

Titre: Étude et modélisation du frittage de pièces moulées par injection de poudres métalliques d'acier inoxydable et de superalliage de nickel
Title:

Auteur: Michaël Ste-Marie
Author:

Date: 2009

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ste-Marie, M. (2009). Étude et modélisation du frittage de pièces moulées par injection de poudres métalliques d'acier inoxydable et de superalliage de nickel
Citation: [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/155/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/155/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sylvain Turenne
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE ET MODÉLISATION DU FRITTAGE DE PIÈCES MOULÉES PAR
INJECTION DE POUDRES MÉTALLIQUES D'ACIER INOXYDABLE ET DE
SUPERALLIAGE DE NICKEL

MICHAËL STE-MARIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

SEPTEMBRE 2009

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE ET MODÉLISATION DU FRITTAGE DE PIÈCES MOULÉES PAR
INJECTION DE POUDRES MÉTALLIQUES D'ACIER INOXYDABLE ET DE
SUPERALLIAGES DE NICKEL

présenté par : STE-MARIE Michaël

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

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

M. L'ESPÉRANCE Gilles, Ph.D., président

M. TURENNE Sylvain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. CLÉMENT Bernard, Ph.D., membre

Remerciements

J'ai été très heureux d'avoir participé à ce projet de maîtrise qui m'a permis de toucher à toutes les étapes d'une étude scientifique dans un environnement industriel. J'aimerais d'abord remercier l'apport de l'entreprise parraine *Maetta Sciences inc.* qui a commandé ce projet et a contribué à sa réalisation par un apport financier. De plus, elle a fourni tout le matériel et les équipements nécessaires à la réalisation des expériences. Je remercie aussi mes superviseurs de projet chez *Maetta*, Benoît Julien et Mark Lawson, pour leurs conseils et leur attitude. Ils ont été de très bons modèles au niveau professionnel pour ma future carrière. Un gros merci aux autres membres de l'équipe *Maetta*, Mathieu Boisclair, Charles Dupuy, Martin Lacoste, Jean-Pierre Legris, Alexei Mourski, Roger Pelletier, Francis Lapointe et Denis Saxena pour leur aide à tous les niveaux.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de recherche M. Sylvain Turenne sans qui mes études supérieures n'auraient pas eu lieu. Il a toujours été présent, calme et passionné sans oublier son côté humain. Il a été pour moi un excellent enseignant et un directeur de recherche exemplaire.

Merci aussi au Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie pour l'aide financière. Je voudrais enfin remercier mes parents et amis qui m'ont toujours supporté et aidé. Merci!

Résumé

Une modélisation statistique du retrait et de la densité en fonction du profil thermique lors du frittage a été faite sur des pièces moulées par le procédé d'injection de poudres métalliques *Maetta* pour des alliages d'acier inoxydable et un superalliage de nickel. Le procédé *Maetta* est un procédé d'injection de poudres à basse pression; cette technologie est compétitive pour des moyennes séries et des géométries complexes. Les données recueillies montrent comment diminuer la variabilité dimensionnelle, optimiser le coût et les propriétés mécaniques des alliages choisis avec les équipements *Maetta*. Les échantillons ont été injectés avec les mélangeurs *Maetta* et avec des presses pneumatiques. Ensuite, le liant a été extrait par déliantage capillaire. Les frittages ont été faits suivant un plan d'expériences (*DOE*). Les mesures de densité frittée par la méthode d'Archimède et du retrait dimensionnel obtenues ont permis de bâtir des modèles statistiques de frittage en fonction de la chauffe finale, de la température finale et du temps de frittage.

Les résultats permettent de prédire la densité des pièces frittées avec une erreur relative de 0,25%. La prédiction du retrait dimensionnel est moins précise, l'erreur relative est de 2,2%.

Cette méthode de modélisation pourrait être le début d'une démarche plus complète pour simuler le retrait dimensionnel lors du procédé d'injection de poudre *Maetta*. Elle tient compte du profil de frittage, mais n'intègre pas la géométrie de la pièce, les caractéristiques des poudres et le déliantage. Ces effets devront être additionnés pour obtenir un modèle statistique complet.

Abstract

Stainless Steel and Superalloy parts have been obtained by *Maetta* metal injection molding process to understand the sintering and to build a model of the shrinkage and the density by *DOE* after sintering. *Maetta* process consists of low pressure injection molding; this technology is competitive for medium series and complex geometries. The experimental procedure shows how to reduce the dimensions variability and to optimise the cost and the mechanical properties for the chosen alloys on *Maetta* equipments. The parts have been injected with a *Maetta* mixer and pneumatic presses. After that, the binder removal was done by capillary debinding. All sintering have been managed following a design of experiment (*DOE*) plan. The results of density measured by the Archimede's method and shrinkage were obtained by a regression model as a function of final heating ramp, soaking temperature and time.

The simulation predicts experimental results with a relative error of 0,25% on the density and 2,2% for the shrinkage.

The model is a good way to begin a complete simulation that regroups all effects on the dimensions of sintered parts for the *Maetta* process. The effects of the geometry, powder characteristics and debinding step on density and dimensions after sintering are not added in this study. Other studies would be necessary to build a global simulation.

Table des matières

Remerciements	III
Résumé	IV
Abstract	V
Table des matières	VI
Liste des tableaux	VIII
Liste des figures	XII
Liste des symboles et abréviations	XVIII
Introduction	1
1 Revue bibliographique	3
1.1 Le procédé de moulage par injection <i>Maetta</i>	3
1.2 Alliages utilisés	7
2 Le frittage de pièces moulées par injection et sa modélisation	15
2.1 Définitions du frittage	15
2.2 Histoire du frittage	16
2.3 Théorie du frittage	17
2.4 Modélisation du frittage	31
3 Théorie statistique	48
3.1 Tableau d'analyse de la variance spécifique	51
3.2 Diagramme de Pareto	52
3.3 Pouvoir explicatif (R^2 et R^2_{ajust})	53

3.4 Analyse des résidus	54
4 Méthode expérimentale	55
4.1 Méthode de modélisation	55
4.2 Paramètres du procédé	55
4.3 Plan d'expériences pour le frittage.....	72
5 Résultats	82
5.1 Densité et retrait après l'injection	82
5.2 Perte de masse et retrait au déliantage	84
5.3 Densité et retrait au frittage.....	87
5.4 Modèles statistiques	90
5.5 Analyse comparative entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau	100
5.6 Analyses métallurgiques	103
6 Discussion	112
6.1 Points de contrôle sur le procédé d'injection de poudres.....	112
6.2 Modélisation de la densité et du retrait au frittage.....	113
6.3 Frittages optimaux.....	116
6.4 Analyse métallurgique du 17-4PH.....	117
6.5 Travaux futurs	121
Conclusion	123
Bibliographie.....	125
Annexe	130

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Impacts dimensionnels et microstructuraux des différentes variables sur le frittage du procédé <i>Maetta</i>	5
Tableau 1.2 : Composition chimique du 316L et du 17-4PH travaillé à chaud.	9
Tableau 1.3 : Propriétés mécaniques minimums et typiques du 316L et 17-4PH <i>MIM</i> (<i>Metal injection molding</i>) frittés (MPIF, 2005).	13
Tableau 1.4 : Composition chimique de l'inconel 625 travaillé à chaud.	13
Tableau 1.5 : Rôles des éléments dans l'inconel 625.	14
Tableau 2.1 : Valeurs de n , m et B pour les différents mécanismes de frittage durant le stade initial.	34
Tableau 2.2 : Les principaux éléments du succès d'une simulation numérique et des besoins de l'industrie placé en ordre croissant (German, R. M., 2006).	47
Tableau 3.1 : Analyse de la variance globale (Clément, 2009).	50
Tableau 3.2 : Analyse de la variance spécifique (Clément, 2009).	52
Tableau 4.1 : Composition chimique des poudres utilisées.	57
Tableau 4.2 : Granulométrie des poudres atomisées au gaz.	58
Tableau 4.3 : Granulométrie des poudres atomisées à l'eau.	58
Tableau 4.4 : Point de fusion des liants par calorimétrie différentielle à balayage.	58
Tableau 4.5 : Composition des mélanges utilisés.	60
Tableau 4.6 : Paramètres opérationnels pour le mélange sans <i>EVA</i>	61
Tableau 4.7 : Paramètres opérationnels pour les mélanges avec <i>EVA</i>	63

Tableau 4.8 : Paramètres d'injection pour les différents mélanges.	66
Tableau 4.9 : Composition chimique des mèches.	69
Tableau 4.10 : Propriétés physiques des mèches.	69
Tableau 4.12 : Profil thermique au déliantage (même profil pour les aciers inoxydables et l'inconel 625).	70
Tableau 4.11 : Procédure de déliantage.	71
Tableau 4.13 : Valeurs des modalités des variables d'entrée lors des frittages des aciers inoxydables.	74
Tableau 4.14 : Valeurs des modalités des variables d'entrées lors des frittages de l'inconel 625.....	74
Tableau 4.15 : Plan d'expériences sur les aciers inoxydables	77
Tableau 4.16 : Plan d'expériences sur l'inconel	78
Tableau 4.17 : Température du contrôleur, du thermocouple et voulue pour la caractérisation des fours.....	80
Tableau 5.1 : Moyennes et écart-types des densités à vert et densités des mélanges.	82
Tableau 5.2 : Relation entre les valeurs de densité à vert, de fraction volumique de poudre initiale, et de retraits dimensionnels à 97% dense après frittage pour le 17- 4PH atomisé au gaz.	83
Tableau 5.3 : Retrait dimensionnel des pièces à vert par rapport aux dimensions du moule.....	84
Tableau 5.4 : Pourcentage de perte de masse des différents alliages au déliantage.....	85

Tableau 5.5 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de densité des différentes poudres.	92
Tableau 5.6 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de retrait dimensionnel XY des différentes poudres.	94
Tableau 5.7 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de retrait dimensionnel Z des différentes poudres.	95
Tableau 5.8 : Densités expérimentales et prédites par le modèle pour les essais de validation des différents alliages.	99
Tableau 5.9 : Retraits XY expérimentaux et prédits par le modèle pour les essais de validation des différents alliages.	100
Tableau 5.10 : Pourcentage de ferrite <i>delta</i> selon les différents profils thermiques de frittage.	108
Tableau 5.11 : Résultats de pourcentage de carbone sur quelques échantillons de 17-4PH atomisé à l'eau et au gaz.	111
Tableau 6.1 : Profils thermiques des frittages qui concilient l'optimisation de la densité et de la dureté.	117
Tableau 6.2 : Avantages et inconvénients entre le 17-4PH atomisé à l'eau et au gaz..	118
Tableau 6.3 : Densité, % ferrite <i>delta</i> et %C sur différents échantillons de 17-4PH....	120
Tableau A.1 : Données sur la densité des cônes de 17-4PH atomisé au gaz en fonction des paramètres de frittage.	133
Tableau A.2 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes de 17-4PH atomisé au gaz en fonction des paramètres de frittage.	134

Tableau A.3 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes de 17-4PH atomisé au gaz au en fonction des paramètres de frittage.....	135
Tableau A.4 : Données sur la densité des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.....	136
Tableau A.5 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.	137
Tableau A.6 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau au en fonction des paramètres de frittage.	138
Tableau A.7 : Données sur la densité des anneaux de 316L atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.....	139
Tableau A.8 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des anneaux de 316L atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.	140
Tableau A.9 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des anneaux de 316L atomisé à l'eau au en fonction des paramètres de frittage.	141
Tableau A.10 : Données sur la densité des cônes d'inconel 625 en fonction des paramètres de frittage.....	142
Tableau A.11 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes d'inconel 625 en fonction des paramètres de frittage.	143
Tableau A.12 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes d'inconel 625 au en fonction des paramètres de frittage.....	144

Liste des figures

Figure 1.1 : Micrographies du 17-4PH moulé par injection (Wu, 2002) a) fritté à 1240°C attaqué, b) fritté à 1300°C attaqué.	10
Figure 1.2 : Micrographies du 316L moulé par injection a) fritté à 1250°C attaqué, b) fritté à 1300°C attaqué (Fu et al., 2005).	10
Figure 1.3 : Micrographies du 17-4PH a) coulé attaqué au <i>Murikami</i> , b) corroyé recuit attaqué au <i>Fry's Reagent</i> , c) corroyé H900 attaqué au <i>Fry's Reagent</i> (American society of metallurgy [ASM] international handbook committee, 2005)	11
Figure 1.4 : Micrographie du 316L corroyé recuit attaqué au <i>Ralph's reagent</i> (ASM International. Handbook Committee, 2005).	11
Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire des phases en fonction de la température et pourcentage de carbone pour le 17-4PH (Wu, 2002).	12
Figure 1.6 : Micrographies du 17-4PH <i>PIM</i> a) fritté à 1330°C attaqué avec haut pourcentage de carbone 0.12% (Wu, 2002).	12
Figure 1.7 : Micrographie d'un superalliage de nickel corroyé recuit attaqué à l' <i>aqua regia</i> (ASM International. Handbook Committee, 2005).	14
Figure 2.1 : Photos des colonnes de Delhi a) de loin, b) de près.	16
Figure 2.2 : Évolution de la croissance des ponts durant le frittage (O. Lame 2002).	18
Figure 2.3 : Schéma illustrant la différence énergétique entre la somme de particules de poudres et un ensemble de poudres frittées (Bernache-Assolant, 2005).	20
Figure 2.4 : Schéma illustrant l'effet de la courbure des surfaces par la loi de Laplace.	21

Figure 2.5 : Schéma de deux poudres pendant le frittage.	22
Figure 2.6 : Schéma de l'évolution de la cinétique du frittage.	23
Figure 2.7 : Diagramme énergétique d'un processus pour passer de l'état A (avant frittage) à B (après frittage).....	24
Figure 2.8 : Diagramme de frittage pour des poudres de cobalt de 10 μm (Jernot, Chermant, Deschanvres, & Mordike, 1982).	28
Figure 2.9 : Étapes qui mènent à la formation de pores sphériques localisés à l'intérieur des grains. a) Equilibre thermodynamique entre les interfaces solide-vapeur et solide-solide. b) et c) Croissance des grains et déplacement des pores d) Isolement du pore à l'intérieur du grain (German, R. M., 1996).	30
Figure 2.10 : Schéma représentant le grossissement des gros pores et le rétrécissement des petits pores causé par le gradient de concentration de lacunes (German, R. M., 1996).	31
Figure 2.11 : Historique de la modélisation du frittage	32
Figure 2.12 : Photo de la croissance des ponts de trois particules de poudres et photos de pochettes du logiciel <i>SintWin 3.0</i> développé par <i>Pennsylvania State University</i>	35
Figure 2.13 : Graphique des résidus moyens en fonction de l'énergie d'activation (Kwon, 2002).	38
Figure 2.14 : Graphique de la densité en fonction de $\ln \Theta$ pour les alliages a) 17-4PH b) 316L (Kwon, 2002).	39
Figure 2.15 : Photo de la déformation du maillage lors d'une simulation numérique de frittage effectuée avec le logiciel <i>Abaqus</i>	41

Figure 2.16 : Graphique du rétrécissement en fonction de la température lors de l'essai de dilatométrie et lors de la simulation numérique pour du 17-4PH atomisé au gaz.	44
Figure 3.1 : Explication sur la fonction prédictive (Clément, 2009).	49
Figure 3.2 : Diagramme de Pareto pour un modèle.	53
Figure 3.3 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales.	54
Figure 4.1 : Photos <i>MEB</i> à un grossissement de 1000× en électrons secondaires pour des poudres A) Inconel 625 atomisées au gaz, B) 17-4PH atomisées au gaz, C) 17-4PH atomisées à l'eau.	59
Figure 4.2 : Photo du mélangeur WM-02.	62
Figure 4.3 : Schéma 2D et dimensions (en pouce) de la cavité du cône troué.	65
Figure 4.4 : Photo de cônes troués. Tel qu'injecté (en haut à gauche), injecté et coupé (en haut à droite), délianté (en bas à gauche), fritté (en bas à droite).	65
Figure 4.5 : A) Schéma 3D de la cavité de l'anneau denté B) Photo d'anneaux tel qu'injecté (à gauche), fritté (à droite).	66
Figure 4.6 : A) Photo de l'enceinte chauffée, B) photo de la presse WP-01, C) photo de la presse WP-04.	67
Figure 4.7 : Photo des fours de déliantage.	72
Figure 4.8 : Schéma d'un profil thermique.	75
Figure 4.9 : Photo des fours tubulaires de frittage.	79

Figure 5.1 : Graphique du retrait en pourcentage après déliantage en fonction des alliages et de la direction de mesure.	86
Figure 5.2 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 17-4PH atomisé au gaz.....	88
Figure 5.3 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 17-4PH atomisé à l'eau.	88
Figure 5.4 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 316L.....	89
Figure 5.5 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de l'inconel 625.....	89
Figure 5.6 : Graphique de Pareto pour le modèle de densité pour l'alliage 17-4PH atomisé au gaz.	96
Figure 5.7 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de retrait XY du 17-4PH atomisé à l'eau. .	97
Figure 5.8 : Graphique de l'écart de densité entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau pour un même frittage en fonction de la densité du 17-4PH atomisé à l'eau sur des cônes frittés selon le plan expérimental.	101
Figure 5.9 : Graphique de l'écart de retrait dimensionnel XY entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau pour un même frittage en fonction du retrait dimensionnel XY du 17-4PH atomisé à l'eau sur des cônes frittés selon un plan expérimental.	102

- Figure 5.10 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué au 17-4PH atomisé à l'eau..... 104
- Figure 5.11 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué au 17-4PH atomisé au gaz. 104
- Figure 5.12 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué à l'inconel 625..... 105
- Figure 5.13 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience du 316L. 105
- Figure 5.14 : Micrographies optiques du 17-4PH atomisé au gaz et attaquées avec du *Fry Reagent*, a) Pièce 727, b) Pièce 710, c) Pièce 714 (Tableaux A1 à A12 pour toutes informations sur les numéros de pièce)..... 106
- Figure 5.15 : Micrographies optiques du 17-4PH atomisé à l'eau et attaquées avec du *Fry Reagent*, A) Pièce 69, B) Pièce 110. 107
- Figure 5.16 : Photos des micrographies optiques du 17-4PH atomisé au gaz dont la ferrite *delta* a été colorée, A) Pièce 710, B) Pièce 714. 107
- Figure 5.17 : Graphique du pourcentage de ferrite *delta* en fonction de la taille de grains pour les différents frittages de 17-4PH atomisé au gaz..... 109
- Figure 5.18 : Micrographies optiques de l'inconel 625, A) Pièce 506 et B) Pièce 507 polies. C) Pièce 506 et D) Pièce 507 attaquées avec 30% H₂O₂ et 70 % HCl..... 110

Figure 5.19 : Micrographies optiques du 316L, A) Pièce 34 et B) Pièce 38 attaquées au <i>Marble's Reagent</i>	111
Figure 6.1 : Photos d'une vue de dessous des pièces d'inconel 625 frittées.....	113
Figure 6.2 : Diagramme d' <i>Ellingham</i> et température de réduction des oxydes par le carbone résiduel.	119
Figure A.1 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces en inconel 625.	130
Figure A.2 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 17-4PH atomisé au gaz.	130
Figure A.3 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 17-4PH atomisé à l'eau.....	131
Figure A.4 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 316L.....	131
Figure A.5 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de pourcentage de ferrite <i>delta</i> du 17-4PH atomisé au gaz.	132
Figure A.6 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de taille de grains du 17-4PH atomisé au gaz.	132

Liste des symboles et abréviations

A : Surface totale

β_i : Coefficients des effets dans les fonctions prédictives

C : Concentration de lacunes

C_0 : Concentration d'équilibre en lacunes

dC : Différence de concentration de lacunes

Γ : Facteur géométrique

δ : Distance interatomique

δ_s : Largeur des joints de grains

δ_{ij} : delta de Kronecker

D : Taille des poudres

D_i : Coefficient de diffusion

D_{10} : 10% des poudres ont des tailles plus petites

D_{50} : 50% des poudres ont des tailles plus petites

D_{90} : 90% des poudres ont des tailles plus petites

D_{0i} : Constante de diffusion

E_A : Énergie d'activation

E_{tot} : Énergie total du système

ΔE : Abaissement ou augmentation énergétique

G : Taille de grains

G_0 : Taille de grains initiale

ΔG : Énergie libre de Gibbs

γ : Énergie de surface

η : Viscosité

η_0 : Facteur qui dépend de l'alliage et de la porosité dans la modélisation numérique

k : Constante de Boltzmann

L : Longueur

L_0 : Longueur initiale

μ : Énergie interne du système par unité de volume

n/a : Non applicable

nd : Non disponible

p : Pression

P : Porosité

P_0 : Porosité initiale

r : Rayon

R : Constante de Rydberg

R_i : Rayon de courbure de surface

R^2 : Ratio de la variabilité expliquée par le modèle sur la variabilité totale

R^2_{ajust} : Ratio de la variabilité expliquée par le modèle sur la variabilité totale selon le nombre d'effets

ρ : Densité relative

ρ_0 : Densité relative initiale

ρ_s : Densité relative après frittage

σ_i : Contraintes principales

σ'_{ij} : Tenseur de contrainte en cisaillement

σ_m : Tenseur de contrainte hydrostatique

σ_s : Tenseur de contrainte de frittage

t : Temps

T : Température

v : Vitesse

V : Volume

x : Demi-diamètre du pont métallurgique entre deux particules

X_i : Variables d'entrée

dx : Distance infinitésimale

Y : Variables de réponse

Y_i : Valeur des réponses expérimentales

Y_{bar} : Moyenne des valeurs réponses de chaque expérience (répétitions)

Y_{est} : Valeur des valeurs réponses estimées avec le modèle

\emptyset : Diamètre

Φ : Angle dièdre

Ω : Volume atomique

ψ : Facteur normalisé pour le changement de taille des pores dans la modélisation numérique

φ : Facteur normalisé pour le changement de forme des pores dans la modélisation numérique

PIM : Moulage par injection de poudres (Powder Injection Molding)

LPIM : Moulage par injection de poudres à basse pression (*Low Pressure powder Injection Molding*)

MIM : Moulage par injection de poudres métalliques (Metal Injection Molding)

17-4PH : Alliage d'acier inoxydable

316L : Alliage d'acier inoxydable

IN625 : Superaliage de nickel

EVA : Copolymère éthylène-acétate de vinyle

H900 : État métallurgique après traitement thermique de l'alliage 17-4PH

RPM : Rotation par minute

DOE : Méthode de planification et d'analyse statistique d'expériences

df : Degré de liberté (Degree of Freedom)

SS : Somme des résidus au carré (Somme (résidus)²)

MEB : Microscope électronique à balayage

Introduction

Il est difficile de connaître à l'avance le changement dimensionnel de pièces complexes pendant le frittage suivant par le procédé d'injection de poudres à basse pression. Ceci constitue une faiblesse qui limite la production de moyennes séries. À cause de rectifications répétées de l'outillage, la durée avant d'atteindre les dimensions voulues est parfois trop longue et le coût des prototypes devient trop dispendieux. On préfère donc changer le design de la pièce pour utiliser une autre méthode de mise en forme plus économique comme le moulage par cire perdue et l'usinage. Par contre dans un monde où l'optimisation rime avec la complexification des géométries, la demande pour de moyennes séries (1000 à 100000 pièces par année) de pièces complexes devraient augmenter au cours des prochaines années. Ce projet permettra d'analyser une méthode de modélisation statistique du retrait et de la densité après frittage qui pourrait diminuer les rectifications du moule et rendre le procédé d'injection de poudres à basse pression plus rapide et économique.

La revue bibliographique servira premièrement de point de repère aux lecteurs. Les définitions et les explications scientifiques seront vulgarisées pour permettre aux lecteurs inexpérimentés dans le domaine de la métallurgie des poudres de comprendre le projet dans sa globalité. En plus, les aspects techniques et scientifiques seront quant à eux finement détaillés pour les lecteurs qui veulent rigueur et précision sur le procédé d'injection de poudres, le frittage et sa modélisation.

Ensuite, la description de la méthodologie illustrera le choix du type de modélisation qui correspond le mieux aux attentes de l'entreprise parraine. Elle sera suivie de la méthode expérimentale qui a été suivie pour l'obtention des échantillons utilisés dans les plans d'expériences. On présentera aussi les plans d'expériences et on précisera les éléments de contrôle sur le procédé et sur la prise des mesures.

Dans la section Résultats, les données recueillies du plan expérimental seront présentées sous différentes formes :

- Données brutes ;
- Régression linéaire simple ;
- Régressions multiples avec effets quadratiques et mixtes ;
- Comparaison entre les poudres.

Chaque présentation sera brièvement analysée pour faire ressortir les éléments majeurs qui pourront être analysés dans la discussion. Dans cette partie, les questionnements, les hypothèses et les remarques seront discutées. De plus, des sujets qui pourront être approfondis dans des projets ultérieurs seront soulevés. On mettra aussi en relief les points essentiels que l'entreprise doit prendre en compte pour optimiser leur procédé.

Une conclusion terminera ce projet en présentant ce qui a été fait et les points essentiels à retenir de cette étude.

1 Revue bibliographique

Ce projet consiste à comprendre et à modéliser statistiquement le frittage de pièces moulées par injection de poudres sur un superalliage de nickel et des aciers inoxydables selon le procédé *Maetta*. Ainsi les sujets qui seront présentés dans la revue de la littérature sont :

- Le procédé de moulage par injection *Maetta* et les alliages utilisés ;
- Le frittage de pièces moulées par injection et sa modélisation ;
- La modélisation statistique.

1.1 Le procédé de moulage par injection *Maetta*

Il est important d'expliquer brièvement le procédé de moulage par injection de poudres et plus précisément le procédé *Maetta* pour comprendre les expériences qui seront réalisées dans ce projet. Cette partie sera suivie par une description des alliages utilisés.

La compagnie *Maetta Sciences inc.* se spécialise dans l'injection de poudres métalliques sous faible pression (*LPIM, Low pressure Powder Injection Molding*). Cette technologie est différente du moulage par injection traditionnel. En moulage par injection de poudres (*PIM*), on utilise des presses d'injection hydrauliques très coûteuses à cause du type de mélange utilisé. *Maetta* utilise des mélanges avec des polymères à bas point de fusion et à faible viscosité qui permettent un écoulement à de très faibles pressions. On peut donc utiliser des équipements beaucoup moins coûteux. Par le passé, le *PIM* était réservé seulement aux grandes séries pour rentabiliser le procédé du fait que le coût des moules soit une fraction importante du coût de fabrication. *Maetta* a établi des infrastructures pour de plus petites séries de pièces qui satisfont plusieurs secteurs d'activités de pointe.

En plus d'être rentable pour de plus petites séries, le procédé de *Maetta* permet la mise en œuvre de pièces avec des géométries plus complexes. Le procédé d'injection *PIM*

traditionnel génère des gradients de densité locale compte tenu de la grande pression exercée. Puisque que *Maetta* utilise de faibles pressions qui permettent l'injection graduelle sans générer de gradient de densité, on obtient un meilleur contrôle dimensionnel. En résumé, le procédé d'injection de poudres métalliques *Maetta* est constitué de quatre étapes :

- Mélange : 60-70% volumique de poudres, polymères à bas point de fusion;
- Injection à basses pressions et température;
- Délantage capillaire sous atmosphère protectrice;
- Frittage en phase solide.

Puisque que les expériences porteront sur le frittage de pièces issues du procédé *Maetta*, il est important de connaître les impacts de chacune des étapes de ce procédé sur le frittage.

Dans un contexte de production, il faut caractériser la poudre et sa réponse au frittage pour connaître son retrait pour un profil thermique donné. L'augmentation du retrait dimensionnel accentue les risques de distorsions lors des traitements thermiques. De plus, il faut s'assurer que les pièces injectées ne contiennent aucune bulle d'air. Enfin, le délantage doit être le plus homogène et reproductible possible.

Tableau 1.1 : Impacts dimensionnels et microstructuraux des différentes variables sur le frittage du procédé *Maetta*.

Variables du procédé	Impacts dimensionnels et microstructuraux
Nature de l'alliage	Température de frittage différente
Granulométrie	Une poudre plus fine implique : - une fraction volumique de poudre plus faible au mélange - un plus grand retrait dimensionnel - une taille de grains plus petite - une densification plus rapide
Morphologie de la poudre	Une morphologie plus irrégulière implique : - une fraction volumique de poudre plus faible au mélange - un plus grand retrait dimensionnel - une densification plus lente
Composition chimique	Présence d'impuretés, oxyde en surface, éléments d'alliages
Injection	Présence de porosités
Déliantage	Composition chimique (%carbone), oxydation

En plus du profil thermique du frittage, la variabilité des dimensions des pièces frittées est donc fonction de la poudre, de la géométrie et des opérations avant le frittage dans le procédé.

Il existe quatre types de variabilité :

- Variabilité pièce à pièce (même géométrie de pièce, même lot de poudre, même procédé) ;

- Variabilité entre lots de poudre (même géométrie de pièces, même procédé) ;
- Variabilité géométrique (même lot de poudre, même procédé, différentes géométries de pièces) ;
- Variabilité causée par l'équipement (profil thermique réel, atmosphère).

Lors d'un procédé bien contrôlé, la variabilité pièce à pièce est celle qui démontre les plus faibles écarts dimensionnels. C'est-à-dire que le mélange, l'injection et le déliantage n'ont pas d'effet significatif sur les dimensions des pièces frittées. La seule variabilité vient du frittage des poudres.

Il y a une variance supplémentaire quand on utilise des lots de poudres provenant d'atomisation différentes. La caractérisation de la poudre est nécessaire pour prédire le retrait dimensionnel. Habituellement, la granulométrie de la poudre est caractérisée suivant la norme ASTM B822. Les effets de la granulométrie et de la morphologie influencent la rhéologie du mélange et la capacité qu'a la pièce moulée à fritter.

Au frittage, le retrait dimensionnel n'est pas isotrope. C'est-à-dire que la pièce change de dimension différemment selon la géométrie de la pièce. La gravité, la friction et les interfaces solide-vapeur sont les causes majeures de l'anisotropie dimensionnelle. On obtient ainsi différentes valeurs de retrait dimensionnel pour différentes géométries et directions.

Dans le cadre du présent projet de recherche, pour comprendre et modéliser toutes les variabilités présentes dans le procédé, il faudrait :

- Déterminer la variabilité pièce à pièce ;
- Trouver une méthode de caractérisation du retrait dimensionnel final pour un nouveau lot de poudre ;
- Trouver une méthode de mesure du retrait dimensionnel pour une nouvelle géométrie.

- Optimiser et modéliser le procédé du point de vue des dimensions, de la densité et de la microstructure pour les alliages d'acier inoxydable et de superalliage de nickel.

La détermination de la variabilité pièce à pièce et la modélisation statistique seront des défis réalisables pour ce projet. Les autres points seront discutés.

1.2 Alliages utilisés

Deux alliages d'acier inoxydable et un superalliage à base de nickel seront utilisés dans le projet. Les alliages d'acier d'inoxidable sont le 316L et le 17-4PH. Tandis que le superalliage est l'inconel 625 (IN625).

Les aciers inoxydables sont séparés en cinq groupes qui ont des microstructures et des propriétés différentes:

- les martensitiques;
- les ferritiques;
- les austenitiques;
- les duplex (ferritiques-austenitiques);
- les alliages avec durcissement structural.

Les aciers inoxydables sont reconnus à cause de leur propriété anticorrosive et leurs bonnes propriétés mécaniques. Le choix d'un acier inoxydable plutôt qu'un autre est fonction de son usage spécifique.

Dans tous les aciers inoxydables, il se forme une couche très mince d'oxyde de chrome en surface qui protège l'alliage contre l'oxydation : on l'appelle la couche de passivation. Il existe d'autres types d'environnement plus corrosif que les conditions atmosphériques qui nécessitent des alliages qui résistent mieux à la corrosion. On peut renforcer la couche passive avec le retrait ou l'ajout d'éléments.

D'autres éléments que le chrome ont des impacts sur la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable. Il y a le carbone qui diminue la résistance à la corrosion de l'alliage en formant des carbures de chrome. Ceux-ci diminuent le pourcentage de chrome en solution solide dans la matrice et diminuent le pourcentage de chrome qui protège l'alliage contre l'oxydation. De plus, l'ajout de molybdène en combinaison avec le chrome est bon pour stabiliser la couche passive en présence de chlorures. Il aide à la résistance aux piqûres de corrosion. C'est pour ces raisons que le 316L a très peu de carbone et beaucoup de molybdène. On montre au Tableau 1.2, la composition chimique des deux aciers inoxydables utilisés dans le présent projet.

Tableau 1.2 : Composition chimique du 316L et du 17-4PH travaillé à chaud.

Alliages	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	Fe
316L	0,03	2	16-18	10-14	2-3	n/a	n/a	restant
17-4PH	0,07	1	15,5-17,5	3-5	n/a	0,15-0,45	3-5	restant

Si on compare les deux alliages pour les compositions des autres éléments, le nickel est environ 3 à 5% dans le 17-4PH et 10 à 14% pour le 316L. En grande quantité, le nickel stabilise la phase austénitique qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques par le laminage à froid. Il améliore aussi la résistance à la corrosion dans certains milieux. Le manganèse a les mêmes effets que le nickel. Dans le 17-4PH, le niobium forme des carbures qui augmentent les propriétés mécaniques. Le carbone est en plus grande quantité dans cet acier inoxydable. Malgré qu'il nuise à la résistance à la corrosion, le carbone améliore les propriétés mécaniques.

Un traitement de durcissement structural donne de meilleures propriétés mécaniques sur le 17-4PH. Ce traitement thermique consiste à la mise en solution des carbures dans la phase austénitique, d'une trempe à l'air et d'un vieillissement qui confère à l'acier inoxydable les propriétés mécaniques maximales. Lors du vieillissement, le durcissement structural du 17-4PH est dû à la précipitation du cuivre (ASM, 2005). De plus, il enlève les contraintes résiduelles, améliore la ténacité et la résistance à la corrosion de l'alliage.

Les deux aciers inoxydables de ce projet sont donc utilisés pour différentes applications. Le 316L est utilisé principalement pour sa grande résistance à la corrosion. Ces applications sont dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, marine et biomédicale. Le 17-4PH est utilisé pour ses très bonnes propriétés mécaniques (Tableau 1.3). Il a des applications dans plusieurs domaines comme l'aérospatial et le biomédical.

Les microstructures du 17-4PH et du 316L frittés moulés par injection de poudres issus de la littérature sont présentées aux Figures 1.1 et 1.2.

En comparant les microstructures frittées des alliages d'aciers inoxydables moulés à ceux corroyé à chaud (Figures 1.3 et 1.4) on remarque évidemment la présence de pores dans les microstructures frittées. De plus, dans celles de 17-4PH frittées, il y a la présence de ferrite *delta* qui n'est pas présente dans le 17-4PH corroyé. Cette phase est par contre présente dans les microstructures coulées du 17-4PH (Figure 1.3a).

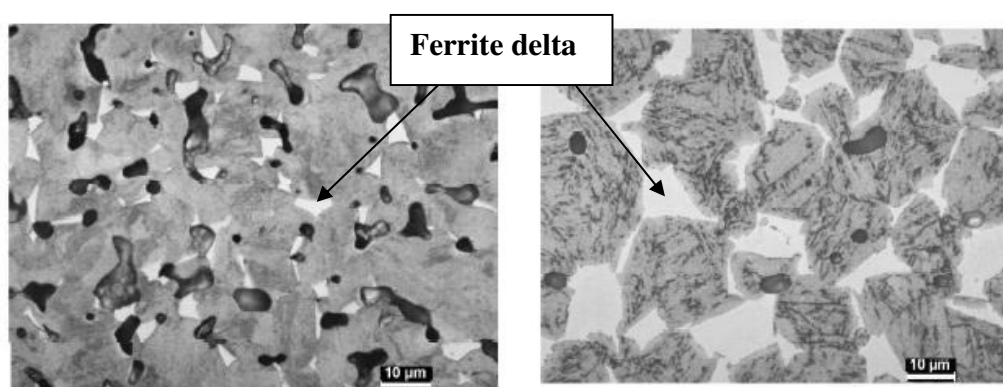


Figure 1.1 : Micrographies du 17-4PH moulé par injection (Wu, 2002) a) fritté à 1240°C attaqué, b) fritté à 1300°C attaqué.

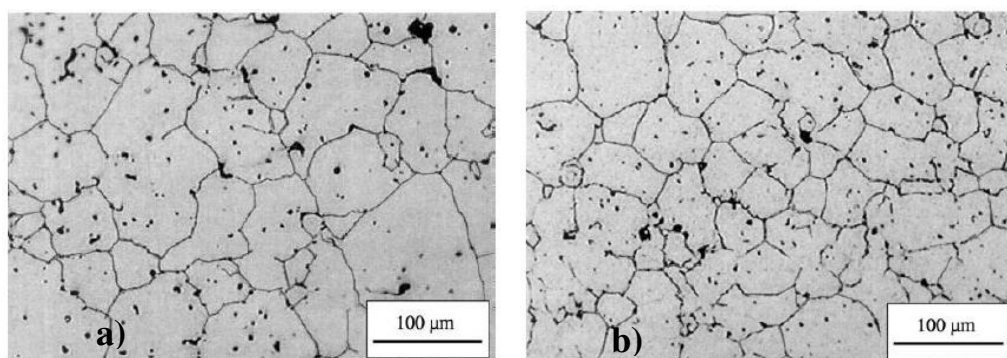


Figure 1.2 : Micrographies du 316L moulé par injection a) fritté à 1250°C attaqué, b) fritté à 1300°C attaqué (Fu et al., 2005).

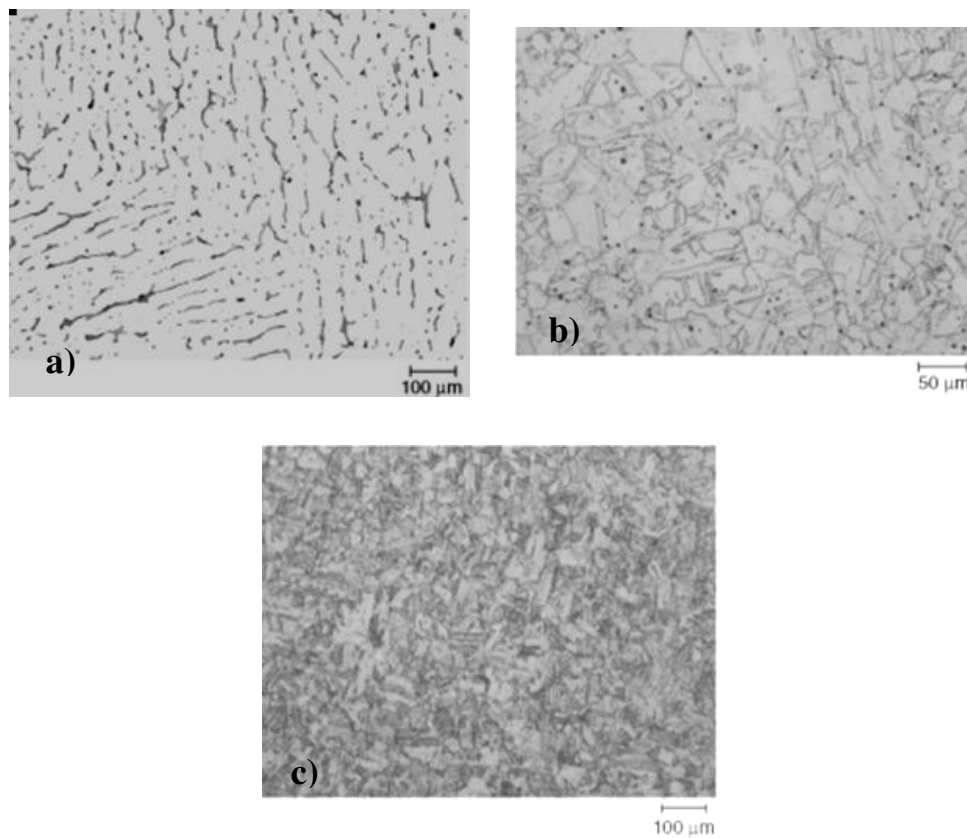


Figure 1.3 : Micrographies du 17-4PH a) coulé attaqué au *Murikami*, b) corroyé recuit attaqué au *Fry's Reagent*, c) corroyé H900 attaqué au *Fry's Reagent* (American society of metallurgy [ASM] international handbook committee, 2005).

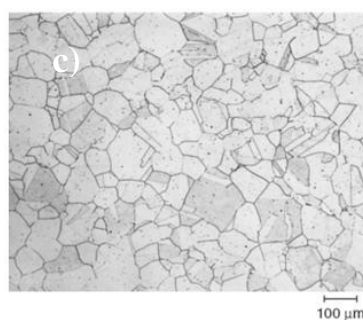


Figure 1.4 : Micrographie du 316L corroyé recuit attaqué au *Ralph's reagent* (ASM International. Handbook Committee, 2005).

Le diagramme d'équilibre pseudo-binaire (Figure 1.5) montre l'effet du pourcentage de carbone et de la température sur les phases thermodynamiquement stables dans le 1e 17-4PH. La ferrite *delta* est stable à partir de 1200°C pour des pourcentages massiques de carbone faible. Par exemple, à 1300°C la ferrite *delta* n'est plus stable pour des pourcentages de carbone supérieurs à 0,3%. Une micrographie (Figure 1.6) prise sur un 17-4PH avec haute teneur en carbone montre bien ce phénomène.

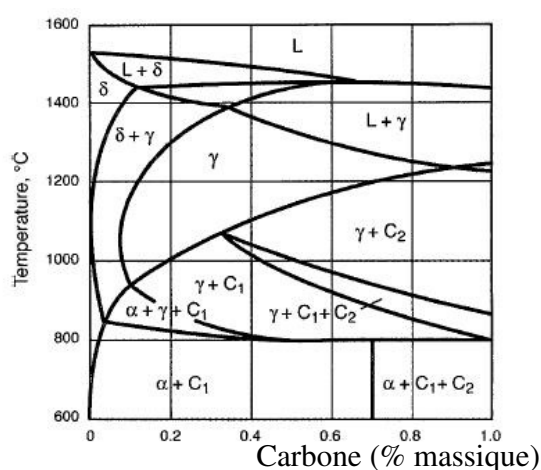


Figure 1.5 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire des phases en fonction de la température et pourcentage de carbone pour le 17-4PH (Wu, 2002).

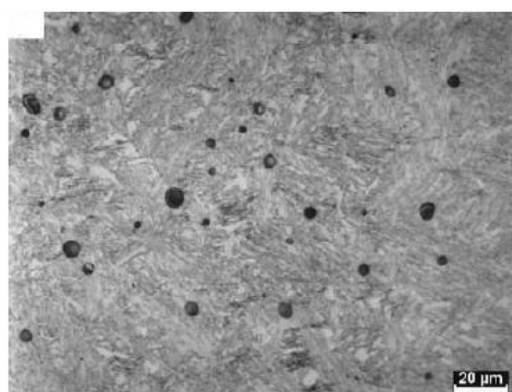


Figure 1.6 : Micrographies du 17-4PH PIM a) fritté à 1330°C attaqué avec haut pourcentage de carbone 0.12% (Wu, 2002).

Tableau 1.3 : Propriétés mécaniques minimums et typiques du 316L et 17-4PH *MIM* (*Metal injection molding*) frittés (MPIF, 2005).

Alliages	Résistance (MPa)		Limite d'élasticité (Re _{0,2}) (MPa)		Dureté (HV)
316L MIM fritté	450	520	140	175	119
17-4PH MIM fritté	795	900	650	730	279
17-4PH MIM frittée + H900	1070	1085	965	1090	327

Les superalliages à base de nickel sont les plus intéressants selon les métallurgistes (ASM International. Handbook Committee, 2005). Ils constituent environ 50% de la masse des moteurs des avions récents. Ces alliages sont résistants à la corrosion et à haute température. Ils sont surtout utilisés dans l'industrie aérospatiale ainsi que dans l'industrie marine et nucléaire. Leurs principales caractéristiques sont la stabilité de leur matrice de nickel et leur capacité à renforcer leur résistance par de précipités intermétalliques. De plus, la surface des superalliages est améliorée en ajoutant du chrome et de l'aluminium.

Tableau 1.4 : Composition chimique de l'inconel 625 travaillé à chaud.

Alliage	Composition (%)									
	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Fe	Mn	Si	C
IN625	61.0	21.5	9.0	3.6	0.2	0.2	2.5	0.2	0.2	0.05

Il y a plusieurs effets pour chaque élément qui sont résumés dans le Tableau 1.5. On montre une micrographie typique d'un superalliage à base de nickel à la Figure 1.7.

Tableau 1.5 : Rôles des éléments dans l'inconel 625.

Rôles	Éléments
Durcissement par solution solide	Co, Cr, Fe, Mo
Formation de carbures	Ti, Mo, Nb, Cr
Formation de carbonitrure	C, N
Formation des γ' $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$	Al, Ti, Ni
Durcissement par précipités intermétalliques	Al, Ti, Nb
Formation des γ''	Nb
Augmente la résistance à la corrosion	Al, Cr

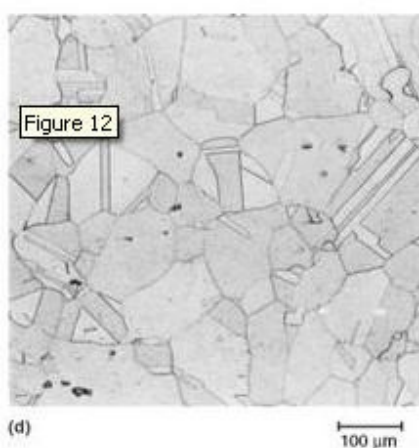


Figure 1.7 : Micrographie d'un superalliage de nickel corroyé recuit attaqué à l'*aqua regia* (ASM International. Handbook Committee, 2005).

2 Le frittage de pièces moulées par injection et sa modélisation

La compréhension du frittage nécessite des notions en sciences des matériaux. Ainsi, on présentera quelques définitions pour ensuite faire un bref historique de ce procédé avant de décortiquer en détail son aspect scientifique.

2.1 Définitions du frittage

Une définition globale du frittage est celle de G. Cizeron (Cizeron, 1968) de l'Institut de céramique française:

*« Le **frittage** est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »*

Cette définition est complète, car elle introduit des termes importants pour décrire le procédé de frittage que nous reverrons dans cette section comme : traitement thermique, particules, pression, réduction de l'énergie libre, porosité, phase solide, dimension, etc. Pour reprendre cette définition dans d'autres mots, on peut dire que le frittage est un processus qui fait évoluer les propriétés mécaniques, chimiques et physiques ainsi que les dimensions d'un ensemble de particules de poudres avec l'aide de la température et de la pression qui activeront des mécanismes pour diminuer l'énergie libre globale du système.

La traduction d'une définition du frittage présentée dans la préface d'un livre écrit par Randall M. German (German, R. M., 1996) permet de visualiser le frittage : Le frittage est un traitement thermique pour souder des particules de poudres en un tout cohérent. Tout se passe au niveau atomique, c'est le mouvement des atomes par des mécanismes de diffusion qui permet d'augmenter la résistance et les autres propriétés d'ingénierie de l'agglomérat de poudre. Essentiellement c'est un procédé de "*microsoudage*" pour les particules de poudres qui est applicable à tous les matériaux. L'expression microsoudage s'apprête très bien à notre projet puisque les particules de poudres utilisées sont de l'ordre de 10 microns de diamètre.

2.2 Histoire du frittage

Les origines du frittage remonte à il y a bien longtemps. Plusieurs peuples l'ont utilisé sans vraiment le savoir. Vers 3000 B.C., les Incas fabriquaient des bijoux en or-platine frittés et il y a 1700 ans, les indiens construisaient les colonnes de Delhi qui sont encore aujourd'hui un attrait touristique important avec leurs 6,5 tonnes de fer fritté et forgé à partir de la poudre de magnétite réduite. (German, R. M., 1996)

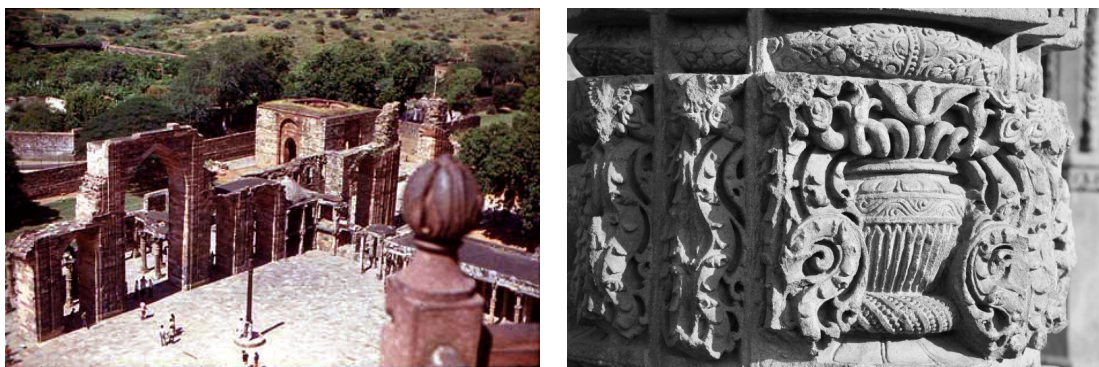


Figure 2.1 : Photos des colonnes de Delhi a) de loin, b) de près.

La première utilisation technologique du frittage a été la cuisson de la brique pour augmenter leur résistance. Ensuite, au début du 20^{ème} siècle, le frittage de filaments de tungstène durable a permis à l'ampoule électrique d'Edison d'être d'usage courant. Dans

les années 1940, la course à l'énergie nucléaire fait son entrée et devient possible grâce au frittage du dioxyde d'uranium. Ensuite, les percées technologiques du frittage ont été multiples et diversifiées. Aujourd'hui on les retrouve presque partout ; secteur biomédical, dentaire, militaire, transport, construction, etc.

2.3 Théorie du frittage

Les mécanismes en jeu et les stades importants dans le processus du frittage dépendent du type de frittage :

- Frittage en phase solide;
- Frittage activé;
- Frittage en phase liquide;
- Frittage sous pression.

Par contre, peu importe le type, le frittage est toujours caractérisé par le changement dimensionnel et de densité de l'agglomérat de poudre. Prenons une quantité de poudre donnée, mise en forme par injection de poudres. En bilan de masse, il y a 100% de poudre. Par contre, en termes de volume, la poudre peut occuper par exemple environ 70% du volume alors que le 30% restant correspond à des trous. Durant le frittage, des liaisons interparticulaires se forment et croissent aux contacts entre les poudres. Ces liaisons sont appelées soudures ou ponts métallurgiques (Figure 2.2).

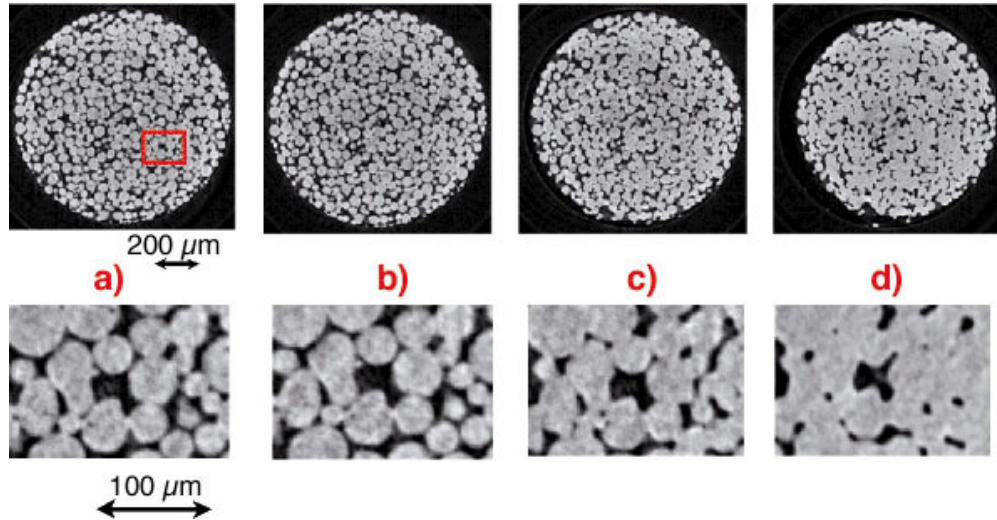


Figure 2.2 : Évolution de la croissance des ponts durant le frittage (O. Lame 2002).

Au cours du frittage, les particules de poudres se rapprochent les unes des autres et la quantité de trous diminue. Le volume et la masse de poudre ne changent pas, c'est le volume de trous qu'on appelle "pores" ou la porosité qui diminue. Par le fait même, la densité qui représente le rapport de la masse sur le volume apparent augmente durant le frittage. Simultanément il se produit un retrait dimensionnel dû à l'élimination de la porosité dans l'agglomérat de poudres.

On peut écrire la relation suivante :

$$\rho = 1 - P \quad (1)$$

où ρ est la densité relative et P est la porosité.

Le retrait dimensionnel est défini comme la variation de longueur $\Delta L = L - L_0$ divisée par la longueur initial L_0 . Si le retrait dimensionnel est isotropique, c'est-à-dire le même dans toutes les directions, la relation entre la densité et le retrait dimensionnel est (German, R. M., Bose, A., 1997) :

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2)$$

où ρ_0 est la densité relative initiale.

L'énergie totale d'un agglomérat de poudres dépend beaucoup de l'énergie de surface puisque les particules sont très fines.

$$E_{tot} = \gamma A + uV \quad (3)$$

où E_{tot} est l'énergie total du système, γ est l'énergie de surface, A est la surface totale, u est l'énergie interne du système par unité de volume et V le volume.

En considérant les particules sphériques :

$$E_{tot}/V = 6\gamma/D + u \quad (4)$$

On remarque que la diminution de la taille des poudres (D) augmente l'énergie totale du système par unité de volume. Ainsi, la diminution de la taille des poudres augmente la force motrice du frittage.

La force motrice du frittage vient d'une réduction de l'énergie libre du système par une diminution de l'énergie de surface des poudres. Au départ, la surface spécifique de l'agglomérat de poudre est égale à la somme de toutes les surfaces des particules. Ensuite, durant le frittage, l'énergie du système diminue en remplaçant les interfaces solide-vapeur aux profits des joints de grains, beaucoup moins énergétiques. Ainsi l'énergie globale de l'agglomérat de poudres est diminuée.

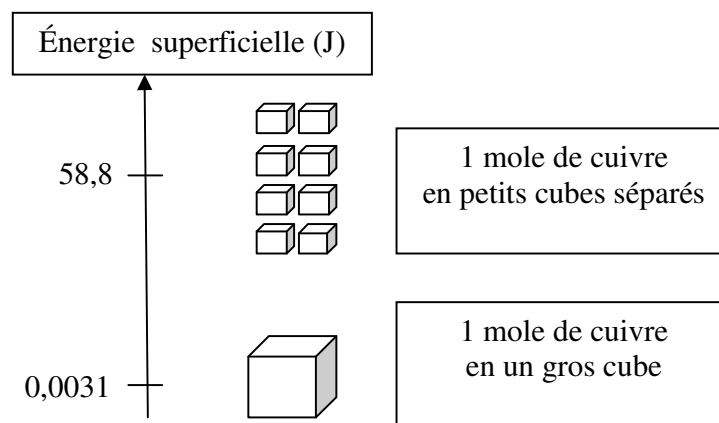


Figure 2.3 : Schéma illustrant la différence énergétique entre la somme de particules de poudres et un ensemble de poudres frittées (Bernache-Assolant, 2005).

2.3.1 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide est celui le plus utilisé dans l'industrie. Il permet la densification et l'augmentation des propriétés mécaniques par la diffusion à l'état solide. Ainsi, les poudres ne retournent jamais au dessus de leur température de fusion. En plus, ce procédé permet de conserver une meilleure stabilité dimensionnelle.

Dans la section précédente, il a été vu qu'il se produit une diminution de l'énergie du système lors du frittage. Dans cette section, il sera précisé quels sont les phénomènes locaux qui permettent cette diminution énergétique lors du frittage en phase solide.

Localement, la force qui entraîne le système à éliminer la porosité entre les particules de poudres pour diminuer son énergie totale est la courbure des surfaces. L'équation de Laplace donne l'énergie libre associée à une surface courbe :

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5)$$

où ΔG est l'énergie libre de Gibbs, γ est l'énergie de surface et R_1 et R_2 sont les rayons de courbure dans les deux plans perpendiculaires.

Par convention, le rayon est négatif si la surface est concave et positif si la surface est convexe. Dans un cas général illustré à la Figure 2.4, il y a un gradient d'énergie libre entre les bosses qui schématisent les deux régions loin du pont métallurgique. Les creux schématisent la région du pont métallurgique. La différence d'énergie libre est négative entre les creux et les bosses, ainsi il y a une tendance à aplatir les bosses et à remplir les creux. Il est énergétiquement favorable pour les atomes de diffuser à partir des bosses vers les creux. La loi de Laplace explique ce phénomène observé de façon microstructurale par la croissance des ponts sur les pièces frittées.

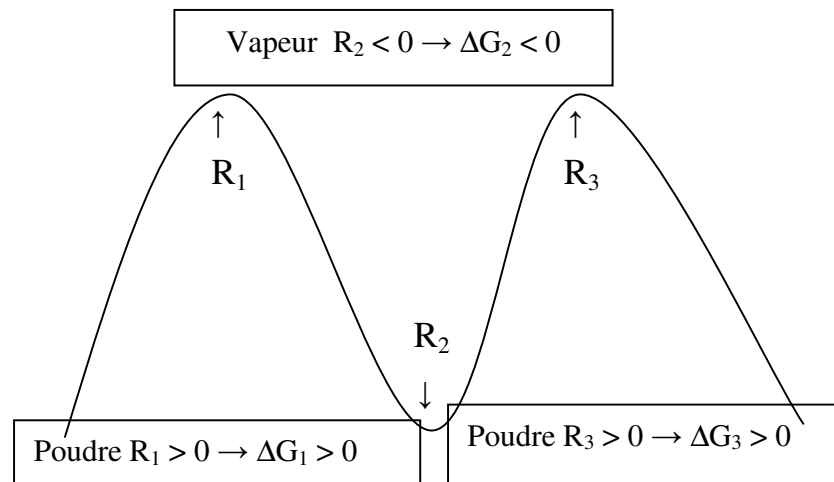


Figure 2.4 : Schéma illustrant l'effet de la courbure des surfaces par la loi de Laplace.

$$\Delta G_{12} = \Delta G_2 - \Delta G_1 < 0 ; \text{ C'est thermodynamiquement favorisé.}$$

$\Delta G_{21} = \Delta G_1 - \Delta G_2 > 0$; Ce n'est pas thermodynamiquement favorisé.

Pour des particules sphériques de rayon $D/2$, la force motrice loin des ponts métallurgiques est :

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{2}{D} + \frac{2}{D} \right) = \frac{4\gamma}{D} \quad (6)$$

On obtient donc une différence d'énergie libre plus grande dans le cas des plus petites particules sphériques.

En schématisant deux particules de poudres lors du frittage, on voit à la Figure 2.5 les deux rayons de courbure de la loi de Laplace. Le premier rayon de courbure est égal à x où x est le demi-diamètre du pont métallurgique entre les deux particules. Le second est approximé par $-a$ qui est la différence entre le rayon et la distance qui relie le centre d'une particule au pont métallurgique. Il représente aussi le rayon à l'extrémité du pont métallurgique (German, R. M., 1996).

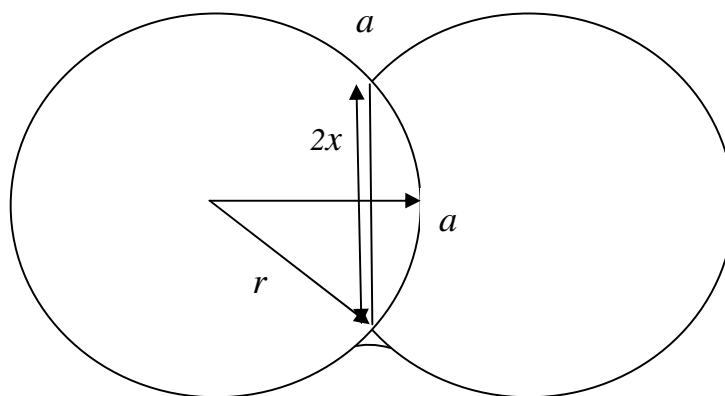


Figure 2.5 : Schéma de deux poudres pendant le frittage.

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{D}{x^2} \right) \quad (7)$$

Les équations (6) et (7) montrent qu'il y a un différentiel d'énergie libre entre la surface au niveau du pont et au niveau de la particule. L'écart s'agrandit pour de plus petites particules. Le diamètre des cous croît tout au long du frittage, l'écart d'énergie libre est donc à son maximum au début du frittage et diminue par la suite. Cela est directement proportionnel à la cinétique de frittage qui représente les propriétés de l'agglomérat en fonction du temps de frittage à haute température.

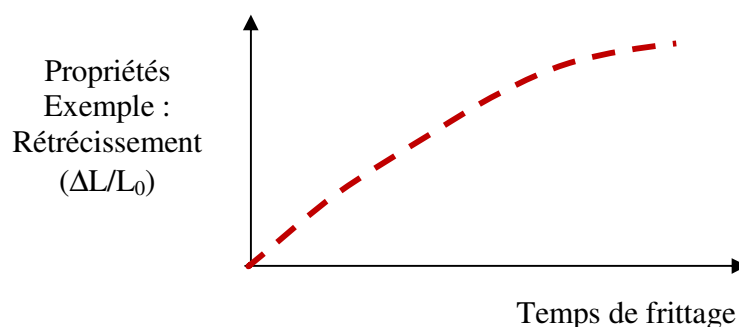


Figure 2.6 : Schéma de l'évolution de la cinétique du frittage.

La Figure 2.6 montre que le taux de variation des propriétés de l'agglomérat, comme le retrait, durant le frittage est plus élevé au début et diminue jusqu'à devenir très faible après un certain temps.

Dans plusieurs ouvrages en métallurgie des poudres, la force motrice est représentée par une contrainte qu'on appelle la contrainte de frittage. Le gradient d'énergie libre présenté précédemment se transforme en gradient de contrainte. En comparant les unités de l'énergie libre par volume et une contrainte, les deux grandeurs ont des unités équivalentes.

Il est aussi nécessaire d'avoir une énergie d'activation suffisante pour mettre en marche les mécanismes de frittage. Lors du frittage en phase solide, l'énergie d'activation ΔE_{al}

pour passer d'un état A à B (Figure 2.7) est une activation thermique. En élevant la température, la cinétique des mécanismes de transport atomique sont plus rapides. Les atomes changent de position pour satisfaire l'abaissement énergétique ΔE à haute température. En considérant les pores comme des espaces remplis de lacunes, le frittage en phase solide peut être décrit comme le résultat de la somme des mouvements atomiques guidés par la diminution de l'énergie du système et accélérés par la température.

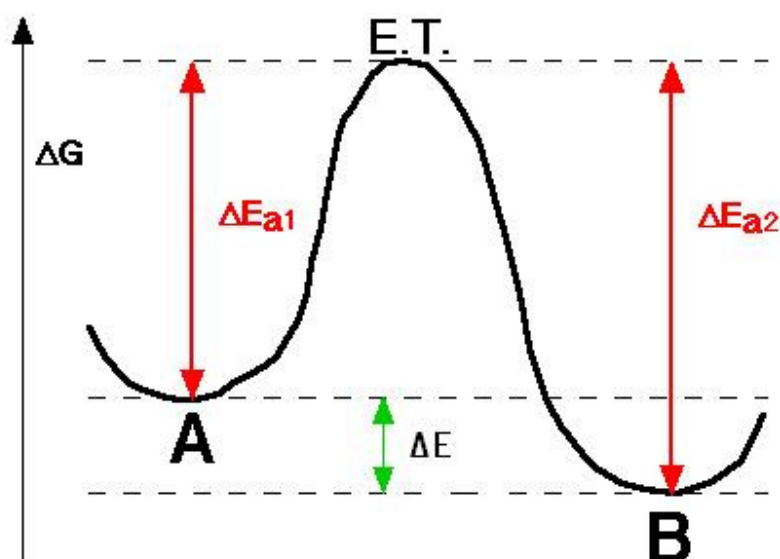


Figure 2.7 : Diagramme énergétique d'un processus pour passer de l'état A (avant frittage) à B (après frittage).

2.3.2 Mécanismes de frittage en phase solide

Il y a plusieurs mécanismes lors du frittage en phase solide qui ont une importance dépendant de la nature de l'alliage, la température et la taille des particules. Dans cette partie, les mécanismes de frittage en phase solide pour des alliages métalliques ayant

une granulométrie semblable à celle utilisée dans le procédé d'injection de poudres métalliques seront présentés.

Les mécanismes de transport qui conditionnent le mouvement atomique lors du frittage sont divisés en deux catégories. Les mécanismes de transport qui n'impliquent pas de densification et ceux qui causent une densification.

Le mécanisme de transport qui n'implique pas de densification est la diffusion de surface. Il n'y a pas de densification lors de ce processus car la distance centre à centre des particules n'est pas diminuée. La surface des poudres est généralement irrégulière ce qui signifie qu'elle possède plusieurs défauts où les atomes sont moins bien retenus dans le cristal. Ainsi, l'énergie d'activation de ce mécanisme est plus basse que les autres et il est donc le plus important à basse température. Il permet d'améliorer la résistance des agglomérats de poudres sans densification. Dans le procédé de moulage par injection de poudres de *Maetta*, ce mécanisme de transport est exploité à la fin de l'étape de déliantage. C'est ce qu'on appelle le pré-frittage. Les pièces augmentent leurs résistances mécaniques ce qui permet leur manipulation sans risquer de les casser en minimisant le retrait qui est à éviter au cours du déliantage.

Les mécanismes de transport qui causent la densification au frittage incluent la diffusion volumique et la diffusion aux joints de grains.

La diffusion volumique implique la diffusion des lacunes et des atomes à travers le solide. Ces diffusions jumelées mais de sens contraire jouent un rôle dans la croissance des ponts et dans le rapprochement centre à centre des particules. C'est pour cette raison que ce mécanisme permet la densification.

La concentration de lacunes sous une surface courbée est fonction de la température et de la courbure des surfaces.

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\gamma \Omega}{RT} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (8)$$

Légende : C : concentration de lacunes, C_0 : concentration d'équilibre en lacunes

Ω : Volumique atomique, R : Constante de Rydberg, T : Température

Pour une surface avec un rayon de courbure positif, la concentration en lacunes est plus faible que celle à l'équilibre alors que le contraire est vrai pour une surface avec un rayon de courbure négatif. Durant le frittage, le rayon de courbure est positif partout excepté à l'extrémité des ponts. C'est pour cette raison qu'il y a un flux de lacunes dans chacune des directions représenté par la loi de Fick à une dimension :

$$J = -D_v \frac{dC}{dx} \quad (9)$$

Légende : J : Flux d'atomes ou de lacunes par surface par seconde,

dC : différence de concentration de lacunes sur la distance dx ,

D_v : coefficient de diffusion volumique

Il est aussi facile de mettre en relief l'influence de la température sur la vitesse de frittage puisque les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhenius.

$$D_v = D_{0v} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (10)$$

Légende : D_{0v} : Constante de diffusion volumique, E_A : énergie d'activation

Pour les alliages de ce projet et une granulométrie fine, ce mécanisme de transport de masse n'est pas dominant pendant la majorité du temps de frittage. À basse température, l'énergie d'activation de la diffusion superficielle est plus basse que celle de la diffusion

volumique. Ensuite la diffusion aux joints de grains a aussi une énergie d'activation plus faible. Ce phénomène est amplifié en ayant une granulométrie fine comme dans le cas des poudres utilisées dans le procédé d'injection. Donc, les mécanismes prédominants sont la diffusion superficielle à basse température et la diffusion aux joints de grains à plus haute température (Bernache-Assolant, 2005).

À la formation des ponts entre les particules, les atomes des deux particules en contact n'ont pas en général la même orientation atomique. Ainsi il se forme un joint de grains à l'interface des deux particules. Coble (Coble, 1961a, 1961b) a été un des premiers à décrire l'impact des joints de grains sur la microstructure pendant le frittage. Selon lui, le mécanisme de diffusion prédominant est la diffusion aux joints de grains. Il a présenté un modèle où les joints de grains agissent comme des sites qui annihilent les lacunes. C'est son modèle qui est le plus utilisé encore aujourd'hui. On peut visualiser les joints de grains comme des puits de lacunes qui se déforment, changeant d'angle ou d'orientation suite à la quantité de lacunes annihilées. L'idée de prendre les joints de grains comme des puits de lacunes a été introduite par Herring (Herring, 1950) et Nabarro (Nabarro, 1948) et a été confirmée par les expériences de Baluffi et Alexander (Alexander, 1957) où on a observé que la densification cesse lorsqu'il n'y a plus de joints de grains.

Au stade final du frittage, quand l'angle des joints de grains devient trop faible, la diffusion aux joints de grains n'est plus efficace pour annihiler les lacunes, c'est la diffusion volumique qui devient le mécanisme dominant.

Ashby (Ashby, 1974) et Jernot (Jernot, 1982) ont illustré dans des diagrammes de frittage le mécanisme dominant du frittage selon la taille des particules, la température et la tailles des ponts. Ils ont construit des diagrammes en utilisant les modèles de Kuczynski (Kuczynski, 1949), Kingery et Berg (Kingery, 1955), Johnson (Johnson, 1969) et Wilson et Shewmon (Wilson & Shewmon, 1966).

Pour les métaux ayant des tailles de particules semblables à celles normalement utilisées dans le procédé d'injection de poudres, un diagramme de frittage ressemble à celui montré à la figure 2.8.

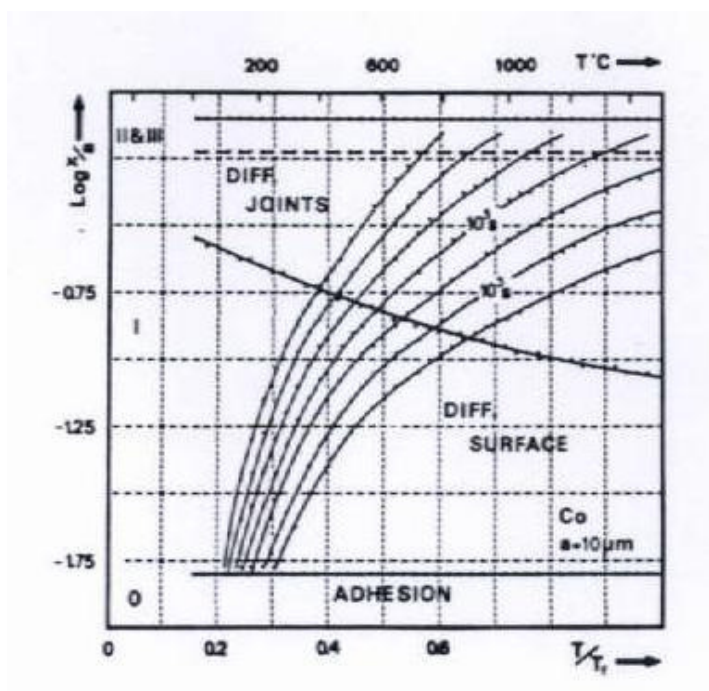


Figure 2.8 : Diagramme de frittage pour des poudres de cobalt de 10 µm (Jernot, Chermant, Deschanvres, & Mordike, 1982).

Les diagrammes de frittage sont de bons outils pour déterminer qualitativement le mécanisme de diffusion dominant. Par contre, ce ne sont pas des outils quantitatifs pour calculer la densité ou le retrait puisqu'ils ont été calculés avec les modèles atomistiques qui comportent plusieurs problèmes.

2.3.3 Stades de frittage

Le frittage en phase solide peut être divisé en trois stades. Dans cette partie ces trois stades seront expliqués.

Stade initial : la croissance des ponts

Le premier stade du frittage est caractérisé par la croissance des ponts entre les particules. Les particules étant déjà très près les unes des autres, les premiers contacts se font avec les forces de Van Der Waals. Avec la montée en température, les mécanismes de transport de masse agissent selon la force motrice et le contact s'agrandit. C'est ce qu'on appelle la croissance des ponts.

Stade intermédiaire : diminution de la porosité

Durant le deuxième stade du frittage, le transport atomique des surfaces convexes vers les ponts se poursuit. De plus, les pores passent d'une géométrie angulaire et irrégulière à une forme plus ronde. La porosité est encore ouverte, c'est-à-dire qu'il existe encore des canaux poreux qui passent d'un bout à l'autre de la pièce. Les grains croissent et la pièce se densifie. C'est au cours de ce stade que la densification devient importante et du même coup l'augmentation des propriétés mécaniques.

Stade final

Durant le dernier stade, la porosité se ferme et devient sphérique. Les pores cylindriques s'amincissent constamment jusqu'à devenir instable pour donner lieu à des pores fermés lenticulaires ou sphériques. D'un point de vue microscopique, les pores en réseau cylindriques seront présents aux joints de grains triples tant que l'angle dièdre entre les surfaces sera inférieur à 120° . La limite entre le stade intermédiaire et le stade final se situe à environ 92% de la densité théorique de l'alliage (German, R. M., 2005). On appelle pores lenticulaires les pores positionnés aux joints de grains tandis que les pores sphériques sont situés à l'intérieur des grains.

Le phénomène par lequel les pores se détachent du joint de grains pour aller se positionner à l'intérieur du grain est causé par la croissance des grains. Quand la vitesse de croissance des grains est trop rapide pour la mobilité des pores, les pores passent de la

forme lenticulaire aux joints de grains à des pores sphériques localisés à l'intérieur des grains. À ce moment la densification est ralentie considérablement puisqu'il y a seulement le mécanisme de diffusion en volume qui contribue à la densification. Le mécanisme de diffusion aux joints de grains n'est plus actif. En même temps, la croissance des grains s'accélère puisque les pores présents aux joints de grains diminuent la cinétique de croissance des grains.

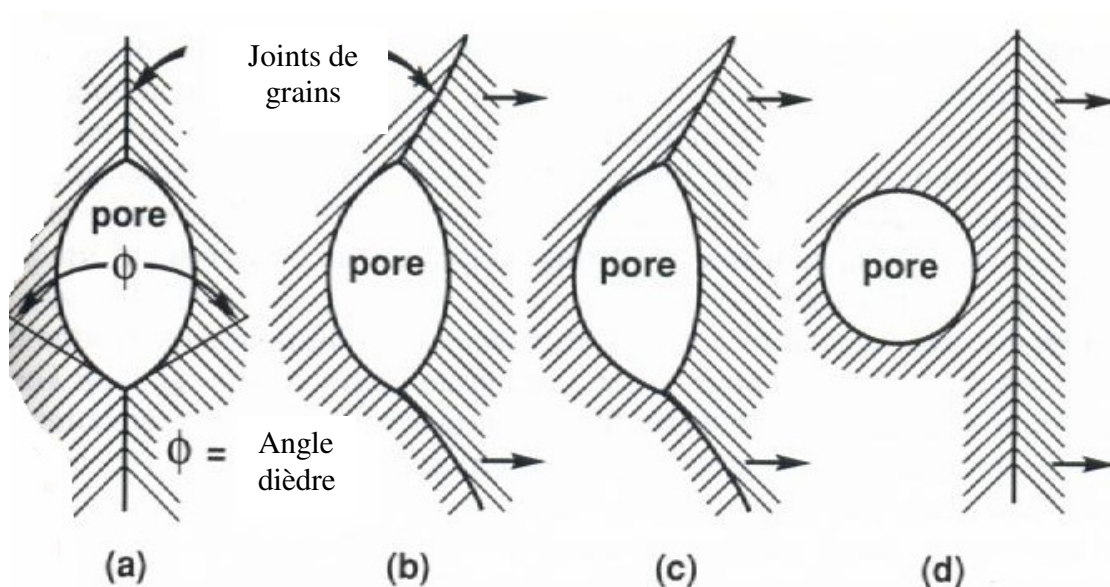


Figure 2.9 : Étapes qui mènent à la formation de pores sphériques localisés à l'intérieur des grains. a) Equilibre thermodynamique entre les interfaces solide-vapeur et solide-solide. b) et c) Croissance des grains et déplacement des pores d) Isolement du pore à l'intérieur du grain (German, R. M., 1996).

Au stade final du frittage, le phénomène de mûrissement d'Oswald est parfois observé. Ce phénomène correspond à l'augmentation de la taille des gros pores aux dépens des plus petits. Pour des pores sphériques coincés à l'intérieur des grains, le seul mécanisme de diffusion possible devient la diffusion volumique. La concentration de lacunes autour des gros pores est plus petite qu'autour des petits (voir équation 8). Il en résulte un mouvement atomique qui augmente la grosseur des gros pores et la diminution des petits

pores, voire même leur élimination. C'est ce phénomène qui explique la croissance des pores et la réduction de leur nombre lors du dernier stade du frittage.

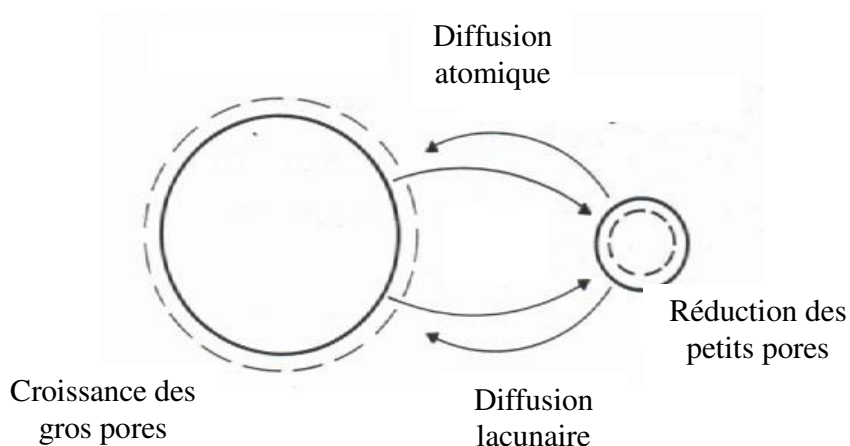


Figure 2.10 : Schéma représentant le grossissement des gros pores et le rétrécissement des petits pores causé par le gradient de concentration de lacunes (German, R. M., 1996).

Quand une atmosphère est utilisée pour protéger les pièces contre l'oxydation lors du frittage, il devient impossible d'éliminer complètement les pores. À ce moment, la pression de gaz emprisonné dans les petits pores devient plus grande que la contrainte de frittage. On obtient donc une taille de pore minimale qui devient impossible à réduire. On peut contourner ce problème en utilisant le frittage sous vide ou l'application d'une pression externe.

2.4 Modélisation du frittage

Depuis les années 1950, plusieurs modèles de frittage ont été proposés pour expliquer les phénomènes physiques, chimiques et mécaniques liés à ce procédé. Dans cette partie, les différents modèles élaborés au fil du temps seront brièvement expliqués en énumérant leurs avantages et leurs inconvénients.

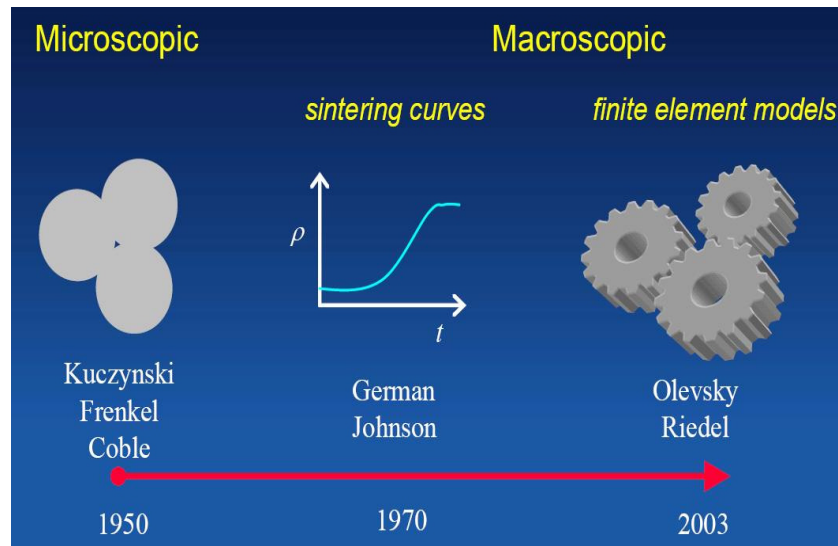


Figure 2.11 : Historique de la modélisation du frittage

2.4.1 Modélisation atomistique

Au départ, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer le frittage par le retrait de façon théorique par les mécanismes de diffusion. Kuczynski (Kuczynski, 1949, 1952, 1963) a été l'un de ces auteurs qui ont contribué à l'avancée scientifique dans ce domaine. Il a modélisé le stade initial du frittage en calculant la croissance des ponts lors du frittage de minces fils métalliques. Ces modèles sont encore aujourd'hui des références dans le domaine.

Ces modèles sont simplifiés en comparaison avec la réalité. Ils tiennent compte d'un seul mécanisme de transport à la fois, la température est constante et le nombre de particules de poudres se limitait à deux ou trois. Les modèles de ces auteurs font référence à la largeur des ponts métallurgiques observés qui augmentait avec le temps et la température de frittage. Cette largeur des ponts était ensuite convertie pour modéliser le retrait.

Par exemple, voici le modèle de Kuczynski pour la diffusion superficielle.

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{80\pi\delta^3\gamma D_i t}{kT} \quad (11)$$

Légende : r : rayon du fil, δ : distance interatomique, γ : tension de surface, D_i : coefficient de diffusion, x : demi largeur de la zone de contact entre les particules.

En lien avec ce qui a été vu à la section 2.3.1, le modèle de Kuczinski fait référence à la loi de Fick qui donne le flux de matière qui pénètre dans un pont lorsqu'il y a un gradient d'énergie libre relié aux courbures des surfaces.

La taille des particules joue un rôle très important sur le flux de matière. Plus la dimension des particules est petite, plus le flux est grand puisque le gradient est une différence divisée par une longueur et que la valeur de la contrainte augmente quand la taille des grains diminue. Donc, la vitesse de croissance des ponts varie proportionnellement à r^{-m} où m est fonction du mécanisme de transport.

La vitesse de croissance est représentée par le rapport x/r et à chaque mécanisme correspond une loi de croissance des ponts dont la forme générale est :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{Bt}{r^m} \quad (12)$$

$$B = B_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Légende
 t : temps de frittage isotherme
 r : rayon des particules
 x : demi - largeur de la zone de contact entre les particules
 T : température
 E_a : énergie d'activation
 R : constante de Rydberg
 B, n, m : fonction du mécanisme de transport de masse

Tableau 2.1 : Valeurs de n , m et B pour les différents mécanismes de frittage durant le stade initial.

Mécanisme	n	m	B
Écoulement visqueux	2	1	$3\gamma/(2\eta)$
Écoulement plastique	2	1	$9\pi\gamma b D_v/(kT)$
Évaporation condensation	3	2	$(3P\gamma/\Theta^2)(\pi/2)^{1/2}(M/(kT))^{3/2}$
Diffusion volumique	5	3	$80\gamma D_v \Omega/(kT)$
Diffusion aux joints de grains	6	4	$20\delta_g \gamma D_b \Omega/(kT)$
Diffusion de surface	7	4	$56\gamma D_s \Omega^{4/3}/(kT)$

Légende : γ : tension de surface, $D_{v,s,b}$: coefficient de diffusion, Ω : volume atomique, η : viscosité, δ_g : largeur des joints de grains

La cinétique du frittage est la somme des apports de chacun des processus dans le temps. Il est par contre difficile de faire un calcul complet de toutes les interactions possibles entre les mécanismes. Le problème est généralement simplifié en approximant la cinétique globale par un mécanisme dominant selon la taille des particules et la température.

Ces modèles ont toujours été plus théoriques que pratiques. Il y a des universités comme à *Pennsylvania State* qui ont développé un logiciel pour prédire l'évolution des ponts métallurgiques durant le frittage. Par contre, au niveau industriel, la modélisation atomistique n'est pas utile à cause de la différence de complexité entre les procédés industriels et le frittage de deux poudres l'une sur l'autre.



Figure 2.12 : Photo de la croissance des ponts de trois particules de poudres et photos de pochettes du logiciel *SintWin 3.0* développé par *Pennsylvania State University*.

Ces approches de simulation conduisent à des résultats intéressants mais qui peuvent difficilement être exploités à l'échelle industrielle. Voici quelques avantages et inconvénients d'une telle approche :

Avantages:

- Modèles basés sur le mécanisme de diffusion atomique dominant.
- Modélisation du stade initial et intermédiaire du frittage.

Désavantages:

- Modélisation ne prédisant pas le dernier stade du frittage (croissance de la microstructure).
- Modèles ne tenant pas compte des forces externes (gravité et frottement).

- Modèle isotherme alors que la majorité du retrait s'effectue lors de la montée au plateau de la température maximale dans les procédés industriels.

Les auteurs de ces modèles, comme Frenkel, Kuczinski, Coble, Herring, Kingery et Berg, Johnson, sont les fondateurs de la connaissance théorique sur le frittage des poudres.

2.4.2 Modélisation phénoménologique

Plusieurs auteurs ont tenté une nouvelle approche qui a débuté dans les années 1970 pour prédire et comprendre le frittage dans un cadre industriel. Le but est de connaître la densité, les dimensions et les propriétés mécaniques de la pièce du début jusqu'à la fin du frittage. Ces modèles reposent sur la valeur de l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion dominant lors du frittage. Cette approche utilise le dilatomètre qui est un appareil qui mesure l'allongement ou le retrait en une dimension d'une géométrie simple en temps réel lors d'un traitement thermique sous une atmosphère donnée.

Beaucoup d'auteurs comme Blaine (Blaine, Gurosik, Park, Heaney, & German, 2006; Blaine, Park, Suri, & German, 2006), Hansen et Johnson (Hansen, 1992), German ont participé à ce type de modélisation. Pour bien comprendre cette modélisation, un résumé tiré en grande partie d'un article de Blaine (Blaine, Park, Suri, & German, 2006) sera décrit. L'équation de départ est tirée de l'article de Hansen et Johnson en faisant les hypothèses suivantes:

1. Le rétrécissement est isotrope
2. Le mécanisme de diffusion dominant est la diffusion aux joints de grains
3. La taille des particules est uniforme

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{3pdt} &= \frac{\gamma \Omega \Gamma_b D_b}{kTG^4} \\
\text{et } D_b &= D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \\
\Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{kG^4 dp}{3p\gamma \Omega \Gamma_b D_0} &= \Theta(T, t) = \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) dt
\end{aligned} \tag{13}$$

Légende : k : constante de Boltzmann, Γ_b : facteur géométrique, G : taille de grains, t : temps

Le but de cette transformation est d'avoir seulement les termes en fonction du temps et l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion dominant d'un côté de l'équation. Les autres termes se retrouvent sur le côté gauche de l'équation. Il est constaté que des variables comme le facteur Γ ou la constante de diffusion aux joints de grains D_0 sont difficiles à calculer. Par exemple, celui-ci varie beaucoup entre les diverses études (Kaur, 1996).

L'expérimentation de ce type de modèle repose sur l'essai de dilatométrie. Durant cet essai, un comprimé de forme simple est placé dans une enceinte chauffée selon un profil thermique voulu sous atmosphère contrôlée avec un équipement qui mesure le l'allongement ou la contraction du comprimé dans le temps. Par cet essai, on mesure avec précision la température du profil thermique et le rétrécissement du comprimé en fonction du temps.

La première étape de l'analyse des résultats consiste à trouver la fonction $\Theta(T, t)$ qui est calculée par intégration numérique. Ce terme est défini comme l'apport d'énergie ajoutée au système durant le frittage non-isotherme. La valeur de l'énergie d'activation est trouvée avec la régression qui satisfait les moindres carrés. Ceci correspond à la valeur la plus basse des résidus moyens sur la Figure 2.13.

Résidus
moyens

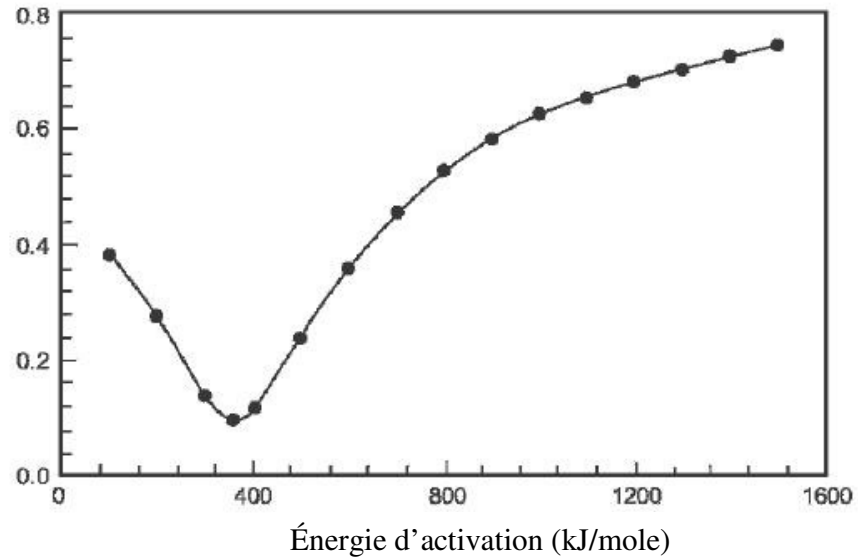


Figure 2.13 : Graphique des résidus moyens en fonction de l'énergie d'activation (Kwon, 2002).

Ensuite, on trace le graphique des données de dilatométrie en fonction du logarithme naturel de Θ calculé avec l'énergie d'activation trouvée à la Figure 2.13 et l'équation suivante.

$$\Theta(T, t) = \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) dt \quad (14)$$

Enfin la densité est modélisée en fonction du logarithme naturel de Θ selon le modèle :

$$\rho_s = \rho_0 + \frac{1 - \rho_0}{1 + \exp\left(-\frac{(\ln \Theta - a)}{b}\right)} \quad (15)$$

où a et b sont trouvés par régression linéaire.

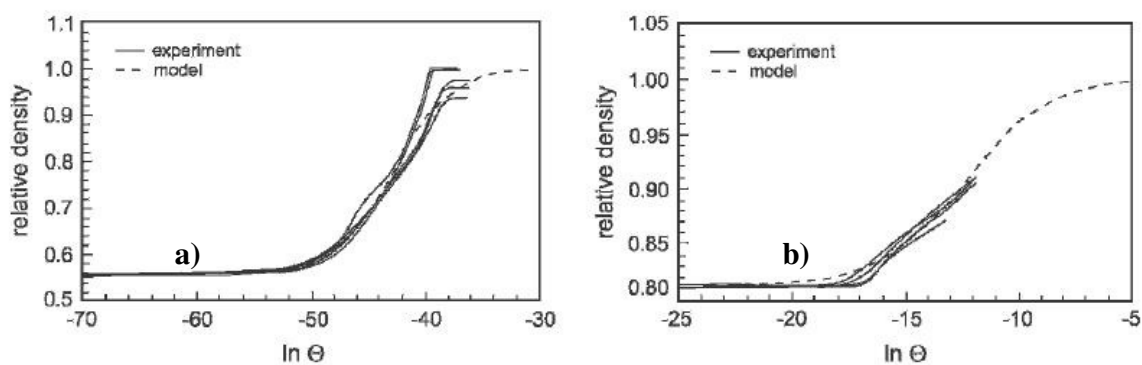


Figure 2.14 : Graphique de la densité en fonction de $\ln \Theta$ pour les alliages a) 17-4PH b) 316L (Kwon, 2002).

Cette méthode permet une simulation du comportement du matériau lors du frittage avec les avantages et désavantages suivants :

Avantages:

- Modèles basés sur le mécanisme de diffusion atomique dominant lors du frittage.
- Modélisation de tous les stades du frittage selon un profil thermique.
- Possibilité d'utiliser d'autres propriétés que la densité ou le retrait dimensionnel comme élément de réponse, comme par exemple la résistance mécanique, la dureté, etc.

Désavantages:

- Diffusion varie selon la teneur en impureté dans l'alliage.
- Modèles ne tenant pas compte des forces externes.
- Modèles ne tenant pas compte de la géométrie de la pièce.

- Taux de frittage est très sensible à la taille des grains. L'approximation d'une distribution statistique de la taille des poudres ou taille de grains par une valeur moyenne est erronée.
- Lots de poudre fritte différemment selon sa distribution granulométrique.
- Il y a des différences thermiques entre les équipements. L'énergie perdue est fonction de l'environnement externe, température, atmosphère, et de l'âge des équipements.

Ces auteurs sont les premiers à développer des modèles utiles au secteur industriel. Ils ont permis d'accélérer la vitesse de développement des connaissances. Ces expérimentateurs ont aidé l'industrie en ayant modélisé les paramètres importants des poudres frittées. Il s'agit du type de modèles que l'on nomme phénoménologiques.

2.4.3 Modélisation par éléments finis

De nos jours, la simulation à l'aide de logiciels d'éléments finis est très populaire. Ces logiciels sont très puissants et permettent de visualiser en trois dimensions une pièce moulée de géométrie complexe avant et après le traitement de frittage. Pour la modélisation du frittage par éléments finis, le modèle de Riedel et Olevski (Olevsky, Eugene A., 1998) est le standard présentement utilisé.

Ce modèle est basé sur les équations mécaniques contraintes-déformations qui agissent et que subit l'agglomérat de poudres. Celui-ci est considéré comme un ensemble de deux phases ; matériau incompressible et pores étant linéairement visqueux et qui se déforme sous l'effet de forces comme la gravité, le frottement et la force de frittage. Ce modèle rhéologique donne la vitesse de déformation ou la vitesse du retrait dimensionnel comme élément de réponse.

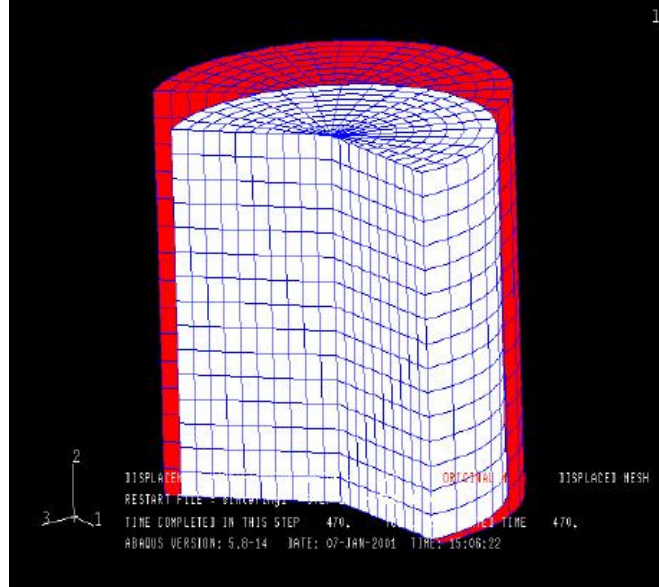


Figure 2.15 : Photo de la déformation du maillage lors d'une simulation numérique de frittage effectuée avec le logiciel *Abaqus*.

L'équation mécanique de base en simulation par éléments finis est :

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta_0} \left[\frac{\sigma'_{ij}}{\varphi} + \frac{(\sigma_m + \sigma_s)}{3\psi} \right] \delta_{ij} \quad (16)$$

Légende : η_0 : facteur qui dépend de l'alliage et de la porosité, σ'_{ij} : tenseur de contrainte en cisaillement, σ_m : tenseur de contrainte hydrostatique, σ_s : tenseur de contrainte de frittage, δ_{ij} : delta de Kronecker, φ : facteur normalisé pour le changement de forme des pores, ψ : facteur normalisé pour le changement de taille des pores.

L'équation générale de vitesse de déformation utilisée en éléments finis contient plusieurs variables comme σ'_{ij} , σ_m , σ_s , ψ , φ et η_0 . La variable η_0 est dépendante de l'alliage et de la porosité. Cette variable comporte plusieurs éléments théoriques comme le coefficient de diffusion aux joints de grains, le volume atomique et la température.

$$\eta_o = \frac{G_0^3 kT}{[\delta D_b + G_0(P - P_o)D_v]\Omega} \quad (17)$$

Les variables ψ et φ sont quant à elles fonctions de la porosité de l'agglomérat de poudres. Ces valeurs représentent les modules élastiques en traction et en cisaillement pour les matériaux linéaires visqueux. Les valeurs de ψ et φ ont été trouvées par analogie avec la théorie d'élasticité d'un matériau composite. Plusieurs auteurs ont présenté des expressions pour ces variables, mais ce sont les expressions de Skorohod (Skorohod, 1972) qui représentent le mieux l'expérience de Rahaman et De Jonghe (Rahaman, 1990) décrite dans l'ouvrage d'Olevski. Dans cette expérience, la contrainte nécessaire pour que l'agglomérat ne se déforme pas lors du frittage a été calculée. Ce sont donc ces expressions qui ont été choisies pour ce modèle.

$$\begin{aligned} \varphi &= (1 - P)^2 \\ \psi &= \frac{2(1 - P)^3}{3P} \end{aligned} \quad (18)$$

Les tenseurs de contrainte déviatrice et hydrostatique sont ajoutés au modèle pour représenter les forces macroscopiques qui causent les distorsions lors du frittage comme les forces de gravité et de frottement.

Un état de contrainte peut être exprimé sous la forme d'une matrice ou d'un tenseur de contrainte:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (19)$$

Ce tenseur peut être décomposé en deux composantes, la contrainte hydrostatique σ_m et la composante de cisaillement (déviateur σ'_{ij}).

$$\sigma_m = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} \quad (20)$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_m + \sigma'_{ij} \quad (21)$$

Durant le frittage de pièces complexes moulées par injection, l'effet d'anisotropie causé par les forces de gravité et de frottement n'est pas négligeable. Ceci entraîne un retrait dans l'espace qui n'est pas le même selon les différents axes de la pièce complexe. L'utilisation de ces tenseurs est donc nécessaire à la modélisation. Dans quelques articles (Olevsky, E. A. & German, 2000; Olevsky, E. A., German, & Upadhyaya, 2000), on montre les relations entre le rétrécissement selon l'axe de la gravité comparativement aux autres et l'effet de distorsion lors du frittage en phase liquide. Ces articles ne font qu'effleurer la problématique qui est responsable de plusieurs limitations pour le frittage de pièces moulées par le procédé d'injection de poudre. À ce jour, aucun article n'a dévoilé toutes les données et résultats nécessaires pour la simulation numérique par éléments finis du frittage d'une pièce complexe avec suffisamment de précision.

La dernière variable importante pour la modélisation est la contrainte de frittage. Cette variable a été modélisée par plusieurs auteurs et c'est encore le modèle de Skorohod qui est utilisé.

$$\sigma_s = \frac{3\gamma}{G}(1-P)^2 \quad (22)$$

Cette équation est questionnée par Olevski et il apporte un modèle plus représentatif (Braginsky, Tikare, & Olevsky, 2005).

En posant que le frittage est isotrope, un article de German (Kwon, 2002) a montré la validité de ce modèle en comparant les résultats de dilatométrie avec les valeurs de vitesse de rétrécissement trouvées avec ce modèle.

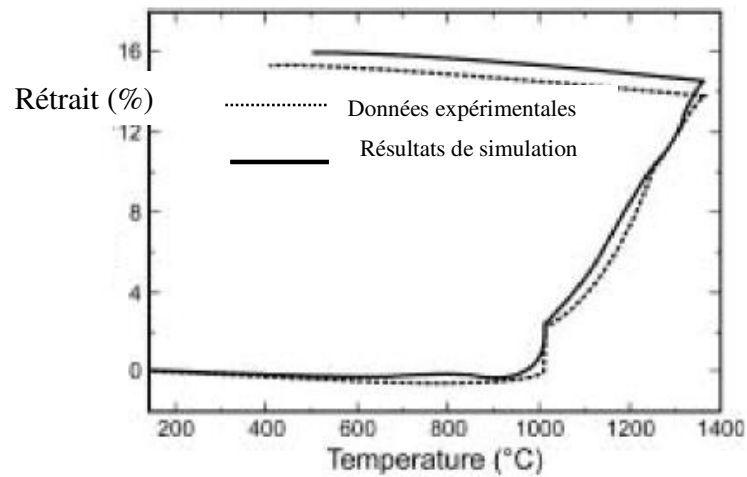


Figure 2.16 : Graphique du rétrécissement en fonction de la température lors de l'essai de dilatométrie et lors de la simulation numérique pour du 17-4PH atomisé au gaz.

Pour avoir de bons résultats de simulation, la croissance des grains remarquée lors du frittage est modélisée (Kwon, 2002) :

Modèle générale :

$$G = G_0 + \frac{k_0 \rho^n}{G_0} \quad (23)$$

Modèles par partie :

$$\begin{aligned} G &= G_0 + \frac{k_1}{(1-\rho)^{2/3}} \\ G^3 &= G_0^3 + k_2 t \\ \dot{G} &= \frac{k_3}{G} \end{aligned} \quad (24)$$

La simulation numérique du frittage est critiquée par la communauté scientifique. German (German, R. M., 2006) y va d'une critique de la simulation par éléments finis qui est résumée par les désavantages suivants :

- Les variables qu'on pose constantes changent durant le frittage ;
- La précision des données de diffusion (comme l'énergie d'activation) est variable selon l'angle entre les joints de grains et la présence d'impuretés (écart jusqu'à 30%) ;
- Impact de chacun des mécanismes de diffusion sur la diffusion totale en fonction de la température ;
- L'énergie perdue lors d'un traitement de frittage est fonction du temps, température, équipements, atmosphère, et de l'âge de l'équipement ;
- Il faut prendre en considération les pertes de masse, changements de phases, inhomogénéité de la pièce et l'impact sur le frittage des étapes précédant le frittage ;
- Il faut utiliser des distributions statistiques au lieu d'approximation par la moyenne pour la granulométrie initiale, la taille de grains et des pores. Il faut aussi des modèles de croissance précis ;
- Il faut modéliser les poudres selon leur morphologie ;
- Le modèle de la contrainte de frittage est inadéquat ;
- Données insuffisantes sur les propriétés des matériaux près de leur point de fusion.

Selon German, les meilleurs modèles de frittage ont inclu environ la moitié des éléments de la liste précédente.

En dépit des désavantages, les aspects bénéfiques de la simulation numérique sont considérables. En voici quelques exemples :

- diminuer des coûts de développement dans les nouveaux procédés ;
- éviter les erreurs de départ lors de la planification ;
- compresser les étapes de faisabilité et donne de meilleurs paramètres initiaux pour la planification statistique expérimentale (*DOE*) ;
- Aider à garder le focus sur les problèmes critiques ;
- Réduction des erreurs d'outillage des moules.

Pour les prochaines années, la simulation numérique du frittage sera utilisée en grande partie dans le secteur académique à cause de la trop grande complexité de la modélisation physique et du fait que les besoins des industriels sont de loin plus grands que les résultats que peuvent fournir les modèles numériques actuels. Le niveau d'erreur standard dans l'industrie sur les dimensions des pièces est de l'ordre de 0,2% alors que la simulation numérique conduit à une erreur de 1 à 5% sur la prédiction des dimensions.

De plus, tel que montré dans le Tableau 2.2, les succès de la simulation et les besoins de l'industrie vont plutôt dans des directions opposées au lieu de se recouper.

Tableau 2.2 : Les principaux éléments du succès d'une simulation numérique et des besoins de l'industrie placé en ordre croissant (German, R. M., 2006).

#	Succès de la simulation	Besoins de l'industrie
1	Microstructure	Diminuer les coûts
2	Taille des ponts, retraits, surface spécifique	Dimensions finales
3	Densité moyenne	Dimensions des moules
4	Dimension relative	Distorsion
5	Distorsion	Équipement, contrôle

2.4.4 Modélisation statistique

Depuis les modèles atomistiques jusqu'à la simulation numérique, aucun modèle de frittage actuel n'est valable pour l'industrie. Puisque chaque lot de poudre, chaque procédé et chaque équipement sont uniques, il faudra trouver le meilleur outil de simulation pour modéliser le frittage dans une optique locale et non globale. Puisque les relations qui relient les variables du procédé aux dimensions des pièces frittées ne sont pas connues avec précision, on créera nos propres relations à l'aide de formules empiriques générées statistiquement par la méthode de planification et analyse statistique d'expériences (*DOE*).

3 Théorie statistique

Plusieurs modélisations de frittage sont possibles, par contre il faut concentrer nos efforts dans un projet réalisable en temps, en argent et selon les équipements disponibles. De plus, il faut entreprendre un plan expérimental qui aura les résultats les plus bénéfiques pour l'entreprise qui parraine le projet. Après plusieurs discussions, notre choix s'est arrêté sur une méthode empirique basée sur l'analyse statistique de données. L'analyse qui nous a mené à cette méthode de modélisation sera présentée dans la partie méthode expérimentale. Nous expliquerons ici la méthode utilisée.

La méthode utilisée de planification et d'analyse d'expériences, appelé *DOE* pour *Design of experiments* a principalement pour but de minimiser le nombre d'expériences et d'en tirer le maximum d'information. L'approche est décrite en quatre étapes selon la roue PDSA de *Shewhart-Deming*:

- Planification (*Plan*) : Définir le processus, les problématiques, les objectifs ; choisir les variables de réponse (*output*) et les variables d'entrée (*input*) ; choisir et comparer les plans expérimentaux.
- Exécution (*Do*) : Préparer et conduire les expériences préliminaires et les essais du plan.
- Analyse (*Study*) : Analyse statistique des expériences.
- Transfert (*Act*) : Agir selon les conclusions de l'analyse.

On peut se référer aux notes de cours de Clément (Clément, 2009) pour avoir plus d'information sur la planification dont le choix du meilleur plan expérimental, selon les besoins.

Pour comprendre comment les résultats des modèles seront calculés avec le logiciel *Statistica*, une brève explication de la théorie et des outils statistiques est utile. Le

modèle statistique est une fonction f qui représente une relation entre les variables d'entrée et les variables de réponse. À la Figure 3.1, les variables d'entrée sont symbolisées par X_i et les variables de réponses par Y_i .

Le modèle de la fonction est celui qui permet de minimiser l'écart entre la fonction prédictive et les données expérimentales. Le terme statistique qui quantifie cet écart est appelé résidu et est symbolisé par ε .

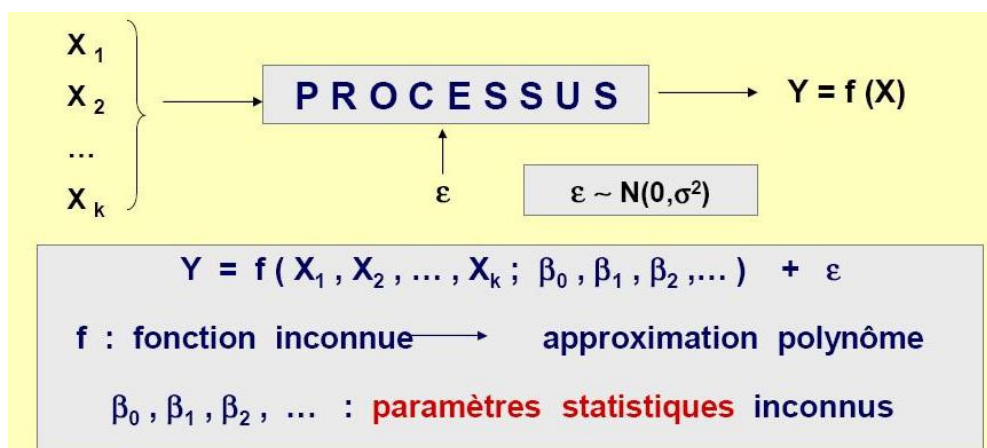


Figure 3.1 : Explication sur la fonction prédictive (Clément, 2009).

Le résidu ou le terme d'erreur représente les sources inconnues de variabilité du processus. On pose que ces résidus suivent une distribution $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$. C'est-à-dire que l'écart entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales suit une distribution normale gaussienne centrée à zéro avec une variance égalant l'écart-type au carré.

Puisqu'on ne connaît pas la fonction qui relie les valeurs d'entrée aux valeurs de sortie, on approxime cette fonction par un polynôme avec des coefficients β_i inconnus. Par un algorithme mathématique, les logiciels comme *Statistica* trouvent ces β_i selon la fonction désirée qui minimise la somme des résidus au carré (somme (résidus)²). Ce qu'on appelle la *sum of squares* symbolisée par SS dans les tableaux suivants.

La meilleure façon d'expliquer la théorie statistique est de regarder un tableau d'analyse de la variance.

Tableau 3.1 : Analyse de la variance globale (Clément, 2009).

TABLEAU D'ANALYSE VARIANCE : modèle de régression linéaire multiple					
SOURCE	df	SS	MS=SS / df	F-ratio	p-valeur
régression	m	SSM	MSM = SSM / m	$f = \text{MSM} / \text{MSR}$	$P(F \geq f)$
résiduelle	$N - m - 1$	SSR	$\text{MSR} = \text{SSR} / (N - m - 1) = \hat{\sigma}^2$	-----	-----
totale	$N - 1$	SSY	-----	-----	-----

Légende :

Source : sources de variabilité

df : degré de liberté (m = nombre de β_i dans le modèle et N est le nombre d'expériences)

SS : somme des résidus au carré

Y_i : valeur des réponses expérimentales

Y_{bar} : moyenne des valeurs réponses de chaque expérience (répétitions)

Y_{est} : valeur des valeurs réponses estimés avec le modèle $\text{SSY} = \sum (Y_i - Y_{\text{moy}})^2$

$$\text{SSM} = \sum (Y_{\text{est}} - Y_{\text{moy}})^2$$

$$\text{SSR} = \sum (Y_{\text{est}} - Y_i)^2$$

MS (*Mean Square*): Ratio de SS/df.

F-ratio : MSM/MSR

p-valeur : Probabilité de rejeter l'hypothèse nulle vraie (probabilité qu'il y ait une erreur statistique). Dans le cas du test global, on utilise une table de Fisher pour trouver la probabilité que le test de Fisher soit plus grand ou égal à f qui égale MSM/MSR .

Par exemple, si $p\text{-valeur}=0,05$, il y a une probabilité de 5% que l'hypothèse nulle qui est que tout les $\beta_i = 0$ soit vraie. Et parallèlement, il y a une probabilité de 95% que l'hypothèse nulle soit fausse. Habituellement, on fixe la valeur acceptable de la p-valeur à 0,05 ou 0,10 selon le cas.

Le tableau d'analyse de la variance globale donne comme information la possibilité d'une relation entre les variables d'entrée et les variables de réponse. Dans le cas positif, il existe une fonction de prédiction qui peut relier au moins une des variables d'entrée à la variable de réponse. Sinon, il n'y a aucune relation statistique entre les variables.

Dans l'analyse du tableau de la variance globale du modèle, on ne peut pas regarder les effets significatifs de chacune des variables d'entrée sur les variables de réponse. Pour ce faire, plusieurs outils statistiques existent comme :

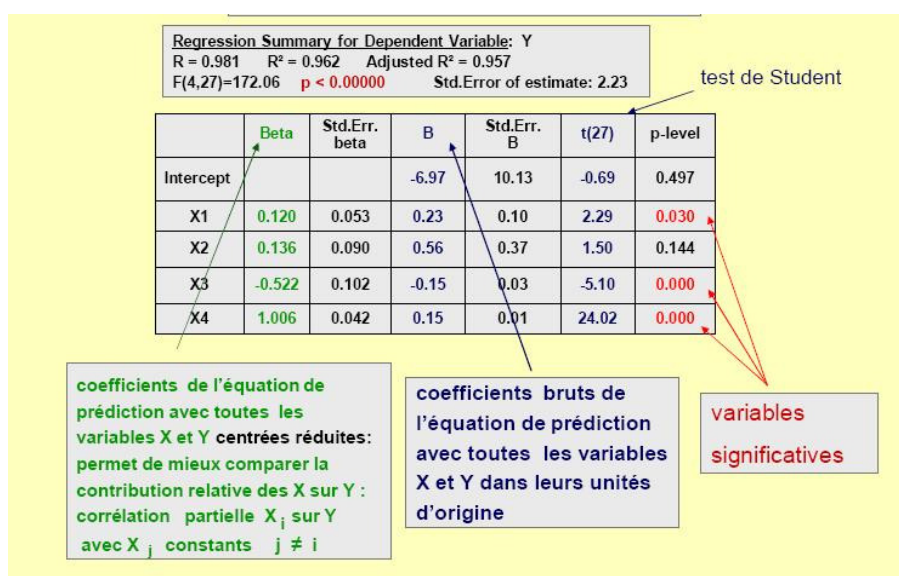
- Tableau d'analyse de la variance spécifique ;
- Graphique de Pareto ;
- Pouvoir explicatif (R^2 et R^2_{ajust}) ;
- Analyse des résidus.

3.1 Tableau d'analyse de la variance spécifique

Ce tableau réunit les informations statistiques utiles à l'interprétation. Ces informations sont le *p-level* et les valeurs des coefficients des variables d'entrée significatives. Le *p-level* à la même fonction que le p-valeur dans le tableau de l'analyse de la variance globale. Il indique si la variable d'entrée est significative ou non dans le modèle.

Donc, on regarde le *p-level* de chacune des variables du modèle pour savoir s'ils sont significatifs, ensuite on extrait les valeurs des coefficients pour les variables significatives.

Tableau 3.2 : Analyse de la variance spécifique (Clément, 2009).



3.2 Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto montre la variabilité expliquée par chacune des variables du modèle. Il est un bon moyen visuel pour ressortir les variables significatives. Le diagramme de Pareto à la Figure 3.2 montre les coefficients significatifs et non significatifs du modèle selon le *p-level* choisi.

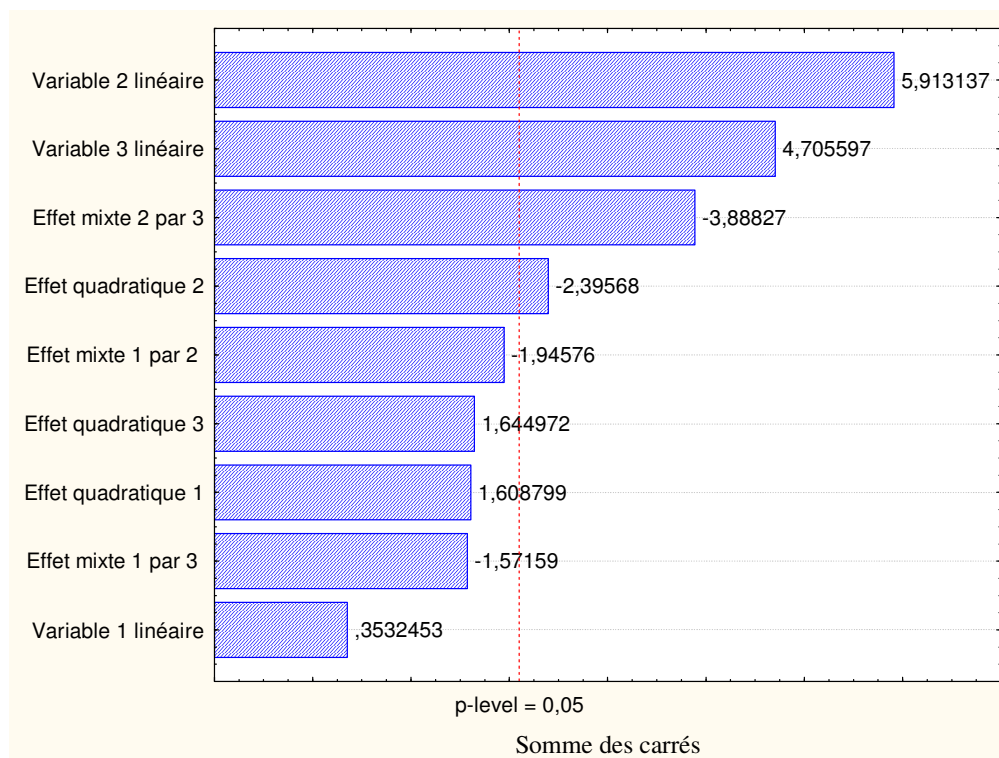


Figure 3.2 : Diagramme de Pareto pour un modèle.
Coefficients non-significatifs ← ————— → Coefficients significatifs

3.3 Pouvoir explicatif (R^2 et R^2_{ajust})

C'est le ratio de la variabilité expliquée par le modèle sur la variabilité totale. Par exemple, dans le cas extrême, si le modèle explique toute la variabilité présente dans les données expérimentales, le R^2 et R^2_{ajust} sont égaux à 1. La différence entre les deux ratios est que le R^2 est dépendant du nombre de β_i . Il est évident qu'en augmentant le nombre de variables qui peuvent expliquer la variabilité du modèle, on puisse prédire avec plus d'efficacité la variabilité totale. Par contre, le modèle n'est pas plus précis. En gardant les variables non-significatives évaluées avec le p -level dans le modèle de prédiction, on augmente le R^2 mais pas le R^2_{ajust} . Il est donc important de comparer le R^2_{ajust} pour différents modèles comportant un nombre différent de variables.

3.4 Analyse des résidus

L'analyse des résidus est une étape importante dans le choix de la fonction prédictive. Cela permet de trouver les points expérimentaux problématiques. Les logiciels statistiques donnent plusieurs types de graphiques qui ont tous leur utilité. Cependant, le graphique des valeurs prédites en fonction des valeurs observées est le graphique par excellence. Il montre les tendances, les points problématiques et la justesse du modèle (Figure 3.3).

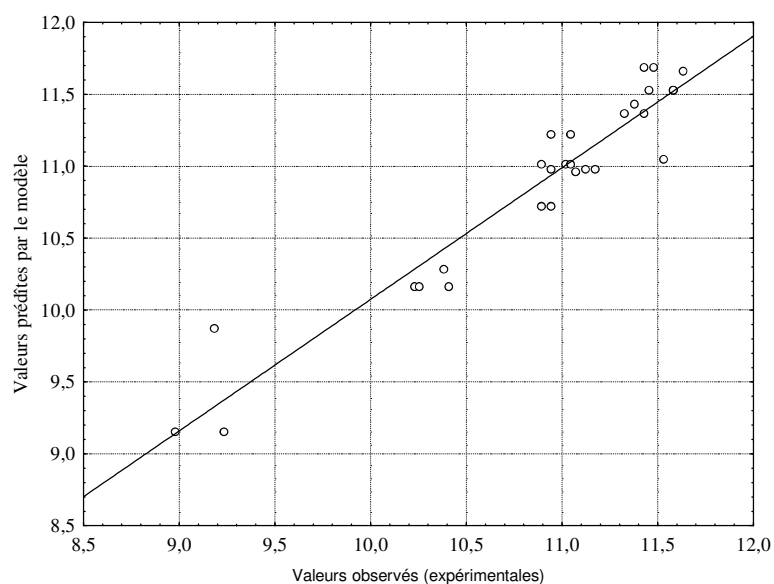


Figure 3.3 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales.

Les critères importants pour avoir un bon modèle sont un test global significatif ;

- Un R^2 élevé et R^2_{ajust} légèrement inférieure à R^2 ;
- Aucune observation ayant des influences prépondérantes ;
- Une analyse des résidus sans anomalie.

4 Méthode expérimentale

Dans cette section, on présentera la méthode utilisée pour obtenir le modèle de frittage. En premier lieu, le type de modélisation choisi dans ce projet sera expliqué. Ensuite, les paramètres du procédé et les plans d'expériences seront présentés.

4.1 Méthode de modélisation

L'approche qui consiste à modéliser physiquement le frittage est très alléchante. Par contre, sa faisabilité dans le contexte d'un projet de maîtrise est trop audacieuse. En plus de ne pas avoir tous les équipements nécessaires pour l'acquisition des données physiques comme un dilatomètre sous atmosphère d'hydrogène, cette approche peut nécessiter l'effort de plusieurs personnes multidisciplinaires, plusieurs années de travail et beaucoup d'argent.

La compagnie affiliée au projet veut un modèle personnalisé selon le type d'équipement utilisé, leur type de poudre, leur type de mélange, leur procédé de déliantage. Ils veulent donc une modélisation selon leur procédé unique de production. Le procédé développé par l'entreprise est basé sur une séquence de production qui fonctionne donnant des résultats au-delà des standards *PIM* pour quelques alliages. Par contre, l'optimisation du procédé et la compréhension de la variabilité restent à accomplir. La variabilité existe dans tous les processus, la clé c'est de la comprendre et de la réduire. C'est ainsi qu'on peut connaître les limites du procédé. C'est pour ces raisons que l'analyse statistique d'un plan d'expériences a été choisie comme méthode de modélisation.

4.2 Paramètres du procédé

Les étapes qui précèdent le frittage dans l'injection de poudres métalliques sont le mélange, l'injection et le déliantage. Durant chacune de ces étapes, il faut suivre une procédure opératoire spécifique qui a été établie par des essais expérimentaux chez *Maetta*. Ces procédures seront suivies dans ce projet de recherche.

4.2.1 Paramètres et composition des mélange

Les compositions des mélanges de ce projet sont celles qu'utilisait *Maetta* pour leur production de pièces en inconel 625 et en acier inoxydable *17-4PH* pour la poudre atomisée à l'eau (Figure 4.1). Pour l'acier inoxydable *316L*, la composition du mélange est semblable à celle choisie dans le projet de Isabelle Parent sur le déliantage de pièces moulées par injection de poudres (Parent, 2007). L'utilisation de la poudre *17-4PH* atomisée au gaz (Figure 4.1) est une nouvelle expérience pour l'entreprise. Il a été décidé d'utiliser les mêmes polymères que le mélange d'inconel 625 à cause des similitudes entre les modes d'atomisation et les granulométries des poudres.

La composition des mélanges regroupe plusieurs types de polymères qui ont des fonctions différentes. La majeure partie du liant qui compose les mélanges en injection de poudres métalliques à basse pression est la paraffine. Celle-ci a un point de fusion bas et une bonne mouillabilité. Elle permet ainsi d'injecter le mélange à de faibles pressions et à basse température. Elle est le polymère principal qui remplit les trous entre les particules de poudres. On utilise souvent deux paraffines pour les mélanges. L'ajout d'une deuxième paraffine n'est pas essentiel dans la composition des mélanges. Par contre, l'extraction des polymères par capillarité au déliantage est passablement ralentie en ayant deux paraffines avec des points de fusion différents. Ceci diminue les risques de défauts au déliantage.

Les autres polymères servent à améliorer la mouillabilité entre les poudres et les polymères et à stabiliser le mélange. L'acide oléique, stéarique et la cire d'abeille sont des corps gras qui améliorent la mouillabilité. Ils sont aussi appelés agent de surface. Un agent de surface est un composé qui modifie la tension interfaciale entre deux surfaces. Ces composés sont des molécules qui présentent deux groupes de polarité différentes dont l'une est lipophile c'est-à-dire soluble dans les corps gras. L'EVA est un polymère thermoplastique qui augmente la stabilité des mélanges avec ses longues chaînes polymériques. En plus, il augmente la résistance des pièces après l'injection. Il

est toujours utilisé dans les mélanges *Maetta* pour les poudres atomisés au gaz qui sont de formes très sphériques. Celles-ci ont tendance à sédimenter plus que les poudres atomisées à l'eau. Ce polymère est très utile en faible proportion, mais il est difficile à mélanger et augmente beaucoup la viscosité. C'est pour ces raisons qu'on ne le retrouve pas dans tous les mélanges. Cela dépend de la géométrie de la cavité à remplir, la vitesse d'injection et la morphologie des poudres.

La composition chimique des poudres est présentée au Tableau 4.1 et la granulométrie aux Tableaux 4.2 et 4.3. Les liants ont été caractérisés par leur point de fusion selon un essai de calorimétrie différentielle à balayage (Tableau 4.4).

Tableau 4.1 : Composition chimique des poudres utilisées.

Poudre	Cr	Mo	Nb	Si	Mn	Fe	C	Co	Ni	Cu	O
17-4PH atomisé au gaz	16,50	0,12	0,42	0,51	0,57	restant	0,032	n/a	3,80	4,30	0,075
17-4PH atomisé à l'eau	15,69	0,01	0,30	0,79	0,82	restant	0,050	0,07	4,26	3,29	0,360
IN625 atomisé au gaz	21,7	9,10	3,50	0,46	0,45	0,36	0,017	<0,01	restant	n/a	n/a
316L atomisé à l'eau	16,40	2,11	n/a	0,83	0,80	restant	0,022	n/a	12,43	0,05	0,323

Tableau 4.2 : Granulométrie des poudres atomisées au gaz.

Poudre	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)
17-4PH atomisé au gaz	4,6	12,4	27,1
IN625 atomisé au gaz	3,7	10,8	30,2

Tableau 4.3 : Granulométrie des poudres atomisées à l'eau.

Poudre	D < 10μm	10μm < D < 20μm	20μm < D < 30μm	D > 30μm	D _{moy}	Densité tassée (g/cm ³)
17-4PH atomisé à l'eau	48,8	33,3	11,8	6,1	10,25	4,45
316L atomisé à l'eau	52,5	33,5	10,0	4,0	9,53	4,46

Tableau 4.4 : Point de fusion des liants par calorimétrie différentielle à balayage.

Liant	Point de fusion (°C)
Paraffine 1	51
Paraffine 2	54
Acide oléique	13
Acide stéarique	56
Cire d'abeille	62
EVA	78

La composition des quatre mélanges est présentée au Tableau 4.5. Elle est suivie des paramètres opérationnels pour la fabrication des mélanges (Tableaux 4.6 et 4.7).

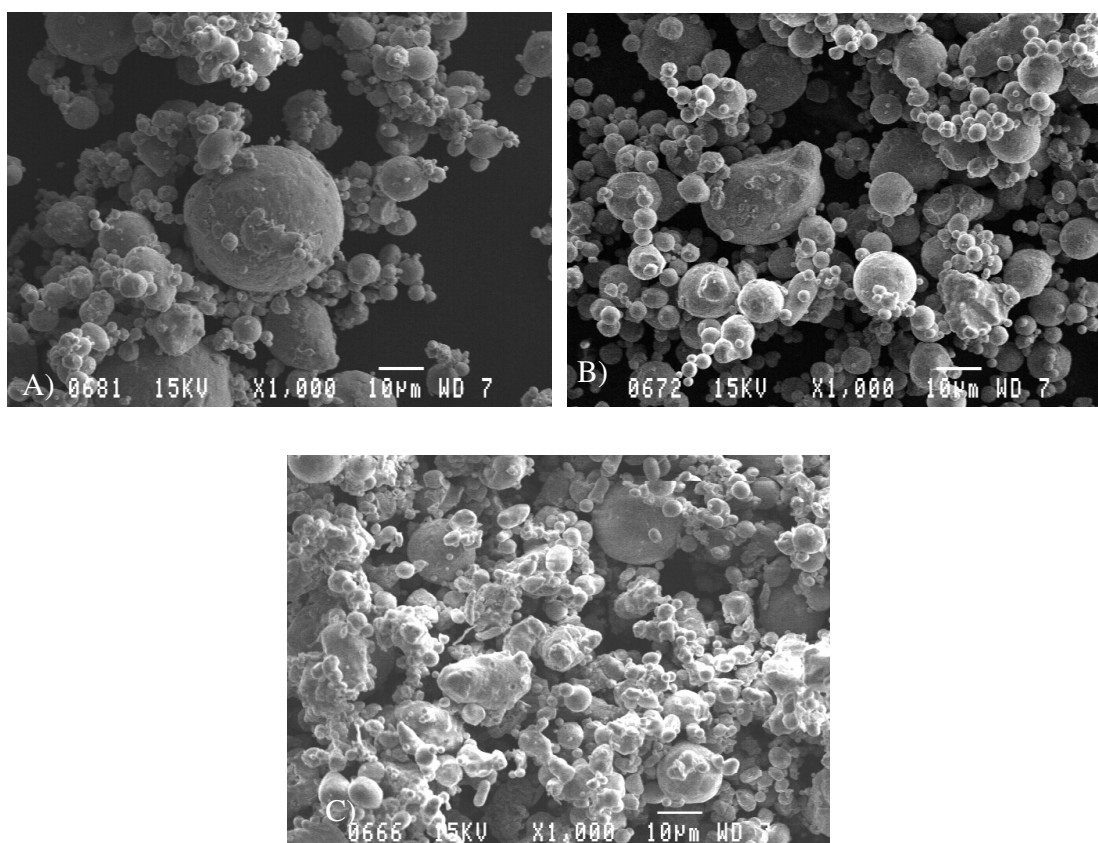


Figure 4.1 : Photos *MEB* à un grossissement de 1000× en électrons secondaires pour des poudres A) Inconel 625 atomisées au gaz, B) 17-4PH atomisées au gaz, C) 17-4PH atomisées à l'eau.

Tableau 4.5 : Composition des mélanges utilisés.

Poudre / atomisation	Poudre (% vol.)	paraffine 1 (% vol.)	paraffine 2 (% vol.)	cire d'abeille (% vol.)	acide oléique (% vol.)	acide stéarique (% vol.)	<i>EVA</i> (%vol.)
17-4PH à l'eau	63,82	33,71	0	1,2	1,28	0	0
17-4PH au gaz	67	14,02	14,02	1,65	0	1,65	1,65
IN625 au gaz	67	14,02	14,02	1,65	0	1,65	1,65
316L à l'eau	60	17	17	2	0	2	2

Tableau 4.6 : Paramètres opérationnels pour le mélange sans *EVA*.

#	Opération	Vitesse du mélangeur (RPM)	Durée (min)	Commentaire
1	Ajuster la température du mélangeur	n/a	n/a	à 70°C
3	Insérer toute la paraffine	0	60 à 120	Jusqu'à ce quelle soit toute fondue
4	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide oléique	450	15	Démarrer le mélangeur à la fin de l'ajout
5	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide oléique	450	15	n/a
6	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide oléique	450	15	n/a
7	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide oléique	450	15	n/a
7	Ajouter la cire d'abeille	450	15	n/a
8	Mélanger	450	30	n/a
9	Dégazage sous vide	450	60	n/a

N. B. : Le mélangeur utilisé est WM-02 pour le 17-4PH atomisé à l'eau.



Figure 4.2 : Photo du mélangeur WM-02.

Tableau 4.7 : Paramètres opérationnels pour les mélanges avec EVA.

#	Opération	Vitesse du mélangeur (RPM)	Durée (min)	Commentaire
1	Ajuster la température du mélangeur	n/a	n/a	à 90°C
2	Insérer toute la paraffine	0	120	Jusqu'à ce quelle soit toute fondue
3	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide stéarique	450	15	Démarrer le mélangeur à la fin de l'ajout
4	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide stéarique	450	15	n/a
5	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide stéarique	450	15	n/a
6	Ajouter ¼ poudre et ¼ acide stéarique	450	15	n/a
7	Ajouter la cire d'abeille	450	15	n/a
8	Ajouter EVA	450	15	n/a
9	Mélanger	450	180	n/a
10	Dégazage sous vide	450	60	n/a

N. B. : Les mélangeurs utilisés sont WP-01 pour le 316L et WM-02 pour le 17-4PH atomisé au gaz et IN625 atomisé au gaz.

4.2.2 Paramètres de l'injection

Après que le mélange soit préparé, il est transféré dans une enceinte chauffée avec brassage qui permet de le garder homogène. Cette enceinte est aussi munie d'une entrée pneumatique et d'une sortie vers une pompe à vide. La pompe à vide sert à enlever les bulles d'air emprisonnées dans le mélange. L'entrée pneumatique sert à exercer une pression sur le mélange pour lui permettre d'être injecté vers le moule. Il y a un canal d'échappement qui mène le mélange fondu de l'enceinte jusqu'à la presse. Ce canal est chauffé, mais il ne possède pas d'unité de mélange. Après avoir rempli la cavité du moule, le mélange y est refroidi jusqu'à ce qu'il devienne solide. La contraction des polymères durant le passage de l'état liquide à l'état solide permet de faciliter le démoulage.

Deux pièces seront moulées. Premièrement tous les mélanges excepté le 316L seront injectés dans une cavité qui ressemble à un cône tronqué et troué. La base plane de sa cavité a un diamètre de 0,98 pouce (24,89 mm). Cette dimension demeure constante sur une hauteur de 0,071 pouce (1,8 mm) ce qui facilite la prise de mesure du diamètre. Ensuite, le diamètre du cône diminue avec la hauteur. L'entrée du mélange se situe sur la partie supérieure du cône. On a donc coupé les cônes à la même hauteur pour avoir une surface plane. Cette surface permettra de mesurer la hauteur des pièces à différentes étapes du procédé. La hauteur de l'outil qui a permis de couper cette surface plane sur le cône est de 0,42 pouce (10,67 mm).

La pièce moulée pour le mélange de 316L est un anneau de 0,67 pouce (17mm) de diamètre externe, 0,41 (10,4mm) pouce de diamètre interne et 0,22 (5,6mm) pouce de hauteur. Elle a aussi deux surfaces dentées.

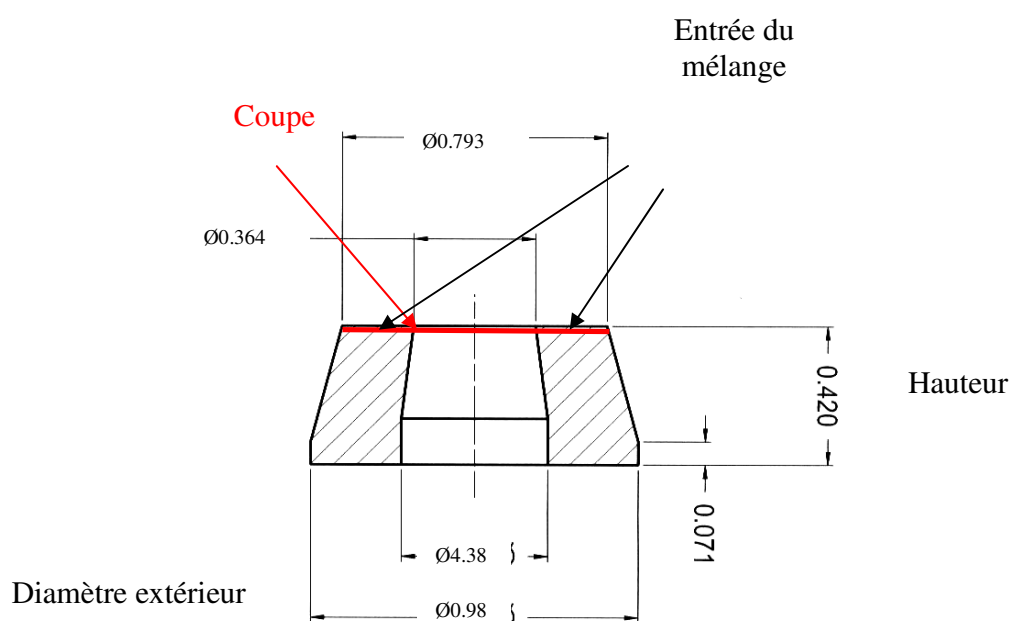


Figure 4.3 : Schéma 2D et dimensions (en pouce) de la cavité du cône troué.

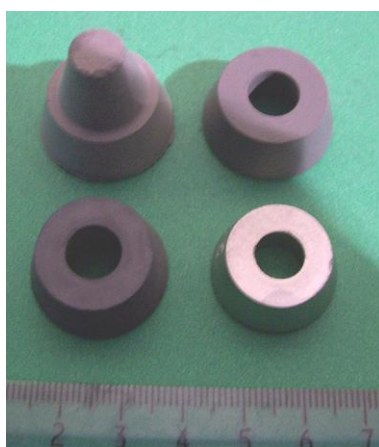


Figure 4.4 : Photo de cônes troués. Tel qu'injecté (en haut à gauche), injecté et coupé (en haut à droite), délianté (en bas à gauche), fritté (en bas à droite).

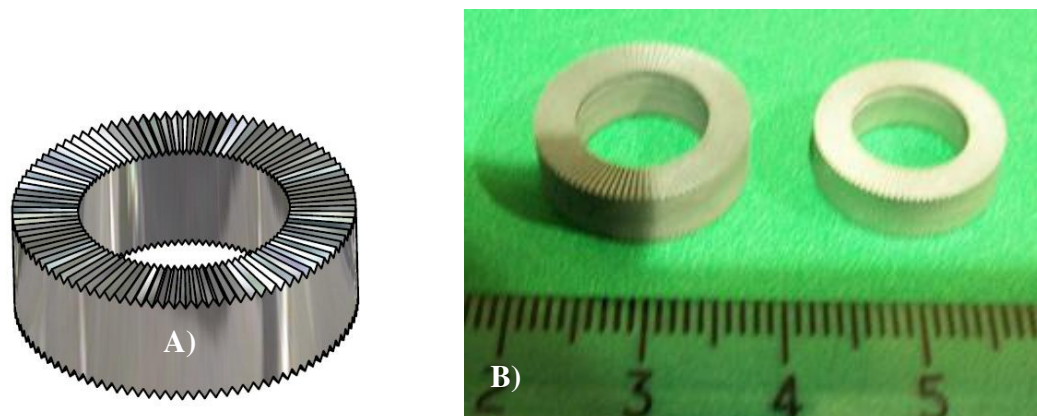


Figure 4.5 : A) Schéma 3D de la cavité de l'anneau denté B) Photo d'anneaux tel qu'injecté (à gauche), fritté (à droite).

Tableau 4.8 : Paramètres d'injection pour les différents mélanges.

Mélange	Moule	Presse	p (psi)	$t_{moulage}$ (s)	$T_{mélange}$ (°C)	T_{moule} (°C)	v (RPM)
IN625 atomisé au gaz	Cône	WP-03	25	15	70	30	40
17-4PH atomisé à l'eau	Cône	WP-03	43	12	72	35	40
17-4PH atomisé au gaz	Cône	WP-04	38	12	70	40	40
316L atomisé à l'eau	Anneau denté	WP-01	20	8	70	35-40	40

Légende : p : pression d'injection, $t_{moulage}$: temps d'injection, $T_{mélange}$: température du mélange dans le canal d'injection, T_{moule} : température du moule, v : vitesse de brassage dans l'enceinte.

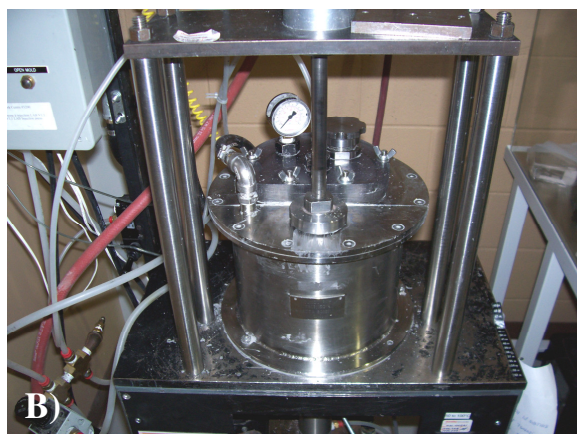


Figure 4.6 : A) Photo de l'enceinte chauffée, B) photo de la presse WP-01, C) photo de la presse WP-04.

Après l'injection, les cônes sont inspectés visuellement. Ensuite, ils ont été coupés à la même hauteur et ébarbés au niveau de la position de l'entrée de matière (Figure 4.3). Avant de les déliant, des mesures dimensionnelles sur le diamètre, sur la hauteur et de densité à vert ont été prises. Les dimensions ont été mesurées sur toutes les pièces avec un vernier. Les densités prises sur plusieurs pièces ont été calculées en utilisant la méthode d'Archimède selon la procédure interne de *Maetta* qui est plus sévère que la norme MPIF 42. Cette procédure consiste à peser précisément la masse de la pièce dans l'air et dans l'eau pour avoir la mesure de densité la plus précise possible. Elle est utilisée autant pour la mesure de la densité à vert que la densité frittée.

Dans la procédure *Maetta*, la pièce à vert est premièrement pesée dans l'air. Elle est ensuite déposée au fond d'un bocal d'eau déionisée avec un grand diamètre utilisé pour immerger la pièce. La mesure de la masse dans l'eau s'effectue avec un support qui est en partie dans l'eau. En ayant la pièce au fond du bocal, la masse indiquée par la balance à quatre chiffres significatifs change. On fait le zéro et on place la pièce sur le support dans l'eau. Pour s'assurer de la mesure de la masse dans l'eau, on redépose la pièce au fond du bocal et il faut que la masse indiquée par la balance soit de $0,0000 \pm 0,0005\text{g}$. La densité est donnée par :

$$\rho = \frac{Masse_{air} * \rho_{eau}}{(Masse_{air} - Masse_{eau})}.$$

4.2.3 Paramètres du déliantage

Le déliantage capillaire a été fait selon une procédure standardisée utilisée chez *Maetta*. Cette technique de déliantage consiste à extraire les polymères dans les pièces par effet capillaire lors de la montée en température. Les pièces sont enterrées dans la mèche qui est une poudre céramique qui sert de médium poreux pour l'extraction des polymères et de support aux pièces. Pour avoir un meilleur support la mèche est compactée avec un plateau vibratoire. Ensuite, les pièces subissent un traitement thermique sous atmosphère

d'argon. La vitesse de chauffe est faible pour minimiser les défauts et la température maximale de déliantage permet de pré-fritter les pièces suffisamment pour permettre leur manipulation après le déliantage. La composition chimique des mèches se ressemble (Tableau 4.9), par contre leur granulométrie est différente (Tableau 4.10).

Tableau 4.9 : Composition chimique des mèches.

Mèche	Al ₂ O ₃ (% poids)	Na ₂ O (% poids)	SiO ₂ (% poids)	Fe-magnétique (% poids)
Al ₂ O ₃ 635	99.40	0.40	0.09	0.02
Al ₂ O ₃ P6	99.47	0.40	0.01	0.02

Tableau 4.10 : Propriétés physiques des mèches.

Mèche	Surface spécifique (m ² /g)	Eau adsorbée (%)	Granulométrie < 250 mesh (%)
Al ₂ O ₃ 635	nd	1,5	99-100
Al ₂ O ₃ P6	9-17	nd	60-85

Tableau 4.12 : Profil thermique au déliantage (même profil pour les aciers inoxydables et l'inconel 625).

Étape	Opération	$T_{initiale}$ [°C]	T_{cible} [°C]	Durée [heure]
1	montée	20	170	4
2	maintien	170	170	1
3	montée	170	200	1
4	montée	200	930	14
5	maintien	930	930	2
7	descente	930	20	10
8	maintien	20	20	12

Légende :

$T_{initiale}$: température initiale, T_{cible} : température ciblée

Tableau 4.11 : Procédure de déliantage.

Procédure	Commentaires
Remplir les bateaux d'alumine avec 1 ½ pouce de poudre d'alumine séchée	Prendre les bateaux avec les dimensions (pouce) : 12×12× 2 1/4 de hauteur
Compacter la poudre sur la table pneumatique	n/a
Placer les pièces dans la poudre d'alumine	Mettre 25 cônes ou 60 anneaux par bateau
Ajouter la poudre par dessus les pièces et compacter	n/a
Placer les bateaux dans le four (Figure 4.2.3.1)	Équipement # WF-14-21-22-23
Vérifier les gaz	Débit de 60 ± 5 scfh
Vérifier le profil thermique	Voir Tableau 4.10
Enregistrer la température du traitement	n/a
Retirer les bateaux du four quand la température du four est inférieure à 75°C	n/a
Enlever les pièces de l'alumine et les nettoyer	Utiliser une brosse souple et le jet d'air comprimé

Le déliantage terminé, les pièces sont de nouveau inspectées visuellement. Les dimensions et la masse de toutes les pièces sont mesurées avec des équipements calibrés.



Figure 4.7 : Photo des fours de déliantage.

4.3 Plan d'expériences pour le frittage

On apporte souvent trop peu d'importance à la planification. Concevoir un bon plan d'expériences est l'étape critique pour obtenir un bon modèle empirique. La planification contient plusieurs étapes qui doivent être faites avant d'entreprendre la réalisation des expériences.

Planification:

- Définir le processus : le frittage de pièces moulées par injection de poudre (procédé *Maetta*).
- Les problématiques : Différents alliages, distribution de chaleur non-uniforme puisque les frittages sont effectués sur cinq fours de modèles identiques.
- L'objectif : comprendre et modéliser le frittage de pièces moulées par injection de poudre par le procédé *Maetta*.

- Choisir les variables d'entrée : débit de gaz, chauffe finale, température maximale, durée de maintien à la température maximale.
- Choisir les variables de réponse : densité globale, retraits dimensionnels selon les différents axes par rapport aux dimensions du moule, dureté, paramètres microstructuraux.

Le type de plan d'expériences choisi est le plan central composite. Il permet de faire intervenir des effets d'interaction et de courbure. Par contre, ce type de plan nécessite beaucoup d'essais. Pour limiter le nombre d'essais, on a limité à trois le nombre de modalités aux variables d'entrées. En plus, deux répétitions ont été faites sur les points excluant les points extrêmes. Ainsi, une étude de variabilité pourra être faite en utilisant un nombre d'essais raisonnable. Un résumé des valeurs des variables d'entrée choisies pour les plans d'expériences est présenté aux Tableaux 4.13 et 4.14.

Deux plans d'expériences différents ont été faits puisque les températures de frittage des deux types d'alliage ne sont pas les mêmes. Le premier plan a été mené pour l'inconel 625 atomisé au gaz seulement. L'atmosphère utilisée a été de 95% argon et 5% hydrogène. Le deuxième plan a été mené sur trois poudres d'acier inoxydable (17-4PH atomisé à l'eau et au gaz ainsi que 316L atomisé à l'eau). L'atmosphère utilisée dans ce cas a été de 100% hydrogène à un débit constant de 2 scfh.

Tableau 4.13 : Valeurs des modalités des variables d'entrée lors des frittages des aciers inoxydables.

Variables	Modalités		
	#1	#2	#3
Débit d'hydrogène (scfh)	2	2	2
Température maximale (°C)	1260	1280	1300
Vitesse de chauffe finale (°C/heure)	300	180	60
Temps de maintien à T_{\max} (heure)	0,5	2,25	4

Tableau 4.14 : Valeurs des modalités des variables d'entrées lors des frittages de l'inconel 625.

Variables	Modalités		
	#1	#2	#3
Débit de 95% argon et 5 % hydrogène (scfh)	4	7	10
Température maximale (°C)	1205	1225	1245
Vitesse de chauffe finale (°C/heure)	300	180	60
Temps de maintien à T_{\max} (heure)	0,5	1,5	2,5

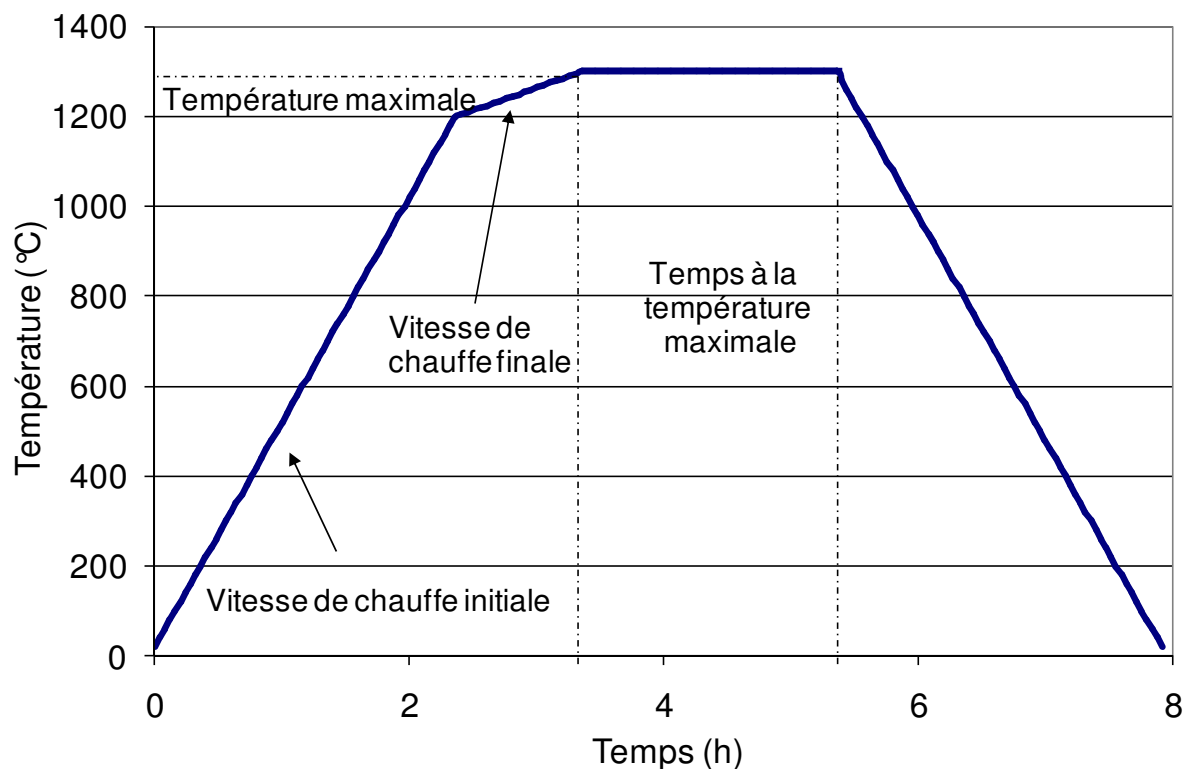


Figure 4.8 : Schéma d'un profil thermique.

Les trois variables du profil thermiques lors des plans d'expériences sont la vitesse de chauffe finale, la température maximale et le temps à la température maximale comme illustré à la Figure 4.8. Tous les profils ont la même vitesse de chauffe initiale qui est de 500°C/heure et la vitesse de chauffe finale commence 100°C au-dessous de la température maximale visée. Le refroidissement est identique pour tous les profils de frittage, la consigne demandée est 600°C/heure.

Les débits pour l'inconel 625 ont été choisis dans l'optique d'une utilisation minimale d'argon et d'hydrogène. On avait de bons résultats avec un débit de 10 scfh, mais nous devons confirmer si ce débit était optimal. Ce projet le déterminera. Les valeurs de vitesse de chauffe finale et de temps de maintien ont été trouvées en toute logique par connaissance du procédé. Les températures maximales ont été choisies en fonction des résultats obtenus lors d'essais préliminaires.

Les essais ont été conduits dans un ordre aléatoire pour minimiser la variance reliée à l'ordre des expériences. C'est très courant lors de la réalisation des essais pour des plans *DOE*. Aux Tableaux 4.15 et 4.16, le numéro de l'expérience qualifie l'ordre dans lequel ils ont été faits. De plus, le numéro de l'essai *Statistica* représente le numéro que prend le logiciel pour le traitement des données lors des modélisations. Ceux qui commencent par la lettre *V* sont des essais de validation des modèles pour des valeurs d'entrée autres que celles testées expérimentalement qui ont servi à établir les modèles. Les valeurs axiales ont été choisies pour avoir un plan centré, tout en restant logique pour un profil de frittage.

Tableau 4.15 : Plan d'expériences sur les aciers inoxydables

Expérience	Essais Statistica	Taux de chauffe finale (°C/heure)	Température maximale (°C)	Temps de maintien (heure)
12	1	300	1260	0,5
17	1	300	1260	0,5
24	1	300	1260	0,5
13	2	300	1260	4
20	2	300	1260	4
29	2	300	1260	4
2	3	300	1300	0,5
14	3	300	1300	0,5
32	3	300	1300	0,5
4	4	300	1300	4
10	4	300	1300	4
30	4	300	1300	4
16	5	60	1260	0,5
25	5	60	1260	0,5
32	5	60	1260	0,5
21	6	60	1260	4
28	6	60	1260	4
33	6	60	1260	4
9	7	60	1300	0,5
26	7	60	1300	0,5
37	7	60	1300	0,5
5	8	60	1300	4
18	8	60	1300	4
34	8	60	1300	4
15	9	382	1280	2,25
19	10	30	1280	2,25
36	11	180	1240	2,25
41	12	180	1310	2,25
23	13	180	1280	0
35	14	180	1280	5,2
11	15	180	1280	2,25
27	16	180	1280	2,25
31	16	180	1280	2,25
38	V1	100	1290	1
39	V2	200	1265	3

Tableau 4.16 : Plan d'expériences sur l'inconel

Expérience	Essais statistica	Débit (scfh)	Taux de chauffe finale (°C/heure)	Température maximale (°C)	Temps de maintien (heure)
2	1	10	300	1245	0.5
5	1	10	300	1245	0.5
21	1	10	300	1245	0.5
9	2	10	60	1245	0.5
16	2	10	60	1245	0.5
28	2	10	60	1245	0.5
10	3	10	300	1205	2.5
3	3	10	300	1205	2.5
4	3	10	300	1205	2.5
1	4	4	60	1245	2.5
7	4	4	60	1245	2.5
23	4	4	60	1245	2.5
6	5	10	60	1205	2.5
10	5	10	60	1205	2.5
24	5	10	60	1205	2.5
14	6	4	300	1205	0.5
20	6	4	300	1205	0.5
25	6	4	300	1205	0.5
18	7	4	300	1245	2.5
11	7	4	300	1245	2.5
26	7	4	300	1245	2.5
15	8	4	60	1205	0.5
19	8	4	60	1205	0.5
34	8	4	60	1205	0.5
33	9	2	180	1225	1.5
30	10	13	180	1225	1.5
13	11	7	180	1260	1.5
29	12	7	180	1190	1.5
8	13	7	30	1225	1.5
12	14	7	400	1225	1.5
17	15	7	180	1225	0
27	16	7	180	1225	3.2
22	17	7	180	1225	1.5
5	18	7	180	1225	1.5
31	18	7	180	1225	1.5
32	18	7	180	1225	1.5
35 à 37	Essais de validation				

Tous les débitmètres étaient calibrés. Tous les fours ont été caractérisés par des thermocouples calibrés pour contrôler les différences de perte de chaleur entre les fours tubulaires (Figure 4.9). La température inscrite dans le Tableau 4.16 a été mesurée avec un thermocouple de type N calibré pour l'inconel 625. Le Tableau 4.17 montre les résultats de température dans les différents fours utilisés.



Figure 4.9 : Photo des fours tubulaires de frittage.

Le contrôle de la température pour les expériences avec l'acier inoxydable a été fait différemment à cause de l'incapacité des thermocouples de type N à mesurer la température correctement au-dessus de 1300°C sous atmosphère d'hydrogène. La température a été caractérisée par un thermocouple gainé de type B. Les mesures ont été prises sur un four différent mais de modèle identique à ceux qui ont été utilisés pour les expériences ; ceci peut donc expliquer qu'il y ait un biais de température entre celle mesurée et celle des fours utilisés.

Tableau 4.17 : Température du contrôleur, du thermocouple et voulue pour la caractérisation des fours

Fours	T _{contrôleur} (°C)	T _{thermocouple} (°C)	T _{voulue} (°C)
WF-15	1275	1250	1245
WF-16	1280	1252	1225
WF-17	1285	1248	1245
WF-18	1230	1211	1205
WF-19 *	nd	nd	nd

*: Un test avait récemment montré que le profil thermique du four WF-19 était identique à celui du four WF-18.

Après le frittage, les pièces ont subi une inspection visuelle. Les dimensions ont été mesurées sur toutes les pièces avec un vernier calibré et les densités ont été calculées en utilisant la méthode d'Archimède selon la procédure interne de *Maetta*. Ensuite, des tests de dureté sur chaque essai Statistica distinct ont été menés avec l'appareil Mitutoyo ATK-600 de l'École Polytechnique de Montréal.

La caractérisation métallographique a été faite sur chaque essai Statistica distinct à l'aide du microscope optique Nikon® du centre de caractérisation microscopique des matériaux CM², de l'École Polytechnique de Montréal. Cet appareil est équipé d'une caméra numérique et d'un système de traitement de l'image Clemex®.

Le pourcentage de ferrite *delta* dans l'acier inoxydable 17-4PH sur chaque essai Statistica distinct a été mesuré à l'aide des micrographies et de logiciels de traitement de l'image comme *Photoshop* et *ITC*. Avec *Photoshop* la ferrite *delta* présente dans les

micrographies a été distinguée de la matrice en la coloriant. Ensuite, le logiciel *ITC* a permis de calculer le pourcentage de cette phase en calculant les pixels coloriés sur le nombre de pixels totaux. Les tailles de grains ont aussi été mesurées à partir des micrographies et du logiciel *ITC*. Le logiciel fait une règle de proportionnalité à partir d'une référence qui était la réglette de Clemex®. Les valeurs de taille de grains sont des valeurs moyennes analysées sur au moins dix grains.

Les analyses chimiques de pourcentage de carbone de quelques échantillons sur des poudres atomisées à l'eau et au gaz ont été fait par absorption atomique chez *Labélite*.

5 Résultats

La présentation des résultats suit les étapes du procédé *Maetta* d'injection de poudres. Premièrement, on présente les résultats de densité à vert et de retrait après l'injection. Ensuite, on présente la perte de masse et le retrait au déliantage. Ensuite, les résultats après frittage comme la densité et le retrait seront présentés. Cela permettra de construire les modèles statistiques pour terminer avec les duretés et les métallographies.

5.1 Densité et retrait après l'injection

Les densités à vert des pièces sont mesurées après l'injection pour s'assurer d'une homogénéité des échantillons pour le plan expérimental de frittage. Les résultats de densité à vert (Tableau 5.1) montrent que la densité globale des pièces après l'injection est homogène pour une même poudre sachant que l'erreur sur la mesure est de $0,01 \text{ g/cm}^3$. L'intervalle de densités à vert est environ $0,04 \text{ g/cm}^3$ (Tableau 5.1 et Figures A1 à A4). De plus, la plupart des résultats sont compris dans un intervalle $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. Cet écart de densité représente un écart de fraction volumique de poudre dans le mélange de 0,6%. Si on a un écart de fraction volumique de 0,6%, cela représente un écart de retrait dimensionnel linéaire de 0,3% sur les pièces frittées en utilisant la formule du retrait isotropique (Tableau 5.2).

Tableau 5.1 : Moyennes et écart-types des densités à vert et densités des mélanges.

Poudres	Nombre de pièces	Densité à vert moyenne	Écart-type	Densité théorique des mélanges
		g/cm^3	g/cm^3	g/cm^3
17-4PH Gaz	25	5,70	0,01	5,76
17-4PH Eau	60	5,48	0,02	5,55
IN625	50	6,15	0,01	6,18
316L	11	5,28	0,02	5,37

Tableau 5.2 : Relation entre les valeurs de densité à vert, de fraction volumique de poudre initiale, et de retraits dimensionnels à 97% dense après frittage pour le 17-4PH atomisé au gaz.

Densité à vert (g/cm ³)	Fraction volumique de poudre (%)	Retrait dimensionnel linéaire après frittage (%)
5,68	65,83	11,8
5,69	65,97	11,8
5,70	66,15	11,7
5,71	66,29	11,6
5,72	66,44	11,5

On remarque que la densité à vert des mélanges est inférieure de 0,03 à 0,09 g/cm³ par rapport aux densités théoriques (Tableau 5.1). Plusieurs hypothèses peuvent être émises comme la sédimentation des poudres et l'inexactitude des données sur les densités des polymères. Cela n'a pas d'impact sur la variabilité des dimensions des pièces frittées, par contre on doit en être conscient pour mieux prévoir la valeur de leurs retraits dimensionnels.

Pour permettre un démoulage, il faut que les pièces subissent un retrait durant leur refroidissement dans le moule. Les retraits sur les pièces (Tableau 5.3) sont reliés à la contraction volumique des polymères lors du refroidissement.

Tableau 5.3 : Retrait dimensionnel des pièces à vert par rapport aux dimensions du moule.

Poudres	Retrait à vert moyen sur le diamètre (%)	Écart-type (%)
IN625 atomisé au gaz	1,05	0,05
17-4PH atomisé au gaz	0,8	0,1
17-4PH atomisé à l'eau	0,35	0,06
316L atomisé à l'eau	1,37	0,06

Il y a des écarts entre les différents alliages. Cette différence est la somme des influences de plusieurs facteurs :

- Température du moule ;
- Température d'injection ;
- Fraction volumique de liants ;
- Type de liants ;
- Géométrie de la pièce ;
- Pression d'injection ;
- Temps d'injection ;
- Viscosité du mélange.

Tous les facteurs dans cette liste doivent être contrôlés pour minimiser les intervalles de densité et de retraits dimensionnels des pièces à vert.

5.2 Perte de masse et retrait au déliantage

Le déliantage est l'étape du procédé où le liant est extrait des pièces. Après cette étape, on pèse les pièces pour calculer le pourcentage de liant perdu. Le pourcentage de perte de masse est calculé en posant que 100% est la masse totale de liant dans la pièce avant le déliantage (Tableau 5.4).

Tableau 5.4 : Pourcentage de perte de masse des différents alliages au déliantage.

Alliages	Type de mèche	Perte de masse	
		Minimum (%)	Maximum (%)
IN625 atomisé au gaz	635	99,4	103,7
17-4PH atomisé au gaz	P6	80,0	85,0
17-4PH atomisé à l'eau	P6	85,8	89,2

Les résultats de perte de masse montrent une différence importante entre les valeurs de l'inconel 625 et des aciers inoxydables.

Lors du déliantage, après que le liant a été extrait de la pièce, une étape de pré-frittage permet à la pièce d'augmenter sa résistance. Cette étape consiste à faire croître les ponts inter-particulaires. La diffusion en surface est le mécanisme de diffusion dominant au cours du déliantage. Ainsi, il n'y a pas beaucoup de densification. On observe toutefois un retrait supplémentaire sur les diamètres des cônes en comparant la Figure 5.1 au Tableau 5.3.

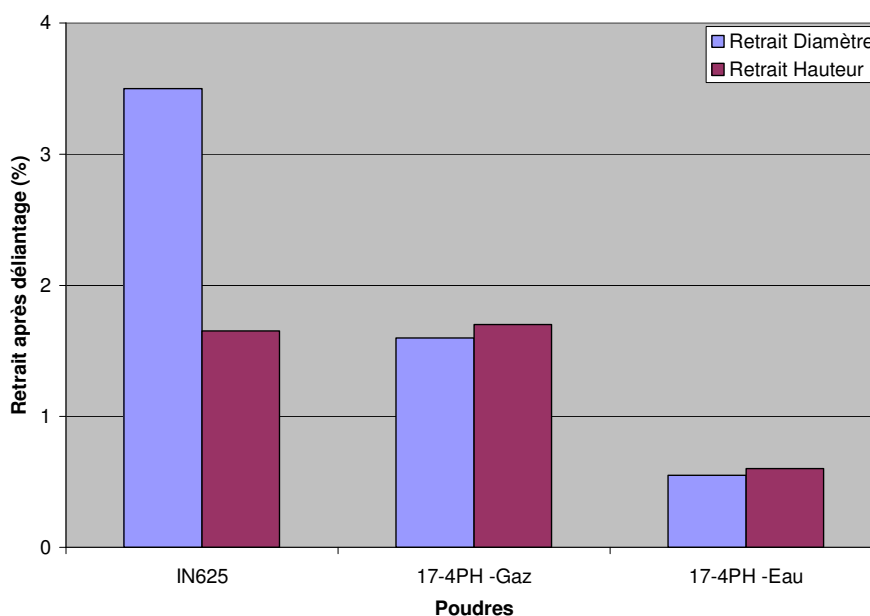


Figure 5.1 : Graphique du retrait en pourcentage après déliantage en fonction des alliages et de la direction de mesure.

Ce diagramme montre que pour les alliages de 17-4PH le retrait dimensionnel sur la hauteur après déliantage est légèrement supérieur au retrait sur le diamètre. Cela est logique puisque l'effet de la gravité est dans le sens de la hauteur au déliantage. Le mouvement des particules non soudées est favorisé vers une direction sous l'effet d'une force extérieure comme la gravité. Ceci résulte en une légère augmentation du retrait dimensionnel dans cette direction.

De plus, l'écart de retrait après déliantage vis-à-vis l'injection est de 0,3 à 1%. Pour l'acier inoxydable 17-4PH, le plus grand retrait au déliantage a été mesuré sur la poudre atomisée au gaz. Cette différence est représentative de la cinétique de frittage de celles-ci. Les poudres de 17-4PH atomisées au gaz frittent plus rapidement que les poudres atomisées à l'eau.

Les résultats de retraits sur le diamètre pour IN625 sont différents. Le retrait dimensionnel sur le diamètre est beaucoup plus grand que le retrait dimensionnel sur la hauteur malgré l'influence de la gravité.

5.3 Densité et retrait au frittage

Après avoir comparé les résultats de densité et de retraits dimensionnels (Tableau A1 à A12), on remarque que la variabilité des résultats pour des répétitions est significativement plus basse pour des temps de frittage plus longs et des températures plus élevées. Peu importe l'alliage, on remarque toujours une tendance à diminuer la variabilité pour ces conditions.

Les graphiques du retrait dimensionnel en fonction de la densité montrent bien tous les résultats (Figures 5.2 à 5.5). Sur ces figures, le retrait dimensionnel sur les diamètres est représenté comme le retrait dimensionnel XY et le retrait dimensionnel sur les hauteurs est identifié comme le retrait dimensionnel Z. Cette identification indique la position des pièces lors des frittages en sachant que l'axe Z est dans la direction de la gravité. On remarque qu'on peut modéliser ces résultats avec des régressions linéaires dans plusieurs cas.

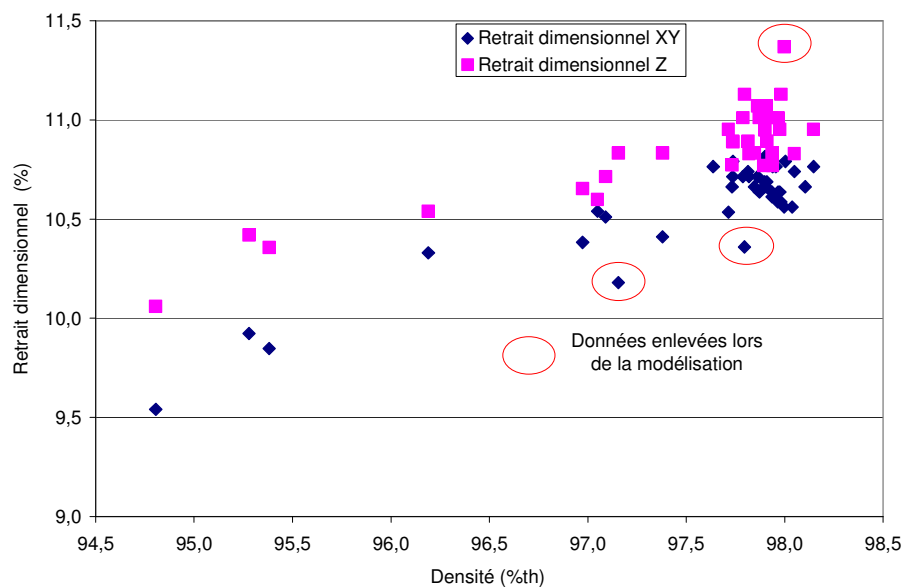


Figure 5.2 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 17-4PH atomisé au gaz.

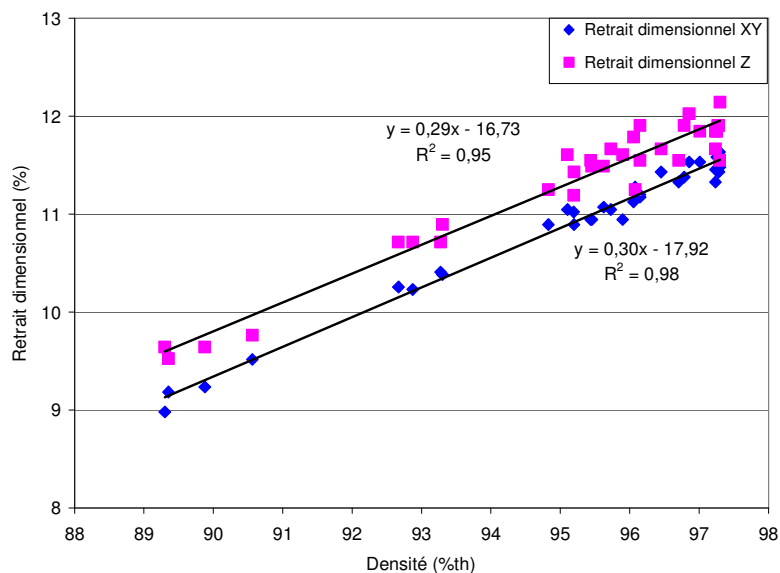


Figure 5.3 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 17-4PH atomisé à l'eau.

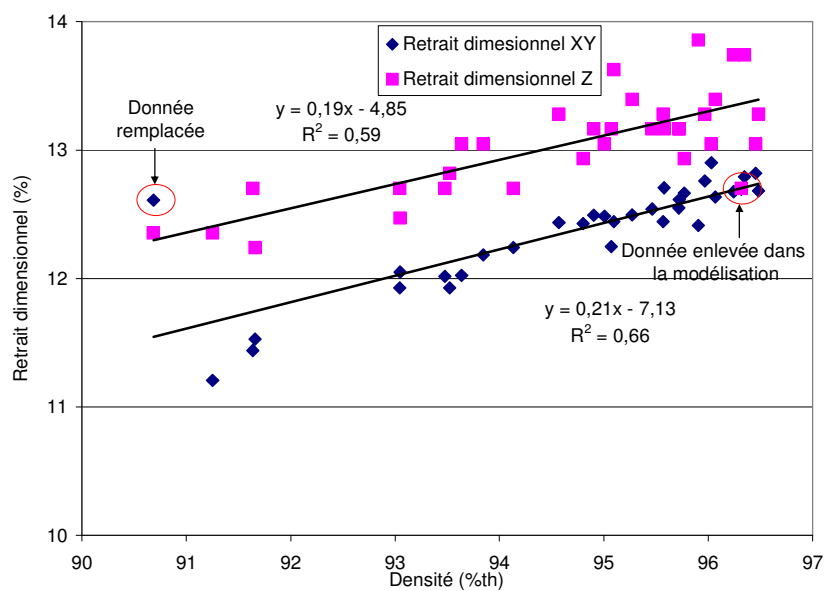


Figure 5.4 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de 316L.

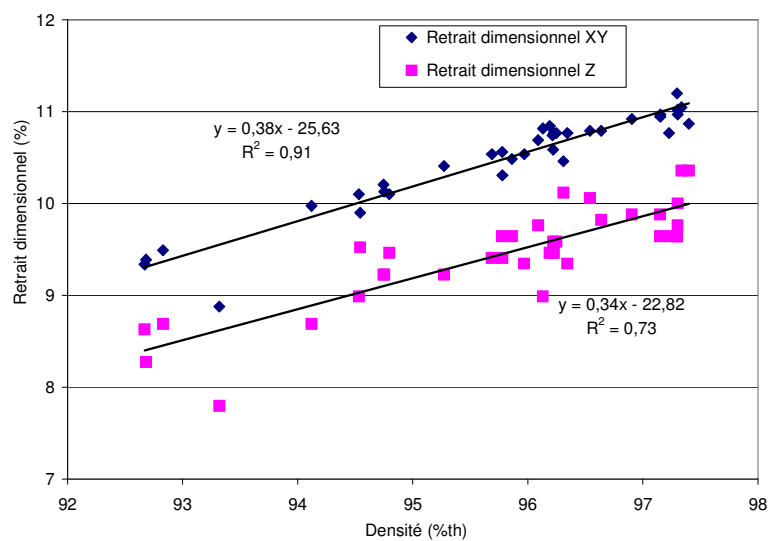


Figure 5.5 : Retrait dimensionnel en fonction de la densité globale sur les pièces frittées de l'inconel 625.

Ces résultats sont ceux qui seront utilisés pour bâtir la modélisation statistique. Les données aberrantes qui ont été exclues pour la modélisation sont encerclées aux Figures 5.2 et 5.4. Lorsque le test a des répétitions, on peut comparer les différentes valeurs obtenues (Tableaux A1 à A12) et exclure celles qui sont très différentes des autres valeurs. Dans le cas où il n'y a pas de répétition, leur valeur a été comparée aux modèles linéaires présentés aux Figure 5.2 à 5.5. Si les valeurs diffèrent beaucoup, on remplace la valeur expérimentale par celle modélisée. Il y a seulement les données qui faussaient considérablement les modèles statistiques dans les zones de densités importantes pour la production qui ont été enlevées ou remplacées.

5.4 Modèles statistiques

Les variables d'entrée et de réponse présentées précédemment seront régressées avec *Statistica* selon la fonction prédictive :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_1^2 + \beta_5 x_2^2 + \beta_6 x_3^2 + \beta_7 x_1 x_2 + \beta_8 x_1 x_3 + \beta_9 x_2 x_3$$

Les fonctions prédictives ont une ordonnée à l'origine β_0 , des coefficients linéaires, quadratiques et mixtes. Dans les Tableaux 5.6, 5.7 et 5.8, on présente les modèles de densité et de retraits dimensionnels. C'est-à-dire leur pouvoir explicatif et les coefficients significatifs des fonctions prédictives. Par exemple, la fonction prédictive de la densité pour le 17-4PH atomisé à l'eau est (Tableau 5.5):

$$\begin{aligned} \text{Densité (\%th)} = & 95,966 + 0,551 \times \text{Chauffe finale} + 1,610 \times \text{température} + 1,546 \times \text{temps} \\ & - 0,963 \times \text{temps}^2 - 0,355 \times \text{chauffe finale} \times \text{température} - 0,446 \times \text{chauffe finale} \times \text{temps} \\ & - 0,690 \times \text{température} \times \text{temps} \end{aligned}$$

Note : Les valeurs de vitesse de chauffe finale, de température et de temps sont normalisées pour que les valeurs maximum du plan d'expériences égalent 1, minimum égalent -1 et centrales égalent zéro.

5.4.1 Densité

Le pouvoir explicatif du modèle est très bon pour IN625 et 316L (Tableau 5.5). Ainsi, le modèle prédit très bien la densité à partir des variables d'entrée. Pour le 17-4PH atomisé à l'eau, le pouvoir explicatif est bon alors qu'il est faible pour le 17-4PH atomisé au gaz.

Tableau 5.5 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de densité des différentes poudres.

	17-4PH atomisé à l'eau	17-4PH atomisé au gaz	IN625 atomisé au gaz	316L atomisé à l'eau
R^2	91,3	70,7	98,3	97,2
R^2_{ajust}	88,8	65,6	97,6	96,5
Ordonnée à l'origine	95,966	97,779	96,236	95,566
Coefficients linéaires				
Chauffe finale	0,551	Non significatif	0,433	0,311
Température	1,610	0,391	0,767	0,462
Temps	1,546	0,489	1,112	1,358
Débit de gaz	n/a	n/a	Non significatif	n/a
Coefficients quadratiques				
Chauffe finale	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Température	Non significatif	Non significatif	-0,119	Non significatif
Temps	-0,963	-0,319	-0,455	-0,905
Coefficients mixtes				
Chauffe finale - Température	-0,355	Non significatif	-0,132	Non significatif
Chauffe finale -Temps	-0,446	Non significatif	-0,281	-0,517
Temps-Température	-0,690	-0,373	-0,177	-0,318

5.4.2 Retrait

Le pouvoir explicatif des modèles pour les retraits sont similaires aux modèles de densité. Il est généralement bon pour IN625, 316L et le 17-4PH atomisé à l'eau. Il est aussi faible pour le 17-4PH atomisé au gaz. Par contre, le pouvoir explicatif du retrait en Z pour le 316L est très faible. Cette différence est causée par la précision de la prise de mesure. La hauteur de cette pièce se mesure sur une partie dentée ce qui diminue sa précision.

Tableau 5.6 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de retrait dimensionnel XY des différentes poudres.

	17-4PH atomisé à l'eau	17-4PH atomisé au gaz	IN625 atomisé au gaz	316L atomisé à l'eau
R^2	88,7	60,0	90,5	93,3
R^2_{ajust}	86,0	53,0	88,6	91,6
Ordonnée à l'origine	11,1265	10,674	10,681	11,736
Coefficients linéaires				
Chauffe finale	0,181	Non significatif	0,140	0,051
Température	0,476	0,107	0,250	0,123
Temps	0,458	0,136	0,464	0,393
Débit de gaz	n/a	n/a	Non significatif	n/a
Coefficients quadratiques				
Chauffe finale	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Température	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Temps	-0,260	-0,108	-0,288	-0,167
Coefficients mixtes				
Chauffe finale -Température	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Chauffe finale -Temps	-0,164	Non significatif	Non significatif	-0,216
Temps- Température	-0,244	-0,104	-0,101	-0,116

Tableau 5.7 : Fonction prédictive et pouvoir explicatif du modèle de retrait dimensionnel Z des différentes poudres.

	17-4PH atomisé à l'eau	17-4PH atomisé au gaz	IN625 atomisé au gaz	316L atomisé à l'eau
R^2	87,8	75,9	81,0	69,8
R^2_{ajust}	84,2	70,4	78,1	65,3
Ordonnée à l'origine	11,613	10,766	9,647	13,340
Coefficients linéaires				
Chauffe finale	0,168	0,082	0,135	0,194
Température	0,434	0,119	0,266	0,138
Temps	0,48486	0,10945	0,42866	0,05509
Débit de gaz	n/a	n/a	Non significatif	n/a
Coefficients quadratiques				
Chauffe finale	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Température	Non significatif	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Temps	-0,334	Non significatif	-0,264	-0,489
Coefficients mixtes				
Chauffe finale - Température	-0,138	-0,060	Non significatif	Non significatif
Chauffe finale - Temps	-0,167	Non significatif	Non significatif	Non significatif
Temps- Température	-0,219	-0,063	Non significatif	Non significatif

Lors de l'analyse des modèles statistiques, les graphiques de Pareto et des résidus ont été utilisés. Le graphique de Pareto illustre la variabilité expliquée par chacune des variables linéaires, quadratiques et mixtes (Figure 5.6). Cet outil visuel permet rapidement de savoir quelles variables d'entrée non-significatives peuvent être enlevées du modèle sans nuire à la précision de la prédiction.

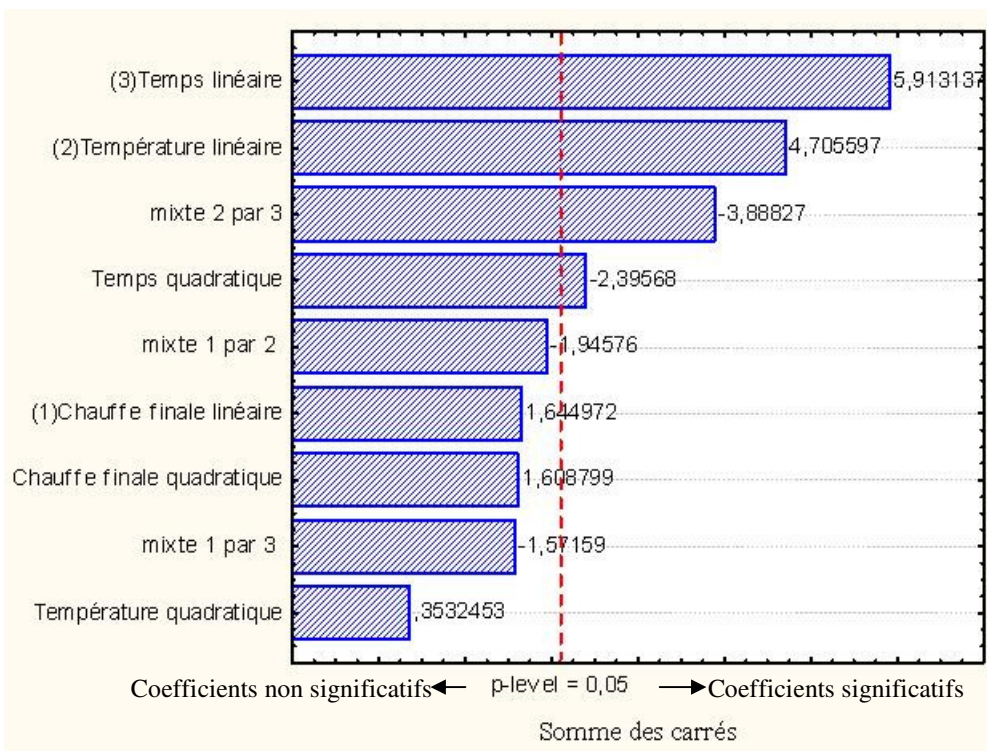


Figure 5.6 : Graphique de Pareto pour le modèle de densité pour l'alliage 17-4PH atomisé au gaz.

Le graphique des résidus (Figure 5.7) le plus utilisé dans ce projet est celui des valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales. Il permet de vérifier si le modèle est bon et les tendances. Dans le cas présent, les points du graphique sont distribués de façon aléatoire près de la droite qui représente l'égalité entre les valeurs

modélisées et expérimentales, par conséquent le modèle est bon. En plus, il ne présente pas de tendance et tout l'espace expérimental est bien modélisé.

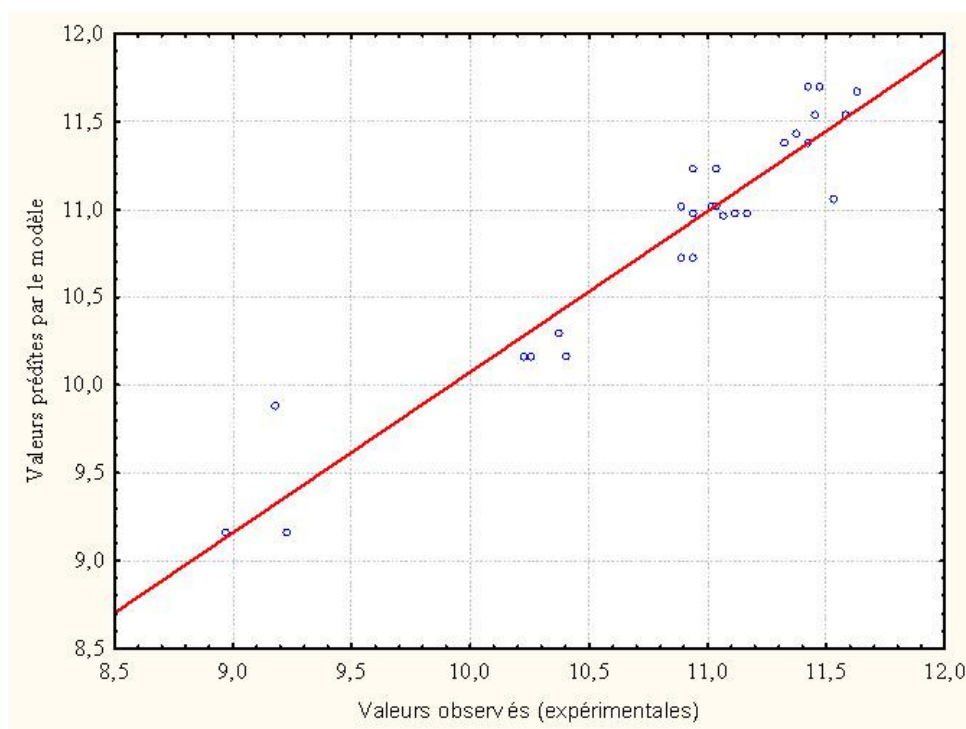


Figure 5.7 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de retrait XY du 17-4PH atomisé à l'eau.

On observe une augmentation de la variabilité entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales pour les essais non répétés. Ces essais ont des variables d'entrée aux extrémités de l'espace expérimental, c'est-à-dire qu'ils ont des vitesses de chauffe finale, des températures ou des temps de frittage bas ou élevés. C'est normal d'obtenir une plus grande variabilité pour ces essais puisqu'ils n'ont pas eu de répétition. En augmentant le nombre de répétitions, on obtient une valeur moyenne des variables de réponse qui est plus représentative. Ainsi, on a obtenu un modèle qui est moins valable sur une partie de l'espace expérimental. Cela fixe les limites des modèles. Ces écarts ne sont pas

significatifs pour l'utilité des modèles en production car ce n'est pas dans ces intervalles de température et de temps que se situent les paramètres d'opération pour la production de pièces. On obtient des densités beaucoup trop basse ce qui se répercute sur les propriétés des pièces frittées ou on chauffe à des températures soit trop élevées ou pendant trop longtemps ce qui augmente la taille des grains sans pour autant augmenter la densité des pièces.

Des essais de validation ont été faits sur chacune des poudres pour savoir si les modèles prédictifs seraient performants pour des points qui ne sont pas dans les plans expérimentaux. Lors des essais de validation, l'écart entre les valeurs de densité prédites par les modèles et les valeurs expérimentales est d'environ de 0,25% (Tableau 5.8) ce qui est très acceptable en sachant que l'erreur pour la répétition de la mesure de densité par Archimède varie entre 0,15 à 0,27%.

Tableau 5.8 : Densités expérimentales et prédites par le modèle pour les essais de validation des différents alliages.

	$\rho_{\text{expérimentale}}$ (%th)	$\rho_{\text{modèle}}$ (%th)	Écart relatif (%)	Écart moyen entre les répétitions (%)
17-4PH atomisé au gaz	97,90	97,71	0,19	0,17
	97,96	97,85	0,11	
	97,64	97,81	-0,18	
17-4PH atomisé à l'eau	96,43	96,21	0,23	0,27
	96,84	96,73	0,11	
	96,06	95,71	0,37	
316L atomisé à l'eau	94,75	95,06	-0,33	0,20
	95,63	95,86	-0,24	
	94,97	95,80	-0,88	
IN625 atomisé au gaz	96,06	96,25	-0,20	0,15
	97,09	97,14	-0,05	
	94,58	94,68	-0,10	
	96,70	96,60	0,11	

Tableau 5.9 : Retraits XY expérimentaux et prédits par le modèle pour les essais de validation des différents alliages.

	$\rho_{\text{expérimentale}}$ (%th)	$\rho_{\text{modèle}}$ (%th)	Écart relatif(%)	Écart moyen entre les répétitions (%)
17-4PH atomisé au gaz	10,69	10,64	0,43	1,5
	10,77	10,69	0,72	
	10,77	10,68	0,82	
17-4PH atomisé à l'eau	11,56	11,30	2,19	1,3
	11,51	11,40	0,88	
	11,30	11,07	2,05	
316L atomisé à l'eau	11,72	11,65	0,60	0,9
	11,88	11,80	0,74	
	11,71	11,84	-1,12	
IN625 atomisé au gaz	10,48	10,72	-2,22	1,1
	10,94	11,03	-0,83	
	10,26	10,03	2,17	
	10,80	10,77	0,26	

La modélisation du retrait dimensionnel montre un écart de 0,26 à 2,2% par rapport aux données expérimentales (Tableau 5.9). On voit aussi que l'écart moyen entre les répétitions est de 0,9 à 1,5%. La variabilité entre le modèle et les données expérimentales se recoupe avec la variabilité lors d'une répétition d'un même essai.

5.5 Analyse comparative entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau

Dans cette partie, des analyses comparatives entre les résultats des poudres de 17-4PH seront présentées. Les poudres de 17-4PH atomisées au gaz et à l'eau ont été frittées ensemble. On peut calculer l'écart de densité entre les deux poudres. Cet écart de densité

(valeur en pourcentage au dessus de la poudre atomisée à l'eau) est présenté en fonction de la densité du 17-4PH atomisé à l'eau à la Figure 5.8.

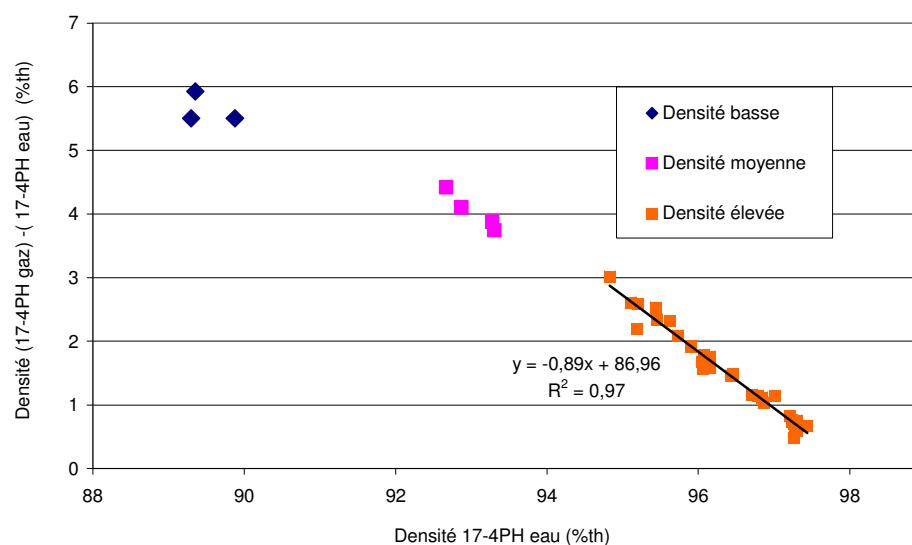


Figure 5.8 : Graphique de l'écart de densité entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau pour un même frittage en fonction de la densité du 17-4PH atomisé à l'eau sur des cônes frittés selon le plan expérimental.

Les résultats comparatifs du 17-4PH selon deux modes d'atomisation montrent que la cinétique de frittage est plus lente chez le 17-4PH atomisé à l'eau. De plus la capacité de frittage, qui est la densité qu'il est possible d'atteindre, est aussi plus faible pour le 17-4PH atomisé à l'eau. On obtient 97,25% pour la poudre de 17-4PH atomisée à l'eau et 98,00% pour la poudre 17-4PH atomisée au gaz.

Pour des frittages à basse température et pour des temps courts, la différence de densité entre les poudres est de 4 à 6% en faveur de la poudre atomisée au gaz selon la Figure 5.8. Par contre, pour des frittages à haute température et pour des temps plus longs, la différence entre les deux poudres est réduite à moins de 1%. La cinétique de frittage

rapide du 17-4PH atomisé au gaz est intéressante. Il permet de fritter à des températures moins élevées et pour des temps plus courts. Ceci aide à minimiser la croissance des grains et ainsi à augmenter les propriétés de résistance mécanique et de ténacité.

Dans la Figure 5.9, l'effet de la fraction volumique de poudre initiale est remarqué. Pour une densité plus élevée, on obtient des retraits dimensionnels plus bas pour le 17-4PH atomisé à gaz. La fraction volumique de poudre est de 63,82% pour le 17-4PH atomisé à l'eau et 67 % pour le 17-4PH atomisé au gaz.

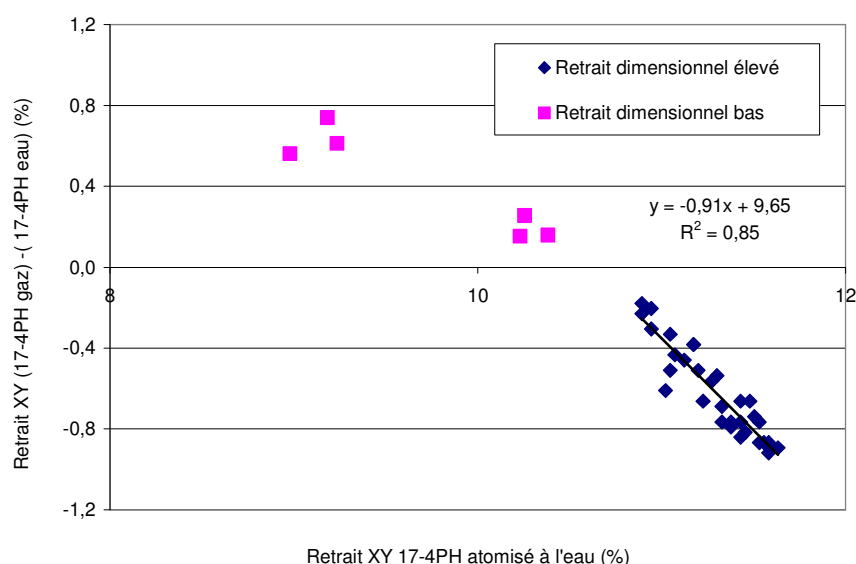


Figure 5.9 : Graphique de l'écart de retrait dimensionnel XY entre le 17-4PH atomisé au gaz et à l'eau pour un même frittage en fonction du retrait dimensionnel XY du 17-4PH atomisé à l'eau sur des cônes frittés selon un plan expérimental.

5.6 Analyses métallurgiques

L'étude de la métallurgie montre que les propriétés mécaniques sont reliées aux microstructures des alliages. La dureté qui est représentative de la résistance du matériau est fonction de la porosité, des phases en présence et de la taille des grains. Les résultats de dureté seront premièrement présentés. Ils seront suivis des résultats de métallographies et d'analyses chimiques.

On remarque que la dureté diminue après une certaine densité pour le 17-4PH (Figures 5.10 et 5.11). Ceci est causé par un autre phénomène que l'augmentation de la densité car celle-ci contribue à augmenter la dureté. C'est vers la fin de la densification, que ce phénomène métallurgique se produit. Le 17-4PH atomisé au gaz devient moins dur après une densité d'environ 97% alors que pour le 17-4PH atomisé à l'eau, ce phénomène est observé au-delà de 96%. Il n'a pas été possible d'obtenir de bons modèles pour la dureté sur tous les alliages.

Si on compare les résultats obtenus au standard *MPIF* (Tableau 1.3) pour les aciers inoxydables, on constate que les duretés les plus élevées sont supérieures à la norme pour des pièces *MIM* frittées.

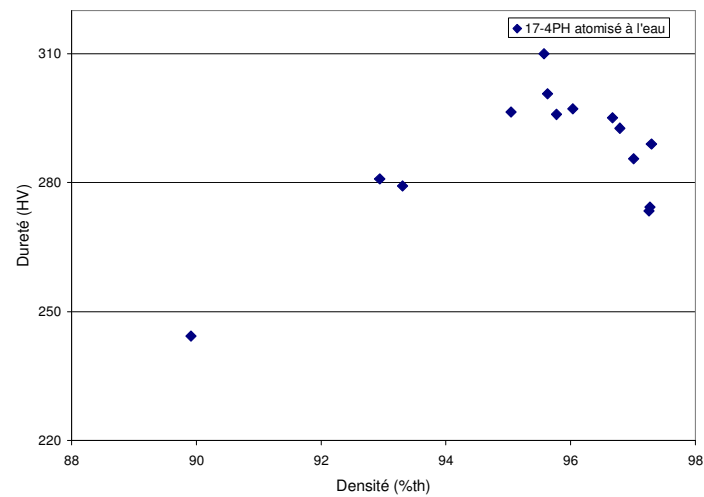


Figure 5.10 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué au 17-4PH atomisé à l'eau.

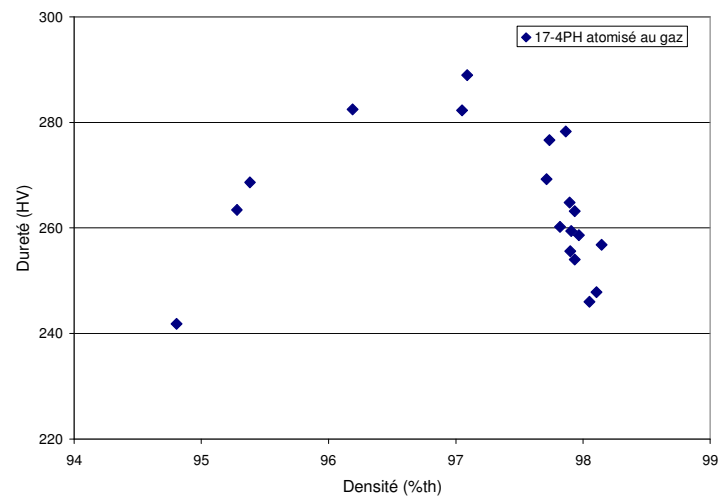


Figure 5.11 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué au 17-4PH atomisé au gaz.

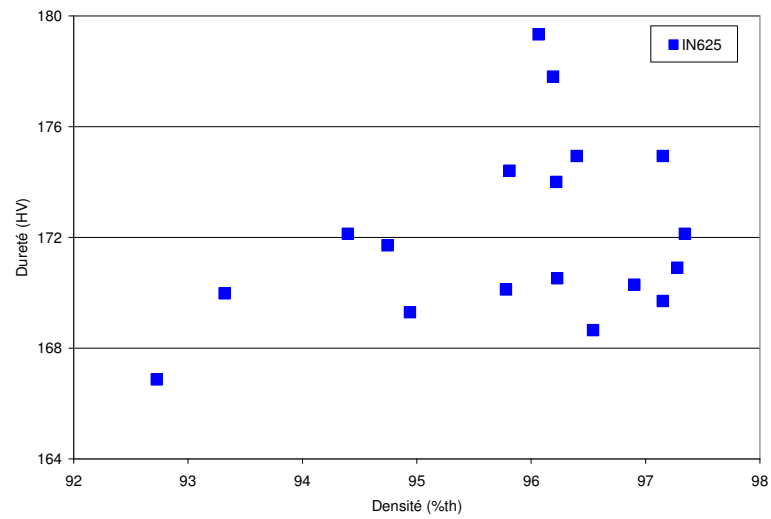


Figure 5.12 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience appliqué à l'inconel 625.

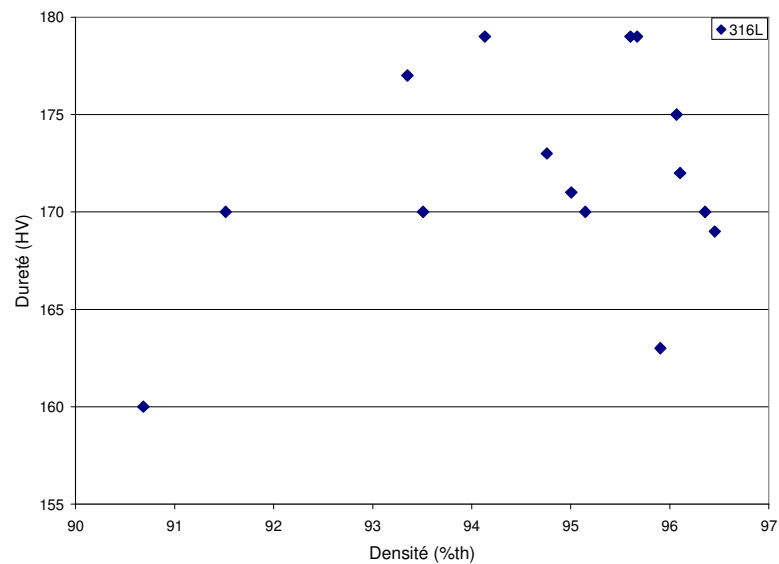


Figure 5.13 : Graphique de la dureté en fonction des densités moyennes résultant des différents profils thermiques du plan d'expérience du 316L.

En observant les micrographies optiques aux Figures 5.14 et 5.15, on constate qu'il y a la formation de ferrite *delta* aux joints de grains lors du frittage du 17-4PH. Plusieurs articles sur l'injection de poudres qui traitent du frittage du 17-4PH concluent que :

- La formation de la ferrite *delta* est fonction de la température.
- La formation de la ferrite *delta* est fonction du pourcentage de carbone.
- La ferrite *delta* se forme aux joints inter-particulaires.
- La ferrite *delta* aide à densifier.

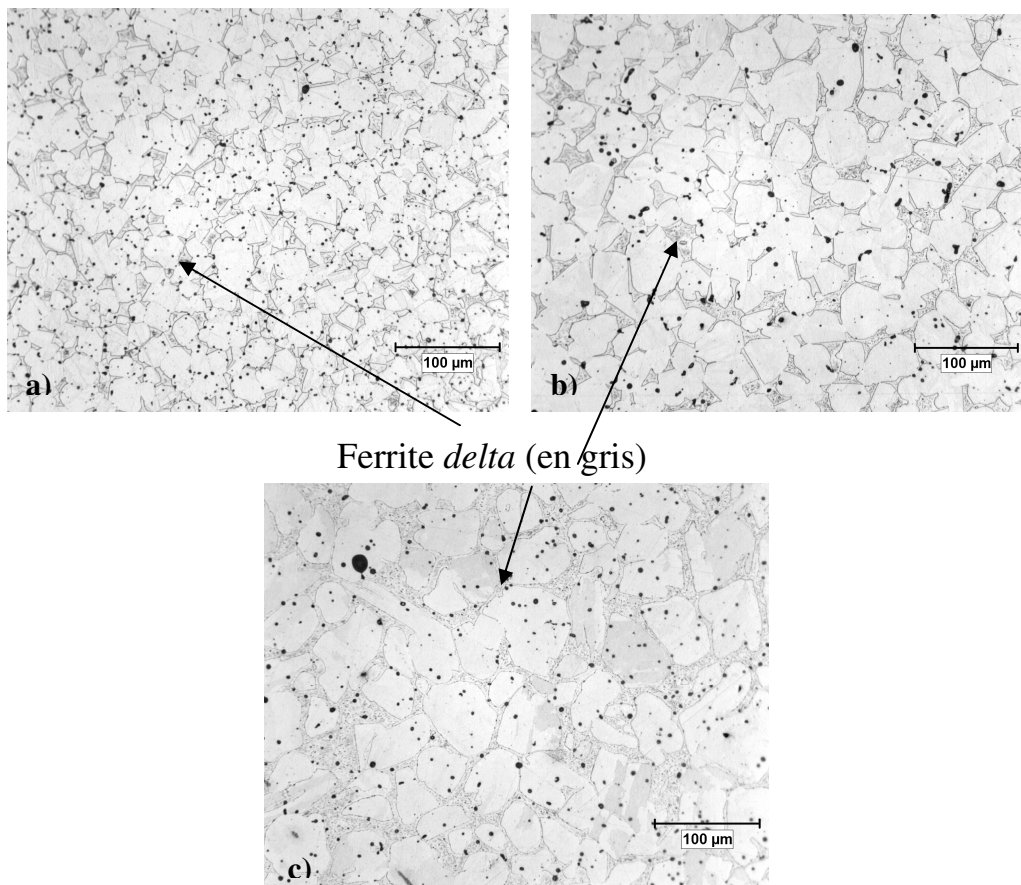


Figure 5.14 : Micrographies optiques du 17-4PH atomisé au gaz et attaquées avec du *Fry Reagent*, a) Pièce 727, b) Pièce 710, c) Pièce 714 (Tableaux A1 à A12 pour toutes informations sur les numéros de pièce).

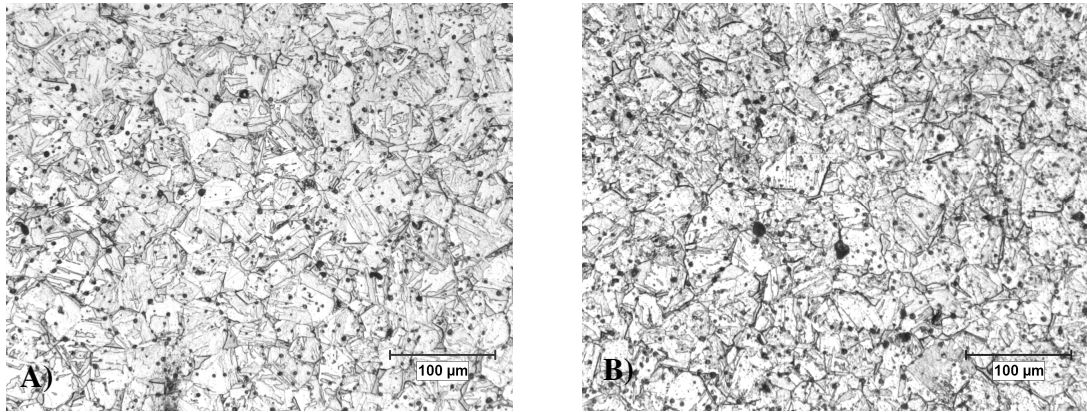


Figure 5.15 : Micrographies optiques du 17-4PH atomisé à l'eau et attaquées avec du *Fry Reagent*, A) Pièce 69, B) Pièce 110.

Pour prédire la quantité de ferrite *delta* en fonction du profil thermique, on a fait des analyses métallographiques (Figure 5.16). Ces résultats (Tableau 5.10) montrent qu'il y a plus de ferrite *delta* sur le 17-4PH atomisé au gaz comparativement au 17-4PH atomisé à l'eau pour des profils de frittage identiques.

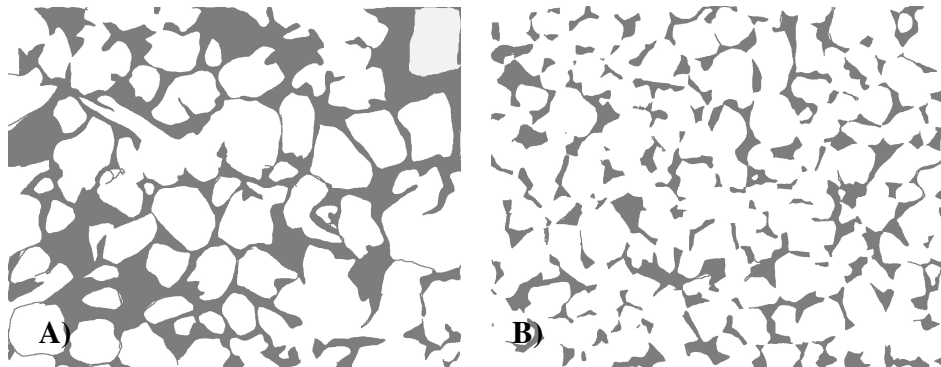


Figure 5.16 : Photos des micrographies optiques du 17-4PH atomisé au gaz dont la ferrite *delta* a été colorée, A) Pièce 710, B) Pièce 714.

Tableau 5.10 : Pourcentage de ferrite *delta* selon les différents profils thermiques de frittage.

Chauffe finale (°C/h)	Température (°C)	Temps (h)	17-4PH atomisé à l'eau (% ferrite <i>delta</i>)	17-4PH atomisé au gaz (% ferrite <i>delta</i>)
300	1330	4,0	3	33
60	1330	0,5	0	17
300	1270	0,5	0	4
30	1300	2,3	0	19
60	1270	0,5	0	4
380	1300	2,3	1	20
300	1330	0,5	0	6
120	1300	0,0	0	4
300	1270	4,0	0	12
120	1300	2,3	0	12
60	1270	4,0	0	12
60	1330	4,0	9	34
120	1300	5,2	3	26
120	1250	2,3	0	8
120	1340	2,3	4	20

Il est intéressant de constater que pour le 17-4PH atomisé au gaz, le pourcentage de ferrite *delta* est intimement lié à la taille des grains (Figure 5.7).

Le plan d'expériences a permis d'obtenir un modèle pour prédire le pourcentage de ferrite *delta* et la taille des grains sur le 17-4PH atomisé au gaz. Ces modèles sont fonction de la température maximale T_{max} et du temps de plateau t . Par contre, le

modèle du pourcentage de ferrite *delta* pour le 17-4PH atomisé à l'eau n'a pas d'effet significatif.

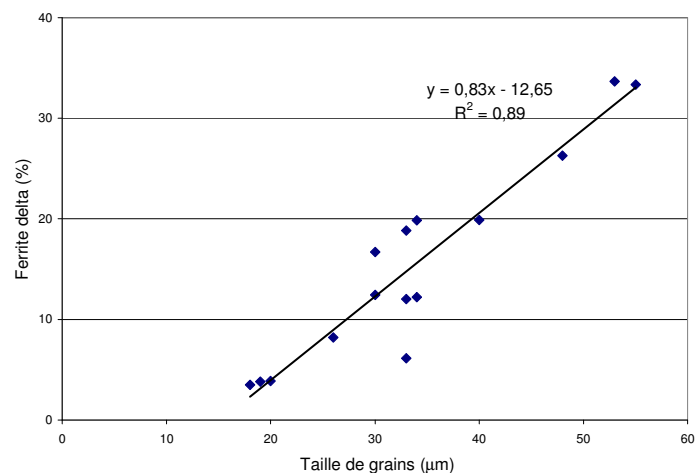


Figure 5.17 : Graphique du pourcentage de ferrite *delta* en fonction de la taille de grains pour les différents frittages de 17-4PH atomisé au gaz.

$$\text{Taille de grains } (\mu\text{m}) = 33,62 + 7,09T_{\text{max}} + 9,15t + 2,5T_{\text{max}}t \quad (R^2 = 95,5 \text{ et } R^2_{\text{ajust}} = 94,4)$$

$$\text{Ferrite } \delta (\%) = 15,14 + 6,07T_{\text{max}} + 7,42t + 3,5T_{\text{max}}t \quad (R^2 = 88,9 \text{ et } R^2_{\text{ajust}} = 86,2)$$

L'écart maximal entre le modèle et les données expérimentales est de 5 microns pour la taille de grains et 5% pour le pourcentage de ferrite *delta* (Figures A5 et A6).

Les micrographies de IN625 attaqué présentent une forte porosité (Figures 5.18 c et d). Ceci est causé par la solution d'attaque qui piquûre l'alliage. Il est plus valable de se fier aux microstructures polies (Figure 5.18) pour évaluer approximativement la porosité réelle dans les microstructures. Il n'est pas plus précis d'évaluer la densité à partir des micrographies polies, car les pores se referment lors du polissage.

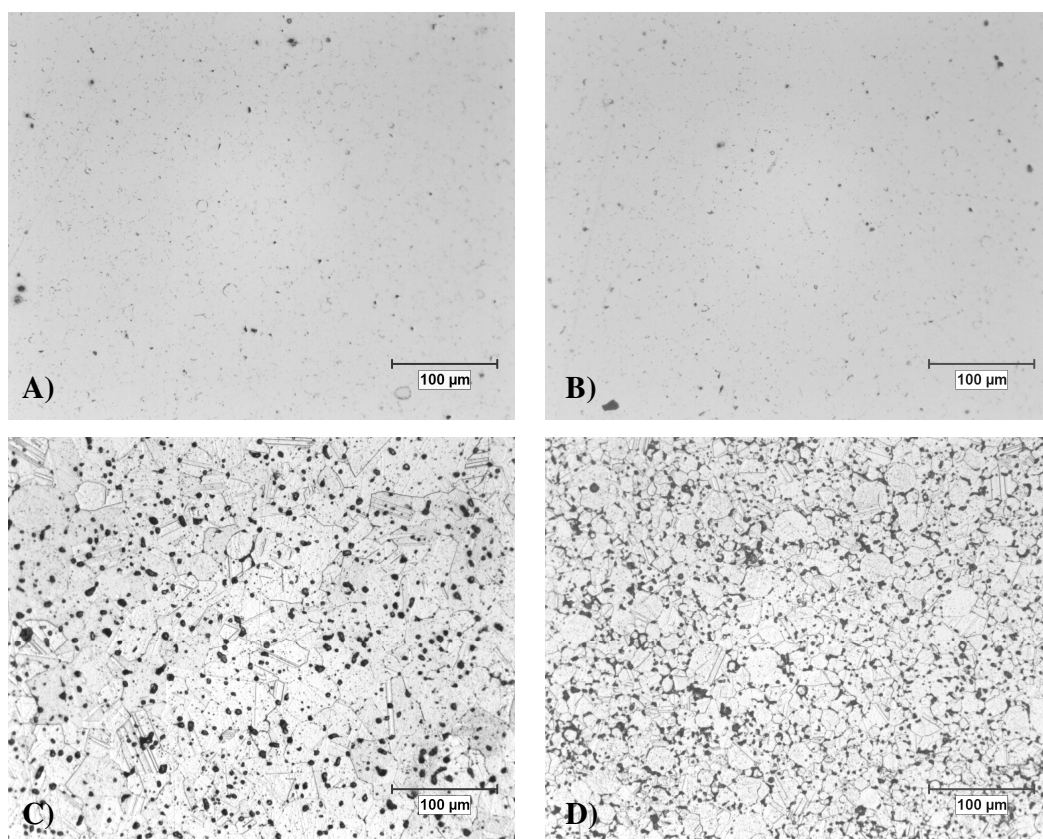


Figure 5.18 : Micrographies optiques de l'inconel 625, A) Pièce 506 et B) Pièce 507 polies. C) Pièce 506 et D) Pièce 507 attaquées avec 30% H₂O₂ et 70 % HCl.

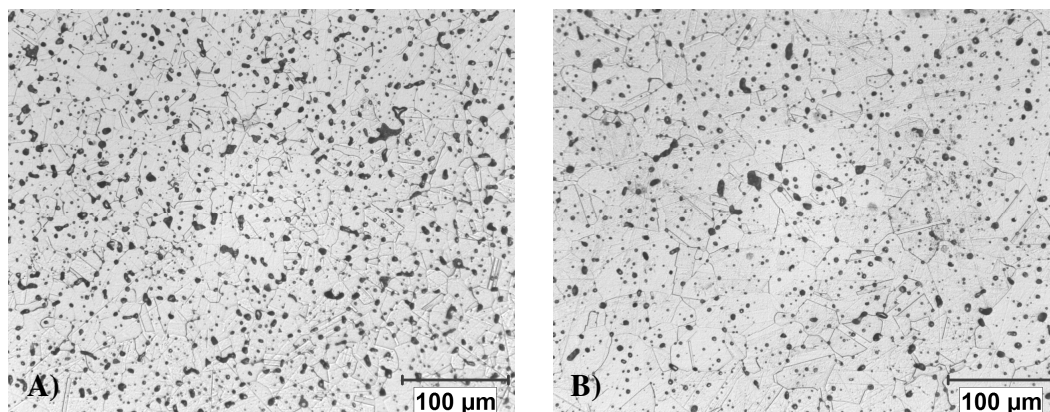


Figure 5.19 : Micrographies optiques du 316L, A) Pièce 34 et B) Pièce 38 attaquées au *Marble's Reagent*.

Le Tableau 5.11 montre les résultats des analyses de carbone sur quelques échantillons dont les extrêmes en densité chez le 17-4PH atomisé à l'eau et au gaz. Le pourcentage de carbone maximum recueilli est de 0,07% et le minimum de 0,006%. On remarque aussi que les échantillons avec des densités plus faibles ont des pourcentage de carbone plus élevé.

Tableau 5.11 : Résultats de pourcentage de carbone sur quelques échantillons de 17-4PH atomisé à l'eau et au gaz.

# pièce	Atomisation	densité (%th)	%C
79	à l'eau	89,88	0,05
107	à l'eau	96,05	0,04
110	à l'eau	97,26	0,009
714	au gaz	97,98	0,006
738	au gaz	95,28	0,07

6 Discussion

6.1 Points de contrôle sur le procédé d'injection de poudres

Ce projet a permis d'évaluer quelques points de contrôle du procédé avant l'étape du frittage. Lors de l'injection, la mesure de la densité à vert avec une méthode rigoureuse montre qu'on peut contrôler les pièces après l'injection. La différence de densité à vert globale est causée par un changement de densité du mélange ou par la présence de pores locaux dans les pièces injectées. Si des bulles d'air sont incluses dans le mélange lors de l'injection à cause d'une mauvaise conception du moule ou d'un mauvais dégazage, la présence locale de pores peut influencer la valeur de la densité globale des pièces. D'autres méthodes de caractérisation comme la radiographie seraient utiles pour s'assurer qu'il s'agit de pores locaux ou d'une diminution globale de la densité du mélange.

Au déliantage, l'utilisation de différentes mèches est une source de variabilité sur la perte de masse (Tableau 5.4). Un gain de masse par oxydation contribue à diminuer en apparence la perte de masse. L'eau adsorbée à la surface des particules de mèche libère de l'oxygène à haute température durant le déliantage qui oxyde la surface des pièces. Il est par contre difficile d'utiliser la perte de masse comme point de contrôle car une plus faible valeur de celle-ci peut aussi être causée par une extraction moins efficace des polymères. Il est plus rigoureux de contrôler la qualité des pièces par des analyses chimiques de pourcentage de carbone et d'oxygène après déliantage.

Au Tableau 5.4, la différence de perte de masse entre les pièces d'inconel 625 déliantées dans la mèche 635 et les pièces d'aciers inoxydables déliantées dans la mèche P6 n'est pas seulement causée par le type de mèche. On remarque une coloration sur toutes les pièces déliantées, incluant les pièces d'inconel 625 qui ont eu un pourcentage de perte de masse souvent supérieur à 100%. Ainsi, la cause la plus probable de la variabilité de perte de masse pour l'inconel 625 est que le mélange injecté avait une plus grande

fraction massique de liant que prévu. Le mélange injecté n'était pas neuf, c'est-à-dire qu'il avait déjà été utilisé à d'autres fins avant de commencer l'injection pour ce projet. En plus, le mélange initial avait une faible fraction volumique de poudres puisqu'il était utilisé pour l'injection de pièces à parois minces. L'addition de ce facteur avec la sédimentation du mélange pendant plusieurs heures d'injection a possiblement causé un pourcentage de liant plus élevé dans les pièces. Il est bien connu que l'utilisation d'une faible fraction initiale de poudre peut causer des défauts lors des traitements thermiques (German, R. M., Bose, A., 1997). Dans ce projet, on a constaté ce phénomène de distorsion sur toutes les pièces d'inconel 625 (Figure 6.1). Les bases des cônes ne forment pas un cercle parfait; elles sont plutôt elliptiques. On observe aussi des dépressions macroscopiques sur le côté des cônes. Avec les mesures dimensionnelles au déliantage et au frittage, on observe que le retrait en hauteur a été plus faible que le retrait sur le diamètre du cône (Figures 5.1 et 5.2).



Figure 6.1 : Photos d'une vue de dessous des pièces d'inconel 625 frittées.

6.2 Modélisation de la densité et du retrait au frittage

Pour avoir de bons modèles de prédiction, quatre critères statistiques ont été mentionnés à la section 3. Tout d'abord, il faut assurément que le test global soit significatif, sinon il n'y a pas de modèle. Tous les modèles de densité et de retraits ont un test global

significatif. Ensuite, le pouvoir de prédiction du modèle, le R^2 et R^2_{ajust} , doivent être élevés. En plus, le modèle est meilleur si le R^2_{ajust} est près du R^2 . Si c'est le cas, le pouvoir explicatif est très peu influencé par le nombre de variables utilisées par le modèle. Aux Tableaux 5.5 à 5.7, on remarque que le pouvoir explicatif de la densité est supérieur à 90% pour le 17-4PH atomisé à l'eau, le 316L et l'inconel 625. On a aussi des R^2_{ajust} qui sont très près des R^2 pour ces trois alliages. Les R^2 et les R^2_{ajust} sont légèrement inférieurs pour les retraits dimensionnels, il y a seulement le modèle sur la hauteur des anneaux en 316L qui est beaucoup plus faible. La précision lors des mesures sur les parties dentées des anneaux influence beaucoup la valeur de R^2 . Une géométrie avec des surfaces planes est conseillée pour avoir de meilleurs modèles prédictifs. Pour le 17-4PH atomisé au gaz, les modèles sont moins bons. Les pouvoirs explicatifs sont d'environ 60 à 70%.

Puisque le 17-4PH atomisé au gaz frittait plus rapidement que le 17-4PH atomisé à l'eau (Figure 5.11), les écarts de densité entre les expériences ont été trop faibles pour obtenir un bon modèle prédictif. Il aurait été préférable d'avoir des résultats qui remplissent mieux la plage de densité entre 90-98%. Le plan d'expérience n'était pas optimisé pour toutes les poudres. Dans le plan d'expérience des aciers inoxydables, on a fritté trois poudres différentes. Les variables d'entrée auraient dues être sélectionnées différemment pour les trois alliages pour ainsi obtenir de meilleurs résultats pour toutes les poudres. Par contre, on aurait augmenté le nombre de d'essais. En planification d'expériences, on a toujours un compromis à faire entre la précision du modèle et le nombre d'essais.

Les modèles statistiques ne doivent pas avoir de tendance ou de points expérimentaux qui ont des influences prépondérantes sur le modèle. Ces critères ont beaucoup été analysés avec les graphiques des résidus (Figure 5.7), qui présentent les valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales. En observant ces graphiques pour tous les modèles, on voit les tendances ou si les points sont distribués aléatoirement autour de la droite (valeurs prédites par le modèle qui égalent les valeurs

expérimentales). Plus les points sont près de cette droite, meilleur est le modèle. Pour tous les modèles excepté le 17-4PH atomisé au gaz ainsi que le retrait dimensionnel sur la hauteur des anneaux en 316L, on n'observe pas de tendance. De plus, cette manière de procéder a permis d'enlever certains points expérimentaux qui avaient une trop grande influence sur le modèle. La méthode la plus efficace pour obtenir le meilleur modèle consiste à :

- Trouver le modèle (enlever les effets non-significatifs);
- Analyser le graphique des résidus;
- Enlever les valeurs aberrantes (analyse des données brutes);
- Trouver le nouveau modèle (enlever les effets non-significatifs);
- Analyser le nouveau graphique des résidus;
- Analyser et comparer les graphiques et les écarts avec les essais de validation;
- Recommencer au besoin.

Ce processus itératif est l'étape d'analyse montrée à la section 3 dans la roue de *Shewhart-Deming* (p.47) . C'est la façon de faire pour obtenir le meilleur modèle. C'est très rapide et facile à faire avec le logiciel *Statistica*.

Ce projet a montré que la variabilité entre les répétitions des données expérimentales est du même ordre de grandeur que l'écart entre les modèles et les données expérimentales pour les essais de validation (Tableaux 5.8 et 5.9). Avec les modèles, on peut donc prédire les densités des cônes en 17-4PH et IN625 et la densité des anneaux en 316L selon les poudres utilisées avec des erreurs relatives de 0,25% et le retrait dimensionnel à 2,2%. C'est-à-dire que les dimensions sont modélisées avec une erreur possible de 0,22%. Par exemple, il serait possible de simuler à 0,22 mm près la dimension finale d'une pièce de 10 cm de longueur.

6.3 Frittages optimaux

On a trouvé les paramètres des profils thermiques du frittage qui optimisent les variables de réponses du procédé comme la densité, la dureté, la taille des grains et la variabilité du retrait dimensionnel. Les résultats (Tableaux A1 à A12) montrent que la variabilité dimensionnelle est plus basse pour des temps de maintien à la température maximum plus élevés. Pour les aciers inoxydables, une température maximale de 1300°C et un temps de maintien de 4 heures ont donné les meilleurs résultats. Pour l'inconel 625, des temps de maintien de 2,5 heures ont donné les plus basses variabilités dimensionnelles. Ce ne sont toutefois pas toujours ces paramètres qui optimisent la dureté et la taille des grains.

L'impact de la densité n'est pas significatif sur la dureté pour l'inconel 625 et le 316L puisque les valeurs de dureté pour ces alliages sont toutes très similaires (Figures 5.12 et 5.13). Ainsi, pour ces alliages l'optimisation du profil de frittage consiste à obtenir une densité élevée et une variabilité dimensionnelle basse. Ceci s'obtient en ayant une température et un temps de frittage élevé (Tableau 6.1).

C'est différent dans le cas du 17-4PH puisque les frittages qui ont été faits à des températures et des temps élevés forment plus de ferrite *delta*, ce qui diminue la dureté. Ainsi, il faut fritter suffisamment pour obtenir une densité élevée, mais pas trop pour éviter la formation de cette phase indésirable. Les profils thermiques réalisés qui concilient densité et dureté pour le 17-4PH sont présentés au Tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Profils thermiques des frittages qui concilient l'optimisation de la densité et de la dureté.

Alliage	Chauffe finale (°C/H)	Température maximale (°C)	Temps (heure)	Densité (%th)	Ferrite <i>delta</i> (%)	Dureté (HV)
IN625	60	1245	2,5	97,25	n/a	172
316L	60	1300	4	96,5	n/a	175
17-4PH atomisé au gaz	300	1300	0,5	97,87	6	278
17-4PH atomisé à l'eau	120	1310	2,25	97,01	4	285

Le plan d'expérience de l'inconel 625 a montré que le débit de gaz au frittage n'influence pas la densité et le retrait dimensionnel des pièces (Tableau 5.5 à 5.7). On a réduit le débit de 10 scfh à 2 scfh d'un mélange d'argon et d'hydrogène sans avoir d'effets significatifs sur les modèles et sans changer la coloration des pièces après frittage causé par une oxydation. Il est préférable d'un point de vue économique d'utiliser le moins de gaz possible sans affecter la qualité des pièces. Cette étude pourrait être approfondie pour déterminer le débit de gaz optimal pour ce type d'équipement.

6.4 Analyse métallurgique du 17-4PH

La différence entre les profils thermiques optimaux montre l'importance de bien caractériser les poudres. Pour un même alliage, il est possible d'avoir une poudre qui fritte différemment selon sa granulométrie, sa morphologie, son procédé d'atomisation, le déliantage, etc. Dans notre cas, on voit bien la différence entre les poudres de 17-4PH.

Dans une optique industrielle, il est aussi important de bien faire la caractérisation de lot de poudre en lot de poudre pour obtenir toujours les mêmes dimensions pour le même procédé.

On a remarqué une différence importante entre les poudres de 17-4PH atomisées au gaz et à l'eau sur la cinétique du retrait et le retrait maximum. Les poudres atomisées au gaz ont moins d'oxyde en surface comme on le constate dans leur composition chimique (Tableau 4.1). L'oxydation diminue la cinétique de frittage, car les oxydes sont des barrières à la diffusion. Il faut aussi prendre en considération que la formation de la ferrite *delta* aide à la densification. On a vu qu'elle est plus importante sur le 17-4PH atomisé au gaz. Il faut prendre le temps d'analyser tous les facteurs pour choisir le type de poudres dans le cas du 17-4PH (Tableau 6.2).

Tableau 6.2 : Avantages et inconvénients entre le 17-4PH atomisé à l'eau et au gaz

	17-4PH atomisé à l'eau	17-4PH atomisé au gaz
Densité maximale	Plus basse	Plus élevée
Temps de frittage à 1330°C pour obtenir 97% de densité théorique	Plus long	Plus court
Température de frittage pour obtenir 97% de densité théorique	Plus élevée	Plus basse
% Ferrite <i>delta</i> pour un même frittage	Moins	Plus
Taille de grains	Supérieure	Inférieure

La ferrite *delta* est un élément métallurgique majeur dans la conception de pièces moulées par le procédé d'injection de poudres métalliques car elle diminue les propriétés mécaniques de l'alliage. Sa formation est toujours en lien avec le pourcentage de carbone, comme il a été montré à la section 2.

Les pourcentages de carbone et d'oxygène après déliantage influencent de façon importante la présence de la ferrite *delta* au frittage sur le 17-4PH. Dans cet alliage au frittage, la formation de la ferrite *delta* est thermodynamiquement liée au pourcentage de carbone (Figure 1.5). Lors du déliantage et du frittage, le carbone résiduel et l'oxygène présent sous la forme d'oxydes métalliques se transforment selon la réaction $MO + C(s) = M(s) + CO(g)$. Un outil qui représente bien le potentiel de réactions chimiques des couples métaux/oxydes est le diagramme d'*Ellingham* (Figure 6.2). Par ce diagramme, on remarque que le carbone réduit les oxydes métalliques à différentes températures selon les composés. L'oxyde de fer et de nickel sont réduits à basse température tandis que le chrome est réduit à plus haute température.

Il y a aussi l'atmosphère réductrice de H_2 au frittage qui permet de réduire les oxydes métalliques selon la réaction d'oxydoréduction $MO + H_2(g) = H_2O(g) + M$.

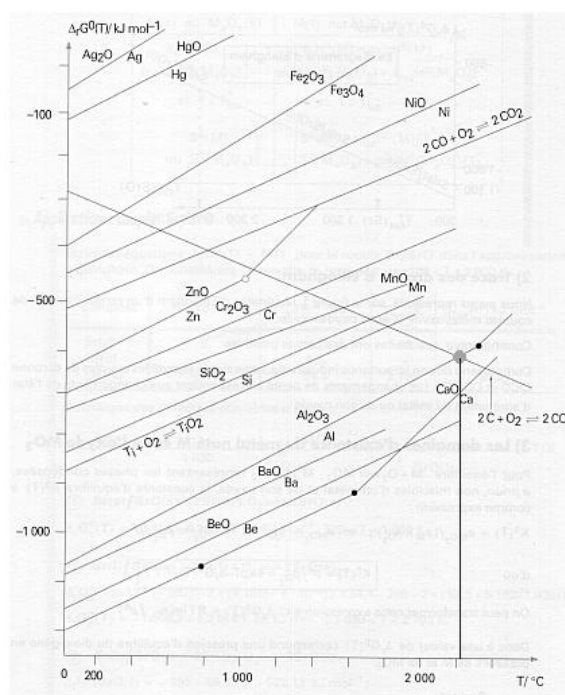


Figure 6.2 : Diagramme d'*Ellingham* et température de réduction des oxydes par le carbone résiduel.

Les analyses de pourcentage de carbone réalisées sur les pièces de 17-4PH ayant les densités les plus élevées et les plus faibles montrent plusieurs résultats intéressants (Tableau 6.3) :

- Pour des pourcentages de carbone équivalents, le pourcentage de ferrite *delta* est plus grand pour la poudre atomisée au gaz.
- Le pourcentage de carbone est dépendant du profil thermique de frittage, si on augmente la température et le temps du plateau, on diminue le pourcentage de carbone.

Tableau 6.3 : Densité, % ferrite *delta* et %C sur différents échantillons de 17-4PH.

# pièce	Atomisation	densité (%th)	% ferrite <i>delta</i> volumique	%C massique
79	à l'eau	89,88	0	0,05
107	à l'eau	96,05	0	0,04
110	à l'eau	97,26	9	0,009
714	au gaz	97,98	33	0,006
738	au gaz	95,28	4	0,07

Donc, il n'y a pas seulement le pourcentage de carbone qui a un impact sur le pourcentage de ferrite *delta*. Une hypothèse serait que les oxydes à la surface des poudres sont beaucoup plus présents sur le 17-4PH atomisé à l'eau à cause du mode d'atomisation. Ces oxydes pourraient limiter la croissance de la ferrite *delta* et aussi avoir une influence sur sa germination. En effet, les îlots de ferrite *delta* se situent aux joints inter-particulaires (Figures 5.14 et 5.15) qui sont les mêmes endroits où se situent les oxydes métalliques; c'est-à-dire à la surface des poudres initiales qui se sont transformées en grains lors du frittage.

Il y a aussi la composition chimique des poudres (Tableau 4.1) qui peut avoir une influence sur la quantité de ferrite *delta* dans la microstructure de l'alliage 17-4PH. En effet, des éléments comme le nickel et manganèse stabilisent la phase austénitique, tandis que le chrome et le niobium jouent le rôle contraire. Ainsi, dépendamment de la composition chimique de chacun de ses éléments dans l'alliage, différents lots de poudre peuvent avoir une microstructure ayant différents pourcentages de ferrite *delta*.

Les résultats montrent que le pourcentage de carbone est dépendant du profil thermique de frittage, si on augmente la température et le temps du plateau, on diminue le pourcentage de carbone (Tableau 6.3). Mais comment cela se produit-il pour des densités supérieures à 96%? Sont-ce les réactions d'oxydoréduction? Selon le diagramme d'Ellingham (Figure 6.1), la température doit être au minimum de 1380°C pour que le carbone réduise l'oxyde de chrome. Est-ce la réaction $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$? Selon les Techniques de l'ingénieur (Lhote, 2000), cette réaction est présente pour de l'hydrogène à très bas point de rosée, ce qui est le cas (-60°C) pour l'hydrogène utilisé lors du frittage des aciers inoxydables. Il serait donc possible en changeant l'atmosphère d'optimiser le pourcentage de carbone pour avoir de meilleures duretés et propriétés mécaniques.

6.5 Travaux futurs

Une modélisation de la densité et du retrait dimensionnel en fonction des paramètres de frittage a été montrée avec l'élaboration d'un plan d'expériences d'environ 30 essais pour un lot de poudre, une atmosphère de frittage, un procédé contrôlé et une géométrie donnée.

Ainsi, si on contrôle le procédé et que l'atmosphère de frittage est la même, il faut caractériser l'influence du lot de poudre et de la géométrie de la pièce frittée pour avoir

un modèle global de retrait qui permettrait de concevoir le moule parfait du premier coup. Voici une méthode de caractérisation efficace et peu coûteuse du retrait dimensionnel d'un nouveau lot de poudre :

- Quantité et pourcentage des ingrédients dans le mélange initial constant;
- Injection selon les mêmes paramètres;
- Mesure de densité à vert;
- Délantage selon une procédure identique;
- Frittage dans un four tubulaire :
 - un frittage à température et temps élevés (conditions fixes);
 - un frittage à température et temps près des paramètres cibles pour la production;
- Mesure de densité et retraits dimensionnels.

Cette méthode permet de connaître la densité théorique maximum d'un lot de poudre, l'intervalle de retrait possible et de comparer ces résultats avec les autres lots de poudre. L'utilisation de petits fours diminue les coûts d'opération, par contre il faut connaître leurs biais de retrait avec les fours de production.

La modélisation efficace d'une nouvelle géométrie est plus difficile. La tendance dans les centres de recherche universitaire est à la simulation par éléments finis. Dans l'industrie, pour mieux répondre aux contraintes de temps et d'argent, une bonne base de données obtenue à partir d'un procédé contrôlé suivi de plans d'expériences statistiques sont à court terme une solution avantageuse. C'est cette partie du procédé qui constitue le défi le plus grand pour diminuer les coûts d'outillage et de fabrication préliminaire dans le cas de la mise en œuvre d'une nouvelle géométrie.

Conclusion

Dans ce projet de maîtrise une modélisation statistique du retrait et de la densité en fonction du profil thermique du frittage a été faite sur des pièces moulées par injection de poudres métalliques à basse pression pour des alliages d'acier inoxydable et un superalliage de nickel. Ceci a permis de modéliser le frittage du procédé *Maetta* sur leurs équipements. On a obtenu de bons modèles pour prédire la densité et le retrait dimensionnel sur la majorité des poudres. Les résultats permettent de simuler la densité des pièces frittées avec une erreur relative de 0,25%. La simulation du retrait dimensionnel est moins précise, l'erreur relative est de 2,2%. Par contre :

- Les variables d'entrée auraient dues être sélectionnées différemment pour les trois alliages pour ainsi obtenir de meilleurs modèles sur toutes les poudres surtout pour le 17-4PH atomisé au gaz. En planification d'expériences, on a toujours un compromis à faire entre le nombre d'essais réalisés et la précision des modèles.
- Les géométries avec des surfaces planes sont conseillées pour avoir de meilleurs modèles prédictifs de retrait dimensionnels (pas de surfaces dentées);
- En injection de poudres, il faut s'assurer d'avoir un mélange qui convient à la géométrie de pièces moulées pour éviter les défauts lors du déliantage. Des radiographies après l'injection permettraient aussi d'identifier les défauts d'injection chroniques.

De plus, ce projet a permis d'optimiser le frittage pour les poudres choisies de 17-4PH atomisées au gaz et à l'eau, de 316L et d'inconel 625. Cette étude à aussi montré que :

- La diminution du débit de gaz de 10 à 2 scfh dans des fours tubulaires au frittage n'a pas d'effets significatifs sur la densité, le retrait et l'oxydation des pièces;

- L'analyse statistique d'un plan d'expériences a permis de modéliser d'autres variables de réponses du procédé comme la taille de grains et le pourcentage de ferrite *delta* sur le 17-4PH atomisé au gaz;
- Le pourcentage de carbone est dépendant du mode d'atomisation des poudres et du profil thermique de frittage, si on augmente la température et le temps du plateau sous atmosphère d'hydrogène avec un point de rosée de -60°C , on diminue le pourcentage de carbone.
- Le pourcentage de ferrite *delta* n'est pas seulement influencé par le pourcentage de carbone, la présence d'oxyde a sûrement eu un effet sur la croissance ou la germination de la ferrite *delta* à haute température durant le frittage du 17-4PH.

Cette méthode de modélisation pourrait être le début d'une démarche plus complète pour simuler le retrait dimensionnel lors du procédé d'injection de poudre *Maetta*. Elle tient compte du profil de frittage, mais n'intègre pas la géométrie de la pièce, les caractéristiques des poudres et le déliantage. Ces effets devront être additionnés au modèle pour obtenir un modèle statistique complet.

Bibliographie

American society of metallurgy [ASM] international handbook committee, V. V., George F, . (2005). American Society of Metallurgy [ASM] handbook. *Volume 9, Metallography and microstructures*.

ASM International. Handbook Committee, V. V., George F, . (2005). *American Society of Metallurgy [ASM] handbook. Volume 9, Metallography and microstructures /* (Vol. Volume 9, Metallography and microstructures).

ASM, V. V., George F, . (2005). *ASM handbook* (Vol. 9, Metallography and microstructures).

Bernache-Assolant, D., Bonnet, Jean-Pierre (2005). Frittage : aspects physico-chimiques - Partie 1 : frittage en phase solide *Techniques de l'ingénieur*.

Blaine, D. C., Gurosik, J. D., Park, S. J., Heaney, D. F., & German, R. M. (2006). Master sintering curve concepts as applied to the sintering of molybdenum. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 37(3), 715-720.

Blaine, D. C., Park, S. J., Suri, P., & German, R. M. (2006). Application of work-of-sintering concepts in powder metals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 37(9), 2827-2835.

Braginsky, M., Tikare, V., & Olevsky, E. (2005). Numerical simulation of solid state sintering. *International Journal of Solids and Structures*, 42(2), 621-636.

Cizeron, G. (1968). Le frittage sous son aspect physico-chimique. *Extrait de l'industrie céramique*, vol. 611 n°10, 713-729.

Clément, B. (2009). Notes de cours sur la planification et l'analyse statistique d'expériences Consulté le www.cours.polymtl.ca/mth6301.

Coble, R. L. (1961a). Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion model. *Journal of applied physics*, Vol. 32, No 5.

Coble, R. L. (1961b). Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. *Journal of applied physics*, Vol. 32, No. 5.

Fu, G., Loh, N. H., Tor, S. B., Tay, B. Y., Murakoshi, Y., & Maeda, R. (2005). Injection molding, debinding and sintering of 316L stainless steel microstructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 81(3), 495-500.

German, R. M. (1996). *Sintering theory and practice*: A Wiley-Interscience Publication.

German, R. M. (2005). *Powder metallurgy and particulate materials processing*. NJ: Metal Powder Industries Federation Princeton.

German, R. M. (2006). Critical overview of sintering computer simulation. Consulté le 2009-07-05, tiré de www.cavs.msstate.edu/publications/2002-24.pdf.

German, R. M., Bose, A. (1997). *Injection molding of metals and ceramics*. Metal Powder Industry

Hansen, J. D., Rusin, R.P., Teng, M.-H., Johnson, D. Lynn. (1992). *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75 (5), 1129 -1135.

Jernot, J. P., Chermant, J. L., Deschanvres, A., & Mordike, L. (1982). SINTERING DIAGRAMS FOR COBALT, NICKEL AND IRON. *Materials Research Bulletin*, 17(6), 815-822.

Johnson, D. L. (1969). New method of obtaining volume, grain-boundary, surface diffusion coefficients from sintering data. *Journal of Applied Physics*, 40(1), 192-200.

Kaur, I., W. Gust, and L. Kozma. (1996). *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data* (Vol. 1). Stuttgart, Germany: University of Stuttgart.

Kingery, W. D., Berg, M. (1955). Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. *Journal of Applied Physics*, 26(10), 1205-1212.

Kuczynski, G. C. (1949). Self-diffusion in sintering of metallic particles. *American Institute of Mining and Metallurgical Engineers -- Journal of Metals*, 1(2, Sec 3), 169-178.

Kuczynski, G. C. (1952). Characteristics of sintering mechanism
Quelques carateristiques du mecanisme du frittage. *Revue de Metallurgie*, 49(10), 733-735.

Kuczynski, G. C. (1963). Theory of residual porosity in powder compacts. *Powder Metallurgy*(12), 1-16.

Kwon, Y. S., Wu, Y., German, R. M., Blaine D., Marx, B., Schlaefel, C. (2002). Sintering densification and microstructural evolution of injection molding grade 17-4

PH stainless steel powder. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 33(7), 2185-2194.

Lhote, B. (2000). Atmosphères de traitements thermiques, *Techniques de l'ingénieur*. m1220

MPIF. (2005). Standard 35, Materials Standards for Metal Injection Molded Parts, www.mpif.org

Nabarro, F. R. N. (1948). *Report on a conference on the strength of materials*. London

O. Lame , D. B., M. Di Michiel and D. Bouvard (2002). In situ Microtomography Study of Metallic Powder Sintering. *European Materials Research Society*

Olevsky, E. A. (1998). Theory of sintering: from discrete to continuum. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 23(2), 41-100.

Olevsky, E. A., & German, R. M. (2000). Effect of gravity on dimensional change during sintering - I. Shrinkage anisotropy. *Acta Materialia*, 48(5), 1153-1166.

Olevsky, E. A., German, R. M., & Upadhyaya, A. (2000). Effect of gravity on dimensional change during sintering - II. Shape distortion. *Acta Materialia*, 48(5), 1167-1180.

Parent, I. (2007). *Optimisation des conditions de déliantage de pièces d'acier inoxydable 316L pour des applications biomédicales*. École Polytechnique Montréal.

Rahaman, M. N., De Jonghe, L. C. (1990). Sintering of composite powder under a uniaxial stress. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 72.

Skorohod, V. (1972). Rheological Basis of Theory of Sintering. *Naukova Dumka, Kiev*.

Wilson, T. L., & Shewmon, P. G. (1966). Role of interfacial diffusion in sintering of copper. *Metallurgical Society of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers -- Transactions*, 236(1), 48-58.

Wu, Y., German, R. M. , Blaine D., Marx, B., Schlaefer, C. . (2002). Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel, *Journal of materials science*, vol. 37, 3573 – 3583.

Annexe

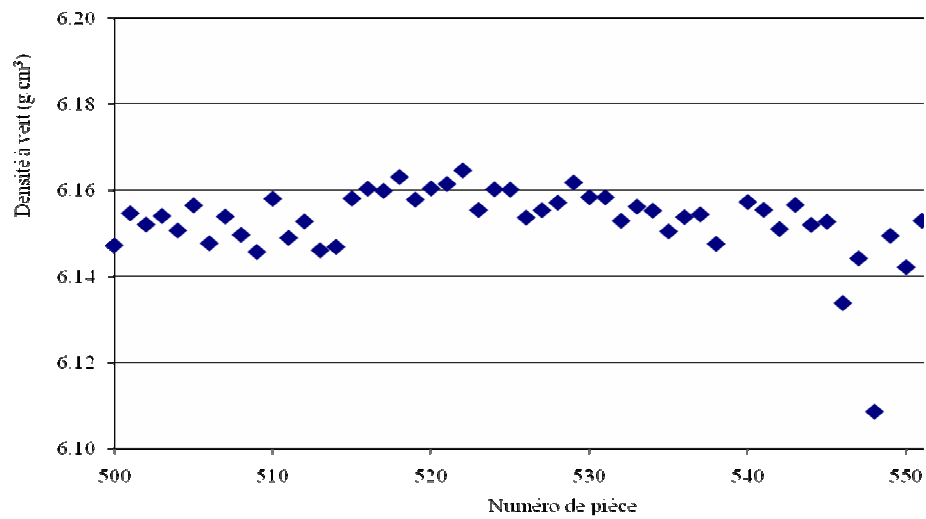


Figure A.1 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces en inconel 625.

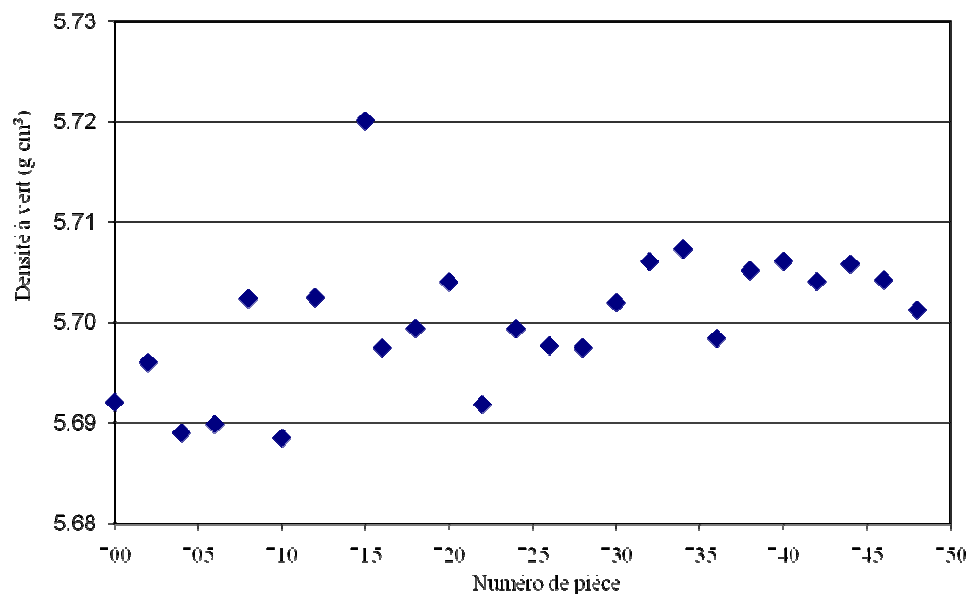


Figure A.2 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 17-4PH atomisé au gaz.

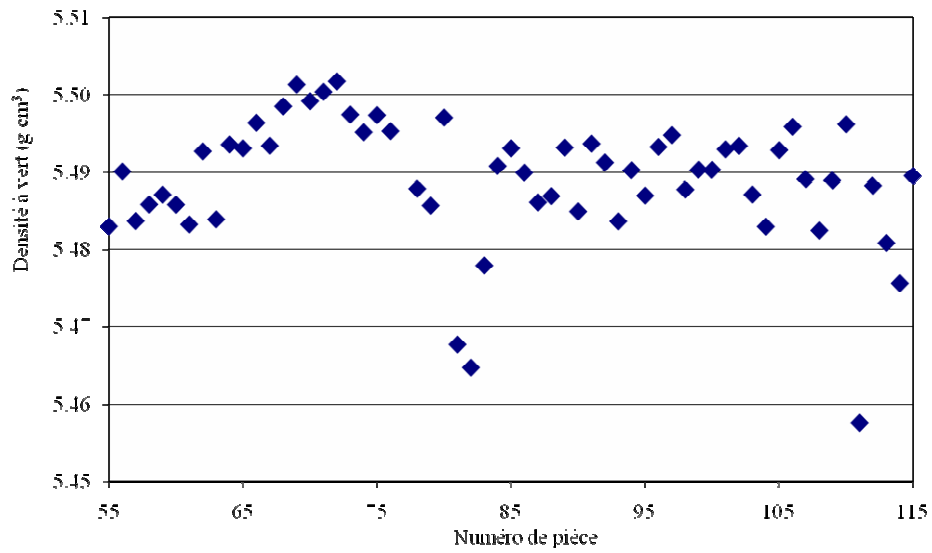


Figure A.3 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 17-4PH atomisé à l'eau.

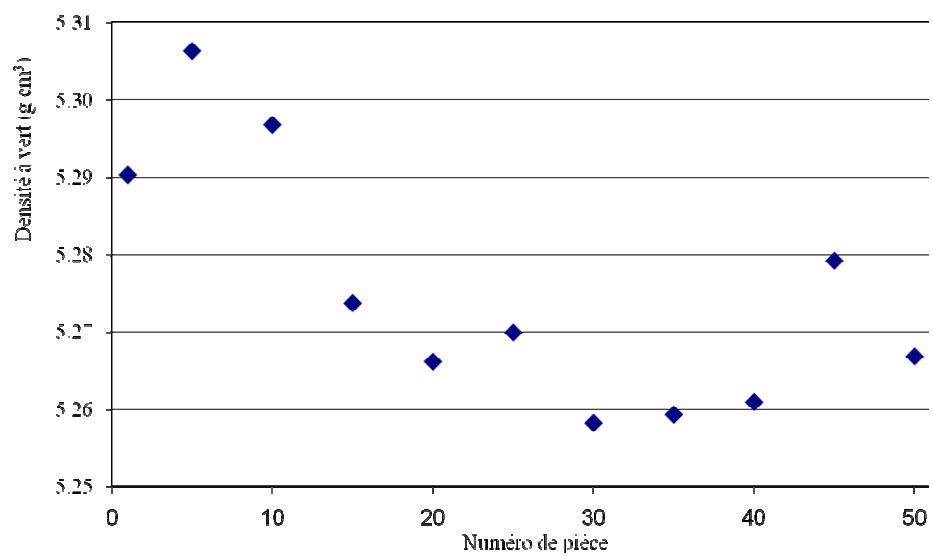


Figure A.4 : Graphique de la densité à vert mesurée sur les pièces de 316L.

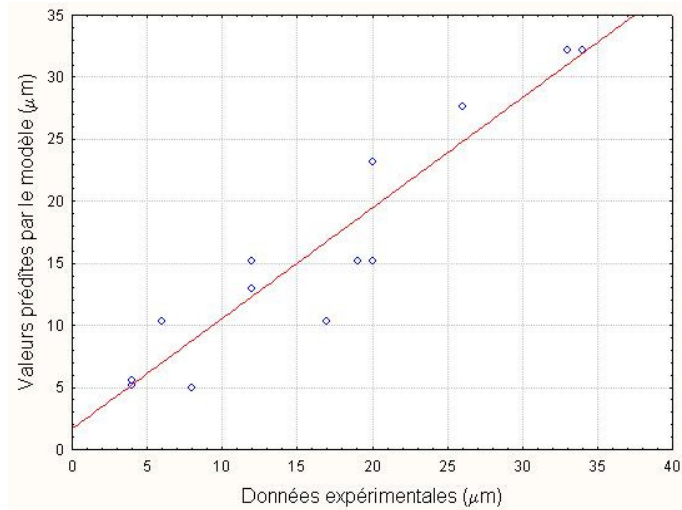


Figure A.5 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de pourcentage de ferrite *delta* du 17-4PH atomisé au gaz.

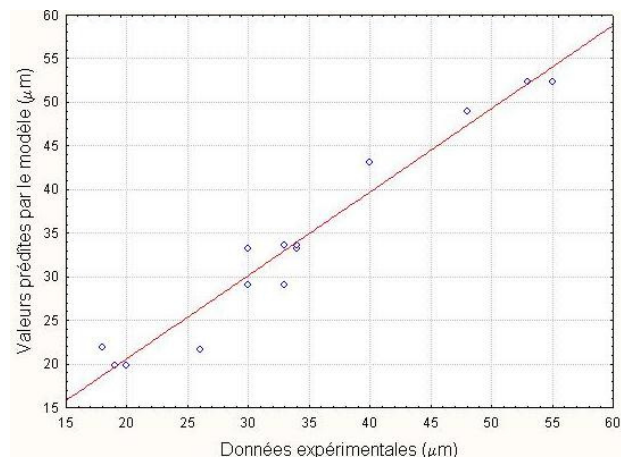


Figure A.6 : Graphique des résidus, valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs expérimentales pour le modèle de taille de grains du 17-4PH atomisé au gaz.

Tableau A.1 : Données sur la densité des cônes de 17-4PH atomisé au gaz en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Densité		
Cône	Essai	Chauffe finale	Température	Temps	Valeur	Moyenne	Écart-type
#	#	°C/heure	°C	heure	%th	%th	%th
723	1	300	1270	0,5	95,38	95,46	0,70
729	1	300	1270	0,5	94,80		
739	1	300	1270	0,5	96,19		
732	2	300	1270	4	97,85	97,65	0,24
724	2	300	1270	4	97,38		
745	2	300	1270	4	97,71		
719	3	300	1330	0,5	97,86	97,87	0,09
726	3	300	1330	0,5	97,79		
737	3	300	1330	0,5	97,97		
714	4	300	1330	4	97,98	97,96	0,05
721	4	300	1330	4	98,00		
746	4	300	1330	4	97,90		
728	5	60	1270	0,5	96,97	97,07	0,09
740	5	60	1270	0,5	97,09		
748	5	60	1270	0,5	97,16		
733	6	60	1270	4	97,80	97,84	0,06
744	6	60	1270	4	97,91		
749	6	60	1270	4	97,82		
720	7	60	1330	0,5	97,87	97,90	0,03
741	7	60	1330	0,5	97,89		
707	7	60	1330	0,5	97,94		
715	8	60	1330	4	97,98	97,87	0,12
730	8	60	1330	4	97,91		
718	8	60	1330	4	97,74		
727	9	382	1300	2,25	97,94	97,94	n/a
731	10	30	1300	2,25	97,94	97,94	n/a
706	11	180	1250	2,25	97,05	97,05	n/a
710	12	180	1340	2,25	98,05	98,05	n/a
738	13	180	1300	0,00	95,28	95,28	n/a
704	14	180	1300	5,2	98,15	98,15	n/a
722	15	180	1300	2,25	97,81	97,76	0,05
742	16	180	1300	2,25	97,74		
747	16	180	1300	2,25	97,73		

Tableau A.2 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes de 17-4PH atomisé au gaz en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel XY		
Cône	Essai	Chauffe finale	Température	Temps	Diamètre	Moyenne	Écart-type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
723	1	300	1270	0,5	9,85	9,91	0,40
729	1	300	1270	0,5	9,54		
739	1	300	1270	0,5	10,33		
732	2	300	1270	4	10,66	10,54	0,13
724	2	300	1270	4	10,41		
745	2	300	1270	4	10,54		
719	3	300	1330	0,5	10,71	10,69	0,04
726	3	300	1330	0,5	10,71		
737	3	300	1330	0,5	10,64		
714	4	300	1330	4	10,59	10,65	0,14
721	4	300	1330	4	10,56		
746	4	300	1330	4	10,82		
728	5	60	1270	0,5	10,38	10,36	0,17
740	5	60	1270	0,5	10,51		
748	5	60	1270	0,5	10,18		
733	6	60	1270	4	10,36	10,59	0,20
744	6	60	1270	4	10,69		
749	6	60	1270	4	10,71		
720	7	60	1330	0,5	10,64	10,69	0,07
741	7	60	1330	0,5	10,66		
707	7	60	1330	0,5	10,77		
715	8	60	1330	4	10,64	10,67	0,04
730	8	60	1330	4	10,66		
718	8	60	1330	4	10,71		
727	9	382	1300	2,25	10,64	10,64	n/a
731	10	30	1300	2,25	10,61	10,61	n/a
706	11	180	1250	2,25	10,54	10,54	n/a
710	12	180	1340	2,25	10,74	10,74	n/a
738	13	180	1300	0,00	9,92	9,92	n/a
704	14	180	1300	5,2	10,77	10,77	n/a
722	15	180	1300	2,25	10,74	10,73	0,06
742	16	180	1300	2,25	10,79		
747	16	180	1300	2,25	10,66		

Tableau A.3 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes de 17-4PH atomisé au gaz au en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel Z		
Cône	Essai	Chauffe finale	Température	Temps	Hauteur	Moyenne	Écart-type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
723	1	300	1270	0,5	10,36	10,32	0,24
729	1	300	1270	0,5	10,06		
739	1	300	1270	0,5	10,54		
732	2	300	1270	4	10,83	10,87	0,07
724	2	300	1270	4	10,83		
745	2	300	1270	4	10,95		
719	3	300	1330	0,5	11,07	11,03	0,03
726	3	300	1330	0,5	11,01		
737	3	300	1330	0,5	11,01		
714	4	300	1330	4	11,13	11,15	0,21
721	4	300	1330	4	11,37		
746	4	300	1330	4	10,95		
728	5	60	1270	0,5	10,65	10,73	0,09
740	5	60	1270	0,5	10,71		
748	5	60	1270	0,5	10,83		
733	6	60	1270	4	11,13	10,95	0,16
744	6	60	1270	4	10,89		
749	6	60	1270	4	10,83		
720	7	60	1330	0,5	11,01	10,85	0,14
741	7	60	1330	0,5	10,77		
707	7	60	1330	0,5	10,77		
715	8	60	1330	4	10,95	10,97	0,09
730	8	60	1330	4	11,07		
718	8	60	1330	4	10,89		
727	9	382	1300	2,25	11,01	11,01	n/a
731	10	30	1300	2,25	10,83	10,83	n/a
706	11	180	1250	2,25	10,60	10,60	n/a
710	12	180	1340	2,25	10,83	10,83	n/a
738	13	180	1300	0,00	10,42	10,42	n/a
704	14	180	1300	5,2	10,95	10,95	n/a
722	15	180	1300	2,25	10,89	10,85	0,07
742	16	180	1300	2,25	10,89		
747	16	180	1300	2,25	10,77		

Tableau A.4 : Données sur la densité des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Densité		
Cône	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	Valeur	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%th	%th	%th
79	1	300	1270	0,5	89,88	89,91	0,63
88	1	300	1270	0,5	89,30		
98	1	300	1270	0,5	90,56		
81	2	300	1270	4	94,83	95,04	0,19
93	2	300	1270	4	95,19		
104	2	300	1270	4	95,10		
73	3	300	1330	0,5	96,08	95,57	0,46
83	3	300	1330	0,5	95,20		
96	3	300	1330	0,5	95,44		
69	4	300	1330	4	97,28	97,27	0,03
75	4	300	1330	4	97,24		
106	4	300	1330	4	97,30		
87	5	60	1270	0,5	92,87	92,94	0,31
99	5	60	1270	0,5	92,67		
108	5	60	1270	0,5	93,27		
95	6	60	1270	4	95,45	95,78	0,35
102	6	60	1270	4	96,15		
109	6	60	1270	4	95,73		
74	7	60	1330	0,5	96,71	96,67	0,20
100	7	60	1330	0,5	96,86		
113	7	60	1330	0,5	96,45		
70	8	60	1330	4	97,24	97,26	0,02
89	8	60	1330	4	97,27		
110	8	60	1330	4	97,26		
85	9	382	1300	2,25	95,63	95,63	n/a
91	10	30	1300	2,25	96,79	96,79	n/a
112	11	180	1250	2,25	93,30	93,30	n/a
117	12	180	1340	2,25	97,29	97,29	n/a
97	13	180	1300	0,00	89,35	89,35	n/a
111	14	180	1300	5,2	97,01	97,01	n/a
77	15	180	1300	2,25	95,90	96,03	0,13
101	16	180	1300	2,25	96,15		
107	16	180	1300	2,25	96,05		

Tableau A.5 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel		
Cône	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	Diamètre	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
79	1	300	1270	0,5	9,23	9,24	0,27
88	1	300	1270	0,5	8,98		
98	1	300	1270	0,5	9,52		
81	2	300	1270	4	10,89	10,99	0,08
93	2	300	1270	4	11,02		
104	2	300	1270	4	11,05		
73	3	300	1330	0,5	11,28	11,04	0,21
83	3	300	1330	0,5	10,89		
96	3	300	1330	0,5	10,94		
69	4	300	1330	4	11,43	11,41	0,08
75	4	300	1330	4	11,33		
106	4	300	1330	4	11,48		
87	5	60	1270	0,5	10,23	10,30	0,10
99	5	60	1270	0,5	10,26		
108	5	60	1270	0,5	10,41		
95	6	60	1270	4	10,94	11,06	0,13
102	6	60	1270	4	11,20		
109	6	60	1270	4	11,05		
74	7	60	1330	0,5	11,33	11,43	0,10
100	7	60	1330	0,5	11,53		
113	7	60	1330	0,5	11,43		
70	8	60	1330	4	11,45	11,54	0,07
89	8	60	1330	4	11,58		
110	8	60	1330	4	11,58		
85	9	382	1300	2,25	11,07	11,07	n/a
91	10	30	1300	2,25	11,38	11,38	n/a
112	11	180	1250	2,25	10,38	10,38	n/a
117	12	180	1340	2,25	11,63	11,63	n/a
97	13	180	1300	0,00	9,18	9,18	n/a
111	14	180	1300	5,2	11,53	11,53	n/a
77	15	180	1300	2,25	10,94	11,08	0,12
101	16	180	1300	2,25	11,17		
107	16	180	1300	2,25	11,12		

Tableau A.6 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes de 17-4PH atomisé à l'eau au en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel Z		
Cône	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	Hauteur	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
79	1	300	1270	0,5	9,64	9,68	0,07
88	1	300	1270	0,5	9,64		
98	1	300	1270	0,5	9,76		
81	2	300	1270	4	11,25	11,35	0,23
93	2	300	1270	4	11,19		
104	2	300	1270	4	11,61		
73	3	300	1330	0,5	11,25	11,41	0,15
83	3	300	1330	0,5	11,43		
96	3	300	1330	0,5	11,55		
69	4	300	1330	4	11,90	11,90	0,24
75	4	300	1330	4	11,67		
106	4	300	1330	4	12,14		
87	5	60	1270	0,5	10,71	10,71	0,00
99	5	60	1270	0,5	10,71		
108	5	60	1270	0,5	10,71		
95	6	60	1270	4	11,49	11,57	0,09
102	6	60	1270	4	11,55		
109	6	60	1270	4	11,67		
74	7	60	1330	0,5	11,55	11,75	0,25
100	7	60	1330	0,5	12,02		
113	7	60	1330	0,5	11,67		
70	8	60	1330	4	11,85	11,87	0,03
89	8	60	1330	4	11,90		
110	8	60	1330	4	11,85		
85	9	382	1300	2,25	11,49	11,49	n/a
91	10	30	1300	2,25	11,90	11,90	n/a
112	11	180	1250	2,25	10,89	10,89	n/a
117	12	180	1340	2,25	11,55	11,55	n/a
97	13	180	1300	0,00	9,52	9,52	n/a
111	14	180	1300	5,2	11,85	11,85	n/a
77	15	180	1300	2,25	11,61	11,77	0,15
101	16	180	1300	2,25	11,90		
107	16	180	1300	2,25	11,79		

Tableau A.7 : Données sur la densité des anneaux de 316L atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Densité		
Anneau	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	Valeur	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%th	%th	%th
12	1	300	1270	0,5	91,66	91,52	0,23
17	1	300	1270	0,5	91,25		
24	1	300	1270	0,5	91,64		
13	2	300	1270	4	95,58	95,60	0,16
20	2	300	1270	4	95,77		
29	2	300	1270	4	95,46		
2	3	300	1330	0,5	93,52	93,35	0,26
14	3	300	1330	0,5	93,48		
32	3	300	1330	0,5	93,05		
4	4	300	1330	4	96,32	96,10	0,19
10	4	300	1330	4	95,97		
30	4	300	1330	4	96,03		
16	5	60	1270	0,5	93,84	93,51	0,42
25	5	60	1270	0,5	93,04		
32	5	60	1270	0,5	93,64		
21	6	60	1270	4	95,57	95,67	0,09
28	6	60	1270	4	95,72		
33	6	60	1270	4	95,72		
9	7	60	1330	0,5	94,80	94,76	0,17
26	7	60	1330	0,5	94,90		
37	7	60	1330	0,5	94,57		
5	8	60	1330	4	96,24	96,36	0,12
18	8	60	1330	4	96,48		
34	8	60	1330	4	96,35		
15	9	382	1300	2,25	95,01	95,01	n/a
19	10	30	1300	2,25	96,07	96,07	n/a
36	11	180	1250	2,25	94,13	94,13	n/a
41	12	180	1340	2,25	95,90	95,90	n/a
23	13	180	1300	0,00	90,69	90,69	n/a
35	14	180	1300	5,2	96,45	96,45	n/a
11	15	180	1300	2,25	95,10	95,15	0,11
27	16	180	1300	2,25	95,27		
31	16	180	1300	2,25	95,07		

Tableau A.8 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des anneaux de 316L atomisé à l'eau en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel XY		
Anneau	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	Diamètre	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
12	1	300	1270	0,5	11,53	11,39	0,17
17	1	300	1270	0,5	11,21		
24	1	300	1270	0,5	11,44		
13	2	300	1270	4	12,71	12,64	0,09
20	2	300	1270	4	12,66		
29	2	300	1270	4	12,54		
2	3	300	1330	0,5	11,93	12,00	0,06
14	3	300	1330	0,5	12,02		
32	3	300	1330	0,5	12,05		
4	4	300	1330	4	12,69	12,78	0,11
10	4	300	1330	4	12,76		
30	4	300	1330	4	12,90		
16	5	60	1270	0,5	12,19	12,05	0,13
25	5	60	1270	0,5	11,93		
32	5	60	1270	0,5	12,02		
21	6	60	1270	4	12,44	12,54	0,09
28	6	60	1270	4	12,62		
33	6	60	1270	4	12,55		
9	7	60	1330	0,5	12,43	12,45	0,03
26	7	60	1330	0,5	12,49		
37	7	60	1330	0,5	12,44		
5	8	60	1330	4	12,68	12,72	0,07
18	8	60	1330	4	12,68		
34	8	60	1330	4	12,79		
15	9	382	1300	2,25	12,49	12,49	n/a
19	10	30	1300	2,25	12,63	12,63	n/a
36	11	180	1250	2,25	12,24	12,24	n/a
41	12	180	1340	2,25	12,41	12,41	n/a
23	13	180	1300	0,00	12,61	12,61	n/a
35	14	180	1300	5,2	12,82	12,82	n/a
11	15	180	1300	2,25	12,44	12,40	0,13
27	16	180	1300	2,25	12,50		
31	16	180	1300	2,25	12,25		

Tableau A.9 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des anneaux de 316L atomisé à l'eau au en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée					Retrait dimensionnel Z		
Anneau	Essais	Chauffe finale	Température	Temps	hauteur	Moyenne	Écart-Type
#	#	°C/heure	°C	heure	%	%	%
12	1	300	1270	0,5	12,24	12,43	0,24
17	1	300	1270	0,5	12,36		
24	1	300	1270	0,5	12,70		
13	2	300	1270	4	13,16	13,09	0,13
20	2	300	1270	4	12,93		
29	2	300	1270	4	13,16		
2	3	300	1330	0,5	12,82	12,66	0,18
14	3	300	1330	0,5	12,70		
32	3	300	1330	0,5	12,47		
4	4	300	1330	4	12,70	13,01	0,29
10	4	300	1330	4	13,28		
30	4	300	1330	4	13,05		
16	5	60	1270	0,5	13,05	12,93	0,20
25	5	60	1270	0,5	12,70		
32	5	60	1270	0,5	13,05		
21	6	60	1270	4	13,28	13,20	0,07
28	6	60	1270	4	13,16		
33	6	60	1270	4	13,16		
9	7	60	1330	0,5	12,93	13,13	0,18
26	7	60	1330	0,5	13,16		
37	7	60	1330	0,5	13,28		
5	8	60	1330	4	13,74	13,59	0,27
18	8	60	1330	4	13,28		
34	8	60	1330	4	13,74		
15	9	382	1300	2,25	13,05	13,05	n/a
19	10	30	1300	2,25	13,39	13,39	n/a
36	11	180	1250	2,25	12,70	12,70	n/a
41	12	180	1340	2,25	13,86	13,86	n/a
23	13	180	1300	0,00	12,36	12,36	n/a
35	14	180	1300	5,2	13,05	13,05	n/a
11	15	180	1300	2,25	13,63	13,39	0,23
27	16	180	1300	2,25	13,39		
31	16	180	1300	2,25	13,16		

Tableau A.10 : Données sur la densité des cônes d'inconel 625 en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée						Densité		
Cône	Essais	Débit	T	Chauffe finale	Temps	Valeur	Moyenne	Écart-type
#	#	scfh	°C	°C/heure	heure	%th	%th	%th
507	1	10	1245	300	0,5	94,80	94,94	0,29
511	1	10	1245	300	0,5	94,75		
528	1	10	1245	300	0,5	95,27		
515	2	10	1245	60	0,5	96,13	96,22	0,09
523	2	10	1245	60	0,5	96,22		
535	2	10	1245	60	0,5	96,31		
516	3	10	1205	300	2,5	95,97	95,81	0,14
508	3	10	1205	300	2,5	95,78		
509	3	10	1205	300	2,5	95,69		
506	4	4	1245	60	2,5	97,34	97,34	0,05
513	4	4	1245	60	2,5	97,30		
530	4	4	1245	60	2,5	97,40		
512	5	10	1205	60	2,5	96,34	96,40	0,22
517	5	10	1205	60	2,5	96,21		
531	5	10	1205	60	2,5	96,64		
521	6	4	1205	300	0,5	92,68	92,73	0,09
527	6	4	1205	300	0,5	92,67		
532	6	4	1205	300	0,5	92,83		
525	7	4	1245	300	2,5	97,30	97,28	0,04
518	7	4	1245	300	2,5	97,23		
533	7	4	1245	300	2,5	97,30		
522	8	4	1205	60	0,5	94,12	94,40	0,24
526	8	4	1205	60	0,5	94,54		
543	8	4	1205	60	0,5	94,53		
541	9	2	1225	180	1,5	96,54	96,54	n/a
538	10	13	1225	180	1,5	96,23	96,23	n/a
520	11	7	1260	180	1,5	97,15	97,15	n/a
536	12	7	1190	180	1,5	94,75	94,75	n/a
514	13	7	1225	30	1,5	96,90	96,90	n/a
519	14	7	1225	400	1,5	95,78	95,78	n/a
524	15	7	1225	180	0	93,32	93,32	n/a
534	16	7	1225	180	3,2	97,15	97,15	n/a
529	17	7	1225	180	1,5	96,19	96,19	n/a
510	18	7	1225	180	1,5	95,86	96,07	0,19
539	18	7	1225	180	1,5	96,25		
540	18	7	1225	180	1,5	96,09		

Tableau A.11 : Données sur le retrait dimensionnel du diamètre des cônes d'inconel 625 en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée						Retrait dimensionnel XY		
Cône	Essais	Débit	T	Chauffe finale	Temps	Diamètre	Moyenne	Écart-type
#	#	scfh	°C	°C /heure	heure	%	%	%
507	1	10	1245	300	0,5	10,10	10,21	0,17
511	1	10	1245	300	0,5	10,13		
528	1	10	1245	300	0,5	10,41		
515	2	10	1245	60	0,5	10,82	10,62	0,18
523	2	10	1245	60	0,5	10,59		
535	2	10	1245	60	0,5	10,46		
516	3	10	1205	300	2,5	10,54	10,54	0,01
508	3	10	1205	300	2,5	10,56		
509	3	10	1205	300	2,5	10,54		
506	4	4	1245	60	2,5	11,05	11,04	0,17
513	4	4	1245	60	2,5	11,20		
530	4	4	1245	60	2,5	10,87		
512	5	10	1205	60	2,5	10,77	10,77	0,03
517	5	10	1205	60	2,5	10,74		
531	5	10	1205	60	2,5	10,79		
521	6	4	1205	300	0,5	9,39	9,40	0,08
527	6	4	1205	300	0,5	9,34		
532	6	4	1205	300	0,5	9,49		
525	7	4	1245	300	2,5	10,97	10,92	0,13
518	7	4	1245	300	2,5	10,77		
533	7	4	1245	300	2,5	11,02		
522	8	4	1205	60	0,5	9,97	9,99	0,10
526	8	4	1205	60	0,5	9,90		
543	8	4	1205	60	0,5	10,10		
541	9	2	1225	180	1,5	10,79	10,79	n/a
538	10	13	1225	180	1,5	10,77	10,77	n/a
520	11	7	1260	180	1,5	10,97	10,97	n/a
536	12	7	1190	180	1,5	10,20	10,20	n/a
514	13	7	1225	30	1,5	10,92	10,92	n/a
519	14	7	1225	400	1,5	10,31	10,31	n/a
524	15	7	1225	180	0	8,88	8,88	n/a
534	16	7	1225	180	3,2	10,94	10,94	n/a
529	17	7	1225	180	1,5	10,84	10,84	n/a
510	18	7	1225	180	1,5	10,48	10,65	0,15
539	18	7	1225	180	1,5	10,77		
540	18	7	1225	180	1,5	10,69		

Tableau A.12 : Données sur le retrait dimensionnel de la hauteur des cônes d'inconel 625 au en fonction des paramètres de frittage.

Variables d'entrée						Retrait dimensionnel Z		
Cône	Essais	Débit	T	Chauffe finale	Temps	Hauteur	Moyenne	Écart-type
#	#	scfh	°C	°C /heure	heure	%	%	%
507	1	10	1245	300	0,5	9,46	9,31	0,14
511	1	10	1245	300	0,5	9,23		
528	1	10	1245	300	0,5	9,23		
515	2	10	1245	60	0,5	8,99	9,56	0,57
523	2	10	1245	60	0,5	9,58		
535	2	10	1245	60	0,5	10,12		
516	3	10	1205	300	2,5	9,35	9,46	0,16
508	3	10	1205	300	2,5	9,64		
509	3	10	1205	300	2,5	9,40		
506	4	4	1245	60	2,5	10,36	10,12	0,41
513	4	4	1245	60	2,5	9,64		
530	4	4	1245	60	2,5	10,36		
512	5	10	1205	60	2,5	9,35	9,54	0,25
517	5	10	1205	60	2,5	9,46		
531	5	10	1205	60	2,5	9,82		
521	6	4	1205	300	0,5	8,27	8,53	0,23
527	6	4	1205	300	0,5	8,63		
532	6	4	1205	300	0,5	8,69		
525	7	4	1245	300	2,5	9,76	9,80	0,18
518	7	4	1245	300	2,5	9,64		
533	7	4	1245	300	2,5	10,00		
522	8	4	1205	60	0,5	8,69	9,07	0,42
526	8	4	1205	60	0,5	9,52		
543	8	4	1205	60	0,5	8,99		
541	9	2	1225	180	1,5	10,06	10,06	n/a
538	10	13	1225	180	1,5	9,46	9,46	n/a
520	11	7	1260	180	1,5	9,64	9,64	n/a
536	12	7	1190	180	1,5	9,23	9,23	n/a
514	13	7	1225	30	1,5	9,88	9,88	n/a
519	14	7	1225	400	1,5	9,40	9,40	n/a
524	15	7	1225	180	0	7,80	7,80	n/a
534	16	7	1225	180	3,2	9,88	9,88	n/a
529	17	7	1225	180	1,5	9,46	9,46	n/a
510	18	7	1225	180	1,5	9,64	9,66	0,09
539	18	7	1225	180	1,5	9,58		