

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Métallurgie des poudres.....	3
1.2 Moulage par injection de poudres métalliques	4
1.2.1 Le procédé de moulage à haute pression (HPIM).....	7
1.2.2 Le procédé de moulage à basse pression (LPIM).....	8
1.2.3 Constituants du mélange.....	12
1.3 Comportement rhéologique des mélanges.....	23
1.3.1 Comportement rhéologique du mélange en fonction du taux de cisaillement	24
1.3.2 Comportement rhéologique du mélange en fonction de la température.....	27
1.3.3 Comportement en fonction de la fraction solide.....	28
1.4 Ségrégation des mélanges.....	29
CHAPITRE 2 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	31
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	33
3.1 Analyse rhéologique	35
3.2 Analyse thermogravimétrique.....	38
CHAPITRE 4 ARTICLE #1: RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF INCONEL 718 FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING	43
4.1 Abstract.....	43
4.2 Introduction.....	44
4.3 Experimental procedures	45
4.4 Results and discussion	46
4.5 Conclusion	51
CHAPITRE 5 ARTICLE #2: SEGREGATION MEASUREMENT OF INCONEL 718 FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE METAL INJECTION MOLDING	53
5.1 Abstract.....	53
5.2 Introduction.....	54
5.3 Experimental procedures	55
5.4 Results.....	58
5.5 Conclusions.....	60
CHAPITRE 6 DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	61
6.1 Étude de l'influence de la ségrégation sur la mesure rhéologique.....	61

6.1.1	Présentation et analyse des résultats de thermogravimétrie.....	61
	Calcul de la ségrégation.....	61
6.1.2	Présentation et analyse des résultats rhéologiques.....	63
6.2	Optimisation des mélanges	70
6.2.4	Calcul de l'indice d'injectabilité α_{STV}	70
6.2.5	Choix des meilleurs mélanges	73
CONCLUSION.....		75
RECOMMANDATIONS		77
ANNEXE I	Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode longue directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées.....	79
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		85

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Exemple de liants et ajouts utilisés dans le procédé LPIM.....20
Tableau 3.1	Les 12 mélanges étudiés dans le cadre du projet34
Tableau 3.2	Les quatre (4) méthodes expérimentales utilisées pour l'étude rhéologique37
Tableau 4.1	Nominal volume fraction and melting temperatures of the binders used for the feedstocks46
Tableau 4.2	Rheological parameters of feedstocks.....49
Tableau 5.1	Nominal volume fraction and physical properties of the binders used for the feedstocks56
Tableau 6.1	Résumé des indices alpha et autres paramètres pour les 3 mélanges aux 4 températures testées.....70

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	L'expédition de la poudre de fer en Amérique du Nord4
Figure 1.2	Les ventes annuelles de PIM et MIM5
Figure 1.3	La différence entre les deux types du procédé6
Figure 1.4	Machine à injection haute pression standard7
Figure 1.5	Les étapes de mise en œuvre du LPIM8
Figure 1.6	Machine à injection basse pression9
Figure 1.7	Photo des fours de déliantage (Ste-Marie, 2009)10
Figure 1.8	Processus de densification : (A) particules désorganisées (B) réarrangement des grains, (C) mise en contact, (D) formation des liaisons interparticulaires et (E) diminution de la porosité11
Figure 1.9	Photo des fours de frittage.....11
Figure 1.10	Morphologie des poudres de titane (a) angulaire, (b) arrondie et (c) sphérique (Park et al., 2009).13
Figure 1.11	L'effet de la fraction volumique de solide : (a) critique, (b) excès de poudre et (c) excès de liant.....15
Figure 1.12	Micrographie MEB d'un mélange typique poudre-liant.....16
Figure 1.13	Procédé d'atomisation au gaz de la société LPW Technology17
Figure 1.14	Photo de constituant : (a) cire de paraffine, (b) cire de microcristalline, (c) cire d'abeille, (d) cire de carnauba, (e) éthylène-vinyle acétate et (f) acide stéarique.....19
Figure 1.15	L'effet de type de liant sur le comportement rhéologique de mélange22
Figure 1.16	Schéma explicatif du concept de viscosité.....24
Figure 1.17	Représentation de la loi de Newton pour les fluides; $1 < n$: rhéofluidifiants ; $1 > n$: rhéoépaississants ; $1 = n$: newtoniens26
Figure 1.18	Courbe typique de comportement rhéologique d'un mélange27

Figure 1.19	Viscosité relative en fonction de la fraction volumique de divers solides : modèle de Quemada.....	29
Figure 1.20	Schéma explicatif du phénomène de ségrégation	30
Figure 3.1	Rhéomètre rotationnel Anton Paar.....	36
Figure 3.2	Préchauffage du cylindre "Bob" et du mélange poudre-liant.....	37
Figure 3.3	Machine de thermogravimétrie Perkin Elmer	39
Figure 3.4	Agrandissement du module de pesée de la machine de TGA	39
Figure 3.5	(a) Moule pour pièces cylindriques, (b) Pièce cylindrique et (c) Échantillon prélevé sur la pièce cylindrique et testé en TGA.....	40
Figure 3.6	Courbe de TGA (TOP, maintien 60 min à 90°C) pour un mélange contenant seulement la cire de paraffine.	42
Figure 4.1	SEM micrograph of Inconel 718 powder.....	46
Figure 4.2	Viscosity profiles of feedstocks at different temperatures	47
Figure 4.3	Viscosity of feedstocks as a function of temperature (at $\dot{\gamma}_{ref} = 1160 \text{ s}^{-1}$)	49
Figure 4.4	Moldability index (α_{STV}) of feedstocks at different temperatures (for $\dot{\gamma}_{ref} = 1160 \text{ s}^{-1}$).....	50
Figure 5.1	Les SEM micrograph of Inconel 718 (a) powder only, (b) typical powder-binder mixture.	56
Figure 5.2	Schematic view of molded cylindrical part (a) before longitudinal cutting, and (b) after longitudinal cutting showing the location of specimens for TGA.....	57
Figure 5.3	Typical TGA curves obtained with feedstocks #1, 4 and 6.	59
Figure 5.4	Volume fraction of powder according to the location of the time spent in molten state.....	60
Figure 6.1	Courbes de ségrégation (TOP, MIDDLE, BOTTOM) pour les 12 mélanges aux 3 temps de maintien testés	63
Figure 6.2	Comparaison des méthodes longue et courte directes à 90°C pour les 3 mélanges.....	65

Figure 6.3	Comparaison des méthodes directes et inverses à 90°C pour les 3 mélanges	68
Figure 6.4	Graphique comparatif des indices α_{STV} et de la fraction volumique de poudre pour les 11 mélanges à 90 °C.....	72

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

BW	Cire d'abeille
CIM	Moulage par injection de céramique (<i>ceramic injection molding</i>)
CW	Cire de carnauba
DSC	La calorimétrie à balayage différentiel
EVA	Éthylène-vinyle acétate
HPIM	Moulage haute pression des poudres métalliques (<i>high-pressure metal injection molding</i>)
LPIM	Moulage basse pression des poudres métalliques (<i>low-pressure metal injection molding</i>)
MIM	Moulage par injection des poudres métalliques (<i>metal injection molding</i>)
PE	Polyéthylène
PIM	Moulage par injection de poudre (<i>metal injection molding</i>)
PP	Polypropylène
PW1	Cire de paraffine 1
PW2	Cire de paraffine 2
SA	Acide stéarique
SEM	Microscopie électronique à balayage
TGA	Analyse thermogravimétrique
vol. %	Pourcentage Volumique
wt. %	Pourcentage massique
μMIM	Micro moulage par injection des métaux

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

A	L'aire de la plaque mobile, (m ²)
D	Le diamètre des particules (μm)
d	La distance entre la plaque mobile et la paroi fixe. (m)
E	L'énergie d'activation (J/mol)
F	La force appliquée sur la plaque mobile, (N)
K	Constante (-)
n	Coefficient de sensibilité au cisaillement du mélange
R	La constante des gaz parfaits (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
S	Aire de surface (m ²)
T	La température (°C)
U	La vitesse du fluide en contact avec la plaque mobile (m/s)
U_x	La vitesse du fluide à une position déterminée entre la plaque mobile et la paroi fixe (m/s)
ϕ	Fraction volumique de solide (%)
ϕ_c	Fraction volumique critique de solide (%)
α	L'angle de repos (deg.)
α_{STV}	Indice d'injectabilité (-)
$\dot{\gamma}$	Le taux de cisaillement (s ⁻¹)
η	La viscosité du mélange (Pa·s)
η_0	Constante (-)
η_r	La viscosité relative (Pa·s)
ρ	La densité des particules (g/cm)

INTRODUCTION

Le présent rapport traite du projet de recherche effectué durant deux ans au Laboratoire d'Ingénierie des Produits, Procédés et Systèmes de l'ÉTS de Montréal. Le sujet portait sur le procédé d'injection des poudres métalliques, qui est un procédé utilisé dans l'industrie aéronautique, automobile, biomédicale et plusieurs autres. Ce procédé permet de réaliser de la production en séries importantes à moindre coût. L'avantage de cette technologie de fabrication est de combiner à la fois un faible coût de production et la possibilité de réaliser des pièces de géométrie complexe. Ce procédé produit des pièces de formes relativement similaires à un procédé de fonderie mais il conduit à des résultats de bien meilleure qualité en termes de précision et de détails de surface (German et Bose, 1997a).

Le procédé de moulage par injection des poudres métalliques (MIM) consiste à injecter un mélange de matière plastique et poudre métallique dans une empreinte, à enlever ensuite la phase polymérique puis finalement à fritter le squelette de poudre restant pour obtenir une pièce métallique dense. Ce travail se concentre sur la phase de l'injection du procédé. L'objectif est d'optimiser le procédé d'injection basse pression des poudres métalliques d'Inconel 718, afin de pouvoir produire des pièces de formes complexes à hautes propriétés physiques. Le constructeur Pratt & Whitney Canada est d'ailleurs impliqué dans ce projet, car il a participé par une contribution en nature en fournissant les poudres métalliques et les constituants polymériques. Dans l'hypothèse d'un mélange homogène possédant une bonne répartition de liant, la phase d'injection est déterminante pour fabriquer des pièces satisfaisant les critères souhaités. De cette étape dépend la forme finale de la pièce après densification, ainsi que l'apparition ou non de défauts sur la pièce finale.

Dans un premier chapitre, le procédé de moulage par injection des poudres métalliques est décrit en détail, ensuite la viscosité et le phénomène de ségrégation des mélanges utilisés dans ce procédé sont présentés. Dans le second chapitre, on présentera la problématique et les objectifs à atteindre. Dans le troisième chapitre, on présentera la méthodologie expérimentale. Le quatrième chapitre est une mise en contexte des travaux présentés dans le

premier article qui étudie l'influence des liants polymériques sur les propriétés rhéologiques et la moulabilité des mélanges poudre-liant utilisés en LPIM. Dans le cinquième chapitre l'étude de la ségrégation est menée grâce à l'appareil thermogravimétrie (TGA), cette partie présentée dans le deuxième article. L'objectif de cet article est d'étudier l'effet de différentes compositions polymériques sur la ségrégation du mélange. Le sixième chapitre a comme objectif d'étudier l'influence de la ségrégation sur les propriétés rhéologiques. Le but était de réaliser des expériences sur des mélanges et d'analyser les résultats obtenus afin de se rapprocher des meilleures compositions ; qui permettrait à la fois aux pièces d'avoir de bonnes propriétés, mais aussi de garantir une mise en œuvre aisée du procédé. Enfin, la conclusion comporte un bref résumé des principaux résultats ainsi que quelques recommandations sur les axes vers lesquels il serait intéressant d'orienter les futurs travaux de recherche sur la viscosité et la ségrégation des mélanges poudre-liant utilisés en LPIM

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce premier chapitre présente le contexte de la métallurgie des poudres, les techniques de mises en forme à partir des poudres métalliques et ensuite le moulage par injection des poudres métalliques. Par la suite, les notions de viscosité et de ségrégation des mélanges seront présentées dans leur contexte de moulage par injection des poudres.

1.1 Métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres (en anglais *Powder Metallurgy, PM*) est une partie de la métallurgie traitant de la production des poudres de métaux ou d'alliages ainsi que de la fabrication de produits à partir de ces poudres par application de procédés de mise en forme et de frittage. La PM est un procédé métallurgique qui n'implique habituellement pas la fusion complète des poudres. Elle permet la fabrication de certaines pièces en alliages à très haut point de fusion en matériaux poreux qui seraient très difficiles à obtenir par une autre technique. La forme de la pièce est donnée par l'intermédiaire d'une matrice, avec possibilité de démoulage. Selon le procédé, différents paramètres interviennent comme la température d'injection et de moule, la vitesse, la pression, la force de serrage(German et Bose, 1997a). La pièce compactée à froid est densifiée par frittage dans un four. La pièce finale ainsi réalisée présente la forme, les tolérances dimensionnelles et les propriétés mécaniques désirées. En 2013, l'expédition de la poudre de fer en Amérique du Nord a augmenté de 4.62% (environ 364 457 mt), dépassant le seuil de 362 880 mt pour la première fois en 2007 (Figure 1.1), la portion des pièces fabriquées par la PM de ce montant a augmenté un peu plus de 5% (environ 327.643 mt) (Pfingstler, 2014). La Figure 1.1 présente l'expédition de la poudre de fer en Amérique du Nord en fonction des domaines d'utilisation.

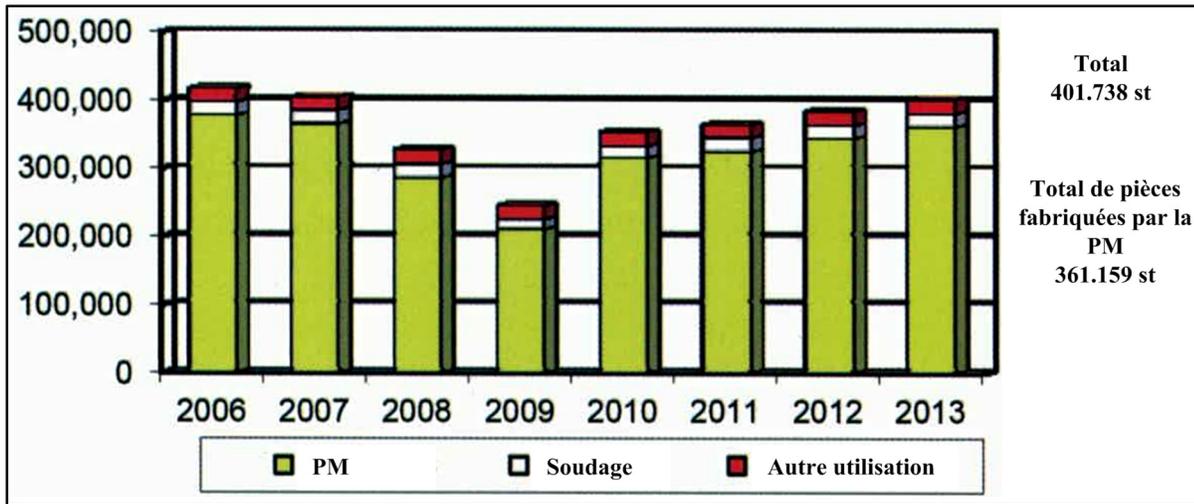


Figure 1.1 L'expédition de la poudre de fer en Amérique du Nord
(1 st (short tonne) = 0.9072 tonne) (Pfungstler, 2014)

1.2 Moulage par injection de poudres métalliques

Les précédentes évaluations dans le domaine du moulage par injection de poudres (PIM) ont été mises à jour en 2008 pour suivre les récents changements. Les ventes mondiales de PIM ont dépassé le seuil de \$1 milliard et vont probablement correspondre environ \$1065 millions pour l'année 2007. Au cours des dernières années, la plupart de la publicité est venue du succès de moulage par injection de poudre métallique (MIM). Les domaines d'applications de MIM sont les secteurs de l'armement, de l'aéronautique, de la médecine ou encore de la biotechnologie (German et Bose, 1997a). Malgré quelques limitations comme le prix de certaines poudres ou la difficulté du déliantage des pièces plus épaisses, le MIM est un procédé en croissance. Selon un article paru aux États-Unis dans le magazine PIM international. Le marché mondial du moulage par injection de poudre (PIM) est estimé à 1,4 milliard de dollars en 2009 et devrait croître à 2,7 milliards de dollars dans les prochaines années, avec une répartition de 70% pour le procédé MIM (injection de métal) et 30% pour le procédé CIM (injection de céramique). Dans les années 1980, le marché MIM seul se situait à 20 millions de dollars (German, 2008). Il se tourne actuellement vers de nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée comme l'acier Maraging, les alliages de titane ou encore les superalliages. Pour MIM en 2007, les ventes ont atteint environ 800 millions de dollars. La

Figure 1.2 montre les ventes annuelles de PIM et MIM depuis que les statistiques ont été compilées. (German et Bose, 1997a).

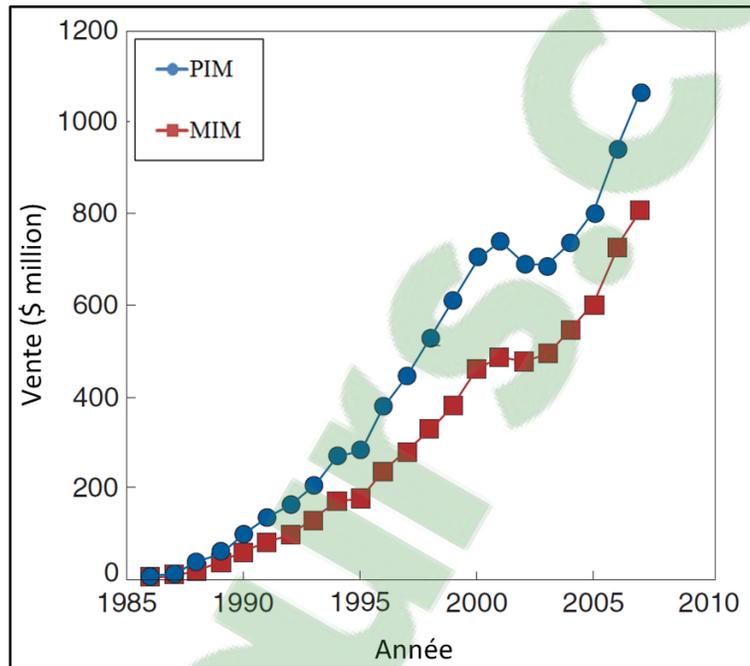


Figure 1.2 Les ventes annuelles de PIM et MIM (German et Bose, 1997a)

Le moulage par injection des poudres métalliques (*Metal Injection Molding* ou *MIM* en anglais) est une technique de fabrication rapide à haute valeur ajoutée. Cette technologie permet de fabriquer des pièces possédant la complexité des pièces coulées tout en générant les propriétés mécaniques des pièces corroyées et rentable pour des productions en grande séries mais aussi en petite séries lorsqu'il est question du MIM à basse pression (German, 1996). Initialement développé pour les poudres de céramiques dans les années 1920, le moulage à basse pression a été adapté aux poudres métalliques dans les années 1970. Cette méthode de fabrication permet d'obtenir des formes complexes avec de faibles intervalles de tolérances (environ 0.3% sur les côtes de celles-ci) ainsi qu'un fini intéressant (2.5 à 5 μm) (Vervoort, Vetter et Duszczyk, 1996). Les propriétés mécaniques des pièces obtenues sont excellentes (90% de la résistance à la traction d'une pièce usinée), bien meilleures que celles des pièces coulées. Enfin, le procédé MIM possède un ratio « *buy to fly* » très élevé car il

entraîne peu de perte de matière en permettant d'utiliser des mélanges non injectés une seconde fois.

La Figure 1.3 montre les principales variantes du procédé MIM. Le procédé MIM conventionnel à haute pression (aussi appelé en anglais *High-Pressure Metal Injection Molding, ou HPIM*) utilise des liants polymériques à haute température de fusion et haute viscosité tels que le polyéthylène ou le polypropylène. Le moulage par injection basse pression de poudres métalliques (aussi appelé en anglais *Low-Pressure Metal Injection Molding, ou LPIM*) utilise quant à lui des liants polymériques à base de cire (de paraffine, d'abeille ou de carnauba) possédant une viscosité et température de fusion relativement faibles. Dans ce projet, la variante étudiée du MIM sera le moulage par injection basse pression des poudres métalliques, requérant des mélanges à viscosités relativement faibles afin d'être injectables à des pressions réduites d'environ 700 kPa.

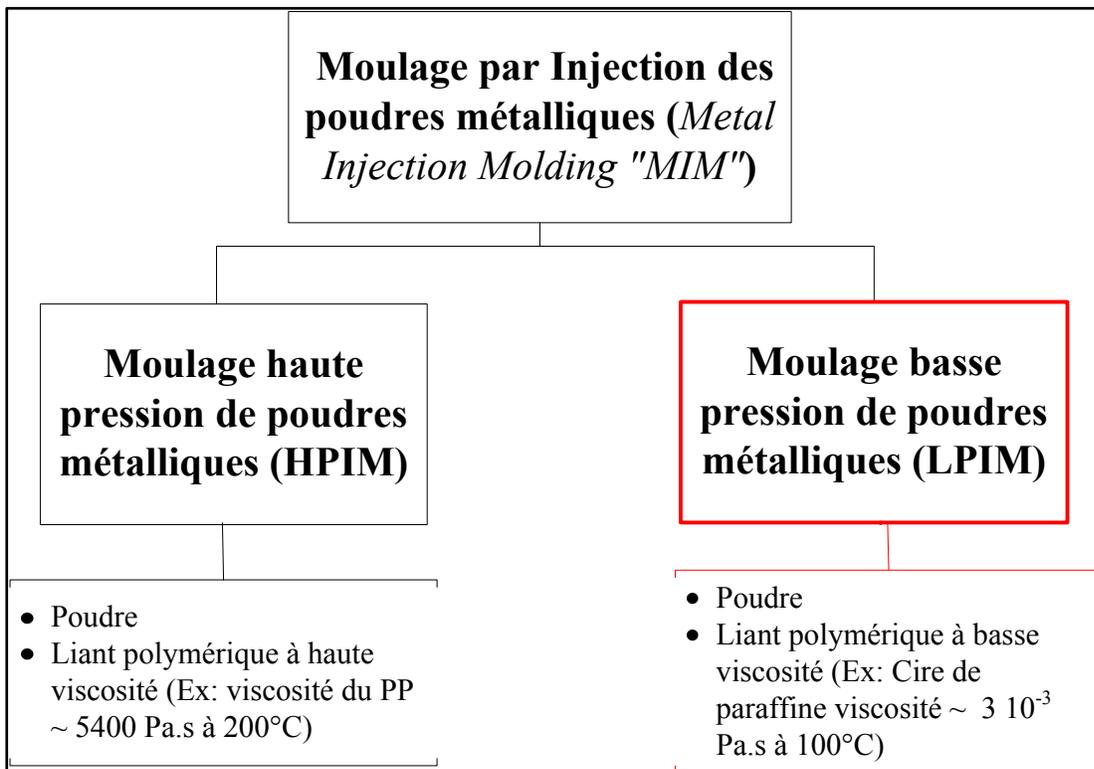


Figure 1.3 La différence entre les deux types du procédé

1.2.1 Le procédé de moulage à haute pression (HPIM)

Le procédé HPIM comprend quatre étapes de transformation principales qui consistent à mélanger un système de poudre et de liant, mouler par injection le mélange poudre/liant, déliant la pièce et fritter la pièce. Dans ce procédé des liants polymériques à haute température de fusion et haute viscosité tels que le polyéthylène ou le polypropylène sont utilisés. L'utilisation de tel liant nécessite l'utilisation de pression d'injection de l'ordre de 200 MPa et des forces de serrage de moule d'environ 100 Tonnes. La Figure 1.4 présente une machine à injection haute pression standard.

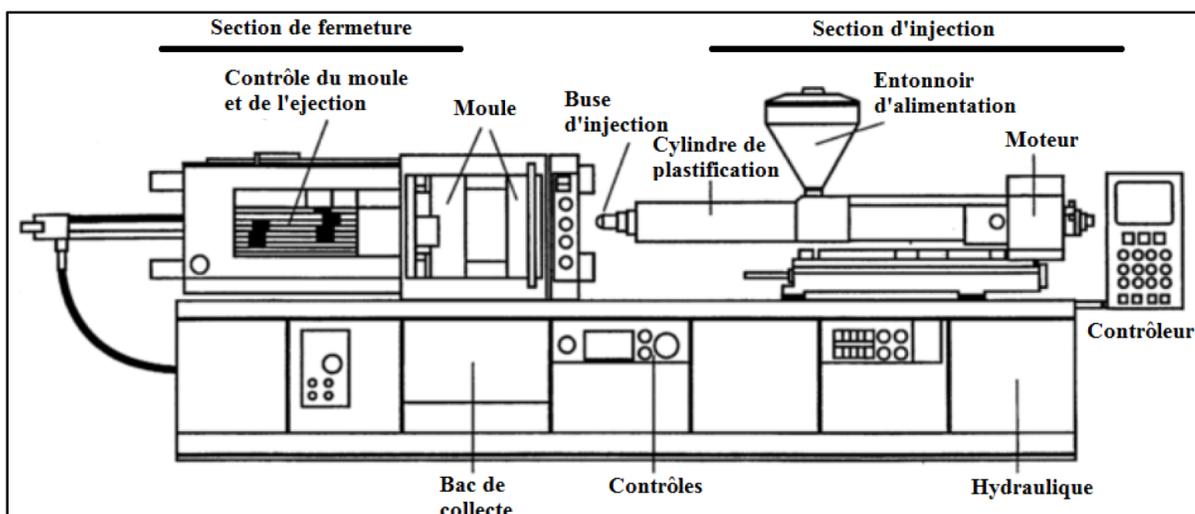


Figure 1.4 Machine à injection haute pression standard (Heaney, 2012b)

Dans les dernières années, un autre procédé a commencé de se développer, c'est le miro-MIM (μ MIM). Ce procédé est une variation de HPIM (German, 1996), utilisée pour la fabrication de pièces de taille micrométrique. Il comporte aussi quatre étapes de transformation principales, de même que le procédé HPIM. Néanmoins, il a quelques particularités par rapport au procédé HPIM (German, 1996). Tout d'abord, la différence provient de la spécificité des équipements de procédé μ MIM par rapport au moulage où la matière première et les résultats finals sont différents. En fait, la taille des poudres métalliques est plus fine ($5 \mu\text{m}$ ou moins). En plus, le temps de cycle est plus long (même

température de moule et d'injection). À cause de la petite tailles des pièces, des problèmes de démoulages et de manipulation des pièces apparaissent (German, 1996)

1.2.2 Le procédé de moulage à basse pression (LPIM)

Le procédé de LPIM se décompose en quatre étapes, résumées à la Figure 1.5. L'étape #1 : consiste à préparer le mélange de poudre et de liant. Les constituants sont placés dans un mélangeur puis chauffés à une température légèrement supérieure au point de fusion du liant. L'objectif est de faire fondre le liant sans le dégrader thermiquement. Par la suite, le mélangeur permet d'homogénéiser les constituants solides (la poudre) et liquides (le liant).

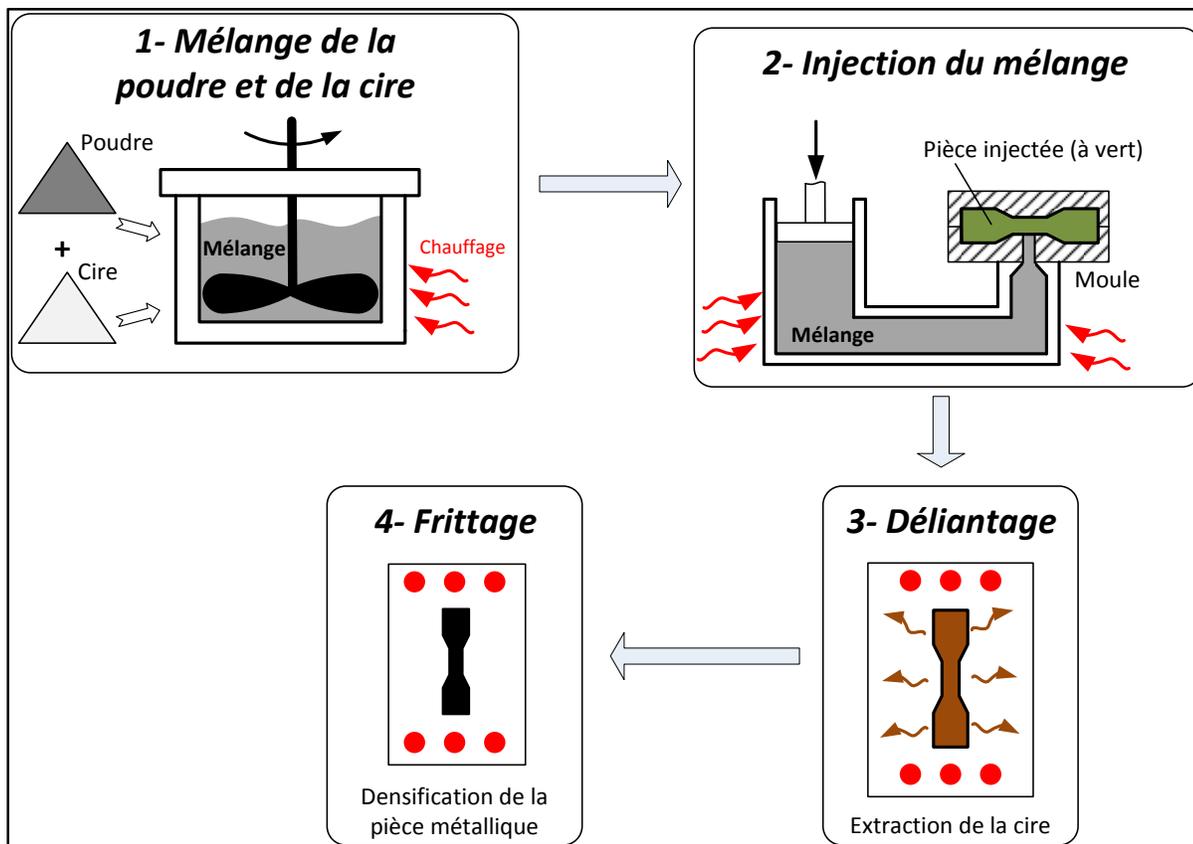


Figure 1.5 Les étapes de mise en œuvre du LPIM adapté de (German et Bose, 1997a)

L'étape #2 consiste à injecter le mélange obtenu dans un moule à l'aide d'une presse à injection basse pression. La pièce obtenue est dite « verte » et ses dimensions sont supérieures à celles requises, car il faut prévoir son rétrécissement ultérieur dû au déliantage et au frittage. La Figure 1.6 présente un schéma explicatif d'une machine à injection basse pression.

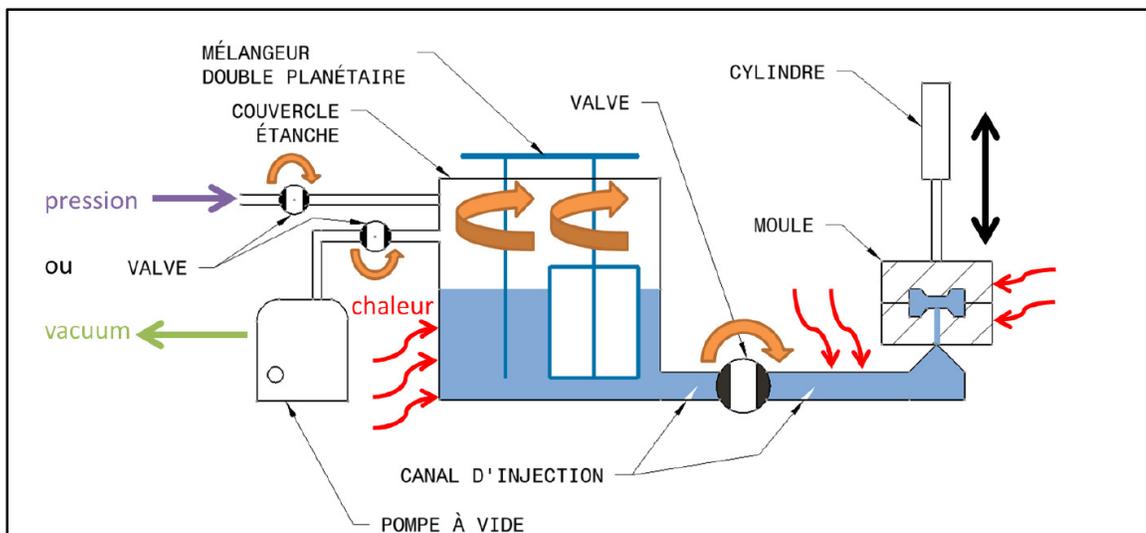


Figure 1.6 Machine à injection basse pression (Lamarre, 2016; Mangels, 1994a)

L'étape #3 consiste à extraire du liant que contient la pièce « verte » pour ne conserver que la poudre. Diverses techniques peuvent être employées, comme le déliantage thermique, le déliantage par solvant ou encore une combinaison des deux. Pour le déliantage thermique, les pièces moulées seront posées sur un plateau et seront introduites dans un four de déliantage (Figure 1.7) où la température augmente jusqu'à la température de dégradation des liants utilisés, suivant des cinétiques de montées en température très lentes et sous atmosphère bien contrôlée (air, vide ou gaz). Il faut faire en sorte que la pièce conserve sa forme entre les étapes de déliantage et de frittage, afin d'obtenir les dimensions et les caractéristiques requises. La pièce sans liant est dite « brune ». Cette étape se doit d'être menée à bien, afin d'obtenir une pièce non déformée, et exempte de vides internes. Il est également important qu'au cours de cette étape, la décomposition du liant ne contamine pas le four de déliantage étant donné que le déliantage se fait généralement en même temps que l'étape de pré-frittage. Il faut donc adapter le cycle de chauffage de manière à ne pas vaporiser trop vite le liant.

Diverses techniques de déliantage peuvent être employées. Cependant, ce procédé n'étant pas utilisé dans la présente étude, il ne sera pas présenté plus en détail ici.



Figure 1.7 Photo des fours de déliantage (Ste-Marie, 2009)

L'étape #4 consiste à fritter la pièce à l'aide d'un four (Figure 1.9), suite au déliantage le chauffage est à une température plus élevée, ce qui va densifier la pièce par diffusion à l'état solide des particules de poudres. Activée thermiquement, celle-ci ne peut survenir que lorsque les poudres sont suffisamment proches les unes des autres, c'est-à-dire au maximum une distance interatomique. Le frittage ne doit pas être confondu avec la fusion, car la température de fusion des poudres n'est jamais atteinte. Cette diffusion provoque un resserrement des poudres les unes par rapport aux autres, et donc un rétrécissement de la pièce qui peut atteindre plusieurs points de pourcentage (ex. 10% pour l'acier inoxydable (Nor et al., 2014) et 25% pour l'alumine (German et Bose, 1997a)). La Figure 1.8 décrit les étapes de processus de densification.

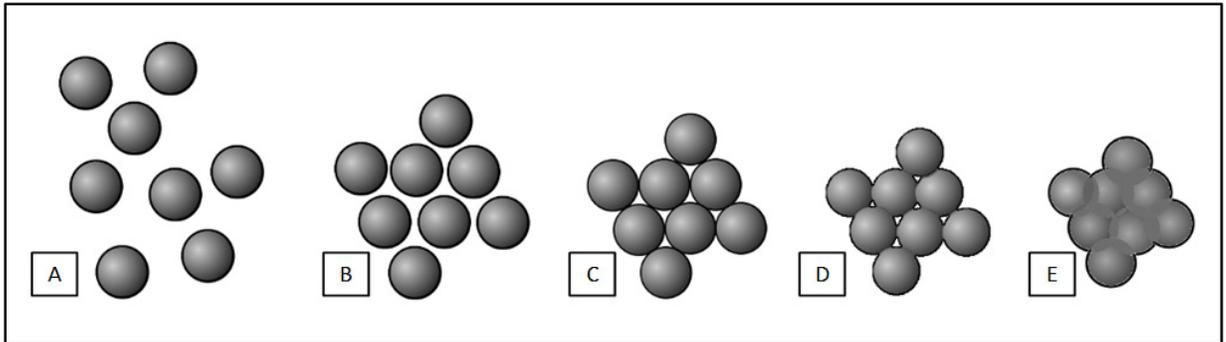


Figure 1.8 Processus de densification : (A) particules désorganisées (B) réarrangement des particules, (C) mise en contact, (D) formation des liaisons interparticulaires et (E) diminution de la porosité (MOURIER, 2016)

La densité finale d'une pièce frittée est généralement très proche de celle de la densité théorique du matériau si le procédé a été correctement effectué. La Figure 1.9 présente des fours utilisés pour le frittage.



Figure 1.9 Photo des fours de frittage (Ste-Marie, 2009)

1.2.3 Constituants du mélange

Cette partie présente en détail les constituants des mélanges utilisés dans le procédé LPIM. Les poudres métalliques et ses principales caractéristiques telle que la taille, la forme, la fraction volumique et leur distribution dans le mélange, dans un second temps le liant polymérique et les ajouts, seront présentés.

La poudre métallique

Les poudres métalliques sont tout ce qui reste du mélange initial (poudre et liant) qui vont contribuer à la construction de la pièce finale. Elles possèdent diverses caractéristiques physico-chimiques qui vont influencer leur mise en œuvre au sein du processus de LPIM, ainsi que les propriétés finales des pièces obtenues. Ces caractéristiques sont la taille, la forme, la fraction volumique et leur distribution dans le mélange.

Les tailles de particules non agglomérées sont variables selon la nature du matériau et le procédé de fabrication utilisé, mais sont généralement comprises entre 10 μm et 20 μm (Figure 1.10.). La taille influence le tassement des particules, et donc la densité finale de la pièce frittée car la diffusion est facilitée si les particules sont proches les unes des autres. Elle influence également la viscosité du mélange injectable et le chargement solide critique (Ibrahim, Muhamad et Sulong, 2009) car plus les particules sont fines, plus il y a de surface de contact entre les poudres tassées et donc plus de friction inter particulaire s'opposant à l'injection. Il existe donc une notion d'optimisation de la taille de la poudre entre le désir d'obtenir une grande densité finale et la facilité d'injection pendant la mise en forme. Un mélange de poudres de tailles variables (grossières et fines) est généralement utilisé pour que les particules fines glissent dans les interstices laissés entre les grosses poudres, et ainsi réduire drastiquement la quantité de vides présents dans le mélange et améliorer la densité frittée tout en profitant d'une injectabilité améliorée avec les grosses poudres (German et Bose, 1997a).

L'aire de surface spécifique est donnée par la formule suivante :

$$S = \frac{6}{\rho * D} \quad (1.1)$$

Avec ρ la densité des particules et D leur diamètre, elle aide à prédire le comportement en frittage des poudres. En effet, l'énergie de surface de celles-ci est proportionnelle à S , et facilite le frittage. S permet aussi de mieux comprendre le phénomène de friction interparticulaire, car plus l'aire de surface est importante, plus le phénomène de friction sera favorisé par le contact entre les poudres.

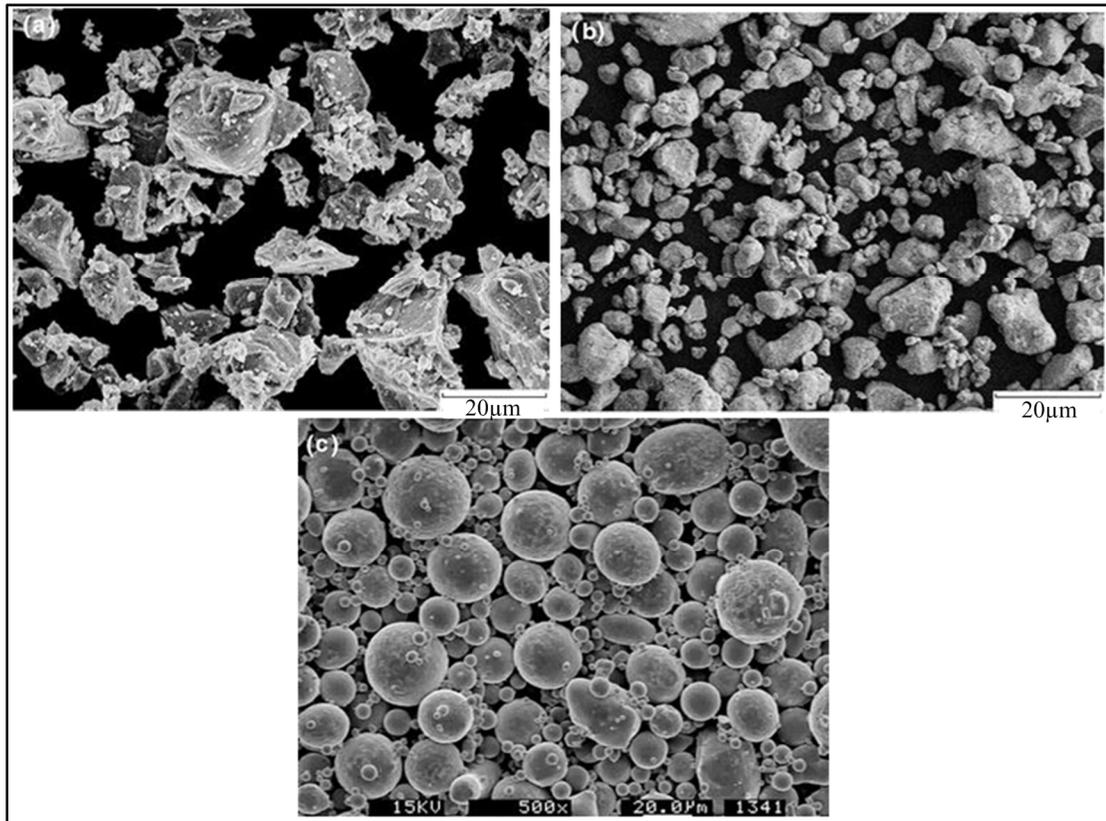


Figure 1.10 Morphologie des poudres de titane (a) angulaire, (b) arrondie et (c) sphérique (Park et al., 2009).

La forme sphérique, parallélépipédique, irrégulière, anguleuse peut être observée et caractérisée par microscopie électronique à balayage. De la même manière que la taille des particules, la forme des poudres aura une influence sur leur densité de tassement, sur la

densification (présence ou non de porosités) et la distorsion de la pièce après frittage, mais aussi sur la viscosité du mélange à cause des variations de friction inter particulaire (German et Hens, 1992; Mannschatz, Müller et Moritz, 2011).

La friction inter particulaire correspond au frottement entre les particules au niveau de leurs surfaces de contact. Elle favorise l'augmentation de viscosité du mélange poudres-liant et améliore la tenue de la pièce au déliantage (la friction joue alors dans une moindre mesure le rôle du liant et permet de conserver la cohésion entre les particules avant le frittage), mais va à l'encontre d'une bonne injectabilité si trop élevée. Une mesure de la friction inter particulaire peut être celle de l'angle de repos α , qui détermine la tenue au cisaillement d'une masse de poudre déterminée et préalablement tassée par vibration lorsqu'on l'incline selon un angle α .

La fraction volumique de poudres est aussi une caractéristique importante du mélange LPIM. Si le chargement solide est trop faible, la viscosité sera certes faible et le mélange facilement injectable, mais la pièce ne se tiendra pas au déliantage car il n'y aura pas assez de poudres (et donc pas de contacts entre elles) dans le mélange pour assurer l'intégrité structurelle de la pièce (Figure 1.10.c). Elle n'aura par conséquent ni les bonnes dimensions ni les bonnes propriétés mécaniques à l'issue du déliantage et frittage. Un chargement solide trop élevé (Figure 1.10.a) n'est pas non plus souhaitable car le manque de liant résultera en une viscosité trop élevée (Cao, Rhee et Chung, 1991) et l'impossibilité de combler les vides inters particulaires, qui provoqueront des fissures au déliantage et/ou au frittage. De plus, plus la fraction volumique de poudres augmente plus le mélange devient visqueux ce qui engendre une diminution de l'injectabilité (Quemada, 1977). Le bon compromis consiste donc à choisir le chargement solide légèrement en dessous (2 à 5%) du chargement solide critique (dépendant du mélange) et déterminable par essais de rhéologie de couple et de mesures de densité (Hidalgo, Jiménez-Morales et Torralba, 2012), qui correspond à la configuration dans laquelle les particules sont tassées au maximum sans pression extérieure, et où tous les vides sont comblés par du liant (German et Bose, 1997b). Cette fraction est définie comme le rapport du volume de poudre sur le volume total de poudre et liant. À partir

de ce chargement, l'apparition de forces capillaires voulant attirer les particules ensemble afin de combler les vides naissants, et augmentant de ce fait la friction inter particulaire font croître la viscosité de manière inconsidérée : le mélange devient alors impossible à injecter (se comporte comme un quasi-solide). Le fait d'être légèrement inférieur au chargement solide critique (Figure 1.10.b). Procure un petit excès de liant, qui jouera un rôle de lubrifiant et facilitera d'autant plus l'injection du mélange.

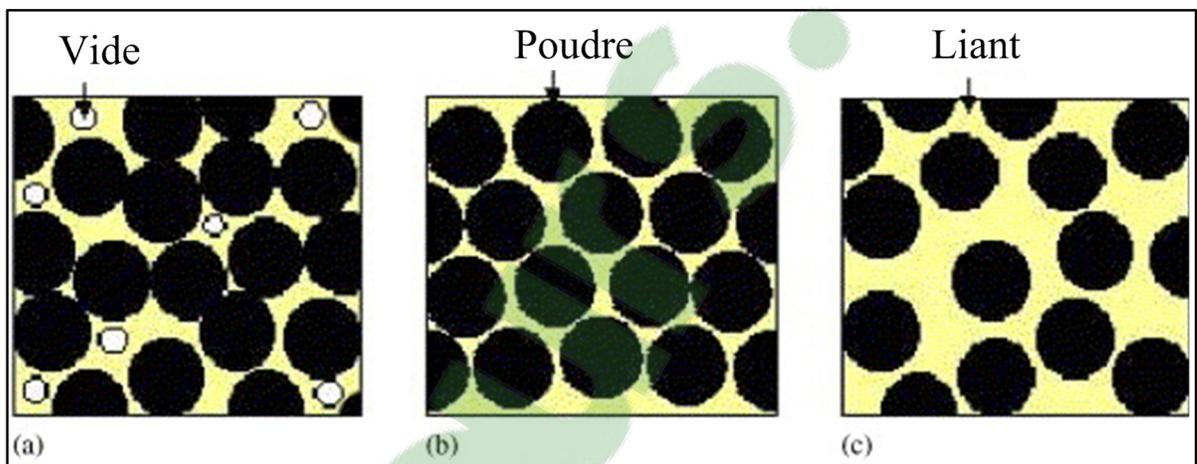


Figure 1.11 L'effet de la fraction volumique de solide : (a) critique, (b) excès de poudre et (c) excès de liant (Li, Li et Khalil, 2007)

La distribution homogène au sein du mélange dépend de la ségrégation des poudres au sein du mélange poudres-liant en fonction de la viscosité du liant et des densités respectives de la poudre et du liant. Le phénomène de ségrégation est présenté en détail à la section 1.4. Après la ségrégation, le mélange sera non homogène, et cela aura une influence sur les étapes de déliantage et de frittage de la pièce ; ainsi que sur son aspect final et ses propriétés mécaniques. Un mélange non homogène aura également de grandes variations de viscosité car certaines zones contiendront plus de poudres (haute viscosité) et d'autres plus de liant (faible viscosité) ; ce qui le rendra difficile à injecter. L'inhomogénéité peut également avoir des conséquences sur l'usure des équipements de mélangeage ainsi que sur la contamination du mélange (Ibrahim, Muhamad et Sulong, 2009). L'agglomération des particules (phénomène fréquent si les poudres sont fines) nuit également à la densité de tassement des particules, à l'homogénéité du mélange et à son injectabilité (Suri et al., 2003a). C'est

pourquoi il est important d'adapter le mélange ainsi que la méthode de mélangeage de manière à favoriser la destruction des potentiels agglomérats. La Figure 1.12 montre la distribution observée par le MEB.

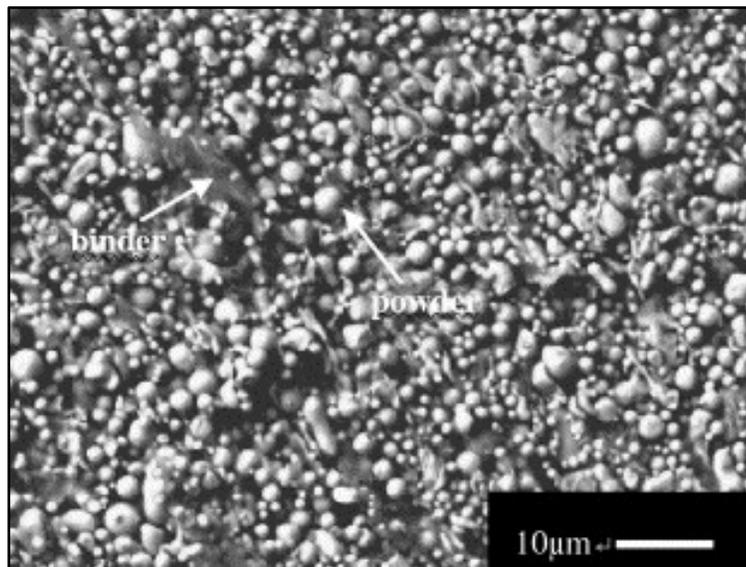


Figure 1.12 Micrographie MEB d'un mélange typique poudre-liant (Liu et al., 2005)

Les poudres utilisées en LPIM sont habituellement fabriquées par atomisation (Figure 1.12). L'alliage liquide passe au travers d'un embout auquel est connectée une source de gaz qui vient frapper le jet de liquide, provoquant la séparation de celui-ci en fines gouttelettes qui se solidifient ensuite au cours de leur chute et finissent leur course sous forme de poudres dans une chambre de collection. Cette méthode produit des particules sphériques sans vides internes. La Figure 1.13 présente un schéma explicatif du procédé d'atomisation au gaz de la société LPW Technology.

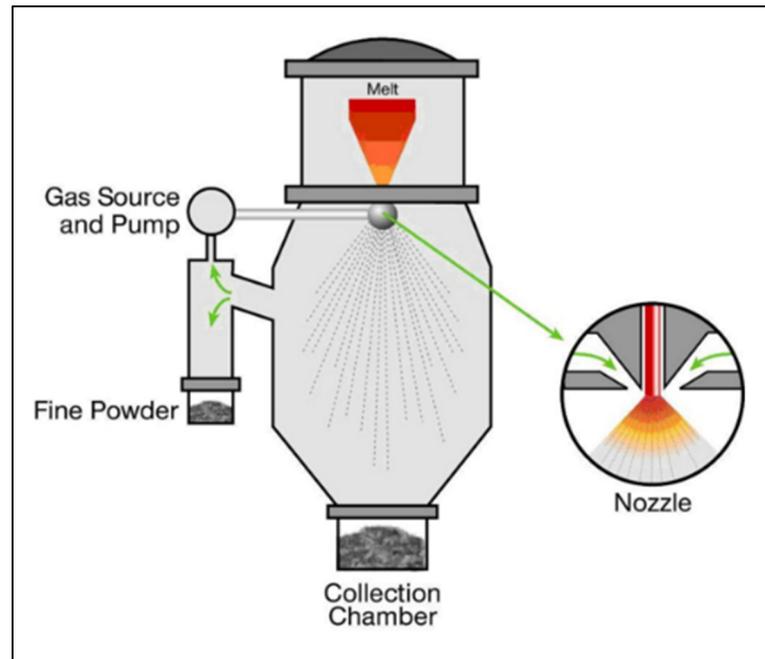


Figure 1.13 Procédé d'atomisation au gaz de la société LPW Technology (German, 2005)

Comme il est rarement (voire jamais) possible d'obtenir toutes les propriétés désirées avec une seule poudre, il faut alors effectuer des mélanges de poudres, et faire des compromis entre les caractéristiques de chacune d'entre elles. Les attributs d'une poudre dite «idéale» pour le LPIM sont résumés ci-dessous, compte tenu des explications citées au préalable.

- Les particules doivent être fines (entre 10 μm et 20 μm) et de forme sphérique;
- Elles ne doivent pas s'agglomérer : effectuer un mélangeage adapté;
- Elles doivent avoir des surfaces propres : cela permet une meilleure mouillabilité des surfactants ainsi qu'une bonne interaction chimique avec le liant (voir après). La diffusion atomique à l'interface poudre-poudre sera également facilitée si les surfaces de contact sont propres;
- Elles doivent pouvoir se compacter très fortement sans créer de vides internes;
- Elles ne doivent pas ségréger dans le mélange;
- Elles ne doivent pas augmenter de façon inconsidérée la viscosité du mélange;

- Elles ne doivent pas présenter de dangers toxique ou explosif ni de porosités internes (Hidalgo, Jiménez-Morales et Torralba, 2012).

Le liant

Au sein du procédé de LPIM, le rôle principal du liant est de transporter la poudre pendant l'injection et d'assurer la cohésion des poudres entre elles et de préserver la forme de la pièce jusqu'au déliantage puis au frittage. Il n'intervient cependant pas dans la composition finale du matériau fritté, car il est retiré avant le frittage pendant l'étape de déliantage. Tout comme pour les poudres, le choix du meilleur liant est une affaire de compromis entre plusieurs constituants. Dans la plupart des cas, le liant est un système multi-composant avec un constituant primaire qui dicte les propriétés rhéologiques de base et un constituant secondaire qui peut également être ajouté pour adapter le mélange à la particularité de la situation. Dans le cadre de ce procédé, généralement les constituants primaires (de structure) sont les cires, tandis que les surfactants et épaississants jouent le rôle de modificateurs (constituant secondaire). Il existe différents types de liants, comme les thermoplastiques, les thermodurcissables, les systèmes à gel ou les inorganiques. La Figure 1.14 présente les constituants de liant utilisés dans ce projet.



Figure 1.14 Photo de constituant : (a) cire de paraffine, (b) cire de microcristalline, (c) cire d'abeille, (d) cire de carnauba, (e) éthylène-vinyle acétate et (f) acide stéarique

Les constituants primaires utilisés dans ce procédé sont des polymères thermoplastiques, c'est-à-dire des matériaux constitués d'un ensemble de chaînes carbonées plus ou moins ordonnées (amorphes ou semi-cristallins). De cet ordonnancement ainsi que de la chimie des monomères constitutifs des chaînes dépendent les caractéristiques de ces matériaux ; comme leur température de fusion (si existante, absence pour les amorphes), leur rigidité ainsi que leur viscosité. La longueur des macromolécules influencera également la viscosité du liant, car plus les chaînes seront longues, plus elles auront tendance à s'enchevêtrer ce qui rendra difficile leur mise en mouvement et donc leur écoulement (Barnes, Hutton et Walters, 1989a). Des chaînes courtes entraînent une faible viscosité, mais aussi une pièce finale dotée de propriétés isotropes : en effet, les chaînes n'étant pas longues, elles n'ont pas tendance à s'orienter selon une direction privilégiée. Par ailleurs, une augmentation de température facilite le mouvement des chaînes entre elles et donc leur désenchevêtrement, ce qui permet à la viscosité de diminuer.

Une faible viscosité permet une injection aisée, car le taux de cisaillement n'a pas besoin d'être trop élevé pour forcer la matière dans l'empreinte du moule. De plus, un léger excès de

liant peut jouer le rôle de lubrifiant lors de l'injection (Barnes, Hutton et Walters, 1989a). Cependant cela augmente aussi le risque de séparation poudre-liant au sein du mélange, du fait de leur grande différence de densité (Demers, Turenne et Scalzo, 2015b); et donc l'apparition d'une ségrégation, phénomène à éviter à tout prix. À l'opposé, une viscosité plus importante serait profitable aux opérations de mélangeage et de refroidissement du mélange après injection du fait de la diminution de la ségrégation, mais cela se ferait au détriment de l'injectabilité du mélange, qui nécessiterait alors un très fort taux de cisaillement, c'est-à-dire l'application d'une très forte pression (bien supérieure aux 700 kPa requis pour le LPIM) de la part de la presse à injecter, et donc l'utilisation d'un appareillage très imposant et cher. Le liant se doit de faciliter l'écoulement du mélange dans le moule. Pour cela, divers agents, appelés surfactants (constituant secondaire), peuvent être utilisés.

Le coefficient d'expansion thermique du liant varie selon les liants et permet, s'il est plus élevé que celui des poudres, de diminuer le chargement en solide (en vol%) du mélange : cela entraîne une baisse de viscosité et donc une augmentation de l'injectabilité mais également de la ségrégation (Liu et al., 2005). Ce phénomène survient en parallèle de la baisse naturelle de viscosité due à l'augmentation de température. Le fait d'avoir une faible expansion thermique peut aussi permettre de réduire les défauts lors du refroidissement de la pièce injectée. Dans le procédé LPIM, plusieurs liants à faibles viscosités ont été étudiés, tous constitués de cires de différentes natures. La liste de ces liants ainsi que des ajouts employés est disponible dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Exemple de liants et ajouts utilisés dans le procédé LPIM
(Demers, Turenne et Scalzo, 2015a)

Liant	Température de fusion (°C)	Densité (g cm ⁻³)
Cire de paraffine	55	0.90
Cire microcristalline	63	0.8
Cire d'abeille	65	0.96
Cire de carnauba	84	1.00
Acide stéarique	62	1.00
Éthylène vinyle d'acétate	86	0.94

Ces constituants ont été utilisés seuls ou mélangés ensemble dans des quantités définies. Ils ont été choisis pour leurs propriétés physiques et chimiques, qui correspondent bien au LPIM. En effet, ils possèdent des températures de fusion relativement basses, une bonne capacité à interagir chimiquement avec les poudres (mouillabilité), ainsi que des macromolécules courtes leur attribuant des viscosités relativement faibles et peu de contraintes résiduelles de moulage. Ces faibles masses molaires leur garantissent une haute volatilité, ce qui aide à leur déliantage. Ils leur facilitent l'injection, sachant que l'on compte sur le chargement solide et sur l'agent épaississant pour donner l'augmentation de viscosité nécessaire à la non-ségrégation du mélange. Ils possèdent enfin de faibles coefficients d'expansion thermique, ce qui évite aux pièces injectées de trop se déformer au refroidissement ; et sont relativement peu chères à l'achat.

Les constituants secondaires sont utilisés pour apporter les propriétés manquantes au mélange poudre-liant, afin d'optimiser le procédé de LPIM et d'obtenir une pièce possédant les caractéristiques recherchées à la fin du processus. Les deux principaux constituants sont détaillés ci-après. Les surfactants sont utilisés afin d'augmenter la mouillabilité de la surface des particules pour que celles-ci aient une meilleure compatibilité chimique avec le liant ; ce qui facilite le moulage. Pour ce faire, ces agents de couplage interfaciaux créent des ponts chimiques entre les poudres et le liant en enrobant les particules, afin de diminuer l'énergie d'interface poudre-liant et donc la viscosité du mélange. Certains comme l'acide stéarique,

améliorent également la dispersion des poudres dans le liant au cours du mélangeage ainsi que le chargement solide ; sans pour autant perturber les propriétés d'écoulement du mélange (Mannschatz, Müller et Moritz, 2011; Omar, 2001). La Figure 1.15 présente l'effet du liant sur le comportement rhéologique de mélange.

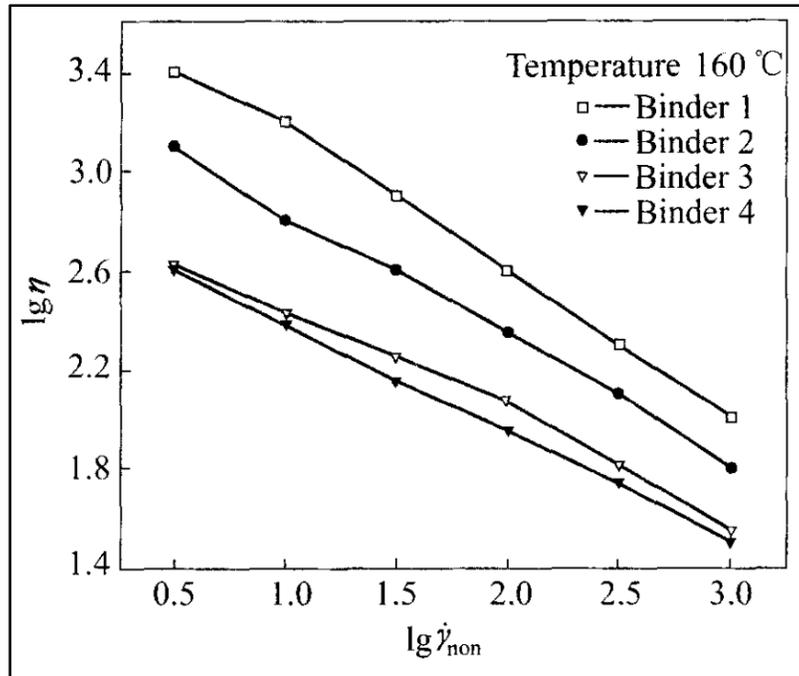


Figure 1.15 L'effet de type de liant sur le comportement rhéologique de mélange (Li et al., 2007b)

Les épaississants sont utilisés afin d'augmenter de façon contrôlée la viscosité d'un mélange poudre-liant. Ainsi, la viscosité n'est pas trop faible, ce qui permet au mélange d'éviter de trop ségréger. Leur dosage va de pair avec ceux des surfactants, afin de pouvoir produire un mélange à la fois aisément injectable et peu ségrégeant.

L'homogénéité du mélange étant crucial, le mélangeage requiert l'emploi d'un taux de cisaillement suffisamment important mais non excessif, afin de ne pas endommager les poudres, surchauffer et dégrader le liant ou encore provoquer la séparation des composants du mélange. Le but est d'obtenir une poudre uniformément dispersée au sein du liant, sans agglomérats ni porosités internes. Les poudres fines ayant une tendance importante à

s'agglomérer, le temps de mélangeage doit être augmenté en conséquence. L'homogénéité peut être évaluée par une mesure de densité, par un essai de rhéologie capillaire ou encore une mesure de couple de mélangeage (German et Bose, 1997b).

Il existe deux méthodes possibles de mélangeage :

- Mélangeage à sec de la poudre et du liant, puis placement du tout dans un formulateur;
- Chauffage du liant, puis ajout des poudres au liant fondu.

Le mélangeage peut être finalisé sous vide afin de dégazer le mélange, ce qui évite l'apparition de défauts ultérieurs dans les pièces.

1.3 Comportement rhéologique des mélanges

En LPIM, la caractérisation des propriétés rhéologiques des mélanges permet d'étudier son comportement à l'étape de l'injection. La rhéologie est la science des lois de comportement des matériaux qui lient, à un instant donné, les contraintes aux déformations ou aux vitesses de déformation. On retrouve, dans cette science, plusieurs concepts qui permettent de décrire des comportements comme l'élasticité, la plasticité, la viscosité, etc. (Munson, Young et Okiishi, 1990). Le concept qui est le plus utile dans notre cas est la viscosité. La viscosité détermine essentiellement la déformation dans le temps d'un fluide soumis à une contrainte de cisaillement. Le schéma représenté à la Figure 1.16 permet de mieux comprendre ce qu'est la viscosité η . Sur ce schéma, un fluide vient séparer une paroi fixe d'une plaque mobile soumise à une force F .

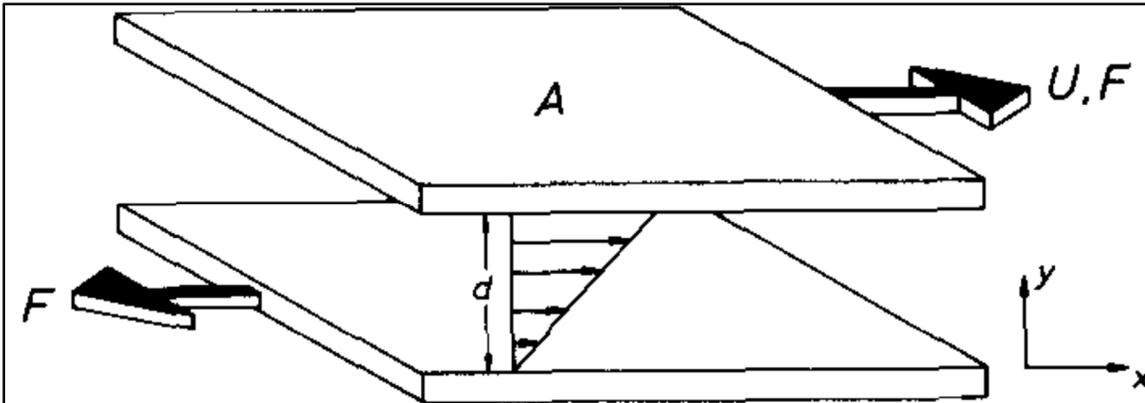


Figure 1.16 Schéma explicatif du concept de viscosité.(Barnes, Hutton et Walters, 1989a)

Selon la loi de Newton la contrainte de cisaillement est reliée au cisaillement dans ce cas d'écoulement simple par l'équation (1.2).

$$\tau = \frac{F}{A} = -\eta \frac{dU_x}{dy} = -\eta \dot{\gamma} = -\eta \frac{U}{d} \quad (1.2)$$

où τ est la contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, η est la viscosité du fluide, F est la force appliquée sur la plaque mobile, A est l'aire de la plaque mobile, U_x est la vitesse du fluide à une position déterminée entre la plaque mobile et la paroi fixe, U est la vitesse du fluide en contact avec la plaque mobile et d est la distance entre la plaque mobile et la paroi fixe. Spécifiquement, la mesure de la viscosité permet d'étudier l'influence de différents paramètres comme le taux de cisaillement, la température et la fraction solide.

1.3.1 Comportement rhéologique du mélange en fonction du taux de cisaillement

Généralement, les mélanges à l'état liquide se divisent en deux principaux types, mélanges Newtoniens dont la viscosité ne dépend pas ni du taux de cisaillement ni du temps et mélanges non-newtoniens dont leurs viscosités dépendent du taux de cisaillement. Un mélange non-newtonien est dit "rhéofluidifiant" si sa viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente et un mélange non-newtonien est dit "rhéoépaississants" si sa viscosité

augmente lorsque le taux de cisaillement augmente. Parmi tous les modèles reliant la viscosité η au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, un des plus fiables statistiquement parlant pour notre étude de par son très bon coefficient de corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques ; est celui de puissance (Barnes, Hutton et Walters, 1989a). Modèle de loi de puissance :

$$\eta = K * \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.3)$$

où K une constante et n le coefficient de sensibilité au cisaillement du mélange concerné : plus n est faible, et plus la viscosité varie rapidement avec $\dot{\gamma}$, $n < 1$ étant adapté au LPIM car modélise un comportement rhéofluidifiant. Dans le cas des mélanges rhéofluidifiants, on a un le coefficient de sensibilité au cisaillement du mélange varie entre $0 < n < 1$. Ceci signifie que la viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, d'où le terme de rhéofluidifiant (ou pseudoplastique parfois utilisé pour désigner ce type de comportement). Les fluides rhéoépaississant présentent un comportement contraire aux fluides rhéofluidifiants. Leur coefficient n est supérieur à 1 ($n > 1$) et dans ce cas, la viscosité augmente avec le taux de cisaillement, d'où le qualificatif de rhéoépaississants qui leur est attribué (Figure 1.17). Ce comportement est généralement non souhaitable en LPIM. La Figure 1.17 présente le profil de la viscosité de différents types de mélanges en fonction du taux de cisaillement.

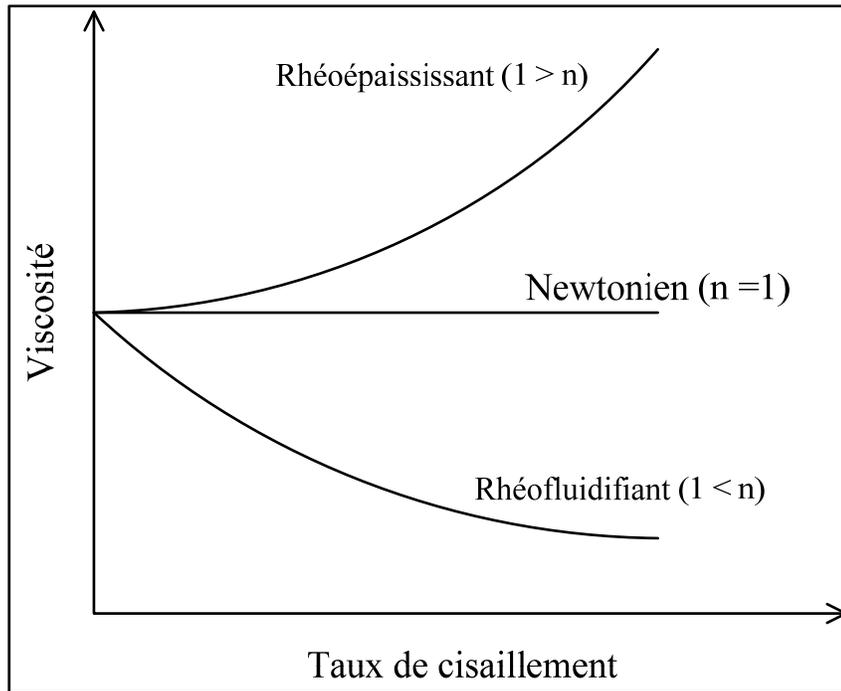


Figure 1.17 Représentation de la loi de Newton pour les fluides;
 $1 < n$: rhéofluidifiants ; $1 > n$: rhéoépaississants ; $1 = n$:
 newtoniens adapté de (Barnes, Hutton et Walters, 1989a)

Plus le taux de cisaillement augmente, et plus les chaînes polymériques du liant ainsi que les particules ont tendance à s'aligner préférentiellement dans le sens du flux de matière sous forme de couches fines de fluide (Shui et al., 2002), ce qui facilite l'écoulement de celui-ci et abaisse donc sa viscosité (comportement rhéofluidifiant modélisé par l'équation (1.3)). La baisse de viscosité peut également être due à la destruction des éventuels agglomérats présents au sein du mélange, cela sous l'effet de la friction inter particulaire imposée par le taux de cisaillement. Cependant (dépendant de la nature et des proportions des constituants du mélange) si $\dot{\gamma}$ augmente trop, des turbulences peuvent apparaître dans le mélange, et il y a destruction des couches de fluides ce qui fait remonter la viscosité (accroissement de la friction entre les poudres et les chaînes polymériques) : le mélange possède alors un comportement rhéoépaississant (Hausnerová et al., 2011), pouvant également être expliqué par la séparation poudre-liant. La Figure 1.18 expose ces comportements.

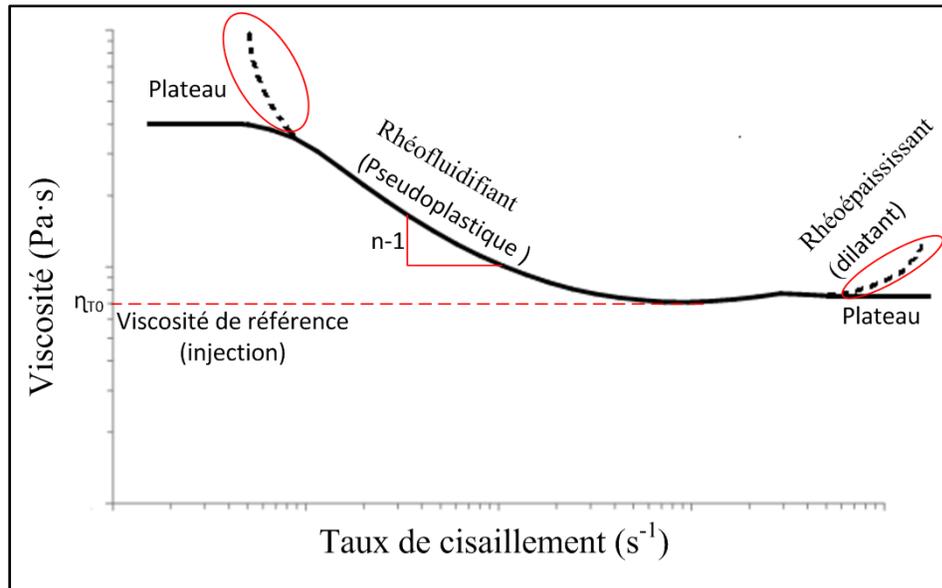


Figure 1.18 Courbe typique de comportement rhéologique d'un mélange adapté de (Barnes, Hutton et Walters, 1989a)

1.3.2 Comportement rhéologique du mélange en fonction de la température

L'étude de la dépendance de la viscosité du mélange avec la température est aussi importante. Si la viscosité est très sensible à la variation de la température, toute petite fluctuation de la température au cours de l'injection produira des changements de viscosité, produisant une concentration de contraintes dans la pièce moulée, ce qui entraîne par la suite des déformations et fissurations (Supati et al., 2000). Le modèle d'Arrhenius indique la dépendance en température de la viscosité :

$$\eta = \eta_{T0} * \exp\left(\frac{E}{R * T}\right) \quad (1.4)$$

où η_{T0} une constante, E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. L'énergie d'activation correspond à l'énergie à apporter à un système pour que celui-ci initie une réaction (dans le cas présent faire varier la viscosité d'un mélange). Elle se traduit par la pente de la droite associée à l'équation d'Arrhenius linéarisée

$\ln(\eta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, et exprime l'effet de la variation de température sur la viscosité. Si cette pente est trop importante, cela peut entraîner des concentrations de contraintes dans la pièce moulée et donc par la suite des distorsions et/ou des fissures (Cao, Rhee et Chung, 1991; Li et al., 2007b). La dépendance en température de la viscosité peut s'expliquer en termes de balance d'énergie. En effet, lors de l'injection, une quantité constante d'énergie à la fois mécanique et thermique est fournie (et donc nécessaire) au mélange pour lui permettre de s'écouler dans le moule. Si l'on augmente la température d'injection, la quantité d'énergie thermique augmente. De fait, il y a donc besoin de moins d'énergie mécanique pour faire s'écouler le mélange, ce qui signifie que celui-ci est devenu moins visqueux. Les paramètres n et E permettent par la suite de calculer l'indice d'injectabilité α_{STV} (Weir, 1963) à une valeur de viscosité de référence η_0 dont l'équation est présentée ci-dessous.

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta_0} * \frac{|n - 1|}{\frac{E}{R}} \quad (1.5)$$

Plus l'indice d'écoulement α_{STV} ($Pa^{-1}K^{-1}$) est élevé, et plus le mélange est facilement injectable (c'est-à-dire à de faibles pressions ou dans un moule possédant un plus grand facteur de forme). Notons cependant que α_{STV} prend en compte seulement la capacité d'injection du mélange et non sa ségrégation.

1.3.3 Comportement en fonction de la fraction solide

Il existe divers modèles employés pour relier la viscosité relative η_r à la fraction solide ϕ d'un mélange. Celui utilisé pour notre procédé est celui de Quemada (équation (1.6)), pour les mêmes raisons statistiques ayant conduit au choix du modèle de loi de puissance.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^2 \quad (1.6)$$

Où ϕ est la fraction solide du mélange et ϕ_c la fraction solide critique. Comme déjà expliqué, plus on s'approche de la valeur de ϕ_c , et plus le mélange devient visqueux avec η_r tendant vers l'infini, comme le montre la Figure 1.19.

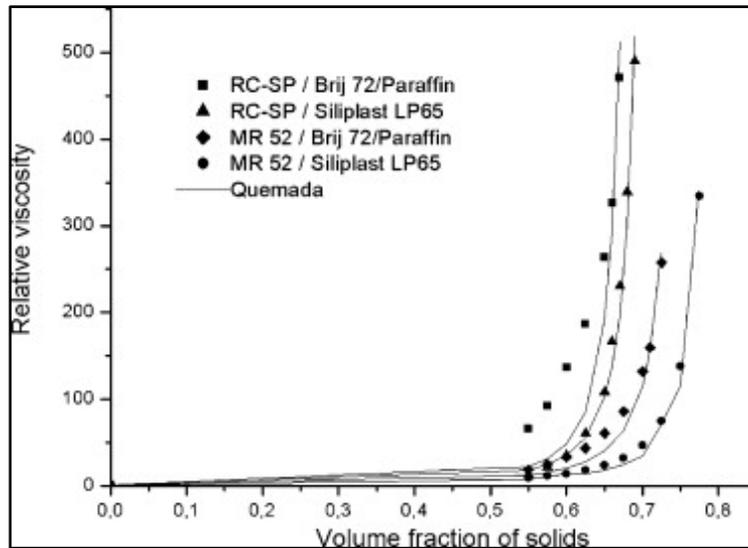


Figure 1.19 Viscosité relative en fonction de la fraction volumique de divers solides adapté de (Quemada, 1977)

1.4 Ségrégation des mélanges

La ségrégation est la distribution non uniforme des particules de poudre dans le mélange. La Figure 1.20 présente le phénomène de la ségrégation qui apparaisse dans une pièce coulée et maintenue à l'état fondu pendant quelques minutes. Ce phénomène est bien connu et est généralement non désiré. Il se produit au cours du traitement, le transport et la manipulation du mélange de poudres-liants. Dans la métallurgie des poudres, la ségrégation se produit généralement sous deux formes, le premier est la ségrégation des particules se référant à une démixtion d'un mélange granulaire en mouvement alors que la deuxième est la ségrégation de phases représentant la séparation du liant et de la poudre. La taille et la densité sont les deux principaux facteurs responsables de la ségrégation des particules. Lorsqu'un matériau granulaire de différente taille est soumis à des vibrations ou une force de cisaillement, les particules plus grandes (ou moins dense) remontent vers le haut tandis que les plus petites

(ou plus denses) particules se déplacent vers le bas (McCarthy, 2009b). Pour un volume donné de poudre, ce mouvement de particules conduit à un changement dans la distribution de la taille des particules à partir de point à un autre.

Dans le procédé MIM la ségrégation de phases (poudre et liant) du mélange est générée par la gravité, la technique de préparation de mélange inadéquate, la vitesse élevée ou un haut gradient de pression avant ou pendant le procédé de moulage (Gelin, Barriere et Liu, 2002b; Ihle, Tamburrino et Vivero, 2013; Jenni et al., 2008b). Quel que soit le type de ségrégation (séparation des particules et / ou séparation de phase), la fluctuation de la distribution granulométrique dans le mélange peut entraîner des distorsions, des fissures, des vides, la déformation et le retrait hétérogène de pièces frittées. Pour évaluer l'intensité de la ségrégation d'un point à un autre sur une pièce, plusieurs méthodes sont disponibles, y compris la mesure de la masse volumique, la calorimétrie différentielle à balayage, la conductivité thermique, la conductivité électrique, l'analyse thermogravimétrique, la mesure rhéologique ou une analyse microscopique. Ces méthodes impliquent une mesure ponctuelle de la fraction volumique de poudre à différents endroits sur la pièce injectée. En général, la tendance à la ségrégation des charges diminue à mesure que le chargement solide augmente (Chung et al., 1990; Mamunya et al., 2002).

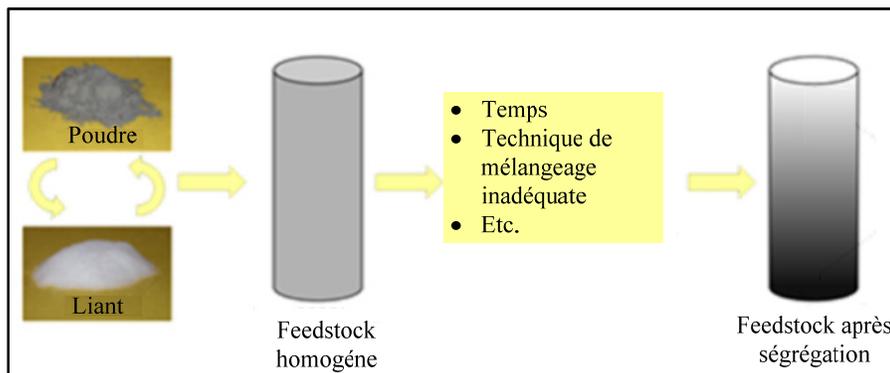


Figure 1.20 Schéma explicatif du phénomène de ségrégation

CHAPITRE 2

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

La fabrication rentable de pièces métalliques de forme complexes en petites séries possédant des tolérances dimensionnelles adéquates est l'un des principaux objectifs de l'industrie manufacturière de pointe. Le procédé LPIM est une technologie de fabrication qui couvre toutes ces exigences simultanément. Tel que mentionné plus haut, cette technologie tire la plupart de ses avantages de l'utilisation des mélanges à faible viscosité. Les efforts d'optimisation des propriétés mécaniques du matériau ont surtout été orientés sur les traitements de déliantage et de frittage sur des mélanges où l'aptitude au moulage n'a pas été démontrée. À cet effet, peu de données sont disponibles dans la littérature sur le comportement des mélanges à très faible viscosité. Par conséquent, la réalisation du plein potentiel du processus de LPIM est encore limitée par une compréhension limitée des propriétés rhéologiques et de la ségrégation des mélanges.

L'objectif de ce projet est donc de caractériser l'influence des liants sur le comportement rhéologique des mélanges en mesurant la viscosité et la ségrégation des mélanges faible viscosité utilisés dans le procédé LPIM. Les objectifs secondaires sont :

- Obtenir les valeurs de la viscosité pour différents taux de cisaillement et différentes températures;
- Étudier la moulabilité des mélanges par l'utilisation d'un modèle analytique (modèle de Weir);
- Caractériser précisément la ségrégation.

Donc pour atteindre nos objectifs il faut répondre à la question " Qu'est-ce qu'un bon mélange poudre-liant utilisé dans le procédé LPIM? "

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

En collaboration avec le constructeur aéronautique Pratt & Whitney Canada, ce projet vise à étudier l'impact des constituants polymériques constitués de diverses cires (abeille, paraffine, carnauba) sur les propriétés rhéologiques des mélanges de poudre de superalliage d'Inconel 718. L'objectif final est de sélectionner une gamme des « meilleurs mélanges possibles » pour une future application de LPIM. Les mélanges retenus devront être aisément injectables à des pressions maximum de 700 kPa tout en présentant une ségrégation aussi faible que possible (i.e. < 1 vol. %) afin de produire des pièces homogènes possédant un tolérancement précis ainsi que de bonnes propriétés physico-chimiques.

Douze (12) mélanges de compositions différentes ont été préparés en utilisant un chargement volumique de solide en Inconel 718 constant à 60%, en s'assurant toutefois qu'il ne soit ni trop proche du chargement solide critique (approximé vers 70% par mesure indirecte de thermogravimétrie), ni trop loin non plus afin d'avoir une pièce se tenant bien au déliantage. Les compositions en cires sont variables, et l'on rajoute parfois des agents surfactants (SA) ou épaississants (EVA) afin d'observer comment ceux-ci influencent le comportement rhéologique des mélanges. Une fois préparés, ces mélanges subissent des essais de rhéologie afin d'observer l'évolution de leur viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température ; ainsi que des essais de thermogravimétrie ayant pour but de caractériser leur ségrégation après divers temps de maintien en température. Les résultats sont ensuite analysés et combinés afin de déterminer les mélanges produisant le meilleur compromis entre l'injectabilité et la qualité finale de la pièce injectée

Les mélanges utilisés dans le cadre du projet sont constitués de différentes cires, d'agents surfactants et/ou épaississants et de poudre d'Inconel 718, dans des proportions présentées au Tableau 3.1. Puisque le mélange 30PW1-10EVA est trop visqueux, on a été obligé de tester

seulement sa ségrégation et de le remplacer par le mélange 30PW1-10SA en mesure rhéologique.

Tableau 3.1 Les 12 mélanges étudiés dans le cadre du projet

Identification du mélange	Vol.% [%]							Densité du liant [g/cm ³]	Température de fusion [°C]
	Poudre métallique (MP)	Cire de Carnauba (CW)	Cire d'abeille (BW)	Cire de paraffine 1 (PW1)	Cire de paraffine 2 (PW2)	Acide Stéarique (SA)	Éthylène vinyle acétate (EVA)		
40PW1	60	—	—	40	—	—	—	0.9009	55
39PW1-1SA	60	—	—	39	—	1	—	0.9033	54
35PW1-5SA	60	—	—	35	—	5	—	0.9129	53
20PW1-20SA	60	—	—	20	—	20	—	0.9487	52
39PW1-1EVA	60	—	—	39	—	—	1	0.9019	60
35PW1-5EVA	60	—	—	35	—	—	5	0.9060	66
30PW1- (10EVA ou 10SA)	60	—	—	30	—	—	10	0.9112	67
40BW	60	—	40	—	—	—	—	0.9552	65
40CW	60	40	—	—	—	—	—	0.9990	84
14PW-13BW- 13CW	60	13	13	14	—	—	—	0.9504	78
20CW-20BW	60	20	20	—	—	—	—	0.9771	77
40PW2	60	—	—	—	40	—	—	0.9113	67

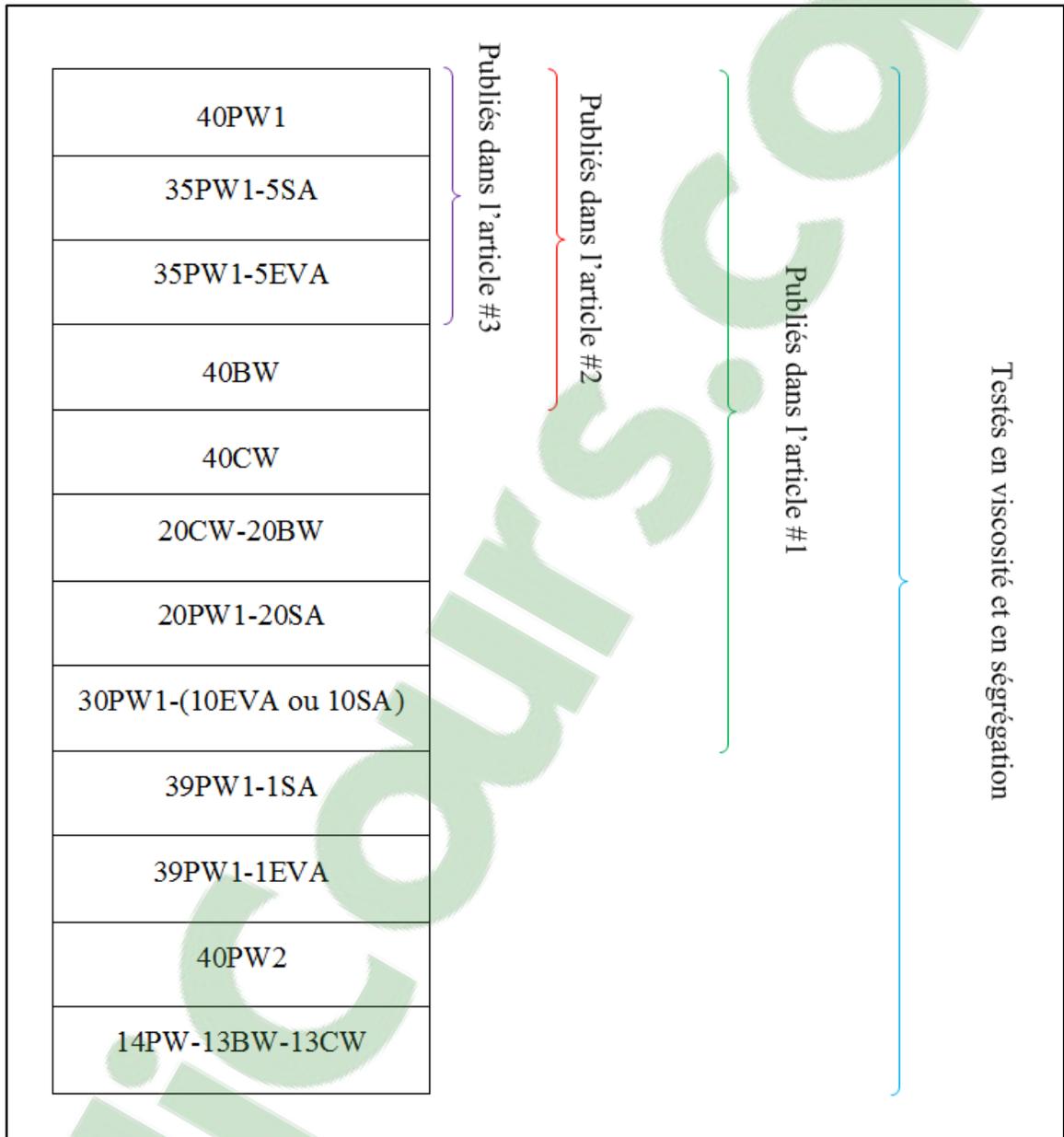


Figure 3.1 Schéma explication des essais expérimentaux

3.1 Analyse rhéologique

L'analyse rhéologique consiste en l'étude de l'écoulement de fluides donnés sous des conditions expérimentales fixées, afin de mettre en évidence plusieurs de leurs propriétés

physico-chimiques telles que la viscosité, la distribution de tailles de particules dans une suspension solide ou encore l'architecture moléculaire d'un matériau.

Dans le cadre du projet, l'analyse rhéologique est employée afin de mesurer l'évolution de la viscosité des mélanges poudre-liant étudiés en fonction du taux de cisaillement qui leur est appliqué à une température fixée. Cela permet d'évaluer le comportement des mélanges lors de leur injection dans le moule et de déterminer s'ils sont ou non acceptables au vu de leur viscosité (calcul de leur indice d'injectabilité α). Le rhéomètre rotationnel (type « Couette ») Anton Paar MCR302 utilisé pour les expérimentations est présenté en Figure 3.2.

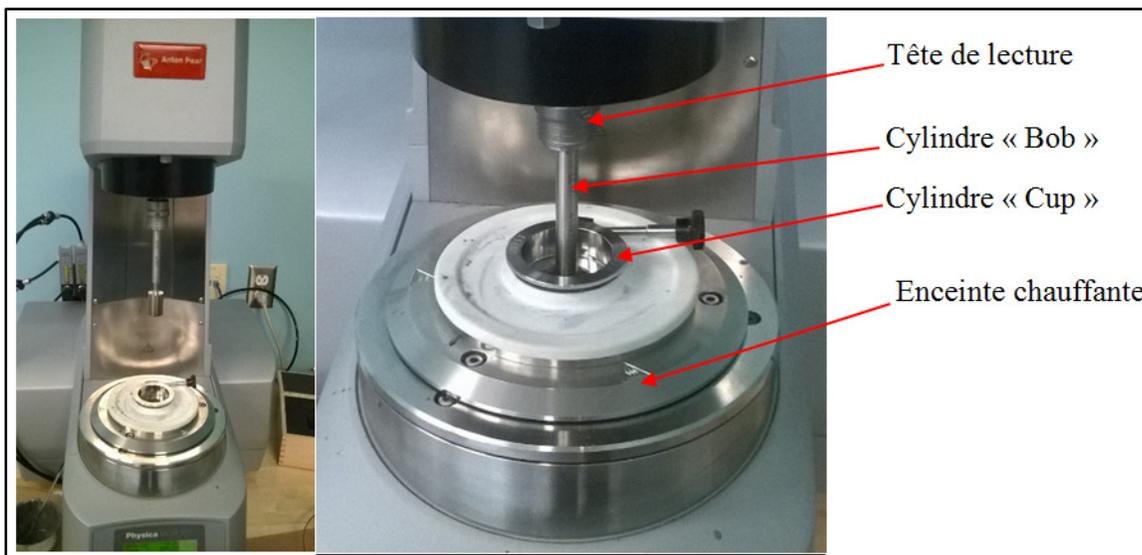


Figure 3.2 Rhéomètre rotationnel Anton Paar

Il faut tout d'abord réchauffer et brasser à la main le mélange poudre-liant à la température choisie pour effectuer l'essai, tout en préchauffant en même temps le cylindre « Bob » à la même température dans un bécher d'eau chaude (voir Figure 3.3). Ensuite, on verse le mélange dans le cylindre « Cup » fixé dans l'enceinte de mesure, en remuant le mélange pour l'homogénéiser au maximum et ainsi éviter de le faire ségréger avant même le démarrage de l'essai. Puis, on fixe le cylindre « Bob » préchauffé et séché sur la tête de lecture, et on fait descendre celle-ci dans le mélange. L'enceinte étant également préchauffée à la température de l'essai, l'étape 1 permet d'éviter à l'ensemble de perdre trop de temps à s'homogénéiser en température (ségrégation potentielle) et de fausser les futurs résultats.

Enfin, l'essai est lancé en faisant tourner le cylindre « Bob » dans le mélange à diverses vitesses de rotation prédéfinies, afin de pouvoir tracer l'évolution de la viscosité du mélange en fonction du taux de cisaillement imposé pendant un temps et à une température donnés. Cette évolution permet de voir si le comportement du mélange est bien rhéofluidifiant comme désiré, et si sa viscosité est suffisamment haute à bas taux de cisaillement (étapes de mélangeage et de refroidissement) pour ne pas ségréger et suffisamment basse à moyen taux de cisaillement (étape d'injection $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ (Lamarre, 2016)) pour ne pas nécessiter de forte pression d'injection.



Figure 3.3 Préchauffage du cylindre "Bob" et du mélange poudre-liant

Pendant cette étude, cinq méthodes expérimentales ont été développées pour observer l'influence des différents paramètres comme le temps de l'essai, le sens d'application du taux de cisaillement ou encore le nombre de mesures relevées. Elles sont résumées dans le Tableau 3.2:

Tableau 3.2 Les quatre (4) méthodes expérimentales utilisées pour l'étude rhéologique

Identification de la méthode	Durée du test (min)	Taux de cisaillement (s ⁻¹)	Températures (°C)	Nombre de points	Objective
Longue & Directe	25	0.5 → 3500	70, 80, 90, and 100	33	Représente la méthode référence utilisée en littérature
Courte & Directe	2		90	33	Nouvelle méthode pour observer l'effet potentiel de la ségrégation à comparer avec la référence
Longue & Inverse	25	3500 → 0.5	90	33	À comparer avec la référence afin de valider les résultats au taux de cisaillement élevé (effet ou non de la ségrégation)
Courte & Inverse	2		90	33	Essai court peu/pas affecté par la ségrégation : à comparer avec la méthode courte directe pour la valider

3.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ou en anglais *Thermogravimetric Analysis, TGA*) est une technique d'analyse thermique consistant à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil donné de température. Dans le cadre du projet, l'analyse thermogravimétrique est utilisée afin d'évaluer la ségrégation de la poudre au sein du liant pour un échantillon de mélange donné, mais elle peut également servir à mesurer la dégradation thermique d'un mélange-poudre-liant au cours des étapes de déliantage thermique et/ou frittage du procédé de LPIM. Les essais sont effectués sur la machine « Perkin Elmer Diamond TG/DTA » (Figure 3.4) couplée au logiciel d'analyse « Pyris ». Un échantillon d'environ 20 mg du produit à tester est placé dans une coupelle en platine elle-même déposée sur la sonde de mesure de la masse. Une coupelle du même type est aussi introduite en parallèle sur une seconde sonde de mesure comme référence de calibration (Figure 3.5). Une fois l'appareil refermé, il est nécessaire de sélectionner l'atmosphère de chauffage désiré (air ou azote) et de programmer la séquence de chauffage à appliquer. Les échantillons sont chauffés jusqu'à une température de 800°C à une vitesse de

20°C par minute. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux obtenus en rhéologie, afin de faire le lien entre la viscosité d'un mélange et sa ségrégation.

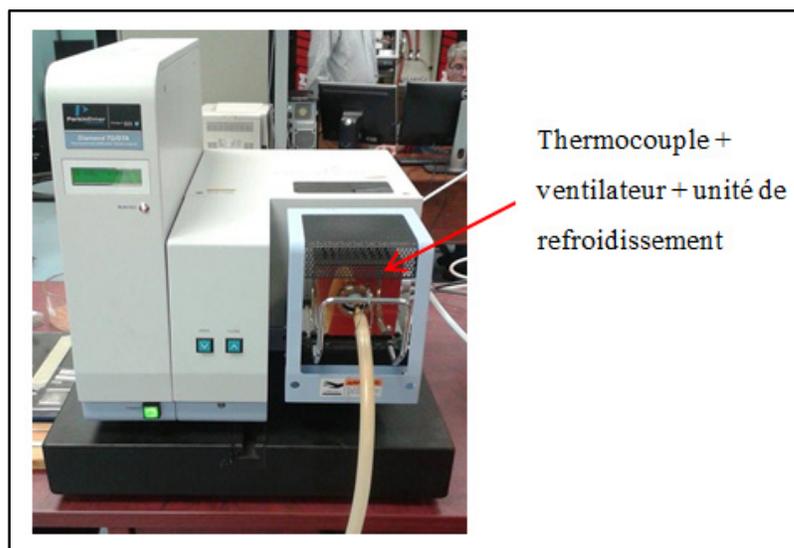


Figure 3.4 Machine de thermogravimétrie Perkin Elmer

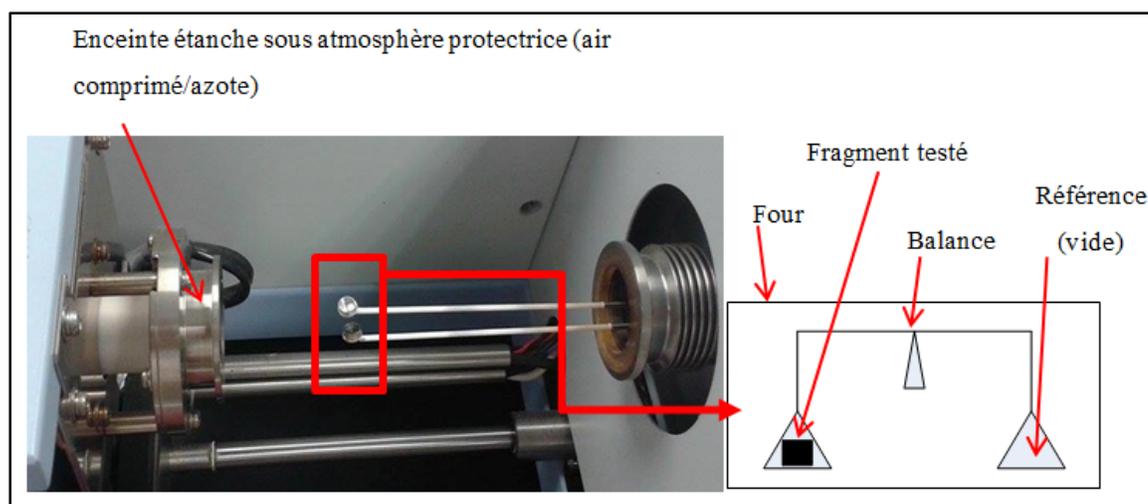


Figure 3.5 Agrandissement du module de pesée de la machine de TGA

Afin de pouvoir observer la présence plus ou moins importante de la ségrégation, on effectue une étape intermédiaire de coulée du mélange dans un moule cylindrique conçu à cet effet (voir Figure 3.6.a) dans lequel on le maintient à une température choisie de 95 degrés Celsius (proche de la température d'injection) pendant un temps déterminé (1 minute, 10 minutes, 60

minutes). Après refroidissement et démoulage, on obtient une pièce cylindrique (voir Figure 3.6.b) au sein de laquelle la poudre a plus ou moins ségrégré. De cette pièce on prélève des petits échantillons (voir Figure 3.6.c) de 1 x 1 x 1 mm et pesant de 20 à 40 g à trois endroits : en haut, au milieu et en bas du cylindre, afin d'avoir une vue d'ensemble de la ségrégation dans la pièce. Ces échantillons sont ensuite placés dans la coupelle de test de la machine de thermogravimétrie et soumis à un profil choisi de température durant une heure, afin de brûler l'ensemble du liant qu'il contient. Il ne reste donc que la poudre à la fin de l'essai, dont on peut calculer le pourcentage volumique au sein du fragment initial par transformation du pourcentage massique fourni par la machine. Cependant, ce pourcentage massique est corrigé par l'oxydation de la poudre qui s'est produite en même temps que la pyrolyse du liant, et qui ajoute de la masse supplémentaire aux échantillons testés : il faut donc prendre cette oxydation en compte par l'emploi d'un correcteur d'oxydation, qui est calculé en faisant un essai de thermogravimétrie sur une masse donnée de poudre seule. Cet essai de correction d'oxydation, appelé « baseline », est renouvelé chaque semaine afin de tenir compte des variations des conditions expérimentales. Les résultats obtenus permettent de cartographier la ségrégation au sein d'un échantillon cylindrique de mélange donné, maintenu à une température donnée pendant un temps donné pour évaluer la sévérité de la ségrégation.

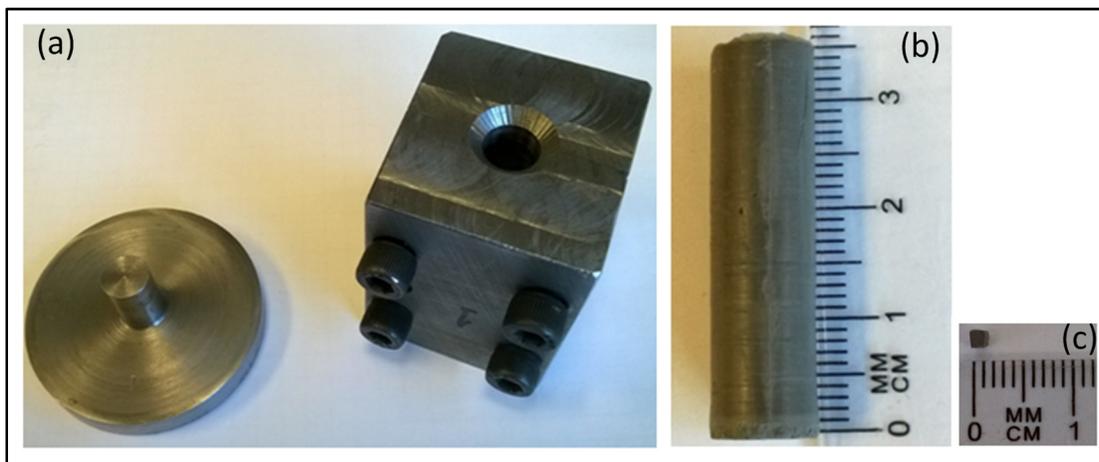


Figure 3.6 (a) Moule pour pièces cylindriques, (b) Pièce cylindrique et (c) Échantillon prélevé sur la pièce cylindrique et testé en TGA

La Figure 3.7 présente une courbe typique TGA obtenue avec un mélange contenant seulement la cire de paraffine qui montre l'évolution de la perte de masse en fonction d'un balayage en température. Le premier changement de pente (indiqué par une flèche noire) correspond au début de la dégradation d'un des constituants de l'échantillon testé. Au vu de la gamme de température utilisée au cours de l'essai (de 35°C à 800°C), seuls les constituants du liant sont en mesure de se dégrader, tandis que les poudres d'IN718 ne subissent qu'une oxydation.

Celle-ci brûle progressivement après le dépassement de sa température de fusion, (déterminable par essai de DSC) ce qui fait chuter la masse de l'échantillon testé. Aux points les plus bas des courbes, un deuxième changement de pente (indiqué par une flèche ouverte) indique que tout le liant de l'échantillon a été brûlé, ne laissant que la poudre. La poudre qui a commencé à s'oxyder dès le début de l'essai va continuer ce processus provoquant un gain de masse (couche d'oxyde supplémentaire) et donc une remontée des courbes jusqu'à l'étape de refroidissement aux alentours de 800°C. Pour faciliter la comparaison des données TGA, la masse minimale obtenue est donc convertie en terme de fraction volumique de poudre par l'équation (5.1):

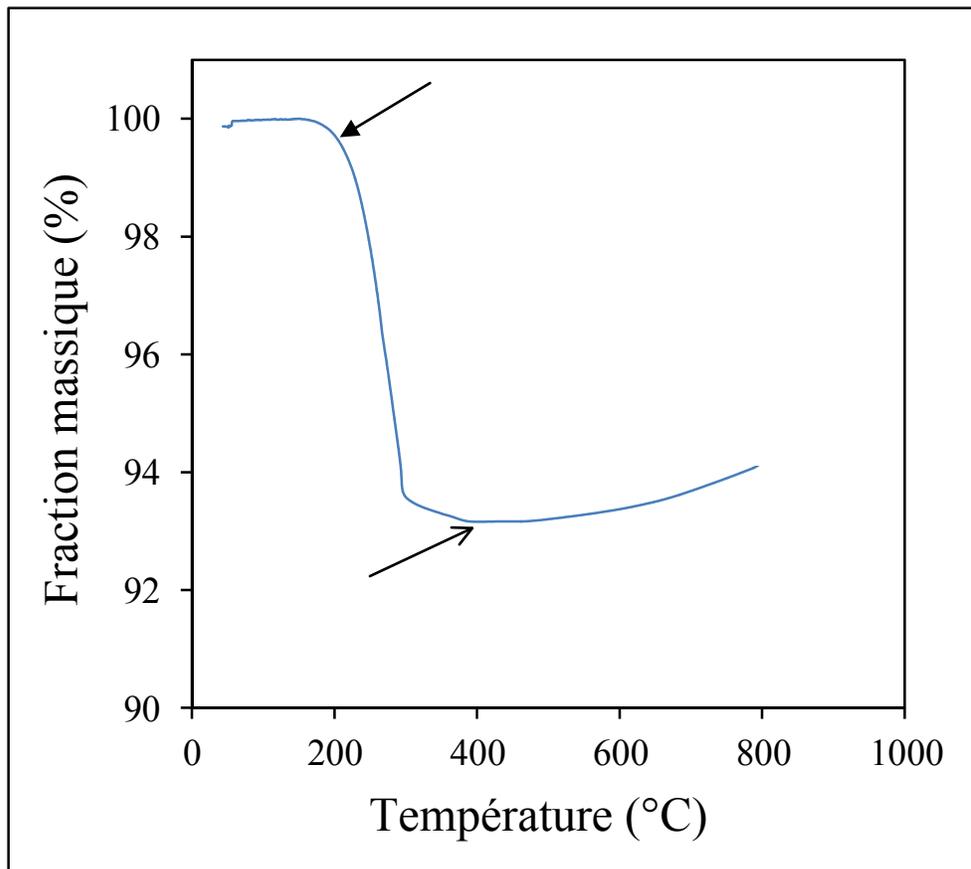


Figure 3.7 Courbe de TGA (TOP, maintien 60 min à 90°C) pour un mélange contenant seulement la cire de paraffine.

Les chapitres suivants présentent donc les résultats de viscosité et de ségrégation obtenus dans le cadre de ce projet.

CHAPITRE 4

ARTICLE #1: RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF INCONEL 718 FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE POWDER INJECTION MOLDING

F. Fareh¹, V. Demers^{1*}, N. Demarquette¹, S. Turenne², O. Scalzo³

¹Ecole de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame West, Montreal, QC H3C 1K3, Canada,
e-mail: Fouad Fareh (fouad.fareh.1@ens.etsmtl.ca); Nicole Demarquette
(NicoleR.Demarquette@etsmtl.ca)

²Polytechnique Montreal, 2500 Chemin de Polytechnique, Montreal, QC H3T 1J4, Canada,
e-mail: sylvain.turenne@polymtl.ca

³Pratt & Whitney Canada, 1000 boul. Marie-Victorin, Longueuil, QC J4G 1A1, Canada,
Orlando.Scalzo@pwc.ca

Ce chapitre présente l'article #1 qui a été publié dans « Advances in Materials Science and Engineering », pour lequel l'objectif était d'étudier l'impact des liants sur les propriétés rhéologiques et sur la moulabilité des mélanges de superalliages Inconel 718 à base de cire utilisée dans le procédé LPIM et dont les principaux résultats ont été les mélanges contenant l'agent surfactant (SA) représentent les bon candidats qui favorise la moulabilité.

4.1 Abstract

In this study, the impact of binders and temperature on the rheological properties of feedstocks used in low-pressure powder injection molding was investigated. Experiments were conducted on different feedstock formulations obtained by mixing Inconel 718 powder with wax-based binder systems. The shear sensitivity index and the activation energy were used to study the degree of dependence of shear rate and temperature on the viscosity of the feedstocks. The injection performance of feedstocks was then evaluated using an analytical moldability model. The viscosity profiles of feedstocks depend significantly on the binder constituents, and the secondary binder constituents play an important role in the rheological

behavior (pseudoplastic or near-Newtonian) exhibited by the feedstock formulations. Viscosity values as low as 0.06 to 2.9 Pa·s were measured at high shear rates and high temperatures. The results indicate that a feedstock containing a surfactant agent exhibits the best moldability characteristics.

Keywords: Powder injection molding (PIM); viscosity; feedstock; metallic powder; superalloy; binder; moldability.

4.2 Introduction

Low-pressure powder injection molding (LPIM) is a cost-effective emerging technology for producing small and complex parts, either in high or in low production volumes. This rapid manufacturing process consists in mixing metallic or ceramic powder with molten polymeric binder to obtain a feedstock which is injected into a mold cavity to generate a complex shape. During debinding and sintering treatments, the binder is completely removed to obtain a near-net shape dense metallic component (Heaney, 2012b). Recent progress in feedstock formulations (Schlechtriemen et al., 2013b; Waesche et al., 2007b) has generated new opportunities for the injection of low-viscosity (< 4 Pa·s) molten powder-binder mixtures ($< 100^{\circ}\text{C}$) into a mold cavity using an injection pressure generally lower than 700 kPa (Gorjan et Dakskobler, 2010; Hidalgo et al., 2013). Initially used in ceramics forming (Nogueira et al., 1999; Zorzi, Perottoni et Jornada, 2003), the LPIM technology has quickly become attractive for the development of high value-added metallic parts in the aerospace industry (Julien et Despres, 2006).

Inconel 718 is an age-hardenable nickel-based superalloy extensively used in the aerospace field in and many other applications requiring the combination of high tensile strength, fatigue strength, creep resistance, and oxidation resistance at elevated temperatures. However, shaping difficulties, such as poor machinability and forgeability, limit their applications for complex shaped parts. It was reported in (Ibrahim et al., 2012a; Özgün et al., 2013) that Inconel 718 powder can be consolidated in the range of 92-97% of the theoretical

density using the conventional metal injection molding method. However, low-pressure injection molding of Inconel 718 parts has received very little attention in the literature.

Feedstock viscosity is one of the most important parameters influencing the success of the molding stage. The main variables influencing the viscosity of powder-binder mixtures are shear rate, temperature, solid loading, powder characteristics (shape and size) and binder composition (Harun et al., 2011; Hidalgo et al., 2013; Nor et al., 2014). It has also been reported that the moldability index model developed for plastic injection molding (Weir, 1963), and more recently exploited in conventional metal injection molding (Nor et al., 2014; Park et al., 2009), could be used to predict the flow behavior of the feedstocks during injection. However, this moldability index has never been characterized for the LPIM Inconel 718 feedstocks. The aim of this work is to study the impact of binders on rheological properties and on the moldability of Inconel 718 superalloy feedstocks used in low-pressure powder injection molding.

4.3 Experimental procedures

Gas-atomized Inconel 718 superalloy powder (Osprey Sandvik, Neath, UK), with a typical spherical shape and an average particle size of 12 μm , was used (Figure 4.1). The melting temperatures of the binders used in the present study are listed in Tableau 4.1. Due to their extensive use in LPIM, two different waxes with melting points ranging from 55 to 65°C were compared. Stearic acid (SA) and ethylene vinyl acetate (EVA) were used as surfactant and thickening agents, respectively. These polymer constituents were mixed with the metallic powder to form homogeneous feedstocks according to the powder-binder formulations given in Tableau 4.1. The volume fractions of powder presented in this study are the values determined at room temperature, and the feedstock identification is referenced by their polymer volume fraction. For example, the feedstock 35PW-5SA is a mixture containing 60 vol.% of powder with 35 vol.% of paraffin wax and 5 vol.% of stearic acid. The viscosity of the feedstocks was measured by an Anton Paar MCR 501 rotational rheometer using the concentric-cylinder C-PTD200, with a Peltier temperature controlled measuring system. The

samples were filled into the barrel, pre-sheared at 50 s⁻¹ (to reach thermal equilibrium) and then tested at shear rates ranging from 0.5 to 3000 s⁻¹ for temperatures ranging from 70 to 100°C.

Tableau 4.1 Nominal volume fraction and melting temperatures of the binders used for the feedstocks

Feedstock identification	Vol.% [%]					Melting temperature [°C]
	Metallic powder	Paraffin wax (PW)	Beeswax (BW)	Stearic acid (SA)	Ethylene vinyl acetate (EVA)	
40PW	60	40	—	—	—	55
40BW	60	—	40	—	—	65
35PW-5SA	60	35	—	5	—	54
35PW-5EVA	60	35	—	—	5	66

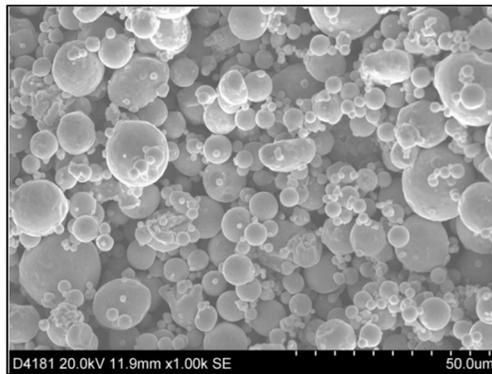


Figure 4.1 SEM micrograph of Inconel 718 powder

4.4 Results and discussion

Figure 4.2 presents the viscosity profiles obtained at different temperatures for different wax-based feedstocks. The rheological behavior of LPIM feedstocks depends significantly on the binder constituents. The viscosity of feedstocks containing only paraffin wax, only beeswax, as well as that formulated with paraffin wax and stearic acid, decreases with the shear rate, which corresponds to the pseudoplastic behavior generally required for LPIM feedstock (Figure 4.2a, b & c). This pseudoplastic behavior is explained by a particle or binder molecule orientation and ordering with flow. The de-agglomeration of the particles and the formation of the preferential flow layers promote a decrease in viscosity with an increase in

the shear rate. Although their viscosity profiles are slightly different, a similar minimum viscosity value of around 0.1-0.3 Pa·s was obtained for these three feedstocks (40PW, 40BW and 35PW-5SA). This very low viscosity is suitable for low-pressure injection. The feedstock 35PW1-5EVA is characterized by a near-Newtonian behavior, with relatively high viscosity values across the entire shear rate range (Figure 4.2d). The feedstock 35PW-5EVA produces relatively high viscosity values (about 10 times higher than the three previous feedstocks) and an absence of pseudoplastic behavior, which are generally not the required flow properties for an LPIM process. The viscosity values at a reference shear rate ($\dot{\gamma}_{ref} = 1160 \text{ s}^{-1}$) were extracted from Figure 4.2 and summarized in Tableau 4.2 for each testing condition.

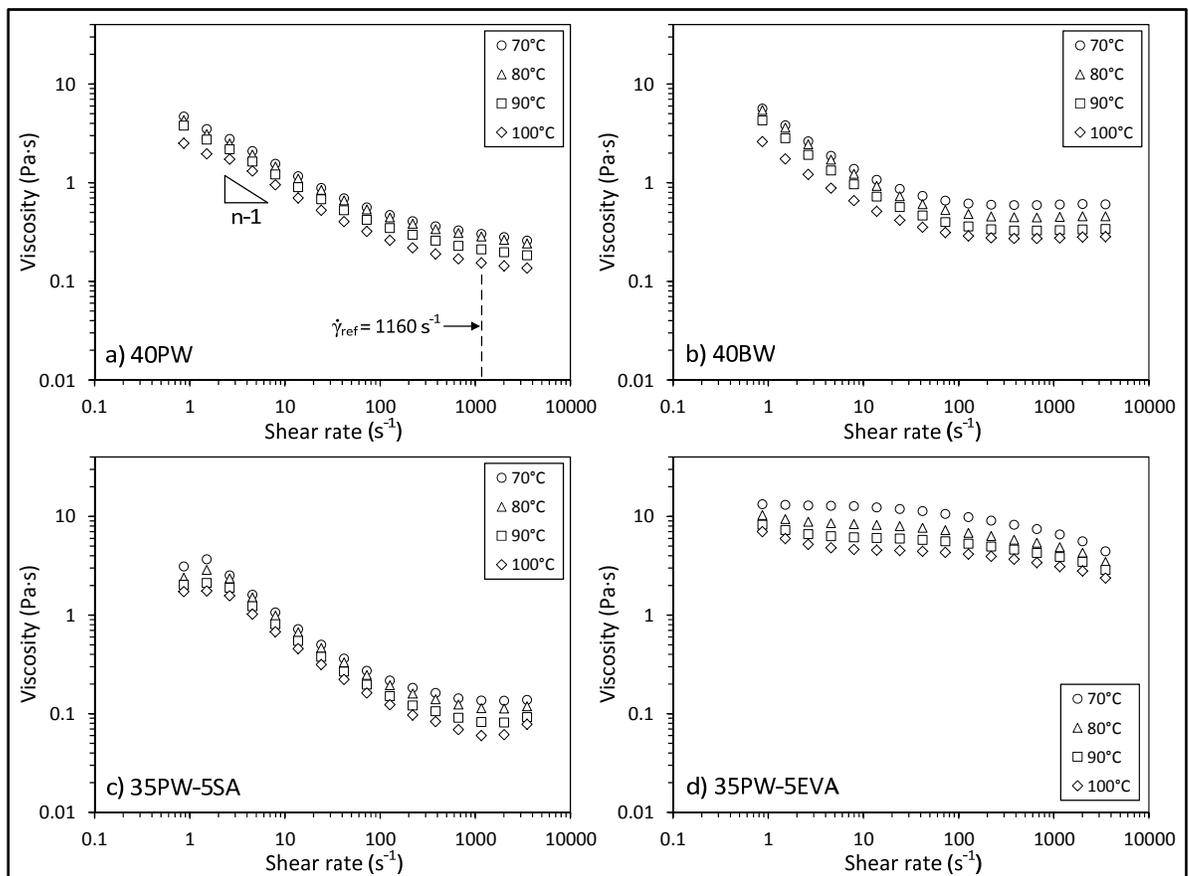


Figure 4.2 Viscosity profiles of feedstocks at different temperatures

The flow characteristics of feedstocks can be described by the Herschel-Bulkley model widely reported in the literature (Equation (4.1)).

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.1)$$

Where η is the feedstock viscosity, $\dot{\gamma}$ the shear rate, K a constant and n is the shear sensitivity index. The values of n were calculated from the slope $n-1$ of the viscosity profiles presented in Figure 4.2, and summarized in

Tableau 4.2, for each testing condition. This shear sensitivity index indicates the degree of dependence of the shear rate on the feedstock viscosity during the injection. Generally, the value of n should be as small as possible to maximize the viscosity changes during and after the mold filling. As shown in Figure 4.2, the viscosity of a feedstock decreases with an increase in temperature as expected in the well-known Arrhenius equation (Equation (4.2)).

$$\eta = \eta_{T_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.2)$$

Where η_{T_0} is the viscosity at a reference temperature, E the activation energy, R the gas constant and T the temperature. The values for the natural logarithm of the viscosity η_0 measured at the reference shear rate (see Tableau 4.2) were plotted against the inverse of the temperature in Figure 4.3. According to Equation (4.2), the slope of the $\ln(\eta_0) - 1/T$ graph is E/R , from which the values of E were calculated and summarized in Tableau 4.2 for each feedstock. This activation energy quantifies the dependence of the temperature on the viscosity, which should be as small as possible to minimize significant changes of feedstock viscosity between the hot and cold zones in the injection press or in the mold.

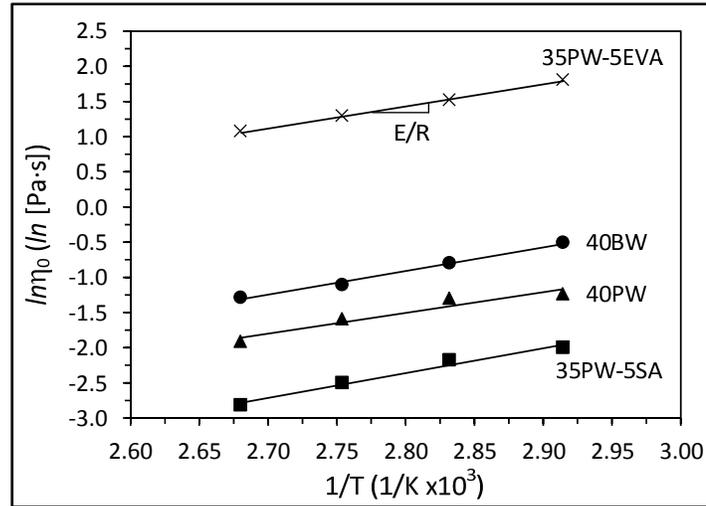


Figure 4.3 Viscosity of feedstocks as a function of temperature (at $\dot{\gamma}_{ref} = 1160 \text{ s}^{-1}$)

Tableau 4.2 Rheological parameters of feedstocks

Feedstock	Temperature (°C)	η_0 (Pa·s)	n	E (kJ/mol)	Feedstock	Temperature (°C)	η_0 (Pa·s)	n	E (kJ/mol)
40PW	70	0.29	0.59	24.5	35PW-5SA	70	0.14	0.41	25.7
	80	0.27	0.60	24.5		80	0.11	0.39	25.7
	90	0.20	0.57	24.5		90	0.08	0.37	25.7
	100	0.15	0.54	24.5		100	0.06	0.36	25.7
40BW	70	0.61	0.59	28.3	35PW-EVA	70	6.11	0.92	25.8
	80	0.45	0.60	28.3		80	4.59	0.91	25.8
	90	0.33	0.57	28.3		90	3.67	0.91	25.8
	100	0.28	0.54	28.3		100	2.94	0.90	25.8

The molding capability of feedstocks during injection can be studied using the Weir model (Equation (4.3)) initially developed for the injection molding of plastic [14].

$$\alpha_{STV} = \frac{10^8}{\eta_0} \frac{|n-1|}{E/R} \quad (4.3)$$

Where α_{STV} ($\text{Pa}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) is the moldability index, while other rheological parameters are as described above. This simple but original model describes the rheological behavior of feedstocks by combining several rheological parameters. From a molding perspective, the best feedstock candidate corresponds to the highest value of the moldability index (i.e.,

lowest value of n and E , concurrently). Figure 4.4 shows the moldability index of feedstocks at different temperatures, which were calculated from the rheological parameters summarized in Tableau 4.2. As expected, the moldability index increases as the temperature of the feedstocks increases. In this study, the feedstock 35PW-5SA exhibits the best rheological characteristics. The enhancement of the rheological properties of this feedstock is attributable to the surfactant effect of the stearic acid between the powder and the main wax-based binder constituent. In this respect, it is interesting to note that an addition of 5 vol.% of stearic acid in a feedstock at 70°C generates a similar moldability index to a feedstock formulation at 100°C containing only paraffin wax. The ethylene vinyl acetate is generally used as a thickening agent and the poor moldability index results of the feedstock 35PW-5EVA suggest that this simple mixture is not suitable for the LPIM process. Finally, the molding characteristics of the feedstock containing only paraffin wax (40PW) are slightly more pronounced than those of the mixture containing only beeswax.

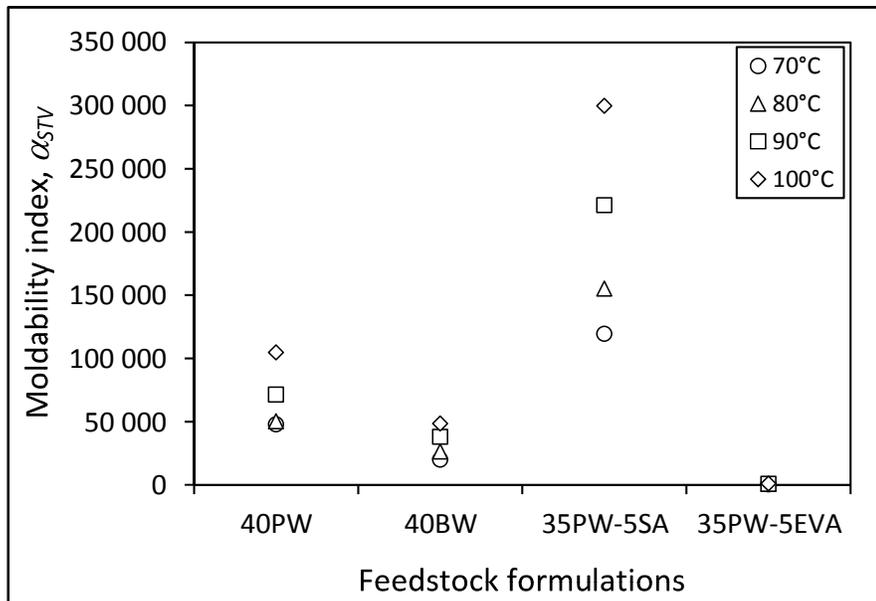


Figure 4.4 Moldability index (α_{STV} ($\text{Pa}^{-1}\text{K}^{-1}$)) of feedstocks at different temperatures (for $\dot{\gamma}_{ref} = 1160 \text{ s}^{-1}$)

4.5 Conclusion

The impact of the binder and the temperature on rheological properties were studied using a rotational rheometer. The fundamental rheological parameters, such as the shear sensitivity index (n) and the activation energy (E), were calculated from the viscosity profiles, and the moldability index (α_{STV}) was evaluated for each feedstock. In the absence of an injection problem, such as feedstock jetting, significant residual stresses, or powder segregation, the best candidate feedstocks are the mixtures containing paraffin wax and stearic acid.

CHAPITRE 5

ARTICLE #2: SEGREGATION MEASUREMENT OF INCONEL 718 FEEDSTOCKS USED IN LOW-PRESSURE METAL INJECTION MOLDING

F. Fareh^{1, a}, V. Demers^{1, b}, S. Turenne^{2, c}, O. Scalzo^{3, d}

¹Ecole de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame West, Montreal, QC H3C 1K3, Canada

²Polytechnique Montreal, 2500 Chemin de Polytechnique, Montreal, QC H3T 1J4, Canada

³Pratt & Whitney Canada, 1000 boul. Marie-Victorin, Longueuil, QC J4G 1A1, Canada

^afouad.fareh.1@etsmtl.net, ^bvincent.demers@etsmtl.ca, ^csylvain.turenne@polymtl.ca,

^dOrlando.Scalzo@pwc.ca

Ce chapitre présente l'article #2 qui a été présenté dans la conférence ICAMET 2015 à Taiwan (International Conference on Advanced Material Engineering & Technology 2015) et a été publié dans le journal « Materials Science Forum », pour lequel l'objectif était de mesurer l'effet de la ségrégation sur les différents mélanges de superalliages Inconel 718 à base de cire utilisée dans le procédé LPIM et dont les principaux résultats ont été les mélanges contenant la cire de paraffine seule ou la cire de paraffine avec EVA représentent les bon candidatures qui minimise la ségrégation.

5.1 Abstract

Low-pressure metal injection molding (LPIM) is an advanced manufacturing technology where a wax-based feedstock is injected into a complex shape before densification heat treatments. Feedstock is generally designed to minimize segregation, maximize flowability, maximize the strength of the molded component, maximize the solid loading potential and ease of debinding. In this study, the emphasis is placed on the evaluation of the effect of segregation on different wax-based Inconel 718 superalloy feedstocks used in LPIM. In powder metallurgy, particle or phase segregation generates a fluctuation of the particle distribution in powder-binder mixtures from point to point. Such demixing generally occurs before or during the injection process, and can lead to the formation of defects such as

cracks, distortions or heterogeneous shrinkage of the sintered parts. Different wax-based feedstocks were poured in cylindrical hot molds (95°C), maintained in molten state for 1 minutes or for 60 minutes, and rapidly cooled to room temperature. The specimens were then extracted from the top and bottom regions of each cylindrical part. A thermogravimetric analysis technique was used to measure the volume fraction of powder at these two locations in order to quantify the degree of segregation in green parts. The best candidate feedstocks minimizing segregation are the mixtures containing only paraffin wax, or those containing paraffin wax and ethylene vinyl acetate combined. An increase in the time spent in the molten state and the use of beeswax or stearic acid promote the powder-binder separation of feedstocks.

Keywords: Metal injection molding (MIM); segregation; feedstock; metallic powder; binder.

5.2 Introduction

Low-pressure metal injection molding (LPIM) is a manufacturing technology used to produce small complex net shape metallic parts in a cost-effective way. This rapid manufacturing process consists in mixing metallic powder with molten polymeric binder to obtain a feedstock which is injected into a mold cavity to generate a complex shape. During debinding and sintering treatments, the binder is completely removed to obtain a near-net shape dense metallic component (Heaney, 2012b). Due to its high potential for complex shape manufacturing, the LPIM technology has quickly become attractive for the development of high value-added metallic parts in the aerospace and medical industries (Ikegami et de M Purquerio, 2001; Julien et Despres, 2006).

A key to the successful injection of feedstock at low-pressure lies in the low-viscosity properties of the wax-based binder. Paraffin and natural waxes are widely used as the main constituents to form commercial and development feedstocks (Schlechtriemen et al., 2013b; Zorzi, Perotoni et Jornada, 2003). Surfactant and thickening agents are generally used to enhance the homogeneity of the feedstock as well as to prevent powder-binder

separation. Surfactant agents act as a bridge between the metallic powder and the other constituents to enhance the homogeneity and the mixing properties of the feedstock (Li et al., 2007b). The thickening agent is generally used to increase the viscosity of the mixture in order to prevent powder-binder separation (Dakskobler et Kosmač, 2009). Although the binder is not present in the final LP-PIM component, it is of practical importance in controlling the flowability of the feedstocks and the segregation of powder during and after injection.

Segregation refers to the inhomogeneous distribution of powder particles in feedstocks. Segregation occurring in a powder-binder mixture was superficially examined only in a conventional PIM. It was shown that the separation of the binder from the powder is generated mainly by gravity, an improper mixing method, and high-pressure gradient, before or during the molding process (Gelin, Barriere et Liu, 2002b; Jenni et al., 2008b). This parameter must be minimized in order to prevent distortions, cracks, voids, warping and the heterogeneous shrinkage of the sintered parts (German, 1984; González-Gutiérrez, Stringari et Emri, 2012). The aim of this study is to measure the effect of segregation on different wax-based Inconel 718 superalloy feedstocks used in LPIM.

5.3 Experimental procedures

Gas-atomized Inconel 718 superalloy powder (Osprey Sandvik, Neath, UK), with a typical spherical shape and an average particle size of 12 μm , was used (Figure 5.1a). The physical properties of the binders used in the present study are listed in Tableau 5.1. Due to their extensive use in LPIM, three different waxes with melting points ranging from 55 to 84°C were compared. Stearic acid (SA) and ethylene vinyl acetate (EVA) were used as surfactant and thickening agents, respectively. These polymer constituents were mixed with the metallic powder to form homogeneous feedstocks (Figure 5.1b) according to the powder-binder formulations given in Tableau 5.1. The volume fractions of powder presented in this study are the values determined at room temperature and the feedstock identification is referenced by their volume fraction of polymer. For example, the feedstock 20PW-20SA is a

mixture containing 60 vol.% of powder with 20 vol.% of paraffin wax and 20 vol.% of stearic acid.

Tableau 5.1 Nominal volume fraction and physical properties of the binders used for the feedstocks

Feedstock #	Feedstock identification	Vol.% [%]						Density of binder [g/cm ³]	Density of powder [g/cm ³]	Melting temperature [°C]
		Metallic powder (MP)	Carnauba wax (CW)	Beeswax (BW)	Paraffin wax (PW1)	Stearic acid (SA)	Ethylene vinyl acetate (EVA)			
Feedstock #1	40CW	60	40	—	—	—	—	0.9990	8.16	84
Feedstock #2	40BW	60	—	40	—	—	—	0.9552	8.16	65
Feedstock #3	20CW-20BW	60	20	20	—	—	—	0.9771	8.16	77
Feedstock #4	40PW	60	—	—	40	—	—	0.9009	8.16	55
Feedstock #5	35PW-5SA	60	—	—	35	5	—	0.9129	8.16	54
Feedstock #6	20PW-20SA	60	—	—	20	20	—	0.9487	8.16	52
Feedstock #7	35PW-5EVA	60	—	—	35	—	5	0.9060	8.16	66
Feedstock #8	30PW-10EVA	60	—	—	30	—	10	0.9112	8.16	67

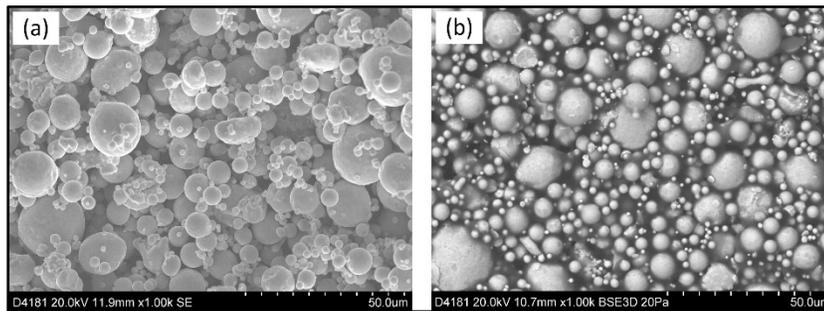


Figure 5.1 Les SEM micrograph of Inconel 718 (a) powder only,(b) typical powder-binder mixture.

Cylindrical parts (Figure 5.2a) were molded from different wax-based feedstocks. Each powder-binder mixture was poured in a cylindrical hot mold (95°C), maintained at this temperature for 1 or 60 minutes, and rapidly cooled to room temperature. In general, the time between injection and solidification of the binder ranges from a few seconds to a few minutes. However, in this study, the time spent in the molten state (binder only) was extended to 60 minutes in order to favor the segregation of powder. The specimens, with a mass ranging from 20 to 30 mg, were extracted from the top and the bottom of each cylindrical part (represented by black squares in Figure 5.2b).

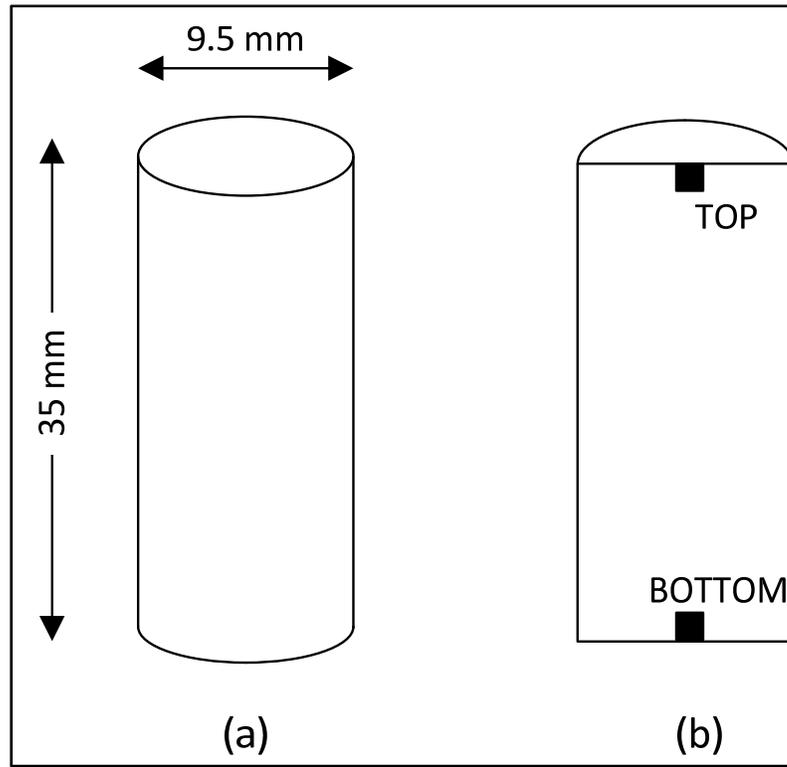


Figure 5.2 Schematic view of molded cylindrical part (a) before longitudinal cutting, and (b) after longitudinal cutting showing the location of specimens for TGA

Thermogravimetric analysis (TGA) was used to measure the weight fraction of the remaining powder (wt.%) after binder burnout. The TGA tests were performed using a Perkin Elmer Diamond TG/DTA. Specimens were placed in standard platinum pans and heated from 20 to 800°C (heating rate of 20°C/min) under high purity nitrogen purge gas (flow rate of 60 ml/min). Differential scanning calorimetry (DSC) was conducted with a TA Instrument Q2000 to obtain the melting point of each binder (see Tableau 5.1). The DSC tests were performed in a temperature range of 20 to 140°C, using a heating rate of 10°C/min and a nitrogen gas flow rate of 50 ml/min. Specimens with a mass of about 10 mg were encapsulated in standard aluminum hermetic pans. The cylindrical mold temperature was set at 95°C corresponding approximately to 10°C higher than the maximum melting point measured with the DSC. The density of all constituents was measured with the Micromeritics AccuPyc II 1340 gas pycnometer.

5.4 Results

In the metal injection molding process, particle or phase segregation generates a fluctuation of the particle distribution in powder-binder mixtures from point to point. Such demixing generally occurs before or during the injection process, and can lead to the formation of defects such as cracks, distortions or heterogeneous shrinkage of the sintered parts. Figure 5.3 presents typical TGA profiles obtained with feedstock formulations #1, 4 and 6. A single-binder and a multi-binder feedstock produce a single-plateau and a multi-plateau TGA curve, respectively. Weight loss starts between 150-250°C. The binder is completely burned over a temperature range of about 300-525°C depending on the feedstock formulation. For each feedstock, the remaining mass after binder burnout was divided by the total mass before binder burnout to obtain the weight fraction of powder, which was then converted in terms of volume fraction of powder with Equation (5.1).

$$vol.\%_{powder} = \left[1 + \left(\frac{\rho_{powder}}{\rho_{binder}} \right) \left(\frac{1}{wt.\%_{powder}} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (5.1)$$

where vol.%powder is the volume fraction of powder, wt.%powder is the weight fraction of powder, and ρ is the density of the powder or the binder. The volume fraction of powder was used as a direct measurement of the solid loading in order to quantify the intensity of segregation from point to point on green MIM parts. Our previous work showed that the change in solid loading generated by the segregation of MIM feedstock can be measured with a sensitivity of at least ± 0.5 vol.% of powder using the TGA techniques (Demers, Turenne et Scalzo, 2015b).

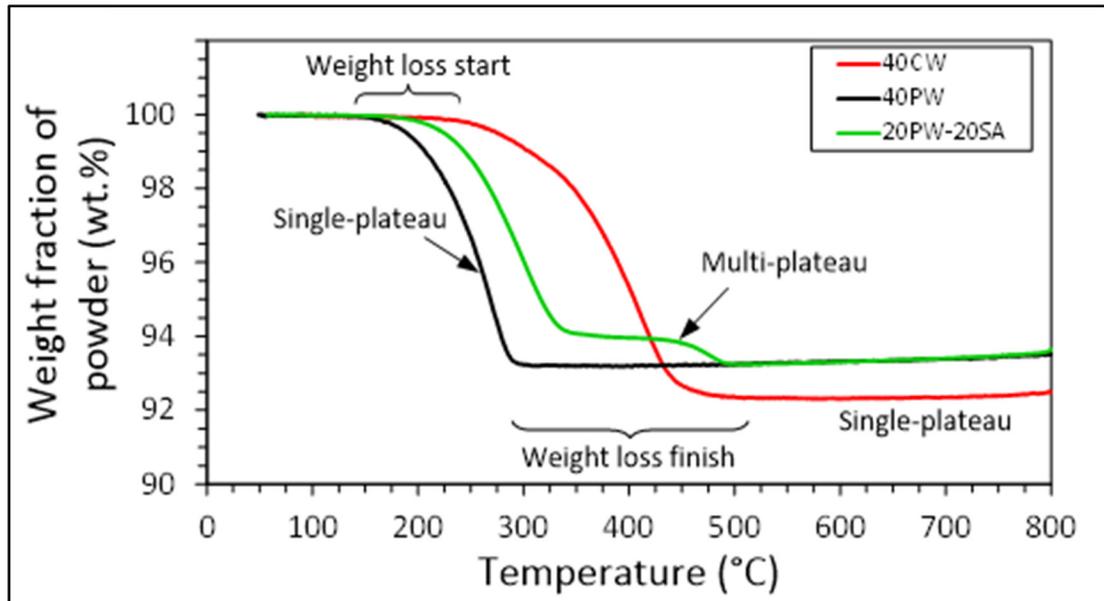


Figure 5.3 Typical TGA curves obtained with feedstocks #1, 4 and 6.

Figure 5.4a and Figure 5.4b show the volume fraction of powder measured with TGA according to the location of the specimen in molded parts, the binder and the time spent in the molten state. The nominal solid loading of the feedstocks is represented by a dashed line, and all values above or below 60 vol.% of powder can be considered as representing powder segregation. All wax-based feedstocks tested in this study generate a segregation of powder which is increased by the time spent in the molten state. For a short time period spent in the molten state (Figure 5.4a), no significant segregation occurs in the top region for almost all feedstocks, while the feedstocks containing only paraffin wax (40PW) or paraffin wax and ethylene vinyl acetate combined (35PW-5EVA or 30PW-10EVA) produce the lowest deviation from the nominal solid loading in the bottom region. For a long time period spent in the molten state (Figure 5.4b), the large difference in solid loading between the top and the bottom regions suggests that a significant powder-binder separation occurs for feedstocks containing carnauba wax (40CW or 20CW-20BW), beeswax (40BW) and stearic acid (35PW-5SA and 20PW-20SA).

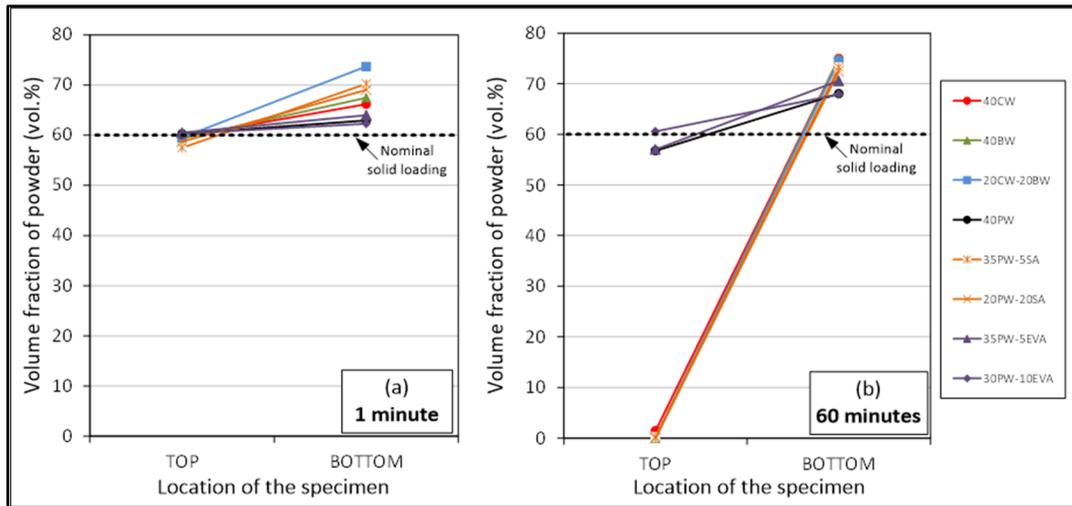


Figure 5.4 Volume fraction of powder according to the location of the time spent in molten state.

5.5 Conclusions

The effects of segregation for different wax-based Inconel 718 superalloy feedstocks used in LPIM were measured. The degree of segregation can be evaluated using the TGA technique by a punctual measurement of the volume fraction of powder at different locations on the molded part. The best candidate feedstocks minimizing segregation are the mixtures containing only paraffin wax (40PW) or paraffin wax and ethylene vinyl acetate combined (35PW-5EVA or 30PW-10EVA), while feedstocks based on carnauba wax (40CW and 20CW-20BW), beeswax (40BW) or paraffin wax and stearic acid (35PW-5SA and 20PW-20SA) produce the highest powder-binder separation through the green parts. The segregation of powder is significantly increased by the time spent in the molten state.

Acknowledgements

This work had been carried out with the financial support of the Natural Science and Engineering Research Council of Canada. The authors wish to thank Pratt & Whitney Canada and the Department of Chemical Engineering of Polytechnique Montreal for the use of their laboratories.

CHAPITRE 6

DISCUSSION DES RÉSULTATS

6.1 Étude de l'influence de la ségrégation sur la mesure rhéologique

6.1.1 Présentation et analyse des résultats de thermogravimétrie

Calcul de la ségrégation

Une fois les données de thermogravimétrie obtenues, on détermine par le calcul le pourcentage volumique de poudre dans les différentes zones (TOP, MIDDLE et BOTTOM) des cylindres moulés (dont sont issus les échantillons testés), ceux-ci ayant été obtenus à partir des 12 mélanges maintenus à 95°C pendant des durées différentes (1 minute, 10 minutes et 60 minutes). Les résultats présentés au sein des graphiques de la Figure 6.1 regroupent les résultats des huit (8) mélanges dont la caractérisation a été reportée dans le premier article (Figure 5.4) et les résultats des quatre nouveaux mélanges. Rappelons tout d'abord que le pourcentage volumique de poudre des mélanges utilisés est de 60%. La lecture des trois graphiques (Figure 6.1) permet de constater que la ségrégation des poudres au sein d'un mélange varie énormément en fonction de la nature de celui-ci, ainsi que de son temps de maintien à 95°C avant refroidissement. Généralement, quand on maintient les mélanges pendant une durée courte d'une minute, les poudres n'ont pas le temps de ségréger, même dans un mélange contenant un surfactant et facilitant donc la ségrégation comme le 35PW1-5SA : on conserve donc l'homogénéité du mélange sur toute la hauteur du cylindre, ce qui explique les valeurs proches de 60% en volume de poudre pour les trois positions et pour tous les mélanges. En revanche, si on maintient le mélange plus longtemps en température avant refroidissement, un profil de ségrégation apparaît sur la hauteur du cylindre moulé, plus ou moins prononcé selon le mélange testé. Le 40PW1 ainsi que le mélange contenant un surfactant ségrégent de plus en plus jusqu'à avoir un pourcentage volumique de poudre presque nul dans le haut du cylindre (TOP) pour le temps de maintien

de 60 minutes, alors qu'il se situe autour des 70% dans le bas (BOTTOM). La comparaison des graphiques à 10 minutes et à 60 minutes de maintien permet de mettre en évidence l'effet surfactant du SA, qui intensifie la ségrégation même pour le temps de maintien relativement court de 10 minutes. Le pouvoir épaississant de l'EVA est également visible sur les trois graphiques, car quel que soit le temps de maintien auquel est soumis le 35PW1-5EVA ou 30PW1-10EVA, ne ségrége quasiment pas et reste homogène, avec un pourcentage volumique de poudre égal à 60% en tout point du cylindre. Le pourcentage volumique de poudre maximal obtenu au cours des essais est de 72,5%, pour le 35PW1-5SA ou 30PW1-10SA (ségrégation facilitée) : ce chiffre est une valeur approchée du chargement solide critique, correspondant à la limite supérieure des graphiques de ségrégation ; car les poudres ne pourront jamais se tasser plus que cette configuration sous l'effet de la seule gravité. Cette valeur n'atteint jamais 100% car il reste toujours des vides inter particulaires, ceux-ci étant comblés par du liant.

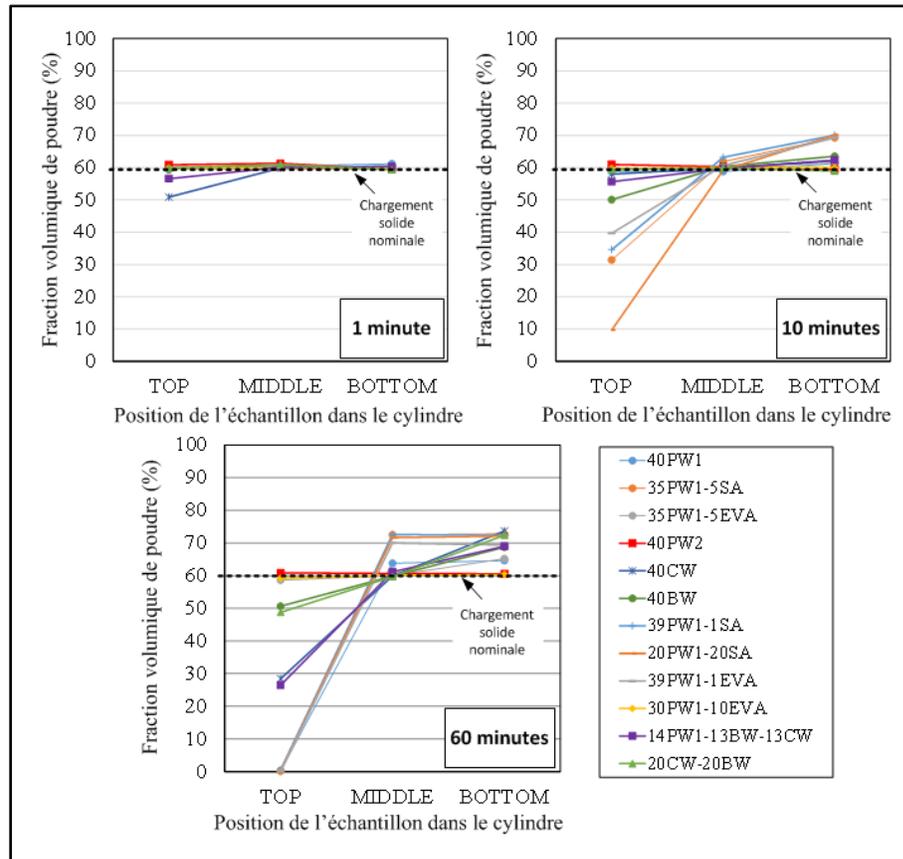


Figure 6.1 Courbes de ségrégation (TOP, MIDDLE, BOTTOM) pour les 12 mélanges aux 3 temps de maintien testés

Après l'obtention ces résultats thermogravimétriques, on pourra faire les essais rhéologiques et puis combiner les résultats de viscosité et de ségrégation pour déterminer les mélanges produisant le meilleur compromis entre l'injectabilité et la qualité finale de la pièce injectée.

6.1.2 Présentation et analyse des résultats rhéologiques

Interprétation graphique des courbes d'essais

Comme vu précédemment, quatre méthodes expérimentales ont été testées pour la réalisation des essais sur les douze mélanges. Avant toute analyse, il faut comprendre que la viscosité des mélanges testés repose sur des phénomènes à la fois de nature mécanique, comme la longueur et l'enchevêtrement des chaînes polymériques, l'agglomération des particules ainsi

que le frottement entre les particules solides; mais également de nature chimique, liés à la nature des molécules constitutives des chaînes polymériques et des poudres : certains liants et/ou surfactants sont miscibles ou non dans d'autres (déterminable par DSC, (Demers, Turenne et Scalzo, 2015a)), ce qui va affecter la viscosité globale de diverses façons. De plus, d'autres phénomènes chimiques tels que l'attraction dipolaire ou les gênes entre groupements peuvent aussi entrer en ligne de compte. Cependant, ce mémoire portant sur une étude mécanique, les phénomènes chimiques n'y seront pas analysés.

Mise en évidence et effet de la ségrégation

La méthode de mise en évidence la ségrégation, correspondant à la comparaison de la méthode longue directe avec la courte directe pour les trois mélanges, à la température de 90°C ; est présentée en Figure 6.2

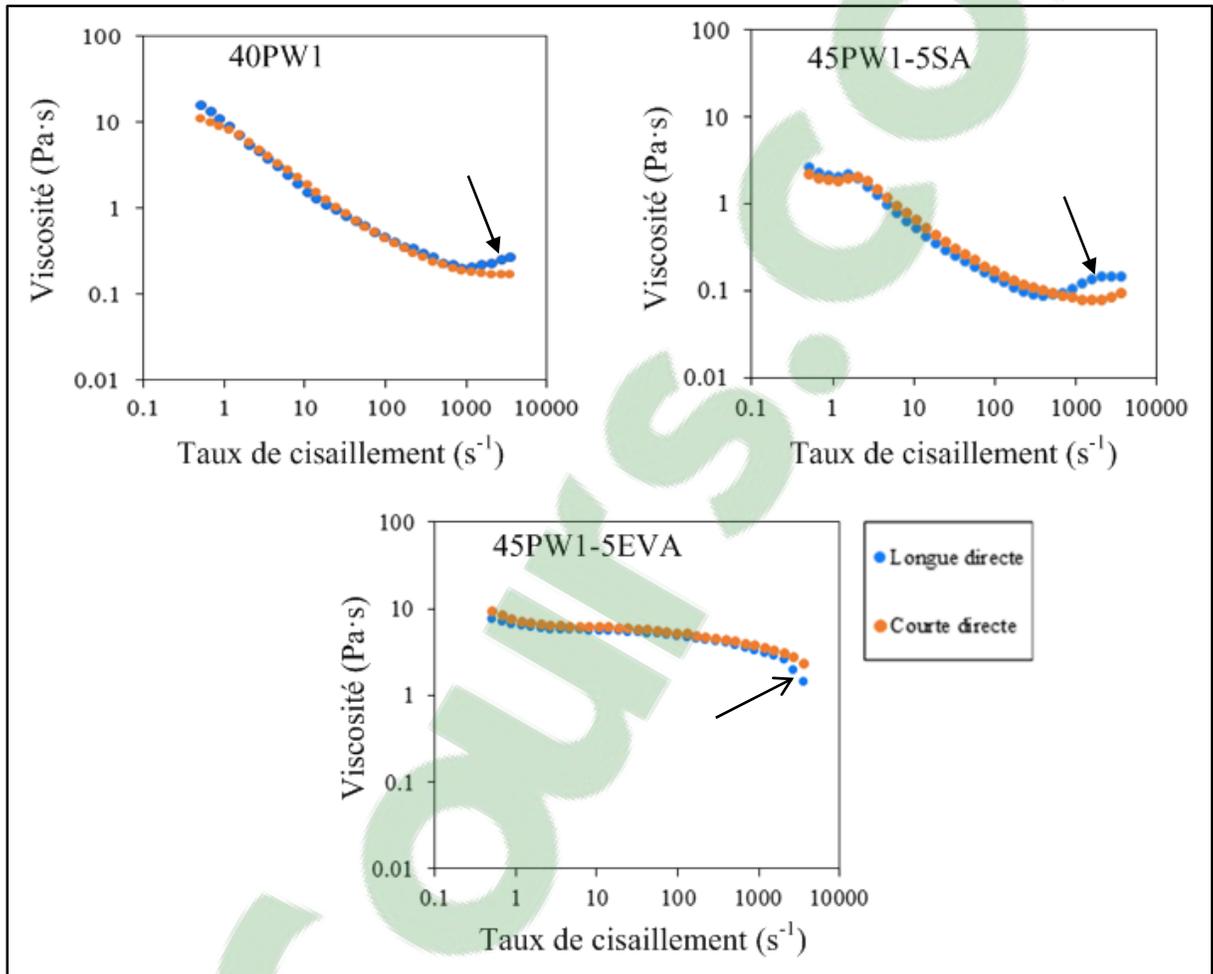


Figure 6.2 Comparaison des méthodes longue et courte directes à 90°C pour les 3 mélanges

La Figure 6.2 présente les profils de viscosité obtenus à 90°C en fonction du taux de cisaillement qui varie de 0.5 s⁻¹ à 3500 s⁻¹ utilisant les deux méthodes longue et courte directes. La valeur de la température a été choisie à 90°C afin d'accélérer le phénomène de ségrégation. La méthode longue directe (de référence) utilisée dans ce travail pour caractériser la viscosité des mélanges dure 25 minutes et la méthode courte directe c'est une nouvelle méthode qui dure seulement 2 minutes, utilisée pour observer l'effet potentiel de la ségrégation à comparer avec la référence. La comparaison des trois graphiques montre en premier lieu que le mélange contenant le surfactant SA possède la viscosité la moins élevée à tous les taux de cisaillement ; et que celui contenant l'épaississant EVA est le plus visqueux.

Enfin, le 40PW1 ne contenant aucun ajout possède une viscosité intermédiaire aux deux autres mélanges. La théorie sur les propriétés des ajouts se vérifie donc bien en pratique. Les courbes affichent une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement ce qui démontre un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire une réorientation des chaînes polymériques du liant ainsi que des particules dans le sens du flux de matière. Cette réorientation minimisant les frottements entre les chaînes et les particules, la viscosité diminue.

Les trois mélanges suivent donc bien la loi de puissance, mais l'analyse des graphiques permet d'observer que le comportement rhéofluidifiant est bien plus prononcé pour le 40PW1 et le 35PW1-5SA, que pour le 35PW1-5EVA qui semble plutôt Newtonien (viscosité indépendante du taux de cisaillement). Les paliers Newtoniens observés sur les courbes du 35PW1-5EVA s'expliquent par le fait que le mélange étant très visqueux de par l'ajout d'EVA (frottement maximisé par l'enchevêtrement et la grande longueur des chaînes), l'augmentation du taux de cisaillement peine à orienter ces chaînes dans le sens du flux, : la viscosité diminue alors très lentement. Par la suite, au-delà de 1000 s^{-1} , le comportement change en fonction du mélange. Pour le 40PW1 et le 35PW1-5SA, la viscosité se stabilise avant de se mettre à augmenter, ce qui marque un début de comportement rhéoépaississant qui diverge de la loi de puissance (indiqué par une flèche noire sur la Figure 6.2). Cela peut être expliqué par l'apparition de turbulences (désorientation des chaînes dans le flux dû à un couple trop important), par une ségrégation des poudres dans le mélange ou encore une combinaison de ces deux phénomènes. En ce qui concerne le 35PW1-5EVA, la viscosité chute brutalement au-delà de 1000 s^{-1} , dû à l'apparition d'un « vortex » au sein du mélange. Dû exclusivement à la force centrifuge créée par la rotation du « Bob » et ne se produisant qu'à des taux de cisaillement élevés et pour des fluides Newtoniens, celui-ci aspire de l'air au niveau de l'interface de mesure « Bob »/mélange, ce qui fait drastiquement chuter sa viscosité (indiqué par une flèche ouverte sur la Figure 6.2).

Il est aisé de voir aussi que les courbes courtes et longues directes sont quasiment confondues pour une certaine durée (erreur entre les deux courbes inférieure aux 5% acceptables en rhéologie), et cela pour chaque mélange. Après un moment donné (autour de 1000 s^{-1}) les

courbes des mélanges 40PW1 et 35PW1-5SA commencent à s'éloigner les uns par rapport à l'autre et cela peut-être expliquer par l'effet de la ségrégation sur la viscosité (en validant ça dans la section suivante qui compare la méthode longue directe avec la méthode longue inverse et la méthode courte directe avec la méthode courte inverse).

Pour le mélange 35PW1-5EVA, les sont toujours confondues, ces résultats prouvent que l'épaississant EVA minimise la ségrégation des poudres dans un mélange qu'il rend très visqueux.

Influence du taux de cisaillement sur la ségrégation

La méthode de confirmation de l'effet de la ségrégation, correspondant à la comparaison de la méthode longue directe avec la longue inverse et la méthode courte directe avec la courte inverse pour les trois mélanges, à la température de 90°C ; est présentée en Figure 6.3

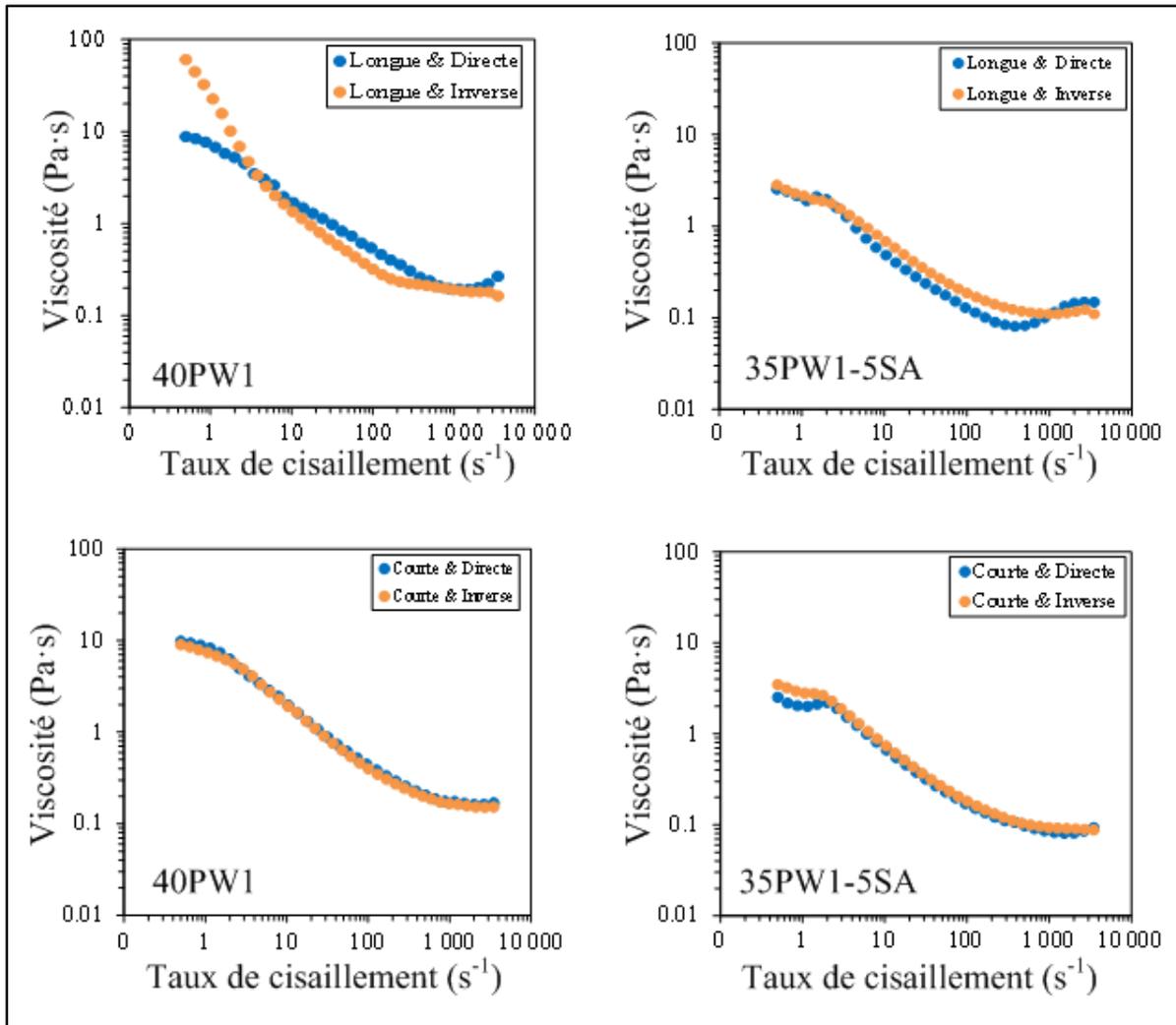


Figure 6.3 Comparaison des méthodes directes et inverses à 90°C pour les 3 mélanges

La Figure 6.3 présente les profils de viscosité obtenus à 90°C en fonction du taux de cisaillement qui varie de 0.5 s^{-1} à 3500 s^{-1} pour les deux méthodes longue et courte directe, et de 3500 s^{-1} à 0.5 s^{-1} pour les méthodes longue et courte inverses. La longue & Directe et la Courte & Directe sont les deux procédures développées dans cette étude pour voir l'influence de la durée d'essai rhéologique sur les profils de viscosité des mélanges. Comme démontré ci-dessus, les effets de la ségrégation sur la viscosité étaient visibles, en particulier à la fin d'un test rhéologique d'une méthode Longue parce que la ségrégation est entraînée par le temps passé à l'état fondu. Les méthodes Longue & Inverse et Courte & Inverse ont été conçues pour changer la façon dont le taux de cisaillement est appliqué sur le mélange au

cours de l'essai rhéologique (de 3500 s^{-1} à 0.5 s^{-1}). Autrement dit, ces méthodes ont été utilisées pour quantifier l'influence de la direction du taux de cisaillement sur la ségrégation et donc sur les profils de viscosité. Dans cette étude, la comparaison de ces quatre méthodes a été réalisée uniquement avec les mélanges démontrant un potentiel de ségrégation (40PW et 35PW-5SA).

Comme prévu, les valeurs de viscosité au début de l'essai en utilisant la méthode Long & Inverse sont similaires à ceux obtenus avec la méthode Short & Directe dans laquelle la courte période de temps de l'essai évite la ségrégation. Pour ces deux mélanges, l'effet dilatant vu sur les profils de la viscosité obtenue par la méthode Directe & Longue et non visible sur les courbes obtenues par les trois autres méthodes. Comme indiqué plus haut, ce résultat confirme que l'effet dilatant est probablement dû à la ségrégation se produit au cours de l'essai rhéologique. Aussi la direction du taux de cisaillement n'a pas d'influence sur le profil de viscosité lors d'un court délai est utilisé pour l'essai rhéologique. Cela confirme que les profils de viscosité des mélanges à base de cire doivent être obtenues à l'aide d'une méthode de courte durée pour éviter la ségrégation et de mesurer précisément l'aptitude à l'écoulement de ces mélanges. Toutefois, le comportement rhéologique des mélanges testés par les méthodes longues est plus compliqué. Pour le mélange 40PW, les profils de viscosité obtenus avec la méthode Longue & Inverse sont similaires (ou légèrement décalée vers le bas) aux courbes obtenues avec la méthode Longue & Directe presque sur toute la plage du taux de cisaillement, mais atteignent à une valeur très élevée de viscosité à la fin du test. Pour le mélange 35PW-5SA, les valeurs de viscosité obtenues au début et à la fin utilisant ces deux méthodes longues (directe et inverse) sont similaires. Ces résultats montrent que l'intensité de ségrégation apparaissant lors d'un essai rhéologique est non seulement liée à la viscosité intrinsèque du mélange, car la ségrégation était élevée pour des mélanges de viscosité modérée et très faible pour des mélanges de faible viscosité.

L'effet de la ségrégation au cours d'un essai rhéologique longue est plus élevé lorsque le test est effectué en sens inverse de haut vers le bas (de 3500 s^{-1} à 0.5 s^{-1}) du taux de cisaillement. Ceci peut être expliqué par la faible viscosité du mélange, dès les premières minutes de

l'essai résultant du comportement intrinsèque de la charge à taux de cisaillement élevé. En effet, les valeurs de la viscosité durant les premières minutes de l'essai peuvent favoriser la ségrégation.

6.2 Optimisation des mélanges

6.2.4 Calcul de l'indice d'injectabilité α_{STV}

L'indice α_{STV} , présenté dans le chapitre 4 de ce rapport, a été calculé pour chaque mélange aux quatre températures d'essais. Les résultats, issus des valeurs tirées des courbes de méthodes courtes directes, sont résumés dans le Tableau 6.1

Tableau 6.1 Résumé des indices alpha et autres paramètres pour les 3 mélanges aux 4 températures testées

	Température (°C)	Taux de cisaillement 10 s ⁻¹			
		n	η_0 (Pa.s)	E (kJ/mol)	α_{STV} (Pa ⁻¹ K ⁻¹)
40PW1	70	0.8	12.3	34817.4	6831.8
	80	0.8	8.2		9881.5

	90	0.8	6.2		11527.8
	100	0.8	4.5		9427.4
40BW	70	0.7	1.1	15301.1	17722.7
	80	0.6	0.9		22977.0
	90	0.6	0.7		30441.7
	100	0.6	0.7		28861.3
39PW-1SA	70	0.9	0.8	11125.8	7391.1
	80	0.9	0.7		9667.5
	90	0.9	0.6		10914.6
	100	0.9	0.6		8192.7
35PW1-5SA	70	0.4	0.9	16517.4	34829.3
	80	0.4	0.8		37051.1
	90	0.4	0.7		45248.1
	100	0.4	0.6		54794.8
30PW1-10SA	70	0.4	0.8	12903.3	45665.4
	80	0.4	0.7		55601.6
	90	0.4	0.6		60947.4
	100	0.4	0.6		66412.2
20PW1-20SA	70	0.5	1.0	15442.4	27807.9
	80	0.5	0.9		32750.4
	90	0.4	0.8		35410.0
	100	0.4	0.6		48138.6
35PW1-5EVA	70	0.9	11.6	34224.6	171.7
	80	0.9	8.3		209.8
	90	0.9	6.1		445.7
	100	0.9	4.4		358.1
39PW1-1EVA	70	0.9	0.4	25477.4	6272.6
	80	0.9	0.3		10095.4
	90	0.9	0.3		12140.9
	100	0.9	0.2		10662.2
40CW	70	-	-	37201.0	-
	80	-	-		-
	90	0.9	1.0		2251.3
	100	0.9	0.7		2577.5
40PW2	70	0.6	3.3	16189.9	6257.2
	80	0.6	2.8		7014.5
	90	0.6	2.4		8396.3
	100	0.6	2.1		9772.1
20CW-20BW	70	-	-	30859.9	-
	80	-	-		-
	90	0.9	0.6		6522.3
	100	0.9	0.5		7870.1
14PW1-13BW-13CW	70	-	-	39720.1	-
	80	0.7	0.5		10786.1
	90	0.8	0.3		17006.8
	100	0.8	0.2		19524.3

Après lecture du Tableau 6.1, il est aisé de constater que le paramètre n de sensibilité au taux de cisaillement est le plus élevé pour toutes les températures dans le cas du mélange contenant le surfactant Acide Stéarique (SA) (très proche de 1) : cela concorde avec le fait que le mélange contenant de l'agent surfactant acide stéarique se comporte comme un fluide rhéofluidifiant. À l'opposé, le mélange contenant l'EVA possède les valeurs de n les plus

faibles, ce qui indique sa sensibilité au taux de cisaillement : cela est confirmé par le comportement rhéofluidifiant observé sur les courbes de rhéologie obtenues pour ce mélange.

L'énergie d'activation E correspondant à la pente de la courbe de variation de viscosité en fonction de la température. Afin de comparer plus facilement les valeurs de α_{STV} obtenues pour chaque mélange, la Figure 6.4 est à étudier

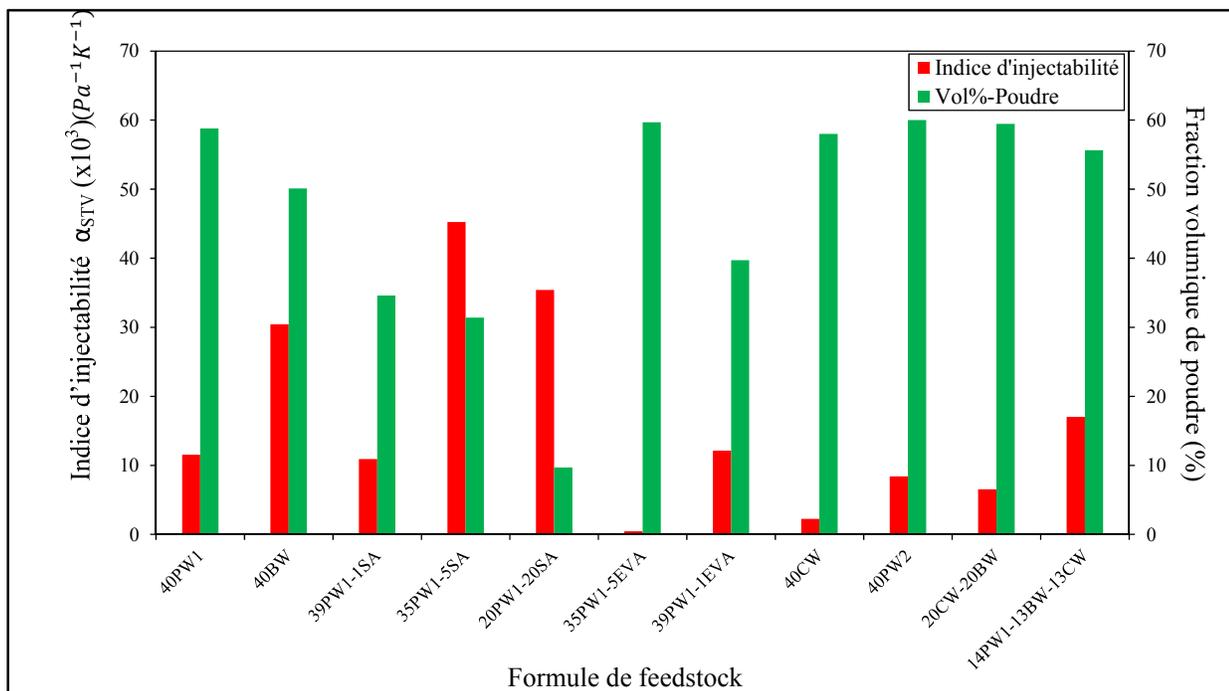


Figure 6.4 Graphique comparatif des indices α_{STV} et de la fraction volumique de poudre pour les 11 mélanges à 90 °C

Il est très clair que le mélange contenant le surfactant Acide Stéarique (SA) est le plus aisé à injecter, ce qui confirme la capacité du SA à faire baisser la viscosité d'un mélange. En revanche, à toutes les températures étudiées, le mélange contenant EVA est très difficilement injectable pour cause de viscosités très élevées, avec des indices α_{STV} proche de zéro. Enfin, le mélange ne contenant aucun ajout se place entre les deux avec des indices α_{STV} intermédiaires.

Le LPIM se mettant en œuvre à de faibles pressions ($\sim 700\text{kPa}$), il vaut mieux utiliser le mélange à base de SA, voire le mélange de 40BW.

Il est intéressant de remarquer que l'injectabilité du 40BW à 90°C ou 100°C est presque similaire à celle du 35PW1-5SA à seulement 70°C : dans un contexte industriel, il faudrait alors comparer le prix du PW1, BW et SA vis-à-vis du prix de l'énergie électrique de chauffage afin de savoir quel mélange fait faire le plus d'économies pour ce cas de mise en œuvre.

6.2.5 Choix des meilleurs mélanges

Une fois les essais de thermogravimétrie et de rhéologie réalisés et analysés, il est possible de déterminer lesquels des trois mélanges étudiés sont les plus aptes à être utilisés en LPIM ; c'est-à-dire ceux aisément injectables et peu ségrégeants. Les résultats précédents permettent d'énoncer les affirmations suivantes. Le 20PW1-20SA, le 30PW1-10SA et le 35PW1-5SA, sont les meilleurs candidats pour l'injection, car ils possèdent des indices d'injectabilité α_{STV} le plus élevés grâce au surfactant qui fluidifie ces mélanges. Cependant, ces mélanges sont ceux dans lequel les poudres ségrégent le plus si le temps de maintien en température du mélange commence à s'approcher des 10 minutes.

A l'opposé, le 35PW1-5EVA, 40CW, avec ses très grandes viscosités, ségrégent peu voire pas du tout quelque soit le temps de maintien auquel ils sont soumis. Ils sont cependant très difficiles à injecter (faible indice α_{STV}) quelque soit la température des mélanges : ils ne conviennent donc probablement pas aux faibles pressions d'injection utilisées en LPIM.

Le meilleur compromis entre ségrégation et injectabilité pour ces 12 mélanges semble donc être le 40PW1, le 40BW, le 39PW1-1SA, le 39PW1-1EVA, le 20PW1-20PW2, le 20BW-20CW et le 14PW1-13BW-13CW.

Cependant, s'il est possible en industrie d'effectuer les étapes de mélangeage, d'injection et de refroidissement dans un laps de temps suffisamment court ; le 35PW1-5SA pourrait être

envisageable, car la ségrégation serait suffisamment freinée pour ne pas générer de défauts ultérieurs lors des étapes de déliantage et de frittage, tout en conservant son effet bénéfique d'injectabilité aisée.

CONCLUSION

L'objectif de ce projet de maîtrise était de caractériser les propriétés rhéologiques et la ségrégation dans les mélanges poudre-liant utilisés en moulage par injection basse pression des poudres métalliques (LPIM). Plusieurs mélanges à base de cire ont été fabriqués puis testés avec des mesures de viscosité et des mesures thermogravimétriques afin d'évaluer l'effet antagoniste de l'utilisation de liant à basse viscosité sur la moulabilité et la ségrégation du mélange. Ces mesures ont été par la suite utilisées pour déterminer les mélanges optimaux offrant les meilleures performances en termes de compromis entre une haute injectabilité et une faible ségrégation permettant d'avoir, à la fois, une mise en œuvre aisée du procédé et des pièces de qualité. Les principaux résultats de ce projet ont été présentés dans le cadre d'un article de journal et un article de conférence publiés respectivement dans « Advances in Materials Science and Engineering » et « Materials Science Forum ».

Les résultats obtenus dans le cadre de l'article #2 ont étudié l'impact du liant et de la température sur les propriétés rhéologiques des mélanges en utilisant un rhéomètre rotatif. En l'absence d'un problème d'injection, des contraintes résiduelles importantes, ou de la ségrégation de la poudre, les meilleurs candidats de feedstocks sont les mélanges contenant de la cire de paraffine et l'acide stéarique.

Les résultats obtenus dans le cadre de l'article #1 ont confirmé que les essais TGA ont mis en évidence la capacité des agents épaississants comme l'EVA à minimiser la ségrégation. Les meilleurs candidats de feedstocks qui minimisent la ségrégation sont les mélanges contenant de la cire de paraffine ou de la cire de paraffine avec l'agent épaississant l'EVA.

L'analyse combinée des résultats de viscosité et de ségrégation a permis de déterminer que les mélanges 40PW1, 40PW2, 20CW-20BW et 14PW1-13BW-13CW produisaient le meilleur compromis entre l'injectabilité et la qualité finale de la pièce injectée. Il a été aussi confirmé que les mélanges contenant de la cire (de paraffine, d'abeille et de carnauba) et

une faible teneur en acide stéarique et en éthylène-vinyle acétate (sans être les meilleurs) étaient de bons candidats pour le procédé LPIM.

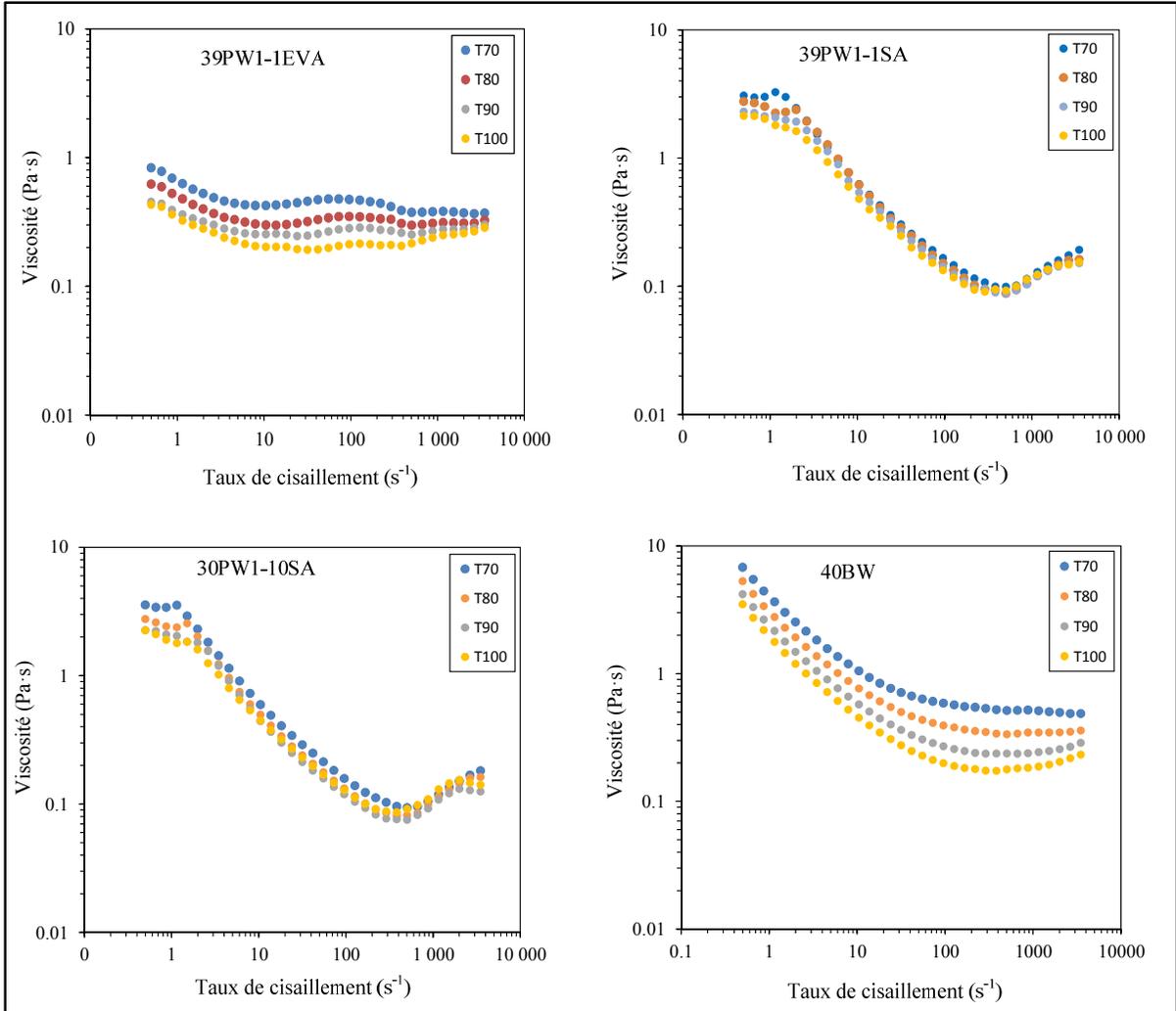
Enfin, les résultats obtenus dans le cadre de l'article #3 (qui a été soumis dans « *Powder technology* ») confirment que les profils de viscosité des mélanges à base de cire doivent être obtenus à l'aide d'une méthode de courte durée pour éviter la ségrégation du mélange pendant l'essai et ainsi de mesurer précisément l'aptitude au moulage de ces mélanges.

RECOMMANDATIONS

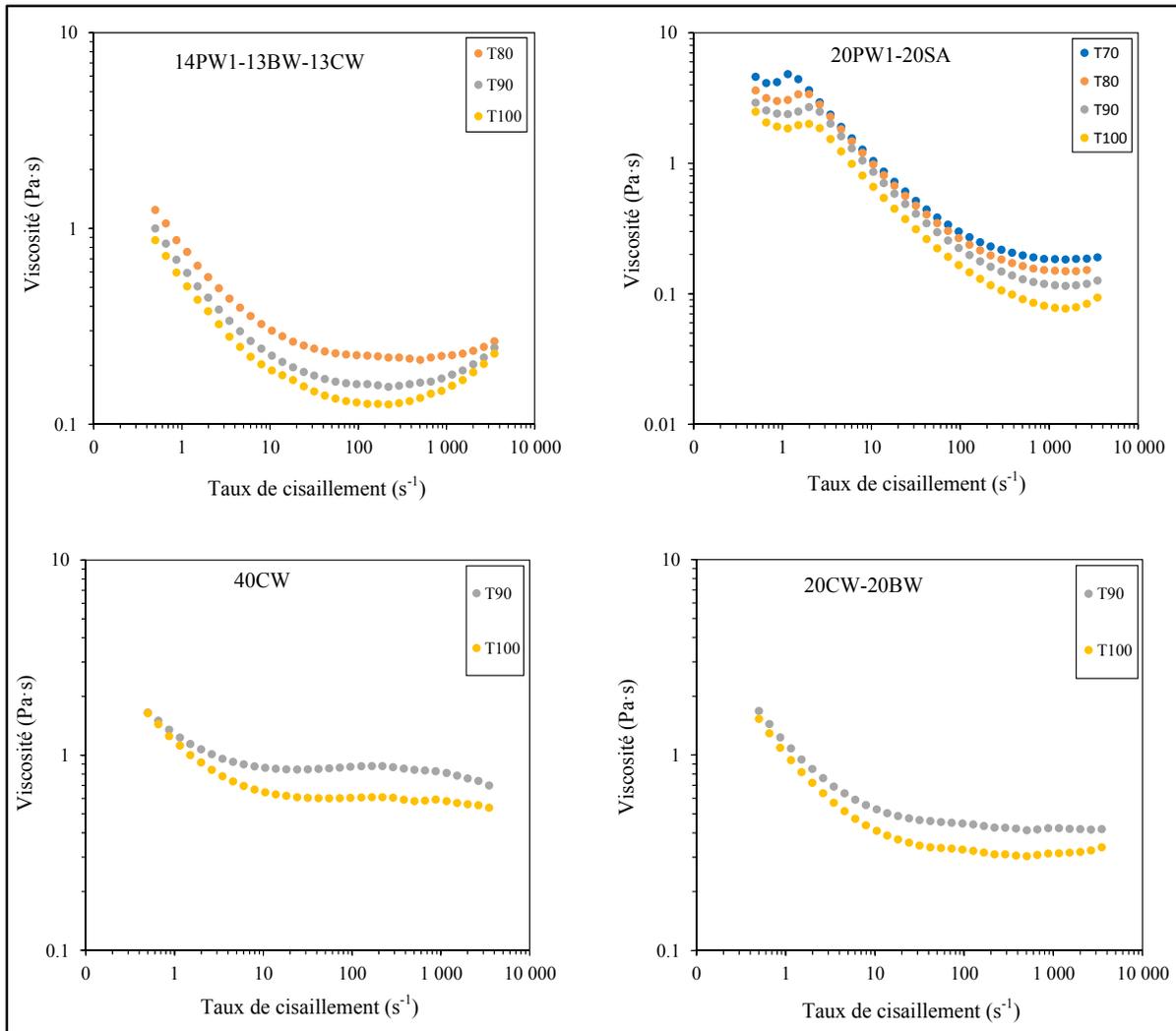
Il serait intéressant de pousser un peu plus loin les expérimentations effectuées dans le cadre de ce projet afin de pouvoir éclaircir certains points. Par exemple, on pourrait étudier l'effet de la fraction volumique de la poudre métallique sur le phénomène de la ségrégation dans les mélanges. De plus, afin d'optimiser la composition des liants, il serait très intéressant d'améliorer les connaissances disponibles sur les interactions entre les composants des liants ainsi que les interactions entre les liants et la poudre.

ANNEXE I

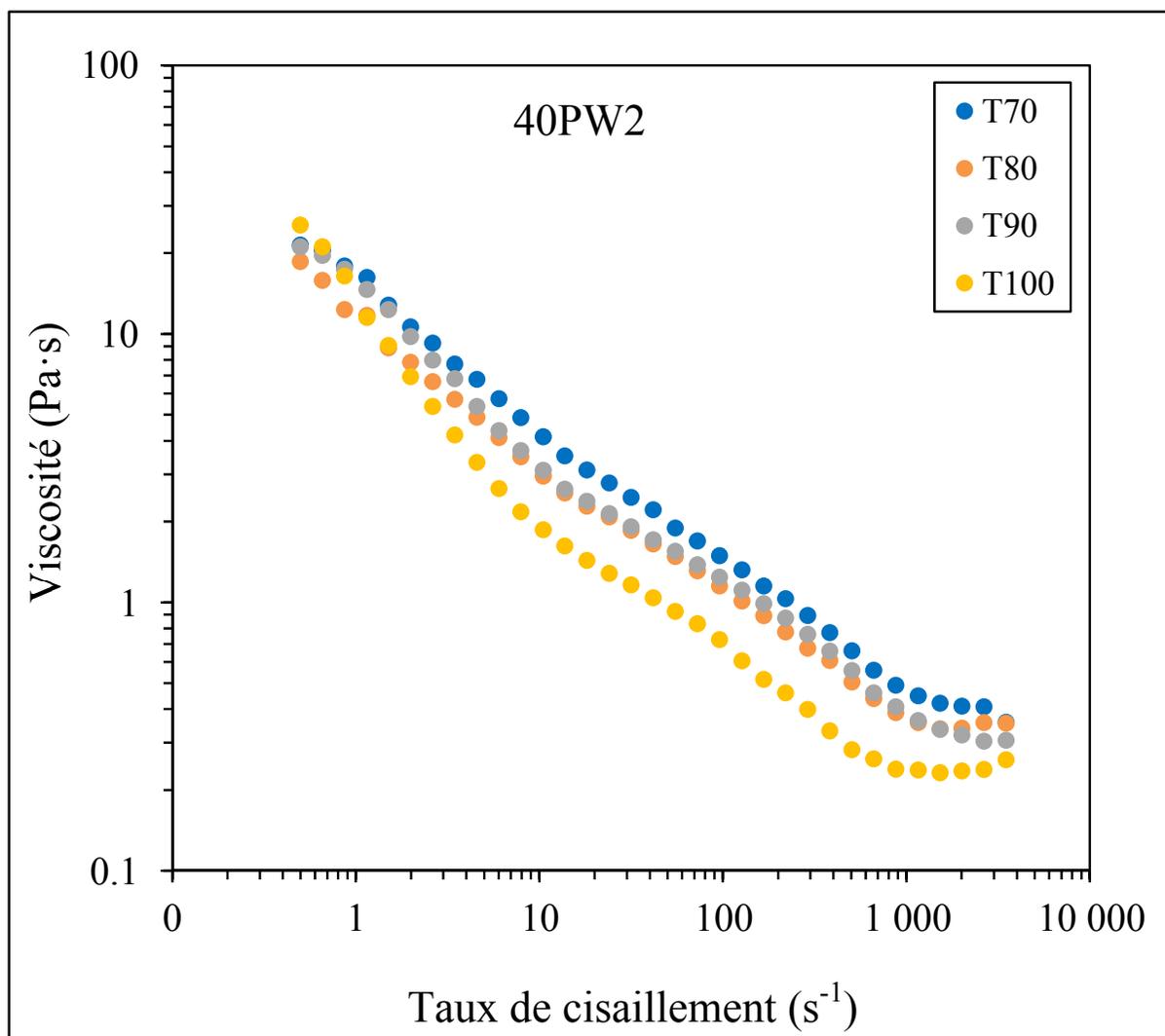
Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode longue directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées



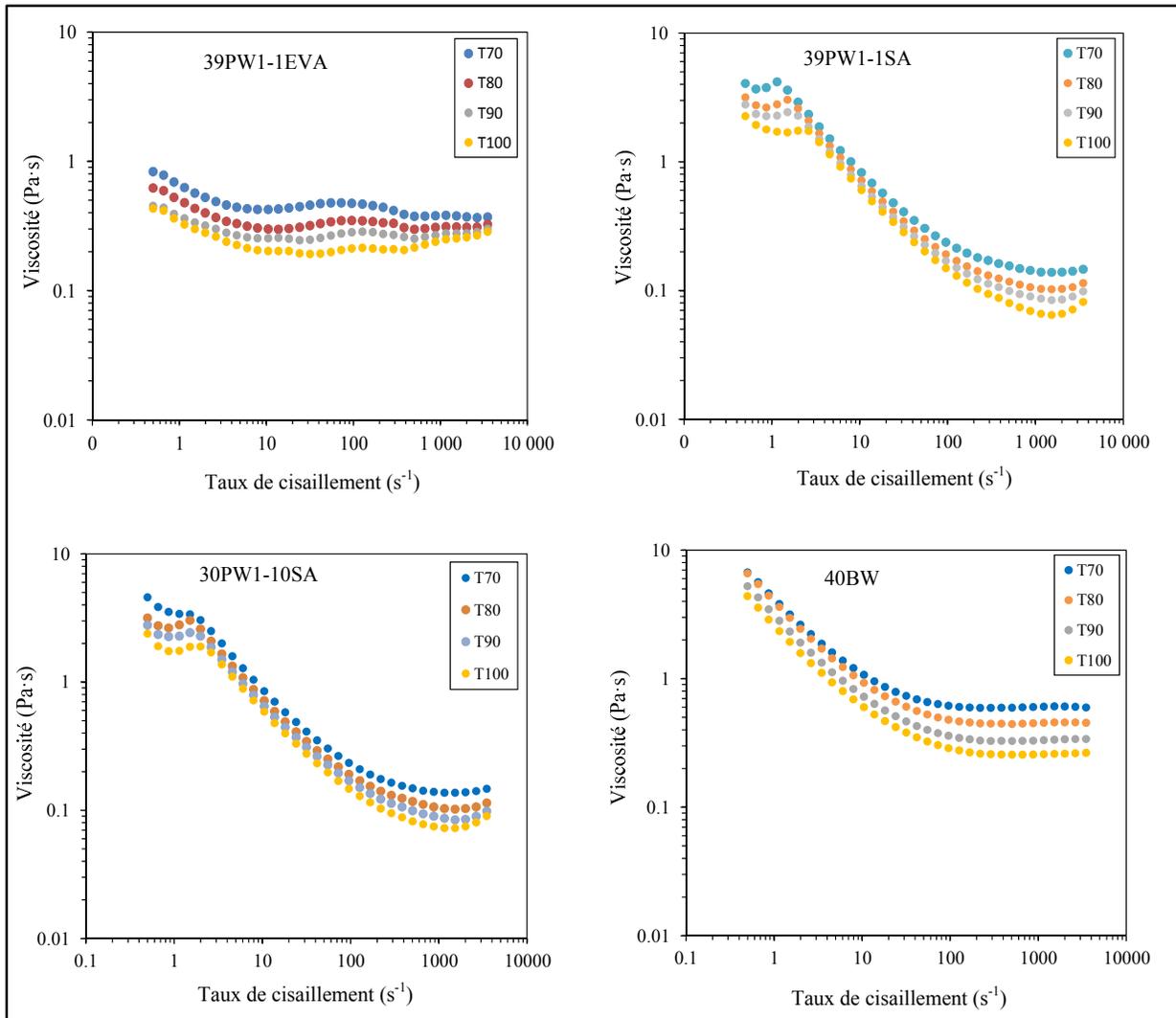
Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode longue directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées (suite)



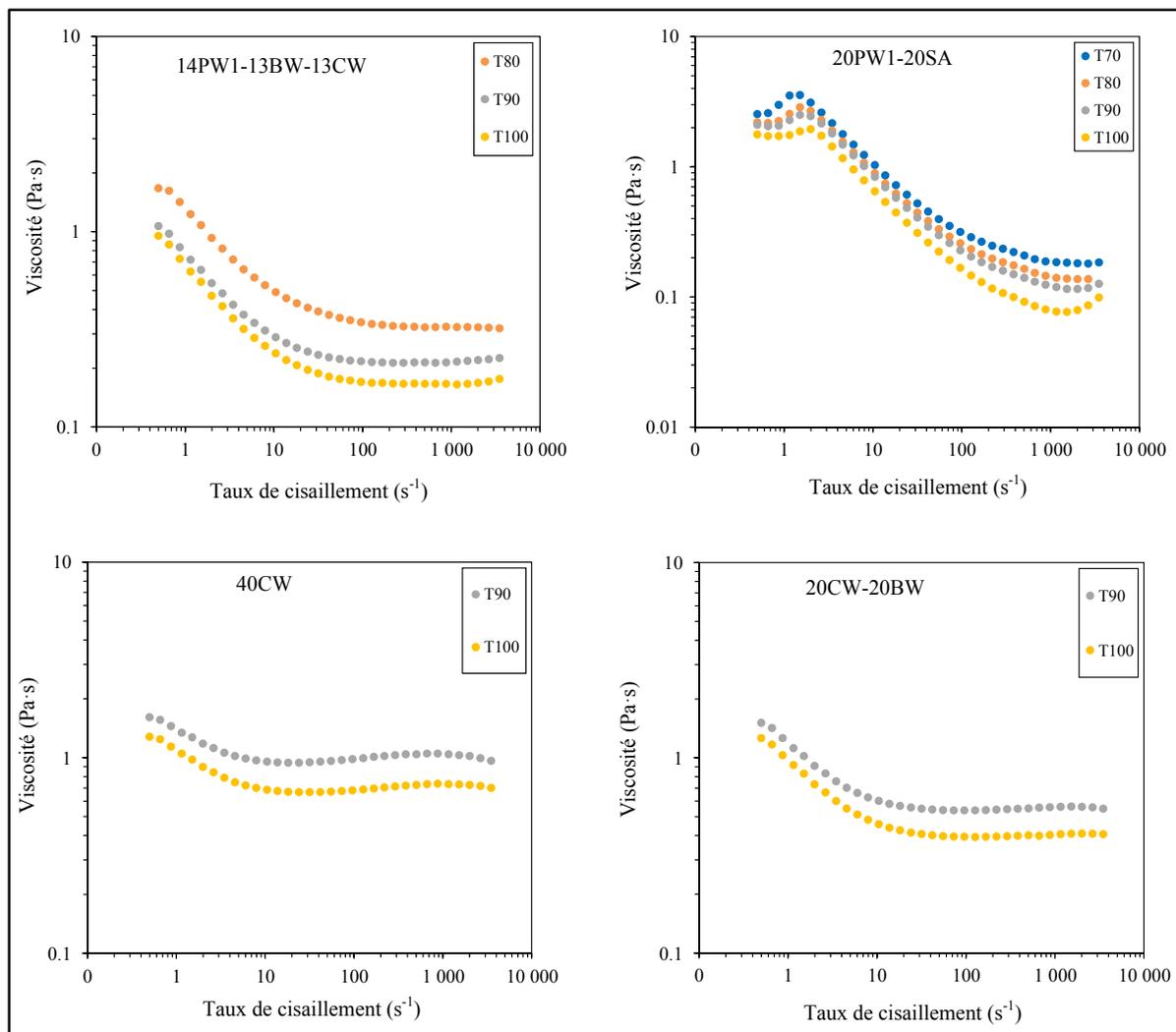
Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode longue directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées (suite)



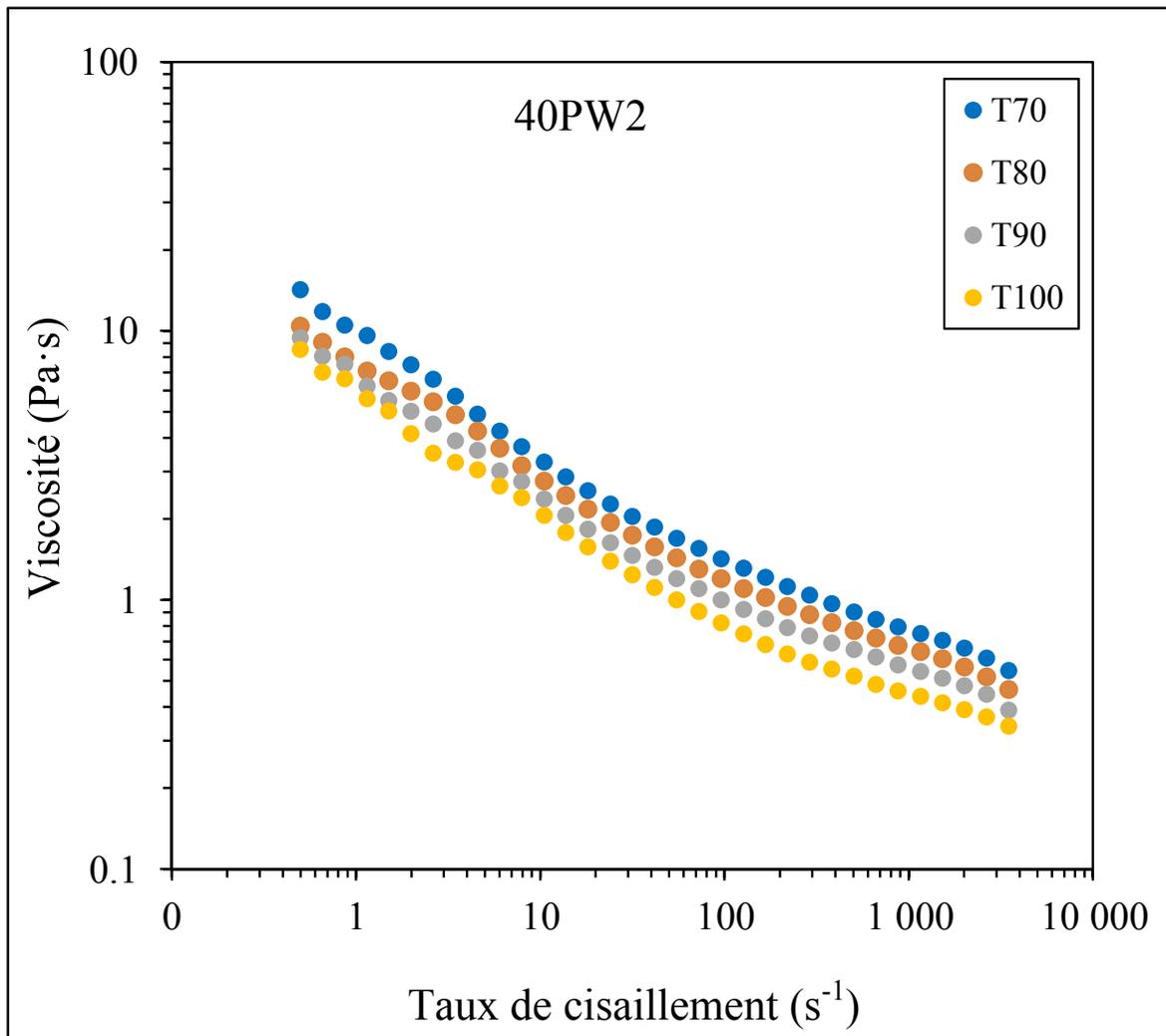
Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode courte directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées (suite)



Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode courte directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées (suite)



Courbes rhéologiques supplémentaires de la méthode courte directe pour les restes de 12 mélanges aux 4 températures testées (suite)



LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aslam, Muhammad, Faiz Ahmad, Puteri Sri Melor Binti Megat Yusoff, Khurram Altaf, Mohd Afian Omar, H. P. S. Abdul Khalil et M. Rafi Raza. 2016. « Investigation of Rheological Behavior of Low Pressure Injection Molded Stainless Steel Feedstocks ». *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016.
- Barnes, Howard A, John Fletcher Hutton et Kenneth Walters. 1989a. *An introduction to rheology*. Elsevier.
- Barnes, Howard A, John Fletcher Hutton et Kenneth Walters. 1989b. *An introduction to rheology*, 3. Elsevier.
- Cao, MY, BO Rhee et CI Chung. 1991. « Usefulness of the viscosity measurement of feedstock in powder injection molding ». *Advances in powder metallurgy*, vol. 2, p. 59.
- Chung, CI, BJ Carpenter, MY Cao, CX Liu et BO Rhee. 1990. « Property Characterization of Feedstock for Powder Injection Molding ». *Advances in Powder Metallurgy 1990.*, vol. 3, p. 247-282.
- Dakskobler, A., et T. Kosmac. 2009. « Rheological properties of re-melted paraffin-wax suspensions used for LPIM ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 10, p. 1831-1836.
- Dakskobler, Aleš, et Tomaž Kosmač. 2009. « Rheological properties of re-melted paraffin-wax suspensions used for LPIM ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, n° 10, p. 1831-1836.
- Demers, V, S Turenne et O Scalzo. 2015a. « Impact of binders on viscosity of low-pressure powder injection molded Inconel 718 superalloy ». *Journal of Materials Science*, vol. 50, n° 7, p. 2893-2902.
- Demers, Vincent, Sylvain Turenne et Orlando Scalzo. 2015b. « Segregation measurement of powder injection molding feedstock using thermogravimetric analysis, pycnometer density and differential scanning calorimetry techniques ». *Advanced Powder Technology*, vol. 26, n° 3, p. 997-1004.
- Gelin, J. C., T. Barriere et B. Liu. 2002a. « Improved mould design in metal injection moulding by combination of numerical simulations and experiments ». *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 216, n° 12, p. 1533-1547.

- Gelin, Jean-Claude, Thierry Barriere et Baoshung Liu. 2002b. « Improved mould design in metal injection moulding by combination of numerical simulations and experiments ». *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 216, n° 12, p. 1533-1547.
- German, R.M. 1994. *Powder metallurgy science*, 2nd. 1. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 472 p.
- German, Randall M. 1984. « Powder metallurgy science ». *Metal Powder Industries Federation, 105 College Rd. E, Princeton, N. J. 08540, U. S. A, 1984. 279.*
- German, Randall M. 1996. « Sintering theory and practice ». *Sintering Theory and Practice, by Randall M. German, pp. 568. ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH, January 1996., vol. 1.*
- German, Randall M. 2005. *Powder metallurgy and particulate materials processing: the processes, materials, products, properties, and applications*. Metal powder industries federation Princeton, NJ.
- German, Randall M. 2008. « PIM breaks the \$1 bn barrier ». *Metal Powder Report*, vol. 63, n° 3, p. 8-10.
- German, Randall M, et Animesh Bose. 1997a. *Injection molding of metals and ceramics*. Metal Powder Industries Federation.
- German, Randall M, et KF Hens. 1992. « Identification of the effects of key powder characteristics on powder injection molding ». In *Powder Injection Molding Symposium--1992*. p. 1-15.
- German, Randall M., et Animesh Bose. 1997b. *Injection molding of metals and ceramics* (1997). Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation, 413 p. p.
- González-Gutiérrez, Joamín, Gustavo Beulke Stringari et Igor Emri. 2012. *Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts*. INTECH Open Access Publisher.
- Gorjan, Lovro, Ale Dakskobler et Tomaz Kosmac. 2010. « Partial wick-debinding of low-pressure powder injection-moulded ceramic parts ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 15, p. 3013-3021.
- Gorjan, Lovro, et Aleš Dakskobler. 2010. « Partial wick-debinding of low-pressure powder injection-moulded ceramic parts ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, n° 15, p. 3013-3021.
- Harun, Mohd Ruzi, Norhamidi Muhamad, Abu Bakar Sulong, Mohamad Nor, Nor Hafiez et Mohd Halim Irwan Ibrahim. 2011. « Rheological investigation of ZK60 magnesium

alloy feedstock for metal injection moulding using palm stearin based binder system ». In *Applied Mechanics and Materials*. Vol. 44, p. 4126-4130. Trans Tech Publ.

- Hausnerová, Berenika. 2010. « Rheological characterization of powder injection molding compounds ». *Polimery*, vol. 55, n° 1, p. 3-11.
- Hausnerová, Berenika, Lucie Marcanikova, Petr Filip et Petr Saha. 2011. « Optimization of powder injection molding of feedstock based on aluminum oxide and multicomponent water-soluble polymer binder ». *Polymer Engineering & Science*, vol. 51, n° 7, p. 1376-1382.
- Heaney, D (Ed). 2012a. *Handbook of Metal Injection Molding*, 1st. Woodhead Publishing, 604 p.
- Heaney, Donald F. 2012b. *Handbook of metal injection molding*. Elsevier.
- Hidalgo, J, C Abajo, A Jiménez-Morales et JM Torralba. 2013. « Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, n° 15, p. 3185-3194.
- Hidalgo, J, Antonia Jiménez-Morales et José Manuel Torralba. 2012. « Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, n° 16, p. 4063-4072.
- Ibrahim, MHI, Norhamidi Muhamad et Abu Bakar Sulong. 2009. « Rheological investigation of water atomised stainless steel powder for micro metal injection molding ». *International Journal of Mechanical and Manufacturing Engineering*, vol. 4, n° 1, p. 1-8.
- Ibrahim, R, M Azmirruddin, M Jabir, N Johari, M Muhamad et ARA Talib. 2012a. « Injection Molding of Inconel718 Parts for Aerospace Application Using Novel Binder System Based on Palm Oil Derivatives in ». *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 70, p. 526-530.
- Ibrahim, R., M. Azmirruddin, M. Jabir, N. Johari, M. Muhamad et A. R. A. Talib. 2012b. « Injection Molding of Inconel 718 Parts for Aerospace Application Using Novel Binder System Based on Palm Oil Derivatives ». *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, vol. 6, n° 10, p. 2112-2116.
- Ihle, Christian F, Aldo Tamburrino et Pablo Vivero. 2013. « Effect of sample manipulation on the Couette rheometry of copper concentrates ». *Powder technology*, vol. 239, p. 78-85.

- Ikegami, RA, et B de M Purquerio. 2001. « The low pressure injection moulding of stainless steel powder ». In *Key Engineering Materials*. Vol. 189, p. 467-472. Trans Tech Publ.
- Jenni, M., L. Schimmer, R. Zauner, J. Stampfl et J. Morris. 2008a. « Quantitative study of powder binder separation of feedstocks ». *Powder Injection Moulding International*, vol. 2, n° 4, p. 50-55.
- Jenni, Martin, Lukas Schimmer, Rudolf Zauner, Juergen Stampfl et Jeff Morris. 2008b. « Quantitative study of powder binder separation of feedstocks ». *PIM Int*, vol. 2, n° 4, p. 50-55.
- Jenni, Martin, Rudolf Zauner et Jurgen Stampfl. 2009. « Measurement methods for powder binder separation in PIM components ». In *European International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2009, October 12-14, 2009*. (Copenhagen, Denmark). 211. Vol. 2, p. 141-146. Coll. « Proceedings of the Euro International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, Euro PM 2009 »: European Powder Metallurgy Association (EPMA).
- Julien, B., et M. Després. 2006. « Metal Injection Moulding: A Near Net Shape Fabrication Method for the Manufacture of Turbine Engine Component ». In *Cost effective manufacture via net shape processing*. (Amsterdam, Netherlands, 15-19 May 2006.). 77. p. 8.1-8.16. Neuilly-sur-Seine, France: Research and Technology Organisation (NATO).
- Julien, Benoit, et Melissa Despres. 2006. *Metal injection moulding: a near net shape fabrication method for the manufacture of turbine engine component*. DTIC Document.
- Kryachek, V. M. 2004. « Injection molding (review) ». *Poroshkovaya Metallurgiya*, n° 7-8, p. 12-27.
- Lamarre, J.F. Chatelain; V. Demers; S. G. 2016. « Experimental Study of the Rheological Properties and Moldability of Wax-Based Feedstocks Used in Low-pressure Powder Injection Molding ». *Advances and Trends in Engeneering Materials and thier Applications*.
- Leverkoehne, Mark, Jose Coronel-Hernandez, Rupert Dirscherl, Igor Gorlov, Rolf Janssen et Nils Claussen. 2001. « Novel binder system based on paraffin-wax for low-pressure injection molding of metal-ceramic powder mixtures ». *Advanced Engineering Materials*, vol. 3, n° 12, p. 995-998.
- Li, Yi-min, Xiang-quan Liu, Feng-hua Luo et Jian-ling Yue. 2007a. « Effects of surfactant on properties of MIM feedstock ». *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, n° 1, p. 1-8.

- Li, Yi-min, Xiang-Quan Liu, Feng-hua Luo et Jian-Ling Yue. 2007b. « Effects of surfactant on properties of MIM feedstock ». *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 17, n° 1, p. 1-8.
- Li, Yimin, Liu Jun Li et KA Khalil. 2007. « Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels ». *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 183, n° 2, p. 432-439.
- Liu, L, NH Loh, BY Tay, SB Tor, Y Murakoshi et R Maeda. 2005. « Mixing and characterisation of 316L stainless steel feedstock for micro powder injection molding ». *Materials Characterization*, vol. 54, n° 3, p. 230-238.
- Mamunya, Ye P, VV Davydenko, P Pissis et EV Lebedev. 2002. « Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders ». *European polymer journal*, vol. 38, n° 9, p. 1887-1897.
- Mangels, John A. 1994. « Low-pressure injection molding ». *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 73, n° 5, p. 37-41.
- Mannschatz, Anne, Axel Müller et Tassilo Moritz. 2011. « Influence of powder morphology on properties of ceramic injection moulding feedstocks ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, n° 14, p. 2551-2558.
- McCarthy, J. J. 2009a. « Turning the corner in segregation ». *Powder Technology*, vol. 192, n° 2, p. 137-142.
- McCarthy, JJ. 2009b. « Turning the corner in segregation ». *Powder Technology*, vol. 192, n° 2, p. 137-142.
- MOURIER, Alban. 2016. « OPTIMISATION DE L'ASSEMBLAGE DES CONNECTEURS MÉTALLIQUES EN CUIVRE ».
- Munson, Bruce Roy, Donald F Young et Theodore Hisao Okiishi. 1990. *Fundamentals of fluid mechanics*. New York.
- Nogueira, R Emilio F Quevedo, A Campos Bezerra, F Claudioberto Dos Santos, M Rd Sousa et Wilson Acchar. 1999. « Low-pressure injection molding of alumina ceramics using a carnauba wax binder: preliminary results ». *Key Engineering Materials(Switzerland)*, vol. 189, p. 67-72.
- Nor, NH, Muhammad Hussain Ismail, NA Abu Kasim, N Muhamad et MA Taib. 2014. « Characterization and Rheological Studies on Ready-Made Feedstock of Stainless Steel 316L in Metal Injection Molding (MIM) Process ». *Applied Mechanics and Materials*, vol. 465, p. 709-714.

- Omar, Mohd Afian. 2001. « The influence of stearic acid on the properties of injection moulding of stainless steel powder ». *Journal of Technology*, vol. 10, n° 2, p. 37-45.
- Özgün, Özgür, H Özkan Gülsoy, Ramazan Yılmaz et Fehim Fındık. 2013. « Microstructural and mechanical characterization of injection molded 718 superalloy powders ». *Journal of alloys and compounds*, vol. 576, p. 140-153.
- Park, Seong-Jin, Yunxin Wu, Donald F Heaney, Xin Zou, Guosheng Gai et Randall M German. 2009. « Rheological and thermal debinding behaviors in titanium powder injection molding ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, n° 1, p. 215-222.
- Quemada, D. 1977. « Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle ». *Rheologica Acta*, vol. 16, n° 1, p. 82-94.
- Rei, M., E. C. Milke, R. M. Gomes, L. Schaeffer et J. P. Souza. 2002. « Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock ». *Materials Letters*, vol. 52, n° 4-5, p. 360-365.
- Pfingstler, Richard. 2014. « STATE OF THE PM INDUSTRY IN NORTH AMERICA—2014 ». *International journal of powder metallurgy*, vol. 50, n° 3, p. 31-34.
- Schlechtriemen, Nadja, Regina Knitter, Jurgen Hauelt et Joachim R. Binder. 2013a. « Impact of powder morphology on quality of low-pressure injection moulded reaction-bonded net shape oxide ceramics ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, n° 4, p. 709-715.
- Schlechtriemen, Nadja, Regina Knitter, Jürgen Haußelt et Joachim R Binder. 2013b. « Impact of powder morphology on quality of low-pressure injection moulded reaction-bonded net shape oxide ceramics ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, n° 4, p. 709-715.
- Shui, Anze, Zenji Kato, Satoshi Tanaka, Nozomu Uchida et Keizo Uematsu. 2002. « Sintering deformation caused by particle orientation in uniaxially and isostatically pressed alumina compacts ». *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, n° 3, p. 311-316.
- Strivens, MA. 1963. « Injection molding of ceramic insulating materials ». *Am. Ceram. Soc. Bull*, vol. 42, n° 1, p. 13-19.
- Ste-Marie, Michaël. 2009. *Étude et modélisation du frittage de pièces moulées par injection de poudres métalliques d'acier inoxydable et de superalliage de nickel: Michaël Ste-*

Marie. Book, Whole. École polytechnique de Montréal. Département de génie, mécanique

- Supati, R, NH Loh, KA Khor et SB Tor. 2000. « Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding ». *Materials Letters*, vol. 46, n° 2, p. 109-114.
- Suri, Pavan, Sundar V Atre, Randall M German et Jupiter P de Souza. 2003a. « Effect of mixing on the rheology and particle characteristics of tungsten-based powder injection molding feedstock ». *Materials Science and Engineering: A*, vol. 356, n° 1, p. 337-344.
- Vervoort, PJ, R Vetter et J Duszczuk. 1996. « Overview of powder injection molding ». *Advanced Performance Materials*, vol. 3, n° 2, p. 121-151.
- Waesche, R., C. Paulick, G. Steinborn, V. Richter et M. Werner. 2007a. « Joining of ceramic components in the green state via LPIM ». *Advanced Materials Research*, vol. 29-30, p. 207-210.
- Waesche, Rolf, Carl Paulick, Gabriele Steinborn, V Richter et M Werner. 2007b. « Joining of ceramic components in the green state via LPIM ». In *Advanced Materials Research*. Vol. 29, p. 207-210. Trans Tech Publ.
- Weir, FE. 1963. « Moldability of plastics based on melt rheology. Part 1—theoretical development ». *Polymer Engineering & Science*, vol. 3, n° 1, p. 32-36.
- Zorzi, J. E., C. A. Perottoni et J. A. H. Da Jornada. 2003. « Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts ». *Industrial Ceramics*, vol. 23, n° 1, p. 47-49.
- Zorzi, Janete Eunice, Cláudio Antônio Perottoni et João Alziro Herz da Jornada. 2003. « Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts ».

