goutte est déposée sur une surface et observée du profil (voir Figure 2.4). Classiquement, la surface est solide et imperméable; cependant, un lit de poudre peut être utilisé pour étudier l'absorption de la goutte. L'étude pionnière qui appliquait cette méthode à l'impression par jets de liant était menée par Bai *et al.* en 2018 [24]. Dans leur étude, les auteurs examinent l'effet de l'ajout des nanoparticules aux liants et ils font des tests avec trois poudres de cuivre avec des diamètres de particule différents. Ils démontrent que la vitesse de l'absorption des gouttes peut se lier à la saturation de la poudre en équilibre ainsi qu'à la taille des agglomérats dans le lit de poudre. Significativement, la vitesse d'absorption peut être comparée entre différents liants, avec des implications pour la sélection des paramètres d'impression. L'étude fait référence aussi aux modèles théoriques, mais la validation de ces modèles demeure limitée étant donné que l'investigation est centrée sur la validation de la méthode et l'effet des nanoparticules.

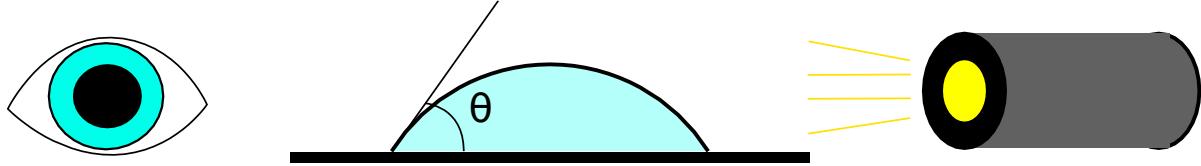


Figure 2.4. Dans la méthode de la goutte sessile, une goutte rétroéclairée est observée en profil pour mesurer l'angle de contact  $\theta$  entre le fluide et la surface.

À la suite de la publication de l'étude de Bai *et al.*, Chun *et al.* ont appliqué la méthode de la goutte sessile à l'investigation de quatre liants dans l'impression des matériaux céramiques [25]. Grâce à cette méthode, ils ont démontré un lien entre le temps et la profondeur d'absorption. En faisant le lien entre cette relation et le rayon de poudre mouillée sur la surface (approximativement le rayon maximal de la primitive), il est possible de prédire des paramètres d'impression tels que la quantité de liant à imprimer par superficie ainsi que l'épaisseur des nouvelles couches de poudre à déposer.

Parmi ces trois méthodes principales, l'impression des formes observées après séchage, la visualisation par rayons X synchrotron et la méthode de la goutte sessile, seule la dernière est capable d'observer l'état dynamique de l'impression de façon abordable et simple. La méthode de la goutte sessile est aussi capable d'informer la sélection des paramètres d'impression. Cependant, dans les études existantes, il est plus commun de tester de différentes poudres que de différents fluides. Aussi, les possibilités de la méthode pour étudier l'absorption dynamique des fluides n'ont toujours pas été pleinement explorées. En la combinant avec des modèles théoriques, la méthode de la goutte sessile pourra accélérer la conception des nouveaux liants.

## 2.3 Modèles

La plupart des modèles de l'impression par jets de liant se basent sur quelques études importantes du 19<sup>ème</sup> siècle. Premièrement, un article de Thomas Young sur la cohésion des fluides décrit la relation entre l'angle de contact et la tension de surface [26]. L'équation proposée lie la tension de surface (l'énergie interfaciale entre liquide et vapeur,  $\gamma_{lv}$ ) à un angle de contact  $\theta$ , ainsi qu'aux énergies interfaciales entre les autres phases (solide-vapeur, solide-liquide) :

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

Bien que l'angle de contact théorique de Young soit difficile à mesurer [27], l'idée principale est que la forme d'une goutte en contact avec une surface (l'angle de contact) sera déterminée par la tension de surface du fluide. Bien la tension de surface soit souvent décrite comme étant une propriété d'un fluide, il faut préciser qu'elle est une propriété d'un couple fluide-gaz, car la tension de surface vient de l'énergie interfaciale entre un liquide et un gaz. Même si le gaz n'est que de l'air, les conditions locales, telles que l'humidité et la température, peuvent changer l'énergie interfaciale.

Quant à l'écoulement des fluides dans des capillaires, Young obtient une équation qui exprime la différence en pression ( $\Delta P$ ) à travers une interface liquide-vapeur. En considérant la symétrie du système cylindrique et la géométrie sphérique de l'interface (voir Figure 2.5), il propose l'Équation (2). L'équation suggère une force motrice, la différence de pression à travers l'interface, qui pourrait produire l'écoulement capillaire et maintenir l'équilibre dans des systèmes pareils.

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{r} \quad (2)$$

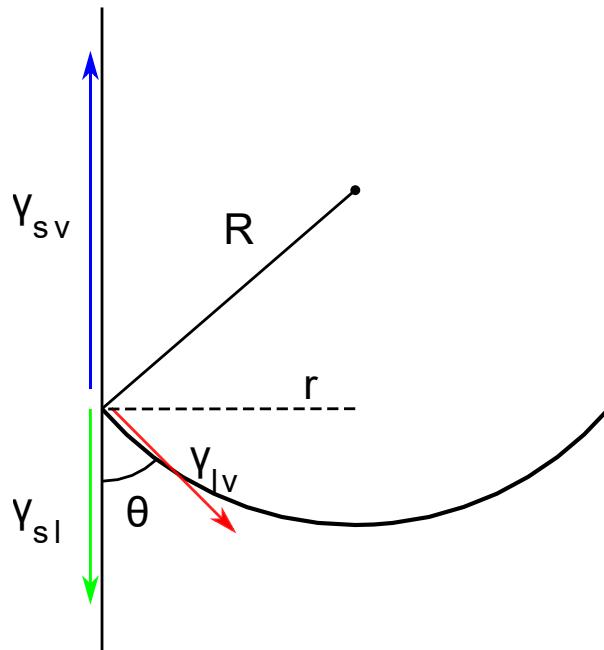


Figure 2.5. Géométrie du système capillaire décrit par Young [26] dans l'Équation (2).

Avec d'autres progrès dans le domaine de l'écoulement des fluides, notamment par Reynolds [28] et Poiseuille [29], une étude de Washburn en 1929 [30] propose un modèle complet de l'écoulement capillaire. Le modèle de Washburn oppose la différence de pression de Young (dans l'Équation (2)) qui fait avancer le fluide, à la résistance visqueuse exprimé par l'équation Poiseuille dans l'Équation (3). Dans l'Équation (3),  $dV$  est le volume de liquide qui coule, dans un temps  $dt$ , à travers une section transversale de rayon  $r$  du capillaire. La longueur de la colonne de liquide dans le capillaire est  $l$  au temps  $t$  et  $\epsilon$  est un coefficient de glissement :

$$dV = \frac{\pi \Sigma P}{8\mu l} (r^4 + 4\epsilon r^3) dt \quad (3)$$

La résistance visqueuse,  $8\mu l / \pi r^4$ , varie en fonction de la longueur  $l$  du capillaire contenant le fluide ainsi qu'en fonction du rayon  $r$  du capillaire. Il est possible aussi de faire une substitution des termes géométriques pour exprimer l'équation en termes de cette longueur plutôt qu'en volume ( $dV = \pi r^2 dl$ ). Dans l'Équation (3),  $\Sigma P$  représente la somme des forces sur le fluide. Pour un capillaire ouvert à l'aire libre, cette somme inclut la différence de pression à travers l'interface (de l'Équation (2) de Young) et la pression hydrostatique ( $\rho$  : densité du fluide,  $g$  : accélération de la pesanteur,  $h$  : hauteur de la colonne de fluide). Avec ces substitutions, l'équation finale de Washburn pour un tel capillaire vertical devient l'Équation (4) :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\rho gh + \frac{2\gamma}{r} \cos \theta}{8\mu l} (r^2 + 4\epsilon r) \quad (4)$$

Avant l'invention de l'impression par jets de liant, deux autres études importantes se basaient sur l'équation de Washburn en allant plus loin pour décrire l'absorption d'une gouttelette dans des conditions plus semblables à celle d'un lit de poudre.

Premièrement, Marmur, dans deux brèves communications publiées en 1988, applique les équations différentielles de Washburn à deux situations particulières, représentées à la Figure 2.6 : un capillaire avec un réservoir sphérique et fini [31], ainsi qu'une goutte sur une petite ouverture vers l'intérieur de deux plaques parallèles (le 'capillaire radial') [32]. Le dernier était particulièrement important car il propose deux modes d'absorption d'une goutte (voir Figure 2.7), soit avec angle de contact ou rayon basal constant.

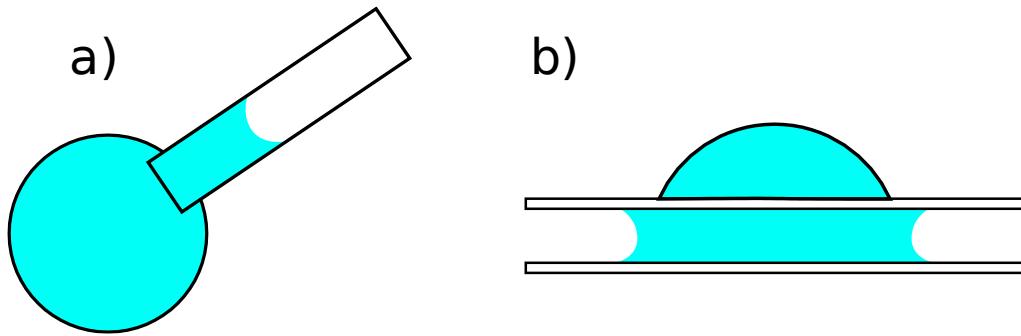


Figure 2.6. Deux géométries avec écoulement capillaire étudiées par Marmur : a) absorption d'une gouttelette dans un capillaire et b) un capillaire radial.

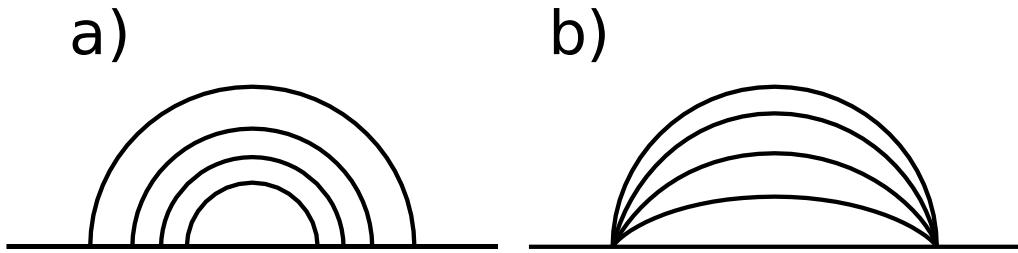


Figure 2.7. Absorption d'une goutte a) sans hystérésis (angle de contact constant) et b) avec rayon basal constant.

Denesuk *et al.* exploitent les deux géométries de Marmur, ainsi que les deux modes d'absorption d'une goutte, pour élaborer un modèle de l'absorption sur une surface poreuse [33]. Comme le réservoir fini de Marmur, la goutte est à une échelle similaire à celle de la poudre. Cependant, au lieu d'avoir un seul capillaire, la poudre est représentée sous forme d'un ensemble de capillaires parallèles avec une densité surfacique  $a_p$  (voir Figure 2.8). L'équation différentielle qui en résulte (voir Annexe B pour la dérivation complète) est l'Équation (5), où  $r$  est le rayon de la goutte, et  $R$  le rayon des capillaires :

$$dV_p = \pi a_p \sqrt{\frac{\gamma R \cos \theta}{2\mu}} \frac{r}{\sqrt{t}} dr dt \quad (5)$$

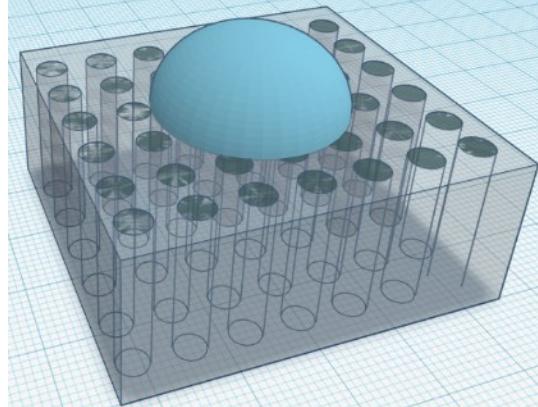


Figure 2.8. Schéma de la géométrie du modèle de Denesuk. Le lit de poudre est représenté comme un ensemble de capillaires parallèles.

Outre l'idéalisation des capillaires uniformes, le principal problème du modèle de Denesuk est le rayon variant de la goutte sur la surface. Marmur présente les deux cas extrêmes (voir Figure 2.7), mais évidemment peu de fluides suivront une démarche idéale. Même si le modèle de Denesuk est important pour des modèles successifs, cette limitation n'a toujours pas été résolue du côté théorique.

Quant à la modélisation des capillaires, Hapgood *et al.* ont amélioré la théorie de Denesuk avec un modèle plus réaliste du lit de poudre [34]. Ils notent que des expériences sur des surfaces avec des pores uniformes suivent la théorie [33], [35], mais que dans des vraies poudres l'absorption est plus complexe. En particulier, ils proposent que des macrovides dans la poudre limitent l'écoulement capillaire, car la pression capillaire (décrise par Young dans l'Équation (2)) est inversement proportionnelle au rayon (voir Figure 2.9). Le modèle qu'ils présentent utilise un rayon effectif qui prend en compte l'effet de cette hétérogénéité du lit de poudre.

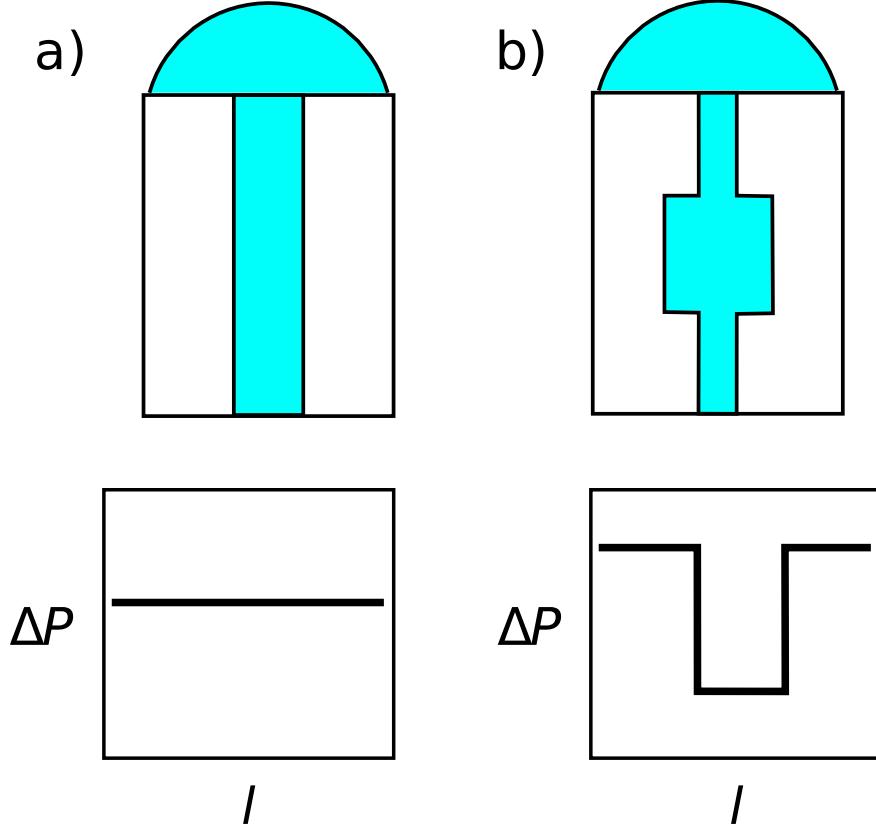


Figure 2.9. Hapgood *et al.* montrent que même si deux pores ont le même rayon moyenne (a et b), un macrovide peut bloquer l’écoulement (b), car le gradient de pression (graphiques d’en bas) est inversement proportionnel au rayon.

Ils démontrent aussi que le groupe des propriétés du fluide,  $\mu/\gamma \cos\theta$ , qui apparaît dans les modèles précédents, est proportionnel au temps d’absorption. Cette relation linéaire entre le temps d’absorption des fluides et ces propriétés existe pour chaque poudre. Ce résultat important a aussi été confirmé par Moon *et al.* [36], ainsi que par une étude de synchrotron de rayons X [21]. L’étude de Moon *et al.* était limité par le nombre de fluides étudiés (quatre), car l’objectif principal était de valider l’effet des propriétés de la poudre et celui des paramètres d’impression. Les résultats sur la proportionnalité du temps d’absorption avec le groupe de propriétés (voir Figure 2.10) serait plus convaincants avec des données additionnelles. Une telle relation pourrait guider la conception des nouveaux liants car elle pourrait suggérer des paramètres d’impression selon le temps estimé d’absorption.

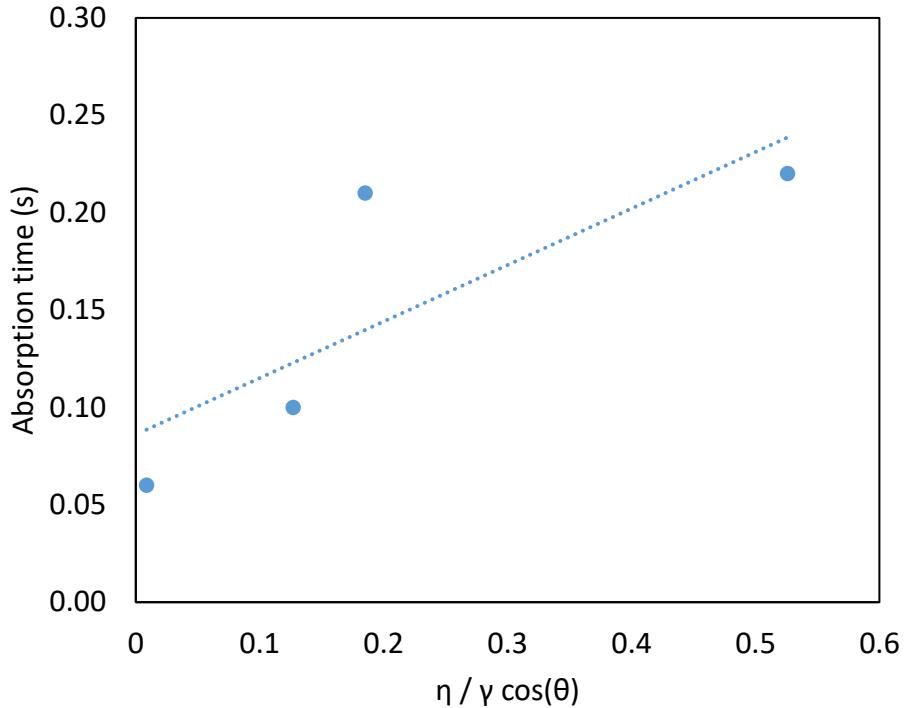


Figure 2.10. Données de Moon *et al.* qui soutiennent la linéarité théorique entre le groupe de propriétés du fluide et le temps d'absorption [36]. Adapté d'un tableau de données pour montrer plus clairement la tendance générale ( $p = 0,20$ )

Les modèles déjà abordés portent sur l'écoulement dynamique du fluide dans le lit de poudre. Les études théoriques plus récentes utilisent des principes similaires, mais elles se concentrent plutôt sur l'équilibre final entre poudre et liant.

Le premier modèle spécifique à l'impression par jets de liant fut publié en 1995 par James Bredt dans sa thèse de doctorat [37]. La thèse aborde tous les aspects de l'interaction poudre-liant en impression et pourrait être considérée une des études les plus importantes dans le domaine, même si les résultats de la modélisation n'ont pas atteint les attentes de l'auteur. Le modèle s'intéresse à l'écoulement du liant à l'intérieur du lit de poudre, tandis que les modèles déjà discutés concernent principalement la goutte sur la surface. En se concentrant sur l'intérieur du lit de poudre, Bredt tente de prédire la fraction de l'espace vide de la poudre qui sera occupée par liant. Son modèle repose sur les modèles capillaires déjà discutés, ainsi que sur des concepts de l'hydrogéologie comme la loi de Darcy [38].

Comme dans le modèle de Hapgood, Bredt considère qu'une poudre contient plusieurs macrovides. Ces vides ont des pores qui donnent accès au fluide. Si un vide est rempli, les pores qui l'entourent auront chacun un écoulement capillaire avec tendance soit d'avancer, soit de limiter la progression du liant dans la poudre (voir Figure 2.11). Quand toutes ces forces sont en équilibre, le liant s'arrêtera.

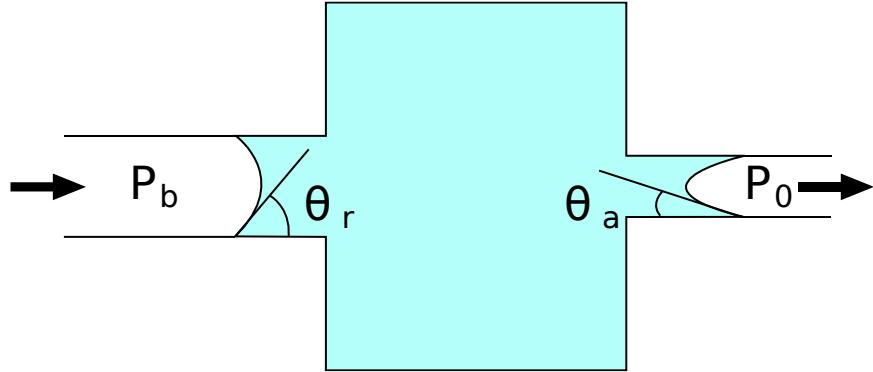


Figure 2.11. Un vide dans la poudre est affecté par les forces capillaires (déterminées par le rayon et l'angle de contact) dans les pores qui l'entourent.

L'Équation (6) proposée par Bredt inclut une proportionnalité entre la saturation de la poudre et deux groupes, avec chacune une pression  $P$ , un angle de contact  $\theta$  et une tension de surface  $\gamma$ , qui constituent ensemble des 'courbures critiques de mouillage' (voir Figure 2.11). Les pressions étaient mesurées manuellement dans la poudre à l'aide des tensiomètres. Ces pressions sont des pressions d'aspiration (concept de l'hydrogéologie) exercées par le matériau sur le fluide. Les groupes  $\gamma \cos \theta$  représentent la pression capillaire proposée par Young, le rayon ayant été annulé lors d'une simplification :

$$\text{Saturation} \propto \frac{P_b}{\gamma \cos \theta_r} - \frac{P_0}{\gamma \cos \theta_a} \cos \theta_{eq} \quad (6)$$

Le modèle de Bredt était plus ambitieux que les simples modèles capillaires, car il tentait de modéliser l'écoulement du liant dans une poudre hétérogène lors d'un vrai processus d'impression par jets de liant. Pour valider le modèle, des expériences d'impression de lignes simples étaient utilisées, mais les résultats n'étaient pas jugés conclusifs [37]. Ces résultats ont été confirmés également par d'autres chercheurs [12], [39]. Bredt suggère que le liant pourrait sécher aux extrémités de son écoulement, ce qui restreindrait l'atteinte d'un équilibre théorique,

particulièrement à l'échelle de l'impression (lignes de 230 µm d'épaisseur). Cependant, il n'était pas possible de confirmer cet effet avec les expériences telles qu'elles étaient conçues.

Dans un article de 2018, Miyanaji *et al.* améliorent le modèle basique de Bredt en expliquant les pressions par une dérivation théorique différente [40]. Plusieurs aspects plutôt empiriques de Bredt sont remplacés par des dérivations plus rigoureuses. Cependant, le modèle est limité aux états d'équilibre (après le séchage du liant). Les auteurs montrent que les paramètres d'impression (vitesse de déposition des couches, vitesse d'impression) ont un effet très important sur la qualité des pièces. Même si leur modèle prédit la quantité totale de liant à déposer dans la poudre, l'utilisateur ne sera pas en mesure de savoir comment l'imprimer.

Outre les modèles capillaires, la simulation numérique représente une nouvelle approche pour comprendre l'interaction poudre – liant. Cependant, la plupart des études se concentrent sur la diffusion et le compactage de la poudre, sans que le liant soit présent [41]–[44]. D'autres chercheurs ont modélisé le frittage [45], [46].

Une étude de simulation pertinente, publiée par Gao *et al.* en 2019, comprend une modélisation d'un processus complet d'impression par jets de liant : impression, durcissement et frittage [47]. Dans le système étudié, une poudre d'acier inoxydable 316L est représentée simplement par une surface d'oxyde de chrome. Les liants utilisés sont 2-éthoxyéthyle, diéthylène glycol et 1-(2,2,2-trihydroxyéthoxy)éthane-2,2,2-triol. En utilisant la méthode de simulation numérique ReaxFF, les auteurs concluent qu'un réseau de liaisons hydrogène peut améliorer significativement la résistance des pièces avant le frittage, ce qui suggère que la sélection d'un liant avec une plus haute capacité de former ces liaisons pourrait augmenter la résistance des pièces. Cependant, les interactions chimiques pourraient être plus réalistes si la surface métallique avait été plus pleinement modélisée. Également, le nombre de particules simulées (deux) ne représente qu'une partie très petite d'un lit de poudre. Ce dernier est un grand système où les forces capillaires et les pressions sont très importantes. Malgré ces défis, cette étude apporte des connaissances utiles en faisant une comparaison théorique des interactions moléculaires et atomiques entre la surface métallique et de différents liants.

Une deuxième étude récemment publiée représente une première tentative d'appliquer le calcul de la dynamique des fluides à l'impression par jets de liant [48]. Wagner et Higgs ont modélisé les écoulements hydrodynamiques et capillaires lors de l'impression par résolution des équations de

Navier-Stokes. Pour modéliser les grains de poudre métallique, ils utilisent une méthode « immersed boundary » qui apporte une condition de non-glissement à la frontière liquide-métal. Ils ont démonté que le modèle est capable de simuler l'impact d'une gouttelette sur la surface de la poudre, ainsi que de prédire le comportement du fluide lors du séchage. Cependant, la validation expérimentale était limitée à des comparaisons générales avec d'autres études. Une autre limitation était que la simulation n'a pas inclus le mouvement des particules, un aspect hautement important lors de l'impression, particulièrement pour la formation des primitives. Même si la simulation numérique connaît un essor important présentement, les études qui portent sur l'impression par jets de liant sont rares. Le défi consiste à considérer les nombreux facteurs : la cohésion et mouvement de la poudre, l'écoulement du liant dans cette poudre dynamique, l'interaction chimique poudre – liant, le séchage du liant, etc. Particulièrement avec des liants de composition complexe ou polymériques, la simulation peut être même limitée par la complexité de calcul avec des très grandes molécules. La simulation numérique deviendra sans doute un important outil dans l'impression par jets de liant, mais des avancements significatifs seront nécessaires pour donner des résultats réalistes et pratiques.

En conclusion, les modèles dominants en impression par jets de liant sont basés sur les principes de l'écoulement capillaire. Les modèles de Denesuk et de Hapgood peuvent être appliqués à l'écoulement dynamique des liants. Ces modèles prédisent un temps d'absorption proportionnel à un groupe des propriétés du fluide qui inclut la viscosité, la tension de surface et l'angle de contact. D'autres modèles, fondés sur les mêmes principes, essaient de prédire la quantité totale de liant à déposer sur la poudre pour atteindre un état d'équilibre voulu. La simulation numérique pourrait contribuer grandement à notre compréhension du processus, mais de telles méthodes restent limitées aux systèmes simples.

## 2.4 La composition des liants

Les études de modélisation discutées dans la Section 2.3 ont principalement utilisé des fluides simples à un seul composant. Cependant, les systèmes d'impression par jets de liant utilisent une gamme de fluides plus complexes.

Les liants les plus utilisés sont des molécules organiques, y compris des hydrates de carbone, des résines polymériques ou de butyral, des polyvinyls et des polymères précéramiques [49]. Selon les

composants choisis, le solvant peut être aqueux ou organique. Le soluté, cependant, est typiquement polymérique, car les polymères peuvent former des réseaux intermoléculaires qui lient fortement les particules du corps vert [5], [6]. D'autres approches incluent l'utilisation de liants réactifs qui peuvent interagir fortement avec le substrat [50], [51], l'incorporation de nanoparticules dans le liant pour augmenter la résistance des pièces [24] et l'ajout de composants secs, par exemple le gypse, dans le substrat, solubilisé par l'impression de solvant [52]–[54].

Les solutions de polymères ont des comportements plus complexes que les fluides simples qui ont souvent été étudiés dans le contexte de l'impression. Un de ces comportements le plus importants est l'enchevêtrement [55]. Les molécules de polymère sont des longues chaînes flexibles, qui peuvent adopter une variété de conformations fluides dans des solvants différents. Quand la concentration en polymère est faible, les molécules de polymère n'ont pas d'interaction entre elles (le régime dilué). Cependant, à des concentrations plus hautes, les interactions entre les molécules deviennent de plus en plus fréquentes, ce qui augmente rapidement la viscosité de la solution (le même phénomène se manifeste dans une solution pure de polymère, avec une augmentation du poids moléculaire des molécules) (voir Figure 2.12).

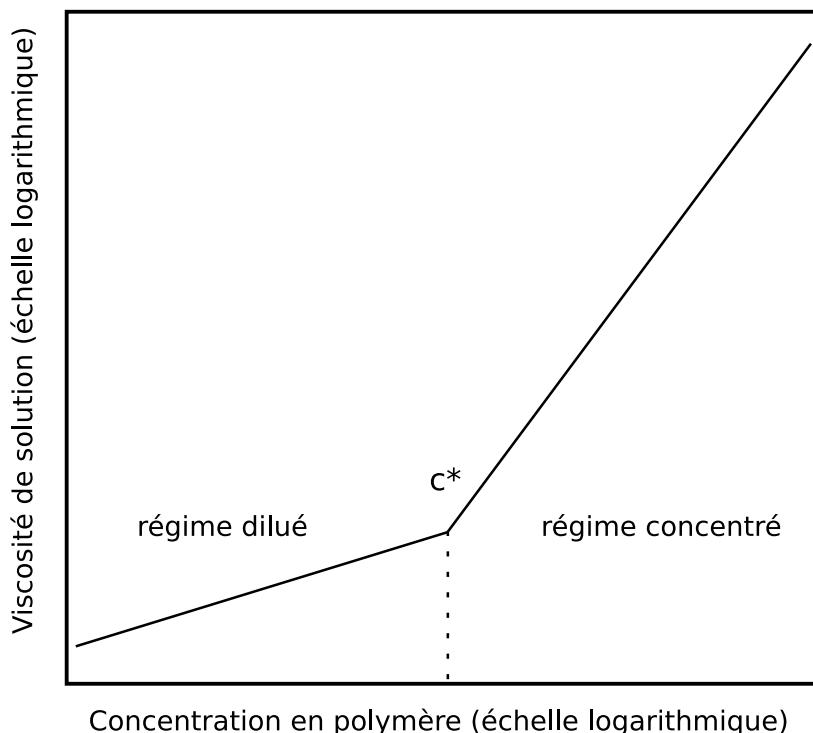


Figure 2.12. Au-dessus d'une concentration critique  $c^*$ , la viscosité d'une solution de polymère d'un poids moléculaire donné augmentera plus rapidement grâce à l'enchevêtrement.

Dans le contexte de l'impression par jets de liants, l'enchevêtrement est souhaitable au cours du séchage qui crée la pièce verte, mais indésirable au moment de l'impression, car les têtes d'impression ont des limites de viscosité pour les fluides imprimés [56]. La composition d'un liant doit être adapté à l'impression rapide, sans le risque de bloquer les têtes d'impression, mais en même temps pouvoir adhérer les grains de poudre pour former une pièce résistante. La formulation de liants exige donc la conception de fluides à composants multiples et polyvalents [49].

## 2.5 Les effets de l'échelle

Une question très importante dans la modélisation et l'étude de l'impression par jets de liant porte sur la différence d'échelle entre les expériences et le vrai processus. Lors de l'impression, une goutte typique aura un diamètre de quelques dizaines de micromètres [5]. Étant donné que plusieurs expériences utilisent des gouttes à l'échelle des millimètres, il faut considérer si les modèles associés seront valides à une échelle mille fois plus petite (en longueur).

Les études et les modèles qui portent sur l'équilibre ont l'avantage de pouvoir imprimer des pièces avec des équipements de production sans aller à une échelle plus grande. Les pièces peuvent être extraites et analysées après l'impression. Cet approche a aussi été populaire pour d'autres études sur les paramètres d'impression qui n'ont pas nécessairement eu un accent théorique [11], [19]. Dans des telles études sur l'état final de la pièce, l'échelle n'entre pas en jeu.

Cependant, pour étudier la dynamique de l'absorption, la majorité des études ont été menées à l'échelle des millimètres. Par exemple, Denesuk *et al.* évaluent leur modèle avec des gouttes d'un diamètre de 4 mm [33]. Hapgood *et al.* utilisent neuf fluides pour valider leur modèle, avec des diamètres de 2 à 3 mm [34]. Holman *et al.* simulent un processus d'impression avec des gouttes d'un diamètre de 2 mm [57]. Parmi les études plus récentes qui utilisent la méthode de la goutte sessile, Chun *et al.* utilisent des gouttes d'un diamètre de 3 à 5 mm [25] et Bai *et al.* des gouttes d'environ 2 mm [24]. Avec des gouttes plus petites (dont la taille approche celle des grains de la poudre), deux problèmes majeurs se présentent.

Premièrement, la taille des gouttes rend nécessaire la microscopie. À de tels grossissements, la surface doit être très uniforme pour ne pas cacher la goutte. La force de l'impact de la goutte, bien qu'elle soit modeste, peut la déplacer ou autrement la cacher en dérangeant la surface. La

déposition doit être précise, car le champ de vision du microscope est restreint. La profondeur de champ limite les angles à partir desquels il est possible de filmer.

Deuxièmement, des gouttes très petites s'absorbent très rapidement dans le lit. Une goutte à l'échelle des millimètres peut s'absorber en seulement une centaine de millisecondes [25]. À l'échelle des micromètres, une goutte peut s'absorber en moins d'une milliseconde [17]. Pour résoudre une telle absorption, une caméra doit avoir une fréquence d'images de plusieurs milliers d'images par seconde.

Malgré ces obstacles, certaines études ont réussi à visualiser la surface de la poudre lors de l'impression. Par exemple, Holman *et al.*, dans leur étude publiée en 2002, ont étudié des gouttes à l'échelle des millimètres, mais ils atteignent une haute résolution en temps avec un système astucieux [57]. Trois diodes électroluminescentes (rouge, bleu et verte) apportent chacune un éclairage stroboscopique. Les auteurs contrôlent précisément la durée d'éclairage et l'intervalle de temps entre chaque éclair des diodes. Avec une seule image, ils séparent ensuite les canaux de couleur (rouge, vert, bleu) pour avoir trois images, précisément chronométrées, avec une seule capture. Pour citer un autre exemple, Moon *et al.* impriment des lignes simples à l'échelle des micromètres [36]. À fin de déterminer le temps d'absorption du liant, une caméra à grande vitesse (1000 images par seconde) observe la surface du lit de poudre à partir d'un faible angle d'incidence. La poudre est rétroéclairée par une lumière monochromatique et le fluide la reflète vers la caméra, comme si la surface était un miroir. Quand le liant est absorbé, le reflet n'est plus visible sur la surface parce que la poudre diffuse la lumière.

Ces méthodes innovantes sont parmi quelques exemples permettant d'observer l'impression à haute vitesse et à l'échelle des micromètres. Cependant, les méthodes disponibles pour observer directement l'absorption des gouttes n'ont pas été très satisfaisantes pour appuyer les modèles d'absorption théoriques.

Une étude importante pour résoudre la question a été publiée en 2020 par Barui *et al.* [21]. Les auteurs impriment des gouttes de 50  $\mu\text{m}$  et ils observent leur absorption par rayons X synchrotron à 500 images par seconde. Leur analyse de l'absorption de plusieurs gouttes, avec la capacité de voir le comportement tant sur la surface qu'à l'intérieur du lit de poudre, leur permet d'évaluer les modèles de l'absorption, particulièrement celui de Denesuk [33], à une échelle pertinente.

Les résultats de Barui *et al.* démontrent premièrement que l'absorption de la goutte et la variation du rayon de la calotte sphérique sur la surface occurrent sur la même échelle de temps. Tel que discuté précédemment, les deux cas idéaux de Marmur pour la variation en rayon sur la surface ne seront que très rarement observés. L'observation de Barui *et al.* montre que ce phénomène doit être considéré quand les gouttes sont très petites. Cependant, le deuxième résultat des auteurs est que le modèle de Denesuk réussi à prédire la dépendance temporelle de l'absorption. Ils notent que leur caractérisation de la poudre pourrait améliorer les prédictions. Cependant, les propriétés du fluide dans le modèle correspondent au temps d'absorption comme le modèle le prédit. Il est encourageant qu'un modèle capillaire a été validé avec ce système plus pertinent à l'impression commerciale.

Ces résultats suggèrent que certains aspects de l'impression doivent être considérés quand la surface devient plus importante par rapport au volume. Cependant, les modèles capillaires de l'absorption d'un fluide dans une poudre sont valides à petite échelle et ils peuvent être appliqués à l'impression par jets de liant. Les expériences à plus grande échelle (millimètres) peuvent simuler l'absorption dynamique du liant, même si quelques améliorations aux modèles restent possibles avec la réduction d'échelle.

## 2.6 Objectifs spécifiques

La revue de la littérature montre que des modèles existent pour l'absorption d'un fluide lors de l'impression sur un lit de poudre, mais que ces modèles n'ont pas été appliqués jusqu'à maintenant à la conception des nouveaux liants. Les objectifs spécifiques suivants sont proposés pour ce mémoire :

1. Développer une méthodologie pour distinguer quantitativement le comportement de différents liants dans un lit de poudre.
2. Identifier les propriétés physico-chimiques d'un liant qui déterminent son comportement dans le lit de poudre.
3. Établir un protocole pour ajuster les propriétés physico-chimiques d'un liant pour ajuster le comportement du liant dans le lit de poudre.

Dans le chapitre suivant, une méthodologie basée sur la méthode existante de la goutte sessile sera proposée pour distinguer le comportement d'absorption des liants. Les principales propriétés des fluides qui déterminent le comportement d'absorption, identifiées dans la revue de littérature,

feront l'objet des expériences. Les résultats de ces expériences seront présentés dans le Chapitre 4. Les études déjà discutées suggèrent que les modèles capillaires tiennent tant à l'échelle des micromètres qu'à celle des millimètres. Certaines données qui appuient ces constats seront présentées dans les chapitres subséquents. Finalement, des recommandations pour contrôler le comportement d'un liant seront présentées avec des conclusions et des pistes de recherche futures.

## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

### 3.1 La méthode de la goutte sessile

La méthode de goutte sessile est typiquement utilisée pour mesurer l'angle de contact entre un fluide et une surface plane (voir Figure 2.4, p. 12) [58]. En l'adaptant à l'observation d'une goutte sur la surface d'un lit de poudre, certaines modifications sont nécessaires. En même temps, ces adaptations engendrent des questions particulières qui doivent être résolues. Cette discussion portera sur plusieurs aspects de la méthode en les comparant aussi aux études de Bai et de Chun qui ont utilisé une méthode similaire [24], [25].

L'appareil sélectionné pour faire ces expériences est un tensiomètre modèle OCA20 de DataPhysics Instruments (voir Figure 3.1). L'appareil est muni d'une caméra monochrome à 80 images par seconde, d'une plateforme pour supporter l'échantillon et d'une source de lumière. Une unité porte-seringue permet de déposer des gouttes de fluide. Cette unité peut porter une seringue de 1 ml et contrôler la position du piston très précisément. L'appareil est contrôlé par ordinateur avec le logiciel SCA20 du fabricant (voir Figure 3.2).

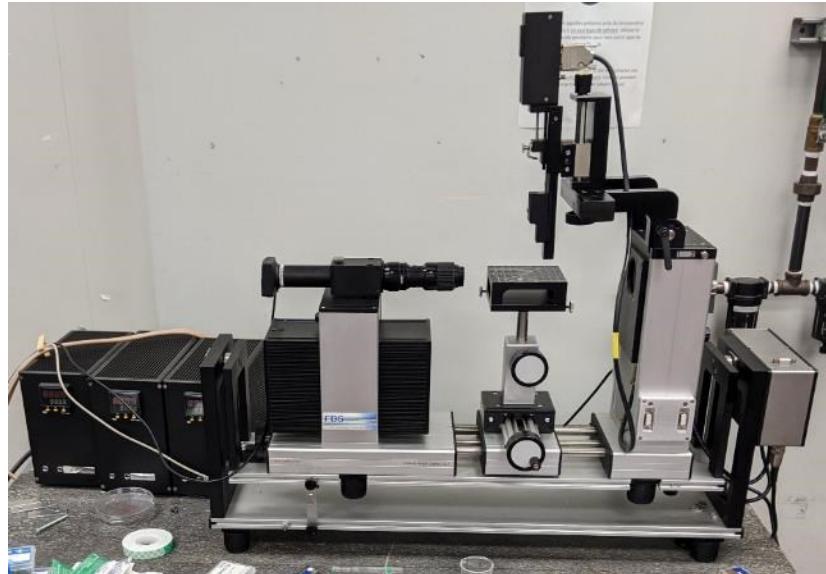


Figure 3.1. Tensiomètre DataPhysics OCA20, utilisé pour des expériences de la goutte sessile.

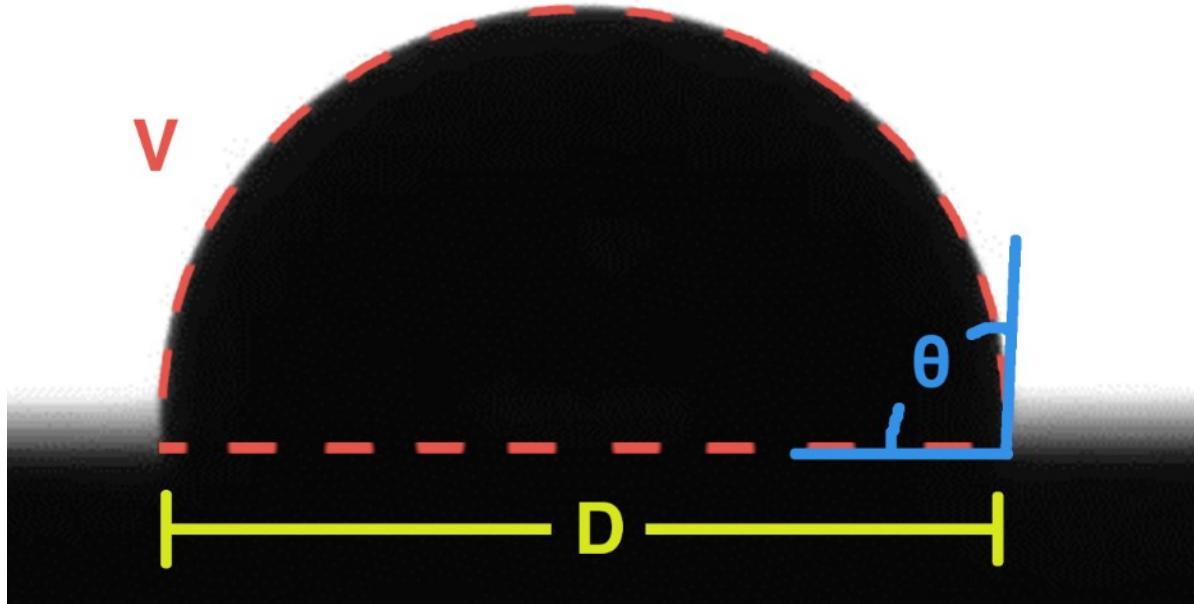


Figure 3.2. Profile d'une goutte, indiquant les variables mesurables dans le logiciel SCA20 : volume, diamètre et angle de contact.

La première question porte sur comment contenir la poudre lors des expériences. Le contenant doit être suffisamment grand pour éviter des effets de bord ou l'interaction entre différentes gouttes. Pour isoler les gouttes, un support a été fabriqué avec des puits pour contenir la poudre (voir Figure 3.3). Pour avoir une bonne qualité d'image, des expériences préliminaires ont montré que la surface devrait être la plus plane possible et que l'épaisseur de l'échantillon devrait être minimisée. Le support est fabriqué en aluminium pour avoir une résistance telle que la surface de la poudre puisse être aplatie de façon reproductible. En ayant qu'un seul rang de puits, l'épaisseur est minimisée pour éviter des problèmes associés à la profondeur de champ de la caméra. Le matériau a aussi été choisi pour permettre une diffusion rapide de chaleur lors des subséquentes expériences avec un lit de poudre chauffé.



Figure 3.3. Supports à trous pour contenir la poudre, vides (gauche) et lors d'une expérience (droit).

Les modèles théoriques sont tous d'accord sur le point que le compactage de la poudre peut grandement affecter le taux d'absorption lors de l'impression. À l'échelle des micromètres, cet effet pourrait être très important, car la taille d'une gouttelette serait similaire à celle d'un vide dans la poudre. Pour tester l'effet du compactage, des essais d'absorption ont été menés avec deux conditions : 1) versement de la poudre dans un puit, secouage léger et aplatissement en enlevant la poudre excédentaire avec une lame de verre et 2) versement suivi par compactage avec une baguette de verre. La différence en temps d'absorption entre les deux conditions était d'environ 10 %. Étant donné que la variance entre répétitions était d'une magnitude similaire et que les différences en temps d'absorption entre différents fluides étaient bien plus importantes (jusqu'à cent fois), cette étude utilise la première méthode sans compactage manuel. Une limitation de cette méthode est que la force appliquée n'a pas été quantifiée précisément et qu'il n'a pas été possible de mesurer si la distribution du fluide dans la poudre était affectée. D'autres auteurs favorisent aussi cette méthode parce qu'elle simule la déposition par rouleau dans l'impression [24], [25].

Quant à la déposition des gouttes, Chun forme les gouttes à l'extrémité de l'aiguille et baisse le seringue pour mettre la goutte en contact avec la surface sans qu'elle ne tombe [25]. Bai et d'autres auteurs préfèrent laisser la goutte tomber une courte distance [24], [36], [59]. Dans cette étude, l'aiguille n'est pas laissée en contact avec le fluide lors de l'absorption parce qu'elle aurait tendance à limiter la vitesse d'absorption ou déformer le profil de la goutte. Les fluides utilisés lors de cette étude mouillent l'aiguille, ce qui montre une certaine attraction entre les matériaux. Il faut noter aussi que lors de l'impression, même des gouttes avec une vitesse d'impact élevée (8 m/s)

s'absorbent principalement par des forces capillaires plutôt que par l'énergie d'impact [13], [17]. Dans cette étude, la distance de chute est d'environ 0.5 mm et les forces d'impact sont modestes.

Un défi noté par des études précédentes ayant utilisé plusieurs fluides est qu'il est difficile de contrôler précisément la taille des gouttes entre fluides. Pour une taille d'aiguille donnée, chaque fluide a tendance à former des gouttes d'un volume spécifique selon ses propriétés physico-chimiques. Bai *et al.* essaient de normaliser les temps par le volume de la goutte [24], mais il n'est pas évident que ce phénomène complexe suit une telle relation simple. En fait, les modèles théoriques suggèrent que le temps varie en fonction du volume à la puissance deux tiers [33]. Pour éviter ce problème, plusieurs tailles d'aiguilles ont été utilisées dans cette étude. Pour chaque fluide, l'aiguille qui produisait des gouttes les plus proches au volume cible a été sélectionnée. De cette façon, le volume des gouttes était à peu près constant parmi tous les fluides.

Certaines expériences ont été menées à une température élevée. Une chambre environnementale avec chauffage électrique (DataPhysics TEC 160) a été utilisée pour contrôler la température lors de ces expériences (voir Figure 3.4).

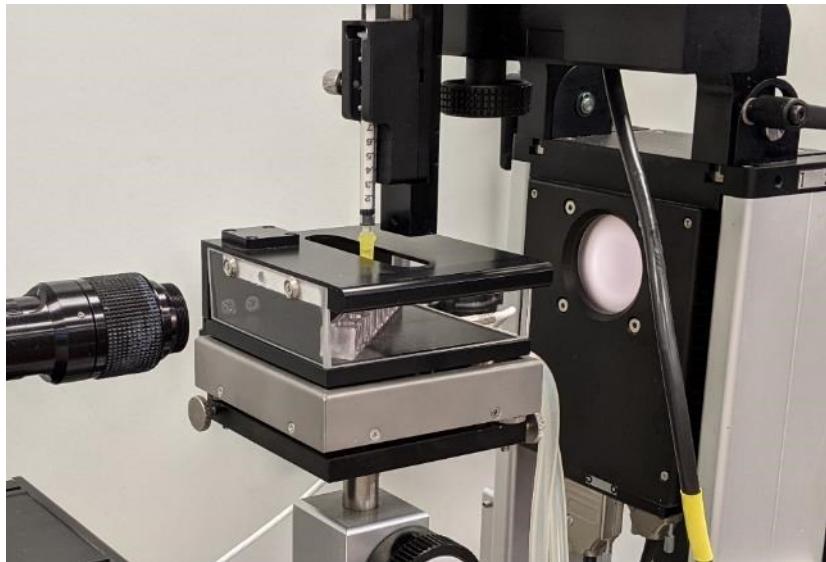


Figure 3.4. Chambre environnementale DataPhysics TEC 160.

## 3.2 Détermination de l'angle de contact

La majorité des modèles théoriques de l'interaction poudre – liant en impression par jets de liant dépendent sur l'angle de contact. Cet angle peut être difficile à déterminer par expérimentation, particulièrement quand la surface est une poudre [27], [60]. Dans les études sur l'interaction poudre – liant, plusieurs méthodes ont été proposées pour le mesurer.

Premièrement, certaines études ont approximé l'angle de contact sur une poudre en le mesurant sur une surface lisse du solide [33]. Cette approche présume que la surface aura les mêmes propriétés de mouillage indépendamment de sa forme. La méthode de la goutte sessile peut être utilisée sans aucune modification dans ce cas (voir Figure 3.5). En plus, les angles de contact peuvent être facilement retrouvés dans la littérature. Cependant, cette approche ignore non seulement les différences importantes de géométrie, mais aussi des changements chimiques qui peuvent être liés aux processus de fabrication de la poudre [61]–[63].

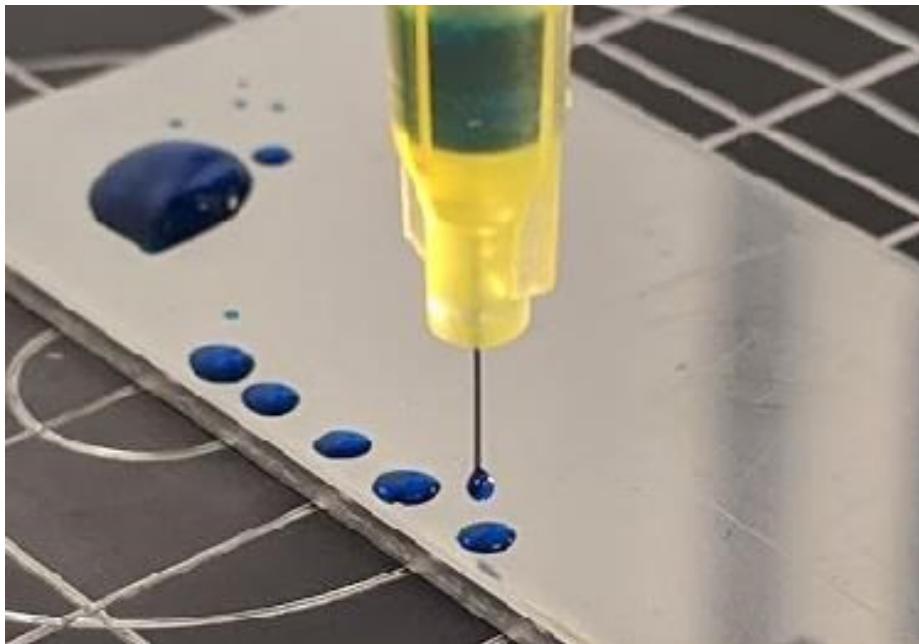


Figure 3.5. Mesure de l'angle de contact sur une surface lisse.

Une alternative est d'adapter la méthode de la goutte sessile à une surface rugueuse. Par exemple, la poudre peut être compactée pour réduire l'absorption du fluide [64]. L'angle de contact est ensuite mesuré sur cette pastille de poudre compactée. Cependant, même si la surface d'une telle pastille est plus semblable à celle de la poudre, l'angle de contact varie grandement avec le degré de compaction [65]. Une autre approche est de déposer une mince couche de poudre immobilisée

sur une surface (voir Figure 3.6). Par exemple, Miyanaji *et al.* mesurent l'angle de contact sur une mince couche de poudre sur un ruban double-face monté sur une lame de microscope [16]. Cependant, il est très probable que le fluide est influencé par l'adhésif du ruban dans une telle expérience.

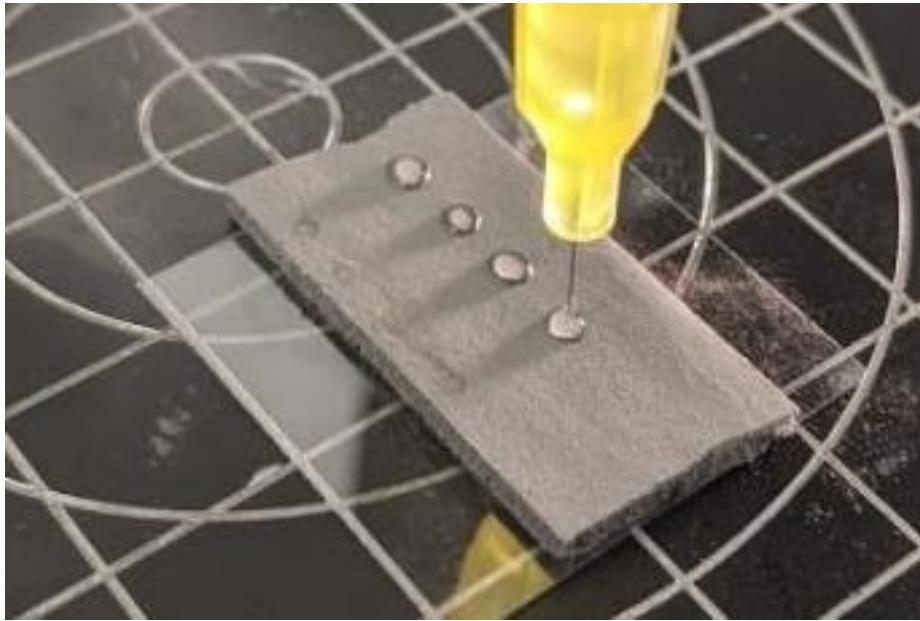


Figure 3.6. Mesure de l'angle de contact sur une surface rugueuse.

La méthode la plus adaptée aux poudres est la méthode de la remontée capillaire de Washburn [65]–[68]. Comme l'illustre la Figure 3.7, la poudre est mise dans un tube de verre (ayant typiquement un diamètre de plusieurs millimètres), avec un bouchon perméable en bas (fait, par exemple, de coton ou de papier-filtre). Le compactage est standardisé avec, par exemple, des méthodologies de tapotage de la poudre. Le dessous du tube est mis en contact avec la surface du fluide dans un contenant. L'ascension du fluide dans la poudre est observée, soit visuellement avec la prise des images, soit sur la base de masse en utilisant une balance.

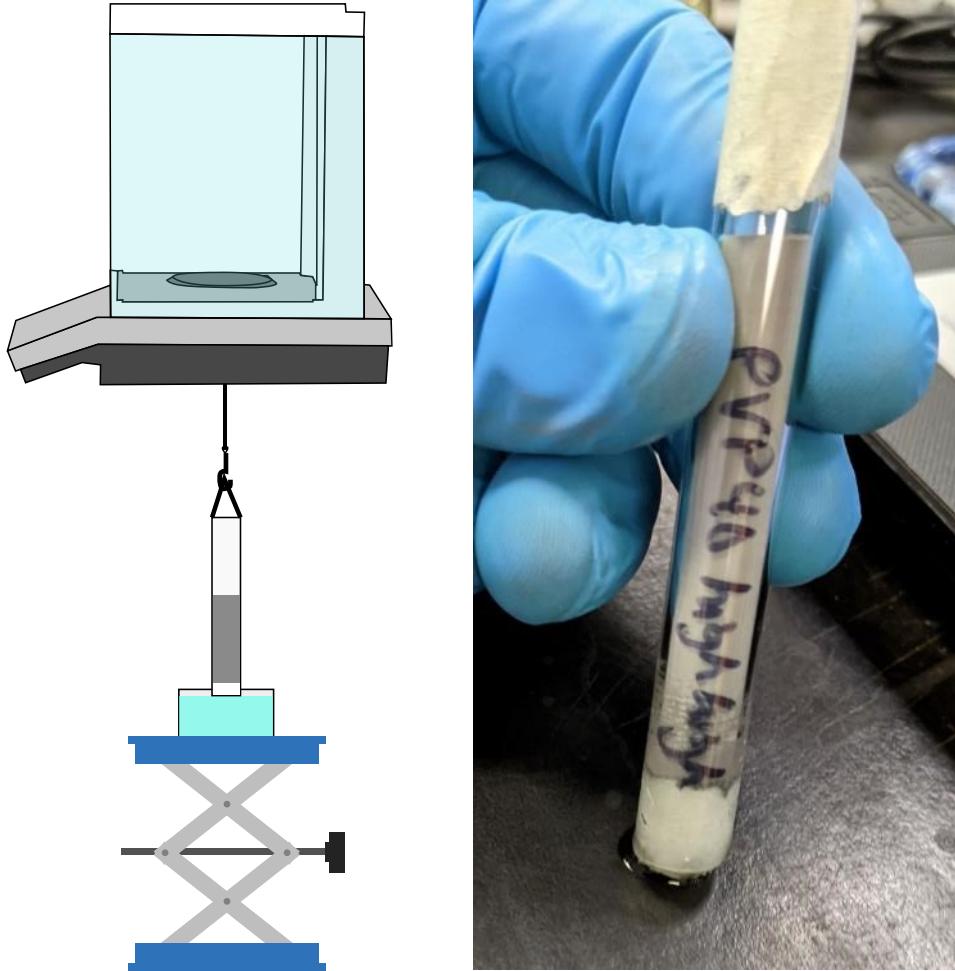


Figure 3.7. Montage pour la méthode de remonté capillaire de Washburn (gauche) et tube capillaire avec poudre et bouchon (droit).

La remontée massique du fluide suit l'Équation (7), qui relie l'angle de contact avec les propriétés du fluide et une constante  $C$  qui est une fonction des propriétés de la poudre [67]. La constante est déterminée en faisant l'expérience avec un mouillage total, soit un angle de contact de zéro degré, typiquement, à l'aide d'alcanes à bas poids moléculaires.

$$m^2 = \frac{C \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta}, \quad C = \frac{r_{eff} A^2 \epsilon^2}{2} \quad (7)$$

Avec cette méthode, il est possible de mesurer l'angle de contact dans un lit de poudre avec des conditions similaires à celles lors de l'impression. Étant donné que l'écoulement capillaire lors de l'absorption dépend sur l'angle de contact à l'intérieur du lit de poudre, la méthode de remontée capillaire de Washburn est la mieux adaptée à ces conditions.

### 3.3 Conception d'expériences

La conception d'expériences (anglais : *Design of experiments*) est un outil puissant pour identifier les facteurs qui influencent un processus [69]. En suivant des principes de la statistique, une expérience peut être conçue de telle façon que chaque facteur soit indépendant. Dans une telle expérience, l'influence d'un facteur peut être estimée séparément des autres, car la somme des autres facteurs sera toujours nulle. Cet équilibre est avantageux pour simplifier l'étude des systèmes complexes. Dans le contexte de ce projet de recherche, il sera important d'avoir des expériences équilibrées pour pouvoir comparer entre des systèmes de liant différents.

Un plan classique avec deux niveaux pour les variables d'intérêt a été sélectionné pour cette étude. D'autres approches auraient pu être sélectionnées [70]. Par exemple, un plan D-optimal serait un bon candidat pour des expériences futures, car il est adapté à un modèle existant. D'autre part, un plan I-optimal aurait pu mieux optimiser les variables pour un processus d'impression. Pour des travaux futurs, ainsi que pour l'application des résultats de cette étude à des processus d'impression, les expériences subséquentes pourraient suivre de telles démarches.

### 3.4 Mesure de la viscosité

La mesure de la viscosité dans le manuscrit soumis à *ACS Omega* (Chapitre 4) doit être expliquée davantage. Les mesures ont été faites avec un rhéomètre Anton Paar MCR-501 avec une géométrie cylindre concentrique (Anton Paar CC17). La méthodologie, décrite par Yáñez Sánchez [6], utilise des taux de cisaillement de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup>. Une courbe typique est présentée dans la Figure 3.8.

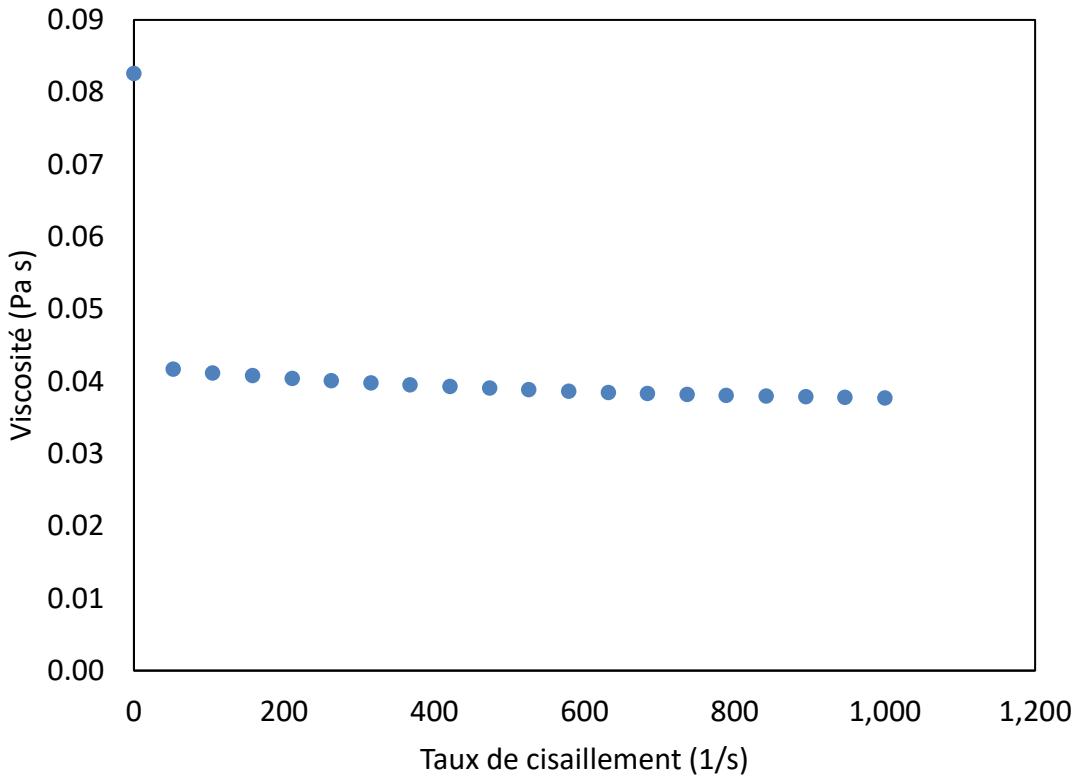


Figure 3.8. Courbe typique de viscosité en fonction du taux de cisaillement. Liant : PVP 360k 4,7 %.

Notamment, la Figure 3.8 montre que la viscosité à bas taux de cisaillement est significativement plus haute que celle à un taux plus élevé. Étant donné que la viscosité varie autant avec le taux de cisaillement, le choix de quel taux à lequel mesurer la viscosité n'était pas évident. Dans le processus d'impression, la force de cisaillement est élevé au moment de l'impact de la gouttelette, mais plutôt faible pendant l'absorption par des force capillaires.

Les valeurs de viscosité présentées dans cette étude, particulièrement dans le (Chapitre 4), sont la moyenne de la viscosité mesurée entre  $52$  à  $1000$   $s^{-1}$ , ce qui correspond au plateau à droite dans la Figure 3.8. Étant donné que les taux de cisaillement dans l'impression peuvent augmenter à mesure que la taille des gouttelettes diminue [17], la plage de taux de cisaillement choisie pourrait approximer la viscosité dans un système réaliste. Cependant, dans le système utilisé lors des expériences dans cette étude, les forces de cisaillement sont plus faibles.

La relation entre la viscosité au plus faible taux de cisaillement et la moyenne aux taux plus hauts montre une relation linéaire (voir Figure 3.9), ce qui suggère que les résultats de cette étude peuvent être appliqués dans une variété de situations d'impression physiques. Tant que les différences de viscosité relatives entre les liants tiennent, l'analyse de la viscosité dans le Chapitre 4 restera applicable.

Cependant, mesurer la viscosité sur une gamme plus grande de taux de cisaillement permettrait de mieux comprendre le comportement de ces liants lors de l'impression. Pour une étude d'optimisation de liant, il est recommandé de mesurer la viscosité au taux de cisaillement qui corresponde à celui qui aura lieu lors de l'impression.

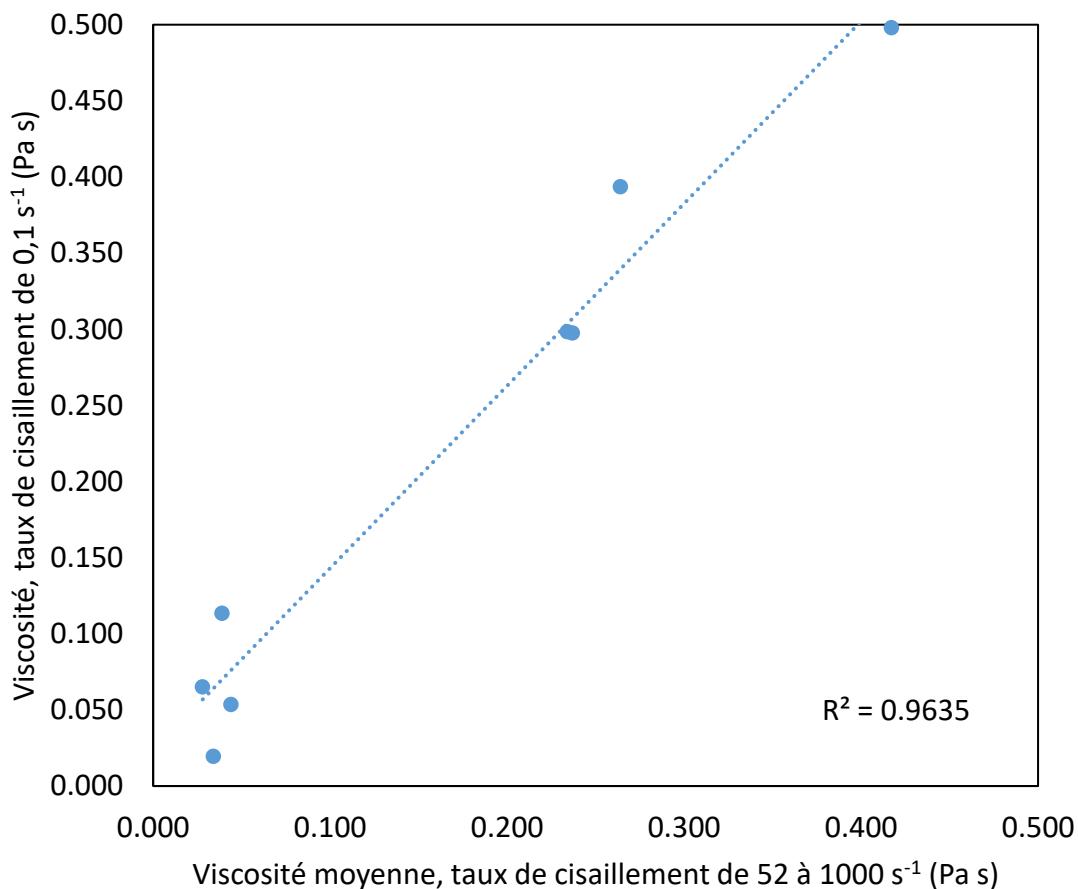


Figure 3.9. Relation entre la viscosité moyenne à taux de cisaillement élevé (52 à 1000 s<sup>-1</sup>) et bas (0,1 s<sup>-1</sup>).

## CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : PHYSICOCHEMICAL LIMITATIONS OF CAPILLARY MODELS IN THE BINDER JETTING OF POLYMERIC BINDERS

David A. Schlachter, Martin Lennox, Basil D. Favis, Daniel Therriault, Jason R. Tavares

Le présent article a été soumis en juillet 2021 dans le journal *ACS Omega*. Reproduit avec permission.

### 4.1 ABSTRACT

Advances in binder-jet printing (BJP) require the development of new binder – powder systems, for example, for compatibility with more performant metal alloys or to improve the strength of parts by using stronger binders. The dynamics of binder absorption are principally understood through capillary models. However, validation of these models in BJP has focused on variation of powder properties. By using a design-of-experiments approach and an optical observation method to track absorption of droplets, this study tests the influence of fluid properties on absorption time against the predictions of capillary models. Properties specific to polymeric binders, such as molecular weight and entanglement state, are also considered. Capillary models are found to be generally accurate in predicting absorption time, however, these predictions are not accurate for highly concentrated binder solutions. The effect of increased evaporation due to powder bed heating, as well as theoretical calculations of entanglement state, show that concentrated solutions close to the onset of entanglement will absorb much more slowly than predicted. Future models of BJP systems must account for the changing properties of the binder due to evaporation throughout the absorption process. Improved models will provide a more accurate understanding of the flow and solidification of binder in the powder, allowing faster development of new binders for improved performance in printing.

## 4.2 INTRODUCTION

Binder jet printing (BJP) is an additive manufacturing method well-suited to the fabrication of metal and ceramic parts [71]. In BJP, a binder is printed on the surface of a powder bed to bind together powder granules. Through printing on successive layers of fresh powder, a three-dimensional binder-powder composite is created, which must be post-processed, often through thermal treatments that pyrolyze the binder and sinter the powder granules, significantly improving the mechanical properties of the part and reducing porosity. Further post-processing for improved mechanical properties, surface finish, and mechanical tolerances may be necessary [72], [73].

A significant limitation in developing a BJP process is the selection of printing parameters for a particular binder and powder. Many studies in this area have focused on the equilibrium saturation of binder in a powder, with particular emphasis on the effect of granule size [12], [13], [25], [37], [40], [74]. Studies in adjacent fields, such as wet granulation in pharmaceuticals or soil hydrology in civil engineering have also contributed to understanding the equilibrium state of powder-binder composites [15], [75]–[77].

However, the dynamics of binder absorption play an important role in the printing process: the absorption time of a printed binder droplet limits the printing speed and the time between spreading of new powder layers, and affects dimensional accuracy and droplet coalescence [15]–[17]. A better understanding of absorption dynamics in binder jetting would reduce development times by suggesting suitable printing parameters.

In considering the available models that predict the absorption dynamics of binders in BJP, theoretical models of binder-powder interaction have relied on capillary pressure to explain binder absorption into the powder bed [36], [37], [40]. In these models, the pores in the powder are modelled as bundles of parallel capillaries, where capillary forces drive absorption of the fluid.

These models have their basis in the Young-LaPlace equation [26], expressed particularly by Washburn in his pioneering work on capillary dynamics [30], which balances the Young-LaPlace equation with the Hagen-Poiseuille equation to balance capillary and viscous forces as a fluid flows dynamically through a capillary. Marmur further developed a model for the absorption of small droplets into capillaries [31], [32], which was extended by Denesuk *et al.* for absorption into a powder [33]. Notably, Hapgood *et al.* tested the Denesuk model, modified to better describe

heterogeneous void spaces, and found it to reliably predict absorption time across several powders and fluids [34]. Recent models have built on these foundational studies with more detailed modelling of phenomena such as the changing radius of droplets on the surface and of infiltration within the powder bed [78].

These models have been frequently applied to BJP. For example, Holman *et al.* proposed a model for binder absorption as a function of pore size, building on the Denesuk model [57]. Following similar principles, Moon *et al.* studied absorption kinetics in ceramic binder jetting, including an analysis of the relative effect of fluid properties, and proposed an equation based on Washburn capillary dynamics [36]. Extending the study of powder properties, Miyanagi *et al.* used Denesuk's model to estimate absorption time [79]. Bai *et al.* studied the effect on absorption when loading binders with nanoparticles, following the models of Hapgood and Denesuk [24]. The suitability of the models has recently been validated by Barui *et al.*, who used X-ray synchrotron imaging to observe binder flow within the powder bed, comparing the dynamics to the Denesuk model [21]. The principal focus of these studies has been the effect of powder properties on absorption time, while consideration of the properties of the fluid has been limited. In the literature on binder jetting, these capillary models have been the principal approach for understanding binder absorption dynamics, particularly absorption time.

Setting aside the powder geometry, capillary models predict that a group of the properties of the fluid ( $\gamma$ : surface tension,  $\mu$ : viscosity,  $\theta$ : contact angle) will be proportional to the absorption time  $t$ :

$$t \propto \frac{\mu}{\gamma \cos(\theta)} \quad (1)$$

The fluid properties group in Equation 1 represents a balance between capillary forces ( $\gamma \cos\theta$ ), which drive absorption, and resistance from viscous forces ( $\mu$ ). Experimental validation of capillary models in BJP has often focused on the properties of the powder, rather than the effect of the fluid properties of the binder [24], [40], [57].

In practice, the range of fluid properties suitable for BJP is limited by the dimensionless Ohnesorge number, which relates viscous forces (viscosity  $\mu$ ) to inertial and surface tension forces (density  $\rho$ , surface tension  $\gamma$ , droplet diameter  $L$ ), as shown in Equation 2 [80]. Values ranging from 0.1 to 1 correspond to fluids that can be printed with ink jetting technologies [81]. Since BJP can utilize a

range of drop sizes, the Ohnesorge number is an important consideration when designing and scaling systems.

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\gamma L}} \quad (2)$$

A class of binders of particular interest are aqueous solutions of organic polymers. These binders have shown promise as being easily solvable, producing environmentally-friendly decomposition products, and being readily available for mass production [5]. Additionally, printing water-soluble polymers reduces environmental and safety concerns of other solvent-based systems. However, the applicability of capillary models to solutions of long-chain polymeric molecules in binder jetting has not been previously investigated. A better understanding of the impact of polymer properties on binder-powder interaction is important for future development of polymeric binders.

The objective of this study is to investigate the extent to which the absorption dynamics of binders, particularly polymeric binders, can be predicted by the available capillary models. Since previous studies have focused on powder properties, the fluid properties of binders will be varied in this study according to a design of experiments (DOE) approach. In considering polymeric binders, capillary models do not account for their particular properties, such as molecular weight (see Equation 1). The effect of polymer properties can be independently tested, since solutions can be prepared at equivalent viscosity and surface tension from a variety of polymers, or of various molecular weights within the same polymer species. By using an optical contact angle method, the absorption times of binders can be efficiently measured, and the results compared to the predictions of capillary models.

## 4.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 4.3.1 Droplet absorption

Representative droplet time profiles are presented in Figure 4.1. Across all runs, the average droplet volume in the video frame immediately before droplet release was  $5.05 \pm 0.71 \mu\text{L}$ .

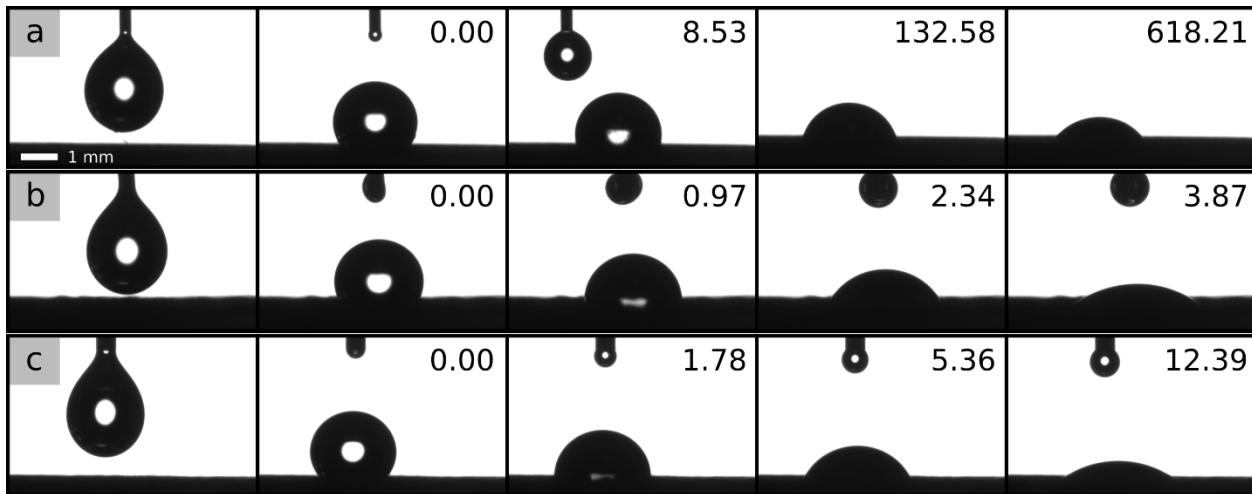


Figure 4.1. Representative droplet profiles: (left to right) before release, upon deposition, at 33% and 67% of target volume absorbed, and at endpoint (80% pre-impact volume absorbed), with time since deposition indicated, for (a) PVP 40k high  $\mu$  high  $\gamma$  (Experiment 1,2), (b) PVA 10k low  $\mu$  low  $\gamma$  (Expt. 2,5), and (c) PVP 40k low  $\mu$  low  $\gamma$  (Expt. 1,5).

### 4.3.2 Influence of viscosity, surface tension, molecular weight, and polymer species

Experiment 1 (PVP binders only) studied the influence of viscosity, surface tension, and molecular weight, with mean effect plots shown in Figure 4.2 and Figure S2. As predicted by capillary models, increased viscosity increases absorption times. On average, the effect of surface tension was not clear, with reduced effect at higher viscosity (see Figure S2). However, capillary models do not explain the significantly higher absorption times for high  $M_w$  binders (as compared to low  $M_w$  binders) at the same viscosity ( $p = 2 \times 10^{-5}$ ). Since for each  $M_w$  of polymer, different concentrations are required to reach the target viscosity, a relationship between polymer concentration and absorption time may exist.

In Experiment 2, the surface tension was held constant, and polymer species was included as a factor. Mean effect plots are shown in Figure 4.2 and Figure S3. Again, viscosity has a strong effect on absorption time, which increases for all binders with increasing viscosity. However, at high viscosity, there are again significant differences between each polymer concentration. In particular,

the most concentrated solution (PVP 40k 36 wt-%) absorbs about 4 times more slowly than less concentrated solutions at equivalent viscosity. For binders at similar viscosity and surface tension, molecular weight was generally not significant (see Figure S3), except as will be discussed hereafter.

Capillary models predict similar absorption times for similar viscosity, surface tension, and contact angle (powder bed properties being equal). At low viscosity, droplet absorption times are similar in both PVA and PVP binder solutions (see Figure 4.2) regardless of molecular weight or concentration. Expected increases are observed for each binder with increasing viscosity, and moderate decreases are found with increased surface tension. However, because the available capillary models predict similar absorption times for similar fluid properties, an unexpected discrepancy is present at the high viscosity levels, where more highly concentrated solutions have much longer absorption times.

In explaining this difference, concentration appears to play a dominant role. As seen in Figure 4.3, which shows the effect of concentration on absorption time, binders at similar viscosities would be expected to have a similar resistance to capillary pressure, and thus similar absorption times.

However, the PVP 40k binder at 35 wt-% concentration has an average absorption time five times longer than the other binders that had been prepared at the same viscosity, but at lower concentration of binder. The second order interaction plots (see Figures S4 and S5) confirm this relationship, showing a strong interaction effect on absorption time between molecular weight and viscosity. This interaction is again linked to concentration, since a higher concentration of a lower molecular weight polymer is required to reach the same viscosity as a solution prepared using a high-molecular weight polymer.

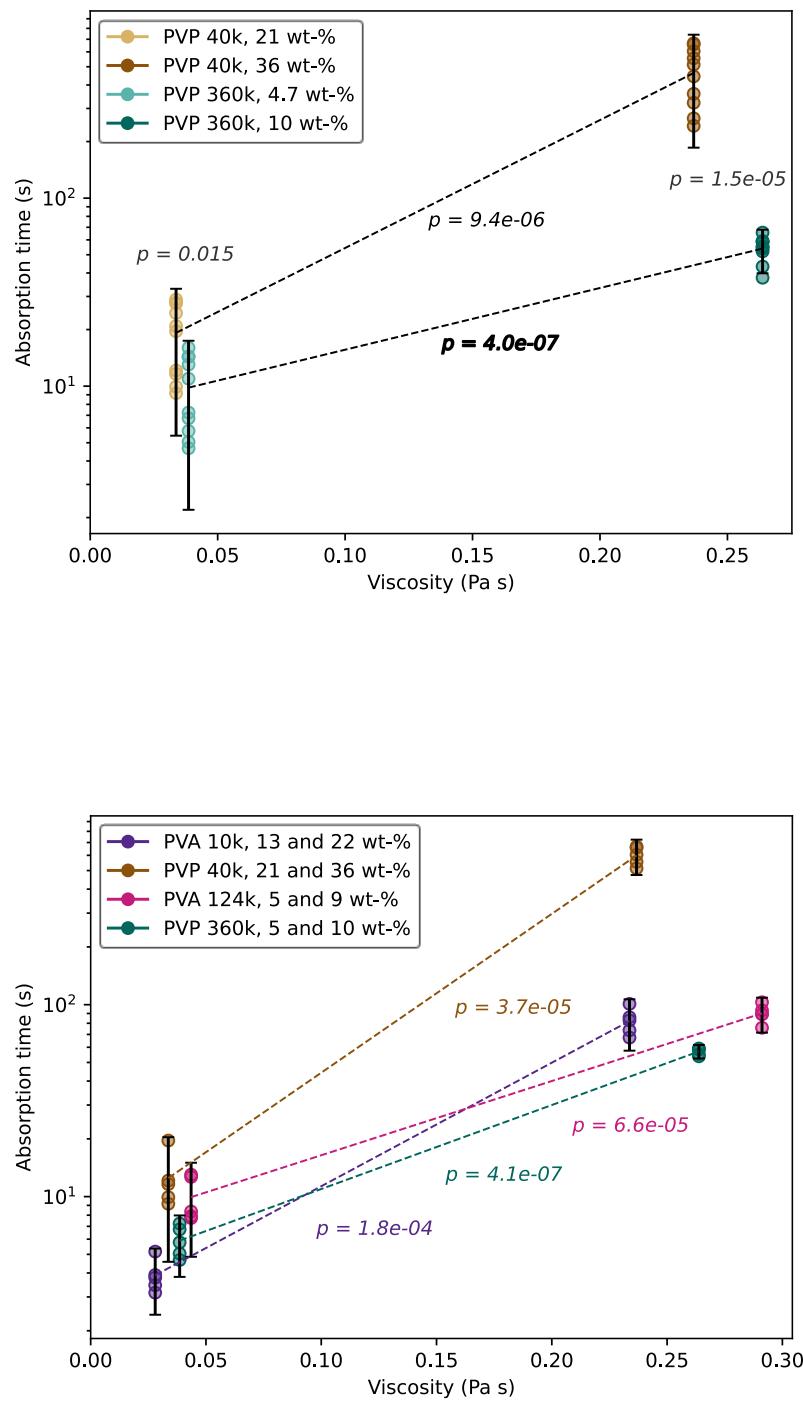


Figure 4.2. Mean effect plot showing effect of viscosity for aqueous PVP 40k and 360k binders (Experiment 1, top) and for PVP and PVA binders at constant surface tension (Experiment 2, bottom). Error bars: 95% CI (t-test), p-values: t-test.

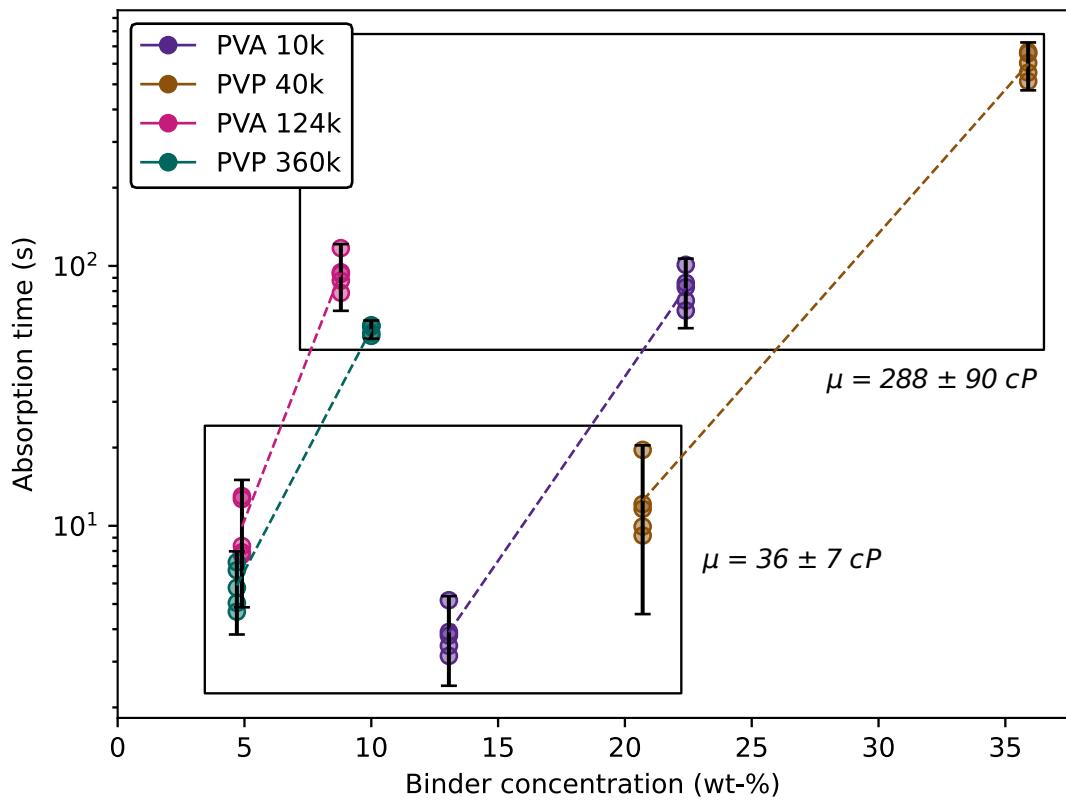


Figure 4.3. Effect of binder concentration on absorption time, for aqueous PVA and PVP binders at constant surface tension, with low and high viscosity samples indicated.

### 4.3.3 Absorption time by capillary properties group

Using the contact angles determined by the Washburn capillary method (see Table S2), the absorption time was compared to the capillary properties group, as shown in Figure 4.4. Within each combination of binder and molecular weight, absorption times follow the properties group with expected linear trends.

Plotted against the capillary properties group, the absorption times of the highly concentrated PVP seem to follow a different regime than the other binders (Figure 4.4). Since the surface tension, viscosity, and contact angle are similar between this binder and other high-viscosity binders, it would be expected that absorption times would be similar. The trend of absorption time against the

capillary properties group is generally consistent for the less-concentrated binder solutions, but does not explain the behaviour at high concentrations. Interestingly, the relationship between absorption time and the capillary properties group appears to hold very well within each binder, with spread in the data for each binder attributable to any irregularities in powder packing [34]. It should be noted that the relative error in average absorption time for each binder is similar between replicates ( $\pm 20\%$  of each average measure), despite larger absolute errors for long absorption times.

A possible explanation for the behaviour of concentrated binder solutions is that the solutions approach critical entanglement concentrations, where chain-chain interactions would be expected to significantly slow absorption into the powder bed. However, plots of  $\log(\text{viscosity})$  for each solution do not clearly manifest the inflection point indicative of the onset of entanglement (see Figure S1), and so cannot verify that the solutions are in a concentrated regime where entanglement dominates [82].

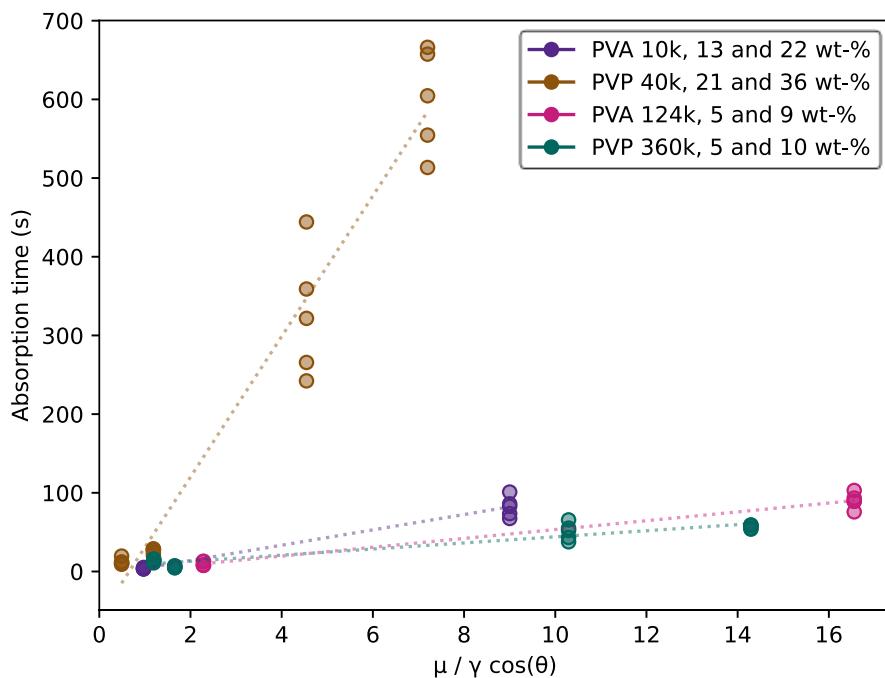


Figure 4.4. Absorption time versus capillary properties group ( $\mu / \gamma \cos \theta$ ) for aqueous PVP and PVA, with linear regressions shown for each molecular weight of each binder.

However, theoretical calculation of entanglement concentration is possible for each binder. The entanglement molecular weight of a polymer in solution at a given concentration,  $(M_c)_{soln}$ , is approximately equal to the quotient of the entanglement concentration in the melt  $M_c$  (values readily available [83], [84] in the literature) and the volume fraction  $\phi$  [55], as shown in Equation 3:

$$(M_c)_{soln} = \frac{M_c}{\phi} \quad (3)$$

As shown in Equation 4, the solution entanglement number  $(\eta_e)_{soln}$  (average number of entanglements) is the ratio of the molecular weight of the polymer  $M_w$  and the entanglement concentration in solution  $(M_c)_{soln}$ :

$$(\eta_e)_{soln} = \frac{M_w}{(M_c)_{soln}} = \frac{\phi M_w}{M_c} \quad (4)$$

The onset of entanglement in solution occurs when  $(\eta_e)_{soln}$  is approximately equal to two, since each entanglement requires two chains. However, electrospinning studies suggests that the onset of entanglement is a gradual process that occurs between values of  $(\eta_e)_{soln}$  from 2 – 3.5, depending on the polymer system [85]. For the solutions used in this study, estimated entanglement concentrations are shown in Figure 4.5.

To study the effect of entanglement on absorption dynamics, the absorption times of the binders were plotted against solution entanglement number (see Figure S6). While more entangled solutions of the same polymer had consistently higher absorption time, a general trend is not apparent. In particular, concentrated PVP 40k absorbs more slowly than other binders at a similar level of entanglement. On the other hand, solutions with similar viscosity (see Figure 4.3) have similar absorption times over a wide range of solution entanglement number.

The level of entanglement of the binder solution as-prepared at room temperature has a weak effect on absorption time, compared to other properties such as viscosity, concentration, or the capillary properties group.

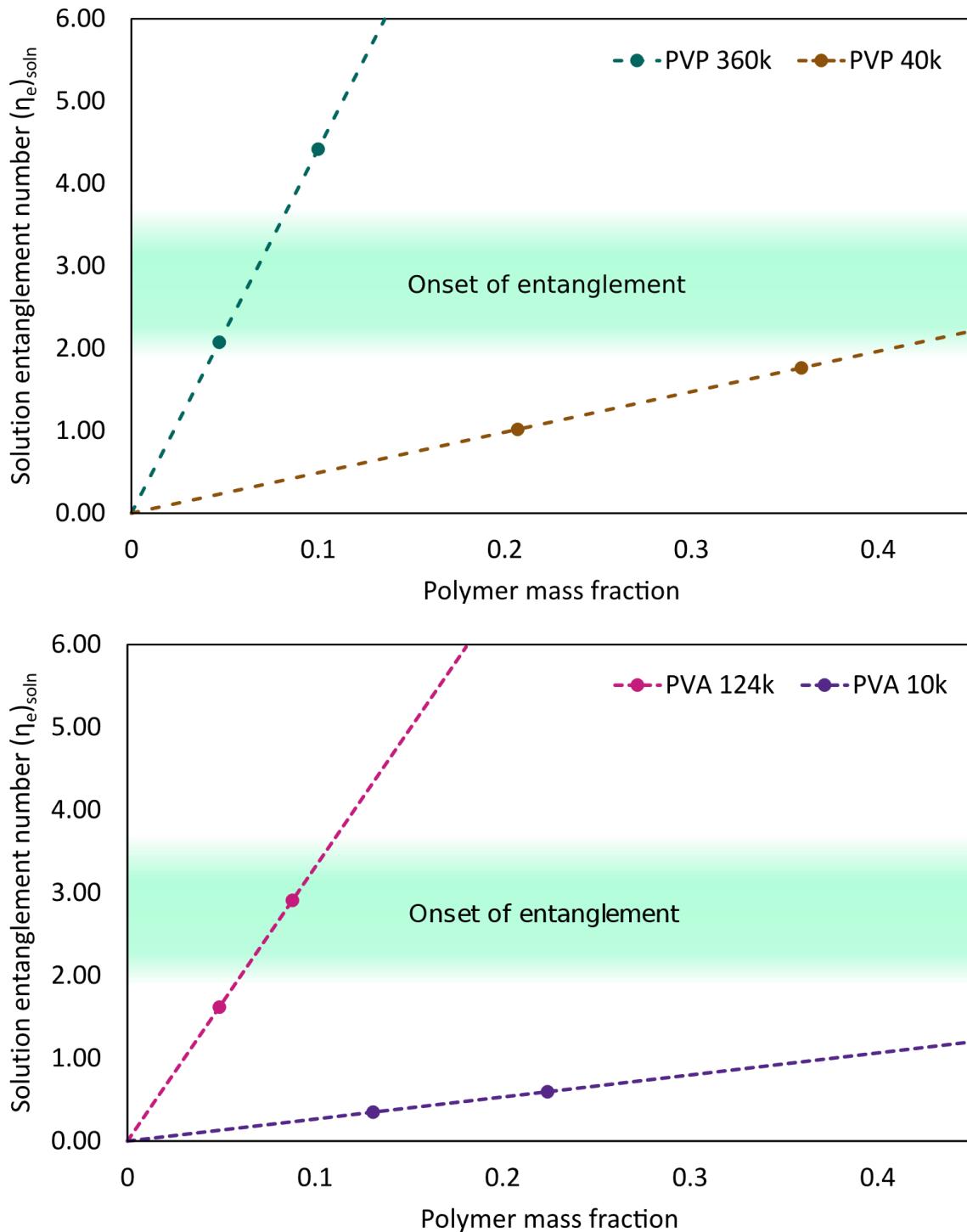


Figure 4.5. Calculated dependence of solution entanglement number on polymer concentration for PVA and PVP solutions. Concentrations used in this study indicated by points, green shaded regions indicate approximate onset of entanglement, dotted lines show theoretical function of entanglement number on concentration.

#### 4.3.4 Influence of temperature

In the BJP process, powder beds are typically heated to accelerate evaporation of solvent and solidification of the part. The effect of heating on absorption time is shown in Figure 4.6. In all cases, heating increased absorption times.

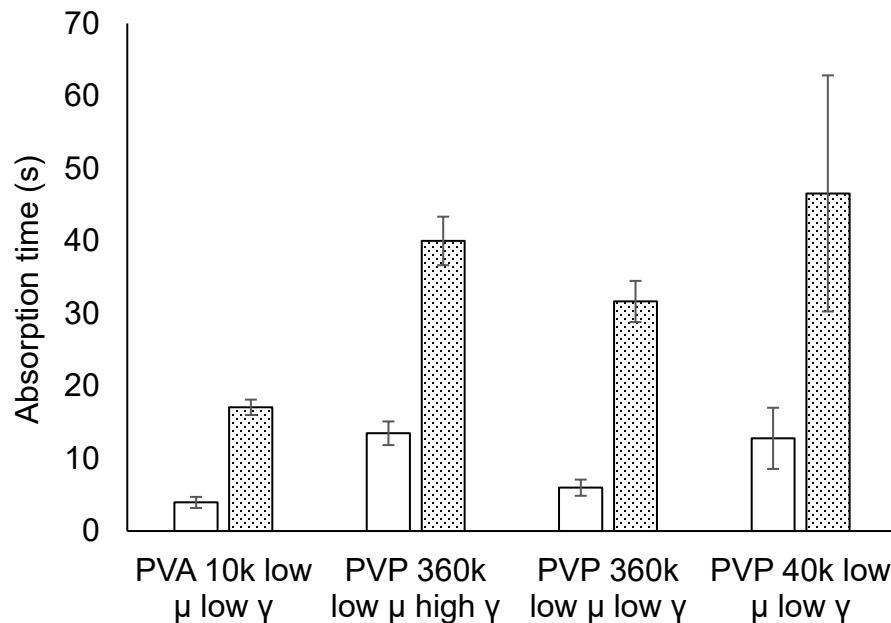


Figure 4.6. Absorption time of binders at room temperature (white) and 60 °C (gray).

In heated powder beds, capillary models predict that absorption time will decrease for aqueous binders, since decreased viscosity would have a stronger effect than moderate decreases in surface tension. However, the opposite trend is observed experimentally. It is likely that evaporation of solvent rapidly increases the concentration of binder in heated droplets, correspondingly increasing the viscosity. To explore this hypothesis, the evaporation rates of 5  $\mu$ L water droplets on stainless steel plates at 60 °C were observed. For a droplet of binder under similar conditions, the estimated viscosity and polymer concentration were calculated as a function of time (Figure 4.7). A rapid increase in viscosity is predicted, supporting the idea that at high concentrations of binder, even small amounts of evaporation can significantly increase absorption time. At the pico-liter scale, typical of BJP, this effect can be expected to be compounded due to the much larger surface area to volume ratio of smaller droplets.

Similar behavior to the unexpectedly slow absorption of concentrated polymer solutions shown in this study has been observed for PVP in electrospinning, where it is hypothesised that high concentrations of low Mw polymer solutions rapidly form skins on exposure to air [86], [87]. Such a phenomenon would significantly increase resistance to capillary forces, slowing absorption. This effect would be amplified by heating the powder bed.

When considering the effect of entanglement on the theoretical absorption profile shown in Figure 4.7, it is clear that an entangled state could be quickly be achieved even if the initial solution is comparatively dilute. For the modelled 20 wt-% PVP 40k binder, however, complete absorption in all experiments was complete before the predicted onset of an entangled state, calculated to occur at roughly 15 or 20 seconds.

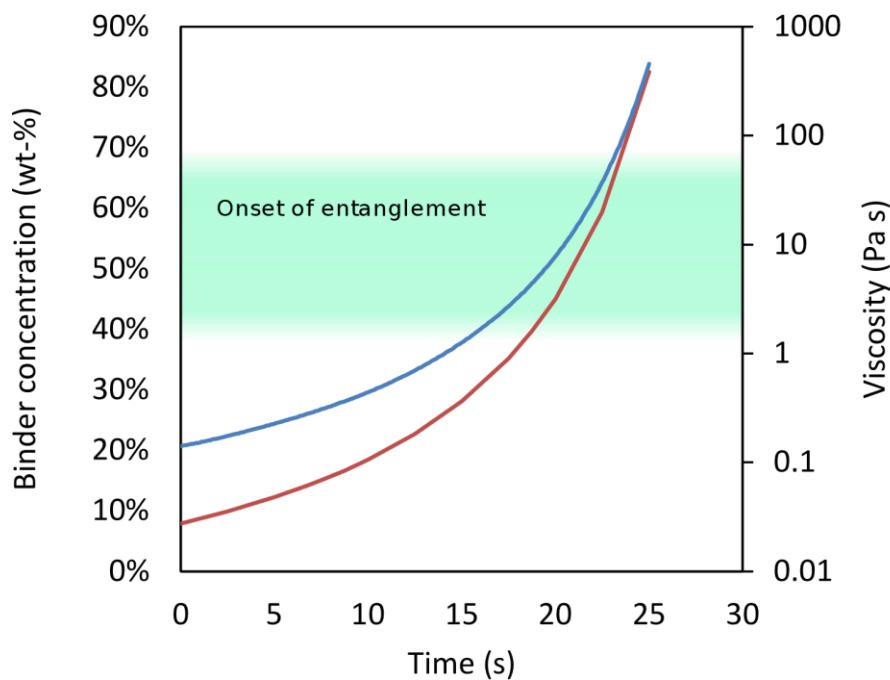


Figure 4.7. Calculated binder concentration (blue) and viscosity (orange) of a 5  $\mu$ L droplet of 20% PVP 40k binder undergoing evaporation on a 60 °C stainless steel plate, based on evaporation rate of water under these conditions, and viscosity standard curves.

When considering a PVP droplet at the higher concentration tested (35 wt-%), the entangled regime would quickly be reached by evaporation. At sufficiently high local concentration, gel formation

would occur, forming a skin as previously mentioned. Thus, at high concentration of polymer, small amounts of evaporation will lead to highly viscous states that will absorb more slowly than the initial fluid properties would predict. To test this hypothesis, additional solutions of PVP 40k were prepared at various concentrations, following the methodology previously described to measure the absorption time of droplets. As can be seen in Figure 4.8, small increases in the as-prepared concentration led to dramatic increases in absorption time, with a 45% solution having infinite absorption time (droplet solidifies on powder surface). This result shows that highly concentrated binders will absorb more slowly than expected so long as small amounts of evaporation are able to rapidly change their properties. The intersection of the lines in Figure 9 gives the inflection point where the as-prepared solution concentration begins to give rise to polymer entanglement phenomena. It should be noted that, due to solvent evaporation in the heated bed, the actual solution concentration is higher at the moment the absorption time measurement is recorded. In other words, although the as-prepared solution is a key controlling parameter, the actual true solution concentration for entanglement is at a higher value. Obtaining that value would require estimating the evaporation effect due to the heated bed and is beyond the scope of this paper. However, some important suggestions will be given below on solution preparation and how to avoid polymer entanglement phenomena in the heated bed.

While heating can slow absorption timescales, inaccurate heating reduces the accuracy because it does not allow for absorption of excess binder from new printed layers, as recently shown by Crane.[88] The results shown herein on the effect of concentration, heating, and evaporation on binder absorption time show that an engineering compromise must be reached between ensuring adequate time for binder to flow (sufficient to reach desired saturation) against the need to evaporate solvent to print subsequent layers. To improve flowability of a binder, our results show that it is preferable to use higher molecular weight polymers at lower concentrations to reach fluid property targets such as viscosity. The effect of evaporation on binder absorption can be estimated by considering the evaporation rate of solvent and the corresponding estimated increase in viscosity of the binder as it is absorbed. High concentrations of polymer that are close to entanglement concentrations should be avoided, since very small amounts of evaporation will significantly affect binder properties. In predicting binder absorption dynamics, evaporation must be considered, particularly in heated powder beds.

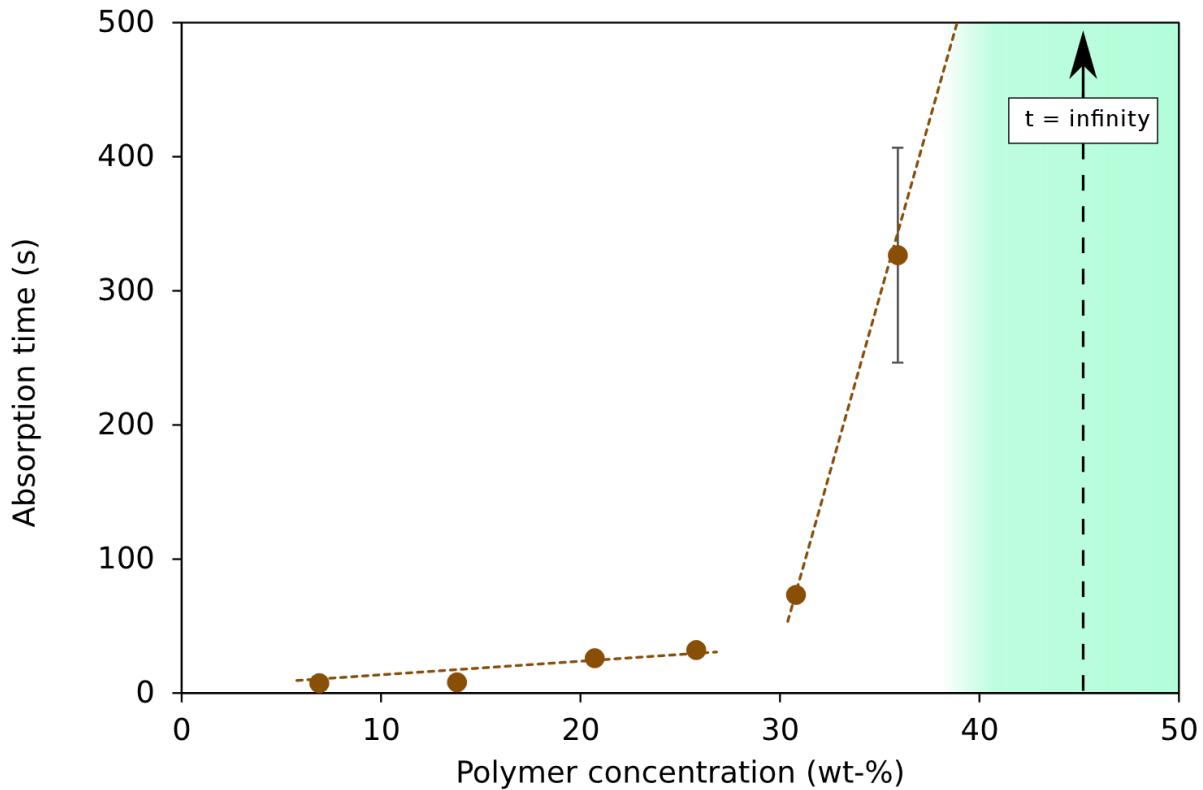


Figure 4.8. Experimental absorption times for PVP 40k solutions at various as-prepared concentrations. Note infinite absorption time at 45 wt-% (droplet solidifies on bed surface). Green shaded region: predicted entangled regime. Dotted linear fit lines added to guide the eye.

Unexpected printing behavior, particularly very slow absorption times, can be avoided by performing the experiment suggested by Figure 4.8 for a particular combination of binder, solvent, and substrate, ideally at the target bed temperature. The inflection point in the plot of absorption time versus solution concentration (as-prepared) will indicate the practical concentration at which entanglement becomes significant, considering the actual evaporation of the solvent. Binder solutions below the practical entanglement concentration will behave more predictably than solutions above. For example, as shown in Figure 4.8, entanglement is predicted at 40% but is observed at 30%. In this particular system, polymer concentrations in the as-prepared solutions should not exceed 30% for efficient absorption times. Where the slope of the curve after entanglement is quite large, behavior will be unpredictable and absorption times will be much longer than capillary models would predict.

Further work will be needed to clearly establish threshold concentrations above which capillary models provide unreliable predictions. Future models of droplet absorption in binder jetting must take into account the effects of heating and evaporation, enabling more industrially relevant predictions to advance the development of new binders.

## 4.4 CONCLUSIONS

Understanding printing dynamics in BJP will be essential to the development of new printing systems. The available capillary models may be adequate for predicting the absorption time of fluids with similar composition at low concentrations. However, it has been shown in this paper that properties such as molecular weight and concentration play an important role in absorption dynamics in binder jetting. Specifically, binder solutions at high concentration close to entanglement concentrations have significantly increased absorption times when compared to less-concentrated solutions at the same viscosity (for example, solutions of a higher-molecular weight polymer). Heating of the powder bed, a common procedure in BJP, has been shown to extend absorption times, contrary to model predictions. These effects show that evaporation of solvent plays a significant role in the dynamics of printing systems. The design of new binder systems for BJP requires trade-offs between flowability and setting time that may be further described by subsequent investigation of these phenomena. The existing capillary models of binder jet printing must be expanded to account for these factors, allowing more rapid development of new binder systems for increased part strength and printing performance.

## 4.5 MATERIALS AND METHODS

### 4.5.1 Materials

PVA and PVP have been frequently reported in the polymeric BJP literature, and are readily available and well-characterized polymers [5], [89]–[92]; thus they will serve as test molecules in the present study. Poly(vinyl alcohol) (PVA) (Sigma Aldrich:  $M_w$  = 9000–10,000, 80% hydrolyzed;  $M_w$  = 85,000 – 124,000, 87–89% hydrolyzed) and polyvinylpyrrolidone (PVP) (Alfa Aesar:  $M_w$  = 40,000;  $M_w$  = 360,000) were used to create aqueous binders by dilution with deionized water.

Surface tension adjustment was performed with Pluronic F68 surfactant (10% aqueous solution) (Gibco). Stainless steel 316L spherical powder ( $D_{10} = 4 \mu\text{m}$ ;  $D_{50} = 12 \mu\text{m}$ ;  $D_{90} = 28 \mu\text{m}$ , see size distribution in Figure S7) was used as the substrate for absorption experiments. As a baseline for capillary rise measurements, hexanes (n- and cyclo-, Fisher) were used.

#### 4.5.2 Binder preparation

To prepare binders according to the experimental design, standard curves for viscosity versus polymer concentration were used to prepare solutions at high and low viscosity levels (270 and 27 mPa s) for each combination of polymer species and molecular weight, by dilution of the polymer in deionized water (see Figure S1). Pluronic F68 was added in concentrations from 0.001 – 0.1%, as required to reach the 45 mN/m target. Viscosities were measured using an Anton Paar MCR-501 rheometer (geometry DG26.7, Pelletier module C-PTD200) at 25 °C, with decreasing shear rates from 1000 – 0.1 s<sup>-1</sup>. Surface tensions were measured by the pendant drop method (OCA20, DataPhysics Instruments). Measured values of binder properties are shown in Table S1.

#### 4.5.3 Droplet absorption

Droplet absorption experiments were performed using an optical contact angle measuring system (OCA20, DataPhysics Instruments), consisting of a video camera observing deposition of a backlit liquid droplet by a syringe (see Figure 4.9). The target volume to deliver was 5 µL, controlled by using tip sizes ranging from 0.24 to 0.52 mm outer diameter (Optimum Dispense Tips, Nordson EFD), according to the properties of each fluid. Droplets were released from 0.5 mm above the powder bed. Video analysis software (SCA20, DataPhysics Instruments) was used to determine the drop volume before release, and to track the binder volume remaining on the surface throughout the absorption process.

Powder beds of 316L stainless steel were prepared in fabricated aluminium well plates, designed to separate replicates and have a smooth, level surface to facilitate imaging. Powder was poured into each well, gently tapped, and levelled, thus simulating powder deposition in a binder jetting production process [24], [25]. Trials to compare wells prepared using this method against compacted beds (tapped and compressed with a glass rod) resulted in a variation in absorption times on the order of ±10% between methods, an error similar to the variability between replicates under either preparation method.

After depositing each droplet, the volume of liquid above the powder surface was tracked with respect to time, and absorption time was calculated as the time between deposition of the droplet on the powder bed and the time at which 80% of the dispensed volume had been absorbed [24]. Measuring absorption time on a volume basis, rather than by simply tracking the contact angle, is preferable since this approach is independent of the dynamics of the change in radius and of the receding contact angle characteristic of each fluid-powder system. Five replicates were performed for each run, with absorption times averaged.

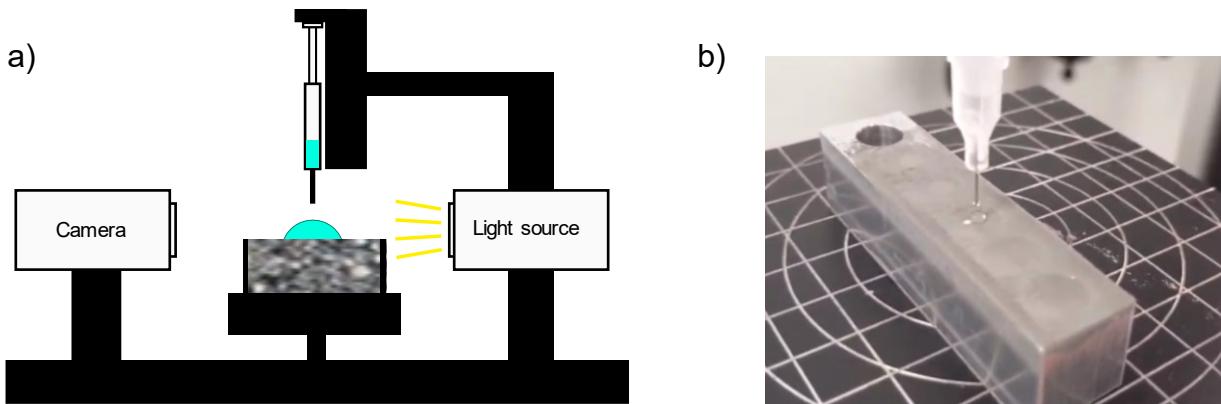


Figure 4.9. Schematic of apparatus for droplet absorption (a) and photo of well plate and powder surface (b) during experiment.

#### 4.5.4 Washburn capillary rise

The Washburn capillary rise method was used to calculate binder - powder contact angles [66]. Following previously described methodology [67], borosilicate glass capillaries (inner diameter: 8 mm) were plugged with 0.2 g cotton, then filled with 6 g stainless steel powder. Each tube was tapped at least 100 times to a uniform level to control powder packing. Tubes were suspended from an analytical balance, and a beaker of binder was raised so that the surface of the liquid binder was level with the bottom of the tube. Experiments were performed for each of the binders, as well as for a totally wetting liquid (hexanes, contact angle = 0°) as the reference. The squared rate of mass increase was plotted and used to determine the contact angles, shown in Table S2.

#### **4.5.5 Temperature control**

In order to study the influence of temperature on binder absorption time, an electric Peltier heating unit (TEC 160, DataPhysics Instruments) was used to maintain the surface temperature of the powder bed at 60 °C. Temperatures were verified using thermocouples (DataPhysics) as well as an infrared thermometer (Extech 42510A).

#### **4.5.6 Experimental design**

In order to study the influence of binder properties on absorption time, two full factorial experimental designs, summarized in

Table 1, were elaborated, varying: 1) surface tension, molecular weight, and viscosity for PVP binders, and 2) molecular weight, viscosity, and polymer species for both PVA and PVP binders. While a single experiment (full factorial, four factors) had been originally designed, the low surface tension of PVA solutions precluded high-low surface tension levels for this binder. For Experiment 1, the range of surface tensions was selected with high values unadjusted (65 mN/m), and low values adjusted using surfactant. In Experiment 2, the surface tension of the PVP binders was adjusted to match the (lower) surface tension of the PVA binders. Molecular weights were selected to give similar viscosities at equivalent concentrations between species.

Viscosities were selected such that the Ohnesorge numbers of the fluids would correspond to the maximum and minimum jettable viscosities within the test system, in order to test the range of relevant properties with consideration of the scale of the system.

**Table 1.** Design for Experiments 1 (PVP binders) and 2 (PVA & PVP binders)

Experiment no.	Run no.	Binder	Surface tension (mN m <sup>-1</sup> )	Molecular weight	Viscosity (mPa s)	Ohnesorge number
1	1	PVP	45	40,000	270	1
	2	PVP	65	40,000	270	1
	3	PVP	45	360,000	270	1
	4	PVP	65	360,000	270	1
	5	PVP	45	40,000	27	0.1
	6	PVP	65	40,000	27	0.1
	7	PVP	45	360,000	27	0.1
	8	PVP	65	360,000	27	0.1
2	1	PVA	45	10,000	270	1
	2	PVP	45	40,000	270	1
	3	PVA	45	124,000	270	1
	4	PVP	45	360,000	270	1
	5	PVA	45	10,000	27	0.1
	6	PVP	45	40,000	27	0.1
	7	PVA	45	124,000	27	0.1
	8	PVP	45	360,000	27	0.1

## ASSOCIATED CONTENT

The following files are available free of charge:

Supporting\_Information.pdf (PDF)

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) (grant number CRDPJ 532147), Prima-Québec (grant number R16-13-002), Les Industries Sautech, Kinova Robotics, and CREPEC (Centre for Applied Research on Polymers and Composites). The principal author (D. Schlachter) further acknowledges scholarship support from FRQNT (Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies) (scholarship number 272300) and Rio Tinto.

## AUTHOR INFORMATION

E-mail: David A. Schlachter: [david.schlachter@polymtl.ca](mailto:david.schlachter@polymtl.ca), Martin Lennox: [martin.lennox@polymtl.ca](mailto:martin.lennox@polymtl.ca), Basil D. Favis: [basil.favis@polymtl.ca](mailto:basil.favis@polymtl.ca), Daniel Therriault: [daniel.therriault@polymtl.ca](mailto:daniel.therriault@polymtl.ca), Jason R. Tavares: [jason.tavares@polymtl.ca](mailto:jason.tavares@polymtl.ca) \*

## ABBREVIATIONS

BJP Binder jet printing, PVA Poly(vinyl alcohol), PVP Polyvinylpyrrolidone, M<sub>w</sub> molecular weight.

## CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

### 5.1 Expériences d'absorption initiales

Les premières expériences d'absorption ont été menées avec une variété de liants. Les polymères pour ces liants aqueux ont été choisis parmi les matériaux disponibles dans le laboratoire, avec l'objectif de couvrir une gamme de propriétés physico-chimiques (voir Tableau 1). L'objectif initial de ces expériences était de valider la méthode. Ces solutions étaient préparées dans le cadre d'un autre projet de recherche, dont la méthode et disponible avec une discussion de l'effet du pH aussi [6] (le  $pK_a$  du PAA est 4,5 [93]). Cependant, avec cet ensemble de données, une analyse exploratoire a été faite pour comparer les propriétés de ces liants avec les prédictions des modèles capillaires.

Les données disponibles étaient le temps d'absorption de chaque fluide. Cependant, la taille des gouttes n'était pas très bien contrôlée comme elle l'était lors des expériences décrites dans le Chapitre 4. La viscosité, la tension de surface et l'angle de contact étaient mesurés. L'erreur de mesure de la tension de surface était approximativement de  $\pm 3$  mN/m, donc les différences entre les concentrations différentes du même polymère ne sont pas significatives. Un léger effet sur la tension de surface est cependant possible dû aux variations en concentration ou en pH. Les angles de contact étaient ceux du fluide sur soit une surface lisse d'acier inoxydable ('smooth'), soit sur une mince surface de poudre attachée à une lame de microscope par ruban adhésif ('rough'), tel que décrit dans le Chapitre 3. Finalement, le groupe de propriétés  $\mu/\gamma \cos\theta$  a été calculé séparément pour les deux angles de contact.

Tableau 1. Liants étudiés lors des premières expériences d'absorption.

Polymère	Viscosité [mPa s]	Tension de surface [mN / m]
PAA 2%, pH 4,5	4	45
PVA 5%	5	40
CMC 0,3%, PVA 5%	9	44
PAA 7%, pH 4,5	9	43
PAA 5%, pH 6	11	38
PVP 5%	23	66
PEG900000 2%	81	53
—	1	72
(Référence : Eau)		

Le paquet PerformanceAnalytics [94] de l'environnement de calcul R [95] a été choisi pour visualiser les corrélations entre chaque variable. La Figure 5.1 montre des histogrammes de chaque variable sur l'axe diagonal. Des diagrammes de corrélation de chaque paire sont en bas à gauche. Le coefficient de corrélation de Pearson et sa signification statistique sont en haut à droite.

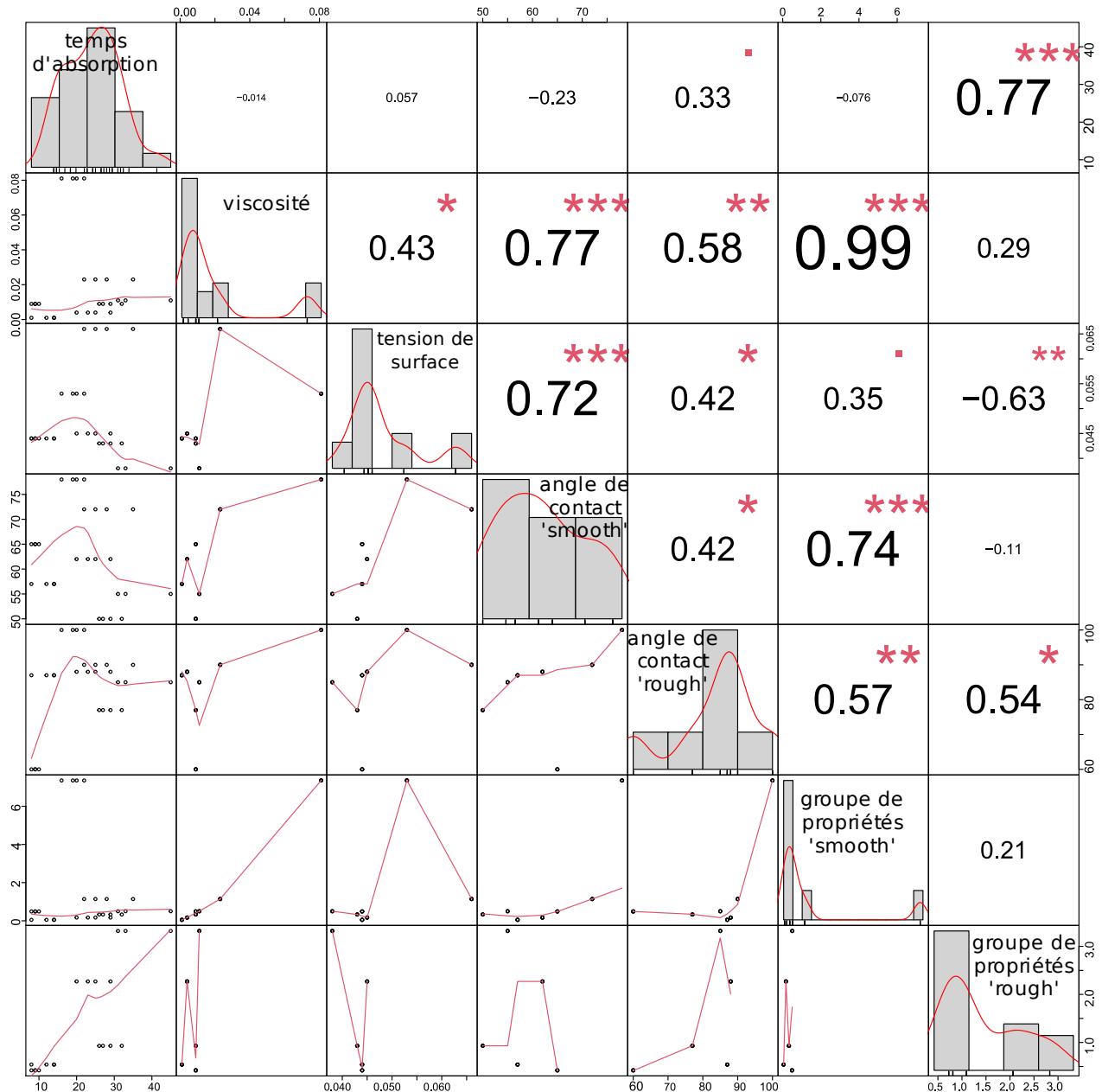


Figure 5.1. Matrice de corrélation entre le temps d'absorption, les propriétés des fluides et les groupes de propriétés  $\mu/\gamma \cos\theta$ .

Même si cette analyse ne représente pas une expérience rigoureuse, une des conclusions importantes était que la méthode de déterminer l'angle de contact a un effet important sur les prédictions des modèles. Spécifiquement, la méthode avec la surface rugueuse conduit à une prédition du temps d'absorption bien mieux que celle avec une surface lisse (coefficients de corrélation de 0,77 versus -0,08).

Cette étude préliminaire était limitée par l'absence de conception de l'expérience et de contrôle des variables. Cependant, elle suggérait que les modèles capillaires étaient capables de prédire le temps d'absorption générale, si la méthode de détermination de l'angle de contact était représentative.

## 5.2 Vérification du modèle de Denesuk

Une deuxième étude a été menée avec ce même ensemble de données initiales, dont l'objectif était de tester le modèle de Denesuk [33]. Parmi les modèles capillaires pertinents à l'impression par jets de liant, celui est le plus simple et donc le plus vérifiable.

Denesuk propose l'Équation (5), une équation différentielle qui décrit le volume de liant dans une calotte sphérique sur la surface de la poudre. Le principal obstacle à l'application de l'équation est que le rayon de la goutte n'est pas facilement prédit. Cependant, avec la méthode de la goutte sessile, il est possible d'observer le rayon, ainsi que le volume de la calotte sphérique, en fonction de temps. Étant donné que les propriétés du fluide sont facilement mesurables, les seuls paramètres inconnus dans ce cas seraient les propriétés de la poudre, représentés par  $A$  ( $a_p$  : densité surfacique des pores sur la surface,  $R$  : rayon d'un seul pore, voir Annexe B) dans l'Équation (8) :

$$dV_p = A \sqrt{\frac{\gamma \cos \theta}{2\mu}} \frac{r}{\sqrt{t}} dr dt, \quad A = \pi a_p \sqrt{R} \quad (8)$$

Les expériences discutées dans la section précédente avaient toutes la même méthode de préparation de la poudre. Ce fait permet d'utiliser l'Équation (8) pour calculer la valeur de  $A$ , essentiellement le produit de la densité superficielle des pores  $a_p$  et le rayon moyen des vides dans la poudre  $R$ . Si les valeurs calculées de  $A$  sont similaires entre eux et semblables aux valeurs raisonnables, étant donnés les propriétés de la poudre, ce résultat appuierait le modèle de Denesuk.

Un programme GNU Octave [96] a été utilisé pour déterminer une valeur optimale de  $A$  pour chaque expérience (voir Annexe C), tel que l'erreur quadratique moyenne entre les valeurs

calculées par le modèle et les données soit minimisée. Quelques exemples graphiques de ces calculs sont illustrés à la Figure 5.2.

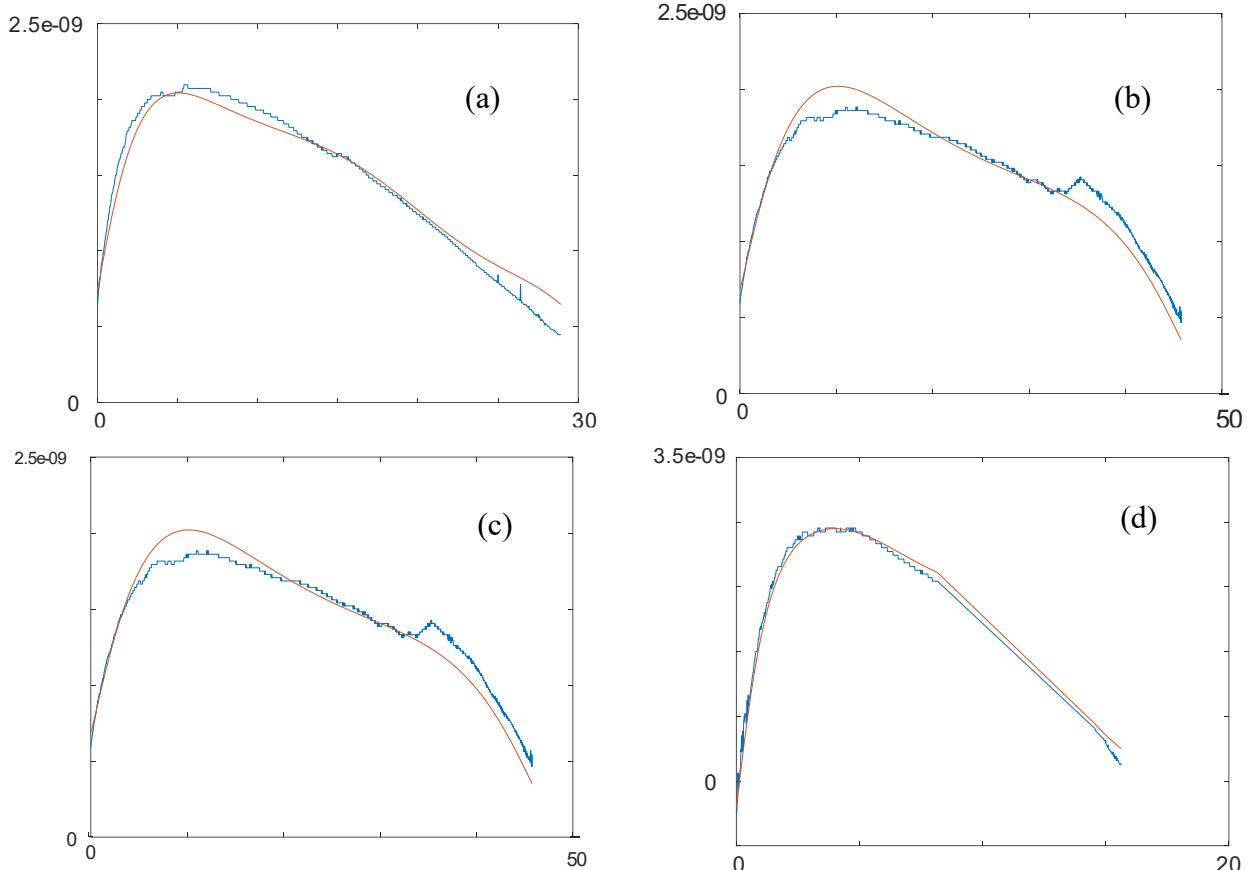


Figure 5.2. Volume (bleu, en ordonnée,  $\text{m}^3$ ) et temps (en abscisse, secondes), avec prédition du modèle de Denesuk avec valeur  $A$  optimale (orange). (a): PAA 2%, pH 4,5 (b) PEG 900k 2% (c) PVP 5% (d) CMC 0,3%, PVA 5%.

Avec une valeur optimale de  $A$  pour chaque expérience, le modèle suivait très bien les données pour chaque expérience individuelle. Cependant, l'ensemble de ces valeurs s'étendait sur trois ordres de grandeur, d'environ 0,15 à 21 (voir Figure 5.3). Étant donné que ni la poudre ni sa préparation n'ayant pas été changées entre ces expériences, la valeur de  $A$  devrait être similaire entre toutes les expériences. L'applicabilité du modèle n'a pas donc pu être vérifiée.

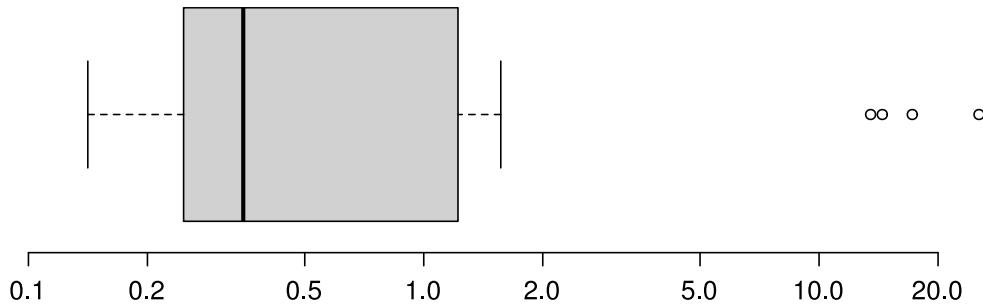


Figure 5.3. Diagramme en boîtes montrant la distribution des valeurs de  $A$  optimales du modèle Denesuk pour les données expérimentales initiales.

Cependant, il faut noter que la majorité des valeurs se situent dans un intervalle plus restreint. Ces résultats suggèrent que le modèle est adapté à la majorité des fluides testés, mais que certains ne le suivent pas précisément, ce qui appuie les conclusions du Chapitre 4.

### 5.3 Modélisation de données historiques

Une étude basée sur les données historiques du partenaire industriel a été menée, avec pour but l'identification des liens entre les paramètres d'impression et la qualité des pièces finales. La variable observée était le rétrécissement dimensionnel de la pièce après frittage, car le rétrécissement est associé à la densité et la résistance mécanique. L'hypothèse était que certains paramètres d'impression (principalement ceux qui portaient sur la déposition du liant sur la poudre) pourraient affecter la qualité finale de la pièce, suggérant que l'interaction poudre – liant a un effet sur ces propriétés.

Pour tester cette hypothèse, les données ont été analysées à l'aide d'une régression linéaire multivariée. Le modèle résultant avait une valeur  $R^2$  de 0,6 ainsi que des bonnes propriétés de normalité (voir Figure 5.4). Ces résultats indiquent que les données se conforment aux hypothèses de la régression linéaire mais qu'elles ne sont pas très bien prédites par le modèle. Par exemple, le tracé des résidus en fonction des quantiles théoriques suit une tendance généralement linéaire, ce qui signifie que les données sont normalement distribuées. Cependant, les figures qui montrent les résidus en fonction des valeurs ajustées ont de larges variations, indiquant que les données ne se conforment pas précisément aux prédictions du modèle.

Cependant, les variables les plus significatives ont été identifiées comme étant la température et le temps de frittage. D'autres modélisations ont été réalisées avec d'autres variables cibles, comme par exemple l'uniformité de rétrécissement ou la densité de la pièce finale. Toutes ces études ont conduit à la même conclusion : quant à la qualité de la pièce finale, les paramètres d'impression sont moins importants que ceux de frittage. Une étude qui porte sur le frittage et le rétrécissement a été menée par un autre membre de l'équipe de recherche, avec plusieurs résultats pertinents pour améliorer la qualité des pièces [7].

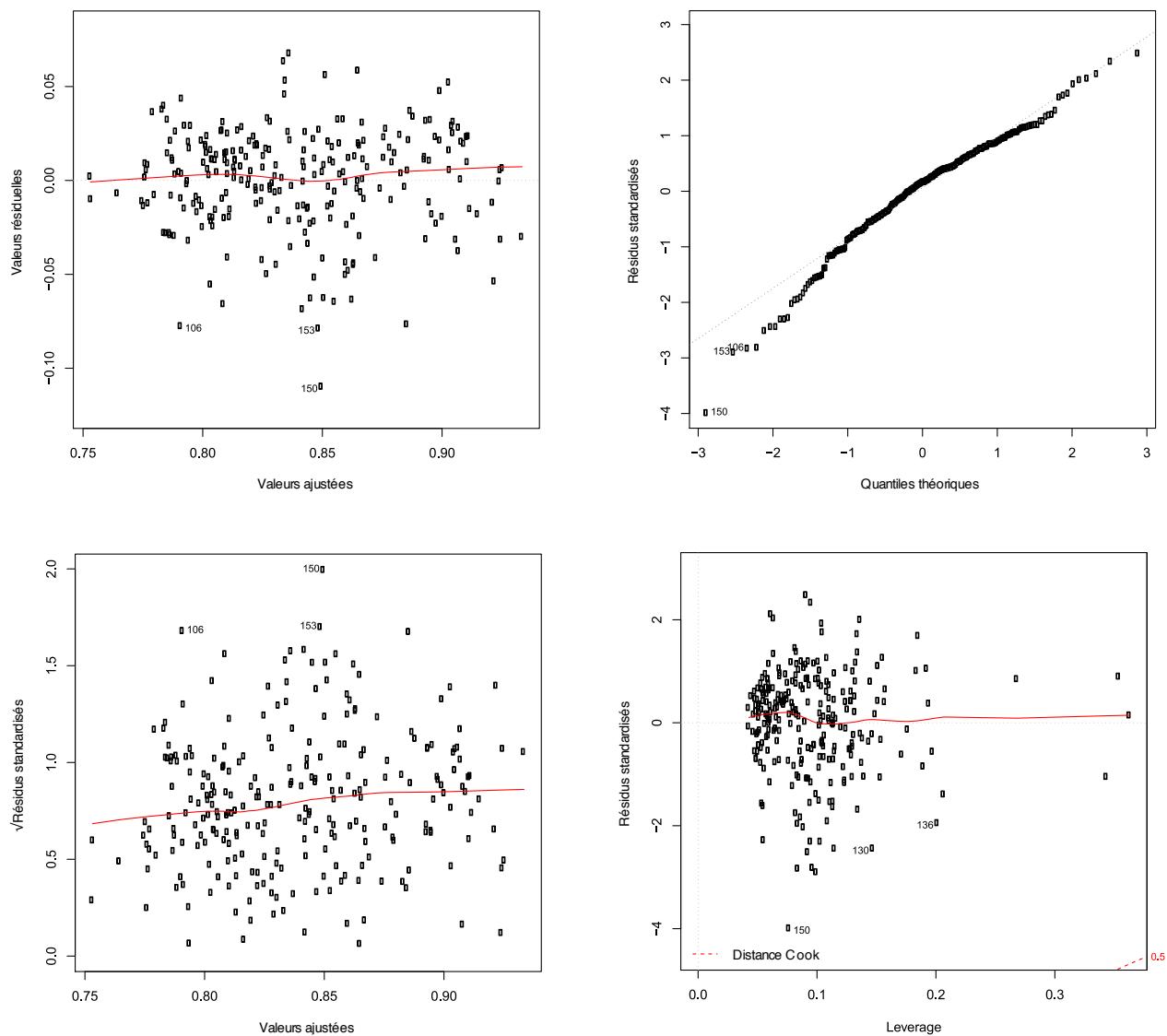


Figure 5.4. Tests de normalité pour la régression linéaire sur les paramètres d'impression et de frittage.

## 5.4 Lien entre temps d'absorption et résistance des pièces vertes

Si l'interaction poudre – liant, représentée par les paramètres d'impression pertinents, ne prédit pas la qualité finale de la pièce, une hypothèse alternative est qu'elle affecte la résistance des pièces vertes (pièces avant frittage).

Pour étudier cette hypothèse, des tests d'absorption ont été faits avec des fluides qui ont été utilisés pour faire des pièces vertes en moules. Les pièces vertes ont subi des tests mécaniques de compression dans le projet de recherche d'un collègue [6].

Les données disponibles montrent une tendance générale de temps d'absorption plus long pour des liants qui produisent des pièces vertes plus résistantes (voir Figure 5.5). Étant donné qu'un tel liant contient typiquement une concentration plus haute en polymère, le résultat n'est pas surprenant. Plus la concentration en polymère est haute, plus le temps d'absorption est long, car la viscosité du liant sera significativement élevée.

Une observation intéressante est que, pour des pièces vertes avec une résistance similaire, les liants peuvent avoir des temps d'absorption très variables. Par exemple, les liants CMC-PVA (voir Figure 5.5 et Tableau 1) et PVA peuvent créer des pièces vertes avec une résistance de  $2 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ , mais le temps d'absorption du premier est de 10 secondes, tandis que celui du dernier est de 50. Cette différence mène à la conclusion que les paramètres d'impression devraient être adaptés pour chaque liant et qu'il est difficile de prédire ces paramètres sur la base de la performance du liant. Des méthodes particulières sont nécessaires pour faciliter la sélection de paramètres d'impression.

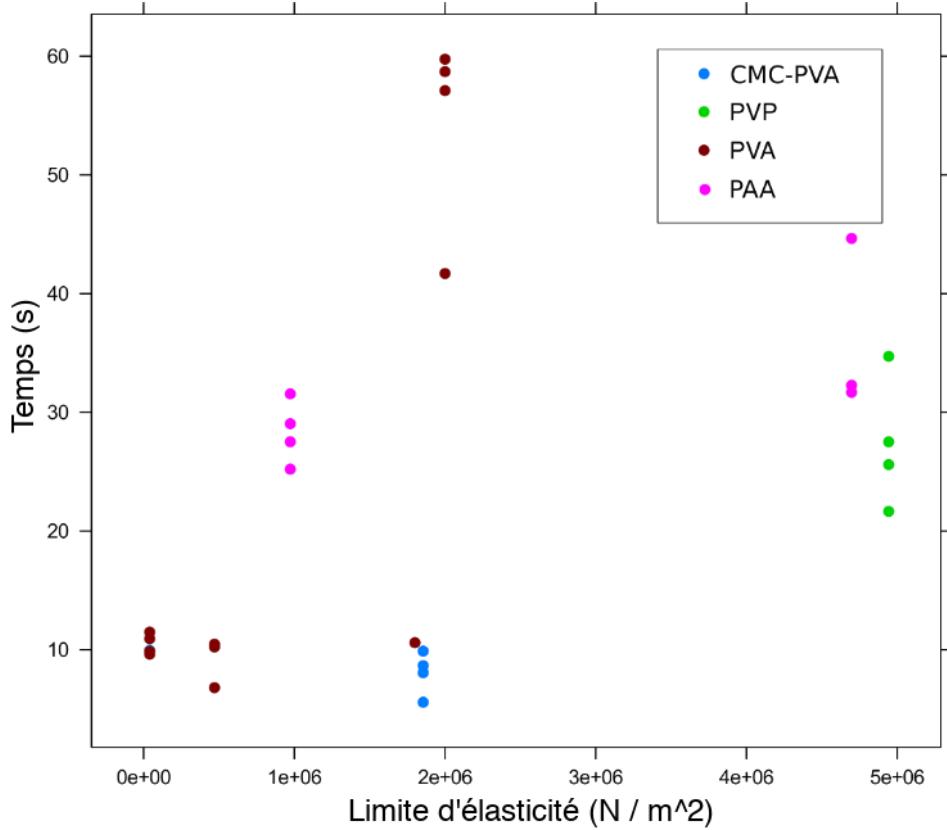


Figure 5.5. Relation entre temps d'absorption et résistance mécanique. Liants : mélange de carboxyméthylcellulose et poly(alcool vinylique) (CMC-PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), poly(alcool vinylique) (PVA) et poly(acide acrylique) (PAA).

## 5.5 Tension de surface

Une des limitations possibles de cette étude est le fait que la tension de surface, bien qu'elle soit souvent considérée comme étant une propriété intrinsèque d'un fluide, est plutôt une représentation de l'énergie interfaciale entre le fluide et l'atmosphère [97]. Même le substrat solide peut avoir un effet, particulièrement à la ligne de contact triphasée. Elle est aussi une fonction de la température et l'humidité ambiante ou locale peut avoir elle-même un effet. Pour toutes ces raisons, les mesures de la tension de surface dans cette étude doivent être considérées avec une certaine prudence.

Une autre limitation de l'analyse par rapport à la tension de surface est que les liants à composants multiples pourraient se séparer dans le lit de poudre. Par exemple, si un des polymères avait une haute affinité pour la surface d'acier inoxydable, la migration des molécules de polymères vers la

surface du métal changerait la tension de surface locale dans le fluide. La présence d'un tensioactif pourrait aussi avoir compliqué des tels effets, ainsi que l'évaporation du solvant (avec le subséquent changement en concentration de polymère). Pour certains liants, le degré d'hydrolyse ou les variations de pH pourrait aussi affecter les interactions sur les surfaces.

La représentation des fluides comme ayant des propriétés globales constantes est une limitation importante des modèles capillaires analysées dans cette étude, car au niveau microscopique elles pourraient varier significativement. Un modèle plus complet de l'impression par jets de liant devrait considérer ces variations locales et temporales de la tension de surface.

## CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

### 6.1 Synthèse des travaux

Dans l'impression par jets de liant, la conception de nouveaux liants est souvent limitée par la difficulté de choisir des bons paramètres d'impression. Comprendre l'interaction poudre – liant, particulièrement le processus d'absorption, facilitera le choix des paramètres.

L'objectif principal de ce projet de recherche était de lier les propriétés physico-chimiques d'un liant à son comportement dans un lit de poudres lors de l'impression par jets de liant. L'étude se concentrat sur l'absorption, un phénomène intimement lié aux paramètres clés de l'impression. La validation des modèles capillaires dans le Chapitre 4 montrent qu'elles sont prometteuses pour décrire l'impression, mais qu'il faut être conscient du dynamisme du système. L'évaporation, une considération très importante à l'échelle de l'impression, joue un rôle significatif dans le comportement fluide du liant.

Quant aux objectifs spécifiques :

1. *Développer une méthodologie pour distinguer quantitativement le comportement de différents liants dans un lit de poudre.*

La méthode de la goutte sessile est un outil puissant pour étudier l'interaction poudre – liant, capable de suivre facilement le volume et l'angle de contact en fonction du temps. Cette étude a démontré que la méthode peut différencier entre le comportement d'une gamme de liants. Les données qui en résultent sont utiles pour valider un modèle de l'impression et pour aider à sélectionner des paramètres d'impression.

2. *Identifier les propriétés physico-chimiques d'un liant qui déterminent son comportement dans le lit de poudre.*

La revue de la littérature (Chapitre 2) a identifié la viscosité, la tension de surface et l'angle de contact comme étant les paramètres les plus importants. Les résultats des expériences présentés dans le Chapitre 4 confirment que ces propriétés, ainsi que les modèles déjà discutés, peuvent prédire de façon générale le temps d'absorption d'un liant. Cependant, cette étude montre que le taux d'évaporation joue aussi un rôle important. Le chauffage du

lit de poudre accélère cet effet. L'augmentation de concentration devrait être considérée dans des futurs modèles de l'impression.

3. *Établir un protocole pour ajuster les propriétés physico-chimiques d'un liant pour ajuster le comportement du liant dans le lit de poudre.*

Les résultats de cette étude montrent que les modèles capillaires peuvent prédire le comportement général du liant. Donc, pour avoir une absorption plus lente, la viscosité de la solution peut être augmentée à l'aide d'un solvant différent, ou un tensioactif peut réduire la tension de surface. La différence en temps d'absorption peut être estimée avec le groupe de propriétés du fluide présenté dans le Chapitre 2.

Pour faciliter l'écoulement rapide du liant dans le lit de poudre, cette étude montre qu'il est mieux d'utiliser un polymère à poids moléculaire plus élevé pour atteindre une viscosité ciblée, car la plus faible concentration en polymère diminue les effets de l'évaporation. D'autre part, l'écoulement peut être ralenti en utilisant une plus haute concentration de polymère à faible poids moléculaire.

La démonstration de l'effet important de l'évaporation dans l'impression par jets de liant est une contribution importante à la compréhension de ce processus. Les résultats de cette étude permettront des études futures, ainsi que des avances en industries, rendues plus précises et puissantes par la considération des propriétés et comportements des liants polymériques. Travaux futurs

Dans cette étude, plusieurs liants ont été étudiés avec une seule poudre. Pour avoir une meilleure compréhension de l'interaction poudre – liant, les expériences pourraient être répétées avec plusieurs poudres métalliques différentes. Par exemple, des poudres de cuivre et d'aluminium ont été étudiées par d'autres auteurs. Il est possible que des interactions physicochimiques dans d'autres systèmes auraient un effet important qui limiterait l'application des modèles de l'impression existants.

Cette étude était limitée par un accès restreint aux systèmes d'impression commerciales. Les conclusions portent sur le temps d'absorption lors des expériences de la goutte sessile, mais la prochaine étape serait de valider les résultats lors de l'impression. En particulier, en comparant les

résultats de la méthode de la goutte sessile avec le comportement d'impression, le lien entre ces expériences et les paramètres d'impression serait plus évident. Avec une telle étude, la méthode deviendra un outil encore plus puissant pour déterminer les paramètres d'impression optimales.

Une autre limitation de cette étude est qu'il était seulement possible de visualiser la surface de la poudre. D'autres méthodes, particulièrement la capture d'images par rayons X synchrotron ou la micro-tomographie, existent pour observer l'intérieur du lit de poudre. Avec ces méthodes, il serait plus facile d'observer l'écoulement du fluide pour valider les conclusions sur l'effet de l'évaporation.

## 6.2 Liste de contribution

Publications scientifiques :

- David Schlachter, Martin Lennox, Basil D. Favis, Daniel Therriault, Jason R. Tavares. *Physicochemical limitations of capillary models in the binder jetting of polymeric binders*. ACS Omega (soumis, juillet 2021).

Activités de diffusion :

- Présentation orale : David Schlachter, Sergio Iván Yáñez Sánchez, Alice Goffin, Martin Lennox, Somayeh Hosseini Rad, Basil D. Favis, Daniel Therriault, Jason R. Tavares. *Predicting binder-powder interactions in binder jetting advanced manufacturing*. Symposium annuel du Centre de Recherche sur les Systèmes Polymères et Composites à Haute Performance (CREPEC) (2020).
- Affiche : David Schlachter, Martin Lennox, Somayeh Hosseini Rad, Daniel Therriault, Jason R Tavares. *Predicting binder-powder interactions from physicochemical properties for rational design of binders in binder jetting advanced manufacturing*. 70<sup>th</sup> Canadian Chemical Engineering Conference (2020).
- Affiche : David Schlachter, Sergio Yanez Sanchez, Alice Goffin, Somayeh Hosseini Rad, Martin Lennox, Basil D Favis, Daniel Therriault, Jason R Tavares. *Predicting printing behaviour of polymeric binders in metal powder beds for binder jetting three-dimensional printing*. Colloque Étudiant du Centre de Recherche sur les Systèmes Polymères et Composites à Haute Performance (CREPEC) (2020).

- Présentation orale : David Schlachter, Martin Lennox, Somayeh Hosseini Rad, Daniel Therriault, Jason R Tavares. *Predictive evaluation of polymeric binders with metal powder-beds for screening and selection of binders in binder jetting advanced manufacturing*. 36th International Conference of the Polymer Processing Society (accepté, 2020) (Conférence reportée).

## RÉFÉRENCES

- [1] G. Reim, “3D printing brings scramjet engines closer to reality,” *Flight Global*. <https://www.flightglobal.com/analysis/analysis-3d-printing-brings-scramjet-engines-closer-to-reality/133652.article> (accessed Jun. 28, 2021).
- [2] T. Irving, “How 3D printing has sped up prosthetic development for people around the world,” *University of Toronto News*. <https://www.utoronto.ca/news/how-3d-printing-has-sped-prosthetic-development-people-around-world> (accessed Jun. 28, 2021).
- [3] M. Cima *et al.*, “Three-dimensional printing techniques,” US5387380A, Feb. 07, 1995  
Accessed: Apr. 12, 2021. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US5387380A/en>
- [4] M. Sabelle, M. Walczak, and J. Ramos-Grez, “Scanning pattern angle effect on the resulting properties of selective laser sintered monolayers of Cu-Sn-Ni powder,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, pp. 1–8, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.06.028.
- [5] A. Mostafaei *et al.*, “Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 119, p. 100707, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
- [6] S. I. Yáñez Sánchez, “Experimental Protocols for Polymeric Binder Selection in the Binder Jetting of Metallic Particles in Three-Dimensional Printing,” Masters thesis, Polytechnique Montréal, 2021. Accessed: Jun. 04, 2021. [Online]. Available: <https://publications.polymtl.ca/6296/>
- [7] A. Goffin, “Caractérisation thermomécanique du frittage de poudre d’acier 316L mise en forme par jet de liant,” Masters thesis, Polytechnique Montréal, 2020. Accessed: Jun. 29, 2021. [Online]. Available: <https://publications.polymtl.ca/5546/>
- [8] J. Li, F. Rossignol, and J. Macdonald, “Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing,” *Lab. Chip*, vol. 15, no. 12, pp. 2538–2558, 2015, doi: 10.1039/C5LC00235D.
- [9] E. R. Lee, *Microdrop generation*. CRC press, 2003.
- [10] Y. Bai and C. B. Williams, “An exploration of binder jetting of copper,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 21, no. 2, pp. 177–185, 2015, doi: 10.1108/RPJ-12-2014-0180.
- [11] S. Shrestha and G. Manogharan, “Optimization of Binder Jetting Using Taguchi Method,” *JOM*, vol. 69, no. 3, pp. 491–497, 2017.
- [12] H. Miyanaji and L. Yang, “Equilibrium Saturation in Binder Jetting 3D Printing Process: Theoretical Model vs. Experimental Observations,” Aug. 2016.
- [13] T. Colton, J. Liechty, A. McLean, and N. Crane, “Influence of drop velocity and droplet spacing on the equilibrium saturation level in binder jetting,” in *Solid Freeform Fabrication 2019: Proceedings of the 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, 2019, pp. 99–108.

- [14] S. Huang, C. Ye, H. Zhao, Z. Fan, and Q. Wei, “Binder jetting yttria stabilised zirconia ceramic with inorganic colloid as a binder,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 118, no. 8, pp. 458–465, Nov. 2019, doi: 10.1080/17436753.2019.1666593.
- [15] A. L. Mundozah, J. J. Cartwright, C. C. Tridon, M. J. Hounslow, and A. D. Salman, “Hydrophobic/hydrophilic static powder beds: Competing horizontal spreading and vertical imbibition mechanisms of a single droplet,” *Powder Technol.*, vol. 330, pp. 275–283, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.032>.
- [16] H. Miyanaji, N. Momenzadeh, and L. Yang, “Effect of printing speed on quality of printed parts in Binder Jetting Process,” *Addit. Manuf.*, vol. 20, pp. 1–10, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.008>.
- [17] N. D. Parab *et al.*, “Real time observation of binder jetting printing process using high-speed X-ray imaging,” *Sci. Rep.*, vol. 9, Feb. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-38862-7.
- [18] E. M. Jimenez *et al.*, “Parametric analysis to quantify process input influence on the printed densities of binder jetted alumina ceramics,” *Addit. Manuf.*, vol. 30, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100864.
- [19] H. Chen and Y. F. Zhao, “Learning algorithm based modeling and process parameters recommendation system for Binder Jetting additive manufacturing process,” in *Proceedings of the ASME Design Engineering Technical Conference*, Boston, MA, United states, 2015, vol. 1A-2015, p. Computers and Information in Engineering Division; Design Engineering Division. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1115/DETC2015-47627>
- [20] Organisation internationale de normalisation, “ISO 6892-1, Metallic materials — Tensile testing,” 2019. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:6892:-1:ed-3:v1:en> (accessed May 17, 2021).
- [21] S. Barui *et al.*, “Probing Ink–Powder Interactions during 3D Binder Jet Printing Using Time-Resolved X-ray Imaging,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 30, pp. 34254–34264, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c03572.
- [22] Creative Commons, “Creative Commons — Attribution 4.0 International — CC BY 4.0,” 2013. <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> (accessed Jun. 29, 2021).
- [23] “Origin and meaning of sessile,” *Online Etymology Dictionary*. <https://www.etymonline.com/word/sessile> (accessed May 19, 2021).
- [24] Y. Bai, C. Wall, H. Pham, A. Esker, and C. B. Williams, “Characterizing Binder–Powder Interaction in Binder Jetting Additive Manufacturing Via Sessile Drop Goniometry,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 141, no. 1, 2018, doi: 10.1115/1.4041624.
- [25] S.-Y. Chun *et al.*, “Capillary pressure and saturation of pore-controlled granules for powder bed binder jetting,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 515, p. 145979, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145979>.
- [26] T. Young, “III. An essay on the cohesion of fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, no. 95, pp. 65–87, 1805.
- [27] G. Bracco and B. Holst, *Surface Science Techniques*. Springer Science & Business Media, 2013.

[28] O. Reynolds, *Papers on mechanical and physical subjects*, vol. Volume II. Cambridge University Press, 1901. [Online]. Available: [https://www.irphe.fr/clanet/otherpaperfile/articles/Reynolds/N0099470\\_PDF\\_1\\_761.pdf](https://www.irphe.fr/clanet/otherpaperfile/articles/Reynolds/N0099470_PDF_1_761.pdf)

[29] J.-L.-M. Poiseuille, “Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres,” *Mém. Présentés Par Divers Savans À Académie R. Sci.*, vol. 9, pp. 433–544, 1846.

[30] E. W. Washburn, “The Dynamics of Capillary Flow,” *Phys Rev*, vol. 17, no. 3, pp. 273–283, Mar. 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.273.

[31] A. Marmur, “Penetration of a small drop into a capillary,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 122, no. 1, pp. 209–219, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90304-9).

[32] A. Marmur, “The radial capillary,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 124, no. 1, pp. 301–308, 1988, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90351-7).

[33] M. Denesuk, G. L. Smith, B. J. J. Zelinski, N. J. Kreidl, and D. R. Uhlmann, “Capillary Penetration of Liquid Droplets into Porous Materials,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 158, no. 1, pp. 114–120, 1993, doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1235>.

[34] K. P. Hapgood, J. D. Litster, S. R. Biggs, and T. Howes, “Drop Penetration into Porous Powder Beds,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 253, no. 2, pp. 353–366, 2002, doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8527>.

[35] S. Middleman, *Modeling Axisymmetric Flows: Dynamics of Films, Jets, and Drops*. Academic Press, 1995.

[36] J. Moon, J. E. Grau, V. Knezevic, M. J. Cima, and E. M. Sachs, “Ink-Jet Printing of Binders for Ceramic Components,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 4, pp. 755–762, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00168.x.

[37] J. F. Bredt, “Binder stability and powder/binder interaction in three dimensional printing,” PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1995. [Online]. Available: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/10999>

[38] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau: ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tole et de bitume*. Dalmont, 1856.

[39] H. Miyanaji, “Binder jetting additive manufacturing process fundamentals and the resultant influences on part quality,” PhD Thesis, University of Louisville, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.18297/etd/3058>

[40] H. Miyanaji, S. Zhang, and L. Yang, “A new physics-based model for equilibrium saturation determination in binder jetting additive manufacturing process,” *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 124, pp. 1–11, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2017.09.001>.

[41] Y. S. Lee, P. Nandwana, and W. Zhang, “Dynamic simulation of powder packing structure for powder bed additive manufacturing,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 96, no. 1–4, pp. 1507–1520, Apr. 2018, doi: 10.1007/s00170-018-1697-3.

[42] C. Meier, R. Weissbach, J. Weinberg, W. A. Wall, and A. J. Hart, “Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing,” *J.*

*Mater. Process. Technol.*, vol. 266, pp. 484–501, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jmatprotoc.2018.10.037.

[43] G. Miao, W. Du, Z. Pei, and C. Ma, “BINDER JETTING ADDITIVE MANUFACTURING OF CERAMICS: ANALYTICAL AND NUMERICAL MODELS FOR POWDER SPREADING PROCESS,” 2019.

[44] E. J. R. Parteli, “DEM simulation of particles of complex shapes using the multisphere method: application for additive manufacturing,” in *POWDERS AND GRAINS 2013*, 2013, vol. 1542, pp. 185–188. doi: 10.1063/1.4811898.

[45] M. Sahli, A. Lebied, J.-C. Gelin, T. Barriere, and B. Necib, “Numerical simulation and experimental analysis of solid-state sintering response of 316 L stainless steel micro-parts manufactured by metal injection molding,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 79, no. 9–12, pp. 2079–2092, Aug. 2015, doi: 10.1007/s00170-015-6983-8.

[46] S. James and C. Navarro, “MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF NANOPARTICLE INFILTRATION DURING BINDER JET PRINTING ADDITIVE MANUFACTURING PROCESS: A PRELIMINARY STUDY,” 2019.

[47] Y. Gao, Y. K. Shin, D. Martinez, G. Manogharan, and A. C. T. van Duin, “A ReaxFF molecular dynamics study of molecular-level interactions during binder jetting 3D-printing,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 38, pp. 21517–21529, Oct. 2019, doi: 10.1039/c9cp03585k.

[48] J. J. Wagner and C. F. Higgs III, “Computation of Hydrodynamic and Capillary Phenomena in Binder Jet Three-Dimensional Printing,” *J. Tribol.*, vol. 143, no. 5, May 2021, doi: 10.1115/1.4050942.

[49] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, and M. Ganter, “A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP),” *J. Manuf. Process.*, vol. 10, no. 2, pp. 96–104, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2009.03.002>.

[50] P. Yadav, Z. Fu, M. Knorr, and N. Travitzky, “Binder Jetting 3D Printing of Titanium Aluminides Based Materials: A Feasibility Study,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, no. 9, p. 2000408, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.202000408>.

[51] Q. Wei, Y. Wang, W. Chai, Y. Zhang, and X. Chen, “Molecular dynamics simulation and experimental study of the bonding properties of polymer binders in 3D powder printed hydroxyapatite bioceramic bone scaffolds,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 16, pp. 13702–13709, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.082>.

[52] J. F. Bredt and T. Anderson, “Method of three dimensional printing,” US Patent 5,902,441, May 11, 1999.

[53] A. W. F. Coelho, R. M. da S. M. Thiré, and A. C. Araujo, “Manufacturing of gypsum–sisal fiber composites using binder jetting,” *Addit. Manuf.*, vol. 29, p. 100789, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100789>.

[54] O. Na, K. Kim, H. Lee, and H. Lee, “Printability and Setting Time of CSA Cement with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Gypsum for Binder Jetting 3D Printing,” *Materials*, vol. 14, no. 11, 2021, doi: 10.3390/ma14112811.

[55] W. W. Graessley, “The entanglement concept in polymer rheology,” in *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*, Berlin, Heidelberg: Springer, 1974, pp. 1–179. doi: 10.1007/BFb0031037.

[56] X. Shen and H. E. Naguib, “A robust ink deposition system for binder jetting and material jetting,” *Addit. Manuf.*, vol. 29, p. 100820, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100820>.

[57] R. Holman, M. Cima, S. Uhland, and E. Sachs, “Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate,” *J. COLLOID INTERFACE Sci.*, vol. 249, no. 2, pp. 432–440, May 2002, doi: 10.1006/jcis.2002.8225.

[58] J. Shang, M. Flury, J. B. Harsh, and R. L. Zollars, “Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 299–307, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.039.

[59] T. Gao *et al.*, “Powder bed packing and API content homogeneity of granules in single drop granule formation,” *Powder Technol.*, vol. 366, pp. 12–21, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.039>.

[60] C. Bruel, S. Queffeulou, T. Darlow, N. Virgilio, J. R. Tavares, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Contact angles,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 97, no. 4, pp. 832–842, 2019, doi: 10.1002/cjce.23408.

[61] E. Hryha, R. Shvab, H. Gruber, A. Leicht, and L. Nyborg, “Surface Oxide State on Metal Powder and its Changes during Additive Manufacturing: an Overview,” *Metall. Ital.*, no. 3, pp. 34–39, 2018.

[62] I. Nyborg, T. Tunberg, and P. X. Wang, “Surface product formation during water atomization and sintering of austenitic stainless steel powder,” *Met. Powder Rep.*, vol. 45, no. 11, pp. 750–753, Nov. 1990, doi: 10.1016/0026-0657(90)90459-T.

[63] Y. Hedberg, M. Norell, P. Linhardt, H. Bergqvist, and I. Odnevall Wallinder, “Influence of Surface Oxide Characteristics and Speciation on Corrosion, Electrochemical Properties and Metal Release of Atomized 316L Stainless Steel Powders,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 11655–11677, 2012.

[64] C. Mangwandi, L. JiangTao, A. B. Albadarin, R. M. Dhenge, and G. M. Walker, “High shear granulation of binary mixtures: Effect of powder composition on granule properties,” *Powder Technol.*, vol. 270, pp. 424–434, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.06.021.

[65] G. Buckton, “Contact angle, adsorption and wettability — a review with respect to powders,” *Powder Technol.*, vol. 61, no. 3, pp. 237–249, Jun. 1990, doi: 10.1016/0032-5910(90)80090-L.

[66] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, and B. Z. Newby, “Techniques for determining contact angle and wettability of powders,” *Powder Technol.*, vol. 287, pp. 201–215, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.002.

[67] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, and B. Z. Newby, “Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 397, pp. 169–176, May 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.033.

[68] A. Depalo and A. C. Santomaso, “Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 436, pp. 371–379, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.040>.

[69] R. A. Fisher, *The design of experiments.*, 2nd Ed. Oliver & Boyd, Edinburgh & London., 1937.

[70] NIST, “NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods,” 2013, doi: <https://doi.org/10.18434/M32189>.

[71] M. Ziae and N. B. Crane, “Binder jetting: A review of process, materials, and methods,” *Addit. Manuf.*, vol. 28, pp. 781–801, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>.

[72] M. Cima *et al.*, *Three-dimensional printing techniques*. 387AD.

[73] E. M. Sachs, J. S. Haggerty, M. J. Cima, and P. A. Williams, “Three-dimensional printing techniques,” US5204055A, Apr. 20, 1993 Accessed: Apr. 01, 2021. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US5204055A/en?inventor=Michael+J.+Cima&sort=old>

[74] T. Colton and N. B. Crane, “Influence of droplet velocity, spacing, and inter-arrival time on line formation and saturation in binder jet additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 37, p. 101711, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101711>.

[75] H. N. Emady, D. Kayrak-Talay, W. C. Schwerin, and J. D. Litster, “Granule formation mechanisms and morphology from single drop impact on powder beds,” *Powder Technol.*, vol. 212, no. 1, pp. 69–79, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.04.030>.

[76] A. C. S. Lee, “Formulation of granule nuclei under static and dynamic powder bed conditions,” PhD Thesis, Purdue University, 2011.

[77] G. Sposito, “The ‘physics’ of soil water physics,” *Water Resour. Res.*, vol. 22, no. 9S, pp. 83S–88S, 1986, doi: <https://doi.org/10.1029/WR022i09Sp0083S>.

[78] R. Chebbi, “Absorption and Spreading of a Liquid Droplet Over a Thick Porous Substrate,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 7, pp. 4649–4655, Feb. 2021, doi: [10.1021/acsomega.0c05341](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05341).

[79] H. Miyanaji, N. Momenzadeh, and L. Yang, “Effect of powder characteristics on parts fabricated via binder jetting process,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 25, no. 2, pp. 332–342, Jan. 2018, doi: [10.1108/RPJ-03-2018-0069](https://doi.org/10.1108/RPJ-03-2018-0069).

[80] W. Ohnesorge, “Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen,” *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. Z. Für Angew. Math. Mech.*, vol. 16, no. 6, pp. 355–358, 1936, doi: <https://doi.org/10.1002/zamm.19360160611>.

[81] F. Dini, S. A. Ghaffari, J. Jafar, R. Hamidreza, and S. Marjan, “A review of binder jet process parameters; powder, binder, printing and sintering condition,” *Met. Powder Rep.*, vol. 75, no. 2, pp. 95–100, Mar. 2020, doi: [10.1016/j.mprp.2019.05.001](https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.05.001).

[82] F. Bueche, C. J. Coven, and B. J. Kinzig, “Entanglement Effects in Concentrated Polymer Solutions from Viscosity Measurements,” *J. Chem. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 128–131, Jul. 1963, doi: [10.1063/1.1733988](https://doi.org/10.1063/1.1733988).

[83] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, and A. Zirkel, “Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 17, pp. 4639–4647, Aug. 1994, doi: [10.1021/ma00095a001](https://doi.org/10.1021/ma00095a001).

[84] A. El Aferni, M. Guettari, M. Kamli, T. Tajouri, and A. Ponton, “A structural study of a polymer-surfactant system in dilute and entangled regime: Effect of high concentrations of surfactant and polymer molecular weight,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1199, p. 127052, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127052.

[85] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, and G. E. Wnek, “Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit,” *Polymer*, vol. 46, no. 10, pp. 3372–3384, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.03.011.

[86] M. M. Munir, A. B. Suryamas, F. Iskandar, and K. Okuyama, “Scaling law on particle-to-fiber formation during electrospinning,” *Polymer*, vol. 50, no. 20, pp. 4935–4943, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.08.011.

[87] G. Eda and S. Shivkumar, “Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 1, pp. 475–487, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/app.25907>.

[88] N. B. Crane, “Impact of part thickness and drying conditions on saturation limits in binder jet additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 33, p. 101127, May 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101127.

[89] C. B. Williams, J. K. Cochran, and D. W. Rosen, “Additive manufacturing of metallic cellular materials via three-dimensional printing,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 53, no. 1, pp. 231–239, Mar. 2011, doi: 10.1007/s00170-010-2812-2.

[90] R. Lewis, “Powder Binder Interactions in 3D inkjet printing,” 2014, Accessed: May 05, 2021. [Online]. Available: <https://odr.chalmers.se/handle/20.500.12380/253824>

[91] H. Zhao, C. Ye, S. Xiong, Z. Fan, and L. Zhao, “Fabricating an effective calcium zirconate layer over the calcia grains via binder-jet 3D-printing for improving the properties of calcia ceramic cores,” *Addit. Manuf.*, vol. 32, p. 101025, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.addma.2019.101025.

[92] D. T. BRUNERMER, “Low residual carbon binder for binder jetting three-dimensional printing and methods for use of same,” WO2018111885A1, Jun. 21, 2018 Accessed: May 05, 2021. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/WO2018111885A1/en>

[93] M. Wiśniewska, T. Urban, E. Grządka, V. I. Zarko, and V. M. Gun’ko, “Comparison of adsorption affinity of polyacrylic acid for surfaces of mixed silica-alumina.,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, no. 3, pp. 699–705, 2014, doi: 10.1007/s00396-013-3103-x.

[94] B. G. Peterson and P. Carl, *PerformanceAnalytics: Econometric Tools for Performance and Risk Analysis*. 2020. [Online]. Available: <https://CRAN.R-project.org/package=PerformanceAnalytics>

[95] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2021. [Online]. Available: <https://www.R-project.org/>

[96] J. W. Eaton, D. Bateman, S. Hauberg, and R. Wehbring, *GNU Octave version 6.1.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. 2020. [Online]. Available: <https://www.gnu.org/software/octave/doc/v6.1.0/>

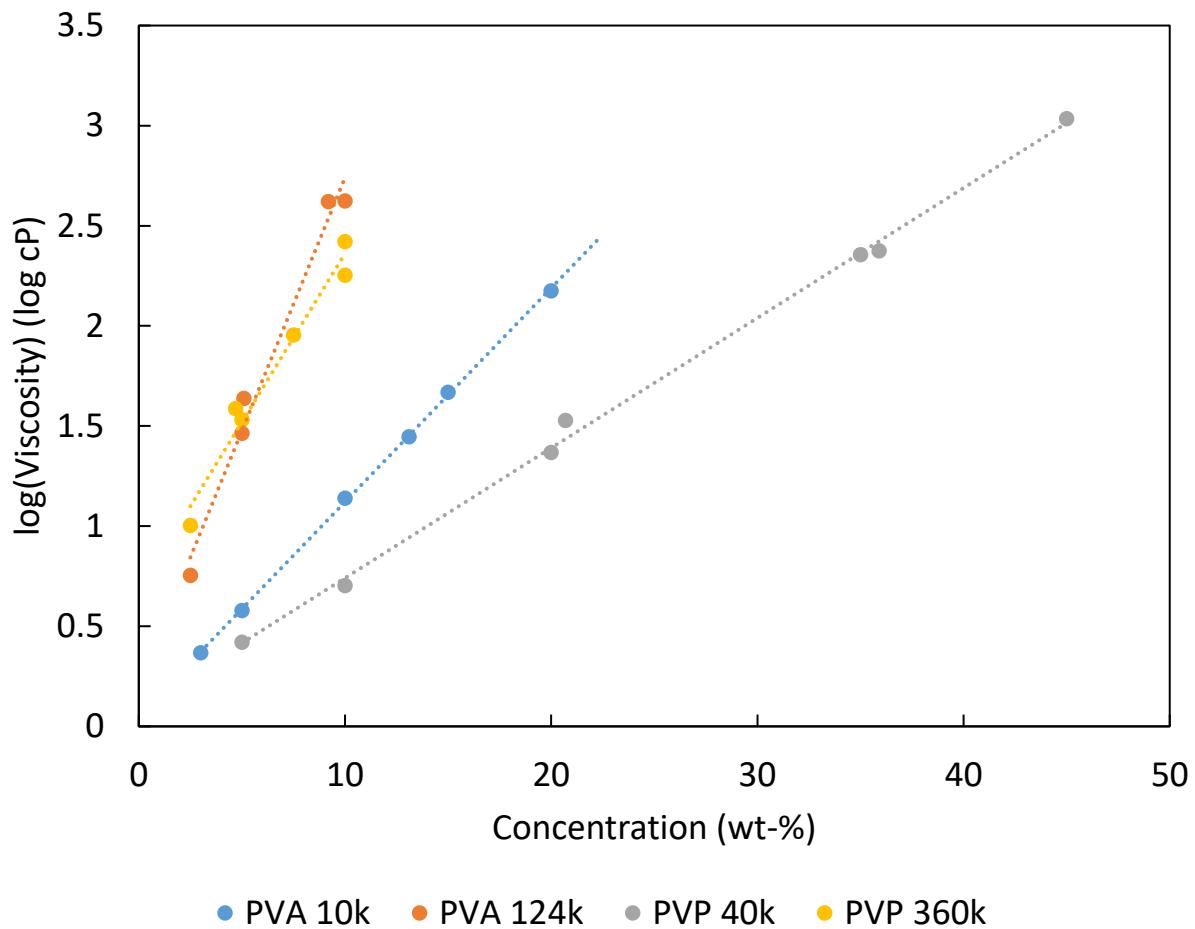
[97] N. Matubayasi, *Surface Tension and Related Thermodynamic Quantities of Aqueous Electrolyte Solutions*. Taylor & Francis, 2013. [Online]. Available: <https://books.google.ca/books?id=LaN7AAAAQBAJ>

## ANNEXE A INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE 1

Cette annexe reproduit le matériel supportant l'article présenté dans le Chapitre 4.

### Physicochemical limitations of capillary models in the binder jetting of polymeric binders

David A. Schlachter,<sup>†</sup> Martin Lennox,<sup>†</sup> Basil D. Favis,<sup>†</sup> Daniel Therriault,<sup>‡</sup> Jason R. Tavares,<sup>\*,†</sup>



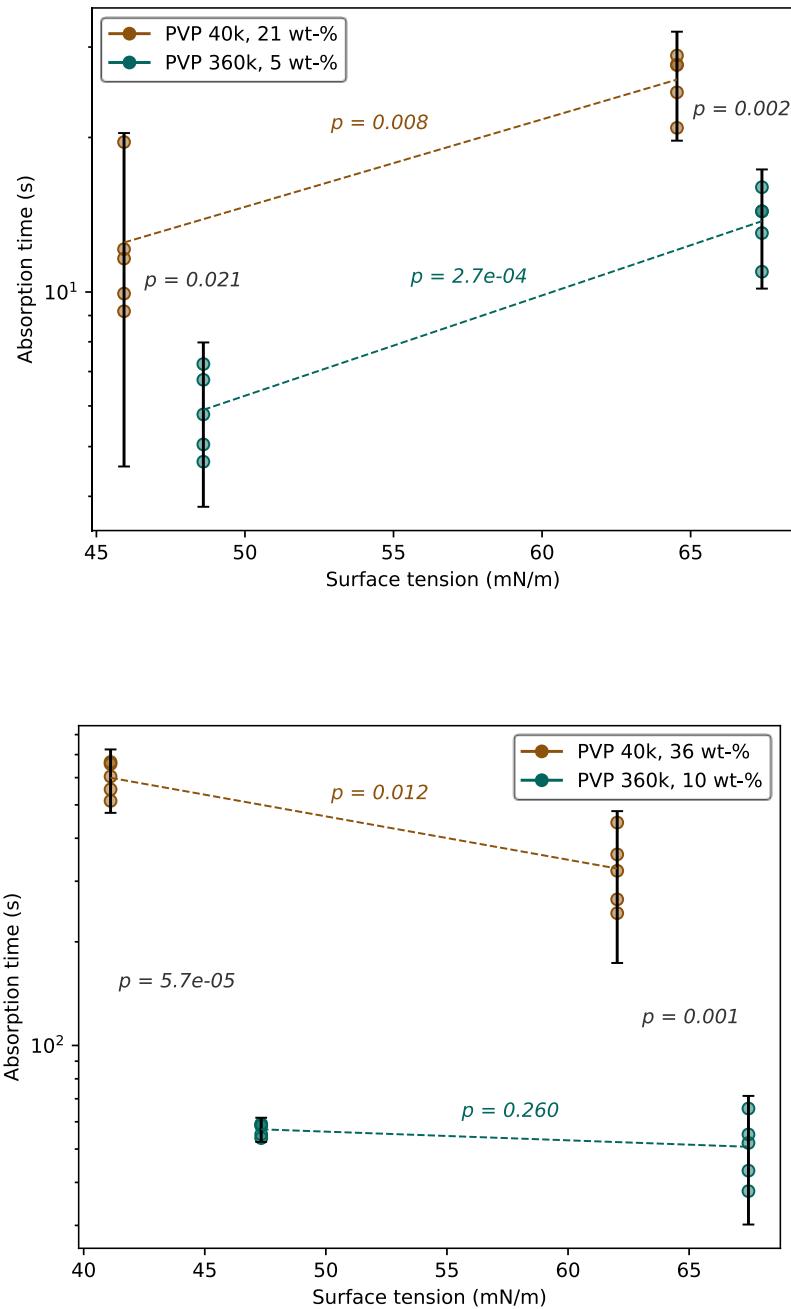
**Figure S1.** Viscosity – concentration curves.

**Table S1.** Measured properties of each binder fluid.

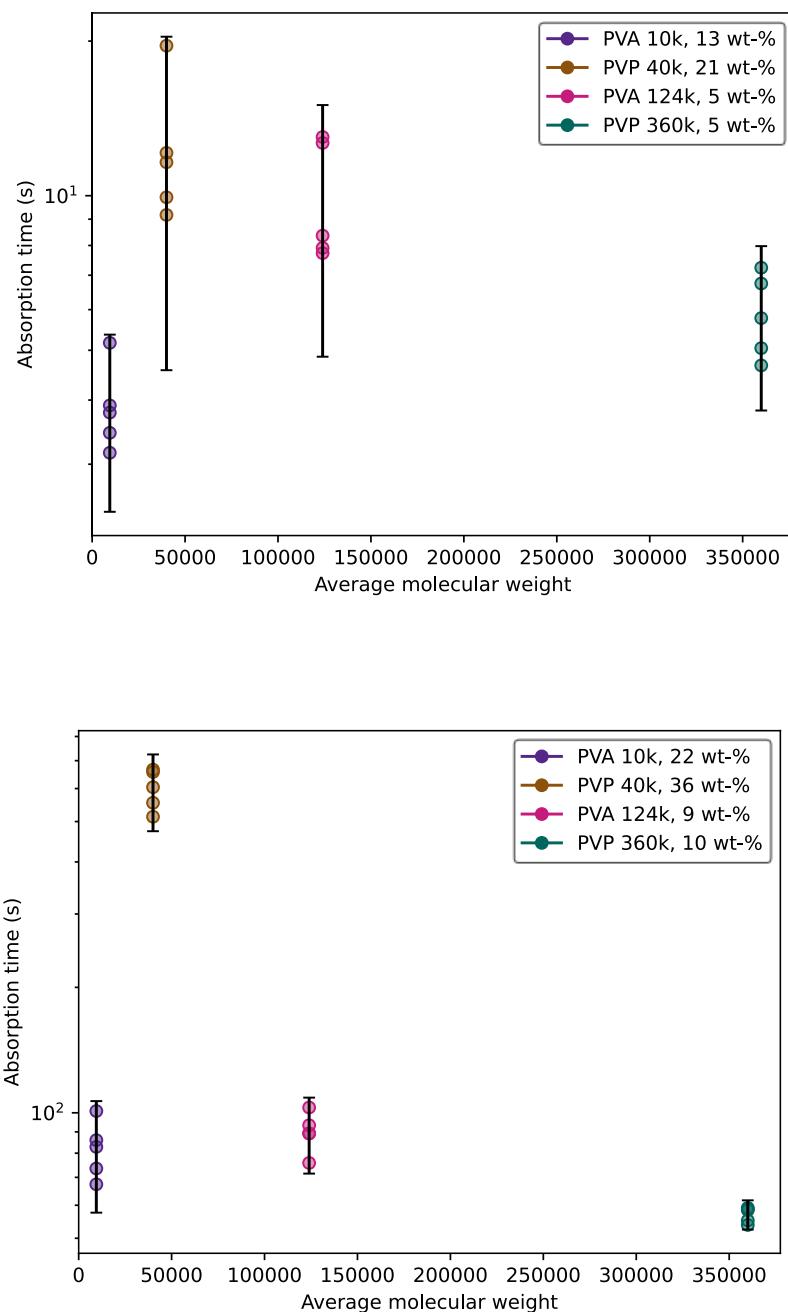
Polymer species	MW	Wt-%	Viscosity (mPa s)	Surface tension (mPa m <sup>-1</sup> )
PVA	10,000	22.4	234	41
PVA	10,000	13.1	28	42
PVA	124,000	8.3	291	48
PVA	124,000	4.9	44	49
PVP	40,000	35.9	237	62
PVP	40,000	35.9	237	41
PVP	40,000	20.7	34	65
PVP	40,000	20.7	34	46
PVP	360,000	10.0	264	67
PVP	360,000	10.0	264	47
PVP	360,000	4.7	39	67
PVP	360,000	4.7	39	49

**Table S2.** Contact angles of binders determined by the Washburn capillary method.

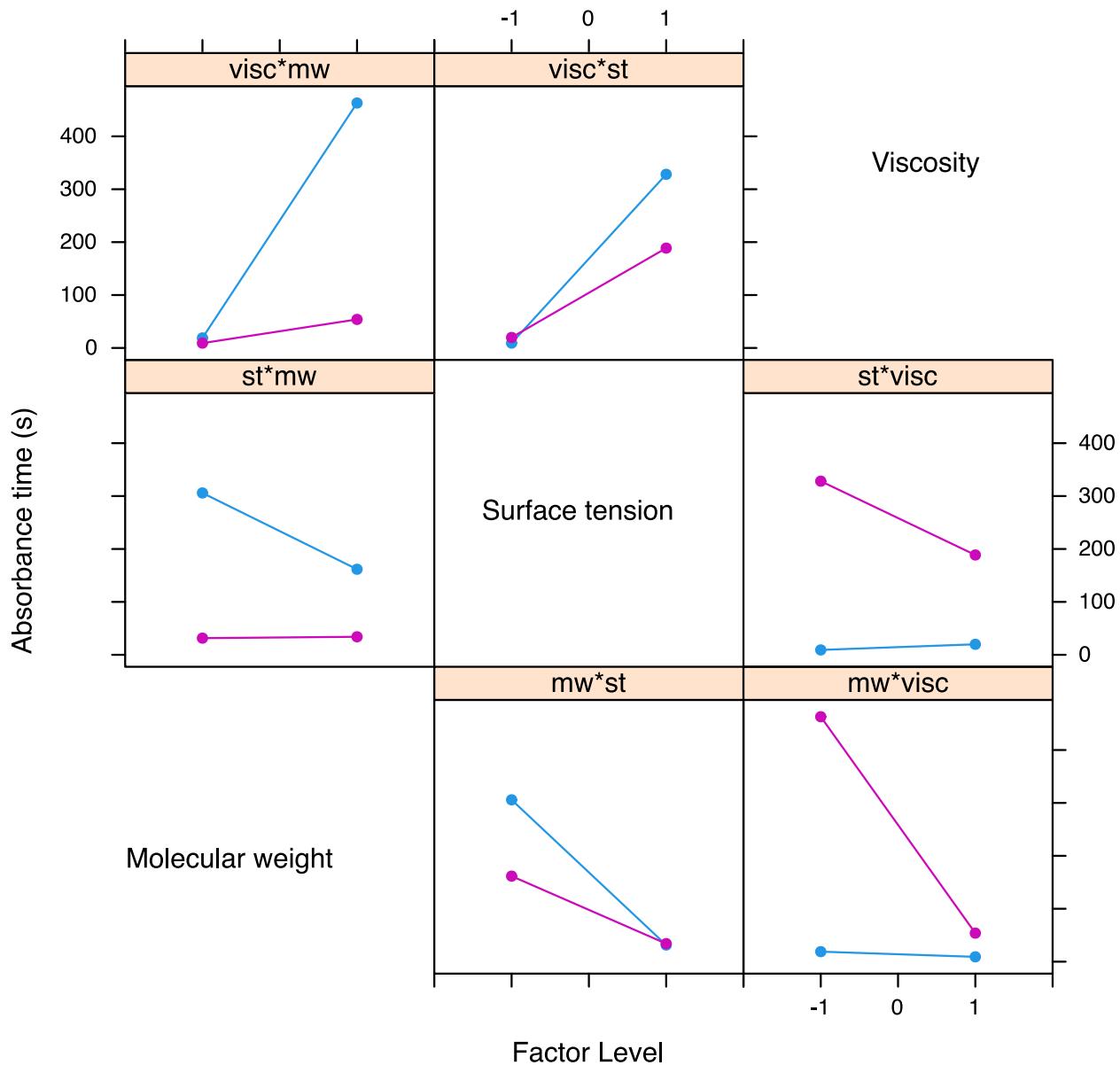
Binder	Viscosity	Surface tension	$\cos(\theta)$	$\theta$ (°)
PVA 10k	High	Low	0.64	50
PVA 10k	Low	Low	0.69	42
PVA 124k	High	Low	0.52	59
PVA 124k	Low	Low	0.39	67
PVP 360k	High	High	0.38	67
PVP 360k	High	Low	0.39	67
PVP 360k	Low	High	0.48	61
PVP 360k	Low	Low	0.48	61
PVP 40k	High	High	0.84	32
PVP 40k	High	Low	0.80	37
PVP 40k	Low	High	0.44	64
PVP 40k	Low	Low	1.50	--



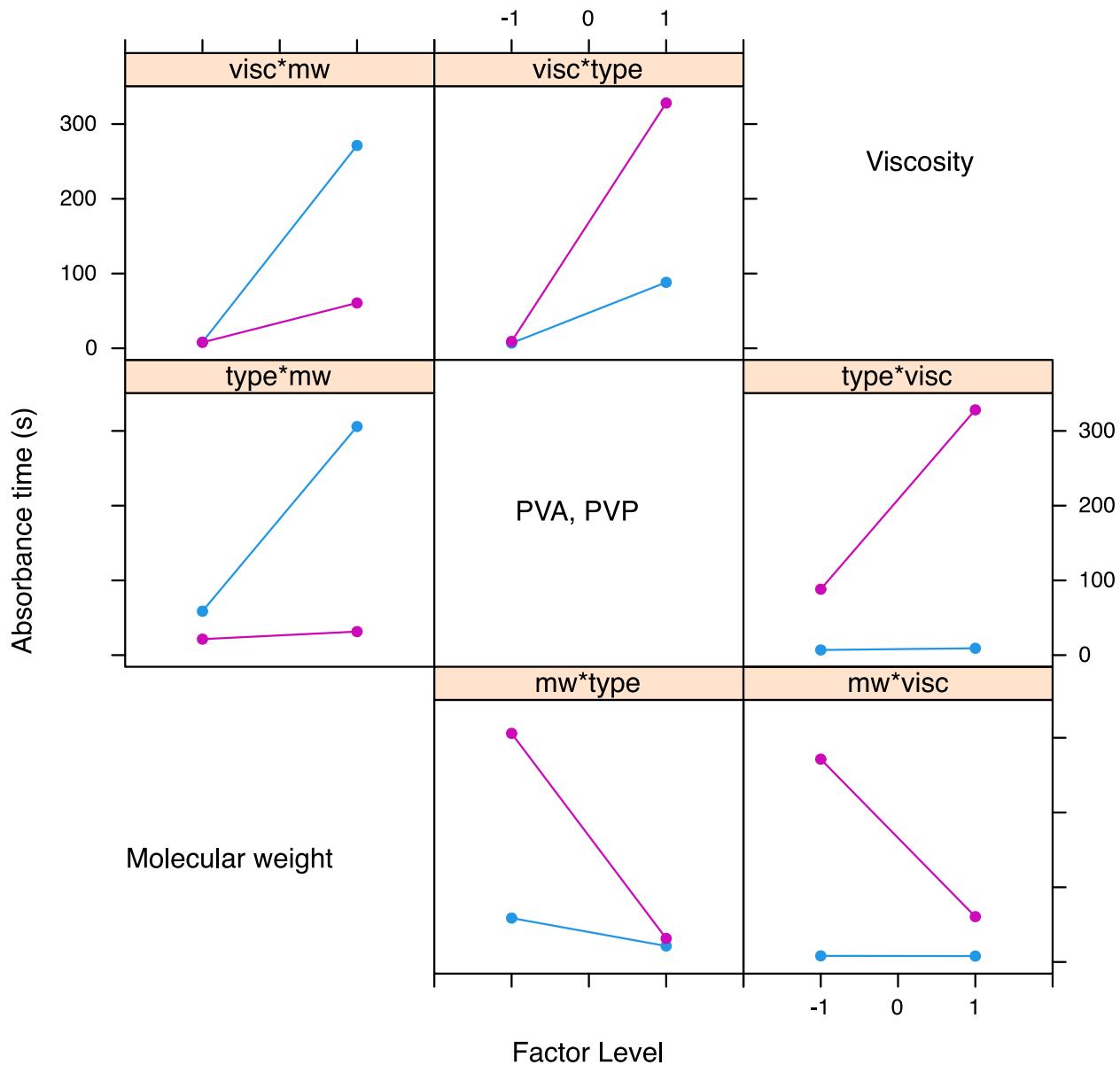
**Figure S2.** Mean effect plots showing effect of surface tension for aqueous PVP 40k and 360k binders (Experiment 1), for low (top) and high (bottom) viscosity solutions. Error bars: 95% CI (t-test), p-values: t-test.



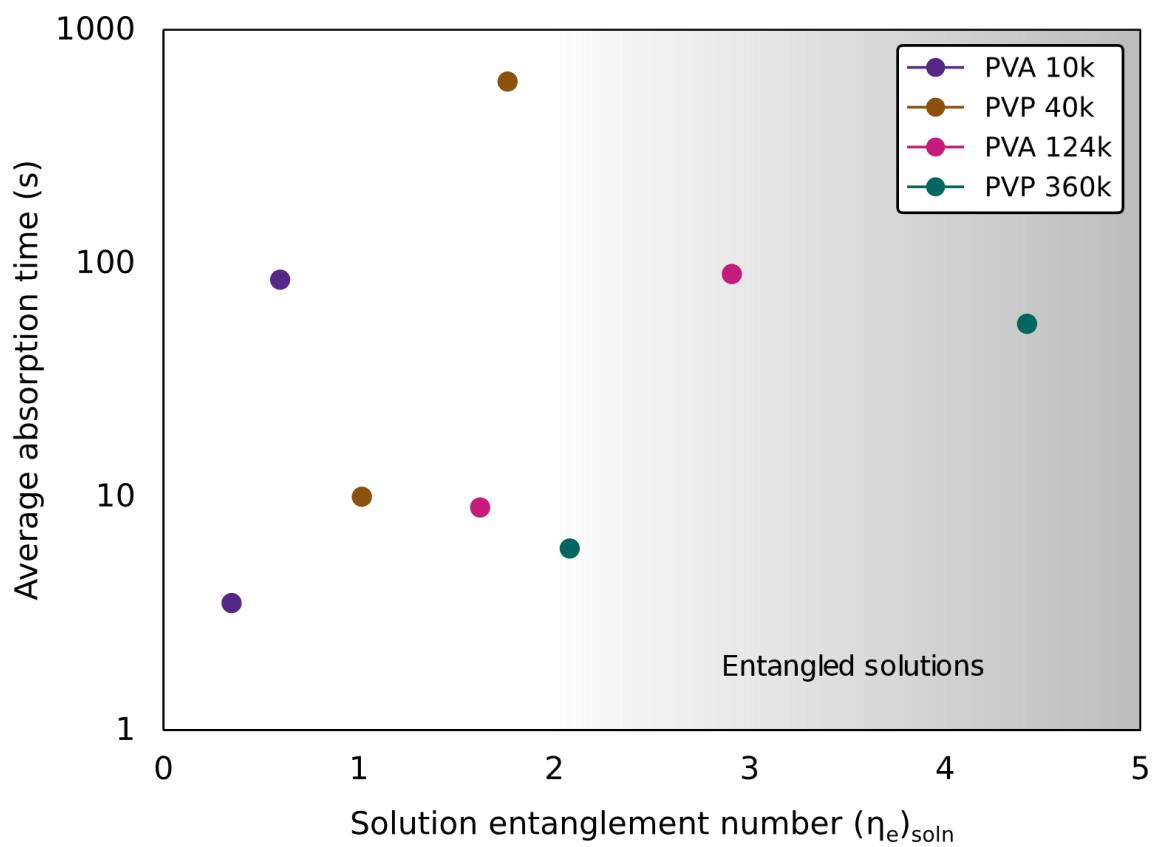
**Figure S3.** Mean effect plots showing effect of molecular weight for aqueous PVP and PVA binders at constant surface tension (Experiment 2), for low (top) and high (bottom) viscosity solutions. Error bars: 95% CI (t-test), p-values: t-test.



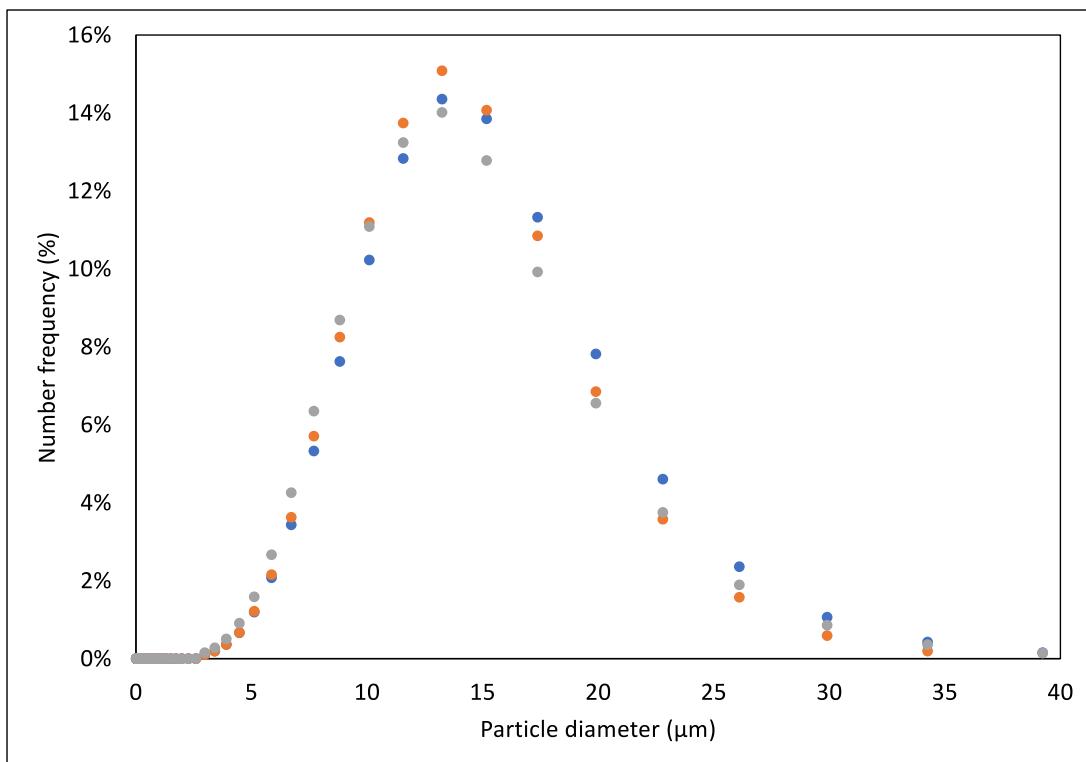
**Figure S4.** Interaction effects plot for PVP-only experiment. Labels indicate factor associated with x-axis in same row, as well as factor associated with lines in same column. Blue = low level, pink = high level.



**Figure S5.** Interaction effects plot for experiment with PVA and PVP binders. Labels indicate factor associated with x-axis in same row, as well as factor associated with lines in same column. Blue = low level, pink = high level.



**Figure S6.** Absorption time (log scale) of binders (at constant surface tension) by solution entanglement number. Shaded region indicates entangled regime.

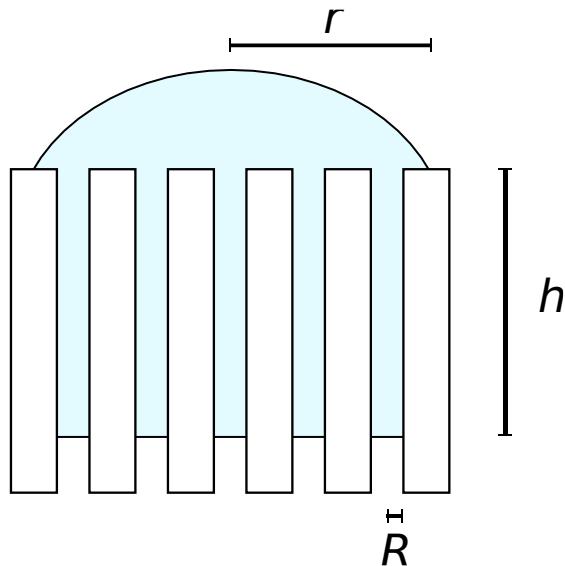


**Figure S7.** Particle size distribution of stainless steel 316L powder ( $n = 3$ ), measured by light scattering method using Horiba LA-950 particle size analyzer.

## ANNEXE B DÉRIVATION DE L'ÉQUATION DE DENESUK

L'équation de Denesuk *et al.* est l'un des modèles les plus simples qui applique l'équation de la dynamique capillaire de Washburn aux lits de poudre [30], [33]. Étant donné que cette équation est souvent citée dans ce mémoire, cette annexe explique sa dérivation en plus grand détail. L'article de Denesuk *et al.* explique cette démarche, mais ne présente que la première et la dernière des équations présentées ci-dessous.

Les variables du modèle sont le rayon de la goutte sur la surface  $r$ , le rayon d'un pore  $R$  (hypothèse : tous les pores sont du même taille, rayon constant) et la densité de surface en nombre des pores  $\rho_p$ . La hauteur d'une colonne de liquide dans un pore,  $h$ , varie avec le temps. Les propriétés du fluide incluent la viscosité  $\mu$ , la tension de surface  $\gamma$  et l'angle de contact  $\theta$ .



En modélisant la géométrie du lit de poudre, le volume différentiel de liquide dans la poudre, à l'intérieur d'un anneau mince (de rayon  $dr$ ) avec une hauteur différentielle  $dh$ , est donné géométriquement par :

$$dV = \pi R^2 dh \times 2 \rho_p \pi r dr$$

En isolant  $dh$ , cette expression devient :

$$dh = \frac{dV}{\pi R^2 \times 2 \rho_p \pi r dr}$$

Dans un seul pore, la solution de l'équation de la dynamique capillaire de Washburn donne la hauteur de la colonne de liquide à un instant t :

$$h(t) = \sqrt{\frac{R \cos \theta}{2 \mu}} \sqrt{t}$$

En supposant que la viscosité, la tension de surface, le rayon du pore  $R$ , etc. soient constants, cette équation peut être différentiée par rapport à t :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\sqrt{\frac{R \cos \theta}{\mu}}}{2\sqrt{2}\sqrt{t}}$$

L'expression pour  $dh$  du modèle initial de la géométrie du lit peut être substituée, afin d'appliquer l'équation à un nombre arbitraire de pores :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\left( \frac{dV}{\pi R^2 \times 2 \rho_p \pi r \ dr} \right)}{dt} = \frac{\sqrt{\frac{R \cos \theta}{\mu}}}{2\sqrt{2}\sqrt{t}}$$

En simplifiant, l'équation finale est obtenue :

$$dV = \frac{\sqrt{\frac{R \cos \theta}{\mu}}}{\sqrt{2}\sqrt{t}} \pi R^2 \rho_p \pi r \ dr \ dt$$

## ANNEXE C PROGRAMME POUR AJUSTER LE MODÈLE DE DENESUK AUX DONNÉES

Le code source suivant a été utilisé pour trouver une valeur optimale de  $C$ , suivant le modèle de Denesuk (voir Équation (8)), pour une expérience d'absorption :

```

# How to use:
# note: only final plot command will stay on-screen
1; # not a function file (https://octave.org/doc/v4.2.1/Script-Files.html)

data = load("-ascii", "/usr/home/david/syncthing/Synced/2020-maitrise/in-progress/model-comparisons/peg-3.txt");
initialvolume=10.52e-9; # m^3

surfacetension = 0.053 ; # N / m
viscosity      = 0.081; # Pa s

time=(data(:,2)-data(1,2))/1000; # frame number (assuming analysis from avi file)
framerate=87.15; # frames per second -- different between videos
time=time ./ framerate; # converted to seconds

th = polyfit(time, deg2rad(data(:,4)), 8);

function theta = theta(t, th) # get contact angle at time t in rad
    theta = power(t,8) .* th(1) + power(t,7) .* th(2) + power(t,6) .* th(3) + power(t,5) .* th(4) +
    power(t,4) .* th(5) + power(t,3) .* th(6) + power(t,2) .* th(7) + power(t,1) .* th(8) + th(9);
endfunction

function chi = chi (theta) # fraction of spherical cap by contact angle
    chi = (pi / 3) .* ( (1 - cos(theta)) .* (cos(theta)+2) ) ./ ( sin(theta) .* (cos(theta)+1) );
endfunction

function pint = pint(pfit, tm)
    vals = [];
    vals = power(( polyval(pfit, tm) ),2) ./ sqrt(tm);
    pint = [0]; # first point divides by zero
    for i = 2:length(tm),
        pint = [pint; trapz(tm(2:i), vals(2:i))];
    end
endfunction

# Compare fits for r_d
#plot(time, (data(:,9)/2)/1000, time, polyval(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 4), time));

#a = pint(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 4), time);
#plot(time(2:1112), a);

# Try to figure out b
b = 1.2e-5; # initial guess

# Return mean squared error between data and model vectors
function mse = mse(data, model)
    #mse = sum(power( data .- model , 2));
    mse = sum(data .- model);
endfunction

#plot(time, power((data(:,9)/2)/1000,3), time, initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - b .* (sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );

denesukobj = mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - b .* (sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );

```

```

# Ugly bisection method, inspired by http://hplgit.github.io/Programming-for-Computations/pub/p4c/_p4c-
bootstrap-Matlab028.html
eps = 1e-10;
x_L = -.01;
x_R = 1;
if mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_L .* (sqrt(surfacetension/(2 *
viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 8), time)))
)*mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_R .* (sqrt(surfacetension/(2 *
viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time, (data(:,9)/2)/1000, 8), time)) ) > 0
    fprintf('Error! Function does not have opposite\n');
    fprintf('signs at interval endpoints!')
    exit(1)
end
x_M = (x_L + x_R)/2.0;
f_M = mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_M .* *
(sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time,
(data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );
iteration_counter = 1;
while abs(f_M) > eps
    left_f = mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_L .* *
(sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time,
(data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );
    right_f = mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_R .* *
(sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time,
(data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );
    if left_f*f_M > 0 % i.e., same sign
        x_L = x_M;
    else
        x_R = x_M;
    end
    x_M = (x_L + x_R)/2;
    f_M = mse(power((data(:,9)/2)/1000,3), initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - x_M .* *
(sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time,
(data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );
    iteration_counter = iteration_counter + 2;
    if iteration_counter > 100
        break
    end
end
RcosTheta = power(x_M, 2)
b = x_M;
iteration_counter

plot(time, power((data(:,9)/2)/1000,3), time, initialvolume ./ chi(theta(time,th)) - b .* *
(sqrt(surfacetension/(2 * viscosity)) ./ (2 .* chi(theta(time,th)))) .* (pint(polyfit(time,
(data(:,9)/2)/1000, 8), time)) );

```