

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DÉLIANTAGE
DE PIÈCES D'ACIER INOXYDABLE 316L
POUR DES APPLICATIONS BIOMÉDICALES

ISABELLE PARENT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
DÉCEMBRE 2007



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-36928-9

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-36928-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

OPTIMISATION DES CONDITIONS DE DÉLIANTAGE
DE PIÈCES D'ACIER INOXYDABLE 316L
POUR DES APPLICATIONS BIOMÉDICALES

présenté par : PARENT Isabelle

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

Ce projet de maîtrise constitue le tournant majeur d'un cheminement professionnel et personnel qui fait suite à une réorientation de carrière commencée au début des années 2000. Une telle entreprise comporte son lot de surprises, d'épreuves, de gratifications et d'échecs qui m'ont fait grandir à tous les niveaux du plan humain. Bien évidemment, le succès d'un tel accomplissement n'est possible qu'à force de détermination, de patience, de travail, mais aussi, grâce au support et aux encouragements que j'ai reçus.

J'aimerais d'abord remercier les responsables du programme des bourses d'études supérieures à incidence industrielle (ESII), du Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), d'avoir financé la plus grande partie de ce projet, ce qui m'a procuré un revenu durant les deux années passées à sa réalisation.

De même, je désire souligner l'apport majeur de l'entreprise Maetta Sciences inc. qui a commandé ce projet et contribué à son succès par un apport financier complémentaire et qui a fourni tout le matériel et les équipements nécessaires à la réalisation des expériences. Je remercie donc tous les gens de Maetta, en particulier ses associés Mathieu Boisclair, Alexandre Boivin, Benoît Julien, Charles Dupuy et Mark Lawson pour leur accueil, leurs conseils et leur aide à tous les niveaux. Un grand merci au reste de l'équipe : Martin Lacoste, Cindy Lafrance, Francine Laliberté, Jean-Pierre Legris, Alexei Mourski, Roger Pelletier, Denis Saxena, Michaël Ste-Marie et Laura Veri.

Je tiens aussi à témoigner ma gratitude la plus sincère envers mon directeur de recherche, M. Sylvain Turenne, également directeur du programme de génie des matériaux de l'École Polytechnique de Montréal. M'ayant en plus enseignée à diverses reprises durant mon parcours académique, il m'a offert écoute, conseils judicieux et encouragements moraux et financiers qui m'ont motivée à terminer ce projet. Merci !

J'en profite également pour remercier les autres membres du jury et mes professeurs, M. Bernard Clément et M. Gilles L'Espérance, pour leurs conseils, leur rigueur, leur passion et leurs grandes qualités d'enseignants.

Une mention spéciale à M. L'Espérance qui, en tant que vice-président de Domfer et directeur du centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)² de l'École Polytechnique de Montréal, m'a facilité l'accès à des équipements de caractérisation spécialisés. À cet effet, je souligne les coups de mains précieux de Mme Micheline Cormier, responsable du contrôle qualité chez Domfer, pour la réalisation des essais de résistance en flexion, de même que ceux de Mme Élise Campeau, M. Patrick Boilard et M. Éric Duschene, du (CM)² pour les analyses microscopiques.

Mes remerciements vont aussi à M. Oumarou Savadogo, directeur du laboratoire d'électrochimie et de matériaux énergétiques de l'École Polytechnique de Montréal et Mme Carole Massicotte pour la réalisation des analyses thermogravimétriques. Merci encore à Mme Josée Laviolette du laboratoire de métallurgie, à Mme Sylvie Mailhot et à Mme Louise Comtois du service aux étudiants et de l'aide financière, à Mme Martine Bénard, commis aux dossiers étudiants du département de génie mécanique et à Mme Manon Du Ruisseau, bibliothécaire à l'École Polytechnique de Montréal.

Enfin, je veux remercier les témoins privilégiés de ce changement de vie, ceux qui sont le plus près de mon cœur et pour qui les mots me manquent pour les remercier adéquatement de leur support indéfectible, leur amour, leurs bras, leur écoute et leur grande patience à mon égard. Merci à mes parents, Colette et Jean-Pierre, ma sœur Myriam, mes frères Luc, Philippe-Emmanuel et René-Pierre, mes belles-sœurs Nathalie et Véronique. Merci à François, mon Amour, à Gaétane, ma mère spirituelle, à Denise, ma marraine et à tous mes amis qui ont vécu, de près ou de loin, les remous de cette entreprise et qui m'ont soutenue tout du long. Je vous aime et je vous remercie.

RÉSUMÉ

La définition de ce projet provient de l'entreprise Maetta Sciences inc. qui se spécialise dans la mise en forme en moulage par injection de poudres (PIM) et porte sur l'optimisation des paramètres de déliantage et de préfrittage dans la mèche pour des pièces d'acier inoxydable 316L moulées à basse pression en vues d'applications biomédicales.

Deux séries d'expériences, statistiquement planifiées, sont réalisées sur de petites éprouvettes de traction puis analysées en regard des facteurs de réponse décrivant une pièce adéquatement déliantée : la stabilité de sa taille se traduit par des variations dimensionnelles (longueur, largeur et épaisseur) nulles, la stabilité de sa forme implique l'absence de défauts, sa bonne résistance mécanique s'évalue par sa résistance en flexion et l'enlèvement du liant se mesure par une teneur massique en carbone minimale.

Des sept facteurs initialement étudiés, il ressort que ceux qui sont critiques sont la nature du gaz et du matériau mèche de même que les paramètres du profil thermique de préfrittage : température, durée et vitesse de chauffe vers ce plateau. Le traitement optimal pour des pièces minces (≤ 3 mm) enfouies dans une poudre d'alumine « PG » sous un débit d'argon est : montée de $2,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 20 - 450°C , puis de $3,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 - 850°C , maintien de 15 minutes et refroidissement naturel. Sa durée est deux fois plus courte que ce qui se fait dans l'entreprise. Le bilan est un gain substantiel de productivité, une économie des gaz et une moindre dégradation des équipements.

L'étude de la cinétique de déliantage par capillarité n'a pas été possible. On recommande qu'elle porte sur l'épaisseur critique de section. Mais surtout, des mesures de densité du matériel à vert semblent essentielles à toute étude ultérieure d'un des aspects d'une production PIM surtout en regard des inhomogénéités actuelles des pièces provenant du manque de contrôle des étapes de mélange et d'injection.

ABSTRACT

The purpose of this project, defined by Maetta Sciences inc., a company specialized in parts production by powder injection molding (PIM), is to optimize the parameters of wick debinding and presintering of small 316L stainless steel parts, low-pressure molded for biomedical applications.

Two groups of statistically planned experiments are conducted on small test bar and analyzed with the criteria of a good brown part: size stability related to no dimensional changes (length, width, thickness), form stability equals no defects, good resistance is measured by a transverse rupture strength test, and binder removal being evaluated by analyzing the final mass carbon content in the part.

From the seven factors first studied, the critical ones are the nature of gas and wick material, and the parameters of the presintering stage thermal program: temperature, duration and heating rate to reach it. The optimized debinding treatment for thin parts (≤ 3 mm) embedded in "PG" alumina powder under a flow rate of argon is: rise of $2,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 20 to 450°C , rise of $3,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 450 to 850°C , hold for 15 minutes, natural cool down. The duration of this process is half of what is usually conducted in the company. The finding of this project reveals substantial productivity gain, gas consumption savings and reduction in equipment degradation.

Kinetic's study of capillarity debinding was impossible. It is recommended that the focus of future tests should be based on critical thickness. But most of all, it is strongly suggested that green density measurements should be considered essential to new research concerning any aspect of PIM production, especially because of inhomogeneities in the green parts originating from the actual lack of control during the mixing and molding processes.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS -----	iv
RÉSUMÉ -----	vi
ABSTRACT -----	vii
TABLE DES MATIÈRES -----	viii
LISTE DES TABLEAUX -----	xii
LISTE DES FIGURES -----	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS -----	xxii
LISTE DES ANNEXES -----	xxiii
INTRODUCTION -----	1
CHAPITRE 1 – REVUE DE LITTÉRATURE -----	4
1.1. Moulage par injection de poudres -----	4
1.1.1. Généralités -----	4
1.1.2. Matériaux et applications -----	6
1.1.3. Avantages et limites -----	11
1.1.4. Contexte économique -----	15
1.2. Acier 316L pour applications biomédicales -----	16
1.2.1. Caractéristiques des biomatériaux -----	16
1.2.2. Propriétés et applications du 316L -----	18
1.3. Déliantage et préfrittage dans la mèche -----	21
1.3.1. Injection à basse pression -----	21
1.3.2. Principes de base du déliantage -----	25
1.3.3. Déliantage par capillarité -----	29
1.3.4. Préfrittage et frittage -----	39
CHAPITRE 2 – PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES -----	46

2.1. Méthodologie	46
2.1.1. <i>Plan expérimental de base</i>	47
2.1.2. <i>Plan expérimental de validation</i>	51
2.2. Mise en forme des pièces	52
2.2.1. <i>Poudre d'acier et liant</i>	52
2.2.2. <i>Moule</i>	53
2.2.3. <i>Mélange et injection</i>	53
2.3. Déliantage	54
2.3.1. <i>Équipements</i>	54
2.3.2. <i>Gaz porteurs</i>	58
2.3.3. <i>Alumines</i>	59
2.3.4. <i>Procédures techniques</i>	59
2.4. Frittage	63
2.5. Récolte des données expérimentales	64
2.5.1. <i>Analyses thermogravimétriques</i>	64
2.5.2. <i>Variations dimensionnelles</i>	64
2.5.3. <i>Stabilité géométrique et défauts</i>	65
2.5.4. <i>Résistance mécanique</i>	67
2.5.5. <i>Teneur massique en carbone</i>	69
2.5.6. <i>Densité</i>	69
2.5.7. <i>Caractérisation microstructurale</i>	71
2.5.8. <i>Température réelle</i>	72
CHAPITRE 3 – PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	74
3.1. Matériel et mélange	74
3.1.1. <i>Analyses thermogravimétriques du mélange</i>	74
3.1.2. <i>Résistance mécanique de pièces à vert</i>	76
3.1.3. <i>Teneur massique en carbone de la poudre d'acier</i>	78
3.1.4. <i>Métallographies des poudres</i>	78
3.2. Plan expérimental de base	80

3.2.1. Généralités-----	80
3.2.2. Variations dimensionnelles-----	81
3.2.3. Stabilité géométrique et défauts -----	84
3.2.4. Résistance mécanique -----	86
3.2.5. Teneurs massiques en carbone -----	88
3.2.6. Caractérisation microstructurale -----	90
3.3. Plan expérimental de validation-----	97
3.3.1. Généralités-----	97
3.3.2. Variations dimensionnelles-----	98
3.3.3. Stabilité géométrique et défauts -----	100
3.3.4. Résistance mécanique -----	102
3.3.5. Teneurs massiques en carbone -----	104
3.3.6. Caractérisation microstructurale -----	106
3.4. Pièces frittées -----	107
3.4.1. Densité-----	107
3.4.2. Teneurs massiques en carbone -----	107
3.4.3. Caractérisation microstructurale -----	108
3.5. Relevés de température -----	110
CHAPITRE 4 – ANALYSES ET DISCUSSIONS-----	111
4.1. Matériel et mélange -----	111
4.1.1. Analyses thermogravimétriques -----	111
4.1.2. Pièces à vert -----	114
4.2. Essais de déliantage et préfrittage -----	125
4.2.1. Observations générales -----	125
4.2.2. Précisions sur les analyses statistiques-----	127
4.3. Analyses des réponses du plan de base -----	128
4.3.1. Réponses en variations dimensionnelles -----	128
4.3.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts -----	132
4.3.3. Réponse en résistance mécanique -----	135

4.3.4. Réponse en teneurs massiques en carbone-----	140
4.3.5. Bilan des analyses de base -----	142
4.4. Analyses des réponses non centrées du plan de base -----	143
4.4.1. Modélisation des réponses en variations dimensionnelles-----	143
4.4.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts -----	154
4.4.3. Modélisation de la réponse en résistance mécanique -----	156
4.4.4. Modélisation de la réponse en teneurs massiques en carbone -----	162
4.4.5. Effets de l'alumine -----	166
4.4.6. Comparaison des modèles de réponses -----	170
4.4.7. Bilan des analyses de base non centrées -----	180
4.5. Analyses des réponses du plan de validation -----	181
4.5.1. Modélisation des réponses en variations dimensionnelles-----	181
4.5.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts -----	185
4.5.3. Modélisation de la réponse en résistance mécanique -----	186
4.5.4. Réponse en teneurs massiques en carbone-----	189
4.5.5. Bilan des analyses de validation-----	190
4.6. Analyses complémentaires-----	192
4.6.1. Comparaison des données des plans de base et de validation -----	192
4.6.2. Corrélations avec les pertes massiques -----	201
4.6.3. Pièces frittées-----	203
4.6.4. Corrélations avec les analyses microstructurales -----	204
4.6.5. Températures réelles et équipements de déliantage -----	211
CONCLUSION -----	213
RÉFÉRENCES-----	218
ANNEXES -----	229

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Écarts-types caractéristiques de pièces PIM [1].-----	12
Tableau 1.2 : Indications nominales du design d'une pièce PIM [1]. -----	13
Tableau 1.3 : Exemples de liants thermoplastiques utilisés en PIM et en LPIM [47].---	23
Tableau 1.4 : Causes de divers défauts en déliantage [48]. -----	28
Tableau 2.1 : Plan factoriel fractionnaire $2^{(6-1)}$ avec blocs. -----	49
Tableau 2.2 : Générateur du plan $2^{(6-1)}$ et des blocs. -----	50
Tableau 2.3 : Effets confondus (alias) du plan $2^{(6-1)}$ avec blocs. -----	50
Tableau 2.4 : Codage des facteurs du plan factoriel fractionnaire $2^{(6-1)}$ avec blocs. ----	50
Tableau 2.5. : Plan factoriel complet $3^{(2-0)}$.-----	51
Tableau 2.6 : Codage des facteurs du plan factoriel complet $3^{(2-0)}$.-----	51
Tableau 2.7 : Catalogue des défauts pour des pièces déliantées.-----	66
Tableau 3.1 : Masses et TRS de pièces à vert.-----	77
Tableau 3.2 : Facteurs de réponses étudiés. -----	80
Tableau 3.3 : Causes des essais ratés dans le plan expérimental initial. -----	80
Tableau 3.4 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan. -----	81
Tableau 3.4 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan (suite).-----	82
Tableau 3.5 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du premier plan. -----	84
Tableau 3.6 : Réponse en TRS du premier plan. -----	86
Tableau 3.7 : Réponse en teneur massique en carbone du premier plan. -----	88
Tableau 3.8 : Causes des essais ratés dans le plan expérimental de validation.-----	97
Tableau 3.9 : Réponses en variation dimensionnelle du deuxième plan. -----	98
Tableau 3.10 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du deuxième plan. -----	100
Tableau 3.11 : Réponse en TRS des essais du deuxième plan.-----	102
Tableau 3.12 : Réponse en teneurs massiques en carbone du deuxième plan. -----	104
Tableau 3.13 : Densités frittées de pièces du deuxième plan. -----	107
Tableau 3.14 : Teneurs massiques en carbone de pièces frittées du deuxième plan.---	107
Tableau 4.1 : ANOVA des variations d'épaisseur du plan de base. -----	129

Tableau 4.2 : ANOVA des variations de largeur du plan de base.-----	130
Tableau 4.3 : ANOVA des variations de longueur du plan de base. -----	131
Tableau 4.4 : ANOVA de criticité des défauts du plan de base. -----	133
Tableau 4.5 : ANOVA de BC_criticité des défauts du plan de base.-----	134
Tableau 4.6 : Réponse améliorée en TRS du premier plan. -----	136
Tableau 4.7 : ANOVA des TRS améliorés du plan de base. -----	138
Tableau 4.8 : ANOVA des BC_TRS améliorés du plan de base.-----	139
Tableau 4.9 : ANOVA des teneurs massiques en carbone du plan de base.-----	141
Tableau 4.10 : ANOVA des variations d'épaisseur sans centre du plan de base. -----	144
Tableau 4.11 : Effets estimés sur les variations d'épaisseur sans centre du plan de base. -----	145
Tableau 4.12 : ANOVA des variations de largeur sans centre du plan de base. -----	148
Tableau 4.13 : Effets estimés sur les variations de largeur sans centre du plan de base. -----	149
Tableau 4.14 : ANOVA des variations de longueur sans centre du plan de base.-----	151
Tableau 4.15 : Effets estimés sur les variations de longueur sans centre du plan de base. -----	152
Tableau 4.16 : ANOVA de criticité des défauts sans centre du plan de base. -----	155
Tableau 4.17 : ANOVA des TRS améliorés du plan de base sans centre.-----	158
Tableau 4.18 : ANOVA des BC_TRS améliorés du plan de base sans centre. -----	159
Tableau 4.19 : Effets estimés sur les BC TRS améliorés du plan de base sans centre.	160
Tableau 4.20 : ANOVA des teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre. -----	163
Tableau 4.21 : Effets estimés sur les teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre.-----	164
Tableau 4.22 : Caractéristiques des défauts en friabilité de niveaux 3 et 2. -----	174
Tableau 4.23 : Caractéristiques des défauts de fissures.-----	175
Tableau 4.24 : Caractéristiques des défauts de contamination. -----	175
Tableau 4.25 : Caractéristiques des défauts de géométrie.-----	176

Tableau 4.26 : Caractéristiques des défauts d'oxydation de niveaux 3 et 2. -----	177
Tableau 4.27 : Caractéristiques des bonnes pièces déliantées (criticité 1 et 0).-----	177
Tableau 4.28 : ANOVA des variations de largeur du plan de validation. -----	182
Tableau 4.29 : Effets estimés sur les variations de largeur du plan de validation. ----	182
Tableau 4.30 : Analyse de variance des variations de longueur du plan de validation.	183
Tableau 4.31 : Effets estimés sur les variations de longueur du plan de validation. ---	183
Tableau 4.32 : ANOVA des TRS du plan de validation.-----	187
Tableau 4.33 : Effets estimés des TRS du plan de validation.-----	187
Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base.-----	196
Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base (suite 1). -----	197
Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base (suite 2). -----	198
Tableau 4.35 : Résultats de base et prédictions du plan de validation.-----	199

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma du procédé de moulage par injection de poudres [2].-----	5
Figure 1.2 : Microstructures typiques d'acier 316L PIM (fritté à 1360°C dans l'H ₂).-----	7
Figure 1.3 : Exemples de pièces métalliques produites par PIM. -----	9
Figure 1.4 : Exemple de composante produite par micro PIM [17]. -----	10
Figure 1.5 : Exemples de dispositifs biomédicaux de nature variée [28]. -----	17
Figure 1.6 : Pièces PIM d'instruments chirurgicaux en acier inoxydable [31, 32, 33].--	17
Figure 1.7 : Implant pour la chirurgie arthroscopique de la coiffe des rotateurs [37].---	20
Figure 1.8 : Résistance conceptuelle d'une pièce selon la quantité de liant [48]. -----	26
Figure 1.9 : Délantage par effet de mèche d'une pièce dans un lit de poudres [48]. ----	29
Figure 1.10 : Phases observées en délantage par capillarité [51].-----	30
Figure 1.11 : Structures des pores dans la pièce selon leur niveau de saturation [48]. --	30
Figure 1.12 : Liant extrait selon racine carrée du temps de délantage capillaire [48]. --	33
Figure 1.13 : Durée de délantage capillaire selon la taille des pores de mèche [48]. ---	33
Figure 1.14 : Interpénétration schématique de deux fluides dans une pièce poreuse [48]. -----	34
Figure 1.15 : Géométrie d'une pièce et forme du front externe de liant dans la mèche [59].-----	36
Figure 1.16 : Instabilité de l'avancée du front du liant dans la mèche [56].-----	37
Figure 1.17 : Exemple de profil thermique d'un délantage dans la mèche [48].-----	38
Figure 1.18 : Densité et propriétés mécaniques de l'acier au nickel (FN-04XX) [61].--	40
Figure 1.19 : Stades de frittage et évolution microstructurale [62]. -----	41
Figure 1.20 : Description schématique d'un pont métallurgique [63]. -----	41
Figure 1.21 : Mécanismes de diffusion à l'état solide [60]. -----	42
Figure 1.22 : Coefficient de diffusion à l'état solide et température [64].-----	43
Figure 1.23 : Consolidation des poudres au stade initial de frittage (pré-frittage) [65].--	44
Figure 2.1 : Paramètres considérés dans le plan expérimental de base.-----	47
Figure 2.2 : Exemple d'éprouvette de traction à vert. -----	54

Figure 2.3 : Système expérimental de déliantage et préfrittage dans la mèche. -----	55
Figure 2.4 : Enceinte étanche du four de déliantage. -----	55
Figure 2.5 : Bateau d'acier inoxydable.-----	57
Figure 2.6 : Brique d'alumine réfractaire. -----	57
Figure 2.7 : Lot de pièces d'un essai avant et après traitement. -----	60
Figure 2.8 : Détail de la trace du canal d'entrée (<i>gate</i>) sur une pièce à vert. -----	60
Figure 2.9 : Mise en place d'un lot de pièces dans le bateau. -----	61
Figure 2.10: Four tubulaire de frittage. -----	63
Figure 2.11 : Sites et ordre des mesures dimensionnelles sur l'éprouvette de traction. -	64
Figure 2.12 : Défauts de géométrie de pièces déliantées. -----	67
Figure 2.13 : Banc d'essai de détermination de la résistance en flexion (TRS).-----	68
Figure 2.14 : Balance analytique et système de mesure de densité. -----	70
Figure 2.15 : Thermocouple emprisonné à l'intérieur d'une pièce préfrittée.-----	73
Figure 3.1 : Données brutes des analyses thermogravimétriques à l'air. -----	74
Figure 3.2 : Données brutes des analyses thermogravimétriques à l'argon.-----	75
Figure 3.3 : Données nettes normalisées des analyses thermogravimétriques. -----	76
Figure 3.4 : Masses et TRS de pièces à vert.-----	77
Figure 3.5 : Micrographie de la poudre 316L (MEB, électrons secondaires). -----	78
Figure 3.6 : Micrographie de l'alumine « T60/64 » (MEB, électrons secondaires). -----	79
Figure 3.7 : Micrographie de l'alumine « PG » (MEB, électrons secondaires). -----	79
Figure 3.8 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan. -----	83
Figure 3.9 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du premier plan.-----	85
Figure 3.10 : Réponse en TRS du premier plan. -----	87
Figure 3.11 : Réponse en teneur massique en carbone du premier plan. -----	89
Figure 3.12 : Micrographies de la pièce 35b à l'état poli.-----	90
Figure 3.13 : Micrographies de la pièce 41b à l'état poli.-----	90
Figure 3.14 : Micrographies de la pièce 38b à l'état poli.-----	91
Figure 3.15 : Micrographies de la pièce 44b à l'état poli.-----	91
Figure 3.16 : Micrographies de la pièce 28b à l'état poli.-----	92

Figure 3.17 : Micrographies de la pièce 28b attaquée. -----	92
Figure 3.18 : Micrographies de la pièce 26b à l'état poli.-----	93
Figure 3.19 : Micrographies de la pièce 26b attaquée. -----	93
Figure 3.20 : Pièce 35b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés. -----	94
Figure 3.21 : Pièce 41b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés. -----	94
Figure 3.22 : Pièce 38b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés. -----	95
Figure 3.23 : Pièce 44b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés. -----	95
Figure 3.24 : Spectres EDS combinés des pièces 38b et 44b. -----	96
Figure 3.25 : Réponses en variation dimensionnelle du deuxième plan. -----	99
Figure 3.26 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du deuxième plan. -----	101
Figure 3.27 : Réponse en TRS des essais du deuxième plan.-----	103
Figure 3.28 : Réponse en teneurs massiques en carbone du deuxième plan.-----	105
Figure 3.29 : Micrographies de la pièce 55b à l'état poli.-----	106
Figure 3.30 : Micrographies de la pièce 55b attaquée. -----	106
Figure 3.31 : Micrographies de la pièce 51b à l'état poli.-----	108
Figure 3.32 : Micrographies de la pièce 51b attaquée. -----	108
Figure 3.33 : Micrographies de la pièce 56b à l'état poli.-----	109
Figure 3.34 : Micrographies de la pièce 56b attaquée. -----	109
Figure 3.35 : Comparaison des températures dans l'enceinte du four et dans la pièce. -----	110
Figure 4.1 : Résistance à vert des pièces selon la journée d'injection. -----	114
Figure 4.2 : Masses de toutes les pièces à vert selon la journée d'injection. -----	115
Figure 4.3 : Masses à vert des lots de pièces du plan de base. -----	116
Figure 4.4 : Masses à vert des lots de pièces du plan de validation. -----	117
Figure 4.5 : Épaisseur à vert des lots de pièces du plan de base.-----	118
Figure 4.6 : Épaisseur à vert des lots de pièces du plan de validation. -----	118
Figure 4.7 : Largeur à vert des lots de pièces du plan de base. -----	119
Figure 4.8 : Largeur à vert des lots de pièces du plan de validation. -----	119
Figure 4.9 : Longueur à vert des lots de pièces du plan de base.-----	120
Figure 4.10 : Longueur à vert des lots de pièces du plan de validation. -----	120

Figure 4.11 : Épaisseur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.	122
Figure 4.12 : Épaisseur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.	122
Figure 4.13 : Largeur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.	123
Figure 4.14 : Largeur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.	123
Figure 4.15 : Longueur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.	124
Figure 4.16 : Longueur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.	124
Figure 4.17 : Facteurs critiques et variations d'épaisseur sans centre du plan de base.	146
Figure 4.18 : Facteurs critiques et variations de largeur sans centre du plan de base.	150
Figure 4.19 : Facteurs critiques et variations de longueur sans centre du plan de base.	153
Figure 4.20 : Facteurs critiques et BC_TRS améliorés du plan de base sans centre. --	161
Figure 4.21 : Facteurs critiques et teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre.	165
Figure 4.22 : Alumine et facteurs de réponse du plan de base sans centre.	168
Figure 4.23 : Alumines et facteurs de réponse du plan de base.	169
Figure 4.24 : Défauts de gauchissement et de lignes d'écoulement du liant (DFL). ---	170
Figure 4.25 : Défaut de friabilité de criticité 3.	173
Figure 4.26 : Défauts de contamination à la mèche et fissures	174
Figure 4.27 : Niveaux de criticité d'oxydation (de haut en bas) : 0, 1, 2 et 3.	176
Figure 4.28 : Effets des paramètres du procédé sur la criticité des défauts.	179
Figure 4.29 : Effets de T_2 et D_2 sur les variations dimensionnelles du plan de validation.	184
Figure 4.30 : Bonne éprouvette issue du plan de validation (oxydation de niveau 1). -	185
Figure 4.31 : Défaut local unique dans une éprouvette issue du plan de validation. ---	185
Figure 4.32 : Effets de T_2 et D_2 sur la réponse en TRS du plan de validation.	188
Figure 4.33 : Comparaison des variations dimensionnelles des essais du plan de base.	200
Figure 4.34 : Comparaison des variations dimensionnelles des essais du plan de validation.	200
Figure 4.35 : Relations avec les pertes massiques des éprouvettes du plan de base ---	202
Figure 4.36 : Analyses EDS semi-quantitatives des pièces 38b et 44b.	206

Figure 4.37 : Dépôts de suie (<i>sooting</i>) dans l'essai 1 (manque de gaz). -----	212
Figure B.1 : Distribution normale des résidus des variations d'épaisseur. -----	230
Figure B.2 : Résidus et valeurs observées des variations d'épaisseur. -----	230
Figure B.3 : Résidus et lot d'essais des variations d'épaisseur. -----	231
Figure B.4 : Distribution normale des résidus des variations de largeur. -----	231
Figure B.5 : Résidus et valeurs observées des variations de largeur. -----	232
Figure B.6 : Résidus et lot d'essais des variations de largeur. -----	232
Figure B.7 : Distribution normale des résidus des variations de longueur. -----	233
Figure B.8 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur. -----	233
Figure B.9 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur. -----	234
Figure B.10 : Résidus et lot d'essais de criticité de défauts. -----	235
Figure B.11 : Distribution normale des résidus de BC_criticité de défauts. -----	235
Figure B.12 : Résidus et valeurs observées de BC_criticité de défauts. -----	236
Figure B.13 : Résidus et lot d'essais de BC_criticité de défauts. -----	236
Figure B.14 : Distribution normale des résidus TRS améliorés. -----	237
Figure B.15 : Résidus et valeurs observées des TRS améliorés. -----	237
Figure B.16 : Résidus et lot d'essais des TRS améliorés. -----	238
Figure B.17 : Distribution normale des résidus des BC_TRS améliorés. -----	238
Figure B.18 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS améliorés. -----	239
Figure B.19 : Résidus et lot d'essais des BC_TRS améliorés. -----	239
Figure B.20 : Distribution normale des résidus des teneurs massiques en carbone. ---	240
Figure B.21 : Résidus et valeurs observées des teneurs massiques en carbone. -----	240
Figure B.22 : Résidus et lot d'essais des teneurs massiques en carbone. -----	241
Figure C.1 : Distribution normale des résidus des variations d'épaisseur sans centre. -----	242
Figure C.2 : Résidus et valeurs observées des variations d'épaisseur sans centre. -----	242
Figure C.3 : Résidus et lot d'essais des variations d'épaisseur sans centre. -----	243
Figure C.4 : Distribution normale des résidus des variations de largeur sans centre. --	243
Figure C.5 : Résidus et valeurs observées des variations de largeur sans centre. -----	244
Figure C.6 : Résidus et lot d'essais des variations de largeur sans centre. -----	244

Figure C.7 : Distribution normale des résidus des variations de longueur sans centre.	245
Figure C.8 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur sans centre. ----	245
Figure C.9 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur sans centre. -----	246
Figure C.10 : Distribution normale des résidus de criticité des défauts sans centre. ---	246
Figure C.11 : Résidus et valeurs observées de criticité des défauts sans centre. -----	247
Figure C.12 : Résidus et lot d'essais de criticité des défauts sans centre. -----	247
Figure C.13 : Résidus et les valeurs observées des TRS sans centre. -----	248
Figure C.14 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS sans centre. -----	248
Figure C.15 : Distribution normale des résidus des TRS améliorés sans centre. -----	249
Figure C.16 : Résidus et valeurs observées des TRS améliorés sans centre. -----	249
Figure C.17 : Résidus et lot d'essais des TRS améliorés sans centre. -----	250
Figure C.18 : Distribution normale des résidus des BC_TRS améliorés sans centre. -	250
Figure C.19 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS améliorés sans centre. -----	251
Figure C.20 : Résidus et lot d'essais des BC_TRS améliorés sans centre. -----	251
Figure C.21 : Distribution normale des résidus des teneurs massiques en carbone sans centre. -----	252
Figure C.22 : Résidus et valeurs observées des teneurs massiques en carbone sans centre. -----	252
Figure C.23 : Résidus et lot d'essais des teneurs massiques en carbone sans centre. --	253
Figure C.24 : Désirabilité pour une variation d'épaisseur nulle. -----	254
Figure C.25 : Désirabilité pour une variation de largeur nulle. -----	255
Figure C.26 : Désirabilité pour une variation de longueur nulle. -----	256
Figure C.27 : Désirabilité pour un TRS réel de 58 MPa. -----	257
Figure C.28 : Désirabilité pour une teneur massique en carbone minimale. -----	258
Figure D.1 : Distribution normale des résidus des variations de largeur du plan de validation. -----	259
Figure D.2: Résidus et valeurs observées des variations de largeur du plan de validation. -----	259
Figure D.3: Résidus et lot d'essais des variations de largeur du plan de validation. ---	260

Figure D.4 : Distribution normale des résidus des variations de longueur du plan de validation. -----	260
Figure D.5 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur du plan de validation. -----	261
Figure D.6 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur du plan de validation.	261
Figure D.7 : Distribution normale des résidus des TRS du plan de validation. -----	262
Figure D.8 : Résidus et valeurs observées des TRS du plan de validation. -----	262
Figure D.9 : Résidus et lot d'essais des TRS du plan de validation. -----	263

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

- ANOVA : *Analyse of variance* ; analyse de la variance.
- CIM : *Ceramic injection molding* ; moulage par injection de céramique.
- CPIM : *Ceramic powder injection molding* ; moulage par injection de poudres de céramique.
- d_{50} : Diamètre médian de particule d'un lot de poudres (50% masse retenue).
- DFL : *Debind flow lines*, défauts de lignes d'écoulement du liant dans une pièce déliantée.
- DOE : *Design of experiment* ; planification statistique d'expériences.
- EDM : *Electro discharge machining* ; usinage par électroérosion.
- EDS : *Energy dispersive X-Ray spectrometry* ; spectrométrie des rayons X en dispersion d'énergie.
- LPIM : *Low-pressure injection molding* ; moulage par injection à basse pression de poudres.
- MEB : Microscope électronique à balayage.
- MIM : *Metal injection molding*; moulage par injection de métal.
- MPIM : *Metal powder injection molding*; moulage par injection de poudres métalliques.
- PIM : *Powder injection molding* ; moulage par injection de poudres.
- P/M : *Powder metallurgy* ; métallurgie des poudres par pressage et frittage de poudres.
- SL : *Solid loading* ; charge volumique de poudres d'un mélange PIM.
- T_f : Température de fusion.
- TGA : *Thermogravimetric analysis*; analyses thermogravimétriques.
- TRS : *Transversal rupture strength* ; résistance en flexion.
- μ -PIM : *micro-injection powder molding* ; micro injection de poudres.

LISTE DES ANNEXES

A. “Standard test Method for Corrosion of Surgical Instruments”-----	229
B. Détails des analyses statistiques du plan de base-----	230
C. Détails des analyses statistiques du plan de base sans centre-----	242
D. Détails des analyses statistiques du plan de validation-----	259

INTRODUCTION

La définition de ce projet de maîtrise provient de Maetta Sciences inc., une PME fondée en juin 2003 par cinq associés, dont quatre sont des ingénieurs diplômés de l'École Polytechnique de Montréal qui se sont donnés comme mandat d'offrir des solutions personnalisées en moulage par injection de poudres et ce, pour des petites et moyennes séries de production et du prototypage rapide, de pièces complexes destinées à diverses applications. Ses activités de recherche et développement s'effectuent à l'Institut des matériaux industriels, du Conseil National de Recherche du Canada (IMI-CNRC) de Boucherville, dans des locaux destinés aux entreprises en démarrage qui œuvrent dans la création de nouveaux matériaux et/ou de procédés de fabrication novateurs.

La demande de l'entreprise est d'optimiser les conditions de déliantage et préfrittage de pièces issues de l'injection à basse pression d'un mélange de poudres d'acier inoxydable 316L en vue d'applications biomédicales. Le procédé de moulage par injection de poudres est une technique de mise en œuvre de pièces à leur forme presque finale, ce qui permet la réalisation de géométries complexes pour des matériaux de toute nature (métal, céramique, combinaisons novatrices) aux propriétés mécaniques élevées mais à faibles coûts. Les économies proviennent principalement de la réduction, voire de l'élimination complète des opérations secondaires de mise en forme, comme l'usinage, de même que la réduction des pertes de matériel.

Ce procédé se déroule par étapes. D'abord, le mélange homogène d'une poudre et d'un liant est injecté dans un moule pour produire une pièce à vert, laquelle présente déjà la forme finale désirée. Le liant est ensuite retiré de manière contrôlée afin de conserver la géométrie brute de moulage. Enfin, elle est frittée, c'est-à-dire chauffée de manière à ce que la diffusion atomique permette la cohésion à l'état solide des particules, d'où une densification de la pièce qui lui confère ses propriétés et ses dimensions finales.

Ainsi, à la fin du procédé, la pièce possède la même forme qu'au début mais avec des dimensions réduites. Dans toute cette séquence, c'est le déliantage qui est l'étape critique du procédé. Et comme l'entreprise Maetta Science inc. se spécialise dans le moulage à basse pression, c'est une technique de déliantage par capillarité, aussi appelée déliantage dans la mèche, qui est utilisée pour ce projet.

La revue de la littérature permettra donc de mieux comprendre les relations entre ce type d'injection et cette procédure de déliantage de même que d'identifier les défis technologiques qui y sont reliés. Concrètement, une pièce adéquatement déliantée doit, en plus de garder sa géométrie à vert, conserver ses dimensions brutes après moulage, présenter une résistance mécanique suffisante pour lui permettre de subir le traitement de frittage et avoir un minimum de résidus carbonés provenant du liant dégradé.

La première partie de ce mémoire permet également de démontrer en quoi ce procédé de mise en œuvre est si bien adapté pour répondre aux besoins des applications biomédicales où l'acier 316L est utilisé. Les caractéristiques et propriétés de cet alliage sont également présentées. De même, l'ampleur de la demande pour ce type de pièces explique l'intérêt de l'entreprise à se positionner dans ce marché.

L'entreprise Maetta Sciences inc. possède des ressources limitées alors que les paramètres de la procédure de déliantage sont nombreux et leurs interactions paraissent compliquées. Dans ce contexte de recherche appliquée, des expériences statistiquement planifiées sont toutes indiquées pour extraire le maximum d'information avec le minimum d'essais. Elles permettent de décortiquer des phénomènes complexes même si ces derniers demeurent mal compris. Bien utilisée, c'est donc une méthode particulièrement performante pour démêler les effets de facteurs nombreux (jusqu'à 15 en même temps !) et obtenir des conclusions faciles à mettre en pratique même, si d'un point de vue strictement scientifique, tout ne peut s'expliquer clairement.

Le deuxième chapitre présente les procédures expérimentales et définit plus concrètement les objectifs du projet. On y décrit aussi plus spécifiquement la méthode statistique employée, de même que tous les détails concernant les expériences réalisées, le matériel et les équipements utilisés, la technique de déliantage dans la mèche et la récolte de toutes les données expérimentales. Le chapitre suivant présente l'ensemble des résultats bruts obtenus. Autant que possible, ces derniers sont montrés sous forme de graphiques pour une meilleure compréhension. Cette partie contient aussi les images micrographiques réalisées sur les divers matériaux et les relevés de température.

Le quatrième chapitre présente l'analyse des résultats et discussions. On y retrouve des analyses sur le matériel à vert, sur les données des pièces déliantées du premier plan expérimental puis sur celles du deuxième plan expérimental de validation. À la fin, des analyses complémentaires sont présentées et portent, entre autres, sur des corrélations entre les divers plans expérimentaux, sur les relations avec les analyses microstructurales, de même que sur d'autres observations plus générales extraites de l'ensemble des essais et des équipements utilisés.

Enfin, la conclusion permet de rappeler les objectifs et le contexte de ce projet de même que les résultats les plus pertinents, c'est-à-dire ceux qui apportent les contributions les plus importantes en regard des attentes de l'entreprise. De plus, des recommandations sont présentées afin d'améliorer les résultats de futures expériences et pour proposer de nouvelles pistes de recherche qui devraient conduire à une meilleure compréhension du procédé de moulage par injection de poudres ainsi qu'à une efficacité accrue menant à de nouveaux gains de productivité.

Chapitre 1 – Revue de littérature

1.1. Moulage par injection de poudres

1.1.1. Généralités

Le moulage par injection de poudres (*Powder Injection Molding* ou PIM) est une technologie relativement récente de mise en œuvre de petites pièces de géométrie complexe à leur forme presque finale (*near net-shape*). Apparue vers 1920, ce procédé, qui combine rapidité de production et précision de forme de la plasturgie aux propriétés mécaniques élevées de la métallurgie des poudres conventionnelle (P/M), ne s'est commercialement répandu que dans les années 1980 [1].

Le PIM est constitué de quatre sous-procédés séquentiels (Figure 1.1). La première étape consiste en l'élaboration d'un mélange (*feedstock*) homogène d'une poudre et d'un liant (*binder*), ce dernier étant lui-même une combinaison de divers polymères. En général, il est granulé pour faciliter son transport vers la presse d'injection. Ce mélange est ensuite injecté dans un moule pour former la pièce brute, ou pièce à vert (*green part*), laquelle possède déjà la géométrie finale désirée [1].

Le liant, ne servant que de véhicule temporaire pour la mise en forme des particules de poudre, est retiré de la pièce lors de la délicate étape de déliantage (*debinding*). Enfin, la pièce déliantée, ou pièce à brun (*brown part*), est densifiée presque à la densité théorique du matériau par une opération de frittage (*sintering*) déterminant ainsi ses propriétés et ses dimensions finales. Cette dernière étape de chauffage à haute température, mais sous le point de fusion du matériau, est un procédé commun à toutes les autres techniques de métallurgie des poudres et de consolidation des céramiques [1].

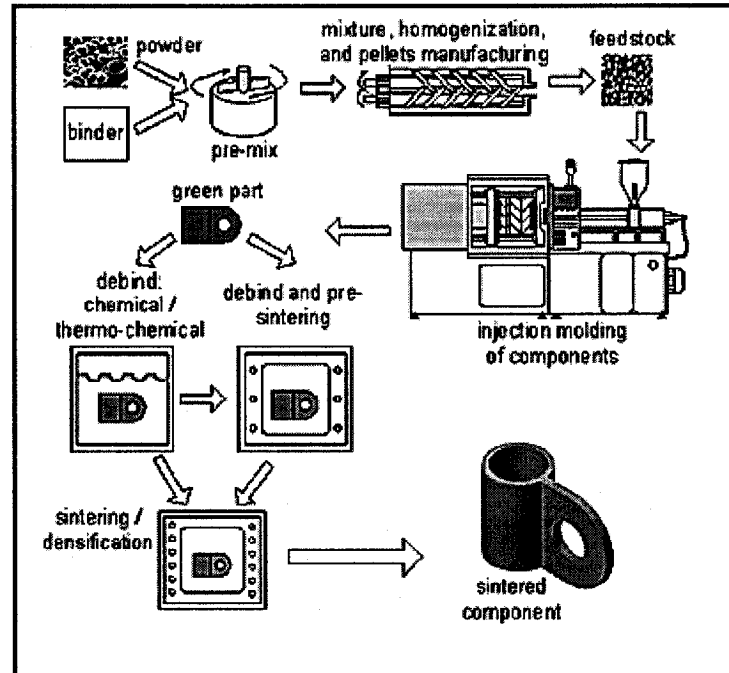


Figure 1.1 : Schéma du procédé de moulage par injection de poudres [2].

Un mélange type de PIM contenant une charge volumique de poudre (*solid loading* ou SL) de 60-65%, la pièce à haute densité (95-99%) subit un important retrait dimensionnel (*linear shrink*) de 14 à 20% lors du frittage. Pour que cette densification considérable s'effectue sans déformation, il est essentiel que la distribution de poudre dans le liant reste parfaitement uniforme dans la pièce à vert [1, 3, 4]. Des opérations secondaires peuvent être effectuées sur la pièce frittée (*sintered part*) : densification supplémentaire, rectification par usinage, traitements thermiques et/ou de surface [1].

Le PIM possède plusieurs variantes, selon la nature des poudres, mais aussi selon les combinaisons poudre-polymères, les techniques et équipements de moulage (presses d'injection), les déliantages et les fours de frittage utilisés. Dans le cas des métaux, il devient le moulage par injection de poudres de métal (*Metal Powder Injection Molding* ou MPIM) ou le moulage par injection de métal (*Metal Injection Molding* ou MIM). Dans le cas des céramiques, ces acronymes correspondent alors à CPIM ou CIM [1].

1.1.2. Matériaux et applications

Le procédé PIM concurrence d'autres techniques de mise en forme comme : le moulage par injection des plastiques, la coulée sous pression et en cire perdue, l'usinage, l'estampillage, la compaction traditionnelle (P/M) et le pressage isostatique à froid de poudres, la coulée en barbotine [1, 3, 5, 6]. Les attributs de base de cette technologie sont : complexité de la forme, propriétés mécaniques élevées, tolérances dimensionnelles étroites, flexibilité du choix de matériaux et faibles coûts de production. Plus spécifiquement, c'est la méthode la moins coûteuse pour produire de petites pièces minces et complexes en matériaux de haute performance [1, 5, 7].

En effet, la petite taille (0,1-20 μm) et la forme quasi sphérique des particules des poudres typiquement utilisées en PIM permettent une densification élevée en frittage (95-99% théorique), sans pression additionnelle, résultant généralement en des propriétés comparables aux matériaux corroyés [1, 5].

Par contre, ces propriétés varient grandement d'un fabricant de pièces PIM à l'autre. Ceci s'explique d'abord par la densité de la pièce frittée : plus le matériau s'approche de sa densité théorique, plus ses propriétés s'approchent de celles des matériaux de corroyage. Par exemple, pour de l'acier 316L PIM densifié entre 93 et 100%, on rapporte une limite d'écoulement respectivement entre 170 et 345 MPa [1].

L'autre source de variation découle du contrôle des impuretés (carbone, oxygène, azote) lors des processus de déliantage et de frittage. Ainsi, un acier Fe-2Ni (sans carbone), ayant une limite d'écoulement d'environ 190 MPa et un allongement de 30%, voit sa résistance augmenter à 1320 MPa et son allongement réduit à 1%, suite à une addition de seulement 0,5% massique de carbone [1].

Cependant, la propriété la plus intéressante des pièces PIM est la résistance en corrosion des aciers inoxydables car leur mise en œuvre résulte en un très faible contenu en carbone et en une microstructure isotropique moins poreuse qu'en P/M, ce qui augmente leur résistance à la piqûration [1, 4, 5]. En général, une pièce en acier inoxydable PIM très dense et réalisée sans contamination résiste aussi bien, sinon mieux, en corrosion que celles issues des autres procédés [1]. Cette isotropie aide aussi à éliminer l'effet d'orientation dans les matériaux magnétiques doux [5]. Par contre, dans les systèmes ferreux concernés (ex. Fe-2Ni, Fe-3Si), le magnétisme est aussi fortement influencé par la densité et les impuretés [1, 5].

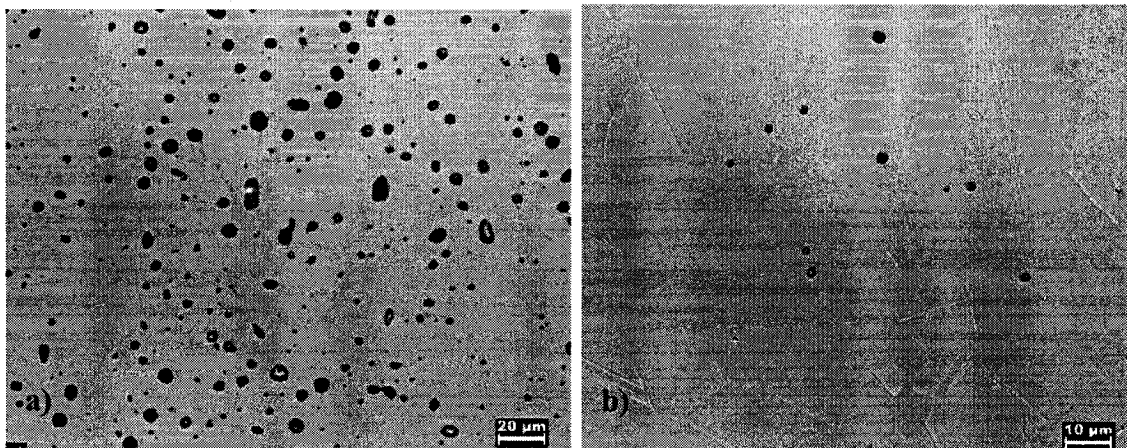


Figure 1.2 : Microstructures typiques d'acier 316L PIM (fritté à 1360°C dans l'H₂).
a) 97% de densité théorique b) 99,5% de densité théorique [8].

Les propriétés dynamiques (allongement, ténacité) en PIM dépendent surtout de la structure des pores [1]. Lorsqu'ils sont petits et sphériques (Figure 1.2), ils offrent une grande résistance à la propagation de fissures, résultant en une ténacité similaire aux matériaux issus des autres procédés [1, 7]. Par contre, l'amélioration de la résistance en fatigue provient surtout du durcissement en surface de la pièce [1]. Enfin, des pores fermés et isolés assurent l'étanchéité de la pièce [4, 7].

Bien que ce soit l'accessibilité aux poudres fines nécessaires au procédé qui prime dans le choix de la matière en PIM, la plupart des matériaux classiques d'ingénierie, sauf l'aluminium, le verre, le plomb et l'étain, sont disponibles. Les alliages ferreux (aciers, aciers inoxydables et à outils), les alliages fer-nickel et toutes les céramiques communes (à base d'alumine) sont les poudres les plus utilisées. Les aciers inoxydables les plus populaires sont le 316L, qui combine résistances mécanique et en corrosion élevées, et le 17-4PH, sujet au durcissement structural [1]. Des nitrures (ex. SiN_3), des carbures (ex. SiC), des alliages de cuivre, de tungstène, de nickel, de cobalt et divers composites (ex. Cu-W, Cu-Mo) sont aussi couramment employés. De nouveaux matériaux s'ajoutent constamment à la liste : aciers maraging, nitrurés et inoxydables duplex, alliages de titane, nitrures d'aluminium et de silicium [1, 5].

Des matériaux spéciaux, difficiles, voire impossibles à mettre en forme autrement, sont aussi couramment utilisés : superalliages de nickel, intermétalliques, métaux précieux (ex. or, argent), réfractaires (point de fusion $> 2000^\circ\text{C}$) et composites aux renforts de fibres céramiques [1]. La possibilité de mélanger une variété de poudres frittées, de même nature ou non, donne lieu à la formation d'alliages *in situ* (par diffusion des éléments en frittage) ou à la création de matériaux inédits [1, 4, 5, 9]. Le co-moulage, une autre variante du PIM où deux mélanges sont combinés lors de leur injection simultanée dans le moule, permet la fabrication de matériaux à structure laminée, pouvant mener à une barrière anticorrosion, une surface plus résistante à l'usure, une interconnexion électrique ou un matériau à très haute ténacité [1].

Une série de pièces complexes peuvent être fabriquées selon un large éventail de densités et ce, de manière constante et reproductible. Ainsi, des composantes peuvent être frittées pour créer spécifiquement des structures plus poreuses, à faible densité, dont les propriétés ouvrent de nouveaux champs d'application : isolateurs, filtres, noyaux de coulée en moule, oxydes solides pour piles à combustible, substrats de catalyseur, composants structuraux légers en composite métal/céramique [9].

Bien que ce procédé se démarque surtout pour des pièces aux propriétés élevées (Figure 1.3), les applications courantes sont les biens de consommation de masse et le marché de niche [10]. D'abord utilisé pour l'industrie automobile [4], le PIM permet la fabrication à grande échelle de composantes d'appareils électroniques (ex. boîtiers de circuits intégrés, aimants de disques durs, dissipateurs de chaleur), d'électroménagers, d'armes à feu, d'équipement sportifs (ex. club de golf, crampons de chaussures) d'outils à main, d'articles de cuisine et de bureaux, des bijoux, des bracelets et boîtiers de montres, des montures de lunettes, des serrures, etc. [1, 5, 10, 11].

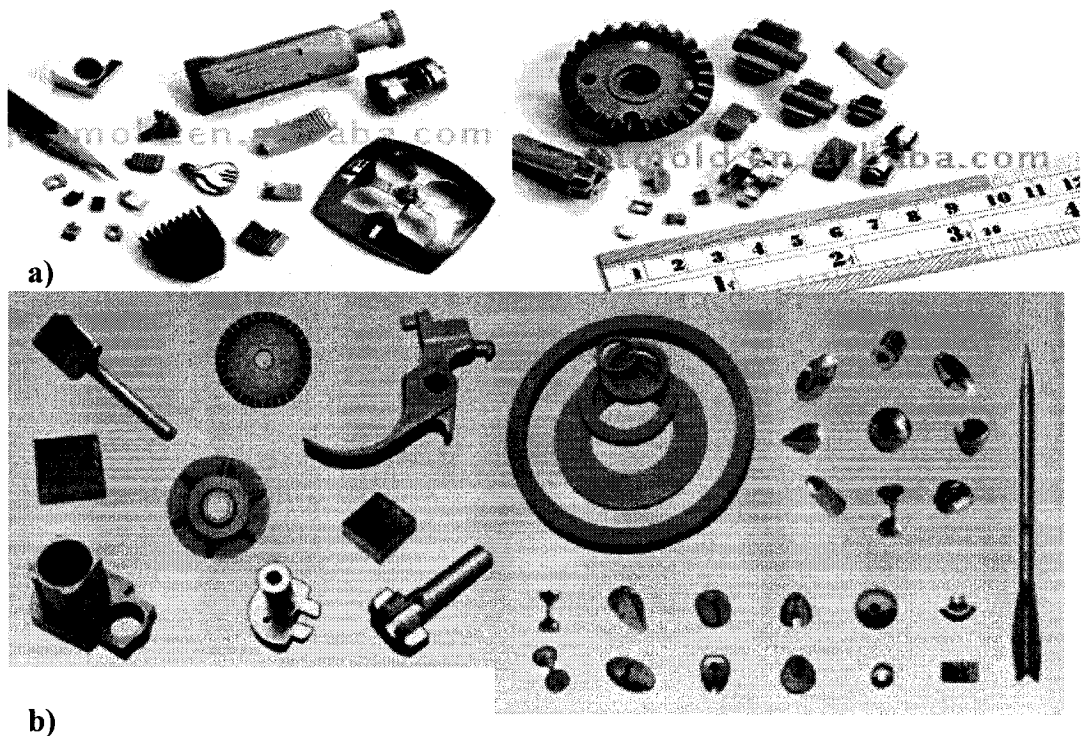


Figure 1.3 : Exemples de pièces métalliques produites par PIM.
Fabricants: a) GMT Global Inc. [12], b) BAM Ltd. [13].

Les marchés spécifiques sont reliés aux domaines médical, dentaire, aéronautique, aérospatial, militaire, aux industries chimique, pétrolière et gazière ainsi que de nombreuses autres tels : outils de coupe, interrupteurs, connecteurs hydrauliques, embouts de lance à jet de sable [1, 7, 11, 14].

Enfin, la micro injection de poudre (micro PIM ou μ -PIM) répond aux besoins de miniaturisation de l'industrie en permettant la fabrication de masse de technologies microsystèmes (*micro-electromechanical systems* ou *MEMS*), dispositifs microscopiques combinant composants mécaniques et électroniques, hautement recherchés dans le domaine militaire, médical, électronique, optique, chimique, automobile et des communications [15, 16]. Ces micropièces (Figure 1.4) peuvent être utilisées dans des micromoteurs, actuateurs, senseurs, microvalves et implants biomédicaux [10].

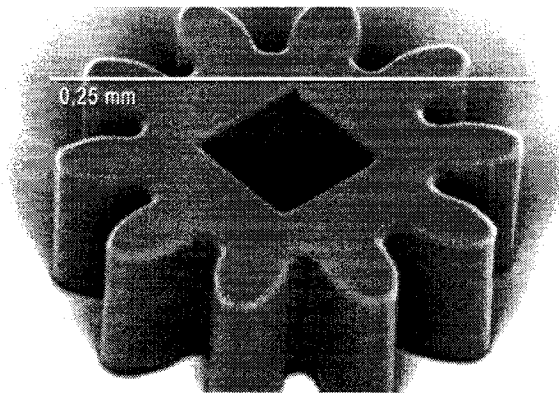


Figure 1.4 : Exemple de composante produite par micro PIM [17].

À partir de poudres très fines ($0,01\text{-}1,0\ \mu\text{m}$) et de liants appropriés, le μ -PIM donne des MEMS aux propriétés spécifiques, d'une précision ($\sim 5\ \mu\text{m}$) et d'une complexité géométrique plus considérable et à meilleurs coûts que les autres procédés de micro-fabrication [15, 16, 17]. Il assure aussi une meilleure reproductibilité que le micro-usinage [15]. Les micro-moules sont obtenus par usinage (*CNC machining* ou *Electro Discharge Machining*) ou par procédés chimiques (ex. lithographie) [17]. De plus, le μ -PIM pourrait exploiter le retrait de densification pour miniaturiser, par des moulages itératifs de répliques « positives » et « négatives », un premier moule usiné aux dimensions finales voulues, pour la fabrication en série d'une micropièce [15].

1.1.3. Avantages et limites

La complexité de formes à faibles coûts caractérise le PIM. Ces derniers sont décisifs en production de pièces et dépendent des coûts des moules et des poudres, du nombre de cavité par moule, du volume de production, des détails de fabrication, des exigences de livraison, du taux horaire de travail, des tolérances et du fini de surface [1].

Les moules, d'une durée de vie de 100 000 à 300 000 pièces, étant moins coûteux qu'en moulage conventionnel ou en cire perdue et avec un coût des presses moins élevés qu'en P/M, l'investissement en capital est moindre [4, 9, 10]. De plus, la productivité élevée (15 à 20 secondes par pièce au lieu de 15-20 min/pièce en usinage [6]) permet même à certaines petites séries de production (2 000-10 000 pièces/an) le remboursement rapide du coût des moules ce qui assure sa rentabilité [1, 4, 7]. Cependant, les meilleures applications PIM sont à plus de 50 000 pièces/an. Pour des productions $\geq 250\,000$ pièces/an, des moules à cavités multiples (jusqu'à 16) permettent d'atteindre des taux de production allant de 300 000 à 500 000 pièces par jour [1].

Dans toute géométrie complexe, l'économie de coûts résulte surtout de la réduction considérable, voire de l'élimination complète, des opérations secondaires (polissage, usinage, perçage, alésage) normalement requises pour des pièces de précision en raison du bon fini de surface et des tolérances élevées (Tableau 1.1) obtenus après frittage [1, 9, 10]. En coulée en cire perdue, la pièce doit souvent être entièrement retouchée pour atteindre ces caractéristiques [20]. Or, les coûts d'usinage sont fortement influencés par l'usinabilité du matériau, c'est-à-dire la facilité à l'usiner par rapport à l'acier AISI 1212. Ainsi, un matériel aisé à usiner (ex. aciers $<0,5\%C$) est plus dispendieux tandis que celui moins usinable réduit la durée de vie des outils de coupe ce qui rend cette opération plus longue et plus onéreuse. À cause de leur facilité à s'écrouir et leur grande résistance mécanique, les aciers inoxydables sont difficiles à usiner [18].

Tableau 1.1 : Écarts-types caractéristiques de pièces PIM [1].

Particularité	Meilleures ($\pm$)	Typiques ($\pm$)
Angle	0,1°	2°
Densité	0,2%	1%
Masse	0,1%	0,4%
Dimension	0,05%	0,3%
Dimension absolue	0,04 mm	0,1 mm
Diamètre d'un trou	0,04%	0,1%
Position d'un trou	0,1%	0,3%
Planéité	0,10%	0,20%
Parallélisme	0,20%	0,30%
Ovalisation	0,30%	0,30%
Perpendicularité	0,1% ou 0,1°	0,2% ou 0,3°
Rugosité	0,4 μ m	10 μ m

Devant être moins du dixième de la plus petite épaisseur de la pièce, la taille des particules impose son épaisseur minimale de section et limite la définition des bords, même si typiquement plusieurs particules sont nécessaires pour remplir une dimension. La limite conceptuelle du rayon d'une arête est de 0,05 mm et de 0,1 mm pour un coin. Des variations d'épaisseur pouvant résulter en un gauchissement (*warpage*) de la pièce en frittage, on limite souvent cette dernière par un facteur 2, mais des variations de section de 10, voire de 100 fois sont réalisables [1].

La taille maximale dépend du coût des moules, des poudres et des équipements de fabrication car une grosse pièce implique l'utilisation d'équipements plus volumineux, lesquels sont plus dispendieux et plus difficiles à opérer. De plus, l'utilisation d'une plus grande quantité de matériel engendre une augmentation des coûts de production mais ceux-ci peuvent s'amortir par une augmentation de volume produit. La plus grande limite est liée au déliantage car le temps nécessaire pour retirer le liant dépend de l'épaisseur de section. Ainsi une pièce PIM type a une dimension maximale de 100 mm, un volume total de 100 cm³ et une épaisseur de section entre 10 et 50 mm [1]. Ce procédé est plus intéressant pour de petites dimensions, ce explique que le gros des activités de vente PIM soit pour des pièces ferreuses de moins de 20 g [4].

Mais, avec des efforts particuliers, la taille peut être augmentée jusqu'à plus de 10 kg [1]. Ainsi, pour contourner la limite théorique de faisabilité en déliantage (épaisseur de 6,35 mm), une pièce massive de 83 mm a été réalisée à l'aide d'un mélange aqueux : le déliantage est alors remplacé par l'évaporation du liant avant le frittage [19].

La flexibilité de design (Tableau 1.2) s'illustre aussi par des filetages (internes ou externes), des inscriptions (logos, noms, numéros) et des textures (motifs alvéolés) pouvant être moulés directement sur la pièce [1, 20]. Le PIM est le meilleur procédé pour créer des géométries internes complexes [14] : ouverture en D, goujons, trous clavetés, carrés, hexagonaux, borgnes et à fond plat [1]. De plus, à l'aide d'un liant plastifiant, des formes creuses et allongées, à multiples cavités ou autres formes complexes, peuvent être extrudées [3]. Toutefois, la fabrication d'une géométrie simple ou à symétrie axiale n'est en général pas compétitive par rapport à l'usinage, au P/M ou aux autres techniques de coulées [1].

Tableau 1.2 : Indications nominales du design d'une pièce PIM [1].

Restrictions	Caractéristiques désirées
Pas de cavités fermées	Variation graduelle d'épaisseur de section
Rayon de coins > 0,075 mm	Masse inférieure à 100 g
Diamètre minimal d'un trou de 0,1 mm	Assemblage d'une seule pièce
Gamme de masse entre 0,02 g et 20 kg	Petits ratios géométriques
Aucun dégagement sur alésage interne	Dimension la plus grande < 100 mm
2° d'inclinaison sur une longue pièce	Épaisseur de section < 10 mm
Épaisseur minimale de 0,2 mm	Surfaces planes de support

La plupart des déchets à vert (ex. pièce défectueuse) pouvant être recyclés, le PIM permet une utilisation quasi sans perte de matière, ce qui est d'autant plus avantageux qu'elle est coûteuse (ex. métaux réfractaires et précieux) [1, 9, 10]. En effet, les particules fines sont difficiles à produire et leur manipulation pose un réel problème de santé (inhalation) [1].

Leur très grande surface spécifique rendent ces poudres réactives à l'oxygène, voire pyrophorique, agglomérantes et difficiles à mouiller par les liants, ce qui oblige souvent à les utiliser sous un gaz inerte avant de les enduire d'un surfactant. L'autre défi est d'obtenir une variété de composition à prix compétitifs et une homogénéité à l'échelle submicronique [15]. Des recherches indiquent qu'avec des poudres atomisées à l'eau, irrégulières et plus grossières (80% : 22-45 μm) que celles atomisées au gaz (sphériques, 80% <22 μm), on peut obtenir des pièces aux propriétés mécaniques comparables à celles corroyées [21]. D'autres études montrent le potentiel d'automatisation des étapes du procédé même pour des pièces micromécaniques tridimensionnelles complexes (μ -PIM). La réduction des manipulations humaines est garante d'une meilleure qualité et permet d'envisager la production de pièces actuellement rentables qu'à un seuil d'un million de pièces/an [22].

Des variations de densité à vert (mélange inhomogène, ségrégation ou séparation poudre-liant), dans une pièce d'apparence parfaite, induisent une densification non uniforme résultant en des déformations de la pièce frittée [1]. Ainsi, l'utilisation d'un système de contrôle en temps réel permettant de repérer les zones moins denses vient améliorer la productivité du procédé [4]. Le bon surdimensionnement des moules exige de connaître le retrait linéaire exact lequel varie énormément selon le mélange, les étapes du procédé et les opérations secondaires. Il est parfois plus facile et rentable de jouer sur les paramètres du procédé que de ré usiner le moule pour atteindre les tolérances [10].

L'industrie étant encore assez petite, ses défis les plus importants sont de développer des normes, combler le déficit de données sur les propriétés, commercialiser la technologie, personnaliser les équipements, éduquer les utilisateurs, contrer la pénurie de main d'œuvre et qualifier les fournisseurs et les marchands [1, 2]. Même si des séminaires et de la littérature éducative existent maintenant à ce sujet, ils n'arrivent cependant pas à dissiper complètement la confusion initiale provenant du grand nombre de variantes du procédé [1].

1.1.4. Contexte économique

Après une croissance soutenue de 50% par année à ses débuts en 1980, la production industrielle mondiale du PIM totalisait un peu moins de 300 millions \$US en 1995. La majorité des produits étaient métalliques (30-35% céramiques; 5-10% carbures) [1]. En 1996, il était estimé qu'à peine 1% des 50 000 tonnes de pièces métalliques coulées et destinées au marché américain de l'automobile étaient mise en forme par PIM [23]. Or, après avoir maintenu des taux annuels près de 32% durant la décennie 1990, l'industrie PIM croît maintenant à un rythme de près de 22% depuis l'an 2000 [1].

Ainsi, l'industrie du PIM (MIM et CIM) est devenue pratiquement milliardaire en 2003 et il est prévu que les ventes mondiales atteindront les 2 milliards \$US au cours de la prochaine décennie. Les autres phénomènes observés au cours de ces années est la globalisation du marché ainsi que le déplacement des industries de l'Amérique du Nord et de l'Europe vers l'est : Chine, Inde, Europe de l'Est et même l'Afrique [15]. Plus précisément, en 2005 le marché global du MIM était estimé à environ 382 millions \$US et, avec une croissance annuelle moyenne projetée de 8,5%, il devrait atteindre près de 571 millions \$US en 2009 [24]. En 2004, le total des contrats MIM des manufacturiers d'Amérique du Nord était de 100 à 125 millions \$US dont près de la moitié étaient destiné au marché industriel (aéronautique, défense, électronique, télécommunications), c'est-à-dire autres que les domaines de l'automobile et médical [25].

Le potentiel de cette technologie pour produire des pièces existantes à meilleurs coûts n'est pas encore complètement exploité [15]. Des efforts doivent être mis pour identifier les opportunités d'affaires, éduquer et bâtir la confiance des consommateurs tout en rendant le procédé encore plus compétitif [24]. Le PIM est le meilleur procédé pouvant répondre aux besoins de réduction et de miniaturisation d'une variété d'industries [15]. De plus, étant une technologie P/M, il est plus compatible avec le concept de développement durable par son niveau d'efficacité environnementale résultant en des économies considérables en matériel, en énergie et en main d'œuvre [26].

1.2. Acier 316L pour applications biomédicales

1.2.1. Caractéristiques des biomatériaux

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants (synthétiques ou naturels, solides ou parfois liquides) utilisés dans des équipements médicaux ou conçus pour interagir avec des systèmes biologiques. Leur biocompatibilité est leur capacité à performer dans une application spécifique avec une réponse appropriée de l'hôte. Par exemple, un implant vasculaire ne doit pas être envahi de cellules, tandis qu'un implant intra osseux doit l'encourager [27]. Ils sont de natures diverses: polymères (ex. silicone, téflon, hydrogel), céramiques (ex. alumine, verre), métaux (ex. aciers inoxydables, titane), composites (ex. fibres de carbone). Ces matériaux se présentent sous une variété de forme (ex. pièce moulée ou usinée, revêtement, fibre, film, mousse, tissu) et sont souvent combinés (ex. implant métallique recouvert d'hydroxyapatite) [27, 28].

Rarement utilisés pour eux même (Figure 1.5), ils ne peuvent pas être étudiés sans considérer les dispositifs biomédicaux (instruments ou implants) dans lesquels ils sont intégrés ainsi que leur réponse à l'environnement [27]. Ils ne doivent pas provoquer de toxicité (migration de matière hors du matériau), de rejet, de lésions ni d'autres effets nocifs sur les fonctions biologiques [28].

La forte demande pour des composantes biocompatibles de meilleure qualité, surtout pour de petites pièces complexes, plus durables et à meilleurs coûts, permet au PIM de se démarquer avantageusement par une production plus économique à grand volume [29]. Les instruments médicaux en aciers inoxydables fabriqués par PIM (Figure 1.6) ont des propriétés comparables aux pièces corroyées ou coulées [30]. De plus, le fini de surface très lisse des pièces métalliques PIM est idéal pour des instruments d'endoscopie [6]. Pour les céramiques, ce fini plus uniforme leur confère un module de rupture plus étroit, d'où une meilleure résistance en flexion qui prolonge nettement la durée de vie des prothèses ainsi produites [29].

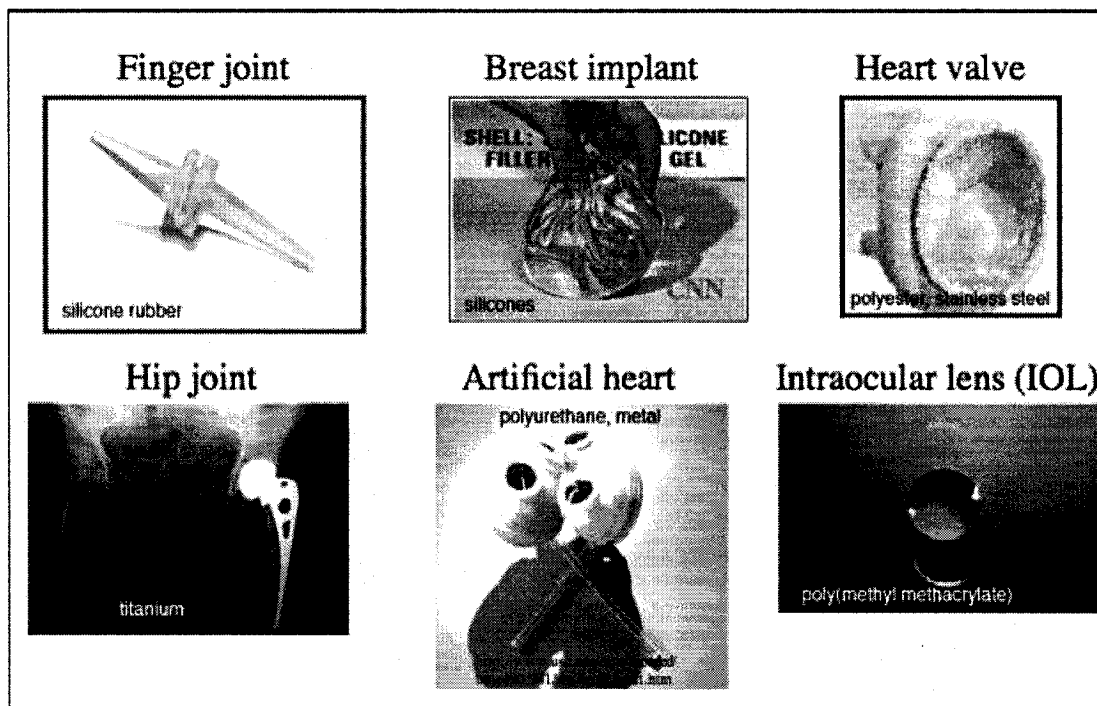


Figure 1.5 : Exemples de dispositifs biomédicaux de nature variée [28].

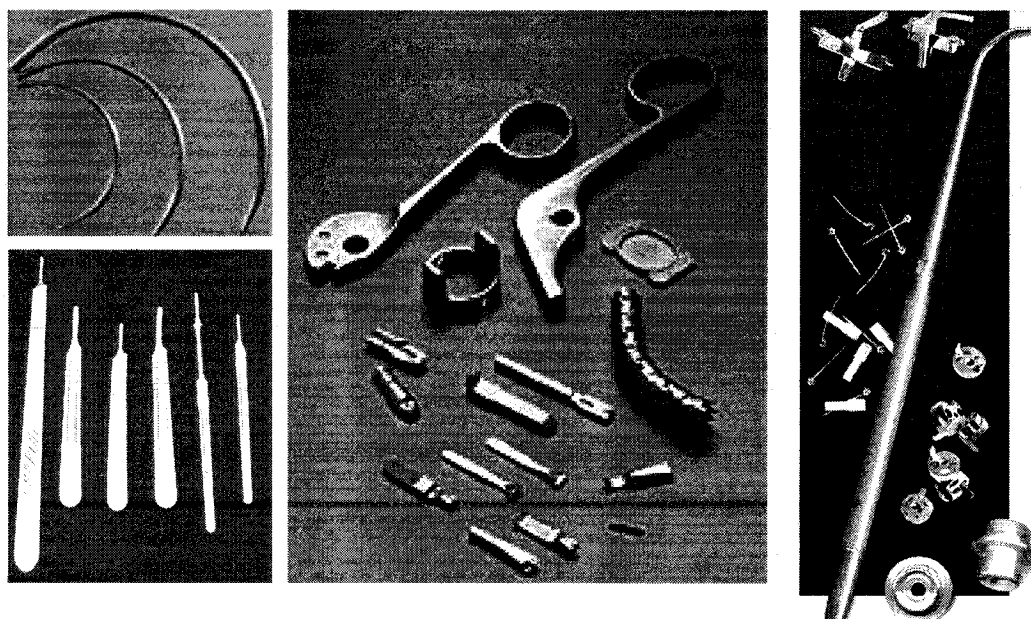


Figure 1.6 : Pièces PIM d'instruments chirurgicaux en acier inoxydable [31, 32, 33].

1.2.2. Propriétés et applications du 316L

L'acier 316L (ou S31603 selon le code UNS¹) est une nuance normalisée AISI² d'acier inoxydable austénitique dont la matrice ferreuse contient typiquement (% massique) : 16-18%Cr, 10-14%Ni, % 0-2%Mn, 2-3%Mo, max 1,00%Si, max 0,03%S, max 0,03%C, max 0,045%P et max 0,03%N [34, 35]. La classe des austénitiques compte pour près de 70% de tous les aciers inoxydables produits aux États-Unis en raison de leur remarquable résistance à la corrosion généralisée, laquelle provient du chrome (> 12%) qui permet, en milieu oxydant, la formation d'un film passif (~1 nm) s'opposant à la mise en solution des ions Fe^{2+} [35].

La faible teneur en carbone (L = *low carbon*) de la nuance 316L améliore sa soudabilité et sa résistance à la piqûration tandis que le molybdène (2-4%) améliore sa résistance à la corrosion par oxydation et par piqûration en milieu chloré [34, 35]. Il se comporte bien dans plusieurs milieux agressifs (eau de mer, atmosphère sévèrement contaminée) et résiste aux attaques de divers produits chimiques (acides acétique, formique, citrique et tartrique, anhydride phtalique, acétate de cellulose, aldéhydes) [34].

Comme tous les aciers de type « inox », le 316L peut s'oxyder sous certaines conditions. Même s'il résiste à la corrosion sous contraintes, l'amorce de piqûres sur un défaut de surface (ex. porosité ouverte) ou aux joints de grains peut se produire après sensibilisation. Ce phénomène résulte de la précipitation intergranulaire de carbures de chrome lors d'un refroidissement lent et crée, localement, une zone de métal dépassivée (< 10% Cr) : la région devient alors anodique par rapport au centre du grain [34, 35].

¹ Unified Numering System : identifie les aciers et alliages utilisés commercialement aux États-Unis

² American Iron and Steel Institute

Étant particulièrement « sensible » entre 500-800°C, il est préférable de mettre en forme cet acier à haute température (950-1150°C) puis de le refroidir très rapidement (trempe à l'eau). Le bas niveau de carbone de cet alliage aide à prévenir cette problématique lors de sa mise en forme [34, 35].

La structure cubique à faces centrées à l'ambiante du 316L, résultant de sa forte teneur en nickel, lui confère des propriétés mécaniques élevées tant en conditions cryogéniques (-270°C) qu'à haute température (870-925°C), car l'absence de transition ductile-fragile chez cet acier non magnétique lui permet de conserver ses bonnes propriétés dynamiques (ductilité et ténacité) à très basse température [34, 35].

Par contre, l'augmentation de résistance et de dureté ne sont possibles que par un travail à froid [34, 35]. Bien que sensible au grossissement de la taille des grains, il conserve une ductilité élevée [35]. Même si les aciers inoxydables austénitiques sont plus faciles à mettre en forme que les autres, la combinaison de caractéristiques du 316L (taux d'écrouissage, résistance mécanique, ductilité, ténacité, écart entre limites d'écoulement et ultime élevé, conductivité thermique faible) en fait un acier de formabilité moindre que les aciers à bas carbone [34].

Le premier atomiseur au gaz commercial produisait déjà des poudres fines sphériques de 316L dès 1970, ce qui en fait une des poudres métalliques les plus accessibles pour les divers procédés de la métallurgie des poudres et pour le PIM en particulier [15]. Par la plus grande densité qu'il permet, ce procédé produit des pièces en 316L plus résistantes en corrosion que celles fabriquées par P/M [36]. Il a aussi été démontré que les instruments chirurgicaux en acier inoxydable 316L fabriqués par PIM rencontrent toutes les normes (voir annexe A, p.229) spécifiques à cet usage [30].

À titre d'exemple, une broche médicale carénée en 316L (Figure 1.7), fabriquée par l'entreprise *Kinetics* (Wilsonville, USA) et pour laquelle elle a reçue un *Award of Distinction* (MPIF Award – MIM parts 2007), permet d'illustrer la performance du procédé PIM pour de petites pièces complexes en 316L d'application biomédicale [37].

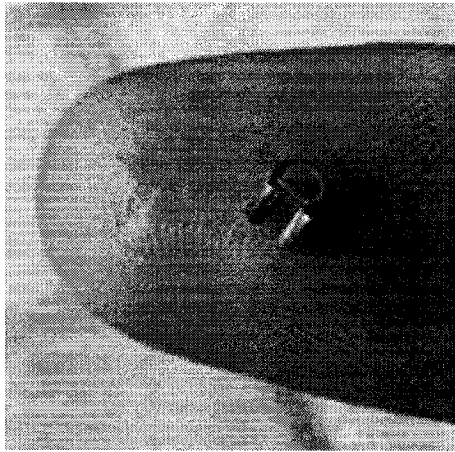


Figure 1.7 : Implant pour la chirurgie arthroscopique de la coiffe des rotateurs [37].

Cet implant, qui sécurise un tendon fixé à l'os de l'épaule, est une pièce critique de la chirurgie réparatrice par arthroscopie de la coiffe des rotateurs. Sa réalisation par MIM remplace un assemblage soudé au laser de trois pièces métalliques fabriquées par EDM, ce qui réduit le temps de production des deux tiers [37].

1.3. Délantage et préfrittage dans la mèche

1.3.1. Injection à basse pression

Le moulage de poudres par injection à basse pression (*Low-pressure injection molding* ou LPIM) est une variante du procédé PIM où la mise en forme d'une suspension poudre-liant de faible viscosité ($1-10^3$ Pa·s) se fait à des pressions d'injection inférieures à 0,7 - 0,8 MPa. Les systèmes utilisés sont peu connus puisqu'aucun équipement commercial n'est disponible. Pourtant, les avantages du LPIM sont nombreux : faibles coûts des équipements, beaucoup moins volumineux, coûts énergétiques et d'entretien moindres, diminution de la contamination du mélange, réduction des contraintes résiduelles et de la séparation poudre-liant dans les pièces à vert, ce qui résulte en moins de défauts [38, 39, 40, 41, 42]. Ainsi, une presse hydraulique (vis d'extrusion horizontale et piston) de type Arburg Allrounder 570C® ($1930 \times 6115 \times 2235$ mm³) d'une capacité d'alimentation de 0,904 litre peut remplir un moule de $570 \times 570 \times 300$ mm³ avec une pression d'injection maximale de 230 MPa [43]. En comparaison, un système pneumatique (air comprimé) de faibles dimensions ($700 \times 700 \times 1000$ mm³), développé pour la LPIM, a une capacité de 0,5 litre qui permet le remplissage d'un moule de $120 \times 120 \times 140$ mm³ avec une pression d'injection de 0,3-0,8 MPa [40].

Comme les moules utilisés subissent moins d'abrasion et sont soumis à de faibles forces de serrage, ils sont moins dispendieux et leur durée de vie est meilleure [39, 40, 41, 42]. Ceci permet même l'utilisation de matériaux non métalliques, voire de moules mous (ex. résine époxy, silicone), qui produisent un meilleur fini de surface [39]. Qui plus est, cette production facile et rapide des moules ouvre la voie à des productions de petits et moyens volumes de petites pièces complexes de même qu'à du prototypage rapide (1 à 10 000 pièces/an) [38, 39, 42, 44]. La variété de poudres utilisées explique le potentiel commercial du LPIM pour des applications en aéronautique, aérospatiale, automobile, microélectronique, biomédical et en consommation de masse [38].

Par contre, la mise en forme de pièces de plus de 10 cm de long est difficile et les tolérances finales (frittées) sont mal connues [38, 39]. En effet, la pression de maintien plus élevée appliquée par le piston-plongeur du système hydraulique sur le mélange, durant son refroidissement dans le moule, contrecarre plus efficacement le retrait dimensionnel et enlève plus de défauts internes qu'en basse pression, d'où un meilleur contrôle du procédé [45].

La condition critique en LPIM est la faible viscosité du mélange afin que le remplissage du moule soit complet et uniforme. Celle-ci dépend de plusieurs variables : taux de cisaillement, température, interactions poudre-liant, particules (forme, distribution de taille, surface spécifique, densité tassée, chimie de surface) et charge volumique de poudres (*solid loading* ou SL) [38, 39, 40].

La plupart des mélanges ont un ratio poudre-liant qui présente un léger excès de liant (2-5%vol.) par rapport à leur SL critique, cas où les particules sont tassées au maximum et où tout l'espace interparticulaire est rempli de liant. Un manque de liant augmente la viscosité qui rend le moulage difficile et emprisonne des poches d'air (fissures en démoulage). En quantité excessive, il génère une trop faible viscosité qui permet l'échappement du mélange à travers le moule (défauts d'ébarbage ou *flashing*) et la séparation des poudres qui conduit à des inhomogénéités dans la pièce à vert (densification non-uniforme). De plus, en nuisant au contact entre particules, cet excès favorise l'affaissement (*slumping*) des pièces en déliantage. La charge critique, déterminée par diverses méthodes expérimentales, varie avec la nature et la densité tassée des poudres, cette dernière étant maximisée (distribution de taille, formes des particules) afin de limiter le retrait dimensionnel [46]. L'homogénéité de mélange se vérifie par des mesures de densité à vert (indice du SL réel) et de viscosité (rhéomètre) constantes durant le procédé [39, 46].

Pour l'injection à basse pression, une fois la poudre choisie (particule sphériques idéales) et le SL optimisé, la seule manière de réduire la viscosité du mélange passe par la diminution de celle des liants, ce qui limite leur choix à des solutions diluées de polymères ou à des systèmes polymérisables [38].

Dans la première approche, on trouve les liants thermoplastiques qui présentent un comportement idéal rhéofluidisant (*shear thinning*) où, à une température donnée, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement [38, 39, 40]. Ces liants, à $\frac{2}{3}$ cires (ex. paraffine, microcristalline, carnauba, abeille) et $\frac{1}{3}$ polymères de faibles poids moléculaires (ex polypropylène, polyéthylène) et auxquels sont ajoutés des additifs (ex. acides oléique ou stérique) permettant d'ajuster leur propriétés, sont des systèmes robustes et applicables à tous types de matériaux (Tableau 1.3) et sont largement utilisés en raison leur faible viscosité, leur bas point de fusion et leur bonne mouillabilité des poudres [47].

Tableau 1.3 : Exemples de liants thermoplastiques utilisés en PIM et en LPIM [47].

Poudre	Liant (%masse)	SL (%vol.)	Densité (g/cm ³)	T° moulage (°C)	Viscosité (Pa·s)	Résistance (MPa)
1,6 µm AlN	50CP-45PP-4AS	63	2,41	129	40	3
0,4 µm Al ₂ O ₃	65PP-30CP-5AS	60	2,74	130	45	8
0,4 µm Fe	94PE-6AO	49	4,95	110	90	6
0,4 µm Fe	60CP-40PE	48	4,90	120	35	5
0,4 µm Fe	55CP-45PP-5AS	61	5,12	150	19	20
2,5 µm Mo	60CP-35PP-5AS	58	5,97	113	200	7
10 µm acier inox	55CP-45PP-5AS	67	5,60	130	14	---
12 µm acier outil	60CP-20PP-10CC- 1AS	52	4,46	102	20	10
1 µm W-10Cu	60CP-35PP-5AS	64	11,41	135	55	6

AS=Acide Stérique

AO=Acide Oléique

CC=Cire Carnauba

PE=Polyéthylène

PP=Polypropylène

CP=Cire
Paraffine

De plus, le peu d'orientation de leurs courtes chaînes polymériques, lors de l'injection, favorise l'homogénéité de la pièce et leur volatilité élevée facilite leur décomposition lors du déliantage [47]. En absence de réactions avec les poudres, il est possible d'utiliser des systèmes aqueux avec des moules poreux, comme pour la technique de coulée en barbotine des céramiques, qui présentent l'avantage d'être plus sécuritaires pour la santé et l'environnement [38].

Dans la deuxième approche rencontrée en LPIM, la viscosité de liants thermodurcissables est diminuée par l'utilisation de précurseurs à petits poids moléculaires (monomères ou oligomères). La réaction de réticulation est activée dans le moule sous l'action combinée de chaleur et d'un catalyseur préalablement ajouté. La coulée en gel (*gelcasting*) est une variante de cette méthode, où un gel se forme dans le moule (minutes à heures) sous l'influence de catalyseur et de chaleur, qui présente le grand avantage de remplacer la première étape de déliantage par un séchage [38].

Dans tous les cas, le liant idéal doit en plus présenter de faibles variations de viscosité en moulage mais élevées et rapides en refroidissement, de bonnes rigidité et résistance après démoulage, une bonne adhérence aux particules, une passivité chimique et une stabilité thermique. Il doit aussi être peu coûteux, facile à obtenir et sécuritaire à l'emploi. Étant donné qu'un seul produit ne peut répondre à toutes ces exigences, les liants sont donc des mélanges de divers composants. Le composant majeur, le plus important en termes de quantité, dicte ses propriétés principales permettant la mise en forme en moulage de même que le choix du procédé de déliantage [46, 47]. La résistance en flexion des pièces à vert dépend de la nature de ce composant mais aussi de l'interaction entre le liant et les particules, de même que du degré de friction interparticulaire donc de la forme, de la surface et de la distribution de taille des particules [48].

1.3.2. Principes de base du déliantage

Le liant a une influence primordiale sur le procédé PIM mais une fois accompli son rôle de transport et de maintien des particules, il doit être retiré avant le frittage afin d'éviter les déformations, les fissures ou la contamination de la pièce [3, 47, 48]. Le déliantage est l'étape la plus complexe et la plus critique en PIM puisque le ramollissement du composant majeur le rend incapable de supporter les effets de la gravité, des gradients de température et des poches de vapeur internes dans la pièce, ce qui résulte en un déplacement des particules causant la perte de la forme [48]. Ainsi, l'utilisation d'un liant à plusieurs composants, combiné à des étapes successives de déliantage, permet aussi son élimination dans le plus court laps de temps possible tout en minimisant les impacts négatifs sur la pièce [47, 48].

Les procédés de déliantage sont classés en deux catégories : thermique et avec solvants. Ces derniers incluent les extractions par solvant, supercritique et par condensation de vapeur ainsi que la dépolymérisation catalytique. Toutes ces méthodes sont basées sur la dissolution sélective du composant majeur du liant, ce qui cause peu de déformations des pièces. Même si elles peuvent être rapides et automatisables (ex. procédé catalytique), elles requièrent des équipements spécialisés et la manipulation des produits chimiques présente des risques pour la santé et l'environnement [48].

Les procédés thermiques utilisent la chaleur pour évaporer, dégrader ou extraire le liant à l'état liquide. Le déliantage thermique, la technique la plus « primitive », est un chauffage très lent sous faibles pressions et débits de gaz qui permet l'enlèvement du liant et le frittage de la pièce en une seule étape et dans le même équipement. Cette méthode très longue (jours !) mène souvent à des déformations de même qu'à de possibles contaminations du four et des pièces. Le déliantage par oxydation, qui utilise la chaleur et l'air pour brûler le liant tout en donnant une rigidité à la pièce, est un processus lent mais très efficace pour enlever les résidus carbonés. Il n'est applicable qu'aux céramiques et autres matériaux faiblement réactifs à l'oxygène [48].

C'est pourquoi beaucoup de déliantages thermiques sont assistés par l'effet de mèche (*wicking*) car le liant liquéfié par la chaleur est extrait par l'effet capillaire d'un substrat poreux (support solide ou lit de poudres) en contact avec la pièce. Cette technique, applicable à une variété de liants, est facile à maîtriser et permet des taux initiaux rapides de déliantage. Par contre, des déformations et de la contamination par adhésion du matériau mèche sur la pièce sont possibles [48].

En pratique, un déliantage combine plus d'une technique selon deux grandes étapes. La première, souvent une extraction par solvant ou dans la mèche, ouvre le réseau de pores et permet de retirer la phase de remplissage (*filler*), c'est-à-dire le composant majeur qui représente 30 à 98% de la masse du liant. Ensuite, un traitement thermique va évaporer ou dégrader le liant résiduel, ou phase de squelette (*backbone*), qui est en général un polymère à longue chaîne ayant la capacité de conserver la forme de la pièce partiellement déliantée. La pièce déliantée, appelée aussi pièce à brun, est très fragile (Figure 1.8) ce qui explique que la deuxième opération de déliantage est souvent effectuée lors des premières étapes du frittage. Elle peut aussi constituer la dernière étape d'une des techniques de déliantage mais, dans ce cas, elle inclut alors une procédure de préfrittage pour assurer un minimum de cohésion des particules et conserver la forme de la pièce [14, 48].

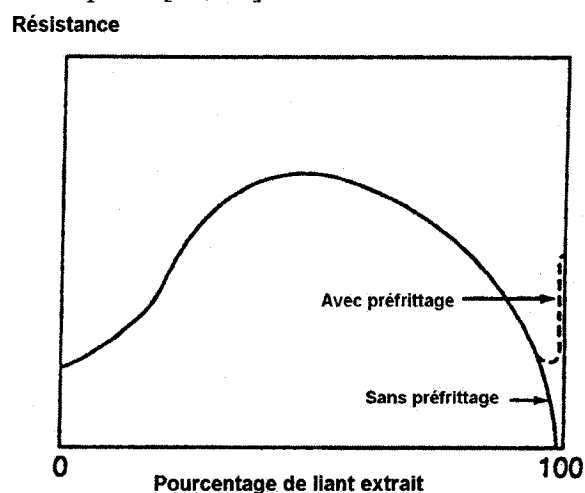


Figure 1.8 : Résistance conceptuelle d'une pièce selon la quantité de liant [48].

Même si la majorité des défauts du procédé PIM sont liés au déliantage (Tableau 1.4), cette opération met également en relief les problèmes de non-uniformité de la densité des pièces à vert, lesquels proviennent du mélange (inhomogénéité) et/ou de l'injection (séparation poudre-liant, mauvais remplissage, contraintes résiduelles) [48, 49]. Les défauts de déliantage courants sont : ampoule (*blistering*), déformation (*distortion*), affaissement (*slumping*), dépression localisée (*pin-hole*), séparation des lignes d'écoulements de moulage (*moulding joint-line separation*), ségrégation poudre-liant et fissure (*cracking*) [14].

La plupart de défauts, surtout les déformations et les fissures, résultent de l'affaiblissement de la pièce lors du ramollissement de la phase de remplissage d'où l'importance de l'extraire avec le minimum de variation volumique. Les liants ayant des coefficients d'expansions thermiques nettement plus élevés que les poudres, il faut aussi éviter une exposition à des gradients thermiques (chauffage non uniforme et/ou très rapide), une oxydation localisée et les variations d'épaisseur de la pièce, puisque le liant s'échappe préférentiellement par la section la plus mince [48].

La présence d'un défaut interne de moulage (ex. bulle, cavité) permet l'accumulation d'une poche de vapeur qui va soit remonter et éclater en surface (ampoule) soit s'échapper de la pièce par fissuration [48]. Un excès de surfactant, petites molécules à volatilité très élevée, semble augmenter le risque de fissures et d'ampoules [39].

L'autre grande problématique est le contrôle du niveau de carbone qui se fait par le choix des vitesses de chauffe et de l'atmosphère de traitement (nature et débit de gaz) au stade final de dégradation thermique [48]. En effet, une quantité importante de résidus carbonés en frittage peut, par un processus de diffusion, résulter en une modification de la composition chimique locale ou globale, donc des propriétés du matériau de la pièce [3].

Tableau 1.4 : Causes de divers défauts en déliantage [48].

Défaut	Source typique	Correctifs suggérés
Ampoule	Vapeur interne.	Diminuer le taux de chauffe et les impuretés dans la poudre.
	Air emprisonné.	Meilleure désaération en mélange et injection.
Ségrégation	Ségrégation de polymères.	Choisir des polymères plus solubles entre eux.
	Séparation des poudres.	Augmenter la charge de poudres (SL).
	Cristallisation des polymères	Choisir des polymères plus amorphes.
Fissure	Lignes de fusion en moulage.	Ajuster les paramètres de moulage et injection.
	Réarrangement particulaire.	Augmenter la charge de poudres (SL).
	Structure faible.	Ajouter des particules de plus petite taille.
	Support inégal.	Procurer un meilleur support à la pièce.
	Variation de sections mince-épaisse.	Changement plus graduel des sections de la pièce.
Déformation	Chauffage non uniforme.	Chauffage plus lent, température du four plus stable.
	Contraintes résiduelles des polymères.	Utiliser des polymères à chaînes plus courtes.
	Variation de sections mince-épaisse.	Diminuer la taille des particules, changer le design de la pièce.
Carbone élevé	Mauvaise sélection de polymères.	Choisir un polymère moins réactif à la poudre.
	Contamination des polymères.	Chauffage lent, maintien à basse température plus long, débit de gaz plus grand.
	Mauvaise extraction des polymères.	Changer la nature de l'atmosphère.
	Atmosphère.	Augmenter le débit de gaz.
Affaissement	Friction interparticulaire faible.	Ajout de fines particules non sphériques.
Suie	Décomposition des polymères.	Augmenter le débit de gaz, ajouter un oxydant.
	Composition chimique du polymère.	Choisir un polymère contenant des groupes oxygène.

1.3.3. Déliaantage par capillarité

En termes de valeur et tonnage de pièces fabriquées en PIM, le délantage par capillarité est de loin la technique la plus utilisée des liants thermoplastiques pour une variété de matériaux (ex. carbures, céramiques, réfractaires, aciers inoxydables) et pour presque toutes les pièces massives. En effet, leur enfouissement dans un lit de poudres (Figure 1.9) leur procure une chaleur et un support plus uniformes qui aident à prévenir les déformations [48]. Ces avantages expliquent que ce délantage soit privilégié pour les liants à faible viscosité développés pour le LPIM puisque ces derniers sont particulièrement vulnérables aux déplacements de particules (faible résistance) durant cette étape critique [42, 50]. D'ailleurs, ce traitement est utilisé depuis près de 50 ans pour réaliser de grosses pièces (épaisseur > 20 mm) faites de fines poudres (< 1 μm) de céramique et misent en forme par LPIM [41].

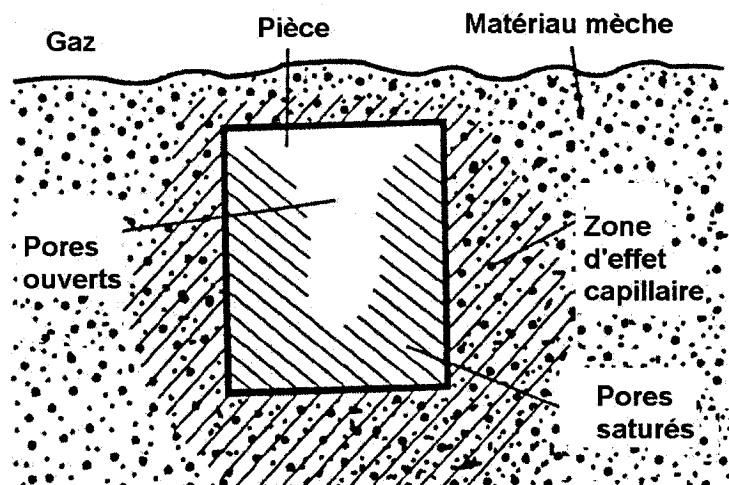


Figure 1.9 : Délantage par effet de mèche d'une pièce dans un lit de poudres [48].

Le principe de la méthode est simple. Le chauffage de la pièce enfouie dans le substrat poreux, aussi appelé matériau mèche, permet la fusion du liant qui sature alors complètement l'espace interparticulaire. Ce dernier est ensuite aspiré par un effet capillaire vers les surfaces en contact avec le lit de poudres, lequel ne contient aucun liant en début de traitement. Ainsi, un gradient de saturation permet aux petits pores du substrat d'extraire graduellement le liant des pores plus larges de la pièce [48].

L'examen d'une courbe type de la vitesse de déliantage (% perte massique de liant / h) en fonction de la perte massique (%) révèle la présence de quatre phases distinctes en déliantage par capillarité (Figure 1.10) : une perte très rapide suivie d'un taux constant puis de deux diminutions successives du taux de déliantage [51].

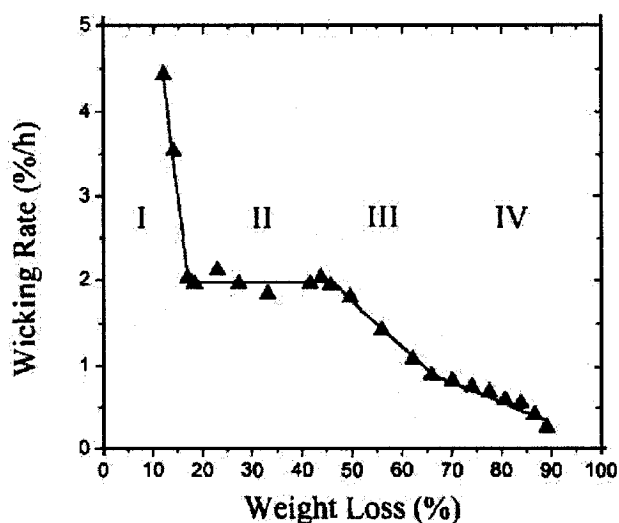


Figure 1.10 : Phases observées en déliantage par capillarité [51].

La cinétique de ce déliantage, associée à la structure des pores dans la pièce, peut être décrite par la variation de saturation S (Figure 1.11) qui définit le ratio du volume de pores contenant du liant au volume interparticulaire libre [48, 51].

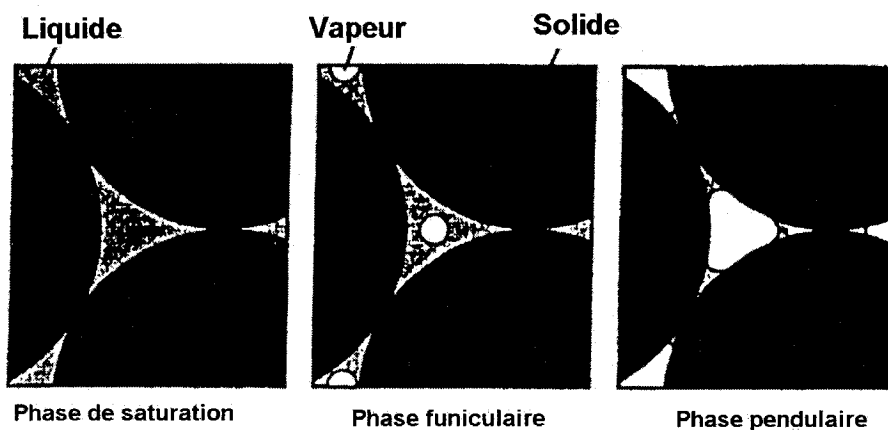


Figure 1.11 : Structures des pores dans la pièce selon leur niveau de saturation [48].

Le premier régime de sortie du liant résulte de la pression hydraulique exercée par son expansion thermique nettement plus élevée que celle des poudres. Comme le moulage s'effectue à une charge en solide un peu inférieure au SL critique, l'excès de liant ($S > 1$) qui en résulte exerce une poussée supplémentaire. La pression diminue rapidement pour laisser place au régime capillaire, caractérisé par l'extraction constante du liant par les forces capillaires provenant de la différence de taille des pores de la mèche et de la pièce. C'est le stade de saturation ($S = 1$) : le volume de liant est égal à celui de l'espace interparticulaire [50, 51].

Le ralentissement qui suit est associé au stade funiculaire ($S < 1$) où le liant liquide reste une phase continue dans un réseau interconnecté de pores ouverts. Il se déplace toujours des gros pores vers les plus fins par différence de pressions capillaires, ce qui permet sa redistribution et une uniformisation de la saturation de la pièce. C'est aussi à ce stade (~50% perte) que l'augmentation de la taille et la diminution de distribution de taille des pores dans la pièce cessent. La pièce est donc plus homogène et moins susceptible aux défauts de déliantage [50, 51, 52, 53, 54].

La dernière étape présente une vitesse très lente car au stade pendulaire ($S \ll 1$), le liant résiduel est discontinu et confiné aux régions de contacts interparticulaires sous forme d'anneaux : l'effet de mèche s'arrête pour cause de saturation irréductible. L'élimination complète du liant exige donc leur évaporation ou leur dégradation à l'aide d'un traitement thermique [48, 50, 51]. Comme ces anneaux pendulaires sont la source de la résistance maximale de la pièce (Figure 1.8), deux options sont disponibles pour le déliantage thermique final. La pièce peut être refroidie, après avoir extrait près de 50% massique du liant, puis sortie de la mèche pour éliminer les résidus carbonés dans les premières étapes du frittage. Sinon, le chauffage peut se poursuivre dans le lit de poudres et la température est augmentée en fin de traitement pour effectuer un préfrittage, ce qui assurera une bonne résistance à la pièce complètement déliantée. Par contre, la mèche peut rester collée à la surface de la pièce [48].

De plus, le faible contact entre l'atmosphère et la pièce empêche l'enlèvement de tous les résidus carbonés. Ainsi, un traitement thermique à 1000°C sous argon peut laisser, selon les polymères, de 0,11 à 10,51% masse de carbone supplémentaire aux poudres, ce qui peut être désastreux pour les propriétés de certains matériaux, notamment, la résistance en corrosion des aciers inoxydables. Des précautions doivent donc être prises en frittage pour s'assurer du respect de la composition finale de la pièce [48].

Au stade pendulaire, l'échappement des résidus gazeux par diffusion dans la pièce puis dans la mèche jusqu'à la surface du lit de poudres, se fait sans accumulation de pression pouvant causer des déformations ou des fissures [49, 50]. Ainsi, l'identification de la transition funiculaire à pendulaire permet de débiter la pyrolyse au bon moment, ce qui diminue la durée du déliantage et minimise les défauts. Comme le stade funiculaire est de courte durée, il est suggéré en pratique d'augmenter la vitesse de chauffage dès la fin de la deuxième phase, soit le stade capillaire de saturation [50].

La cinétique de l'effet de mèche contrôlée par perméation permet d'estimer la durée du déliantage par capillarité par la relation suivante :

$$t = \frac{4,5\phi^2\eta H^2 D_w}{\gamma(1-\phi)^3 D(D-D_w)}$$

où t est la durée, ϕ la charge volumique en solide (SL) du mélange, η la viscosité du liant, H l'épaisseur de la pièce, γ l'énergie de surface du liant, D la taille des particules de la pièce et D_w la taille des particules du matériau mèche (*wick*). La durée du déliantage augmente donc avec le carré de l'épaisseur de section de la pièce mais diminue avec l'augmentation de la taille des particules de la pièce (Figure 1.12). Il y a aussi corrélation entre la réduction du temps de déliantage et de petites particules de mèche car la taille des pores dépend de celle des particules et les forces capillaires tirant sur le liant ne sont possibles que si les pores de mèche sont plus petits que ceux de la pièce. De meilleurs taux de déliantage sont observés (Figure 1.13) dans une mèche de poudres fines à faible densité tassée, donc ayant un volume élevé de petits pores [48].

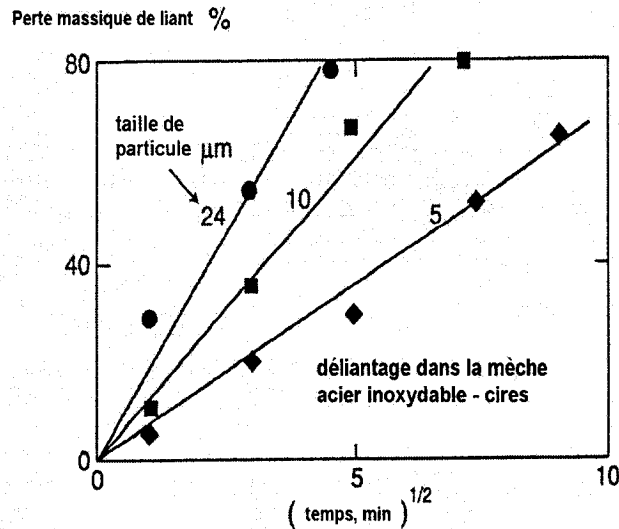


Figure 1.12 : Liant extrait selon racine carrée du temps de déliantage capillaire [48].

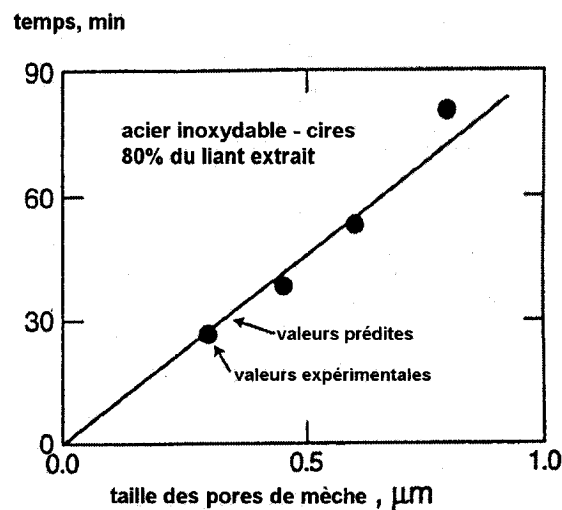


Figure 1.13 : Durée de déliantage capillaire selon la taille des pores de mèche [48].

L'extraction du liant implique l'écoulement de fluides à travers les réseaux de pores des deux matériaux sous forme de liquide et/ou de vapeur, et dépend de leur perméabilité respective (Figure 1.14). Des pores saturés ($S > 0,9$) sont imperméables aux gaz, ce qui force le déplacement de chaque fluide par un chemin différent : le liquide dans les pores saturés et la vapeur dans les pores vides. La pression capillaire déplace le liquide des plus grosses porosités vers les plus petites, ce qui explique qu'éventuellement la vapeur circule dans le réseau de pores plus larges et le liquide à travers les pores plus petits [48].

Comme l'extraction du liquide débute en surface de la pièce, la distance parcourue par le liant pour s'échapper en cours de traitement augmente et ce, d'autant que la pièce est épaisse [49]. Des simulations numériques et des observations directes d'écoulement de liant dans la mèche confirment la relation entre la durée du déliantage et le carré de l'épaisseur de section lorsque la porosité (pièce et mèche) est constante [52, 55, 56].

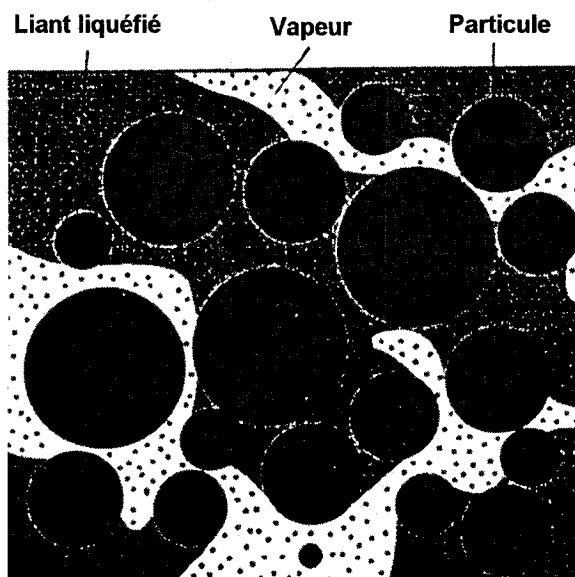


Figure 1.14 : Interpénétration schématique de deux fluides dans une pièce poreuse [48].

L'écoulement du liant s'arrête en phase pendulaire ($S < 0,2$). À ce stade, sa dégradation thermique devient sécuritaire (sans risque de défauts) car l'ouverture et l'interconnexion des pores sont complètes. Les forces capillaires qui retiennent les anneaux pendulaires de liant donnent la résistance à la pièce mais causent aussi le déplacement des particules. Dans les pièces où la charge en solide est inférieure au SL critique, ce réarrangement particulaire se fait au détriment des zones les moins denses de la pièce : le liant est retenu plus longtemps dans les régions plus denses et la taille des gros pores peut augmenter au point de causer une fissure. C'est donc un effet capillaire qui accentue les inhomogénéités à vert [48].

La perméabilité et la pression capillaire dans le substrat poreux, évaluées par un appareil mesurant la pénétration du liant dans la mèche, permettent de prédire avec précision la durée totale du déliantage par capillarité. La perméabilité, reflet de la fluidité du liant liquide, est essentiellement liée à la porosité du substrat. La pression capillaire, nécessaire à l'avancée du front de liant dans la mèche, est fonction de la différence de taille des particules, de la saturation des pores, de la perméabilité de la mèche (porosité), de l'angle de contact liant-particules (mouillabilité), de la tension de surface et de la pression externe appliquée sur le système [55].

Un déliantage capillaire effectué avec une pression négative (vide) diminue la durée de traitement en augmentant les forces capillaires dans la mèche et en favorisant un meilleur contact entre le lit de poudre et la pièce. De plus, la pression exercée par la mèche contre la pièce augmente la friction interparticulaire, ce qui diminue les risques d'ampoules et de fissures liées aux accumulations de vapeur dans la pièce en cours de traitement [39, 42]. Par exemple, le déliantage partiel (~50%masse) dans la mèche d'une pièce en céramique (10 mm d'épais, poudres de 0,5 μm) peut prendre jusqu'à 70 heures à pression atmosphérique contre quatre heures sous vide [42].

Le matériau mèche utilisé peut être toutes poudres fines placées autour de la pièce : alumine, graphite, alumine recouverte de graphite, silice, argile, zircone [48]. Les céramiques sont des matériaux d'ingénierie non métalliques et inorganiques. L'alumine (oxyde d'aluminium ou Al_2O_3) est probablement le matériau le plus utilisé dans les productions de diverses céramiques techniques en raison de ses propriétés (dureté élevée, résistance à l'usure et à la corrosion, faible conductivité thermique) de même que la disponibilité et les faibles coûts de fabrication de ces poudres. Ces dernières sont souvent obtenues sous forme d'alumine calcinée à partir de bauxite par le procédé Bayer [57].

L'alumine ($T_f = 2054 \pm 6^\circ\text{C}$) se présente sous différentes structures cristallines appelées polymorphes. L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) peut être amorphe ($\rho = 3,40 \text{ g/cm}^3$) ou hexagonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) : c'est la forme corindon ($\rho = 3,96 \text{ g/cm}^3$). Elle se trouve aussi comme trihydroxyde d'aluminium selon une structure orthorhombique (Boehmite $\gamma\text{-AlO-OH}$; $\rho = 3,01 \text{ g/cm}^3$) ou monoclinique (Bayerite $\alpha\text{-Al(OH)}_3$; $\rho = 2,53 \text{ g/cm}^3$) [58].

Une augmentation de porosité dans la mèche améliore la perméabilité mais diminue la pression capillaire [56]. Par contre, une petite taille de particules de mèche diminue la durée totale du déliantage [57]. Les observations directes d'écoulement du liant dans la mèche montrent aussi une concordance presque parfaite entre la géométrie de la pièce et la forme du front externe d'avancée du liant dans la mèche (Figure 1.15) [59].

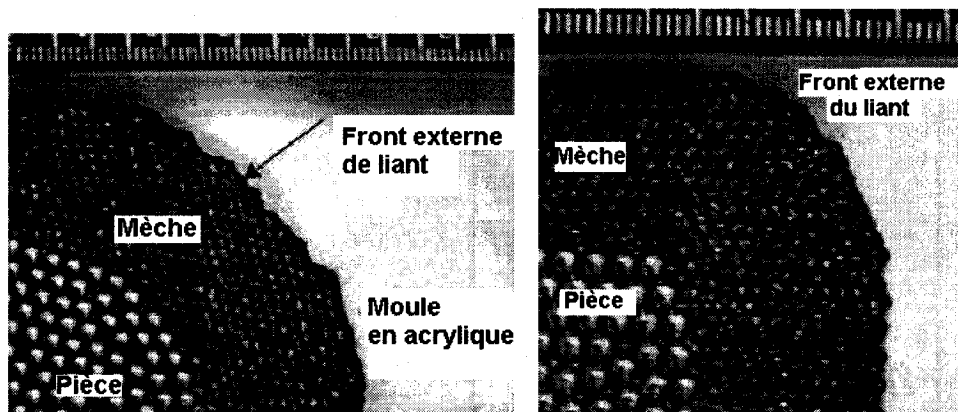


Figure 1.15 : Géométrie d'une pièce et forme du front externe de liant dans la mèche [59].

La présence d'instabilités (Figure 1.16) ou de digitations (*fingering effect*) dans l'avancée du front du liant liquide dans la mèche, sous une pression capillaire isotrope, amène une diminution locale de la force capillaire qui retarde sa succion hors de la pièce à cet endroit. Comme cette situation est surtout associée à des variations locales de rugosité de surfaces des particules de mèche, il est recommandé d'utiliser une poudre plus uniforme (surface, taille et distribution de taille) et de bien la compacter [56, 59]. Ceci présente en plus l'avantage d'augmenter la surface de contact avec la pièce et améliore encore plus le taux de déliantage [52].

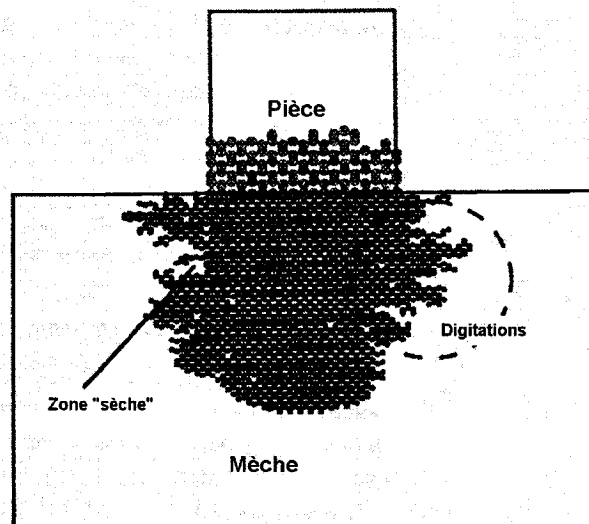


Figure 1.16 : Instabilité de l'avancée du front du liant dans la mèche [56].

En l'absence de problèmes de mélange et d'injection, le maintien de la forme et des dimensions (écart-type : 0,1%) est possible avec un déliantage bien contrôlé. Le choix de la température est fondamental car même si le taux d'extraction du liant augmente avec elle, il en va de même pour la probabilité d'apparition des défauts. Le chauffage doit donc être lent durant la phase de dégradation/évaporation du liant (type : 130-340°C). Divers profils thermiques sont utilisés durant cette phase d'ouverture des pores dans la pièce. Il peut consister en une montée de 5°C/min jusqu'à 250°C suivi d'un maintien jusqu'à ce qu'au moins 50% du liant soit retiré. La pièce est ensuite refroidie puis nettoyée avant d'être traitée en frittage. Une fois les pores ouverts, il n'y a plus de sensibilité en chauffage et des montées jusqu'à 10°C/min sont utilisées. L'oxygène favorise la dégradation finale mais peut être source de problèmes en frittage [48].

On suggère d'autres profils (Figure 1.17) avec un chauffage moyen de 1 à 3°C/min jusqu'à 450-600°C suivi d'un maintien de trois à six heures mais, en début de traitement (< 250°C), la montée en température est beaucoup plus petite soit entre 0,2 et 0,5°C/min [49, 51, 53]. Des analyses thermogravimétriques (TGA) et en calorimétrie à balayage différentiel (DSC) identifient précisément les températures de dégradation et de fusion du mélange poudres-liant [53].

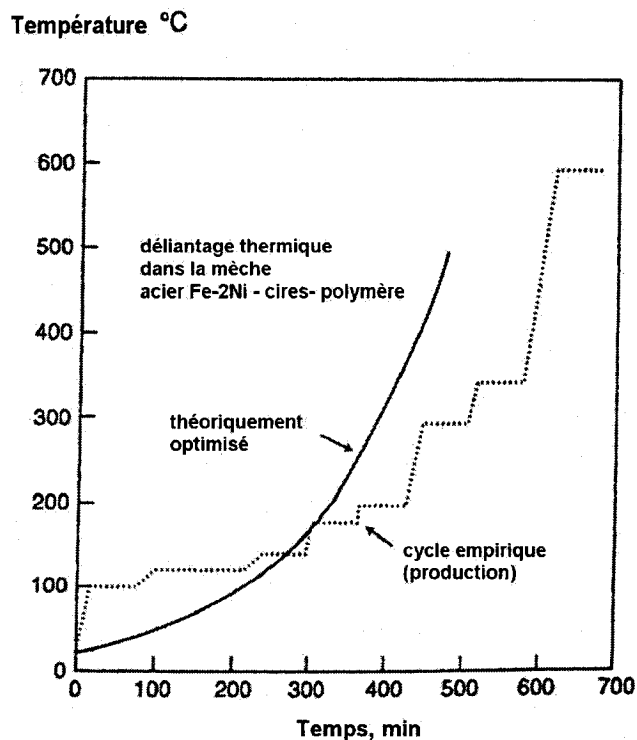


Figure 1.17 : Exemple de profil thermique d'un déliantage dans la mèche [48].

D'autres chercheurs proposent une analyse de la cinétique de déliantage par capillarité selon le concept d'épaisseur critique, laquelle est liée à la transition de contrôle par l'écoulement de liant liquide dans la pièce à celui par la diffusion de vapeur. Ce paramètre permet de mieux baliser les vitesses de chauffage du profil thermique. Ainsi, une pièce dont la section est inférieure à l'épaisseur critique peut être chauffée rapidement, même dans la première étape du déliantage, sans crainte d'apparition de défauts parce que la cinétique est alors contrôlée par la diffusion de la vapeur dans le liant fondu. Dans le cas contraire, il faut chauffer la pièce très lentement et/ou effectuer un long maintien. En effet, plus ce dernier est long, plus l'épaisseur critique augmente. Cette épaisseur augmente aussi avec la taille de particules de la pièce (pores plus gros : sortie du liant plus facile), mais des poudres trop grosses sont défavorables en frittage. Une charge en solide élevée est toujours favorisée (moins de retrait en frittage) même si cela vient diminuer l'épaisseur critique. Ce concept est spécifique à un mélange poudres-liant donné (natures des poudres et des liants, friction interparticulaire) et est déterminé expérimentalement [54].

1.3.4. Préfrittage et frittage

Deux conditions initiales au frittage sont possibles en PIM : la pièce contient une certaine quantité de liant qui maintient sa forme jusqu'aux hautes températures de densification, ou elle est déjà partiellement frittée (préfrittée) et ne contient pas de liant. Dans les deux cas, ce traitement thermique permet de lier les particules, en une masse solide et cohérente, par un processus de densification se produisant à une température élevée, généralement proche du point de fusion du matériau. Ceci est possible grâce à l'augmentation de la mobilité individuelle d'atomes qui vont diffuser à l'état solide ou, parfois, à l'aide d'une phase liquide [60].

L'augmentation des liens interparticulaires est associée aux gains de densité et aux améliorations des propriétés mécaniques (Figure 1.18) et physiques de la pièce : dureté, résistance, ductilité, conductivité, perméabilité magnétique, résistance à l'usure et en corrosion. Les cycles de frittage sont conçus de manière à favoriser la propriété critique en regard de son application. Lorsque de très hautes performances sont nécessaires, une pression supplémentaire est utilisée pour augmenter davantage la densité finale. Un processus de frittage bien contrôlé permet l'obtention de densité, de propriétés et de dimensions finales répétées sans déformation de la pièce tout en conservant la même composition finale [60].

Un mélange PIM type possède un SL d'environ 60% et la densité frittée est entre 95-100% de celle du matériau théorique. Ainsi la disparition du 40% de vide, associé aux pores ouverts, produit un retrait dimensionnel substantiel de la pièce qui résulte en des déformations, s'il n'est pas isotrope, d'où l'importance d'une densité à vert maximale (SL) et homogène. Les autres problèmes de frittage sont liés à des conditions thermiques non-uniformes (gradient de température dans le four, taux de chauffe élevé et pièce épaisse), un mauvais support de la pièce, une phase liquide trop importante et de la contamination (carbone, azote, oxygène) [60].

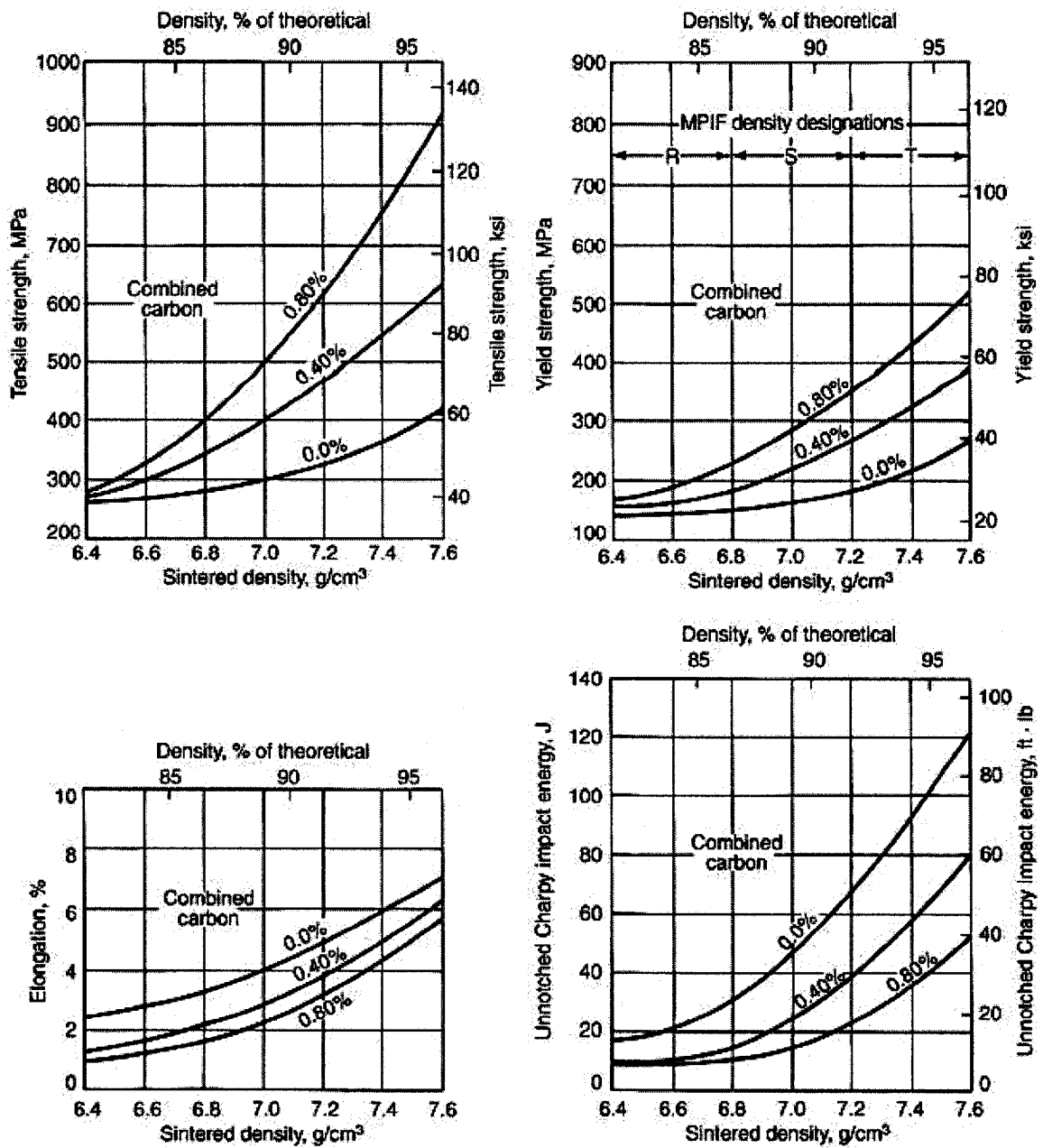


Figure 1.18 : Densité et propriétés mécaniques de l'acier au nickel (FN-04XX) [61].

La qualité du frittage est donc évaluée par la densité frittée qui augmente avec le retrait linéaire en raison de la diminution des porosités de la pièce, d'où une évolution de la microstructure (Figure 1.19). D'abord, il y a formation de ponts métallurgiques aux contacts interparticulaires. Ces ponts vont s'élargir puis se fusionner pour former des joints de grains. Idéalement, les pores, qui s'arrondissent, restent accrochés aux joints ce qui permet leur élimination avec la densification [60].

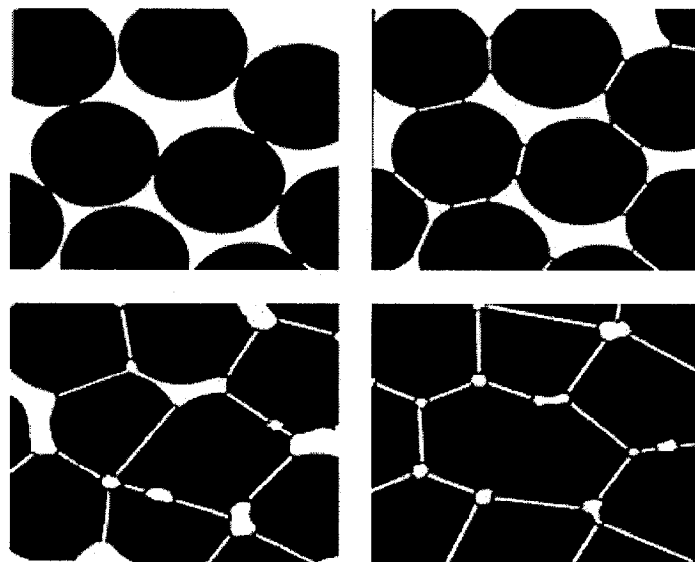


Figure 1.19 : Stades de frittage et évolution microstructurale [62].

L'évolution de la taille des ponts métallurgiques, ou cols de diffusion, peut être décrite par la relation (X/D) où X est la longueur du col entre deux particules et D est le diamètre particulaire (Figure 1.20) [63].

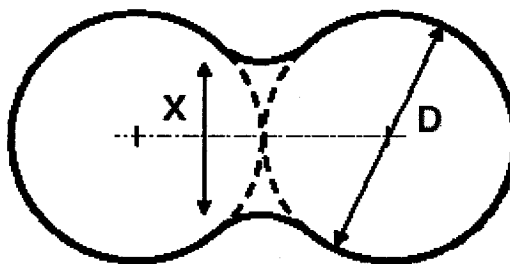


Figure 1.20 : Description schématique d'un pont métallurgique [63].

La force motrice en frittage provient de la réduction de l'énergie de surface du système, ce qui explique l'utilisation de particules fines à surface plus courbée permettant l'atteinte d'une densité élevée plus rapide et à moindre température. En cours de densification, la courbure devient moins prononcée d'où une diminution de la motivation (taux de densification) avec le temps [60, 63].

Les déplacements des atomes et des lacunes sont associés à divers mécanismes (Figure 1.21) qui peuvent se produire en surface (évaporation-condensation et diffusion en surface), à l'intérieur du réseau cristallin (écoulement visqueux et diffusion en volume) et aux joints de grains (diffusion aux joints de grains). La mobilité atomique étant plus élevée dans les joints, ce mécanisme est le plus efficace pour densifier le matériau par un flux d'atomes qui vient remplir les pores. Ces derniers sont considérés comme de grosses lacunes qui, en migrant, viennent augmenter la taille des plus gros au détriment des plus petits [60, 63].

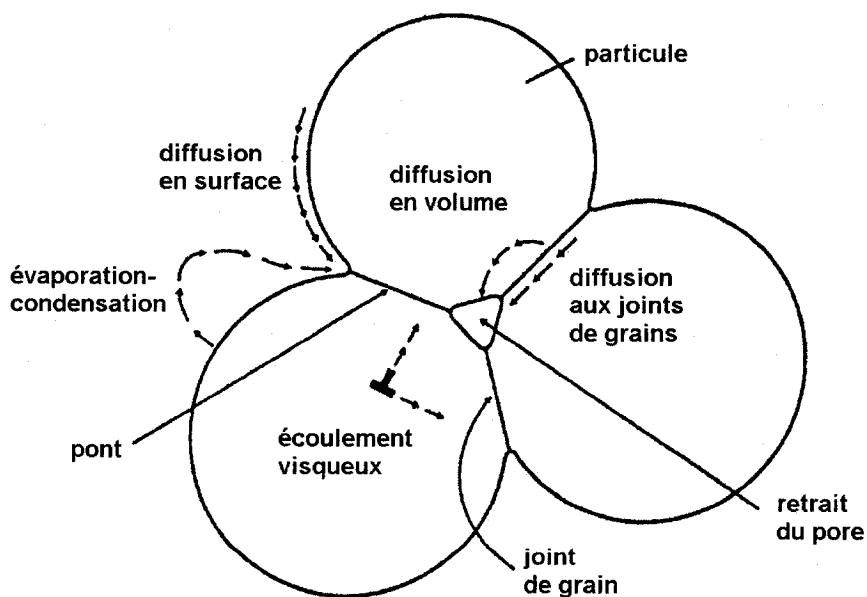


Figure 1.21 : Mécanismes de diffusion à l'état solide [60].

La plupart de ces mécanismes peuvent être décrits par une relation du type :

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = \frac{Bt}{D^m}$$

où le terme (X/D) est la taille du pont, t est la durée de traitement et D la taille de particule. Les exposants (n, m) et le paramètre B sont spécifiques à chaque mécanisme de diffusion impliqué. De plus, ce dernier a une dépendance à la température qui est en général révélée sous la forme suivante [63] :

$$B = B_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{kT}\right)$$

Ce paramètre B est donc l'expression du coefficient de diffusion des atomes à l'état solide C (m^2/s), lequel varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhénius qu'on peut décrire comme suit :

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{RT}\right)$$

avec C_0 qui est une constante du matériau, Q_a (J/mol) l'énergie d'activation de la diffusion, T (K) la température absolue et R (8,31 J/K) la constante des gaz parfaits. Cette relation peut être présentée graphiquement (Figure 1.22) sous la forme du logarithme de C en fonction de $1/T$ [64].

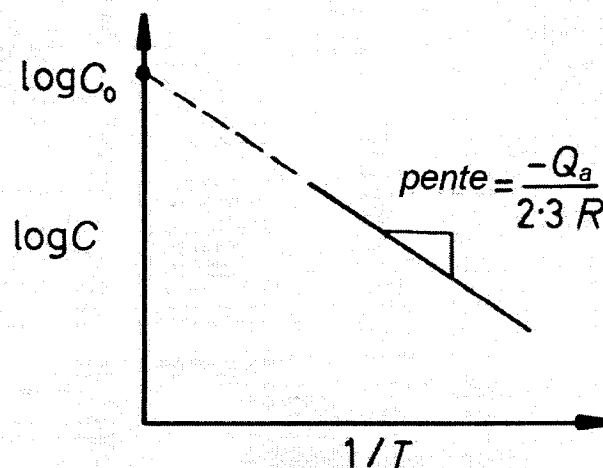


Figure 1.22 : Coefficient de diffusion à l'état solide et température [64].

Le contrôle de l'équilibre entre densification et augmentation de la taille des grains se fait par le choix du profil thermique de frittage. En effet, la diffusion en surface, qui n'induit pas de densification, est plus active aux basses températures : un chauffage lent permet de consolider les pièces sans les densifier (Figure 1.23). C'est le stade de préfrittage [60].

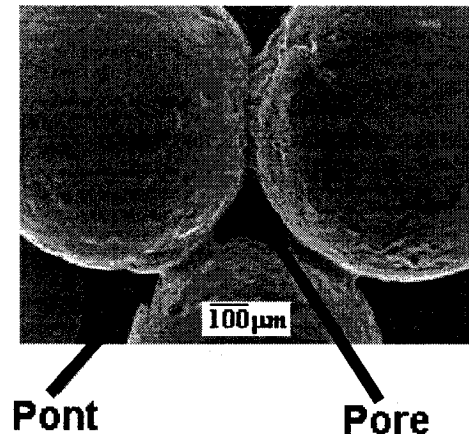


Figure 1.23 : Consolidation des poudres au stade initial de frittage (préfrittage) [65].

Un chauffage rapide et des températures plus élevées sont favorables au mécanisme de transport dans la masse, qui permet la densification, mais risquent aussi de provoquer le décrochage des pores des joints de grains. Ces pores intragranulaires ne peuvent être éliminés ce qui nuit grandement à la densité et aux propriétés finales de la pièce. Les cycles permettant d'optimiser la densité consistent en général en des chauffages rapides à faible température, puis des montées plus lentes aux températures intermédiaires, suivi d'un court maintien à la température la plus élevée du profil de frittage [60].

L'atmosphère de traitement est aussi très importante en frittage et dépend du matériau et des objectifs à atteindre : protection contre l'oxydation, réduction des oxydes, contrôle du carbone et des autres impuretés. Une atmosphère réductrice (ex. hydrogène) protège de l'oxydation tout en réduisant plusieurs oxydes. Par contre, certains matériaux peuvent souffrir de fragilisation à l'hydrogène ou réagir avec l'azote (ex. titane) et exigent plutôt des traitements sous vide. Par contre, l'évaporation de certains éléments d'alliage peut aussi être source de problèmes dans certains matériaux [60].

Comme la résistance en corrosion est normalement la propriété la plus désirable des aciers inoxydables mis en forme par PIM, le contrôle de l'atmosphère et du niveau des contaminants (C, N, O) est essentiel car ces derniers réagissent avec le chrome de la matrice ferreuse. À cet effet, un acier inoxydable atomisé à l'eau qui contient 5,46% de carbone et 0,221% d'oxygène, après déliantage, retrouvera la composition chimique attendue de cet alliage après un frittage sous hydrogène. La résistance en corrosion étant optimale avec une densité finale minimale de 95%, il est rarement nécessaire d'obtenir la densification complète de ces aciers [60].

Pour y parvenir, on recommande une lente montée en température et un maintien autour de 450°C, pour décomposer les résidus carbonés, puis un chauffage plus rapide de 5 à 10°C/min qui permet d'éliminer les autres contaminants avant l'atteinte de la température élevée de frittage, où la densification finale aura lieu [60]. L'acier inoxydable 316L possède une densité théorique de 8,0 g/cm³ et son point de fusion varie, selon sa composition chimique, entre 1375 et 1410°C [34]. Une pièce PIM type d'acier 316L subit un retrait de 14% en frittage et peut atteindre une densité de 97%, ce qui lui confère une limite d'écoulement de près de 250 MPa et une ductilité de plus de 30% [60].

Chapitre 2 – Procédures expérimentales

2.1. Méthodologie

L'objectif principal de ce projet est d'optimiser certains paramètres expérimentaux du procédé de déliantage et de préfrittage dans la mèche, pour obtenir des pièces à brun adéquates. L'enlèvement complet du liant polymérique lors du déliantage par capillarité doit maintenir la forme et les dimensions de la pièce à vert, sans apparition de défauts et le préfrittage doit consolider les poudres pour que la résistance mécanique soit suffisante pour que ces pièces puissent subir les opérations subséquentes de mise en œuvre par PIM (frittage, opérations de finition). L'objectif secondaire est de lier les résultats d'analyses thermogravimétriques (TGA) du mélange poudre-liant aux conditions optimales du procédé afin de potentiellement réduire le cycle de développement de nouveaux mélanges.

Pour ce faire, des essais de déliantage et préfrittage sur des éprouvettes de traction, moulées par injection à basse pression, sont réalisés selon des plans d'expériences contrôlées (*Design of Experiment* ou DOE). Un premier plan matriciel permet l'identification des facteurs critiques du procédé et la présence d'interactions entre eux. Ce plan est assez complet pour estimer la zone optimale (modèles quadratiques) de l'espace expérimental étudié. Après analyses, une matrice d'essais complémentaires, de moindre envergure, vient valider les conclusions de la matrice initiale.

Les expériences planifiées selon le concept d'expériences factorielles, où plusieurs paramètres expérimentaux (facteurs primaires) varient simultanément, permettent d'extraire le maximum d'information avec le minimum d'essais possibles. Reposant sur les principes fondamentaux de l'expérimentation (randomisation, répétition, blocage) et l'étude de la variabilité, ces expériences permettent de modéliser les relations entre les facteurs (entrée) et les réponses (sortie) de tout genre de processus, afin de les améliorer plus rapidement [66].

Plus concrètement, les qualités d'une bonne pièce déliantée sont traduites sous la forme de facteurs de réponse spécifique : la stabilité dimensionnelle se quantifie par des mesures comparatives de toutes les dimensions (longueur, largeur, épaisseur) des pièces avant et après traitement, la stabilité géométrique est évaluée par des examens visuels basés sur un catalogue de défauts de pièces déliantées, la résistance mécanique est déterminée par des essais de résistance en flexion et l'enlèvement du liant polymérique se mesure par la teneur massique en carbone de la pièce à brun.

2.1.1. Plan expérimental de base

La matrice initiale d'essais est un plan factoriel fractionnaire de type de $2^{(6-1)}$ avec deux blocs. Elle comprend donc six paramètres expérimentaux, ou facteurs primaires, variant selon deux niveaux de modalité codifiés en (-1) et (+1). Les cinq facteurs quantitatifs sont liés au profil thermique des traitements (Figure 2.1): la vitesse, ou pente de chauffe (facteur A = P_1) et la température cible (facteur B = T_1) de l'étape de déliantage, la vitesse de chauffe (facteur C = P_2), la température cible (facteur D = T_2) et la durée (facteur E = D_2) de l'étape de préfrittage.

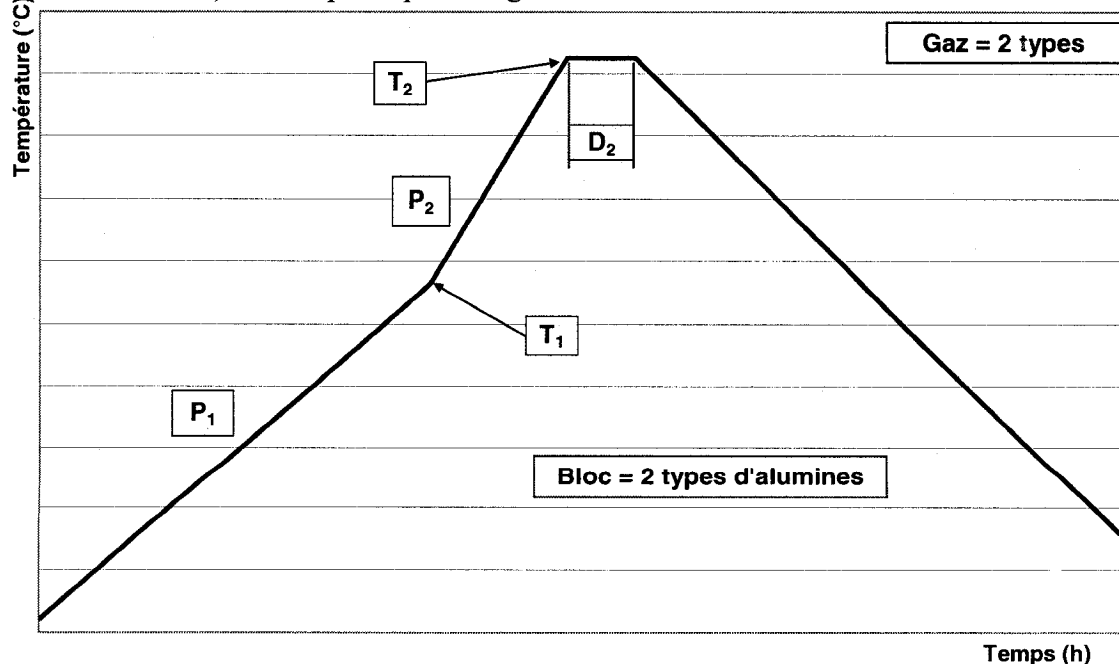


Figure 2.1 : Paramètres considérés dans le plan expérimental de base.

Le facteur qualitatif est la nature du gaz porteur utilisé dans l'enceinte du four en cours de traitement (facteur F = gaz). L'ajout de blocs (1 et 2), pour les deux types d'alumine utilisés comme matériau mèche, permet de déterminer si ce facteur secondaire a une influence ou non sur les réponses, tout en limitant la taille de la matrice expérimentale.

En effet, ce plan (Tableau 2.1), généré par le logiciel STATISTICA® [67], permet d'atteindre les objectifs visés à l'aide de 32 essais de base, représentant les limites externes de l'espace expérimental étudié, avec une économie de 50% d'essais par rapport à un plan factoriel complet à six facteurs, ou fractionnaire à sept facteurs ($2^{(6-0)}$ ou $2^{(7-1)} = 64$ essais de base), et de 75% par rapport à un plan complet à sept facteurs ($2^{(7-0)} = 128$ essais de base). Ceci est possible en confondant les effets du facteur gaz avec ceux des cinq autres facteurs (Tableaux 2.2 et 2.3). À cette matrice de base, s'ajoutent trois répétitions de quatre essais à des pseudo-centres de l'espace expérimental (niveau 0 pour les facteurs quantitatifs $\times$ chaque gaz $\times$ chaque alumine) qui permettent d'extraire l'erreur pure dans l'analyse de la variance et d'utiliser des modèles quadratiques (courbure).

Ce plan initial de 44 essais présente un niveau de résolution VI, c'est-à-dire qu'il y a séparation complète de tous les effets principaux et des interactions doubles, qui permet de modéliser et d'optimiser le procédé avec les facteurs critiques. La durée d'un traitement varie entre 11 et 58 heures, incluant le refroidissement ($\approx -1,8^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à une température permettant la sortie sécuritaire des pièces du four ($< 200^\circ\text{C}$). En supposant qu'ils soient tous valides, la réalisation de ces essais exige 48 jours d'utilisation des équipements de déliantage. Pour ne pas perturber les activités de l'entreprise, toutes les expériences sont réalisées en dehors des heures régulières de travail. L'ordre dans lequel elles sont réalisées est aléatoire et randomisé par le logiciel STATISTICA®. Chaque essai est effectué sur un lot de deux pièces : les résultats analysés sont donc des valeurs moyennes des réponses de cette paire d'échantillons traités en même temps.

Tableau 2.1 : Plan factoriel fractionnaire $2^{(6-1)}$ avec blocs.

Essai	Bloc (Al_2O_3)	A (P_1)	B (T_1)	C (P_2)	D (T_2)	E (D_2)	F (gaz)
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	2	-1	1	-1	-1	-1	1
4	1	1	1	-1	-1	-1	-1
5	2	-1	-1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	-1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1
8	2	1	1	1	-1	-1	1
9	1	-1	-1	-1	1	-1	1
10	2	1	-1	-1	1	-1	-1
11	2	-1	1	-1	1	-1	-1
12	1	1	1	-1	1	-1	1
13	2	-1	-1	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1	1	-1	1
15	1	-1	1	1	1	-1	1
16	2	1	1	1	1	-1	-1
17	1	-1	-1	-1	-1	1	1
18	2	1	-1	-1	-1	1	-1
19	2	-1	1	-1	-1	1	-1
20	1	1	1	-1	-1	1	1
21	2	-1	-1	1	-1	1	-1
22	1	1	-1	1	-1	1	1
23	1	-1	1	1	-1	1	1
24	2	1	1	1	-1	1	-1
25	1	-1	-1	-1	1	1	-1
26	2	1	-1	-1	1	1	1
27	2	-1	1	-1	1	1	1
28	1	1	1	-1	1	1	-1
29	2	-1	-1	1	1	1	1
30	1	1	-1	1	1	1	-1
31	1	-1	1	1	1	1	-1
32	2	1	1	1	1	1	1
33	1	0	0	0	0	0	-1
34	1	0	0	0	0	0	-1
35	1	0	0	0	0	0	-1
36	1	0	0	0	0	0	1
37	1	0	0	0	0	0	1
38	1	0	0	0	0	0	1
39	2	0	0	0	0	0	-1
40	2	0	0	0	0	0	-1
41	2	0	0	0	0	0	-1
42	2	0	0	0	0	0	1
43	2	0	0	0	0	0	1
44	2	0	0	0	0	0	1

Tableau 2.2 : Générateur du plan $2^{(6-1)}$ et des blocs.

Générateur des alias	Facteur 6 = F = GAZ	$\pm 1*2*3*4*5 = \pm A*B*C*D*E$
Générateur du bloc	Bloc = Alumine	$\pm 1*2*3 = \pm A*B*C$

Tableau 2.3 : Effets confondus (alias) du plan $2^{(6-1)}$ avec blocs.

Facteur	1*2*3	1*2*4	1*2*5	1*2*6	1*3*4	1*3*5	1*3*6	1*4*5	1*4*6	1*5*6
Alias 1	Bloc	3*5*6	3*4*6	3*4*5	2*5*6	2*4*6	2*4*5	2*3*6	2*3*5	2*3*4
Alias 2	4*5*6	---	---	---	---	---	---	---	---	---

La matrice du plan est équilibrée et orthogonale : autant de (+1) et de (-1) par colonne et toutes les paires (-1,-1), (-1, +1), (+1, -1), (+1, +1) sont présentes dans deux colonnes. Le codage des facteurs, en ôtant l'effet des unités réelles, permet de comparer clairement les effets de chacun sur la variable de réponse étudiée [66]. Il suffit d'attribuer aux unités réelles minimale et maximale d'un facteur donné le code (-1) et (+1) et le code (0) à la valeur centre de l'intervalle. La correspondance en unités réelles est présentée au Tableau 2.4. Ces valeurs sont basées sur la nature du mélange utilisé (section 1.3.3).

Tableau 2.4 : Codage des facteurs du plan factoriel fractionnaire $2^{(6-1)}$ avec blocs.

Facteur	Détails	Codage	Identification	°C	°C/min (°C/h)	min (h)
Blocs	Mèche Al_2O_3	1	T60/64	---		
		2	PG	---		
A	Pente 1 (P_1)	-1	---	---	0,25 (15)	---
		0	---	---	1,25 (75)	---
		1	---	---	2,25 (135)	---
B	Température 1 (T_1)	-1	---	300	---	---
		0	---	450	---	---
		1	---	600	---	---
C	Pente 2 (P_2)	-1	---	---	1 (60)	---
		0	---	---	3 (180)	---
		1	---	---	5 (300)	---
D	Température 2 (T_2)	-1	---	700	---	---
		0	---	850	---	---
		1	---	1000	---	---
E	Durée à T_2 (D_2)	-1	---	---	---	15 (0,25)
		0	---	---	---	60 (1,00)
		1	---	---	---	105 (1,75)
F	Gaz	-1	Argon	---		
		1	Air	---		

2.1.2. Plan expérimental de validation

La matrice de validation sert à vérifier les résultats des analyses du plan initial et préciser les conditions optimales d'opération. C'est un plan factoriel complet $3^{(2-0)}$ où deux facteurs primaires, la température ($A = T_2$) et la durée ($B = D_2$) de préfrittage, sont variés en trois niveaux de modalité (-1), (0) et (+1). La répétition d'un essai au centre s'ajoute aux neuf essais de base (Tableau 2.5) et permet d'extraire l'erreur pure. Un essai dure entre 13 et 16 heures, avec refroidissement ($\approx -1,8^\circ\text{C/h}$). La réalisation de ce plan sans reprises prend six jours.

Tableau 2.5. : Plan factoriel complet $3^{(2-0)}$.

Essai	A (T_2)	B (D_2)
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1
10	0	0

Les autres facteurs sont fixés comme suit : montée en température du déliantage (P_1) maximale ($2,25^\circ\text{C/min} = 135^\circ\text{C/h}$), température cible de déliantage (T_1) et taux de chauffe en préfrittage (P_2) de valeurs moyennes (450°C et $3^\circ\text{C/min} = 180^\circ\text{C/h}$), argon comme gaz porteur et matériau mèche en alumine de type « PG ». Le Tableau 2.6 traduit, en unités réelles, les valeurs codées des facteurs étudiés dans ce plan :

Tableau 2.6 : Codage des facteurs du plan factoriel complet $3^{(2-0)}$.

Facteurs	Identification	Codage	$^\circ\text{C}$	min (h)
A	Température 2 (T_2)	-1	850	---
		0	925	
		+1	1000	
B	Durée à T_2 (D_2)	-1	---	15 (0,25)
		0		38 (0,63)
		+1		60 (1,00)

2.2. Mise en forme des pièces

2.2.1. Poudre d'acier et liant

La poudre d'acier inoxydable 316L est fabriquée par atomisation à l'eau. Le certificat d'analyse du lot indique la composition chimique en % massique suivante (spécification entre parenthèses): Fe = matrice, Cr = 16,48% (16,00-18,00%); Ni = 12,82% (12,00-15,00%); Mo = 2,14% (2,00-3,00%); Si = 0,82% (max 1,00%); Mn = 0,71% (max 2,00%); P = 0,014% (max 0,045%); S = 0,014% (max 0,030%); C = 0,025% (max 0,03%); Cu = 0,10% (trace) ; O = 3700 ppm (trace). Les données du fournisseur donnent aussi une taille particulaire à d_{50} de 9,96 μm , une densité tassée de 4,36 g/cm^3 , et la distribution de taille suivante (% massique) : < 10 μm = 50,3%; 10-20 μm = 35,9% ; 20-30 μm = 10,4% ; > 30 μm = 3,4%.

La nature et la provenance exactes des ingrédients du liant polymérique thermoplastique font partie des secrets industriels de la compagnie. Il peut cependant être dit qu'il est fait à base de cire puisque les composants majeurs sont des paraffines de grande pureté dont le point de fusion varie entre 52 et 61°C. L'ajout de paraffine microcristalline ($T_f = 66-73^\circ\text{C}$) améliore l'homogénéité du mélange et la résistance à l'usure des pièces.

Par son effet lubrifiant, une petite quantité de cire d'abeille ($T_f = 61-65^\circ\text{C}$) aide au démoulage des pièces. L'acide stérique ($T_f = 69-72^\circ\text{C}$) est l'agent surfactant qui augmente la mouillabilité des poudres. Les densités de ces composés sont inférieures à 1,0 g/cm^3 à l'ambiante (25°C) mais celles des paraffines varient grandement avec la température, allant jusqu'à diminuer à près de 0,7 g/cm^3 à une température de 90°C.

2.2.2. Moule

Un moule en acier permet la mise en forme de petites éprouvettes de traction, utilisées pour tester divers paramètres du procédé PIM sur les caractéristiques des pièces (défauts, essais mécaniques, analyses chimiques, etc.). Ses dimensions nominales sont : épaisseur de 3,51 mm, longueur totale de 77,32 mm, largeur maximale aux mors de 14,07 mm, et largeur minimale (section réduite constante) de 7,04 mm. La longueur de la section constante, entre les congés des mors, est de 37,03 mm et le volume de la cavité du moule est de 2,687 cm³. La petite taille de cette pièce permet sa fabrication en grande quantité à partir d'un même mélange et rend possible le déliantage et le frittage de plusieurs pièces en même temps. Ceci contribue à réduire l'erreur expérimentale entre les lots issus des diverses étapes de fabrication du procédé PIM.

2.2.3. Mélange et injection

Les détails sur le design et le fonctionnement du système de mélange et d'injection, conçu et fabriqué par l'entreprise, doivent être tenus secrets. Cet équipement de recherche et développement permet de réaliser et d'injecter un mélange à basse pression dans un moule. Ce dernier est fixé à même l'équipement à l'aide d'un dispositif le maintenant fermement en place durant le remplissage de la cavité du moule. Le mélange est injecté par un système pneumatique à une pression inférieure à 100 psi (0,7 MPa). La température d'opération est inférieure à 100°C.

Près de 6 kg de poudre de 316L a été utilisé pour fabriquer le mélange nécessaire dans cet équipement. Bien que la séquence d'ajout, les quantités exactes des ingrédients et les paramètres de mélangeage (température, vitesse et durée de brassage) fassent partie des « recettes » de l'entreprise, on peut révéler que la charge en solide du mélange est autour de 60% en volume, sa densité est près de 5,1 g/cm³ et que le liant représente environ 6,0% de sa masse totale.

Pour répondre aux objectifs du projet et pallier aux imprévus, les techniciens de l'entreprise ont injecté, en deux jours, 221 éprouvettes de traction (Figure 2.2) à partir de ce mélange. La masse moyenne des pièces est de $14,41 \pm 0,11$ g. Elles sont conservées à plat dans des contenants en plastique. Ces derniers sont entreposés dans un laboratoire à atmosphère contrôlée (température, pression, humidité) de l'IMI-CNRC.

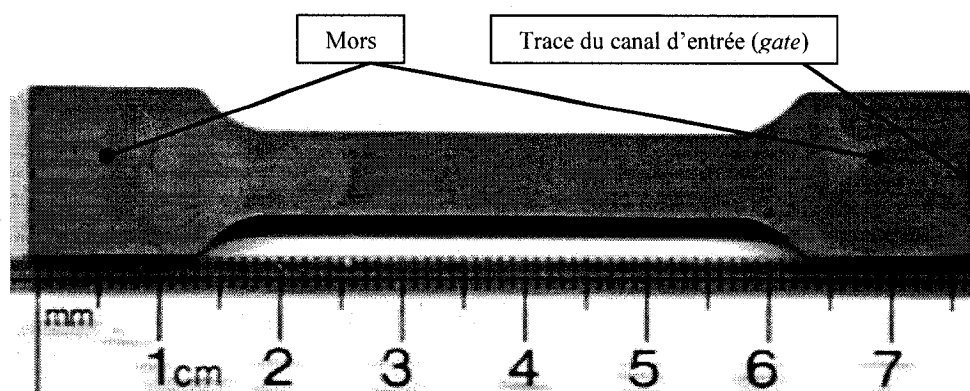


Figure 2.2 : Exemple d'éprouvette de traction à vert.

2.3. Déliaantage

2.3.1. Équipements

Le procédé de déliaantage et de préfrittage dans la mèche est à la base un traitement thermique, ce qui explique l'utilisation d'un four expérimental à atmosphère contrôlée pour sa réalisation. Cet équipement (Figure 2.3) est un petit four Box Lindberg/Blue® (dimensions externes : $483 \times 419 \times 356$ mm³) qui peut fonctionner à une température maximale de 1100°C. Il a été modifié pour recevoir une enceinte étanche en Inconel qui comprend une partie fixe et creuse (Figure 2.4.a) s'enfonçant dans le four et une porte (Figure 2.4.b), où s'effectue le mélange de gaz porteur entrant et sortant. L'étanchéité est assurée par un joint torique (*O-ring*) en silicone, installé dans la rainure de la partie fixe de l'enceinte, par un bulleur à la sortie des gaz et par un système de serrage qui met les plaques et le joint en compression. La cavité de l'enceinte ainsi fermée possède un volume d'environ 1,15 litre.

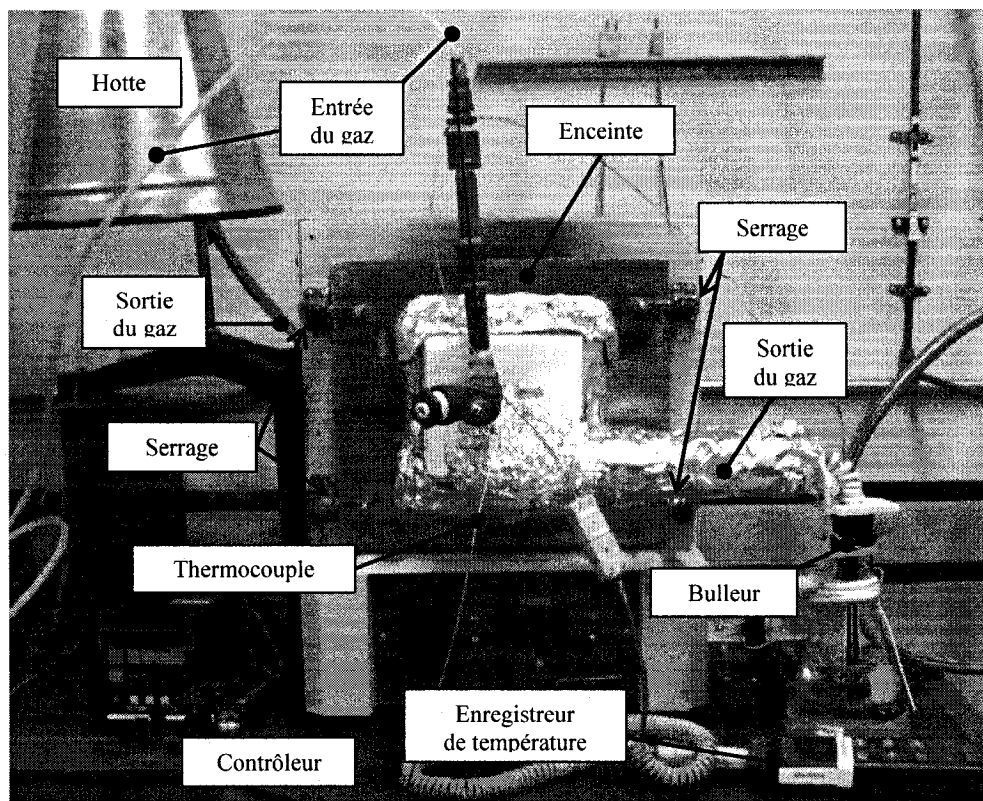


Figure 2.3 : Système expérimental de déliantage et préfrittage dans la mèche.

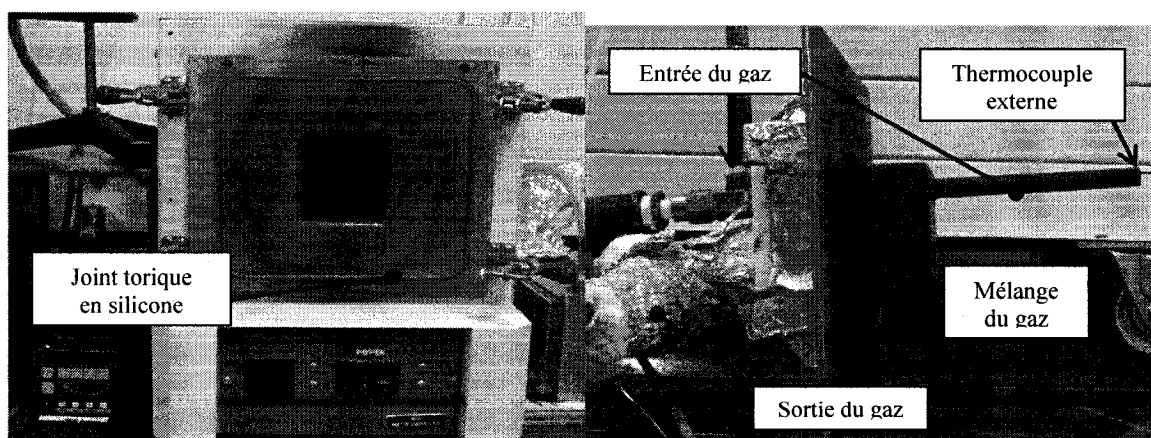


Figure 2.4 : Enceinte étanche du four de déliantage.

a) Partie fixe et creuse.

b) Porte et mélange des gaz.

Un contrôleur de type Doric® permet la programmation d'une variété de profils thermiques pouvant contenir jusqu'à sept segments différents (montée, descente ou maintien). Le thermocouple du contrôleur du four est caché dans ce dernier mais placé en dehors de l'enceinte étanche. Un thermocouple externe de type K à gaine métallique (Figures 2.3 et 2.4) est placé de manière à ce que son extrémité soit à l'entrée des gaz dans l'enceinte. Il est relié à un enregistreur de température Omegaette® qui permet la lecture et l'enregistrement des conditions thermiques réelles dans l'enceinte du four.

Un débitmètre d'une capacité de 0 à 50 scfh³ d'air, fixé sous la table supportant le four, est placé entre l'arrivée principale du gaz (cylindre d'argon ou ligne d'air comprimé) et le tuyau d'entrée de l'enceinte. Placé entre la sortie du gaz et la hotte, un bulleur contenant une huile à faible viscosité empêche un retour d'air, ce qui évite la contamination de l'atmosphère de l'enceinte et permet la récupération des résidus de liant avant leur évacuation à l'extérieur du laboratoire.

Le contenant dans lequel sont placés les pièces et le matériau mèche est appelé « bateau » (Figure 2.5a). C'est un prisme rectangulaire d'acier inoxydable résistant à haute température. Le joint soudé sur un de ses coins sert de repère de positionnement : par convention, le « devant » du bateau permet de voir ce joint à gauche lors de son entrée dans le four (Figure 2.5b).

Enfin, une brique réfractaire d'alumine poreuse (Figure 2.6a) a été limée de manière à occuper le plus possible l'espace libre entre le bateau et la porte de l'enceinte (zone de mélange des gaz). Une rainure verticale permet de garder libre le trou d'évacuation des gaz dans la porte (Figure 2.6a). En limitant la convection et en empêchant le contact direct entre le bateau et la porte de l'enceinte, elle permet une meilleure homogénéité de la température dans l'enceinte du four.

³ Pieds cubes par heure en conditions standards (*Cubic feet per hour at standard condition*).

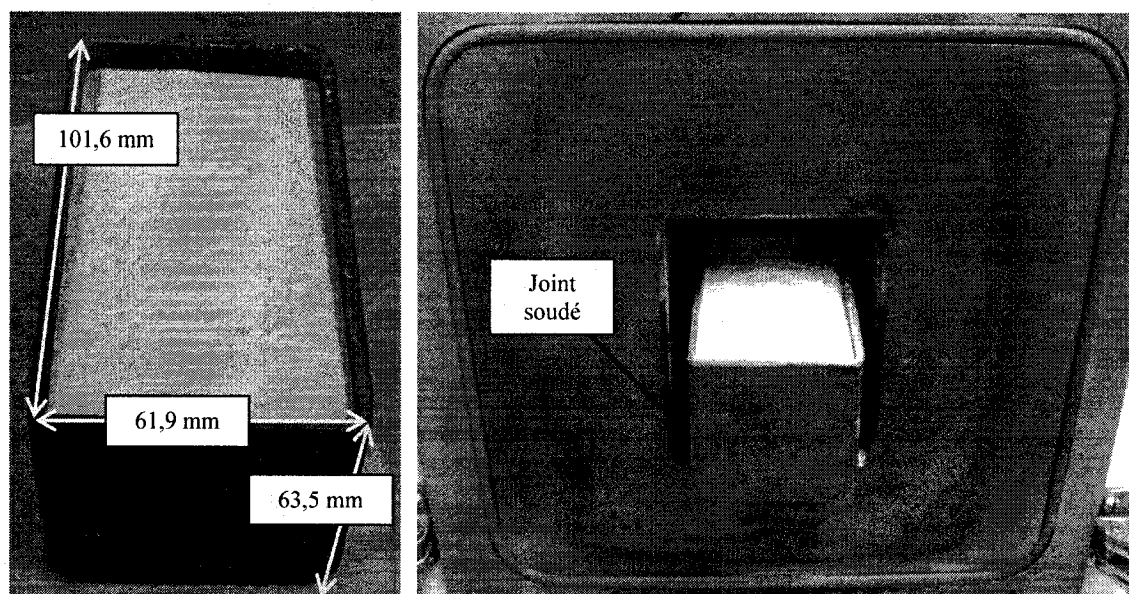


Figure 2.5 : Bateau d'acier inoxydable.

a) Avec l'alumine et les pièces.

b) Position dans le four de déliantage.

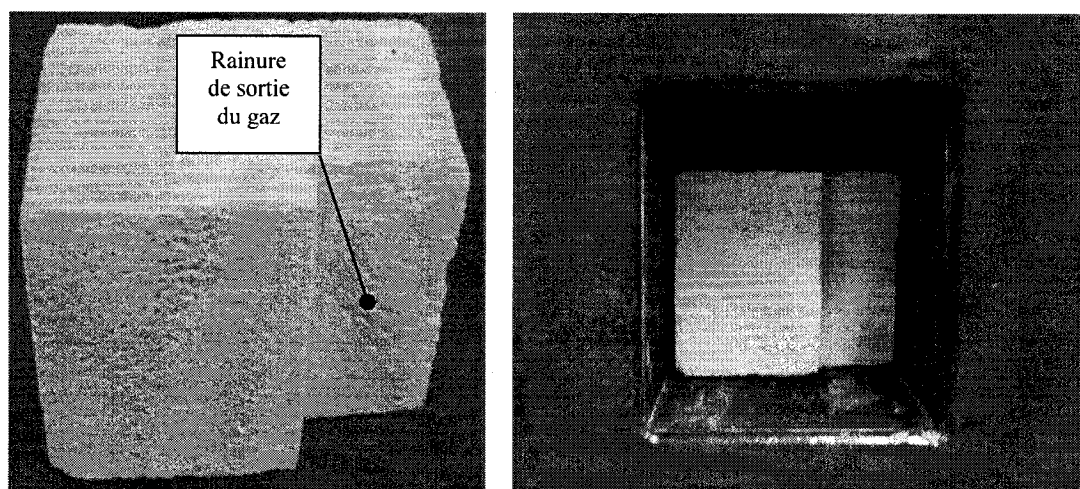


Figure 2.6 : Brique d'alumine réfractaire.

a) Détails de la brique réfractaire.

b) Position dans le four de déliantage.

2.3.2. Gaz porteurs

La nature du gaz porteur lors d'un essai constitue l'un des facteurs étudiés par le plan expérimental initial. Le premier gaz est de l'argon pur et sec ($\text{Ar} \geq 99,9\%$; $\text{H}_2\text{O} \leq 20 \text{ ppm}$) de qualité industrielle, livré sous forme de cylindre rempli à 2500 psi. Il permet de réaliser des traitements en atmosphère neutre. Le deuxième gaz est de l'air comprimé asséché ($\text{N}_2 : \approx 78\%$; $\text{O}_2 : \approx 21\%$; $\text{CO}_2 : \approx 21\%$; point de rosée = -40°C) qui provient d'une des lignes en service dans les laboratoires de l'IMI-CNRC. Les traitements à l'air sont donc réalisés en atmosphère oxydante.

La pression dans le système est fixée à 20 psi (détendeur de cylindre ou de sortie de ligne d'air comprimé). Le débit de gaz de 6 scfh « d'air », est un paramètre qui demeure constant pour tous les essais. Il permet de renouveler tout le volume libre à l'intérieur de l'enceinte du four près de 148 fois à l'heure, ce qui est nettement supérieur aux 20 fois à l'heure nécessaires. En pratique, c'est la valeur minimale qu'on peut choisir sur le débitmètre utilisé, puisqu'à plus faible débit la lecture devient très instable.

Bien que le débit en « scfh » varie avec la nature du gaz, il n'est pas pris en considération ici car les différences de valeur entre les deux gaz sont très faibles en regard du peu de précision du débitmètre et surtout en raison du très grand renouvellement atmosphérique qui s'opère dans le four dans ces conditions.

Avec ces niveaux de pression et de débit, il a été déterminé que la consommation d'argon est autour de 44 psi /h. Comme les derniers 500 psi d'un cylindre ne sont pas « fiables » (chute de pression très importante), on estime une capacité réelle d'environ 45 heures de traitement par cylindre d'argon.

2.3.3. Alumines

Le matériau mèche « T60/64 » -20 μm (-635 mesh) est une poudre d'alumine tabulaire utilisée dans la fabrication de réfractaires. La fiche technique du fournisseur indique la composition chimique suivante (% masse) : 99,3% Al_2O_3 ; max. 0,40% Na_2O ; max. 0,15% SiO_2 ; max. 0,02%Fe (magnétique). La distribution de taille de particules montre un d_{50} entre 2,5 et 4 μm . Un maximum de 10% massique des particules ont un diamètre $\geq 20 \mu\text{m}$. Seule la valeur de densité théorique (3,5 g/cm^3) est fournie.

L'autre poudre d'alumine, dite « PG », est principalement utilisée pour des applications de polissage (ex. métaux, pierres précieuses). Sa composition chimique typique (% masse) affichée est : min. 99% Al_2O_3 (100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ; 0,50% Na_2O ; 0,03% SiO_2 ; 0,03% Fe_2O_3 . Sa densité apparente est de 0,45 à 0,6 g/cm^3 et sa densité théorique de 3,98 g/cm^3 . La distribution de taille de particules, où seul 3% massique ont une taille $\geq 20 \mu\text{m}$, est de : $d_{10} = 0,8 \mu\text{m}$, $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$, $d_{90} = 15 \mu\text{m}$.

2.3.4. Procédures techniques

Pour limiter les erreurs expérimentales, une procédure technique très stricte est observée pour la réalisation de tous les traitements de même que pour l'identification des pièces et la récolte des données liées à leurs aspects géométriques et dimensionnels (sections 2.5.2 et 2.5.3). Pour plus d'efficacité, une fiche « aide-mémoire », conçue à cet effet, est suivie à la lettre par l'auteure de ce mémoire.

Chaque essai est constitué d'un lot de deux pièces. Celles utilisées pour la réalisation du premier plan d'expérience proviennent du premier jour d'injection (117 pièces, moyenne de $14,38 \pm 0,11 \text{ g}$), les pièces ayant une masse $\geq 14,27 \text{ g}$ (97 pièces) sont choisies. Les pièces de validation sont issues de la deuxième journée d'injection (104 pièces, moyenne de $14,45 \pm 0,10 \text{ g}$) : celles ayant $\geq 14,45 \text{ g}$ (55 pièces) sont sélectionnées.

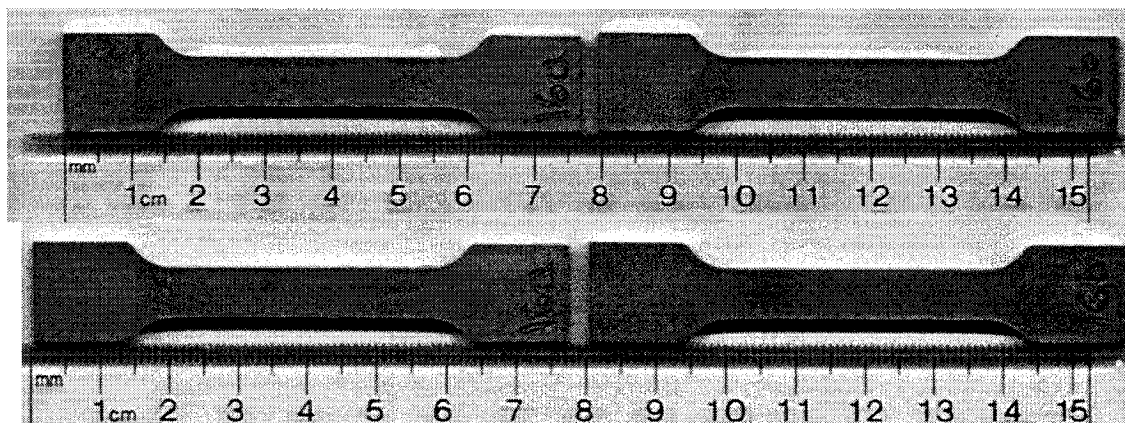


**Figure 2.7 : Lot de pièces d'un essai avant et après traitement.
Pièces 16a et 16b à vert (en haut) et préfritées (en bas).**

Après vérification de leur planéité, chacune est identifiée au burin (Figure 2.7) par le numéro d'essai et une lettre (a ou b) sur la face la moins belle du mors, du côté de la trace du canal d'entrée (Figure 2.8). Ces pièces sont ensuite mesurées, pesées (balance analytique) et photographiées à l'aide d'un numériseur. Ces données, de même que toutes les particularités à vert, sont notées sur la fiche « récolte des données » de cet essai, spécifiquement créée pour ce projet.

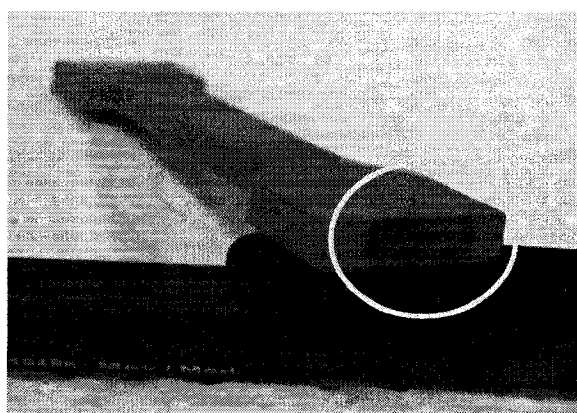


Figure 2.8 : Détail de la trace du canal d'entrée (*gate*) sur une pièce à vert.

Le bateau est nettoyé à l'aide de méthanol et d'air comprimé. Il est placé sur une balance à plateau (précision : $\pm 0,01$ g) qui est remise à « zéro ». Il est ensuite rempli d'alumine (type selon le plan d'essai) à une hauteur d'environ 5 cm, puis cette dernière est compactée en frappant le bateau contre le comptoir pour dix impacts. Les éprouvettes sont ensuite positionnées dans cette alumine comme suit : éprouvette enfoncée dans l'alumine sur sa surface « longueur $\times$ épaisseur », côté buriné orienté vers la porte et tourné face au joint soudé du bateau, éprouvette « Xa » à droite et « Xb » à gauche, espacement égal entre les parois et les éprouvettes (Figure 2.9).

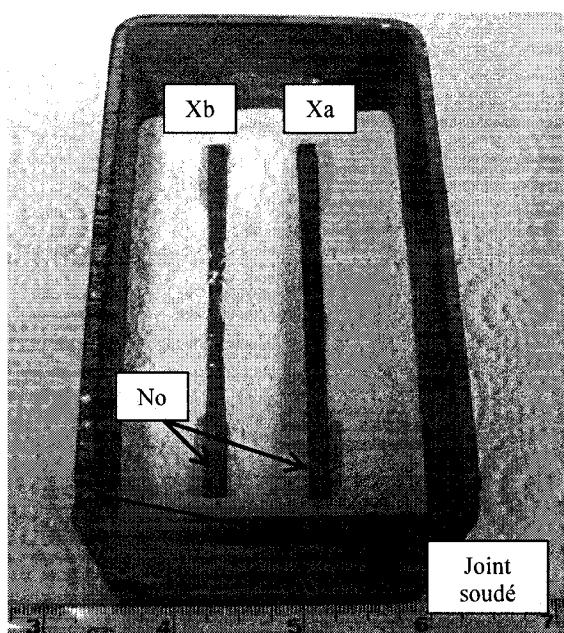


Figure 2.9 : Mise en place d'un lot de pièces dans le bateau.

Une fois les pièces mises en place, le bateau est secoué à quelques reprises mais doucement, de manière à ce que les pièces gardent leur position. Le bateau est ensuite rempli d'alumine jusqu'au rebord (enlèvement de l'alumine qui dépasse à l'aide d'une règle), puis celle-ci est compactée à nouveau avec « vigueur », comme pour la première séance de compaction. Le bateau ainsi rempli est à nouveau pesé : les deux masses, plein et à vide, sont notées sur la fiche de l'essai.

L'enceinte du four (température $< 50^{\circ}\text{C}$) et la rainure du joint torique sont nettoyées avec un chiffon non pelucheux et du méthanol. Un joint neuf est nettoyé au méthanol avant sa mise en place pour chaque nouvel essai. Le bateau est inséré dans l'enceinte de manière à avoir le joint soudé à gauche et face à l'entrée (Figure 2.5b). La brique réfractaire est placée pour avoir sa rainure à la verticale et à droite (Figure 2.6b). La porte de l'enceinte nettoyée est mise en place et refermée hermétiquement par les quatre points de serrage.

Le tuyau du gaz porteur est branché au système d'entrée des gaz. Dans le cas de l'argon, on vérifie et note la quantité initiale de gaz dans le cylindre. Pour tous les gaz, on ajuste la pression à 20 psi et le débit à 6 scfh. Par un doigt mouillé, on s'assure de la bonne circulation du gaz à la sortie de la porte de l'enceinte. Le niveau et la qualité de l'huile dans le bulleur sont vérifiés avant de le connecter à la sortie des gaz. On entoure la jonction au bulleur de mousse de céramique isolante qu'on recouvre de papier d'aluminium. La ventilation de la hotte est ensuite activée.

Le thermocouple externe est branché au port no.1 de l'enregistreur de température Omegaette®. On programme le contrôleur du four avec tous les segments du profil thermique prévu par l'essai, lequel est retranscrit sur le formulaire de déliantage et pré-frittage utilisé par l'entreprise. Le chauffage débute en appuyant sur « RUN ».

Lorsque l'essai est complété ($T^{\circ}\text{enceinte} < 200^{\circ}\text{C}$), on note la quantité d'argon restant dans le cylindre s'il y a lieu. On transfère ensuite l'enregistrement du profil thermique à l'aide du logiciel Thermolog® qui permet aussi la conversion des données en fichier texte. On compare le profil ainsi enregistré au programme demandé. La brique réfractaire et le bateau sont retirés du four puis placés sur une plaque de refroidissement jusqu'à ce que la température dans l'alumine (thermomètre digital : $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) soit $< 50^{\circ}\text{C}$.

Les pièces sont délicatement déterrées à l'aide d'un pinceau puis nettoyées à l'air comprimé. Elles sont pesées (balance analytique), mesurées, vérifiées (planéité, défauts) et photographiées avant d'être entreposées dans de nouveaux contenant de plastique. L'alumine usagée est placée dans un sac en plastique à fermoir identifié au numéro de l'essai. Toutes les données sont notées dans la fiche « récolte des données » de l'essai.

La validité d'un essai repose sur les éléments suivants : le profil thermique enregistré est comparable à celui demandé, le bullage est actif à 6 scfh à la fin du traitement, la seule personne ayant effectuée toutes les manipulations décrites ici est l'auteure de ce projet. Un essai est considéré valide si, *et seulement si*, ces trois points sont vérifiés. Dans le cas contraire, l'essai est rejeté et doit être recommencé. Un essai de reprise est noté « X.1 », et les pièces de ce lot : « Xa.1 » et « Xa.2 ». Une 2^{ème} reprise est notée « X.2 ».

2.4. Frittage

Des morceaux de pièces issues des essais de validation sont frittés pour des mesures de densité et de teneur massique en carbone. Ce traitement thermique est effectué par le personnel technique de l'entreprise dans un four tubulaire Lindberg/Blue® (Figure 2.10) et dont la température maximale d'opération est de 1400°C. Les pièces sont placées à plat sur un support en alumine de section semi-circulaire. Pendant le chauffage (1340°C pour 1 heure), un débit contrôlé d'hydrogène circule dans le tube (diamètre : 76,2 mm) en alumine dense de haute pureté.

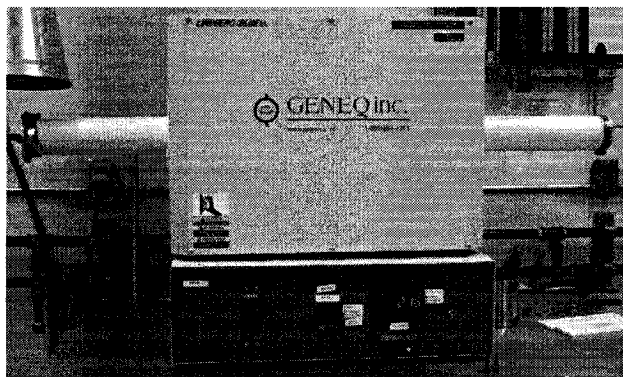


Figure 2.10: Four tubulaire de frittage.

2.5. Récolte des données expérimentales

2.5.1. Analyses thermogravimétriques

Des échantillons de mélange sont prélevés à même le canal d'entrée des pièces à vert, lors de leur démoulage, en vue d'analyses thermogravimétriques réalisées à l'aide d'une thermobalance de marque Setaram® selon le traitement suivant : montée en température à 5°C/min entre 20 et 800°C, débit de gaz de 100 ml/min. Des essais séparés sont faits avec de l'air et de l'argon. L'appareil est opéré par la technicienne du laboratoire d'électrochimie et de matériaux énergétiques de l'École Polytechnique de Montréal.

2.5.2. Variations dimensionnelles

Des mesures des dimensions d'intérêt (longueur totale, largeur et épaisseur de la section constante) sont prises sur chaque pièce avant et après traitement, à l'aide d'un pied à coulisse digital Mitutoyo® d'une précision de $\pm 0,01$ mm. La valeur d'une dimension (longueur = L ; largeur = l , épaisseur = e) à un état donné (à vert ou à brun) est la moyenne de trois mesures prises à des sites spécifiques de l'éprouvette (Figure 2.11) :

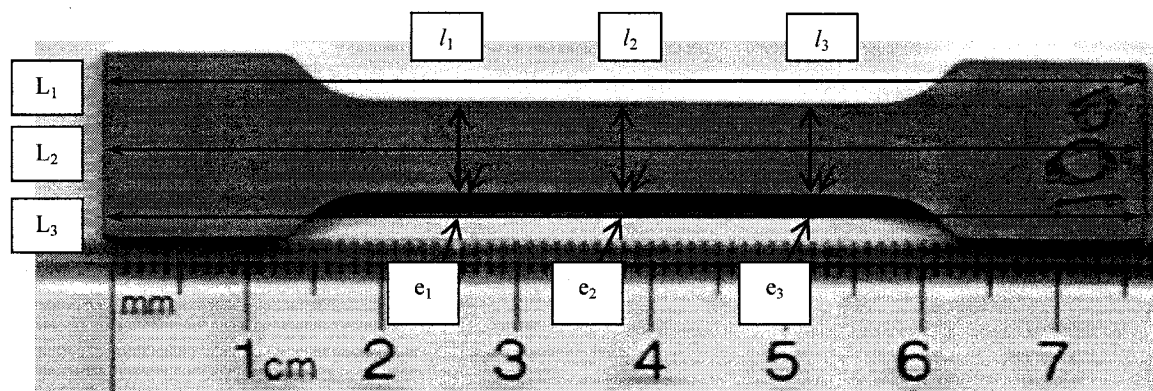


Figure 2.11 : Sites et ordre des mesures dimensionnelles sur l'éprouvette de traction.

La variation dimensionnelle d'une pièce est donnée par la relation suivante :

$$\%Variation = \frac{(Dimension_{moy} finale) - (Dimension_{moy} initiale)}{Dimension_{moy} initiale} \times 100$$

Une valeur positive témoigne d'une augmentation de la dimension et est appelée gonflement (*swelling*). En cas de réduction dimensionnelle, la valeur négative réfère alors au phénomène de retrait (*shrinkage*). La dimension est considérée stable lorsque cette valeur, en absolue, est inférieure à 1,0%. On se souvient que la réponse en variation dimensionnelle, mesurée pour chacune des dimensions de chaque éprouvette d'un essai, est la valeur moyenne des deux pièces faisant partie d'un même lot.

2.5.3. Stabilité géométrique et défauts

Le maintien de la forme d'une pièce se fait par inspection visuelle et/ou l'utilisation d'un gabarit lorsqu'un aspect géométrique particulier est critique. Dans le cas des éprouvettes, leur planéité se vérifie par observation en les déposant sur une surface parfaitement plane. La stabilité de la forme est évaluée visuellement par comparaison à une pièce à vert parfaite. On peut aussi mettre l'éprouvette déliantée en sandwich entre deux bonnes pièces à vert et vérifier certains aspects géométriques (ex. congés).

L'inspection visuelle permet la détection des défauts. Ces derniers sont catalogués selon les critères utilisés dans l'entreprise où s'effectue ce projet. Les défauts de déliantage (Tableau 2.7) sont regroupés en catégories portant un numéro d'identification spécifique.

Tableau 2.7 : Catalogue des défauts pour des pièces déliantées.

No. ID	Catégorie	Liste des défauts	Criticité
1	Forme/géométrie	Gauchissement (<i>warping</i>)	3
		Affaissement (<i>slumpling</i>)	
		Dépression localisée (<i>dimple</i>)	
		Ampoule (<i>blister</i>)	
		Lignes d'écoulement du liant (<i>debind flow lines</i>)	
2	Oxydation	Décoloration / coloration (<i>discoloration /coloration</i>)	1 - 2 - 3
		Écaillage (<i>scaling</i>)	3
3	Contamination	Mèche adhérente (<i>wick sticking</i>)	3
4	Fissures	Fissures (<i>cracking</i>)	3
5	Résidus carbonés	Formation de suie (<i>sooting</i>)	3
6	Friabilité	Friabilité (<i>friability</i>)	2 - 3
7	Parfaite	Absence de défaut (<i>no defect</i>)	0

Le niveau de criticité est le suivant : pièce parfaite = 0; bonne pièce = 1; pièce rattrapable = 2; pièce rejetée = 3. La note « 2 » indique qu'avec certaines précautions, la pièce finale deviendra bonne après frittage et/ou à l'aide d'opérations secondaires. Les défauts de la catégorie 5 ne sont pas évalués en tant que tel dans ce plan, puisque la teneur massique en carbone est étudiée à part comme étant un des facteurs de réponse.

Une même pièce ayant plus d'un défaut se voit attribuer le niveau de criticité le plus élevé, donc dès qu'un niveau « 3 » apparaît, elle est automatiquement rejetée. Dans cette catégorie, on retrouve tout ce qui touche à la forme ou à la géométrie (Figure 2.12). Le gauchissement est une déformation généralisée de la pièce qui va se plier ou se tordre dans une direction donnée. L'affaissement est un effondrement local d'une pièce, en général, massive. La dépression localisée (*dimple*), l'ampoule (*blister*) et les lignes d'écoulement du liant (*debind flow lines* ou DFL) sont toutes détectables au toucher : un relief caractérise ces défauts irrécupérables.

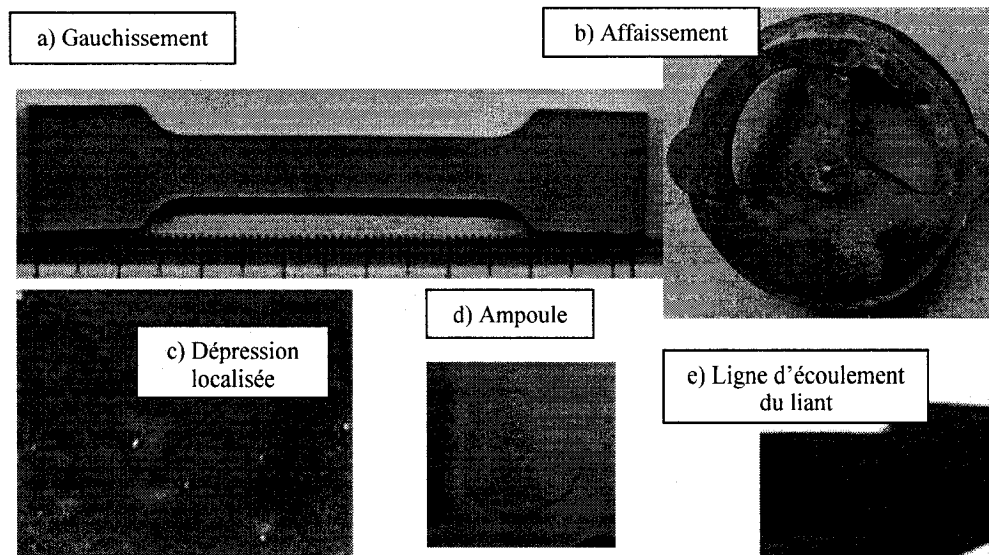


Figure 2.12 : Défauts de géométrie de pièces déliantées.

La pièce 2.12b présente aussi une oxydation marquée (criticité 3) et une contamination du matériau mèche sur sa surface. Cette dernière résulte en une rugosité importante qui se détecte avec les doigts ou une boule de coton. La friabilité de criticité 3 est évidente : la pièce se défait littéralement en poudre et/ou les coins et autres aspérités se perdent. Le niveau 2 s'évalue en frottant légèrement la pièce sur du papier blanc : si elle laisse une trace « grasse » mais que les coins sont intacts, c'est un niveau 2. C'est un niveau 1 si la trace est très légère et un niveau « zéro » en absence de marque.

2.5.4. Résistance mécanique

Après évaluation dimensionnelle et géométrique des pièces préfrittées, leur résistance en flexion (*Transverse Rupture Stress* ou TRS) est déterminée par des essais mécaniques de rupture tels que définis dans la norme MPIF no.15 [68]. Le banc d'essai utilisé (Figure 2.13) est celui de l'entreprise Domfer. Des tests sont également effectués sur quelques pièces à vert.

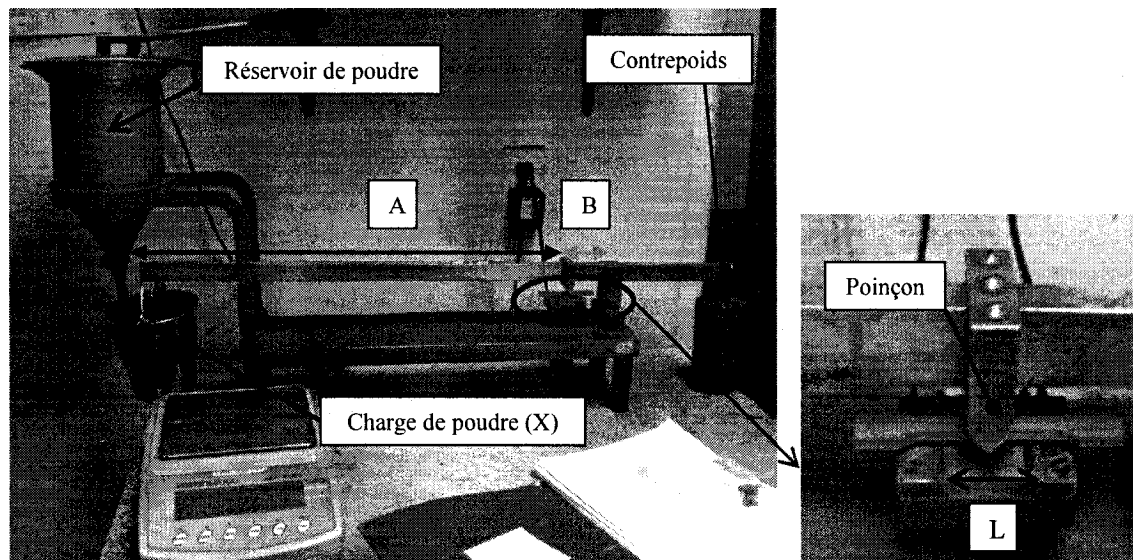


Figure 2.13 : Banc d'essai de détermination de la résistance en flexion (TRS).

La pièce est placée à plat sur les deux tiges parallèles du support. En début d'essai, le poinçon est déposé délicatement sur le centre de sa surface supérieure sans aucune charge car le poids du seau est équilibré par un contrepoids. On ouvre ensuite le réservoir de poudre : le seau se remplit lentement jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Le seau, préalablement « taré » (masse vide soustraite de la balance), est ensuite pesé. Cette masse de poudre (X) est ensuite convertie en force (P) en effectuant l'opération suivante:

$$P(N) = \frac{gAX}{B}$$

La distance A (635 mm) est celle entre le poinçon et l'attache du seau au système, la longueur B (65 mm) est celle entre le poinçon et le pivot du système (Figure 2.13) et g est la constante d'accélération gravitationnelle ($9,8 \text{ m/s}^2$). La valeur de résistance est ensuite calculée selon la relation qui suit :

$$TRS(MPa) = \frac{3 * P * L}{2 * t^2 * w}$$

où L est la distance entre les branches du support (25,4 mm), t est l'épaisseur (mm) de la section constante de la pièce sous le poinçon, et w est la largeur (mm) au même endroit. On rappelle que les mesures et les calculs sont faits pour chaque pièce individuellement, mais que la valeur de résistance pour un essai est la moyenne des résultats des deux pièces du lot. Une pièce brisée avant l'essai (friabilité, fissures) se voit attribuée la charge « 0 » kg, donc une résistance de 0 MPa.

2.5.5. Teneur massique en carbone

Une partie (1-2 g) de l'extrémité du mors non buriné est prélevée de l'éprouvette brisée puis envoyée à un laboratoire externe pour en déterminer la teneur massique en carbone. La technique utilisée est l'absorption atomique qui implique la digestion de l'échantillon soumis. Les résultats donnés sont la moyenne de deux ou trois analyses selon la quantité de matériel disponible pour ce faire. La variabilité sur ces valeurs n'est cependant pas connue. Une analyse de contrôle est aussi effectuée sur un échantillon du lot de poudre d'acier inoxydable 316L.

2.5.6. Densité

La densité des pièces frittées s'inspire de la norme MPIF no.42 [69] qui repose sur le principe d'Archimède du déplacement d'un volume d'eau. Comme les pores de surface sont fermés, il suffit de peser la pièce à sec ($Masse_{sec}$) sur une balance de haute précision (min. $\pm 0,001$ g pour des pièces entre 10 et 100 g) puis de la peser immergée dans l'eau ($Masse_{eau}$). La densité de l'eau (ρ_{eau} : en fonction de la température) et la densité théorique du matériau ($\rho_{théo_matériau}$) étant connues, on trouve alors la densité de la pièce par :

$$\% \rho_{théo} = \frac{Masse_{sec} * \rho_{eau}}{(Masse_{sec} - Masse_{eau})} \times \frac{100}{\rho_{théo_matériau}}$$

L'eau doit être la plus pure possible, soit distillée ou déionisée, et préférablement dégazée. Sa température doit être entre 15 et 30°C et connue à 1°C près. Un agent mouillant (méthanol) est ajouté jusqu'à 0,1% du volume d'eau utilisé pour l'immersion.

La balance analytique utilisée, de marque Ohaus® (Figure 2.14), a une précision de $\pm 0,0001$ g. Elle est équipée d'un plateau amovible pour les mesures à sec et d'un système de mesure des masses mouillées. Ce dernier comporte un panier immergé dans l'eau qui est suspendu à une « potence » fixée dans la balance à la place du plateau. Ainsi, la mise à zéro du système soustrait la masse du support immergé et permet de lire directement la masse mouillée de la pièce entièrement immergée dans l'eau.

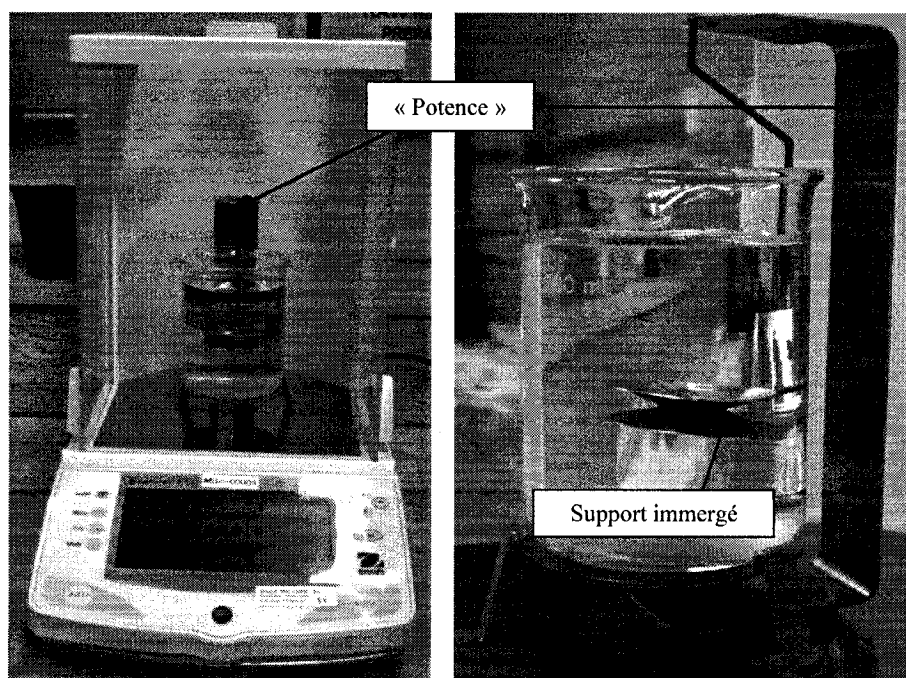


Figure 2.14 : Balance analytique et système de mesure de densité.

2.5.7. Caractérisation microstructurale

Les échantillons de pièces préfrittées sont installés dans un support en plastique puis sont enrobés en lot (2 à 3) dans l'Epofix®, une résine réticulant à l'ambiante dans les 8 à 12 heures suivant son mélange avec un durcisseur. Étant particulièrement peu visqueuse, elle est toute désignée pour l'imprégnation de pièces poreuses à l'aide d'un vide de quelques minutes. Les pièces frittées, placées aussi dans un support de plastique, sont enrobées dans la bakélite (réticulation en 12 minutes, avec chaleur et pression).

Les pièces enrobées sont polies mécaniquement jusqu'à 0,5 µm. Une attaque chimique par immersion de 45-60 secondes dans une solution de *methanolic aqua regia* (45 ml HCl + 15 ml HNO₃ + 20 ml méthanol) permet de révéler les joints de grains de l'acier austénitique, de même que la ferrite et la phase delta. Cette solution agressive doit être utilisée fraîche et sous une hotte.

Des photos à divers grossissements (entre 50 et 1000×) sont prises sur ces pièces, à leur état poli et attaqué, à l'aide du microscope optique métallographique Nikon® du centre de caractérisation microscopique des matériaux ((CM)²) de l'École Polytechnique de Montréal. Cet appareil est équipé d'une caméra numérique et d'un système de traitement de l'image Clemex®.

Des examens au microscope à balayage (MEB) du (CM)², un appareil de type JEOL® JSM840, sont aussi réalisés sur ces pièces. Ces dernières, repolies pour enlever l'effet de l'attaque chimique, sont recouvertes d'un dépôt d'or-palladium (traitement de 3 minutes). Des échantillons des poudres (316L et deux alumines) sont déposés sur un papier collant double face de carbone, lui-même placé sur le dessus d'un des enrobages avant le dépôt métallique. La tension d'accélération utilisée est de 15 kV.

Des images, en électrons secondaires et rétrodiffusés, sont prises à une distance de travail de 25 mm avec un courant de sonde de 3×10^{-11} A. Des analyses qualitatives en spectrométrie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS) sont effectuées selon les conditions suivantes : distance de travail = 39 mm, courant de sonde = 3×10^{-8} A, temps d'analyse = 60 secondes et fenêtre de béryllium ouverte.

2.5.8. Température réelle

Le thermocouple externe lit la température de l'atmosphère à l'intérieur de l'enceinte du four durant les essais. Pour connaître celle réellement « vue » par les pièces, des profils thermiques (plateaux de 2 heures à 700 et 1000°C) sont réalisés à l'aide d'un thermocouple de type K très fin (diamètre : 0,010 mm) dont la pointe est enfouie dans une pièce à vert.

Pour ce faire, la pièce est ramollie par immersion (30-60 s) dans de l'eau chaude ($\approx 45^\circ\text{C}$). Un petit trou est créé dans un des mors à l'aide d'une aiguille fine. Après un bref retour dans l'eau chaude, la pointe du thermocouple est insérée dans le trou à l'aide d'une pince. Un autre trempage à l'eau chaude et un « pincement » de la région autour du thermocouple assure la prise à l'intérieur de la pièce. Les fils sont ensuite recouverts d'une gaine de céramique souple, puis la pièce est enterrée dans l'alumine pour le traitement thermique. Les fils gainés, passant par l'entrée du thermocouple externe et par la sortie du gaz, sont connectés à l'Omegaette®. Après traitement, le thermocouple reste emprisonné dans la pièce consolidée (Figure 2.15).



Figure 2.15 : Thermocouple emprisonné à l'intérieur d'une pièce préfritée.

Chapitre 3 – Présentation des résultats

3.1. Matériel et mélange

3.1.1. Analyses thermogravimétriques du mélange

Les données brutes des analyses thermogravimétriques de variation de masse en fonction de la température sont présentées sous la forme de quatre fichiers : deux essais sur du mélange, à l'air et à l'argon, et deux essais de « calibration » (sans échantillon) avec chacun des gaz. Les deux premiers graphiques (Figures 3.1 et 3.2) présentent respectivement les résultats bruts des TGA faits à l'air et à l'argon.

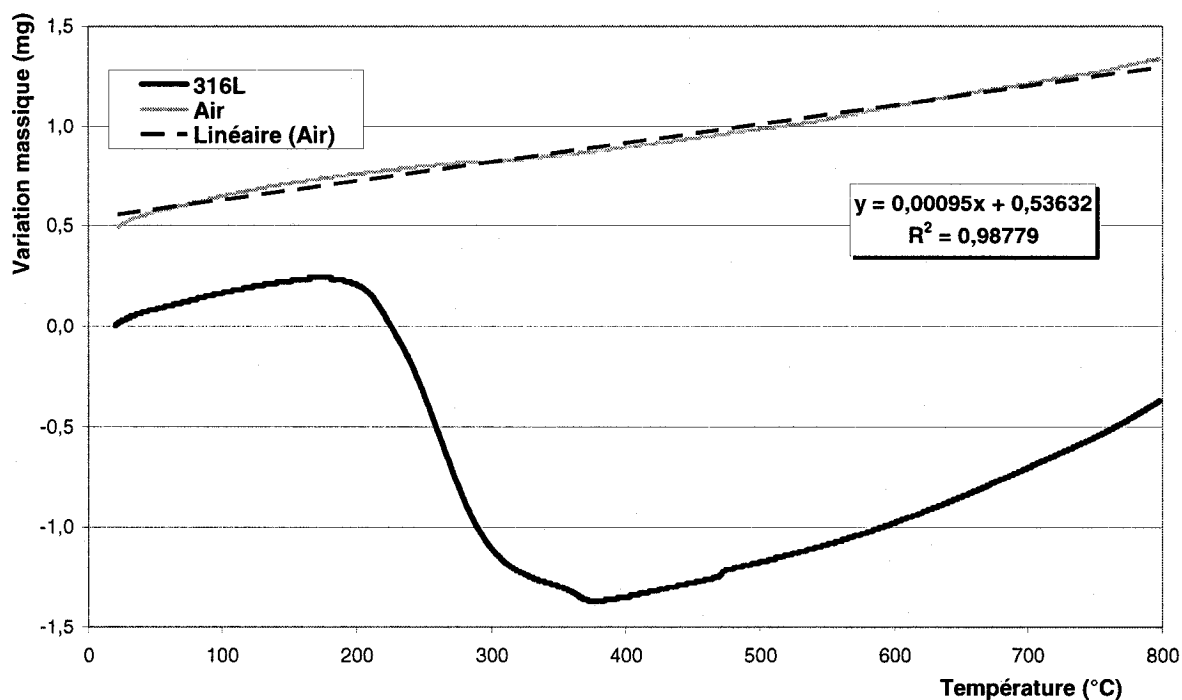


Figure 3.1 : Données brutes des analyses thermogravimétriques à l'air.

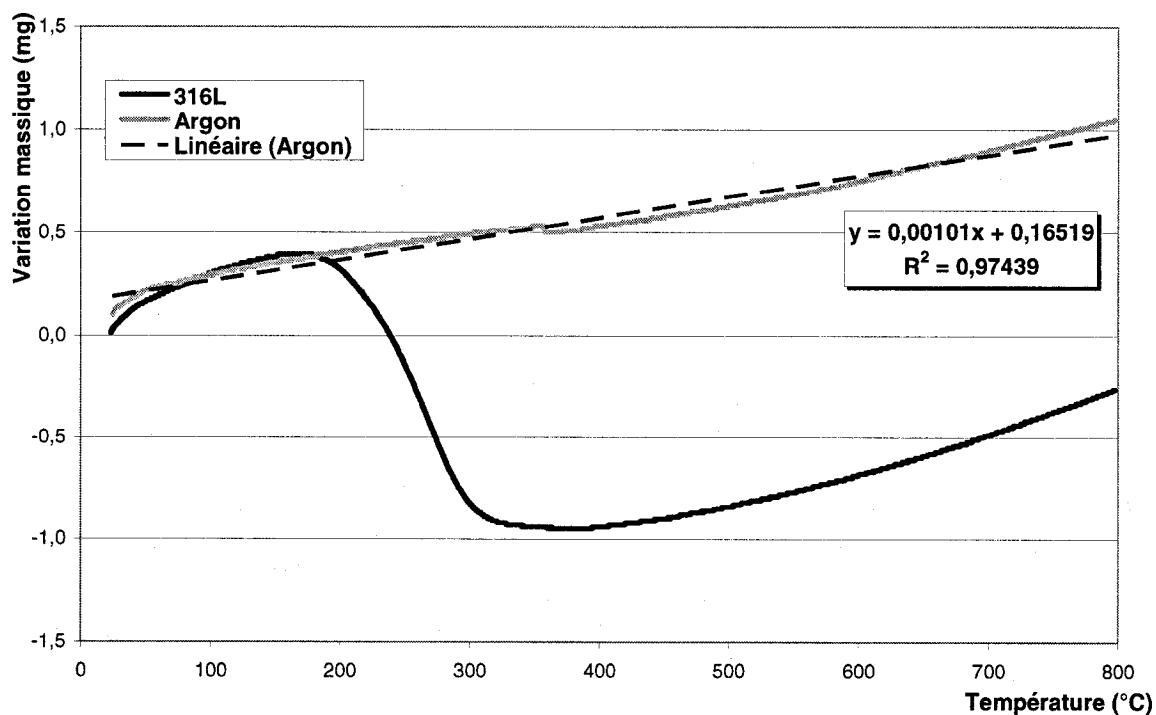


Figure 3.2 : Données brutes des analyses thermogravimétriques à l'argon.

Les variations massiques causées par l'expansion de chaque gaz peuvent être estimées des équations linéaires. Ces effets sont soustraits des pertes massiques des échantillons. Ces dernières sont centrées (perte de départ à zéro) puis normalisées en perte de pourcentage massique par rapport à la masse initiale de matière utilisée pour chaque essai, soit 30 mg pour l'essai à l'air et 28 mg pour l'essai à l'argon.

Ces résultats, nets et normalisés, permettent la comparaison des deux essais sur un même graphique (Figure 3.3).

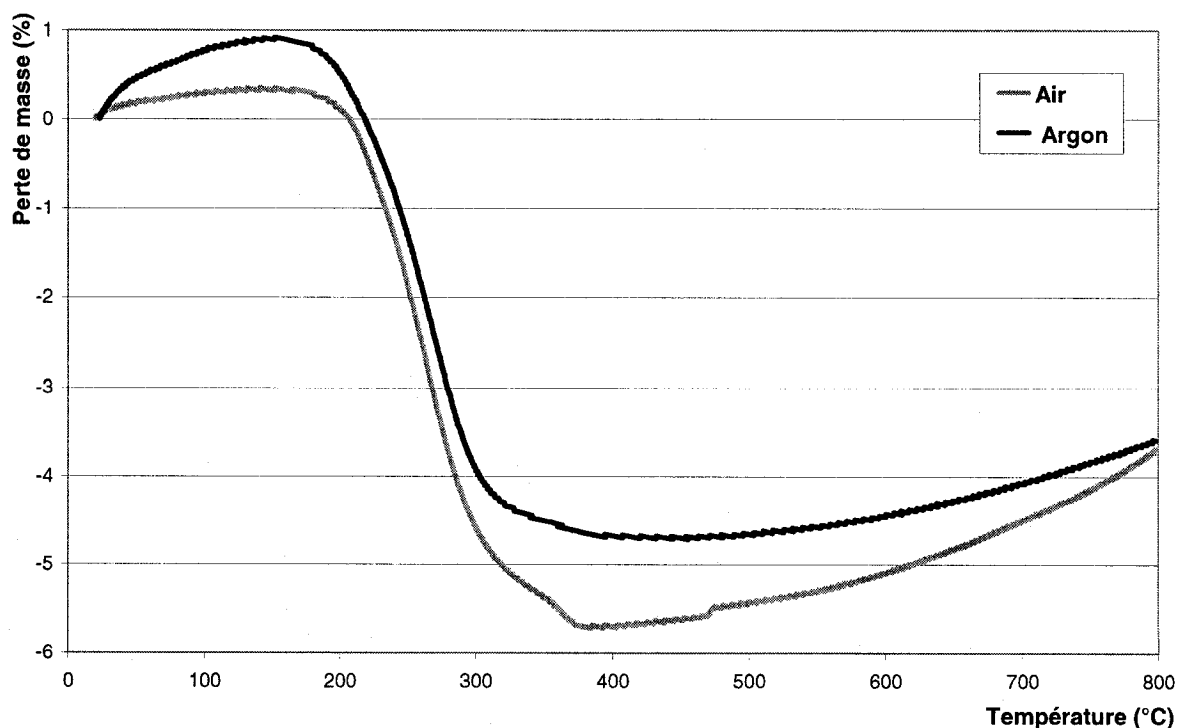


Figure 3.3 : Données nettes normalisées des analyses thermogravimétriques.

3.1.2. Résistance mécanique de pièces à vert

Des essais mécaniques en flexion sont effectués sur dix pièces à vert provenant des deux journées d'injection (5 pièces chacune), selon la méthode décrite au point 2.5.4. Les masses et les valeurs de résistance en flexion (TRS) des différentes pièces sont présentées au Tableau 3.1 et à la Figure 3.4.

Les valeurs moyennes (Moy.) et l'écart-type ($\pm$) d'une série d'injection donnée et de l'ensemble des pièces sont également indiqués.

Tableau 3.1 : Masses et TRS de pièces à vert.

Injection	Masse (g)					TRS (MPa)				
	Pièce	Injection		Total		Pièce	Injection		Total	
		Moy.	±	Moy.	±		Moy.	±	Moy.	±
1 ^{er} jour	14,20	14,20	0,10	14,29	0,17	21,59	21,70	0,46	18,78	4,60
	14,37					22,34				
	14,13					21,98				
	14,11					21,21				
	14,19					21,39				
2 ^e jour	14,34	14,29	0,19			13,03	15,86	5,10		
	14,11					12,42				
	14,58					11,11				
	14,56					20,55				
	14,32					22,16				

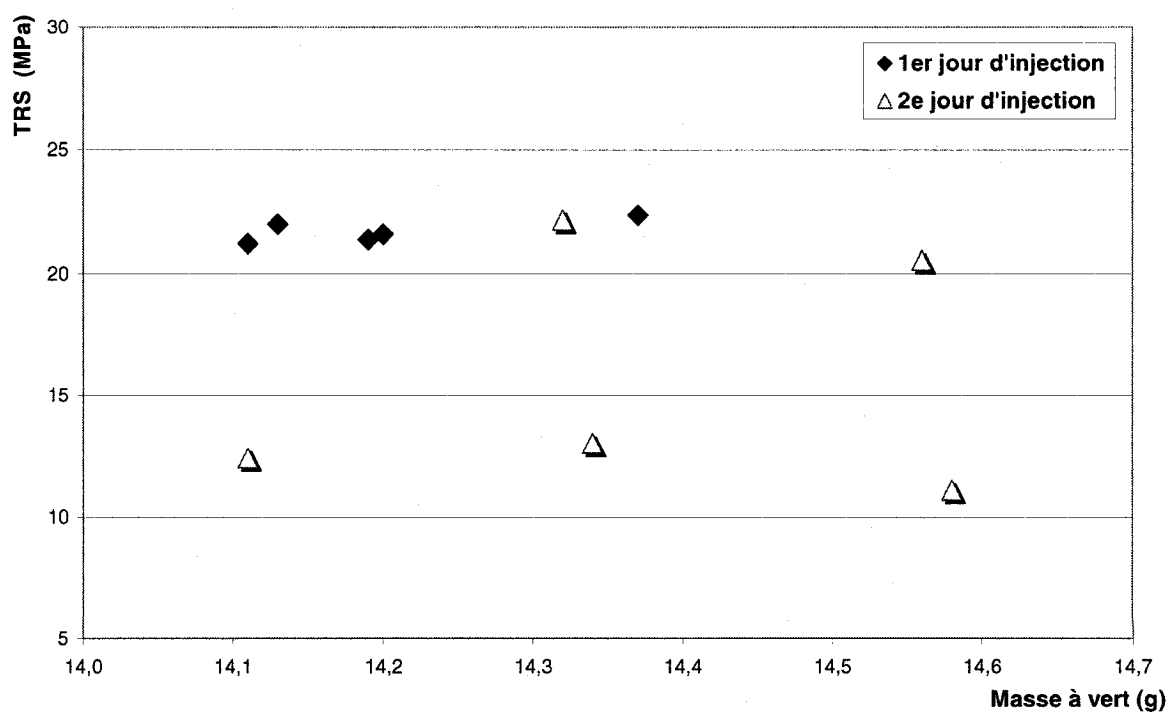


Figure 3.4 : Masses et TRS de pièces à vert.

3.1.3. Teneur massique en carbone de la poudre d'acier

Une analyse chimique de contrôle d'un échantillon de poudre d'acier 316L non traitée (état de réception) révèle que sa teneur massique en carbone est de 0,06%. Cette valeur est nettement supérieure à ce qu'indique le certificat d'analyse (0,025%) pour ce lot de poudre. Or, ce document atteste que les analyses ont été effectuées le 29 juin 2001, tandis que le test de contrôle date du 15 février 2007. Pendant cet intervalle, la poudre était entreposée dans un sac de plastique non étanche, d'où une contamination suspectée.

3.1.4. Métallographies des poudres

Une image en électrons secondaires (1000×) de la poudre d'acier 316L, effectuée au microscope électronique à balayage (Figure 3.5), montre des particules de poudres rondes à ligamentaires. Leur taille moyenne est près de 10 µm. On observe que les plus fines ont tendance à s'agglomérer.

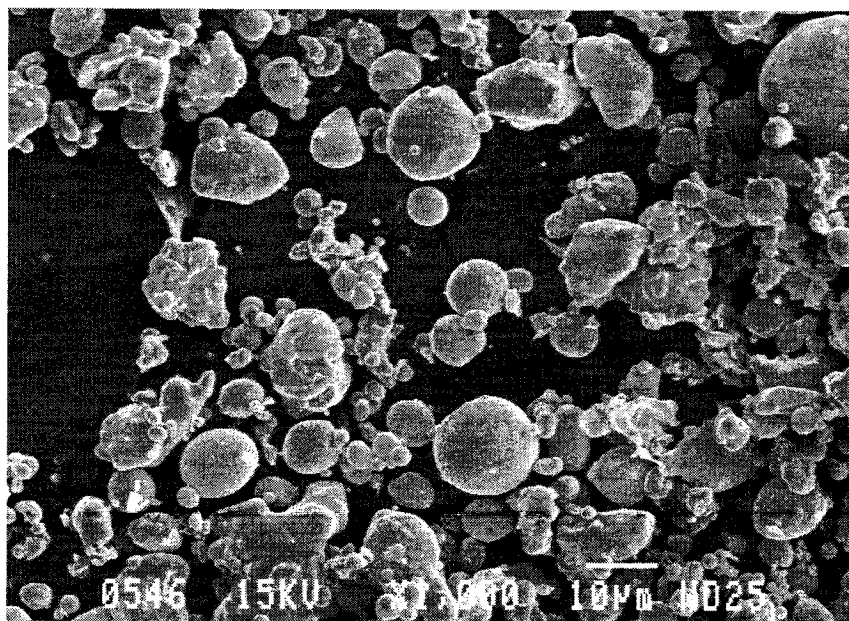


Figure 3.5 : Micrographie de la poudre 316L (MEB, électrons secondaires).

L'observation des poudres d'alumine en imagerie MEB (1000×) permet de comparer le type « T60/64 » au type « PG » (Figures 3.6 et 3.7). Le premier type d'alumine présente des particules d'une plus grande diversité de taille et ayant plus tendance à l'agglomération que celles du deuxième type, dont les formes sont plus arrondies.

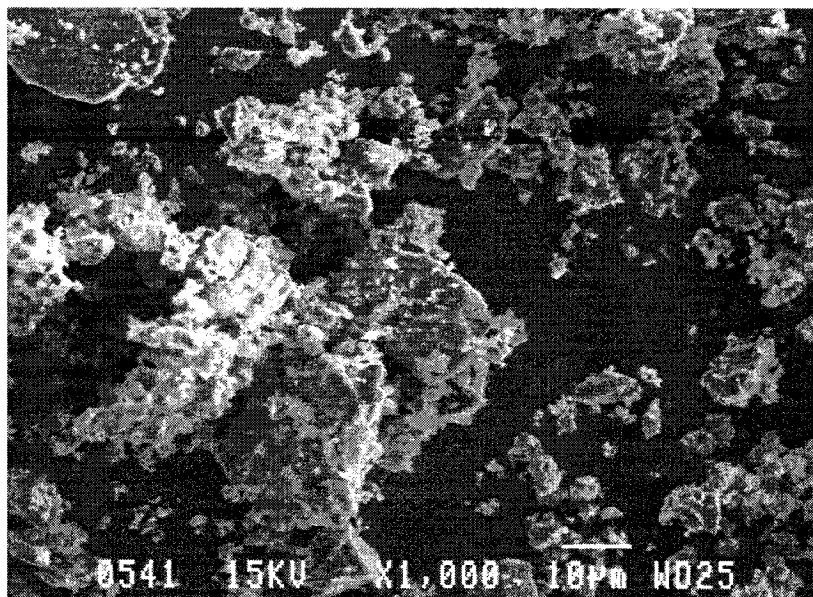


Figure 3.6 : Micrographie de l'alumine « T60/64 » (MEB, électrons secondaires).

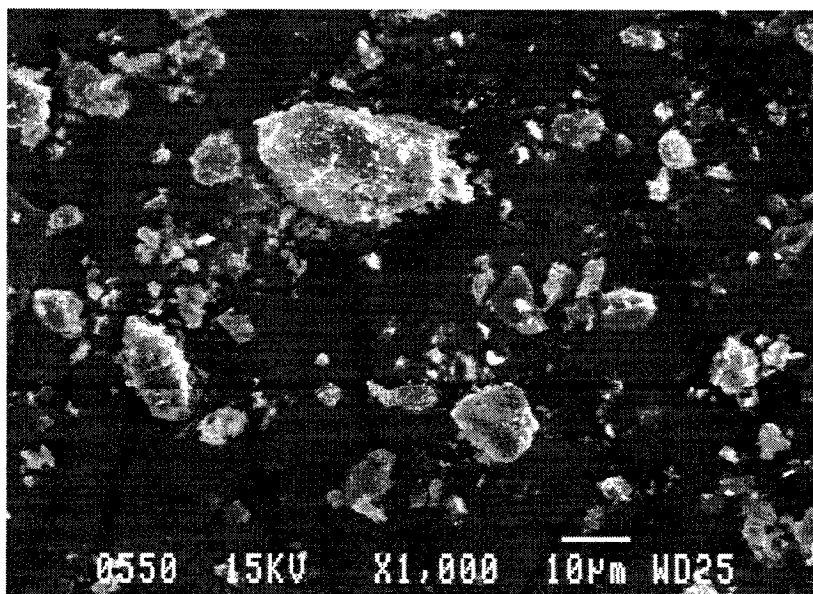


Figure 3.7 : Micrographie de l'alumine « PG » (MEB, électrons secondaires).

3.2. Plan expérimental de base

3.2.1. Généralités

Les essais étant réalisés sur un lot de deux pièces, on rappelle que les résultats obtenus pour les divers facteurs de réponse (Tableau 3.2) sont la moyenne des données des pièces du lot. Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux, avec la valeur d'écart-type ($\pm$), et sous forme de graphiques des moyennes.

Tableau 3.2 : Facteurs de réponses étudiés.

Réponse	Signification
y_1	Variation moyenne en épaisseur (%)
y_2	Variation moyenne en largeur (%)
y_3	Variation moyenne en longueur (%)
y_4	Criticité moyenne des défauts
y_5	Résistance en flexion moyenne (MPa)
y_6	Teneur massique moyenne en carbone (%)

La réalisation du premier plan expérimental a nécessité plus d'essais que les 44 initialement prévus, puisque quatre ont dû être repris (Tableau 3.3) en raison d'erreurs humaines.

Tableau 3.3 : Causes des essais ratés dans le plan expérimental initial.

Essai raté	Critère de rejet	Commentaires
1	- Pas de bullage en fin de traitement.	- Erreur d'arrêt de gaz par un employé de l'entreprise.
	- Autre manipulateur impliqué.	
14	- Non-concordance du profil thermique.	- Erreur de transcription de modalité d'un des facteurs du profil.
21	- Bullage final inférieur à 6 scfh.	- Branchement inadéquat de la sortie de gaz au bulleur.
34	- Pertes des pièces.	- Erreur de manip: bris des pièces avant les mesures dimensionnelles.

Ces essais ont tous été repris avec succès. Lors de la présentation des résultats, ces reprises sont identifiées par l'indice ajouté à leur numéro (« X.1 »).

3.2.2. Variations dimensionnelles

Le Tableau 3.4 et la Figure 3.8 présentent les variations dimensionnelles (%) pour toutes les dimensions d'intérêt de chaque essai expérimental du plan de base. Les essais 1.1, 14.1, 21.1 et 34.1 sont des reprises. En raison de l'extrême friabilité des pièces de l'essai no.6 (marqué d'un astérisque), seule une éprouvette à brun (6a) a pu être mesurée après le traitement.

Tableau 3.4 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan.

Essai	% Variation					
	Épaisseur		Largeur		Longueur	
	y ₁	±	y ₂	±	y ₃	±
1.1	-0,71	0,07	-0,74	0,37	-0,09	0,09
2	0,42	0,07	0,70	0,10	0,15	0,04
3	0,38	0,00	0,36	0,10	0,11	0,01
4	-2,16	0,79	-0,55	0,44	0,20	0,04
5	0,19	0,27	0,05	0,07	-0,04	0,02
6*	-1,23	---	-1,01	---	-0,71	---
7	-0,47	0,80	-0,07	0,24	0,00	0,02
8	0,14	0,07	-0,05	0,00	0,01	0,04
9	5,72	0,07	4,87	0,07	4,06	0,04
10	-0,09	0,66	-0,31	0,37	-0,33	0,04
11	-0,05	0,07	-0,26	0,37	-0,13	0,02
12	6,49	0,05	5,62	0,03	4,40	0,07
13	0,33	0,07	0,05	0,00	0,12	0,05
14.1	5,63	0,00	3,51	0,35	2,52	0,11
15	4,58	0,64	3,60	0,28	2,09	0,06
16	0,56	0,27	0,50	0,58	0,14	0,08
17	-0,52	0,07	-0,29	0,14	0,03	0,16
18	-0,14	0,07	0,02	0,17	0,04	0,07
19	-0,23	0,07	0,00	0,20	0,06	0,04
20	0,28	0,00	0,26	0,17	0,15	0,00
21.1	0,28	0,00	0,36	0,17	0,11	0,06
22	-0,62	0,47	-0,24	0,07	0,08	0,07

Tableau 3.4 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan (suite).

Essai	% Variation					
	Épaisseur		Largeur		Longueur	
	y ₁	±	y ₂	±	y ₃	±
23	-0,05	0,33	0,00	0,41	0,11	0,00
24	0,14	0,07	0,10	0,27	0,09	0,04
25	-3,82	0,32	-4,22	0,07	-3,12	0,01
26	7,87	0,29	7,36	0,41	4,73	0,05
27	8,48	0,87	6,37	0,07	4,23	0,10
28	-4,56	0,69	-5,40	0,60	-2,92	0,48
29	6,09	0,09	4,06	0,58	1,86	0,02
30	-2,13	0,06	-3,26	0,75	-1,92	0,04
31	-3,04	0,14	-3,58	0,18	-2,58	0,02
32	6,62	0,16	4,42	0,21	2,48	0,08
33	0,00	0,13	-0,24	0,07	0,06	0,02
34.1	-0,23	0,07	0,14	0,34	0,16	0,07
35	0,00	0,40	0,00	0,07	0,01	0,10
36	4,13	0,07	3,71	0,31	2,91	0,09
37	4,18	0,12	3,54	0,47	2,96	0,01
38	2,54	0,00	2,51	0,03	2,32	0,10
39	0,19	0,13	0,24	0,00	0,16	0,02
40	0,19	0,27	0,10	0,00	0,15	0,03
41	0,57	0,13	0,53	0,07	0,18	0,04
42	2,42	0,20	2,66	0,71	2,16	0,11
43	2,73	0,12	2,45	0,00	2,16	0,04
44	2,89	0,20	2,50	0,14	2,26	0,05

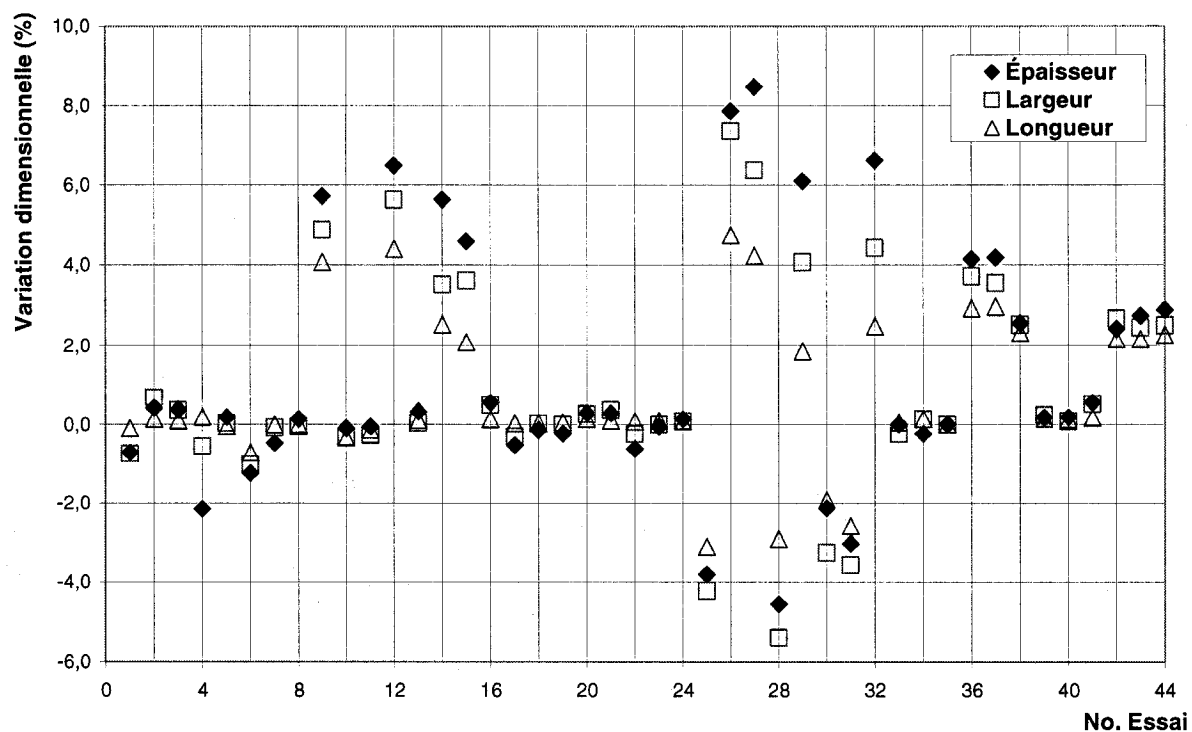


Figure 3.8 : Réponses en variations dimensionnelles du premier plan.

Les variations dimensionnelles moyennes pour l'ensemble des essais sont de :
 $+1,23 \pm 0,22\%$ en épaisseur, de $+0,92 \pm 0,23\%$ en largeur et de $+0,71 \pm 0,06\%$ en longueur.

3.2.3. Stabilité géométrique et défauts

L'évaluation de la réponse en stabilité géométrique est estimée par la valeur moyenne de criticité du pire défaut des pièces (Tableau 3.5 et Figure 3.9). Cette méthode, basée sur le catalogue de défauts de l'entreprise (section 2.5.3) permet une quantification de ce facteur de nature qualitative. Sauf exceptions (essais marqués d'un astérisque), toutes les pièces d'un lot d'essais présentent les mêmes défauts avec un niveau de criticité identique, donc avec une valeur d'écart-type nulle qui n'est pas présentée ici. Pour permettre des analyses plus approfondies, ces résultats incluent la catégorie des trois pires défauts, en ordre décroissant de criticité, pour chaque essai.

Tableau 3.5 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du premier plan.

Essai	Criticité	Catégorie des défauts			Essai	Criticité	Catégorie des défauts		
	y ₄	1 ^{er}	2 ^e	3 ^e		y ₄	1 ^{er}	2 ^e	3 ^e
1.1	3	6	---	---	23*	2	1	2	---
2	1	2	---	---	24	3	6	2	---
3	1	2	---	---	25*	3	1	1	---
4	3	6	---	---	26	3	4	3	2
5	1	2	---	---	27	3	4	3	2
6	3	6	---	---	28	3	1	1	---
7	3	6	---	---	29	3	1	3	2
8	1	2	---	---	30	3	1	---	---
9	3	3	2	---	31	0	0	---	---
10	1	2	---	---	32	3	1	3	2
11	1	2	---	---	33	3	6	2	---
12	3	3	2	---	34.1*	2,5	6	2	---
13	1	2	---	---	35	3	6	2	---
14.1	3	3	2	---	36	3	2	---	---
15	3	1	3	2	37	3	2	---	---
16	1	2	---	---	38	3	2	---	---
17	3	1	2	---	39	1	2	---	---
18	2	6	2	---	40	1	2	---	---
19	2	6	2	---	41	1	2	---	---
20	1	2	---	---	42	2	2	---	---
21.1	2	6	2	---	43	2	2	---	---
22	3	4	1	2	44	2	2	---	---

La Figure 3.9 montre les catégories des pires défauts de tous les essais. La criticité de chaque catégorie de défauts (en ordonnée) est indiquée par les encadrés. Pour les défauts de friabilité (catégorie 6) et d'oxydation (catégorie 2), le niveau de criticité de chaque essai est spécifié par un chiffre placé au-dessus du marqueur de l'essai.

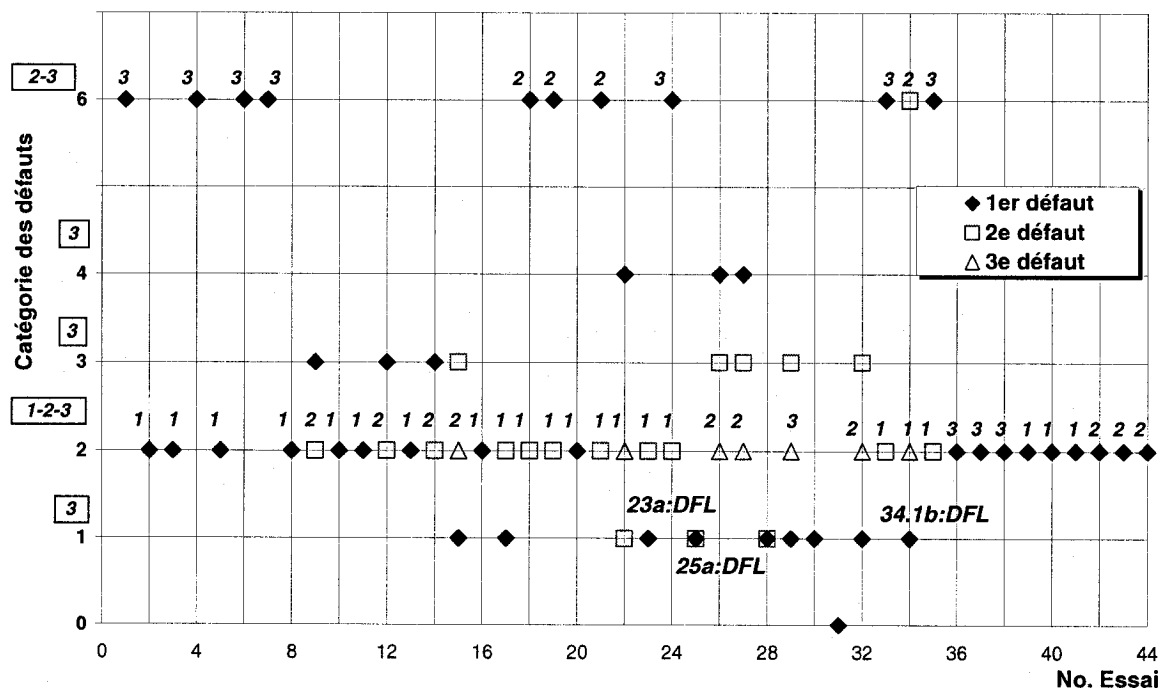


Figure 3.9 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du premier plan.

Les lots d'essais où les pièces ne sont pas identiques sont 23, 25 et 34.1. En plus de l'oxydation de niveau 1, la pièce no.23a présente des lignes d'écoulement du liant (DFL), un défaut de géométrie de criticité 3, qui explique une valeur moyenne pour l'essai de $2 \pm 1,14$. La pièce 25a présente elle aussi des lignes d'écoulement, mais comme les deux pièces du lot sont affectées également de gauchissement, la valeur moyenne de criticité est maximale (3) et l'écart-type est nul. Par contre, ce défaut dans la pièce 34.1b s'ajoute à la friabilité de niveau 2 et à l'oxydation de niveau 1 de l'ensemble du lot, ce qui résulte en une criticité moyenne de $2,50 \pm 0,70$. Les pièces du lot no.31 ayant la note « zéro » sont les seules à être considérées « parfaites ». La valeur de criticité moyenne des défauts l'ensemble des pièces est de $2,22 \pm 0,93$.

3.2.4. Résistance mécanique

Les résultats de résistance en flexion (TRS) des pièces du premier plan expérimental sont obtenus selon la méthode décrite au point 2.5.4. Les valeurs présentées ici (Tableau 3.6 et Figure 3.10) sont des moyennes des valeurs de TRS de chaque pièce d'un même lot d'essai. Les éprouvettes marquées d'un astérisque étaient déjà brisées avant l'application de la charge, soit en raison d'une trop grande friabilité (no.1, 4 et 6), soit à cause de fissures importantes (no.22). La pièce 34.1b, qui présentait des lignes d'écoulement à sa sortie de l'alumine, s'était brisée durant la procédure de nettoyage.

Tableau 3.6 : Réponse en TRS du premier plan.

Essai	TRS (MPa)		Essai	TRS (MPa)	
	y_s	$\pm$		y_s	$\pm$
1.1*	0,00	0,00	23	27,13	0,74
2	24,03	0,70	24	4,39	2,61
3	26,43	0,52	25	258,80	13,50
4*	0,00	0,00	26	20,01	5,45
5	21,02	2,08	27	20,16	6,70
6*	0,00	0,00	28	293,34	5,00
7	5,63	0,84	29	41,34	0,57
8	23,25	0,16	30	113,28	113,94
9	82,61	6,36	31	257,17	2,00
10	68,36	4,10	32	42,59	2,66
11	56,18	2,92	33	8,22	0,24
12	82,03	0,79	34.1*	4,05	5,73
13	37,73	1,59	35	5,61	2,80
14.1	42,63	7,11	36	146,95	1,25
15	35,55	11,20	37	149,89	13,29
16	37,70	2,82	38	139,95	0,59
17	26,88	1,26	39	14,44	0,92
18	5,48	3,78	40	14,56	0,03
19	1,84	0,57	41	14,43	0,79
20	26,02	0,06	42	166,80	6,05
21.1	6,62	0,30	43	162,35	6,02
22*	0,00	0,00	44	134,81	46,38

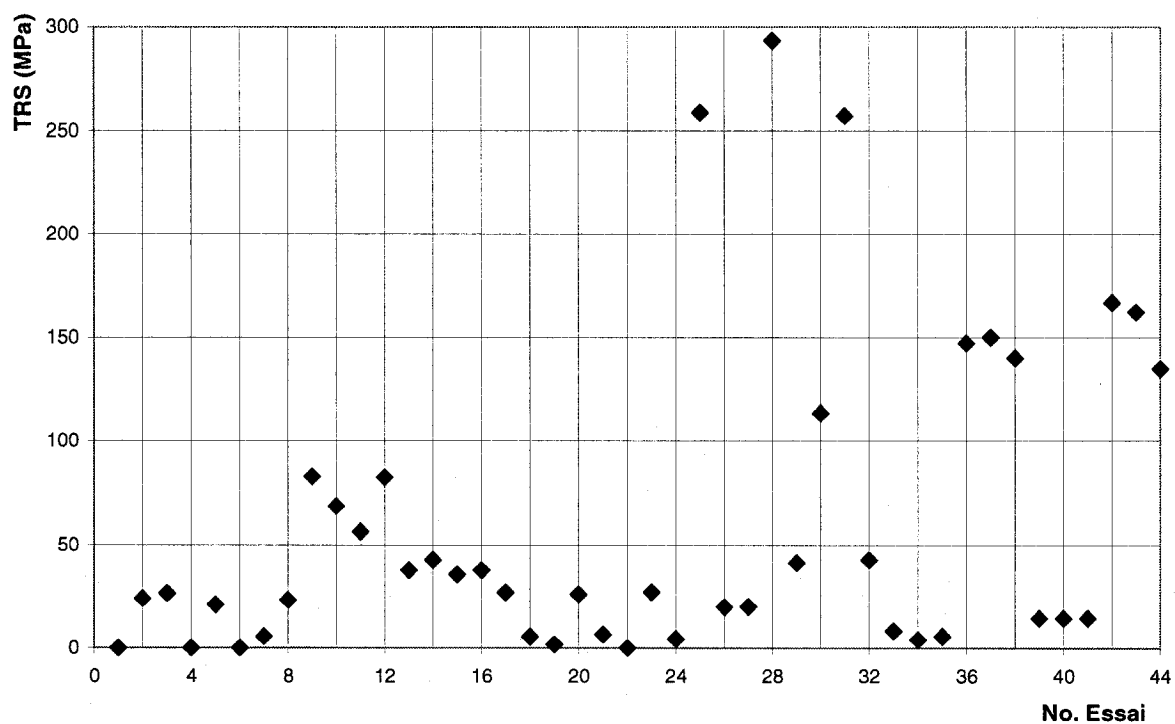


Figure 3.10 : Réponse en TRS du premier plan.

La résistance moyenne de tous les lots d'essais est de $60,23 \pm 75,52$ MPa.

3.2.5. Teneurs massiques en carbone

Les résultats des analyses chimiques de carbone sont la moyenne des teneurs massiques de chaque pièce d'un lot d'essais (Tableau 3.7 et Figure 3.11). La teneur obtenue pour une pièce est elle-même une moyenne de quelques analyses (2 à 3) mais l'écart-type est inconnu pour cette valeur. La ligne horizontale sur le graphique de la Figure 3.11 indique le niveau initial de carbone dans la poudre avant son mélange avec le liant.

Tableau 3.7 : Réponse en teneur massique de carbone du premier plan.

Essai	%massique carbone		Essai	%massique carbone	
	y_6	$\pm$		y_6	$\pm$
1.1	0,08	0,01	23	0,05	0,00
2	0,06	0,01	24	0,09	0,00
3	0,05	0,00	25	0,13	0,03
4	0,07	0,00	26	0,05	0,01
5	0,05	0,01	27	0,03	0,00
6	0,08	0,01	28	0,17	0,01
7	0,08	0,00	29	0,05	0,00
8	0,05	0,00	30	0,15	0,01
9	0,07	0,01	31	0,15	0,01
10	0,12	0,01	32	0,05	0,01
11	0,18	0,05	33	0,15	0,02
12	0,04	0,01	34.1	0,13	0,01
13	0,16	0,01	35	0,14	0,01
14.1	0,05	0,00	36	0,05	0,00
15	0,05	0,01	37	0,05	0,01
16	0,12	0,01	38	0,04	0,00
17	0,05	0,00	39	0,15	0,04
18	0,11	0,02	40	0,14	0,02
19	0,11	0,01	41	0,14	0,01
20	0,06	0,01	42	0,05	0,01
21.1	0,08	0,00	43	0,05	0,01
22	0,06	0,01	44	0,05	0,00

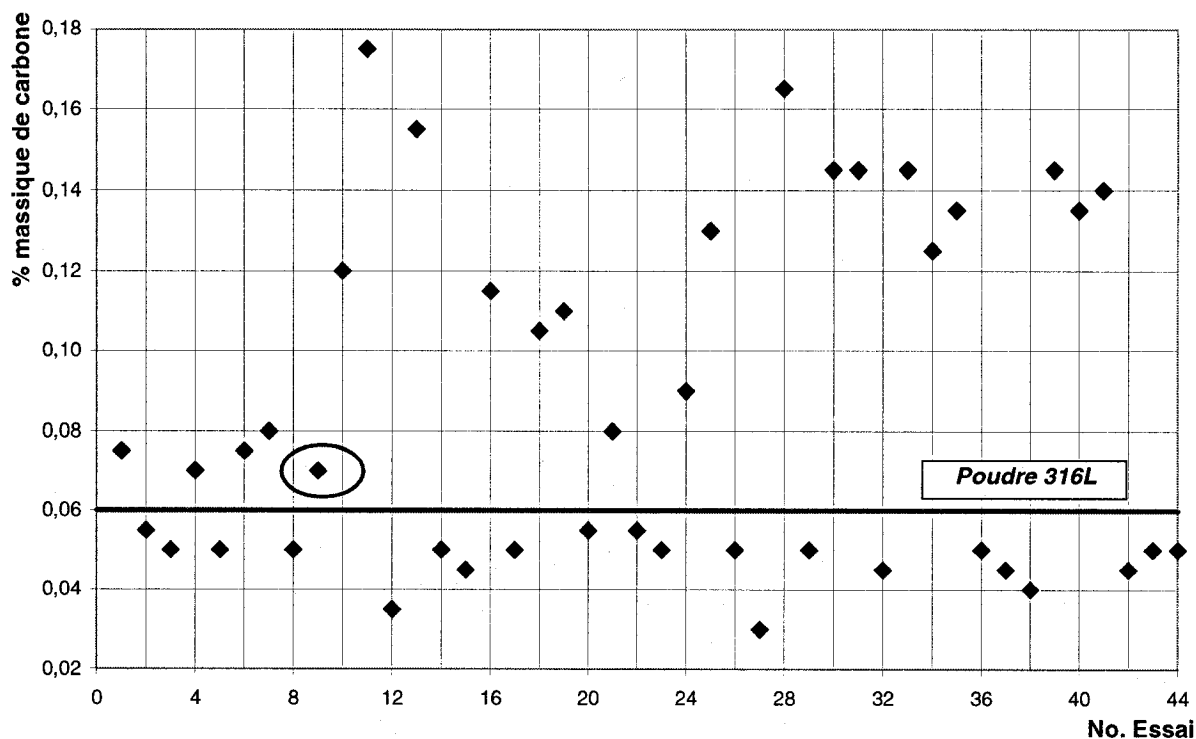


Figure 3.11 : Réponse en teneur massique en carbone du premier plan.

À l'exception des pièces du lot d'essai no. 9 (encerclé), les valeurs supérieures à la teneur initiale de carbone résultent de traitements effectués à l'argon. Les valeurs en dessous de ce niveau initial proviennent donc toutes des essais effectués sous une atmosphère oxydante (traitements à l'air).

La teneur massique en carbone moyenne de toutes les éprouvettes est de $0,08 \pm 0,04\%$.

3.2.6. Caractérisation microstructurale

Les premières images métallographiques (200 et 1000×) permettent de comparer des pièces des différents essais aux pseudo-centres du premier plan expérimental. Les deux premières éprouvettes, de microstructures semblables, ont subi un traitement sous argon mais dans deux alumines différentes : le type « T60/64 » pour la pièce 35b (Figure 3.12), et « PG » pour la pièce 41b (Figure 3.13). On voit des particules de 316L (en blanc) entourées de la résine d'enrobage (en noir) et que certaines sont liées par de petits ponts métallurgiques (flèches).

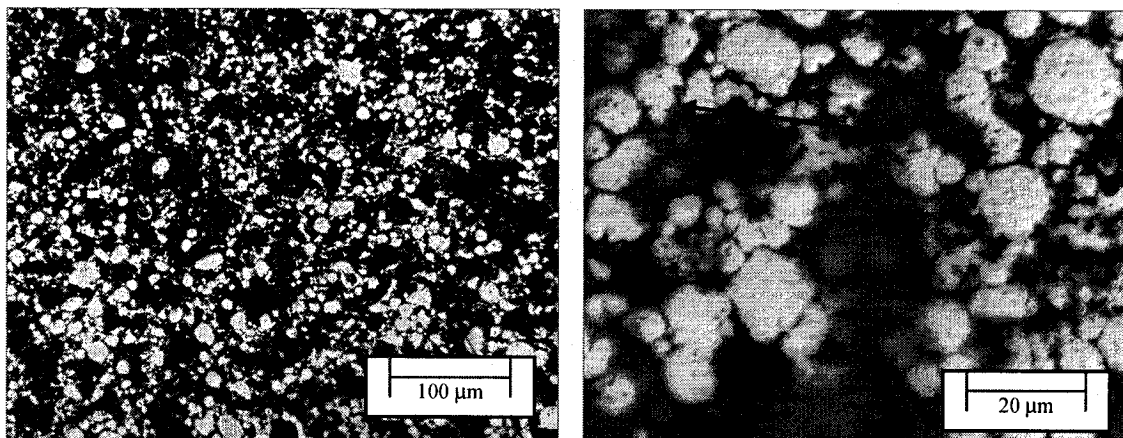


Figure 3.12 : Micrographies de la pièce 35b à l'état poli.

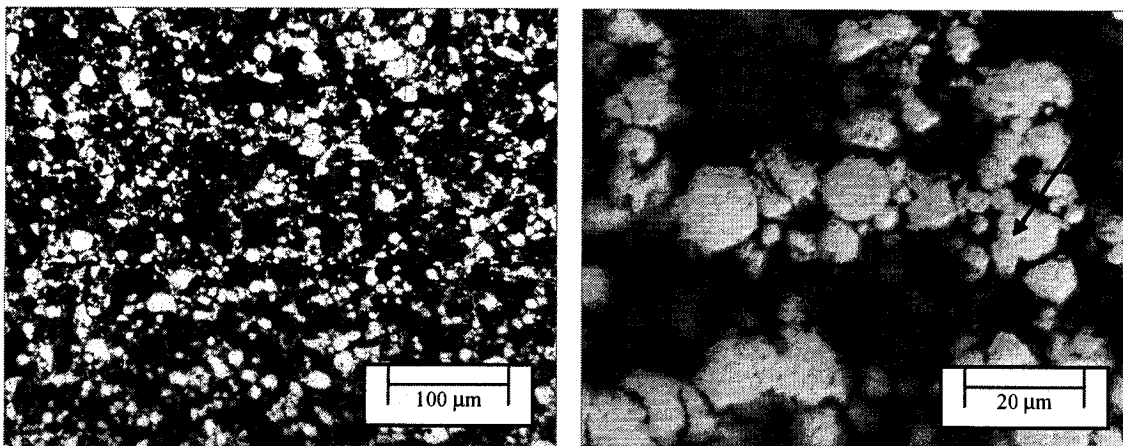


Figure 3.13 : Micrographies de la pièce 41b à l'état poli.

Les zones sombres et hors-champ de toutes les images sont des trous laissés par des particules arrachées lors du polissage mécanique. Les deux éprouvettes suivantes ont été traitées à l'air (essais aux pseudo-centres) avec les deux types d'alumines : la pièce 38b dans la « T60/64 » (Figure 3.14), et la pièce 44b dans la « PG » (Figure 3.15). Par rapport aux pièces précédentes, on observe la présence de matériel grisâtre (flèches) entre les particules et, à plus fort grossissement (1000×, à droite), on constate que leur surface est beaucoup moins lisse que vue précédemment.

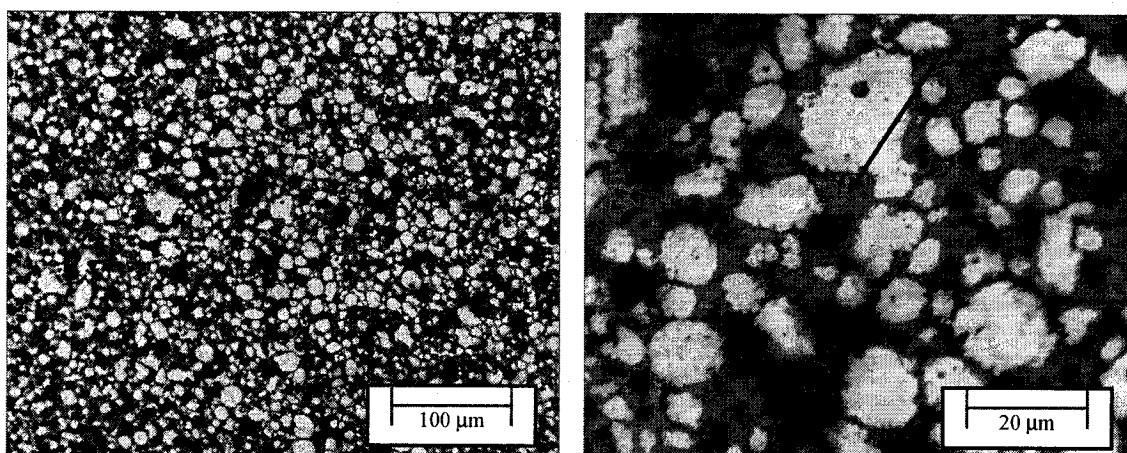


Figure 3.14 : Micrographies de la pièce 38b à l'état poli.

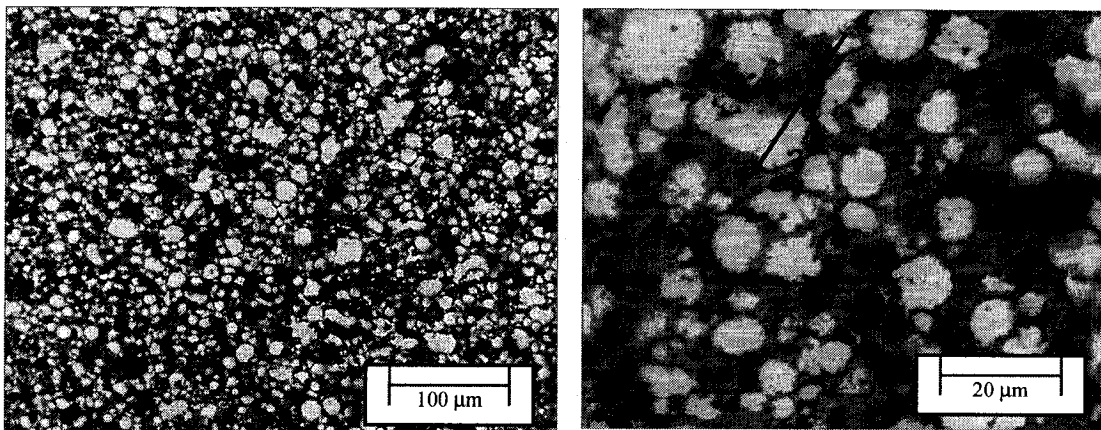


Figure 3.15 : Micrographies de la pièce 44b à l'état poli.

La série d'images qui suit (200 et 1000×) montre une pièce de l'essai no.28, traitée à l'argon, où le retrait dimensionnel et la résistance mécanique sont les plus marqués de tout le premier plan expérimental. La pièce 28b est présentée à son état poli (Figure 3.16) et attaqué (Figure 3.17) par immersion dans le *methanolic aqua regia*. Cette pièce est beaucoup moins poreuse que les précédentes en raison d'un début de densification : les particules ont commencé à former les premiers joints de grains (flèche).

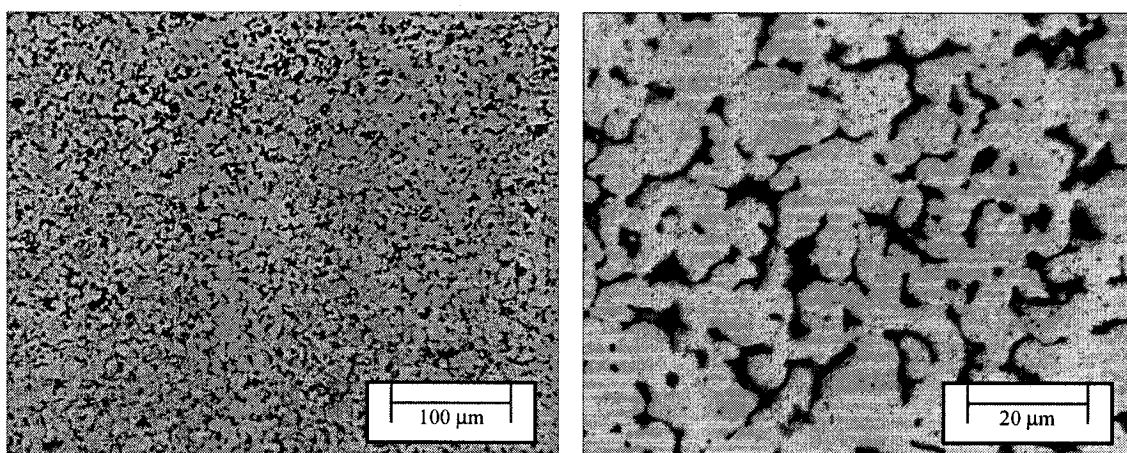


Figure 3.16 : Micrographies de la pièce 28b à l'état poli.

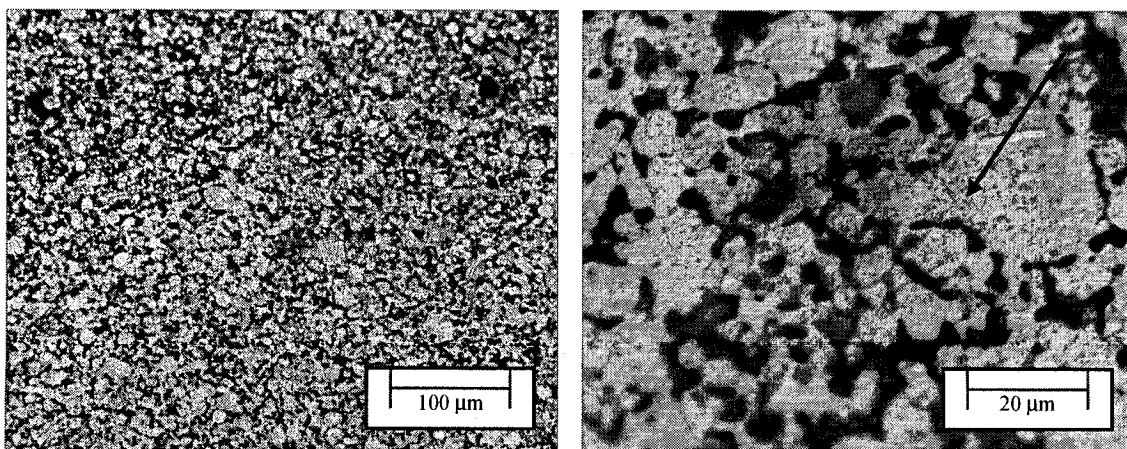


Figure 3.17 : Micrographies de la pièce 28b attaquée.

La pièce 26b, montrée à l'état poli (Figure 3.18) et attaquée (Figure 3.19) est une éprouvette traitée à l'air qui a subi une forte augmentation de ses dimensions. Sa microstructure (200 et 1000 $\times$) peu dense montre que les particules de 316L sont entourées d'une substance grise pâle (flèches) semblable à ce qui est vue sur les autres pièces traitées à l'air (35b et 38b). Aucun pont métallurgique n'est observé ici. Les particules présentent aussi une surface très « rugueuse ».

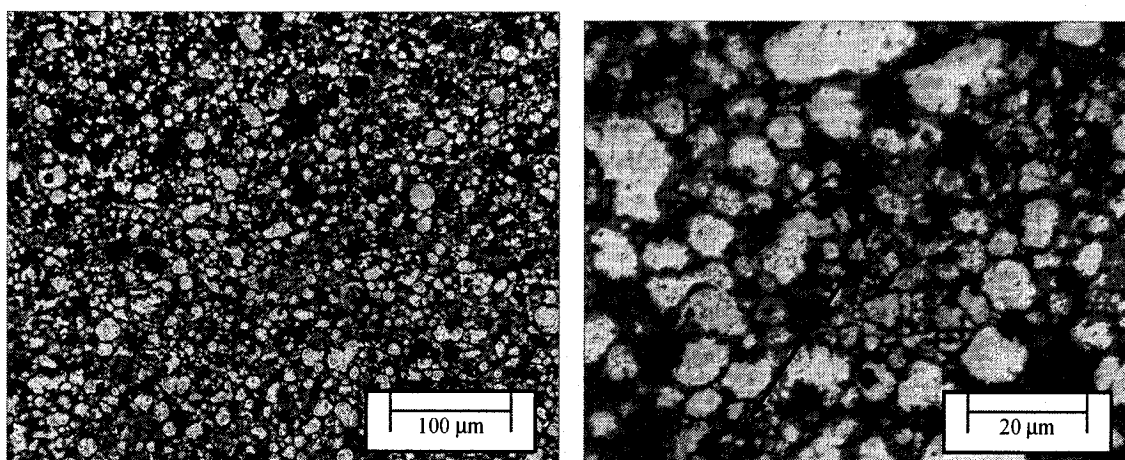


Figure 3.18 : Micrographies de la pièce 26b à l'état poli.

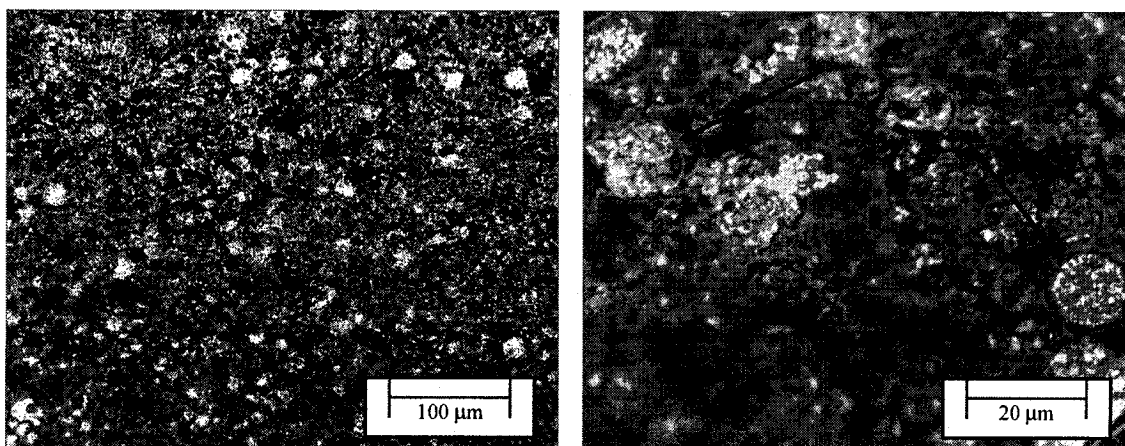


Figure 3.19 : Micrographies de la pièce 26b attaquée.

Les photos suivantes ont été prises au microscope électronique à balayage (1500×), par imagerie des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés, et permettent une nouvelle comparaison des pièces des différents essais aux pseudo-centres. Les images en électrons rétrodiffusés (à droite) donnent un aperçu de la composition chimique moyenne des échantillons examinés. On montre ici les pièces 35b (Figure 3.20) et 41b (Figure 3.21) provenant des essais aux pseudo-centres sous argon. Ces images montrent les particules d'acier (blanches) entourées de résine époxy (noir).

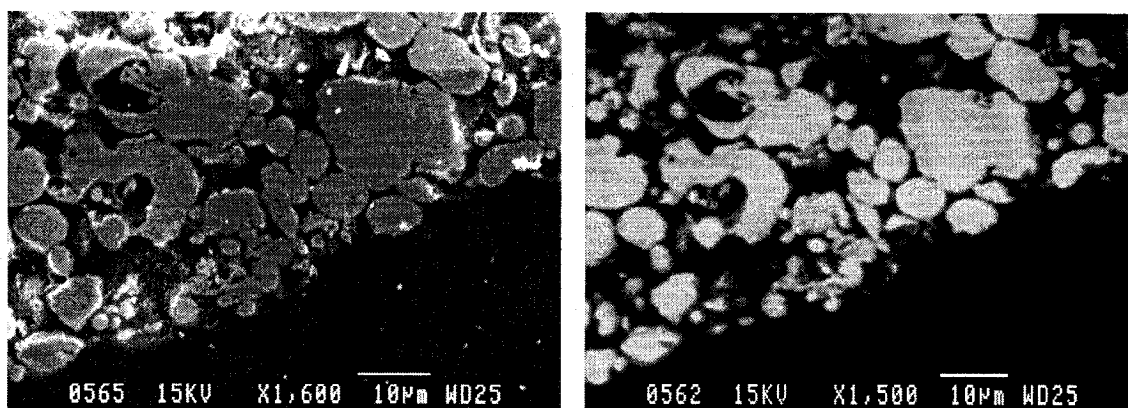


Figure 3.20 : Pièce 35b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés.

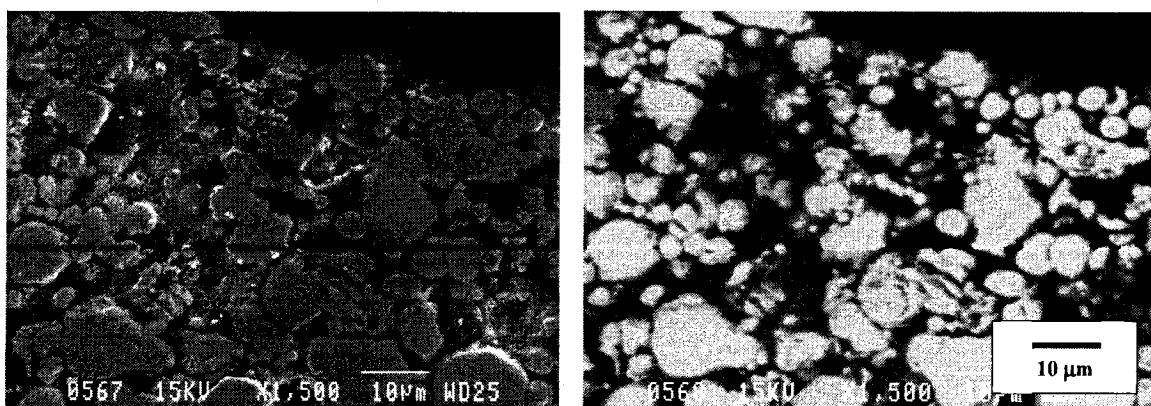


Figure 3.21 : Pièce 41b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés.

Ces images prises au MEB (1500×) sont celles des essais aux pseudo-centres réalisés à l'air, soit la pièce 38b (Figure 3.22) et la pièce 44b (Figure 3.23). L'imagerie en électrons rétrodiffusés (à droite) montre que les zones grises pâles (flèches) observées au microscope optique (Figures 3.14 et 3.15) ont une composition chimique moyenne entre celle des poudres d'acier (boules blanches = matrice métallique) et celle de la résine époxy (noir = matrice de carbone).

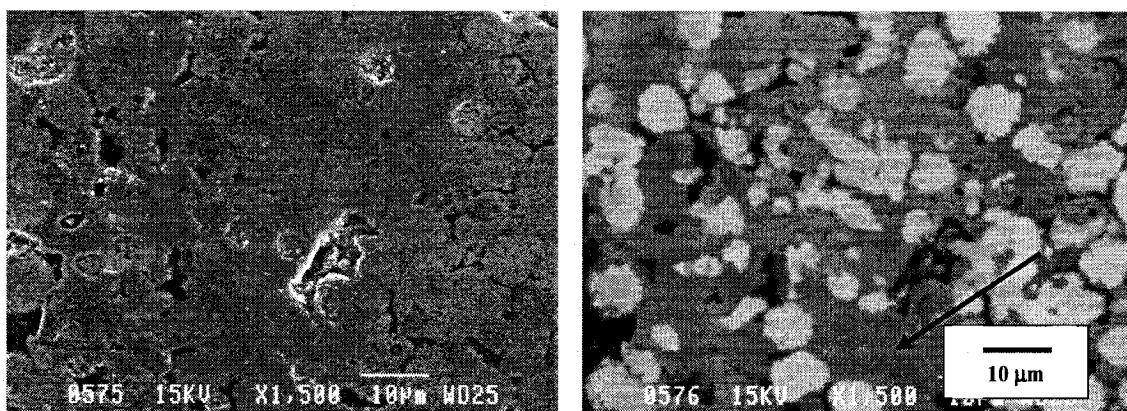


Figure 3.22 : Pièce 38b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés.

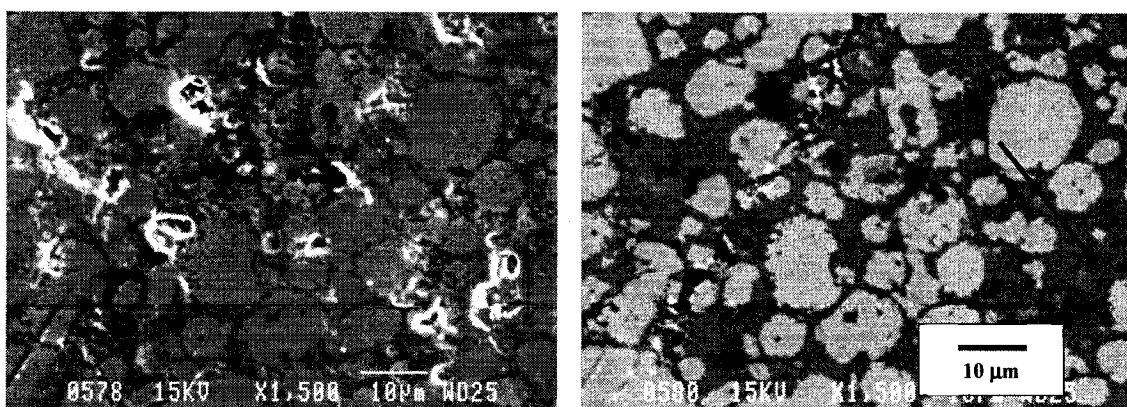


Figure 3.23 : Pièce 44b au MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés.

Ce contraste chimique intermédiaire (niveau de gris foncé) n'est pas observé sur les essais fait sous argon (voir Figures 3.20 et 3.21). Des spectres rayons X en dispersion d'énergie (*Energy Dispersive Spectrometry* ou EDS) sont pris sur quelques particules d'acier ainsi que dans ces zones gris foncé pour chaque échantillon (38b et 44b). Les moyennes des intensités pour chaque zone (poudre et interparticulaire) sont présentées sur un même graphique (Figure 3.24) afin de les comparer plus aisément.

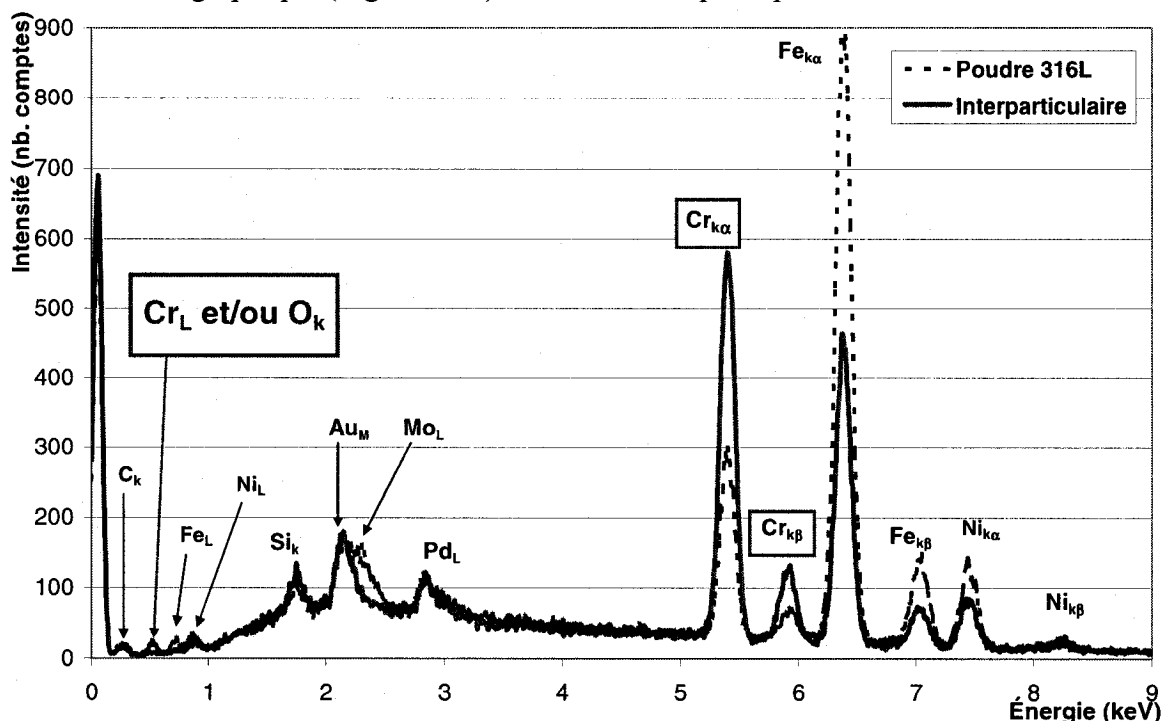


Figure 3.24 : Spectres EDS combinés des pièces 38b et 44b.

Malgré l'hétérogénéité des échantillons traités à l'air, on constate un enrichissement en chrome ($\uparrow Cr_{K\alpha}$ et $\uparrow Cr_{K\beta}$) dans les régions interparticulaires. L'intensité plus importante d'un pic autour de 0,5 keV peut être associée à la présence d'oxygène ($O_{K\alpha} = 0,525$ keV) et/ou à celle des raies de transition « L » du chrome ($Cr_{L\alpha} = 0,571$ keV ; $Cr_{L\beta} = 0,581$ keV). Étant donné le système métallurgique impliqué (acier 316L) et les profils thermiques utilisés, on suspecte que cette substance soit un oxyde de chrome. On rappelle que ces pièces ont été recouvertes d'un dépôt d'or (Au_M) et de palladium (Pd_L) afin d'améliorer la conduction électrique des enrobages au MEB.

3.3. Plan expérimental de validation

3.3.1. Généralités

Les essais du plan d'expérience de validation sont toujours réalisés sur un lot de deux pièces mais provenant du deuxième jour d'injection. Les résultats présentés ici sont aussi des valeurs moyennes des pièces de chaque essai. Les facteurs de réponse étudiés demeurent identiques (Tableau 3.1) et sont également présentés sous forme de tableaux, avec la valeur d'écart-type ($\pm$) et sous forme de graphiques des valeurs moyennes.

Pour éviter toute confusion avec les pièces issues du premier plan expérimental, les 10 essais du nouveau plan sont numérotés de 51 à 60 inclusivement. Ainsi, l'essai no.53 représente le 3^e essai de cette matrice expérimentale (Tableau 2.5).

La réalisation de ce plan a également demandé des essais supplémentaires, puisque deux reprises ont été nécessaires pour réussir l'expérience no.52. Le Tableau 3.8 suivant indique les raisons de ces reprises. L'essai repris et valide est présenté sous l'indice « 52.2 ».

Tableau 3.8 : Causes des essais ratés dans le plan expérimental de validation.

Essai raté	Critère de rejet	Commentaires
52	- Non-concordance du profil thermique	- Problème d'alimentation électrique du contrôleur du four
52.1	- Bullage faible, débit de gaz < 6 scfh	- Bouchon de résidus de paraffine à la sortie du bulleur

3.3.2. Variations dimensionnelles

Le Tableau 3.9 et la Figure 3.25 présentent les variations dimensionnelles moyennes des dimensions d'intérêt des pièces issues du plan expérimental de validation.

Tableau 3.9 : Réponses en variation dimensionnelle du deuxième plan.

Essai	% Variation					
	Épaisseur		Largeur		Longueur	
	y ₁	±	y ₂	±	y ₃	±
51	0,37	0,13	0,38	0,14	0,21	0,14
52.2	0,42	0,46	0,36	0,03	0,16	0,03
53	0,57	0,14	0,53	0,14	0,08	0,05
54	0,75	0,27	0,41	0,31	0,20	0,02
55	0,85	0,27	0,53	0,27	0,21	0,11
56	0,66	0,00	0,67	0,27	0,15	0,04
57	0,47	0,14	0,12	0,10	-0,13	0,04
58	0,47	0,53	0,24	0,07	-0,31	0,08
59	0,23	0,07	0,02	1,19	-0,39	0,02
60	0,51	0,20	0,62	0,41	0,13	0,05

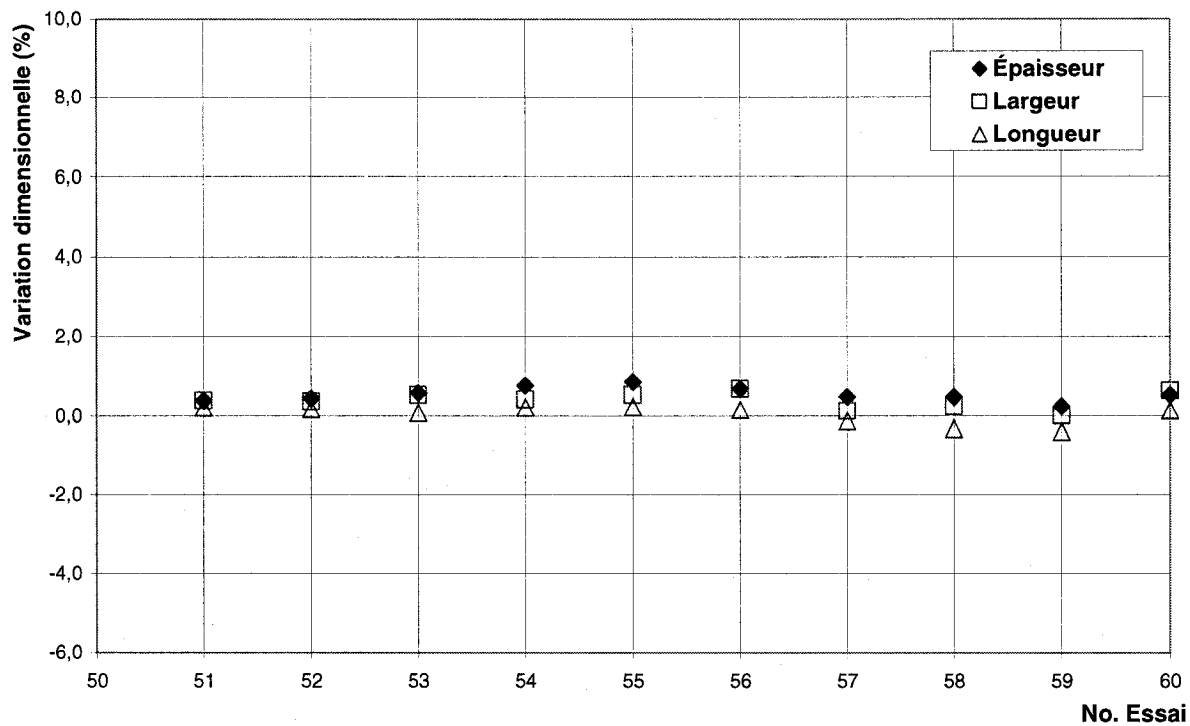


Figure 3.25 : Réponses en variation dimensionnelle du deuxième plan.

Les variations dimensionnelles moyennes de l'ensemble des essais du plan de validation sont de : $+0,53 \pm 0,22\%$ en épaisseur, de $+0,39 \pm 0,29\%$ en largeur et de $+0,03 \pm 0,06\%$ en longueur.

3.3.3. Stabilité géométrique et défauts

La stabilité géométrique est évaluée sur la valeur moyenne de criticité du pire défaut des pièces (Tableau 3.10). La catégorie des défauts et leur niveau de criticité sont également présentés sous forme graphique (Figure 3.26). Sauf pour la pièce 53a (essai marqué d'un astérisque), les éprouvettes ont toutes la même oxydation de criticité 1 (écart-type nul non présenté).

Tableau 3.10 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du deuxième plan.

Essai	Criticité	Catégorie des défauts		
	y ₄	1 ^{er}	2 ^e	3 ^e
51	1	2	---	---
52.2	1	2	---	---
53*	2	4	2	---
54	1	2	---	---
55	1	2	---	---
56	1	2	---	---
57	1	2	---	---
58	1	2	---	---
59	1	2	---	---
60	1	2	---	---

La pièce 53a présente une fissure localisée (catégorie 4), soit un défaut de criticité 3, en plus de l'oxydation de niveau 1, ce qui donne à l'essai 53 une valeur moyenne de criticité maximale de 2, avec un écart-type de 1,41.

La Figure 3.26 suivante montre les catégories des pires défauts pour chaque essai. La criticité de chaque catégorie de défauts (ordonnée) est indiquée par les encadrés. Pour les défauts d'oxydation (catégorie 2), le niveau de criticité est spécifié par un chiffre placé au-dessus du marqueur de chaque essai.

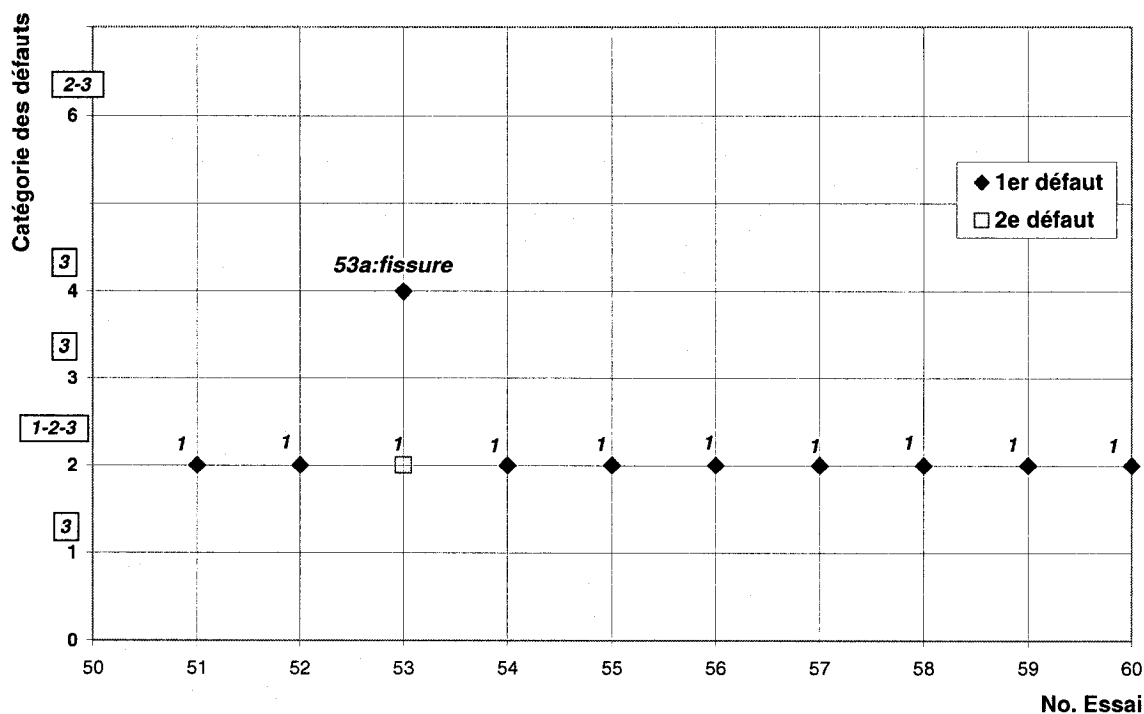


Figure 3.26 : Réponse en criticité catégorisée des défauts du deuxième plan.

La valeur moyenne de criticité des défauts de l'ensemble des pièces est de $1,10 \pm 0,32$.

3.3.4. Résistance mécanique

Les résistances en flexion (TRS) des pièces du plan expérimental de validation sont obtenues de manière identique aux autres essais. Les valeurs présentées ici (Tableau 3.11 et Figure 3.27) sont les moyennes du lot d'essai.

Tableau 3.11 : Réponse en TRS des essais du deuxième plan.

Essai	TRS (MPa)	
	y_5	$\pm$
51	19,28	0,49
52.2	13,68	0,14
53	20,77	2,53
54	29,53	0,95
55	33,90	0,42
56	38,30	0,54
57	61,12	3,52
58	79,17	5,51
59	91,00	0,04
60	35,54	0,67

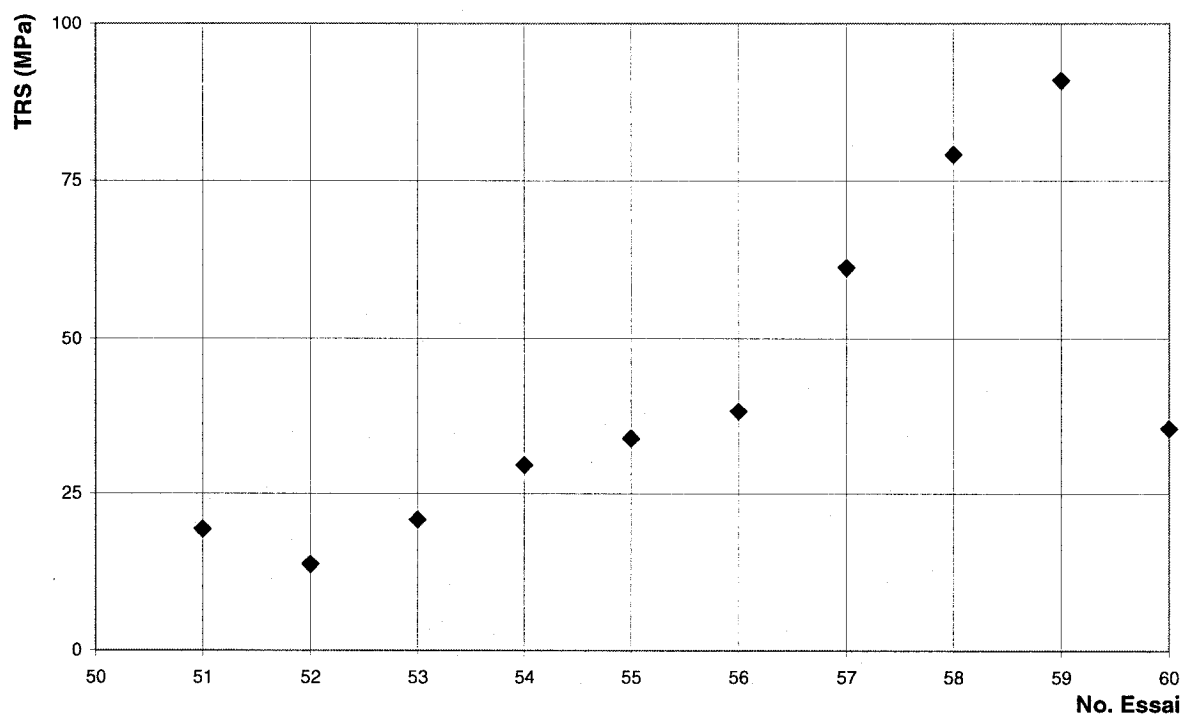


Figure 3.27 : Réponse en TRS des essais du deuxième plan.

La résistance moyenne de l'ensemble des lots d'essais est de $42,23 \pm 26,23$ MPa.

3.3.5. Teneurs massiques en carbone

Les valeurs moyennes des teneurs massiques en carbone de chaque lot d'essai du plan de validation sont présentées au Tableau 3.12 et à la Figure 3.28. La ligne horizontale sur la Figure 3.28 indique le niveau initial en carbone dans la poudre avant son mélange avec le liant.

Tableau 3.12 : Réponse en teneurs massiques en carbone du deuxième plan.

Essai	% massique en carbone	
	y_6	$\pm$
51	0,09	0,01
52.2	0,11	0,01
53	0,09	0,01
54	0,10	0,01
55	0,09	0,01
56	0,08	0,01
57	0,09	0,00
58	0,12	0,00
59	0,09	0,04
60	0,10	0,01

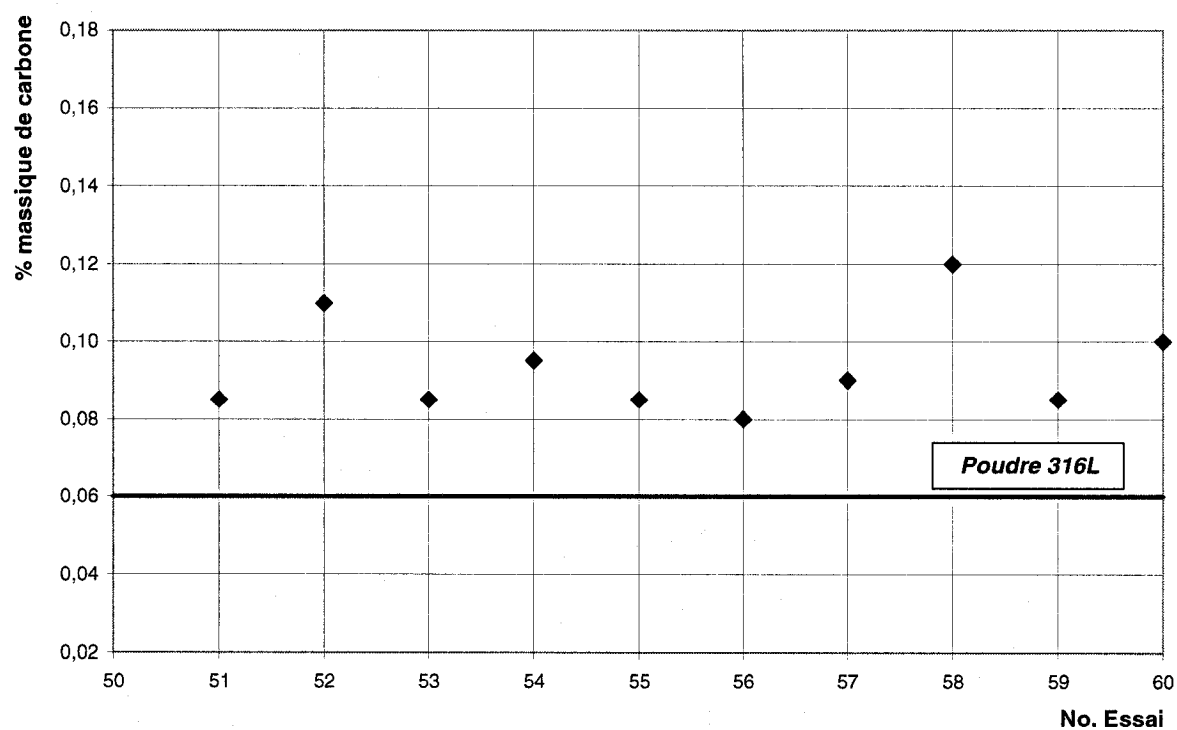


Figure 3.28 : Réponse en teneurs massiques en carbone du deuxième plan.

La teneur massique en carbone moyenne de toutes ces éprouvettes est de $0,09 \pm 0,01\%$.

3.3.6. Caractérisation microstructurale

Les métallographies (200 et 1000×) présentées ici sont celles d'une pièce d'un essai centré provenant du plan expérimental de validation. La pièce 55b a été traitée à l'argon dans de l'alumine de type « PG ». Elle est montrée à son état poli (Figure 3.29) et attaqué (Figure 3.30). La porosité semble un peu moins importante que les pièces aux pseudo-centre sous argon déjà vues (Figures 3.12 et 3.13). De petits ponts métallurgiques (flèches) sont aussi observés.

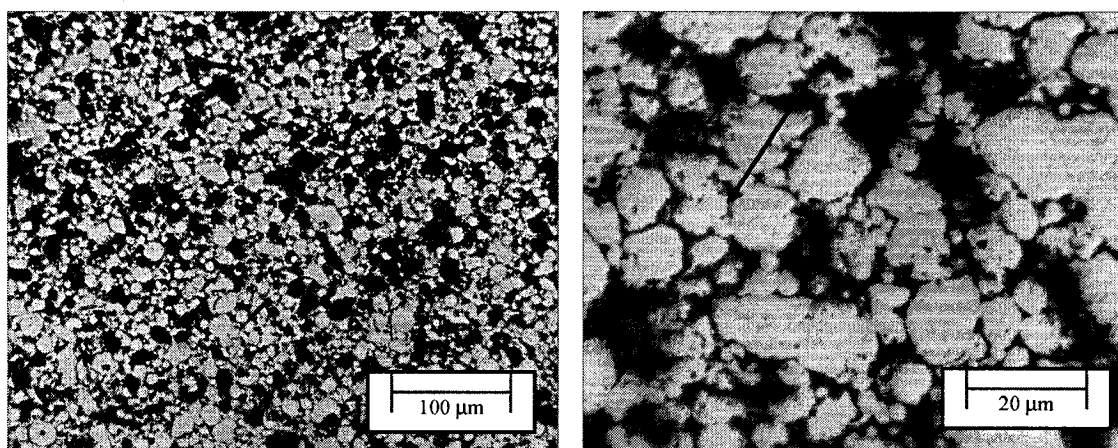


Figure 3.29 : Micrographies de la pièce 55b à l'état poli.

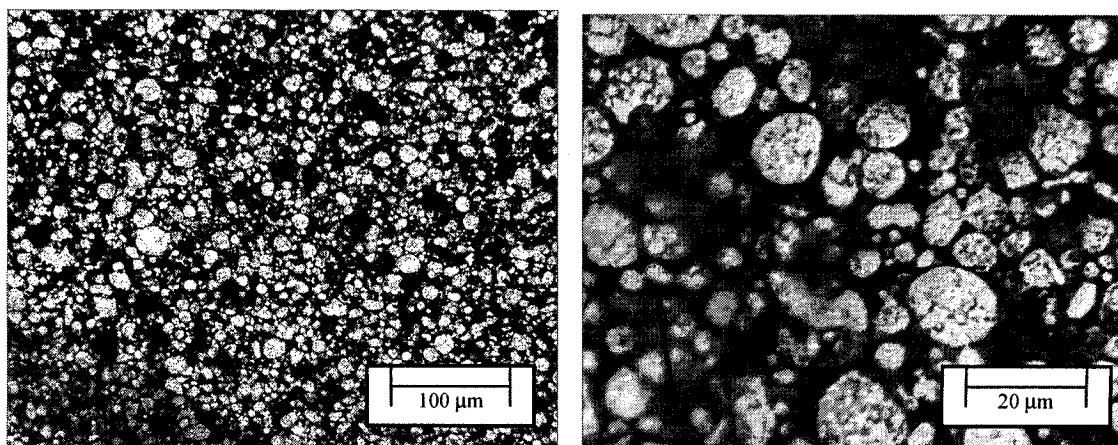


Figure 3.30 : Micrographies de la pièce 55b attaquée.

3.4. Pièces frittées

Quatre morceaux de pièces issues du plan expérimental de validation sont frittés en même temps selon un profil thermique convenant aux aciers inoxydables (1340°C pour 1 heure sous hydrogène).

3.4.1. Densité

Les densités des échantillons frittés (Tableau 3.13) représentent la valeur moyenne de densité des deux morceaux issus du même lot d'essais de déliantage et préfrittage. La densité théorique ($\rho_{\text{théo}}$) de l'acier inoxydable 316L est de 8,0 g/cm³.

Tableau 3.13 : Densités frittées de pièces du deuxième plan.

Essai "fritté"	% $\rho_{\text{théo}}$ moy	$\pm$
51	93,8	0,3
56	93,9	0,1

3.4.2. Teneurs massiques en carbone

Des analyses de carbone sont effectuées sur les échantillons des morceaux de pièces frittées. Les résultats (Tableau 3.14) sont identiques pour chacun, soit une teneur inférieure à la limite de détection de la technique d'analyse. Il ne reste, pour ainsi dire, pas de résidus carbonés dans ces échantillons après leur frittage sous hydrogène.

Tableau 3.14 : Teneurs massiques en carbone de pièces frittées du deuxième plan.

Essai "fritté"	%C	$\pm$
51	< 0,01	---
56	< 0,01	---

3.4.3. Caractérisation microstructurale

Des images prises au microscope optique (200 et 1000×) des morceaux de pièces frittées montrent leur état poli et attaqué. Les pièces 51b (Figures 3.31 et 3.32) et 56b (Figures 3.33 et 3.34) avaient été au préalable déliantées selon le plan expérimental de validation avant leur frittage sous hydrogène.

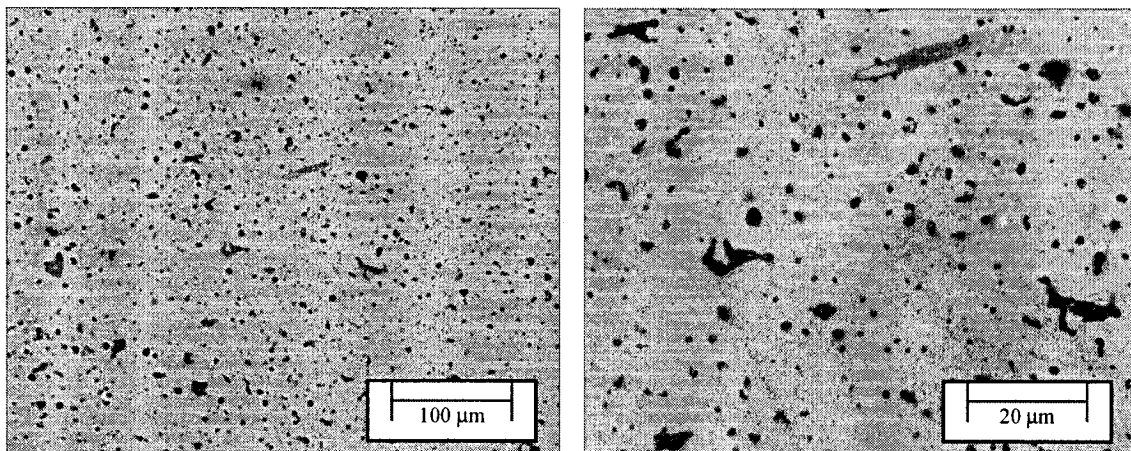


Figure 3.31 : Micrographies de la pièce 51b à l'état poli.

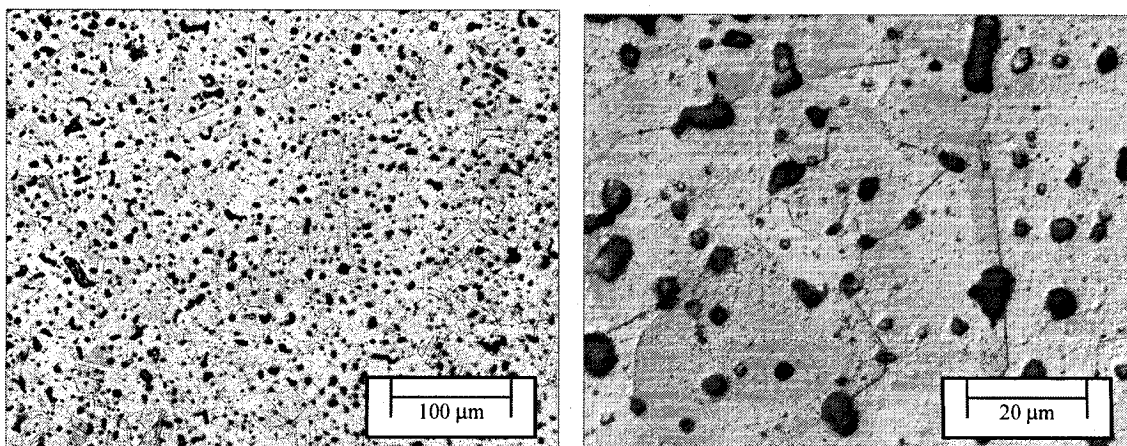


Figure 3.32 : Micrographies de la pièce 51b attaquée.

Comme ces pièces présentent des densités frittées comparables, il n'est pas surprenant d'y observer des microstructures similaires du point de vue des porosités (quantité, forme, distribution inter et intragranulaire). De plus, la taille et la forme des grains sont assez semblables même si les traitements thermiques subis en préfrittage étaient légèrement différents.

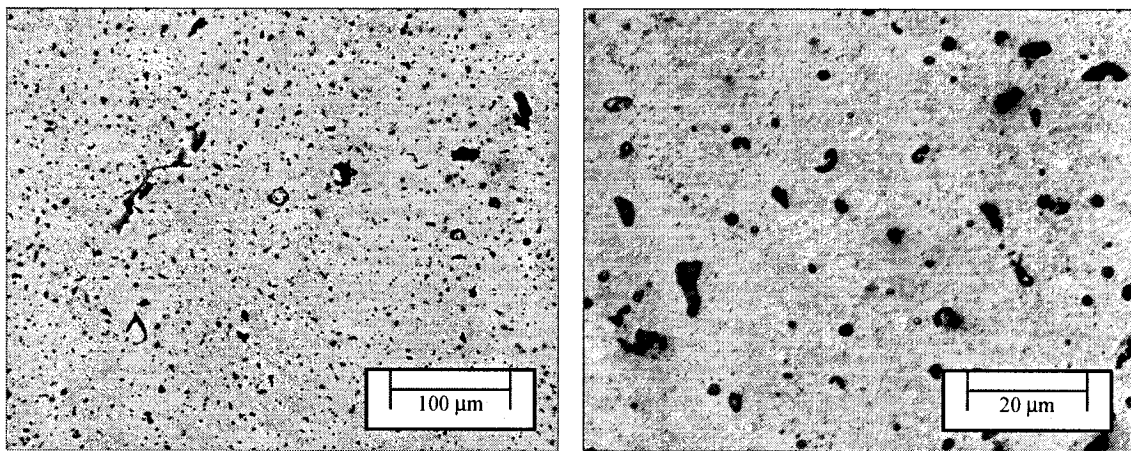


Figure 3.33 : Micrographies de la pièce 56b à l'état poli.

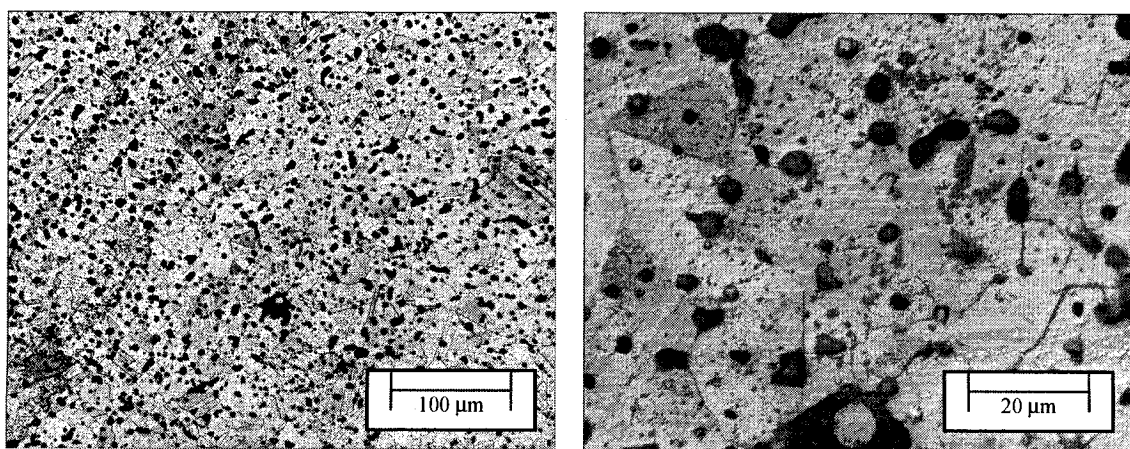


Figure 3.34 : Micrographies de la pièce 56b attaquée.

3.5. Relevés de température

Tous les profils thermiques effectués, tant pour le plan expérimental de base que pour celui de validation, ont été enregistrés à l'aide du thermocouple externe et de l'Omegamette®. Ceux-ci donnent les conditions de température dans l'atmosphère de l'enceinte du four. Deux de ces enregistrements (essai 59 : un plateau demandé de 1000°C et essai 20 : plateau demandé de 700°C) sont comparés à ceux relevés à l'intérieur de pièces instrumentées au cours de traitements semblables (Figure 3.35).

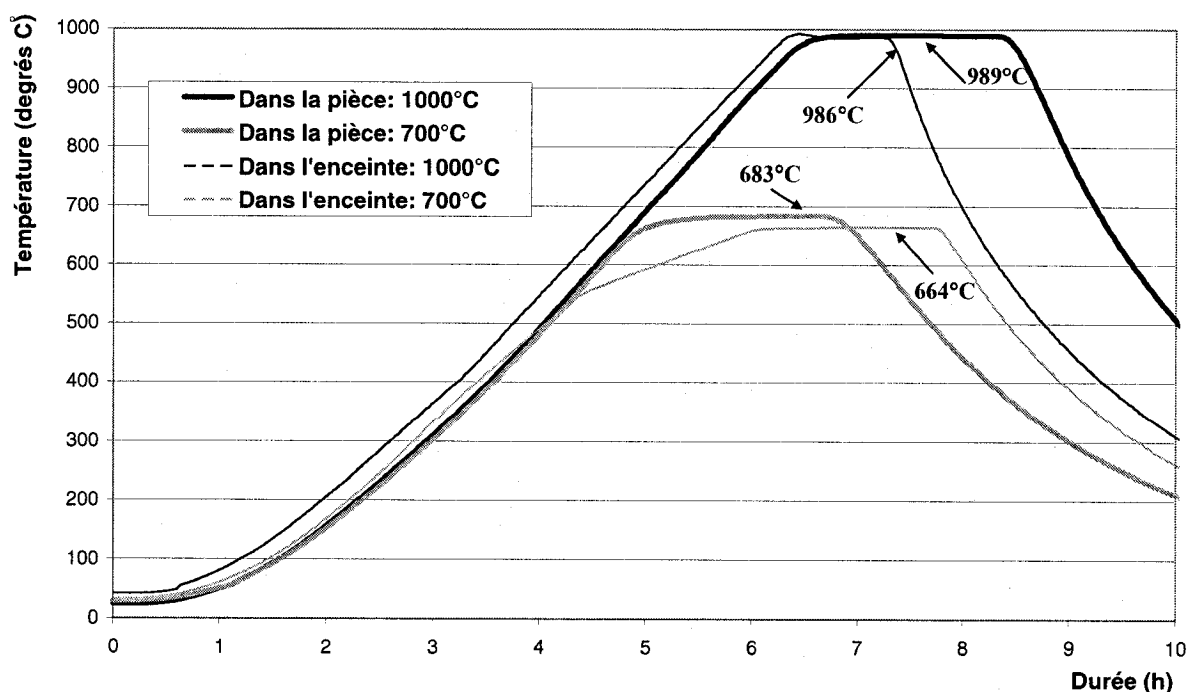


Figure 3.35 : Comparaison des températures dans l'enceinte du four et dans la pièce.

On observe que lorsqu'une température de 1000°C est demandée au contrôleur du four, le gaz circulant dans l'enceinte est à 986°C tandis que la pièce, enfouie dans l'alumine, est chauffée à 989°C. Pour une consigne de 700°C, la pièce chauffe à 683°C sous un gaz circulant dans l'enceinte à 664°C. Les pièces traitées ont donc subi des chauffages réels entre 11 et 17°C inférieurs à la température demandée. On note que les retards en chauffage entre les relevés dans l'enceinte et dans la pièce, pour une même température cible de préfrittage, est le résultat de taux de chauffages non identiques de ces profils.

Chapitre 4 – Analyses et discussions

4.1. Matériel et mélange

4.1.1. Analyses thermogravimétriques

L'examen des données nettes et normalisées des analyses thermogravimétriques (Figure 3.3) indique que le traitement à l'air permet des pertes massiques en liant plus importantes qu'à l'argon. Ainsi, l'atmosphère contenant de l'oxygène donne une perte maximale de 5,72%, entre 210 et 385°C, ce qui revient à un taux de perte d'environ 0,033% /°C. En atmosphère neutre, la perte maximale de 4,72% est atteinte autour de 430°C, ce qui équivaut à une pente négative de près de 0,0022% /°C, à partir de 220°C.

La teneur massique en liant des échantillons du mélange soumis à ces essais étant, en théorie, légèrement supérieure à 6,00%, diverses hypothèses sont avancées pour expliquer les résultats obtenus ici.

D'abord, on peut penser que le traitement à l'air est plus efficace pour enlever les polymères mais que, peu importe le gaz utilisé, il reste des quantités significatives de résidus de liant dans les pièces traitées. Or, à l'exception de l'essai no.9 du premier plan expérimental (Figure 3.11), les teneurs massiques en carbone de toutes les pièces déliantées à l'air sont inférieures à celles de la poudre d'acier 316L.

Ceci permet de suspecter que même si les divers ingrédients du mélange ont été calculés et pesés adéquatement, un phénomène de ségrégation par décantation des poudres au fond de la cuve de mélangeage a rendu ce dernier inhomogène et a résulté en l'injection de pièces dont la charge en poudre est plus élevée que prévue. La quantité totale réelle de liant dans les pièces correspondrait alors à la perte maximale de 5,72% enregistrée avec le traitement à l'air.

Il faudrait donc en déduire qu'un traitement à l'argon ne permet pas d'éliminer complètement le liant polymérique, ce que semble confirmer les analyses de carbone du deuxième plan d'essai (Figure 3.28). Mais il apparaît tout de même surprenant que près de 17% de la masse initiale des polymères resterait prisonnière de la pièce en fin de traitement puisque les teneurs massiques de carbone des pièces de validation ne dépassent pas 0,12%.

La ségrégation dans le mélange, juste avant son injection dans la pièce, est très probable. De simples mesures de densité des pièces à vert et des échantillons soumis en TGA, auraient pu confirmer cette situation et même en quantifier l'ampleur. Bien que non évalué dans ce projet (balance analytique défectueuse à ce moment), des expériences antérieures effectuées chez l'entreprise ont démontré que le phénomène de décantation se produisait dans la cuve, ce qui mène aussi à des variations sur les paramètres des pièces à vert, aspect qui sera abordé au point 4.1.2. C'est d'ailleurs une des multiples raisons qui font qu'un nouveau système de mélange et d'injection est en cours de développement par la compagnie.

À ces aspects s'ajoutent également des suspicions d'erreurs techniques en provenance de la thermobalance. Ces doutes sont renforcés par la présence de « gains massiques » entre la température ambiante et 200°C et ce, même après avoir soustrait les effets de l'expansion des gaz. La dilatation de l'échantillon en phase liquide, en raison de la diminution notable de la densité des paraffines entre 25 et 90°C, pourrait expliquer ces observations.

Cependant, des résultats thermogravimétriques d'autres échantillons de mélange à base de cire, obtenus sur un système TGA différent, ne montrent pas ces gains initiaux. Il y a plutôt un plateau initial de « pertes nulles » suivi d'une ou des pentes de perte massique jusqu'à l'obtention d'un nouveau plateau indiquant la fin de dégradation des polymères.

Or, justement, ces plateaux de fin de dégradation ne sont pas observés dans les présentes analyses. Pour le test à l'argon, un gain massique est noté à partir de 500°C et atteint +1,13% à 800°C. Dans celui à l'air, des gains successifs se produisent : +0,16% entre 385 et 475°C, un « saut » de +0,22% autour de 478°C et +1,48% jusqu'à 800°C.

En faisant la différence entre ces deux traitements, on peut se risquer à penser qu'un gain massique d'environ 0,73% provient de la masse d'oxygène gagnée par l'oxydation de l'échantillon. Par contre, le 1,13% de « gain » sous argon ne semble pas s'expliquer autrement que par des erreurs dans la calibration de l'équipement.

Malgré tout, l'intérêt de ces analyses réside dans le fait qu'elles démontrent que pour minimiser les teneurs massiques des résidus carbonés, l'utilisation d'une atmosphère oxydante peut se révéler un atout lors du procédé de déliantage. Cependant il ne faudrait pas prolonger l'exposition à l'air au-delà de 400-450°C afin d'éviter l'oxydation des poudres dans la pièce.

4.1.2. Pièces à vert

Les quelques essais de résistance en flexion réalisés sur des pièces à vert (Figure 3.4) suggèrent une disparité des résultats selon la journée où elles ont été moulées. La Figure 4.1 montre que les valeurs moyennes et médianes des TRS sont moindres pour les éprouvettes du deuxième jour ($15,86 \pm 5,10$ MPa et 12,42 MPa) que du premier jour ($21,70 \pm 0,46$ MPa et 21,59 MPa) et présentent une dispersion nettement plus élevée.

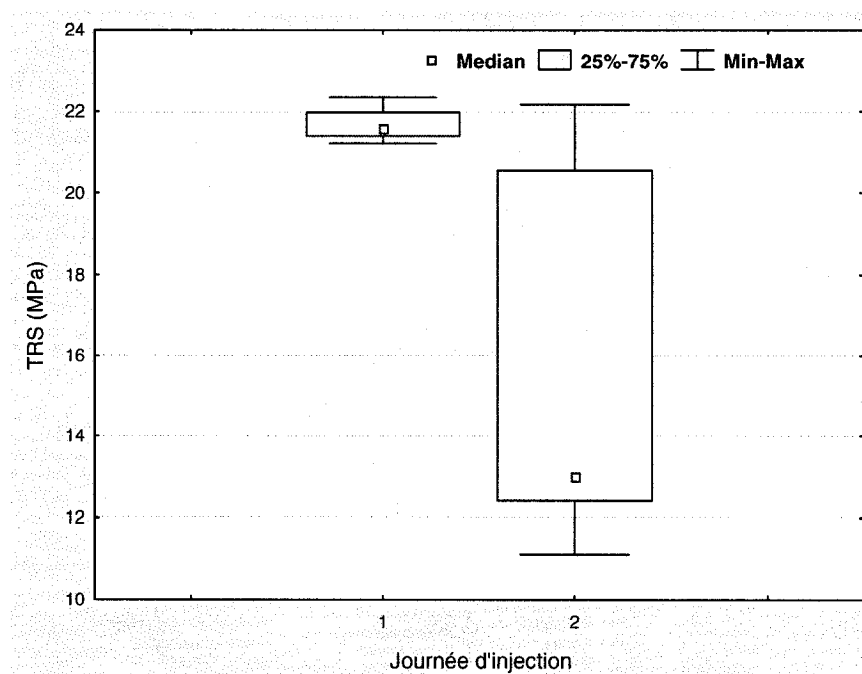


Figure 4.1 : Résistance à vert des pièces selon la journée d'injection.

Ces observations ne semblent pas pouvoir être corrélées avec la masse des pièces. Cette impression est renforcée par l'examen de toutes les 221 éprouvettes fabriquées lors des deux jours d'injection (Figure 4.2), car la valeur moyenne et médiane ($14,38 \pm 0,11$ g) des pièces issues de la première série d'injection sont assez comparables à celles ($14,45 \pm 0,10$ g) produites le deuxième jour.

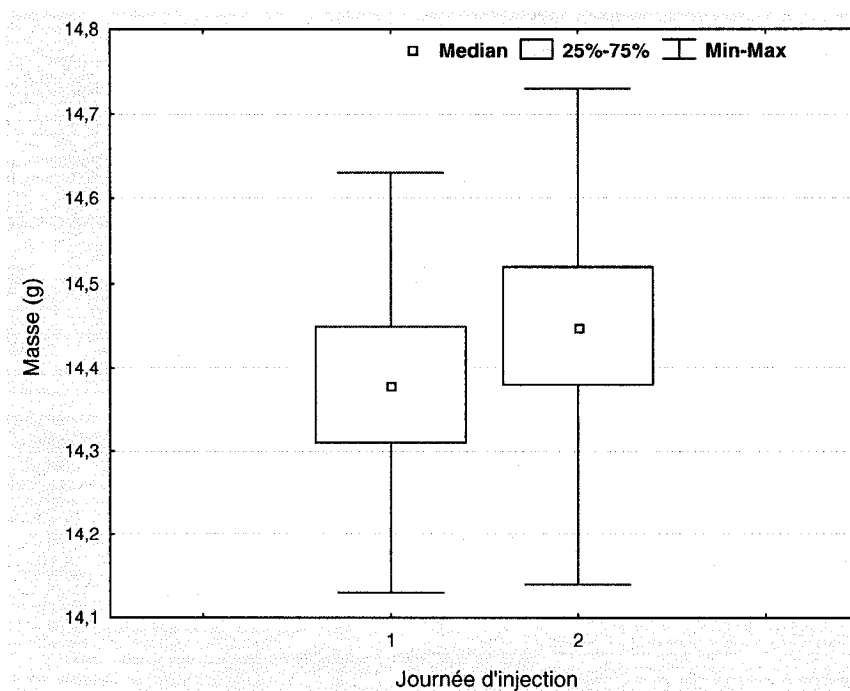


Figure 4.2 : Masses de toutes les pièces à vert selon la journée d'injection.

Étant donné que le mélange est resté à l'état liquide dans l'équipement de mélangeage plus longtemps pour les éprouvettes du deuxième jour, une dégradation des polymères du liant pourrait être à l'origine de leurs moins bonnes résistances mécaniques. De plus, on peut supposer que ce phénomène vient modifier la viscosité de mélange et ainsi accentuer le problème de ségrégation des poudres au fond de la cuve, ce qui expliquerait la légère hausse (+0,07g) de masse moyenne de ces pièces.

Or, en soit, la présence d'un excès de poudre peut mener à de faibles résistances à vert puisque dans le procédé PIM, cette propriété est déterminée en grande partie par les propriétés des liants à température ambiante puisque, contrairement aux techniques P/M, aucun ancrage particulière ne vient donner de résistance déterminante à la pièce à vert. Cette dernière étant également le fait d'interactions chimiques entre le liant et les particules de poudre, on peut aussi imaginer qu'une dégradation des polymères en vienne à influencer négativement cette caractéristique du mélange.

Cet examen des masses des pièces à vert (moyenne des 221 pièces : $14,41 \pm 0,11$ g) vient renforcer l'hypothèse de ségrégation des poudres au fond de la cuve d'injection. En effet, connaissant le volume de la cavité du moule d'éprouvette ($2,687 \text{ cm}^3$) et la densité théorique de mélange à température ambiante ($\approx 5,1 \text{ g/cm}^3$), les pièces produites devraient avoir une masse moyenne autour de 13,70 g. Ainsi, il semble que la densité réelle des pièces à vert, bien que non évaluée dans ce projet (balance analytique défectueuse), soit plus élevée ($\approx 5,36 \text{ g/cm}^3$) en raison d'une charge en poudre supérieure au calcul fait pour ce mélange. En conséquence, la teneur massique en liant serait alors inférieure d'environ 0,7% à ce qui était prévu, ce qui s'approche un peu plus de la perte de masse maximale observée en TGA à l'air.

Cette inhomogénéité de mélange se traduit également par une dispersion massique des lots d'essais pour les plans expérimentaux de base et de validation (Figures 4.3 et 4.4) même si les éprouvettes utilisées pour un plan donné proviennent de la même série d'injection (premier jour pour le plan de base, deuxième jour pour celui de validation).

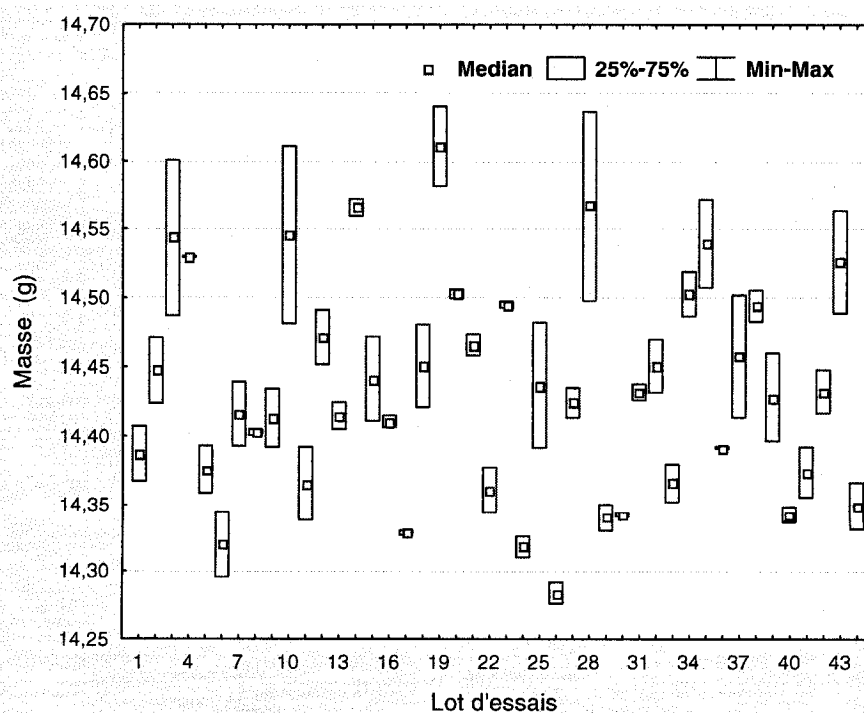


Figure 4.3 : Masses à vert des lots de pièces du plan de base.

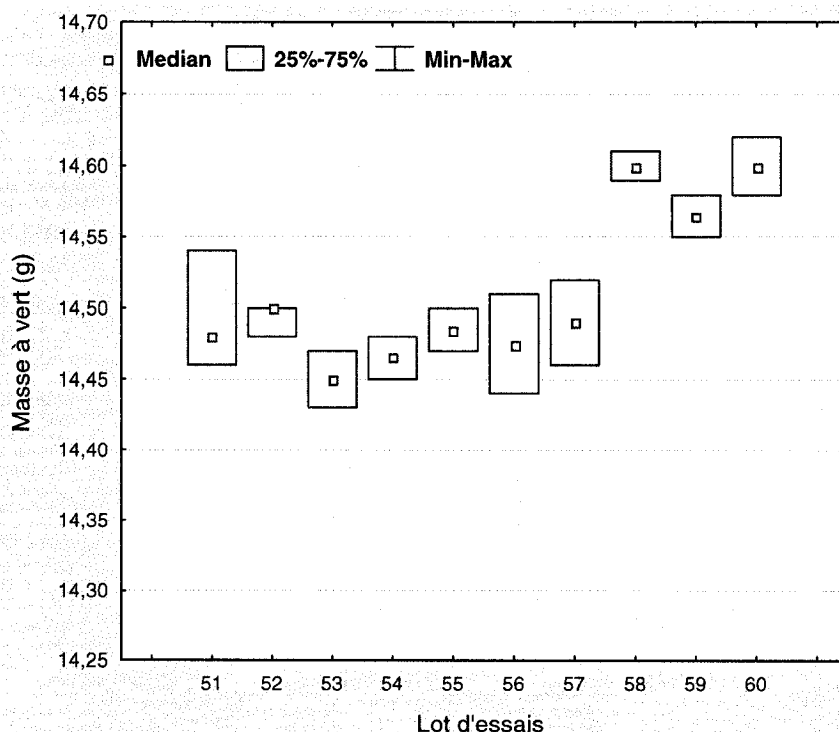


Figure 4.4 : Masses à vert des lots de pièces du plan de validation.

Ce manque d'uniformité entre les différentes pièces se manifeste également d'un point de vue dimensionnel. En effet, les dimensions nominales du moule d'éprouvette sont : une épaisseur de 3,51 mm, une largeur de section réduite constante de 7,04 mm et une longueur de 77,32 mm.

Pour l'ensemble des 88 pièces traitées selon le premier plan expérimental, on observe les dimensions moyennes et médianes suivantes (Figures 4.5, 4.7 et 4.9) : épaisseur de $3,53 \pm 0,02$ mm et 3,52 mm, largeur de $6,96 \pm 0,03$ mm et 6,95 mm, longueur de $77,12 \pm 0,08$ mm et 77,12 mm. Pour les 20 pièces utilisées lors des essais de validation (Figures 4.6, 4.8 et 4.10), les dimensions (valeur moyennes et médianes identiques) sont : épaisseur de $3,55 \pm 0,02$ mm, largeur de $6,94 \pm 0,02$ mm et longueur de $77,11 \pm 0,06$ mm. Les Figures 4.5 à 4.10 montrent la dispersion des données dimensionnelles dans chaque lot d'essai. La ligne horizontale sur ces figures indique la dimension nominale du moule.

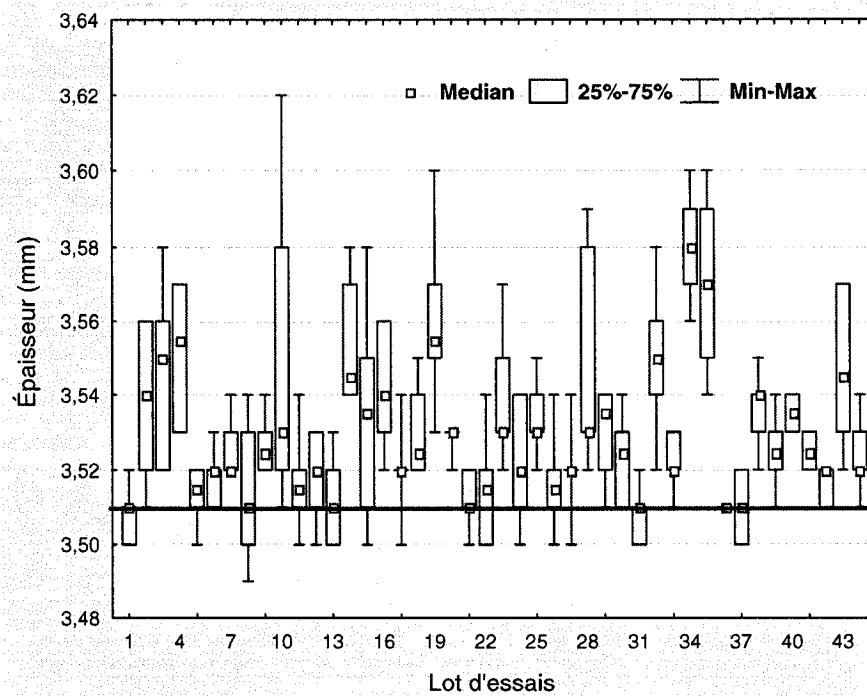


Figure 4.5 : Épaisseur à vert des lots de pièces du plan de base.

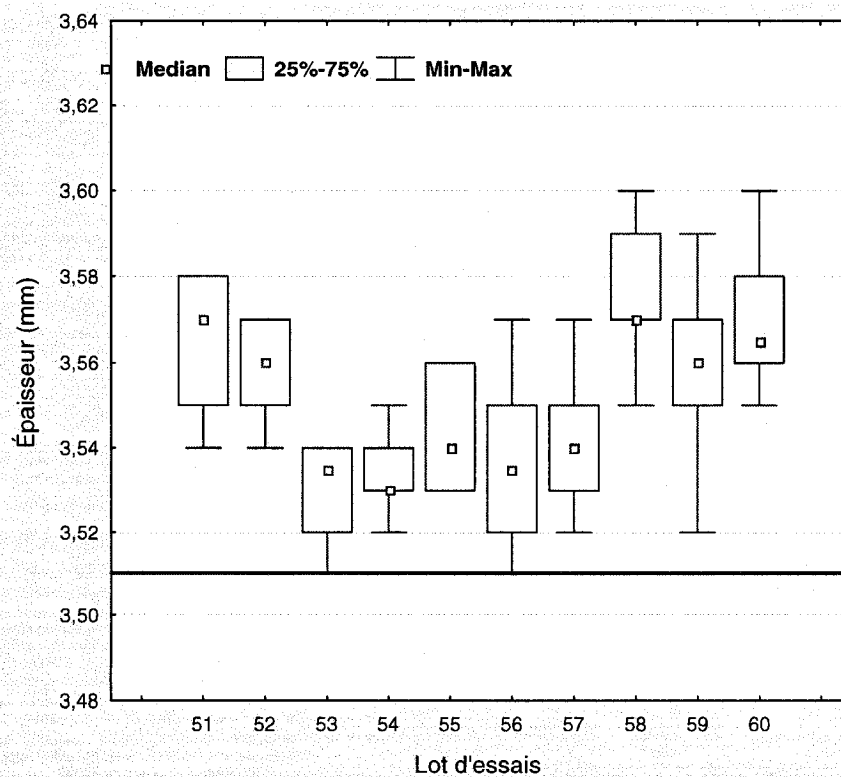


Figure 4.6 : Épaisseur à vert des lots de pièces du plan de validation.

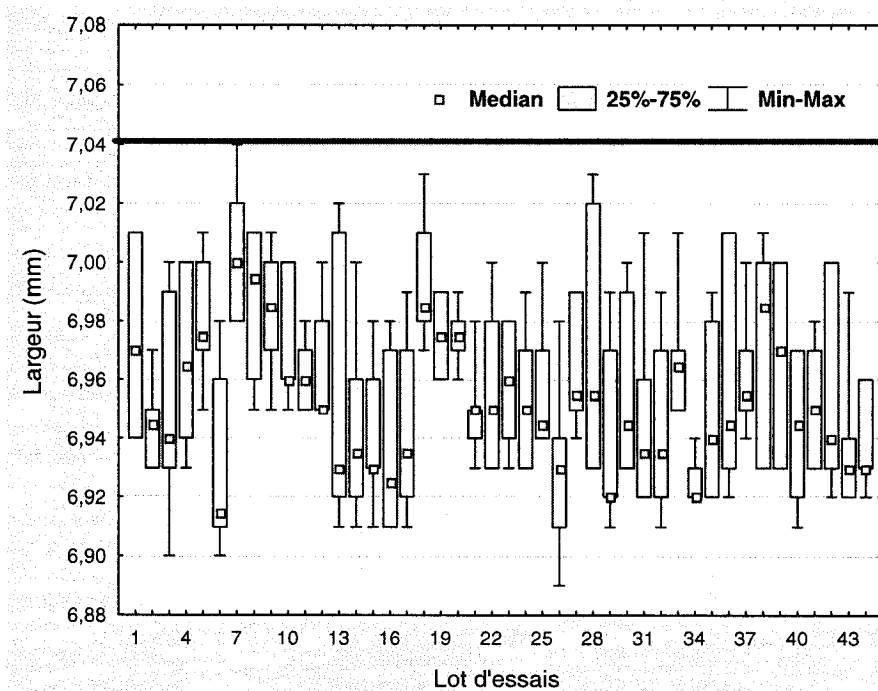


Figure 4.7 : Largeur à vert des lots de pièces du plan de base.

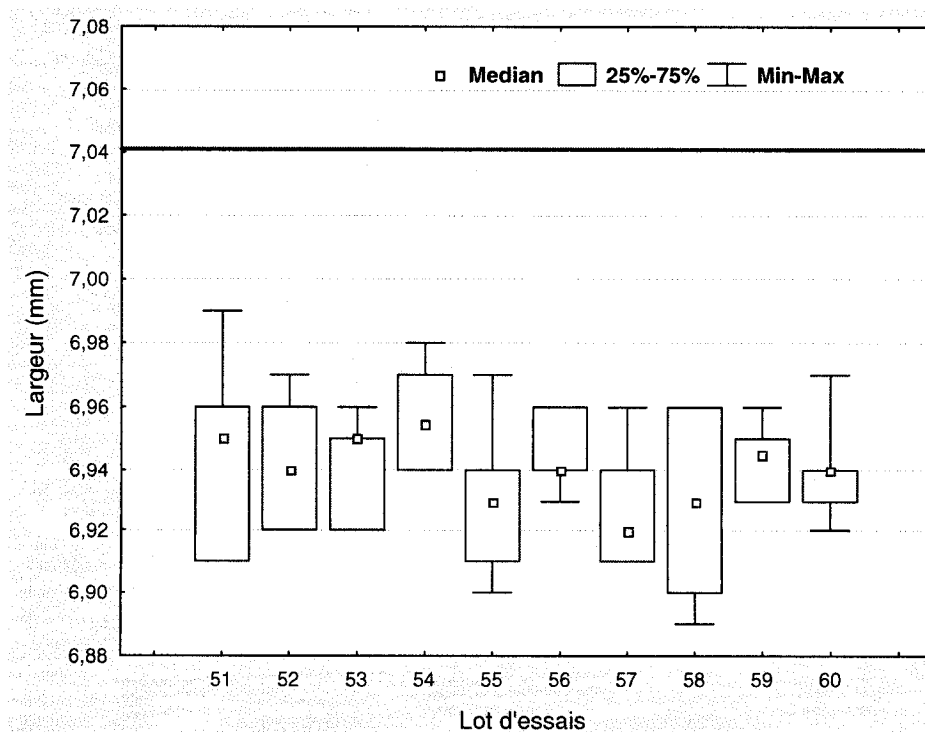


Figure 4.8 : Largeur à vert des lots de pièces du plan de validation.

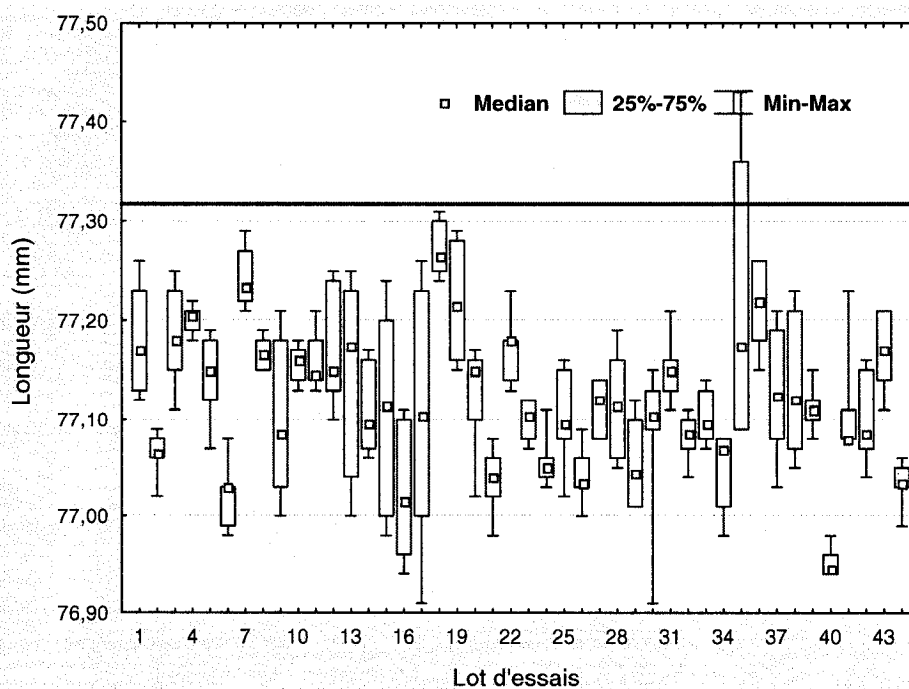


Figure 4.9 : Longueur à vert des lots de pièces du plan de base.

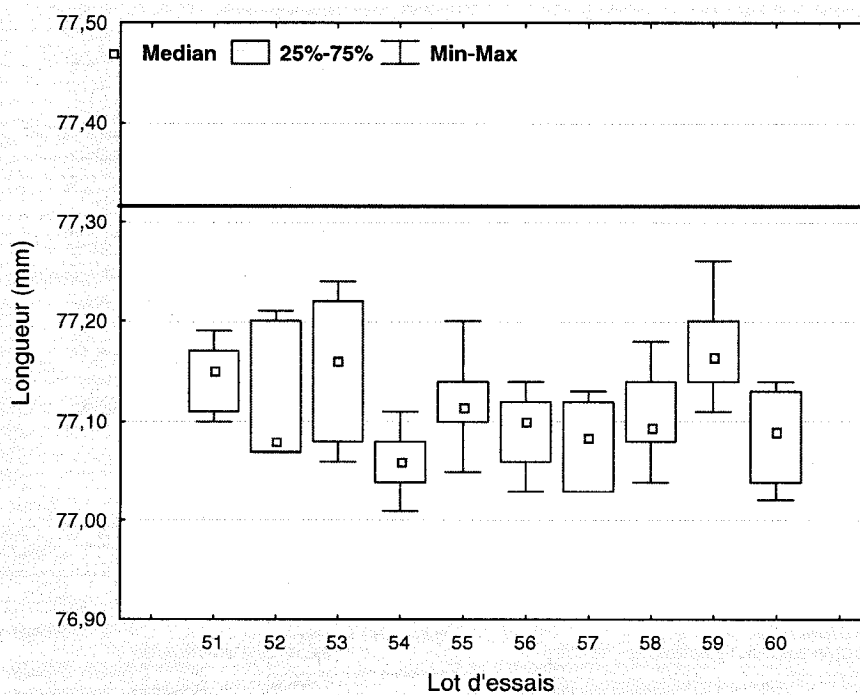


Figure 4.10 : Longueur à vert des lots de pièces du plan de validation.

Ces pièces sont en moyenne plus épaisses (+0,6 et +1,1%), moins larges (-1,1 et -1,4%) et moins longues (-0,26 et -0,27%) que la cavité d'où elles sont issues. La contraction du liant lors du refroidissement (densité plus importante à température ambiante qu'à celle de mélange) permet d'expliquer le retrait dimensionnel en largeur et longueur. Par contre, l'augmentation d'épaisseur pourrait être une conséquence de la pression d'injection durant son moulage : la cavité deviendrait alors un peu plus épaisse lors du léger écartement des deux parties du moule sous pression. Cependant, l'absence de défaut d'ébarbage (*flashing*) ne semble pas corroborer cette hypothèse.

D'autres observations viennent renforcer la suspicion d'un remplissage non uniforme de la cavité du moule. En effet, l'examen comparatif des dimensions selon le site de mesure (Figure 2.11) montre des variations illustrées aux Figures 4.11 à 4.16. On constate qu'en allant du site 1 vers 3, l'épaisseur augmente mais la largeur diminue. Pour ces deux dimensions, la mesure au point 3 est la plus près du canal d'entrée (*gate*). C'est donc le point de plus chaud du moule et celui qui va se refroidir en dernier. Par contre, on observe que la mesure de longueur centrale (2) est plus petite et présente un écart-type un peu supérieur à ce qui est relevé aux bords de la pièce (1 et 3). Ceci est encore plus frappant sur un nombre important de pièces (plan expérimental de base). Ici, c'est la méthode de cassage du canal d'entrée en démoulage qui, en laissant une petite dépression à cet endroit, explique la légère diminution de longueur à cet endroit.

À ce stade, on conclut que malgré les précautions prises pour réaliser ce projet, l'erreur expérimentale des divers plans inclut cette non-uniformité des pièces à vert, laquelle provient des conditions de mélange, d'injection, de refroidissement et de démoulage qui ne sont pas encore entièrement contrôlées. Comme il sera vu aux points suivants, la méthode d'analyse statistique utilisée permet malgré tout de distinguer les effets réels des paramètres examinés sur les facteurs de réponse étudiés de ces erreurs.

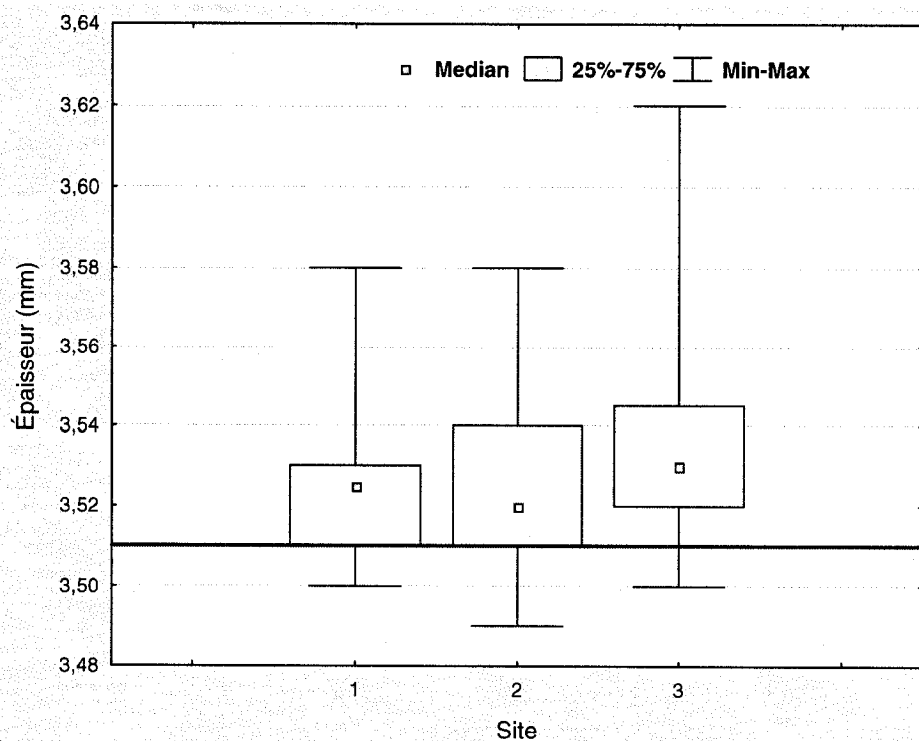


Figure 4.11 : Épaisseur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.

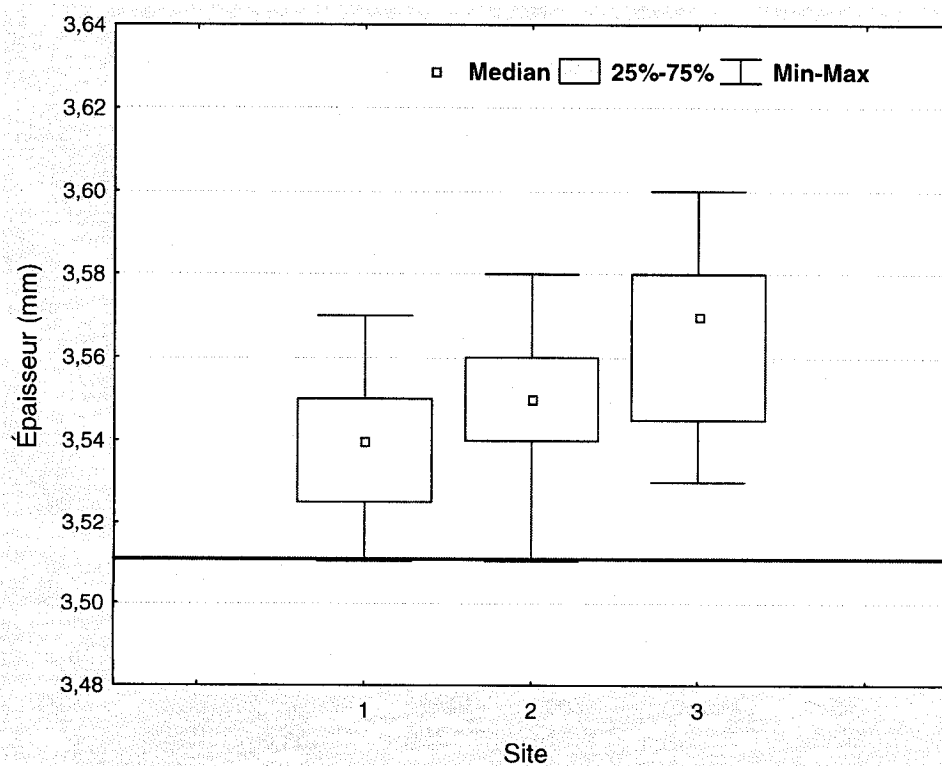


Figure 4.12 : Épaisseur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.

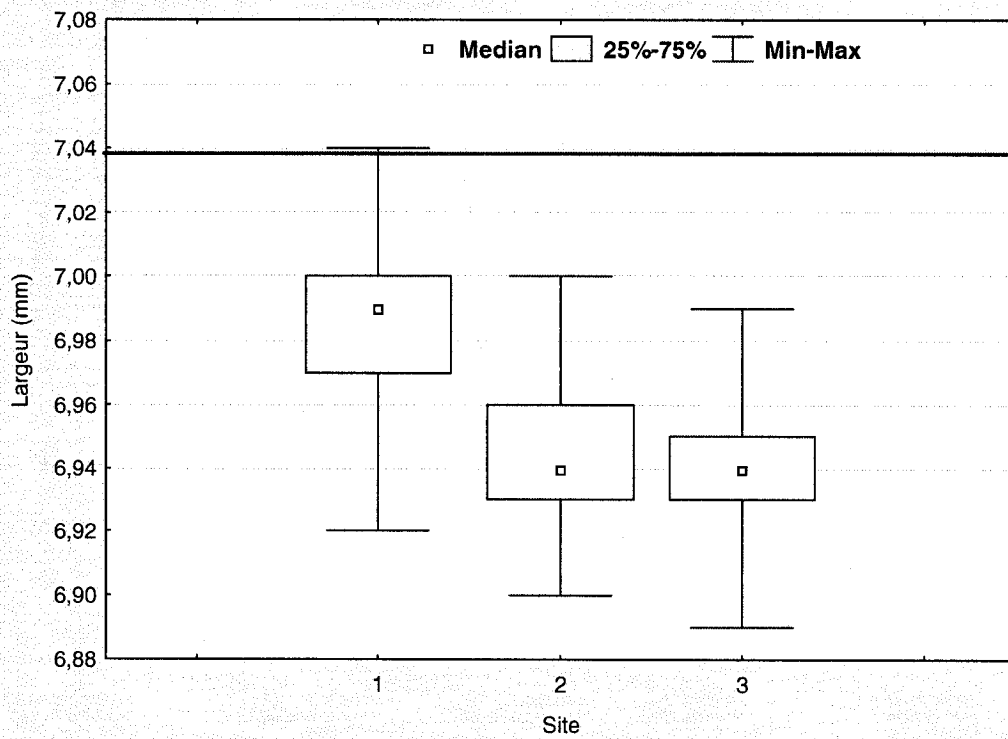


Figure 4.13 : Largeur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.

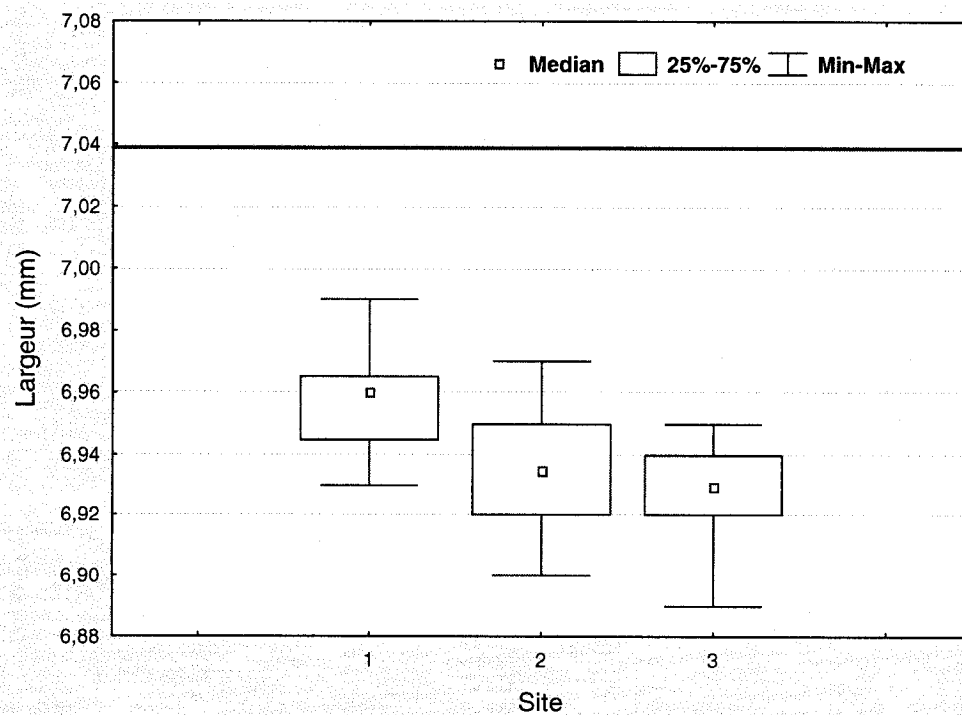


Figure 4.14 : Largeur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.

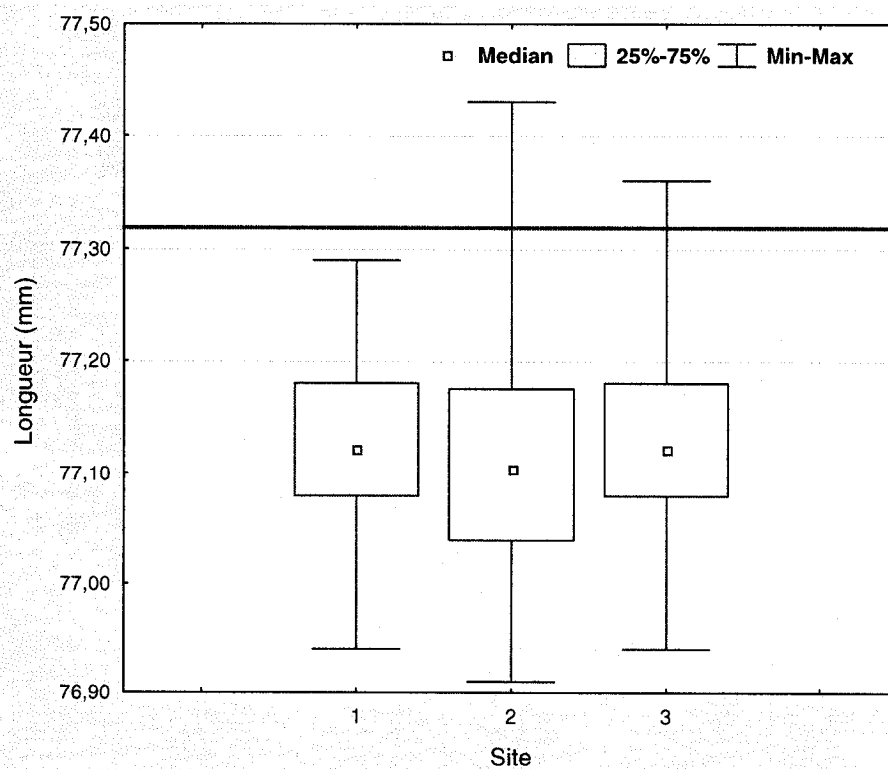


Figure 4.15 : Longueur à vert et site de mesure des pièces du plan de base.

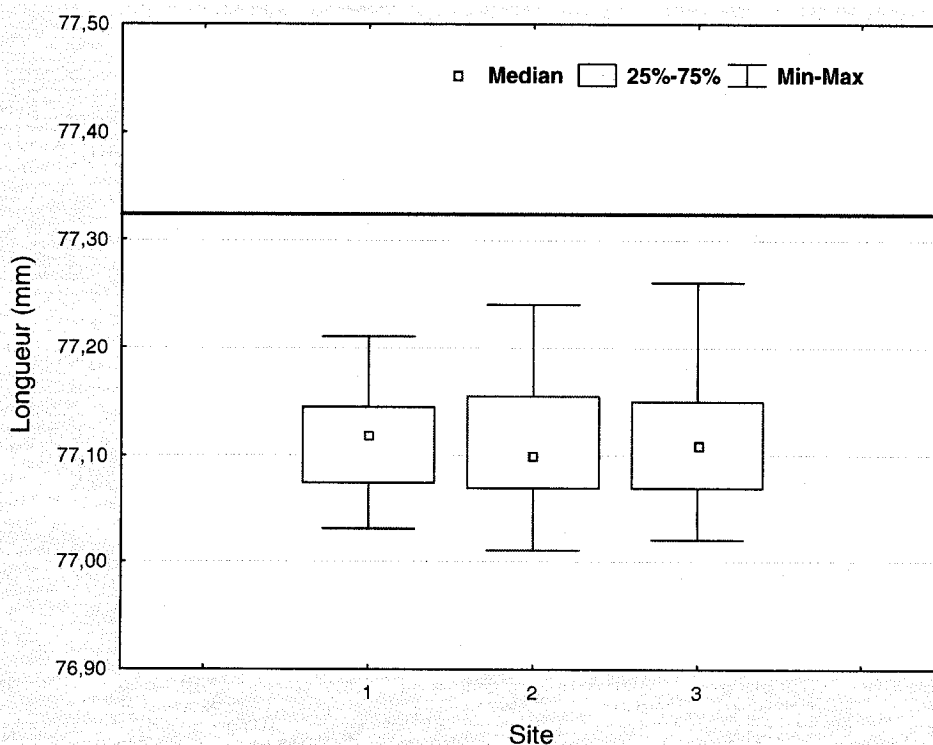


Figure 4.16 : Longueur à vert et site de mesure des pièces du plan de validation.

4.2. Essais de déliantage et préfrittage

4.2.1. Observations générales

Avant de procéder aux analyses statistiques de la variance des divers plans matriciels, l'examen des résultats bruts obtenus pour les facteurs de réponses, présentés dans le chapitre 3, permet de relever des observations intéressantes en vue d'une meilleure interprétation de ces analyses.

D'abord, les variations dimensionnelles du plan de base (Figure 3.8) semblent indiquer un rôle important de l'atmosphère de traitement. En effet, toutes les pièces présentant une réduction significative des dimensions (retrait $\leq -2\%$) ont été traitées à l'argon (no.4, 25, 28, 30, 31) et celles qui ont significativement augmenté (gonflement $\geq 2\%$) ont subi des traitements à l'air (no.9, 12, 14, 15, 26, 27, 29, 32, 36-37-38 et 42-43-44). De plus, on constate que ces variations sont maximales, négativement (retrait $< -3\%$: no.25, 28, 30, 31) et positivement (gonflement $> 6\%$: no.26, 27, 29, 32), lorsque les valeurs de température et de durée du préfrittage sont maximales ($T_2 = +1$; $D_2 = +1$). Ce qui laisse croire que ces facteurs sont critiques pour les réponses en dimension.

L'examen des catégories de défauts et leur niveau de criticité (Figure 3.9) met en relief d'autres faits intéressants. Sans grande surprise, toutes les pièces ayant une oxydation de criticité 2 (no.9, 12, 14, 15, 26, 27, 32, 42-43-44) et 3 (no.29, 36, 37, 38) ont été traitées à l'air et toutes celles déliantées à l'argon ont une oxydation de niveau 1 ou « nulle » (no.31 = pièce « parfaite »). Or, comme certaines éprouvettes déliantées à l'air (no.2, 3, 5, 8, 17, 20, 22, 23) ont la même note à ce niveau, on peut supposer que la criticité « 1 » est plutôt associée à un changement de couleur dû au traitement de déliantage lui-même (dégradation des polymères). De plus, des fissures (no.22, 26, 27) et de la contamination à l'alumine (no.9, 12, 14, 15, 26, 27, 29, 32), défauts menant automatiquement au rejet de la pièce, ne sont apparus qu'en présence d'oxygène.

Par contre, toutes les éprouvettes « souffrant » de friabilité (no.1, 4, 6, 7, 18, 19, 21, 24, 33-34-35) ont été traitées à l'argon. Ainsi, le facteur gaz semble aussi avoir un effet marqué sur certains types de défauts et leur niveau de criticité.

L'apparition de lignes d'écoulement du liant, ou DFL, (no.23a, 25a, 28, 30, 34.1b) ne se produit que pour des pièces enfouies dans l'alumine de type « T60/64 ». Mais c'est la comparaison des répétitions des essais aux pseudo-centres qui est la plus révélatrice d'un effet « bloc », c'est-à-dire, de l'influence du type d'alumine utilisée. D'abord au niveau dimensionnel (Figure 3.8), on constate que pour les essais sous argon, les pièces traitées dans la « T60/64 » (no.33-34-35) sont plus stables que dans la « PG » (no.39-40-41). À l'air, c'est l'inverse qui se produit, car le gonflement est plus marqué pour toutes les dimensions des pièces traitées dans la « T60/64 » (no.36-37-38) que dans la « PG » (no.42-43-44).

De plus, les résultats de résistance en flexion (Figure 3.10) de ces essais sont toujours meilleurs pour les lots dans la « PG » que dans la « T60/64 ». En effet, le TRS moyen des trois répétitions pour les déliantages à l'argon est de 14,48 MPa, contre 5,96 MPa, et de 154,65 MPa, contre 145,60 MPa pour ceux à l'air. Ce dernier point permet de constater que le gaz porteur influence aussi la résistance mécanique des pièces déliantées. Ceci permet de suspecter son influence sur la friabilité, puisque ces pièces sont moins résistantes, avec un TRS moyen de seulement 3,80 MPa, tandis que l'ensemble des pièces à une résistance moyenne de 60,23 MPa.

Par contre, le matériau de mèche ne semble par avoir d'influence sur la teneur massique en carbone des pièces (Figure 3.11). Tel qu'abordé au point 4.1.1, c'est l'atmosphère de traitement qui semble jouer, à priori, un grand rôle à ce niveau. D'ailleurs, on trouve, pour les deux types d'alumines, des teneurs moyennes identiques de 0,14% pour les répétitions à l'argon et de 0,05% pour les traitements répétés à l'air.

4.2.2. Précisions sur les analyses statistiques

Les analyses statistiques des plans expérimentaux sont réalisées à l'aide du logiciel STATISTICA® selon les « règles de l'art » du design d'expérience. Il faut d'abord s'assurer de la validité des résultats obtenus en vérifiant le respect des trois hypothèses de base de l'analyse de la variance expérimentale, soit la normalité de distribution, l'homogénéité de la variance et l'indépendance des résultats [67]. Ces vérifications se font par l'examen de graphiques des résidus expérimentaux mais, afin de ne pas alourdir le texte et comme la DOE n'est qu'un des outils utilisés pour la réalisation de ce projet, seuls les plus pertinents sont présentés en annexe. De même, tous les détails entourant la « mécanique statistique » ne sont pas discutés.

Le but de ces analyses est d'abord le « tamisage » des paramètres du procédé, soit d'identifier les facteurs critiques parmi ces facteurs primaires (codifiés en -1, 0, +1) et de trouver leurs interactions. On tente ensuite de modéliser chacune des six réponses étudiées en fonction de ces derniers. Il faut donc procéder à autant d'analyses des plans matriciels qu'il y a de facteurs de réponses. Le niveau de confiance seuil (*p-value*) sur le test de signification est fixé à 10%, valeur recommandée dans ce contexte expérimental. C'est-à-dire que les valeurs significatives (en gras) sont celles ayant un « *p* » inférieur à 0,01 dans les tableaux générés par STATISTICA®. La réponse en stabilité géométrique (défauts) étant de nature qualitative, on s'attend à ce qu'elle soit très difficile, voire impossible, à interpréter d'un pur point de vue statistique. Les analyses des réponses (y_i) obtenues sous forme de pourcentages (%) sont effectuées sur leurs valeurs transformées (y_{Ti}) selon la relation suivante :

$$y_{Ti} = \arcsin\left(\sqrt{y_i(\%)}\right)$$

Finalement, les zones d'optimalité modélisées de chaque réponse sont comparées les unes les autres afin d'arriver au « meilleur compromis » permettant d'obtenir des pièces aux qualités recherchées, après le traitement de déliantage et préfrittage. La correspondance en valeurs réelles (facteurs et réponses) est présentée après les analyses.

4.3. Analyses des réponses du plan de base

4.3.1. Réponses en variations dimensionnelles

Comme mentionné au préalable, les résultats des réponses en variations dimensionnelles (pourcentages) sont analysés sous leur forme transformée. Cette opération ne pouvant être effectuée sur des valeurs négatives, les signes « - » ont été réaffectés après la transformation pour tenir compte du phénomène de retrait.

Malgré ces précautions, les analyses des réponses en variations d'épaisseur, de largeur et de longueur, ne peuvent être interprétées. En effet, l'examen des graphiques des résidus (Figures B1 à B9) montrent de sérieux problèmes quant à l'indépendance des résultats (Figures B.3, B.6 et B.9) qui se répercutent en une variance non homogène (Figures B.2, B.5 et B.8) et une distribution non normale des résidus (Figures B.1, B.4 et B.7). Ces anomalies, qui semblent provenir des essais répétés aux pseudo-centres du volume expérimental étudié, ne peuvent être corrigées par une autre transformation de variables, de type Box-Cox.

Et même si les « moins pires » modèles utilisés (linéaires : effets principaux et interactions triples) donnent des valeurs de coefficient de détermination (R^2 et R^2 ajusté) élevés (Tableaux 4.1 à 4.3), ces analyses doivent être rejetées en raison des résultats non valides. On rappelle que la correspondance avec les facteurs chiffrés des tables de décomposition de la variance (ANOVA) est donnée par le générateur du plan et des alias (Tableaux 2.2 et 2.3).

Les répétitions permettent d'extraire l'erreur pure des modèles de variation de dimension et montrent un manque d'ajustement (*lack of fit*) et une courbure (*curvature*) qui semblent significatifs, ce qui indiquerait que le meilleur modèle serait du deuxième ordre (quadratique). Le gaz, la température et la durée du plateau de préfrittage semblent importants. Par contre, comme les données ne sont pas valides en regard de l'examen des résidus, on ne peut rien conclure avec certitude à ce stade des analyses.

Tableau 4.1 : ANOVA des variations d'épaisseur du plan de base.

Factor	ANOVA; Épaisseur transformée R-sqr=,98289; Adj:,92643 2**(6-1) design; MS Pure Error=1,5638				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	4,56	1,0	4,56	2,92	0,1260
Curvatr.	120,63	1,0	120,63	77,14	0,0000
(1)P1	0,03	1,0	0,03	0,02	0,9020
(2)T1	1,44	1,0	1,44	0,92	0,3652
(3)P2	7,11	1,0	7,11	4,55	0,0656
(4)T2	299,75	1,0	299,75	191,68	0,0000
(5)D2	35,66	1,0	35,66	22,80	0,0014
(6)Gaz	1277,09	1,0	1277,09	816,65	0,0000
1 by 2	5,39	1,0	5,39	3,45	0,1004
1 by 3	0,94	1,0	0,94	0,60	0,4616
1 by 4	1,10	1,0	1,10	0,70	0,4262
1 by 5	1,77	1,0	1,77	1,13	0,3179
1 by 6	3,96	1,0	3,96	2,53	0,1501
2 by 3	0,01	1,0	0,01	0,01	0,9277
2 by 4	1,82	1,0	1,82	1,16	0,3119
2 by 5	2,10	1,0	2,10	1,35	0,2795
2 by 6	6,70	1,0	6,70	4,29	0,0722
3 by 4	0,35	1,0	0,35	0,22	0,6509
3 by 5	0,10	1,0	0,10	0,07	0,8045
3 by 6	56,85	1,0	56,85	36,35	0,0003
4 by 5	60,75	1,0	60,75	38,85	0,0003
4 by 6	496,67	1,0	496,67	317,60	0,0000
5 by 6	4,35	1,0	4,35	2,78	0,1339
1*2*3	50,94	1,0	50,94	32,57	0,0005
1*2*4	0,88	1,0	0,88	0,56	0,4743
1*2*5	0,11	1,0	0,11	0,07	0,7947
1*2*6	4,51	1,0	4,51	2,89	0,1278
1*3*4	9,29	1,0	9,29	5,94	0,0407
1*3*5	3,49	1,0	3,49	2,23	0,1735
1*3*6	5,41	1,0	5,41	3,46	0,1000
1*4*5	4,52	1,0	4,52	2,89	0,1276
1*4*6	2,51	1,0	2,51	1,61	0,2405
1*5*6	0,52	1,0	0,52	0,33	0,5790
Lack of Fit	34,74	2,0	17,37	11,11	0,0049
Pure Error	12,51	8,0	1,56		
Total SS	2761,92	43,0			

Tableau 4.2 : ANOVA des variations de largeur du plan de base.

Factor	ANOVA; Largeur Transformée: R-sqr=,98323; Adj:,92789 2**(6-1) design; MS Pure Error=2,2237				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	2,7	1	2,7	1,23	0,2995
Curvatr.	139,5	1	139,5	62,73	0,0000
(1)P1	0,1	1	0,1	0,03	0,8650
(2)T1	2,5	1	2,5	1,14	0,3177
(3)P2	0,0	1	0,0	0,00	0,9537
(4)T2	111,9	1	111,9	50,34	0,0001
(5)D2	25,0	1	25,0	11,25	0,0100
(6)Gaz	1058,6	1	1058,6	476,04	0,0000
1 by 2	0,2	1	0,2	0,08	0,7905
1 by 3	8,8	1	8,8	3,95	0,0820
1 by 4	1,3	1	1,3	0,57	0,4719
1 by 5	0,5	1	0,5	0,24	0,6373
1 by 6	1,7	1	1,7	0,75	0,4107
2 by 3	0,3	1	0,3	0,12	0,7382
2 by 4	1,1	1	1,1	0,51	0,4958
2 by 5	0,1	1	0,1	0,03	0,8596
2 by 6	0,1	1	0,1	0,07	0,8028
3 by 4	2,4	1	2,4	1,08	0,3301
3 by 5	0,1	1	0,1	0,02	0,8813
3 by 6	59,8	1	59,8	26,88	0,0008
4 by 5	82,7	1	82,7	37,19	0,0003
4 by 6	561,1	1	561,1	252,31	0,0000
5 by 6	10,1	1	10,1	4,55	0,0655
1*2*3	41,9	1	41,9	18,84	0,0025
1*2*4	2,5	1	2,5	1,11	0,3226
1*2*5	3,0	1	3,0	1,36	0,2766
1*2*6	9,4	1	9,4	4,24	0,0735
1*3*4	17,4	1	17,4	7,84	0,0232
1*3*5	0,3	1	0,3	0,14	0,7205
1*3*6	4,7	1	4,7	2,11	0,1840
1*4*5	3,0	1	3,0	1,36	0,2779
1*4*6	0,9	1	0,9	0,40	0,5435
1*5*6	1,1	1	1,1	0,51	0,4960
Lack of Fit	22,1	2	11,1	4,98	0,0394
Pure Error	17,8	8	2,2		
Total SS	2380,7	43			

Tableau 4.3 : ANOVA des variations de longueur du plan de base.

Factor	ANOVA; Longueur transformée R-sqr=,99557; Adj:,98096 2**(6-1) design; MS Pure Error=,2689				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	0,01	1	0,01	0,05	0,8346
Curvatr.	117,09	1	117,09	435,46	0,0000
(1)P1	0,94	1	0,94	3,50	0,0984
(2)T1	5,32	1	5,32	19,79	0,0021
(3)P2	3,30	1	3,30	12,27	0,0080
(4)T2	30,28	1	30,28	112,61	0,0000
(5)D2	16,03	1	16,03	59,63	0,0001
(6)Gaz	670,25	1	670,25	2492,68	0,0000
1 by 2	1,51	1	1,51	5,60	0,0455
1 by 3	1,10	1	1,10	4,10	0,0775
1 by 4	0,15	1	0,15	0,55	0,4784
1 by 5	0,18	1	0,18	0,68	0,4332
1 by 6	1,46	1	1,46	5,42	0,0483
2 by 3	0,01	1	0,01	0,03	0,8775
2 by 4	4,36	1	4,36	16,20	0,0038
2 by 5	3,60	1	3,60	13,41	0,0064
2 by 6	1,49	1	1,49	5,54	0,0465
3 by 4	1,65	1	1,65	6,15	0,0381
3 by 5	0,37	1	0,37	1,39	0,2724
3 by 6	21,53	1	21,53	80,08	0,0000
4 by 5	75,23	1	75,23	279,78	0,0000
4 by 6	398,32	1	398,32	1481,35	0,0000
5 by 6	27,24	1	27,24	101,30	0,0000
1*2*3	16,35	1	16,35	60,79	0,0001
1*2*4	0,52	1	0,52	1,92	0,2035
1*2*5	21,25	1	21,25	79,05	0,0000
1*2*6	11,81	1	11,81	43,93	0,0002
1*3*4	4,81	1	4,81	17,87	0,0029
1*3*5	1,26	1	1,26	4,69	0,0623
1*3*6	1,92	1	1,92	7,16	0,0281
1*4*5	0,49	1	0,49	1,83	0,2135
1*4*6	0,08	1	0,08	0,30	0,5999
1*5*6	0,37	1	0,37	1,37	0,2749
Lack of Fit	4,44	2	2,22	8,25	0,0114
Pure Error	2,15	8	0,27		
Total SS	1487,66	43			

4.3.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts

Les attributs des défauts d'une pièce déliantée, de nature qualitative, sont hiérarchisés par un niveau de criticité qui détermine si elle peut continuer les étapes du procédé de fabrication PIM. Ceci permet une quantification « partielle » de stabilité géométrique de l'éprouvette car seulement quatre niveaux de criticité sont disponibles, soit les notes : 0, 1, 2 ou 3.

Ceci étant, il n'est pas surprenant de constater que les analyses statistiques de ces réponses en criticité de défauts ne mènent nulle part. En effet, que les modèles linéaires essayés soit avec des interactions doubles ou triples (Tableau 4.4), aucun des paramètres expérimentaux (facteurs primaires) étudiés ne peut expliquer la variance expérimentale, rendant par le fait même tout à fait inutile l'examen des « résidus ». Et quand ceci est fait malgré tout, on retrouve les mêmes aberrations d'indépendance des résultats provenant des essais répétés (Figure B.10). Une transformation de Box-Cox est effectuée selon la relation suivante :

$$BC_Réponse = (Réponse)^\lambda$$

Avec une valeur de $\lambda = 0,93384$ (calculée par STATISTICA®). De nouvelles analyses sont alors essayées sur ces données selon les divers modèles (linéaires avec interactions doubles et triples). Cette fois, les résultats transformés de criticité (Tableau 4.5) indiquent que le gaz et la durée du plateau de préfrittage (D_2) pourraient être des facteurs critiques et que l'alumine aurait un impact à ce niveau. Mais, encore une fois, comme toutes les hypothèses de base ne sont pas respectées (B.11 à B.13), on ne peut valider ces observations d'un point de vue statistique.

Tableau 4.4 : ANOVA de criticité des défauts du plan de base.

Factor	ANOVA; Criticité Défauts R-sqr=.97447; Adj: .89023 2**(6-1) design; MS Pure Error=0,				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	6,75	1	6,75		
Curvatr.	0,01	1	0,01		
(1)P1	0,28	1	0,28		
(2)T1	0,78	1	0,78		
(3)P2	0,03	1	0,03		
(4)T2	0,28	1	0,28		
(5)D2	1,53	1	1,53		
(6)Gaz	0,82	1	0,82		
1 by 2	0,28	1	0,28		
1 by 3	1,53	1	1,53		
1 by 4	0,28	1	0,28		
1 by 5	0,28	1	0,28		
1 by 6	0,78	1	0,78		
2 by 3	0,03	1	0,03		
2 by 4	0,03	1	0,03		
2 by 5	0,78	1	0,78		
2 by 6	0,03	1	0,03		
3 by 4	0,78	1	0,78		
3 by 5	0,03	1	0,03		
3 by 6	0,28	1	0,28		
4 by 5	0,28	1	0,28		
4 by 6	11,28	1	11,28		
5 by 6	0,28	1	0,28		
1*2*3	1,03	1	1,03		
1*2*4	0,28	1	0,28		
1*2*5	0,28	1	0,28		
1*2*6	0,78	1	0,78		
1*3*4	0,03	1	0,03		
1*3*5	1,53	1	1,53		
1*3*6	0,03	1	0,03		
1*4*5	0,28	1	0,28		
1*4*6	0,03	1	0,03		
1*5*6	0,78	1	0,78		
Lack of Fit	0,96	2	0,48		
Pure Error	0,00	8	0,00		
Total SS	37,73	43			

Tableau 4.5 : ANOVA de BC_criticité des défauts du plan de base.

Factor	ANOVA; BC_Criticité Défauts R-sqr=,95961; Adj:,82631 2**(6-1) design; MS Pure Error=,0833				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	5,33	1	5,33	64,0	0,0000
Curvatr.	0,02	1	0,02	0,3	0,6085
(1)P1	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
(2)T1	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
(3)P2	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
(4)T2	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
(5)D2	1,53	1	1,53	18,4	0,0027
(6)Gaz	1,11	1	1,11	13,4	0,0064
1 by 2	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1 by 3	1,53	1	1,53	18,4	0,0027
1 by 4	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1 by 5	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1 by 6	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
2 by 3	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
2 by 4	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
2 by 5	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
2 by 6	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
3 by 4	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
3 by 5	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
3 by 6	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
4 by 5	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
4 by 6	11,28	1	11,28	135,4	0,0000
5 by 6	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1*2*3	0,59	1	0,59	7,1	0,0286
1*2*4	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1*2*5	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1*2*6	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
1*3*4	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
1*3*5	1,53	1	1,53	18,4	0,0027
1*3*6	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
1*4*5	0,28	1	0,28	3,4	0,1035
1*4*6	0,03	1	0,03	0,4	0,5573
1*5*6	0,78	1	0,78	9,4	0,0155
Lack of Fit	0,83	2	0,42	5,0	0,0389
Pure Error	0,67	8	0,08		
Total SS	37,16	43			

4.3.3. Réponse en résistance mécanique

Les analyses des résultats de résistance en flexion sont aberrantes. D'abord, on retrouve des anomalies sur l'analyse des résidus (non-indépendance, non-homogénéité de variance et distribution non linéaire) en tout point semblable à celles observées sur les variations dimensionnelles, ce qui invalide la qualité des résultats TRS pour l'interprétation statistique des analyses. Qui plus est, le meilleur modèle (linéaire : effets principaux et interactions triples) donne un R^2 de 71,64% mais avec un R^2 ajusté nul.

Une transformation de Box-Cox ($\lambda = 0,041875$) est effectuée, mais bien que cette manipulation ne règle pas les problèmes des résidus, elle permet de générer un modèle un peu plus « acceptable », avec un R^2 de 78,91% et un R^2 ajusté de 9,31%. Évidemment, cela ne vaut rien car les hypothèses de base ne sont toujours pas respectées.

Après réflexion et à la lumière des disparités observées dans les pièces à vert, tant du point de vue massique que dimensionnel (section 4.1.2), un examen plus approfondi des résultats bruts des TRS permet de cerner une imperfection dans la méthodologie utilisée pour l'obtention de ces résistances. En effet, ces valeurs sont des moyennes des TRS de chacune des deux pièces du lot d'essais. Or, dans certains cas, les différences entre les éprouvettes sont parfois si importantes que l'écart-type de la résistance du lot devient du même ordre de grandeur que la valeur moyenne.

Logiquement, la résistance d'une pièce ne peut être meilleure que la meilleure pièce à vert ayant subi un traitement donné. Ce qui fait dire qu'un défaut (ex. bulle, variation locale importante de densité à vert) présent à l'intérieur d'une pièce du lot peut être « unique » en raison des inhomogénéités de mélange d'où proviennent probablement les disparités déjà observées dans les éprouvettes à leur état brut de moulage.

Un nouveau critère de détermination des réponses de résistance en flexion consiste à remplacer la valeur moyenne de TRS du lot par la valeur de résistance maximale dans le cas où l'écart-type représente plus du tiers (33,33%) du TRS moyen. Autrement dit, s'il y a plus de trois fois la valeur d'écart-type entre les résistances des pièces d'un même essai, on ne garde que la valeur la plus élevée des deux. Ceci fait, on obtient les nouvelles données suivantes :

Tableau 4.6 : Réponse améliorée en TRS du premier plan.

Essai	TRS (MPa)		Essai	TRS (MPa)	
	y_s "mieux"	$\pm$		y_s "mieux"	$\pm$
1	0,00	0,00	23	27,13	0,74
2	24,03	0,70	24*	6,25	---
3	26,43	0,52	25	258,80	13,50
4	0,00	0,00	26	20,01	5,45
5	21,02	2,08	27*	24,89	---
6	0,00	0,00	28	293,34	5,00
7	5,63	0,84	29	41,34	0,57
8	23,25	0,16	30*	193,84	---
9	82,61	6,36	31	257,17	2,00
10	68,36	4,10	32	42,59	2,66
11	56,18	2,92	33	8,22	0,24
12	82,03	0,79	34.1*	8,10	---
13	37,73	1,59	35*	7,58	---
14.1	42,63	7,11	36	146,95	1,25
15	35,55	11,20	37	149,89	13,29
16	37,70	2,82	38	139,95	0,59
17	26,88	1,26	39	14,44	0,92
18*	8,15	---	40	14,56	0,03
19	1,84	0,57	41	14,43	0,79
20	26,02	0,06	42	166,80	6,05
21.1	6,62	0,30	43	162,35	6,02
22	0,00	0,00	44*	167,60	---

Les essais marqués d'un astérisque (no.18, 24, 27, 30, 34, 35, 44) sont ceux qui ont vu leur valeur de résistance modifiée par ce nouveau critère, d'où l'absence d'écart-type qui leur est associé.

Les analyses sont donc refaites sur ces résultats améliorés de résistance en flexion. Malheureusement, ces modifications n'ont rien changé à l'apparence des résidus (Figures B.14 à B.16) ni aux valeurs de R^2 et R^2 ajusté du « moins pire modèle » qu'on peut générer à ce stade (Tableau 4.7).

Une transformation de Box-Cox est demandée avec une valeur de λ de 0,04316. Les nouvelles analyses des résidus ainsi transformés montrent toujours les mêmes aberrations (Figures B.17 à B.19). Ceci n'est pas surprenant en ce sens que la transformation de Box-Cox vise à corriger principalement les problèmes d'homogénéité de la variance, alors que les résultats du plan expérimental de base analysés jusqu'ici pointent tous vers des aberrations au niveau de l'indépendance des résultats.

Tout de même, étant donné que l'ANOVA des TRS améliorés et transformés (Tableau 4.8) montre une nette amélioration des valeurs de R^2 (84,80%) et de R^2 ajusté (67,31%) du « moins pire modèle », on peut croire que le nouveau critère appliqué aux valeurs de résistance en flexion est une bonne initiative. Mais le fait que cela rend pratiquement toutes les interactions des facteurs primaires importantes ne fait rien pour augmenter la confiance en ces résultats, qui sont, de toute manière, non valides.

Tableau 4.7 : ANOVA des TRS améliorés du plan de base.

Factor	ANOVA; TRS mieux R-sqr=,71007; Adj:0 2**(6-1) design; MS Pure Error=8,5562				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	526,7	1	526,73	61,56	0,0001
Curvatr.	6765,9	1	6765,87	790,76	0,0000
(1)P1	54,1	1	54,11	6,32	0,0361
(2)T1	406,0	1	405,97	47,45	0,0001
(3)P2	1528,2	1	1528,25	178,61	0,0000
(4)T2	58785,1	1	58785,13	6870,48	0,0000
(5)D2	14951,6	1	14951,59	1747,46	0,0000
(6)Gaz	745,0	1	745,04	87,08	0,0000
1 by 2	1179,9	1	1179,89	137,90	0,0000
1 by 3	530,1	1	530,10	61,95	0,0000
1 by 4	6,2	1	6,19	0,72	0,4196
1 by 5	141,7	1	141,72	16,56	0,0036
1 by 6	2,5	1	2,48	0,29	0,6046
2 by 3	154,0	1	153,98	18,00	0,0028
2 by 4	92,1	1	92,08	10,76	0,0112
2 by 5	554,2	1	554,25	64,78	0,0000
2 by 6	95,2	1	95,20	11,13	0,0103
3 by 4	948,4	1	948,42	110,85	0,0000
3 by 5	81,7	1	81,73	9,55	0,0149
3 by 6	121,5	1	121,50	14,20	0,0055
4 by 5	14735,6	1	14735,56	1722,21	0,0000
4 by 6	29874,8	1	29874,83	3491,61	0,0000
5 by 6	28149,2	1	28149,15	3289,92	0,0000
1*2*3	10261,5	1	10261,47	1199,30	0,0000
1*2*4	806,8	1	806,76	94,29	0,0000
1*2*5	641,7	1	641,68	75,00	0,0000
1*2*6	286,9	1	286,91	33,53	0,0004
1*3*4	121,3	1	121,34	14,18	0,0055
1*3*5	443,6	1	443,63	51,85	0,0001
1*3*6	410,1	1	410,09	47,93	0,0001
1*4*5	37,9	1	37,88	4,43	0,0685
1*4*6	71,9	1	71,92	8,41	0,0199
1*5*6	2,3	1	2,30	0,27	0,6179
Lack of Fit	76587,9	2	38293,94	4475,58	0,0000
Pure Error	68,4	8	8,56		
Total SS	264399,1	43			

Tableau 4.8 : ANOVA des BC_TRS améliorés du plan de base.

Factor	ANOVA; BC TRS mieux R-sqr=,99972; Adj:,99878 2**(6-1) design; MS Pure Error=,0000824				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	0,001605	1	0,001605	19,48	0,002247
Curvatr.	0,206599	1	0,206599	2507,77	0,000000
(1)P1	0,15	1	0,147	1778,51	0,0000
(2)T1	0,15	1	0,149	1806,88	0,0000
(3)P2	0,00	1	0,001	6,19	0,0377
(4)T2	1,05	1	1,049	12738,10	0,0000
(5)D2	0,17	1	0,166	2013,11	0,0000
(6)Gaz	0,22	1	0,220	2675,73	0,0000
1 by 2	0,00	1	0,001	18,08	0,0028
1 by 3	0,17	1	0,165	2008,04	0,0000
1 by 4	0,15	1	0,147	1782,18	0,0000
1 by 5	0,00	1	0,000	0,90	0,3699
1 by 6	0,00	1	0,001	7,91	0,0228
2 by 3	0,17	1	0,165	2003,75	0,0000
2 by 4	0,14	1	0,145	1757,95	0,0000
2 by 5	0,00	1	0,000	0,86	0,3806
2 by 6	0,00	1	0,001	8,01	0,0221
3 by 4	0,00	1	0,000	0,85	0,3844
3 by 5	0,13	1	0,125	1519,41	0,0000
3 by 6	0,15	1	0,155	1881,09	0,0000
4 by 5	0,11	1	0,108	1315,66	0,0000
4 by 6	0,30	1	0,297	3600,01	0,0000
5 by 6	0,72	1	0,723	8774,59	0,0000
1*2*3	0,10	1	0,104	1266,25	0,0000
1*2*4	0,00	1	0,000	0,02	0,9048
1*2*5	0,17	1	0,172	2089,04	0,0000
1*2*6	0,17	1	0,171	2071,61	0,0000
1*3*4	0,16	1	0,162	1971,14	0,0000
1*3*5	0,00	1	0,001	10,22	0,0127
1*3*6	0,00	1	0,000	1,41	0,2692
1*4*5	0,00	1	0,000	0,23	0,6452
1*4*6	0,00	1	0,001	7,48	0,0257
1*5*6	0,16	1	0,165	2001,94	0,0000
Lack of Fit	0,00	2	0,000	4,80	0,0426
Pure Error	0,00	8	0,000		
Total SS	5,11	43			

4.3.4. Réponse en teneurs massiques en carbone

Les résultats des teneurs massiques en carbone, en pourcentage, sont d'abord transformés en arc sinus de la racine de cette valeur (divisée par 100).

Malgré cette opération, on observe toujours les mêmes problèmes des résidus (Figures B.20 à B.22). Bien que l'analyse de la variance (Tableau 4.9) pointe vers un effet du gaz ainsi que des paramètres de température et de la durée du préfrittage, encore une fois, aucune conclusion statistiquement claire ne peut être émise en raison de l'invalidité des résultats.

Des analyses effectuées avec des données modifiées en plus par une transformation de Box-Cox n'apportent aucune différence tant dans l'identification des facteurs critiques, que dans les analyses des résidus. C'est pour ces raisons que ces résultats ne sont même pas présentés ici.

Tableau 4.9 : ANOVA des teneurs massiques en carbone du plan de base.

Factor	ANOVA; Carbone Transformé R-sqr=,97976; Adj.,91295 2**(6-1) design; MS Pure Error=,0033958				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	0,01	1	0,01	1,58	0,24468
Curvatr.	0,07	1	0,07	19,28	0,00231
(1)P1	0,01	1	0,01	2,13	0,18240
(2)T1	0,01	1	0,01	1,67	0,23277
(3)P2	0,01	1	0,01	1,92	0,20357
(4)T2	0,36	1	0,36	105,50	0,00001
(5)D2	0,02	1	0,02	5,13	0,05330
(6)Gaz	5,64	1	5,64	1659,50	0,00000
1 by 2	0,01	1	0,01	1,65	0,23443
1 by 3	0,00	1	0,00	0,05	0,82750
1 by 4	0,02	1	0,02	5,27	0,05089
1 by 5	0,10	1	0,10	30,16	0,00058
1 by 6	0,01	1	0,01	2,74	0,13622
2 by 3	0,00	1	0,00	0,77	0,40645
2 by 4	0,01	1	0,01	3,11	0,11595
2 by 5	0,01	1	0,01	2,53	0,15063
2 by 6	0,06	1	0,06	18,78	0,00250
3 by 4	0,00	1	0,00	0,80	0,39765
3 by 5	0,00	1	0,00	0,00	0,98153
3 by 6	0,01	1	0,01	3,26	0,10874
4 by 5	0,03	1	0,03	9,62	0,01463
4 by 6	0,65	1	0,65	190,59	0,00000
5 by 6	0,05	1	0,05	14,38	0,00529
1*2*3	0,00	1	0,00	0,42	0,53689
1*2*4	0,02	1	0,02	5,12	0,05350
1*2*5	0,00	1	0,00	0,08	0,78232
1*2*6	0,03	1	0,03	7,92	0,02272
1*3*4	0,00	1	0,00	0,07	0,79560
1*3*5	0,03	1	0,03	9,63	0,01461
1*3*6	0,00	1	0,00	0,11	0,74448
1*4*5	0,06	1	0,06	17,19	0,00323
1*4*6	0,00	1	0,00	0,05	0,83577
1*5*6	0,01	1	0,01	2,14	0,18150
Lack of Fit	0,12	2	0,06	17,94	0,00111
Pure Error	0,03	8	0,00		
Total SS	7,36	43			

4.3.5. Bilan des analyses de base

Les analyses statistiques effectuées sur les variables de réponses se sont toutes révélées infructueuses et ce, en raison du non-respect des trois hypothèses de base de l'analyse de variance. Il semble que l'origine de ces aberrations provienne des essais répétés aux pseudo-centres du domaine expérimental étudié.

La criticité des défauts semble encore plus problématique en raison de la nature qualitative de la réponse que l'on veut étudier. Malgré l'invalidité des résultats, les tentatives d'analyses semblent suggérer que les quatre niveaux de criticité sont insuffisants pour mener à des corrélations claires, ce qui laisse croire que les défauts ne sont pas modélisables d'un point de vue mathématique.

À ce stade-ci, il est également impossible d'affirmer ou d'infirmer statistiquement les effets de l'alumine sur une des réponses étudiées. De même, on ne peut se prononcer sur aucun des facteurs critiques pour les diverses réponses.

Après discussions avec un expert de la DOE⁴, il semble bien que les problèmes de manque d'homogénéité de la variance sont vraiment associés aux essais répétés pour des raisons non statistiques et donc liées à des particularités du procédé de déliantage. À cet égard, le fait que le facteur « gaz » soit de nature qualitative, et qu'aucune valeur « centre » ne puisse être utilisée pourrait être une piste d'explication.

C'est pourquoi de nouvelles analyses sont entreprises sur l'ensemble des facteurs de réponse étudiés mais en omettant ces données problématiques, ce qui revient à analyser la matrice de base à 32 essais non répétés. Les modèles recommandés pour ce faire sont du premier ordre avec effets principaux et interactions doubles.

⁴ Pr. Bernard Clément, rencontré le 6 mars 2007 à son bureau de l'École Polytechnique de Montréal.

4.4. Analyses des réponses non centrées du plan de base

4.4.1. Modélisation des réponses en variations dimensionnelles

Les données en variations dimensionnelles transformées ($\arcsin\sqrt{\%}$) sont amputées des valeurs des essais répétés (33 à 44 inclusivement) ce qui ne permet plus d'extraire l'erreur pure des analyses statistiques. Ces dernières sont effectuées à l'aide de modèles linéaires avec effets principaux et interactions doubles.

D'abord, l'examen des analyses des résidus pour les réponses en variation d'épaisseur, (Figures C.1 à C.3), de largeur (Figures C.4 à C.6) et de longueur (Figures C.7 à C.9) indiquent que les résultats de la matrice de base sont valides puisque toutes les hypothèses de base sont respectées. Ceci confirme que les problèmes d'homogénéité de la variance provenaient bien des résultats répétés aux pseudo-centres de la matrice.

L'analyse de variance du modèle utilisé pour l'épaisseur (Tableau 4.10) indique clairement que les facteurs critiques sont le gaz, la température (T_2) et la durée (D_2) du préfrittage. L'interaction entre le chauffage en préfrittage (P_2) et le gaz étant aussi significative, on peut considérer P_2 critique par effet d'hérédité. De plus, on observe que l'alumine (bloc) a un impact important sur cette réponse. Les valeurs des coefficients, en « langage codé », des facteurs et interactions critiques sont tirées du tableau d'estimation des effets (Tableau 4.11), ce qui permet d'écrire la relation suivante :

$$\arcsin\left(\sqrt{\Delta\text{Épaisseur}(\%)}\right) = 5,714 * \text{gaz} + 3,940 * T_2 * \text{gaz} + 3,061 * T_2 + 3,032 * \text{BLOC} \\ - 1,378 * T_2 * D_2 - 1,333 * P_2 * \text{gaz} - 1,056 * D_2 + 1,921 + 0,471 * P_2$$

La valeur de la constante est indiquée par « Mean/Interc » dans le Tableau 4.11. Le modèle présente des coefficients de détermination élevés : $R^2 = 98,67\%$ et R^2 ajusté = $95,43\%$. La Figure 4.17 permet d'illustrer et de mieux comprendre les effets généraux des facteurs identifiés comme critiques sur cette réponse en épaisseur.

Tableau 4.10 : ANOVA des variations d'épaisseur sans centre du plan de base.

Factor	ANOVA; Épaisseur sans centre transformée R-sqr=,98674; Adj:,95433 2**(6-1) design; MS Residual=3,4724				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	294,27	1	294,27	84,75	0,0000
(1)P1	0,03	1	0,03	0,01	0,9339
(2)T1	1,44	1	1,44	0,41	0,5355
(3)P2	7,11	1	7,11	2,05	0,1862
(4)T2	299,75	1	299,75	86,33	0,0000
(5)D2	35,66	1	35,66	10,27	0,0108
(6)Gaz	1044,77	1	1044,77	300,88	0,0000
1 by 2	5,39	1	5,39	1,55	0,2442
1 by 3	0,94	1	0,94	0,27	0,6163
1 by 4	1,10	1	1,10	0,32	0,5874
1 by 5	1,77	1	1,77	0,51	0,4928
1 by 6	3,96	1	3,96	1,14	0,3132
2 by 3	0,01	1	0,01	0,00	0,9512
2 by 4	1,82	1	1,82	0,52	0,4873
2 by 5	2,10	1	2,10	0,61	0,4563
2 by 6	6,70	1	6,70	1,93	0,1981
3 by 4	0,35	1	0,35	0,10	0,7596
3 by 5	0,10	1	0,10	0,03	0,8675
3 by 6	56,85	1	56,85	16,37	0,0029
4 by 5	60,75	1	60,75	17,50	0,0024
4 by 6	496,67	1	496,67	143,03	0,0000
5 by 6	4,35	1	4,35	1,25	0,2920
Error	31,25	9	3,47		
Total SS	2357,15	31			

Tableau 4.11 : Effets estimés sur les variations d'épaisseur sans centre du plan de base.

Factor	Estimation des effets; Épaisseur sans centre transformée									
	R-sqr=.98674; Adj.:95433									
	2**(6-1) design; MS Residual=3,4724									
	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
(6)Gaz	11,428	0,6588	17,346	0,0000	9,938	12,918	5,714	0,3294	4,969	6,4591
4 by 6	7,879	0,6588	11,960	0,0000	6,389	9,370	3,940	0,3294	3,194	4,6848
(4)T2	6,121	0,6588	9,291	0,0000	4,631	7,612	3,061	0,3294	2,315	3,8058
Bloc(1)	6,065	0,6588	9,206	0,0000	4,575	7,555	3,032	0,3294	2,287	3,7777
4 by 5	-2,756	0,6588	-4,183	0,0024	-4,246	-1,265	-1,378	0,3294	-2,123	-0,6327
3 by 6	-2,666	0,6588	-4,046	0,0029	-4,156	-1,175	-1,333	0,3294	-2,078	-0,5877
(5)D2	-2,111	0,6588	-3,205	0,0108	-3,602	-0,621	-1,056	0,3294	-1,801	-0,3104
Mean/Interc.	1,921	0,3294	5,832	0,0002	1,176	2,666	1,921	0,3294	1,176	2,6662
(3)P2	0,943	0,6588	1,431	0,1862	-0,548	2,433	0,471	0,3294	-0,274	1,2166
2 by 6	0,915	0,6588	1,389	0,1981	-0,575	2,406	0,458	0,3294	-0,288	1,2029
1 by 2	0,821	0,6588	1,246	0,2442	-0,669	2,311	0,411	0,3294	-0,335	1,1557
5 by 6	0,737	0,6588	1,119	0,2920	-0,753	2,228	0,369	0,3294	-0,376	1,1139
1 by 6	0,704	0,6588	1,068	0,3132	-0,786	2,194	0,352	0,3294	-0,393	1,0971
2 by 5	0,513	0,6588	0,778	0,4563	-0,978	2,003	0,256	0,3294	-0,489	1,0016
2 by 4	-0,477	0,6588	-0,724	0,4873	-1,968	1,013	-0,239	0,3294	-0,984	0,5066
1 by 5	0,471	0,6588	0,715	0,4928	-1,019	1,961	0,235	0,3294	-0,510	0,9807
(2)T1	0,424	0,6588	0,644	0,5355	-1,066	1,915	0,212	0,3294	-0,533	0,9574
1 by 4	0,371	0,6588	0,563	0,5874	-1,120	1,861	0,185	0,3294	-0,560	0,9305
1 by 3	-0,342	0,6588	-0,519	0,6163	-1,832	1,148	-0,171	0,3294	-0,916	0,5742
3 by 4	0,208	0,6588	0,315	0,7596	-1,283	1,698	0,104	0,3294	-0,641	0,8491
3 by 5	-0,113	0,6588	-0,172	0,8675	-1,603	1,377	-0,057	0,3294	-0,802	0,6886
(1)P1	0,056	0,6588	0,085	0,9339	-1,434	1,547	0,028	0,3294	-0,717	0,7733
2 by 3	-0,041	0,6588	-0,063	0,9512	-1,532	1,449	-0,021	0,3294	-0,766	0,7245

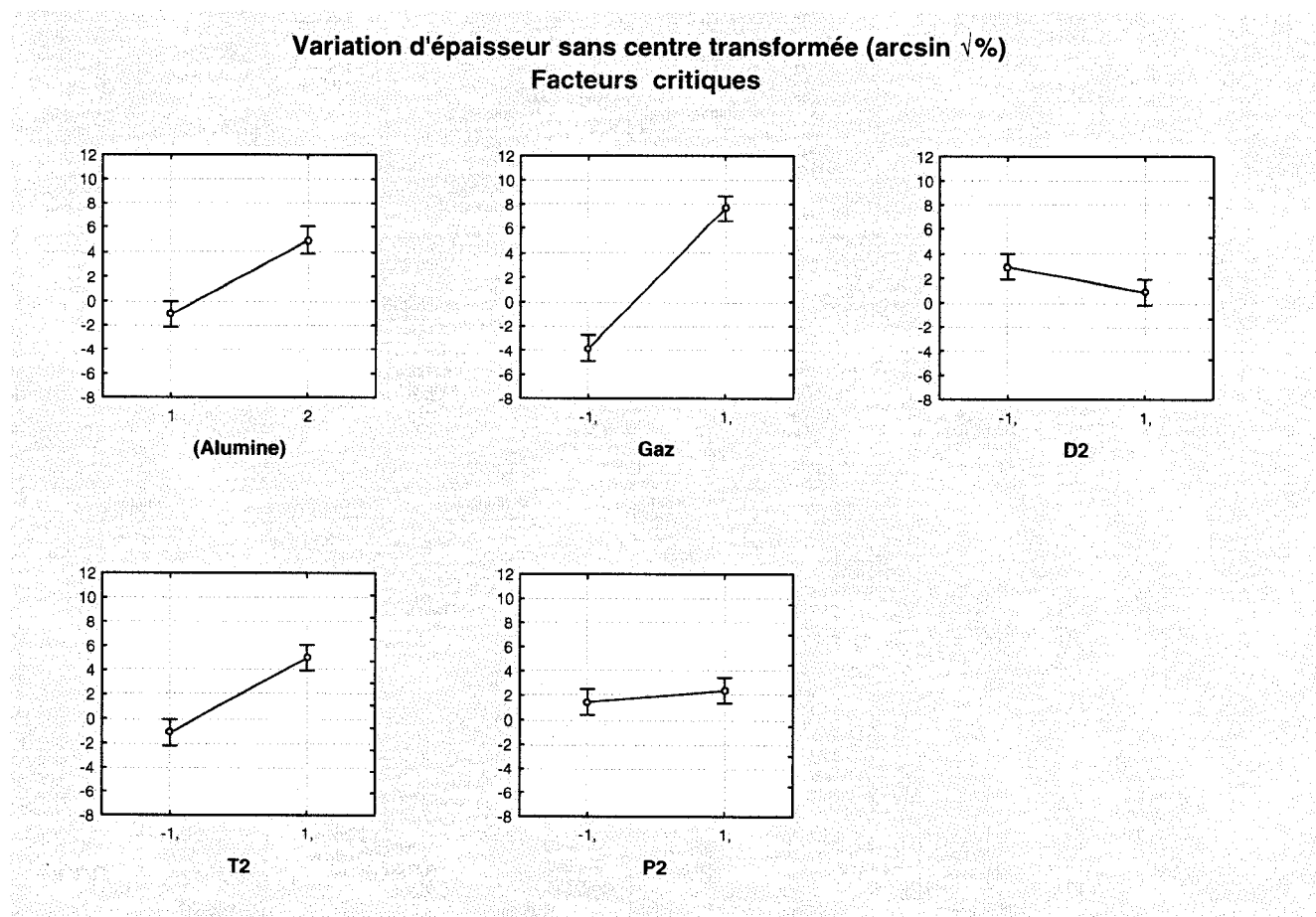


Figure 4.17 : Facteurs critiques et variations d'épaisseur sans centre du plan de base.

Dans le cas de la variation en largeur, l'analyse de variance pour le modèle utilisé (Tableau 4.12) permet d'identifier les mêmes facteurs critiques soit, le gaz, la température (T_2) et la durée (D_2) du préfrittage. On observe aussi la même interaction significative entre le chauffage en préfrittage (P_2) et le gaz, ce qui permet d'ajouter le taux de chauffe en préfrittage (P_2) à cette liste. De plus, l'alumine (bloc) a un impact sur cette dimension. À l'aide des valeurs des coefficients (Tableau 4.12), on peut modéliser la variation d'épaisseur comme suit:

$$\arcsin(\sqrt{\Delta\text{Largeur}(\%)}) = 5,170 * \text{gaz} + 4,187 * T_2 * \text{gaz} + 2,669 * \text{BLOC} + 1,870 * T_2 - 1,608 * T_2 * D_2 - 1,367 * P_2 * \text{gaz} - 0,884 * D_2 + 1,561 - 0,016 * P_2$$

Cette équation est semblable à celle de la réponse en épaisseur. Les coefficients de détermination de ce modèle sont : $R^2=97,87\%$ et R^2 ajusté = $92,68\%$. Les effets des facteurs critiques sur la réponse en largeur sont illustrés à la Figure 4.18.

Enfin, l'analyse de la variance pour la réponse en variation de longueur (Tableau 4.14) identifie encore la même liste de facteurs critiques : gaz, T_2 , D_2 et P_2 (par effet d'hérédité). L'effet de l'alumine est, lui aussi, clairement identifié. À l'aide des coefficients des facteurs et interactions significatifs, on peut modéliser la réponse en longueur par :

$$\arcsin(\sqrt{\Delta\text{Longueur}(\%)}) = 4,030 * \text{gaz} + 3,528 * T_2 * \text{gaz} + 1,779 - 1,533 * T_2 * D_2 + 1,336 * \text{BLOC} + 0,973 * T_2 + 0,923 * D_2 * \text{gaz} - 0,820 * P_2 * \text{gaz} - 0,708 * D_2 - 0,321 * P_2$$

On constate, qu'à peu de différence près, les modèles entre les diverses réponses en variations dimensionnelles sont très semblables, ce qui en soit, semble de bon augure. Les coefficients de détermination du modèle sont : $R^2 = 96,50\%$ et R^2 ajusté = $87,93\%$. La Figure 4.19 permet d'illustrer l'influence des facteurs critiques sur la réponse en variation de longueur.

Tableau 4.12 : ANOVA des variations de largeur sans centre du plan de base.

Factor	ANOVA; Largeur sans centre transformée R-sqr=,97874; Adj:,92678 2**(6-1) design; MS Residual=4,7123				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	227,89	1	227,89	48,36	0,0001
(1)P1	0,07	1	0,07	0,01	0,9067
(2)T1	2,52	1	2,52	0,54	0,4828
(3)P2	0,01	1	0,01	0,00	0,9680
(4)T2	111,95	1	111,95	23,76	0,0009
(5)D2	25,01	1	25,01	5,31	0,0467
(6)Gaz	855,21	1	855,21	181,49	0,0000
1 by 2	0,17	1	0,17	0,04	0,8545
1 by 3	8,79	1	8,79	1,87	0,2051
1 by 4	1,27	1	1,27	0,27	0,6165
1 by 5	0,53	1	0,53	0,11	0,7441
1 by 6	1,67	1	1,67	0,36	0,5657
2 by 3	0,27	1	0,27	0,06	0,8174
2 by 4	1,13	1	1,13	0,24	0,6358
2 by 5	0,07	1	0,07	0,02	0,9029
2 by 6	0,15	1	0,15	0,03	0,8632
3 by 4	2,39	1	2,39	0,51	0,4943
3 by 5	0,05	1	0,05	0,01	0,9180
3 by 6	59,77	1	59,77	12,68	0,0061
4 by 5	82,71	1	82,71	17,55	0,0023
4 by 6	561,05	1	561,05	119,06	0,0000
5 by 6	10,11	1	10,11	2,15	0,1770
Error	42,41	9	4,71		
Total SS	1995,21	31			

Tableau 4.13 : Effets estimés sur les variations de largeur sans centre du plan de base.

Factor	Estimation des effets; Largeur sans centre transformée									
	R-sqr=,97874; Adj:,92678									
	2**(6-1) design; MS Residual=4,7123									
	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(6)Gaz	10,339	0,7675	13,472	0,0000	8,603	12,075	5,170	0,3837	4,302	6,0377
4 by 6	8,374	0,7675	10,912	0,0000	6,638	10,111	4,187	0,3837	3,319	5,0553
Bloc(1)	5,337	0,7675	6,954	0,0001	3,601	7,073	2,669	0,3837	1,801	3,5367
(4)T2	3,741	0,7675	4,874	0,0009	2,005	5,477	1,870	0,3837	1,002	2,7385
4 by 5	-3,215	0,7675	-4,189	0,0023	-4,951	-1,479	-1,608	0,3837	-2,476	-0,7396
3 by 6	-2,733	0,7675	-3,561	0,0061	-4,469	-0,997	-1,367	0,3837	-2,235	-0,4985
(5)D2	-1,768	0,7675	-2,304	0,0467	-3,504	-0,032	-0,884	0,3837	-1,752	-0,0159
Mean/Interc.	1,561	0,3837	4,069	0,0028	0,693	2,430	1,561	0,3837	0,693	2,4295
5 by 6	1,124	0,7675	1,465	0,1770	-0,612	2,861	0,562	0,3837	-0,306	1,4303
1 by 3	-1,048	0,7675	-1,366	0,2051	-2,784	0,688	-0,524	0,3837	-1,392	0,3439
(2)T1	0,562	0,7675	0,732	0,4828	-1,174	2,298	0,281	0,3837	-0,587	1,1490
3 by 4	0,547	0,7675	0,712	0,4943	-1,189	2,283	0,273	0,3837	-0,595	1,1414
1 by 6	0,458	0,7675	0,596	0,5657	-1,279	2,194	0,229	0,3837	-0,639	1,0969
1 by 4	0,398	0,7675	0,519	0,6165	-1,338	2,134	0,199	0,3837	-0,669	1,0671
2 by 4	-0,376	0,7675	-0,490	0,6358	-2,112	1,360	-0,188	0,3837	-1,056	0,6800
1 by 5	0,258	0,7675	0,337	0,7441	-1,478	1,995	0,129	0,3837	-0,739	0,9973
2 by 3	0,182	0,7675	0,238	0,8174	-1,554	1,919	0,091	0,3837	-0,777	0,9593
1 by 2	0,145	0,7675	0,189	0,8545	-1,591	1,881	0,072	0,3837	-0,796	0,9405
2 by 6	0,136	0,7675	0,177	0,8632	-1,600	1,872	0,068	0,3837	-0,800	0,9361
2 by 5	-0,096	0,7675	-0,125	0,9029	-1,832	1,640	-0,048	0,3837	-0,916	0,8199
(1)P1	0,093	0,7675	0,121	0,9067	-1,644	1,829	0,046	0,3837	-0,822	0,9144
3 by 5	-0,081	0,7675	-0,106	0,9180	-1,817	1,655	-0,041	0,3837	-0,909	0,8275
(3)P2	-0,032	0,7675	-0,041	0,9680	-1,768	1,705	-0,016	0,3837	-0,884	0,8523

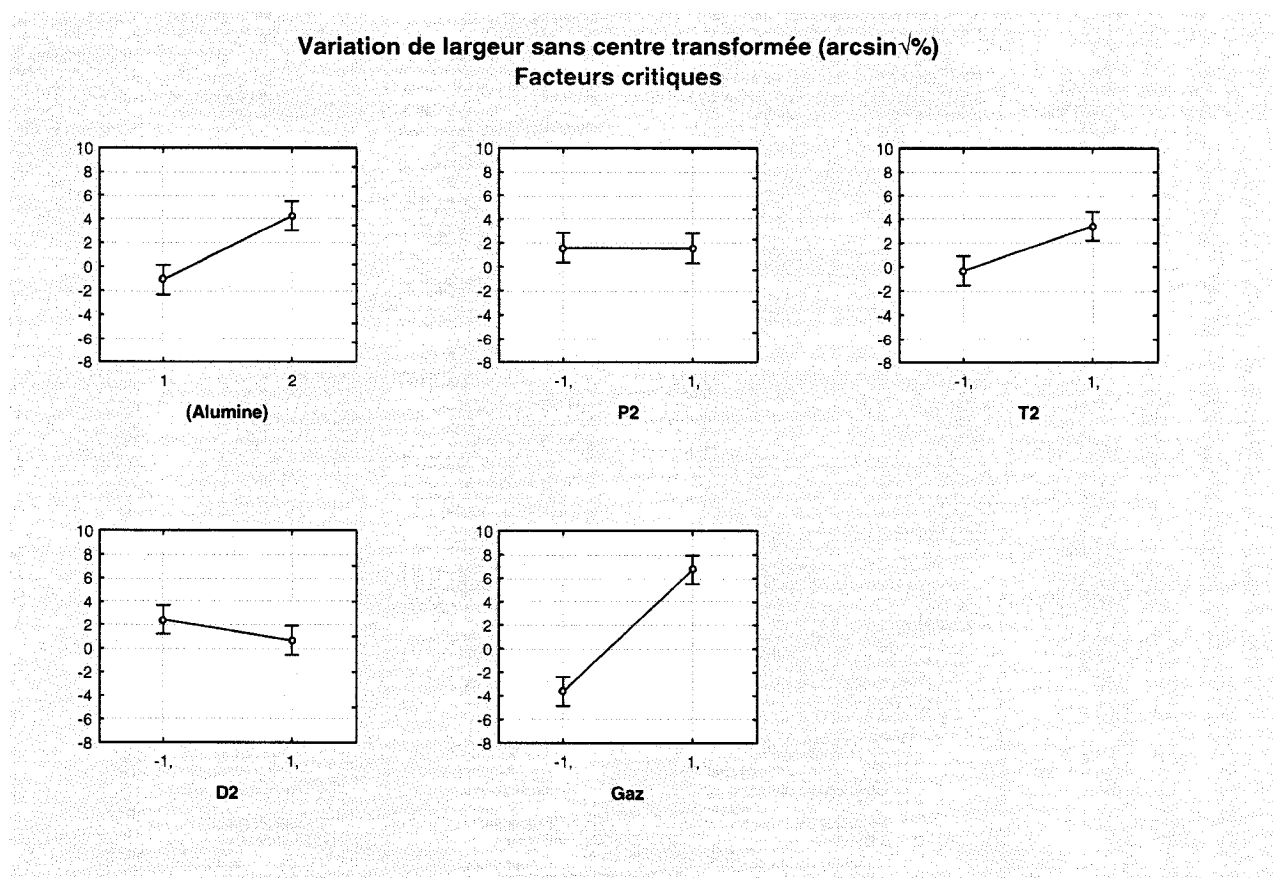


Figure 4.18 : Facteurs critiques et variations de largeur sans centre du plan de base.

Tableau 4.14 : ANOVA des variations de longueur sans centre du plan de base.

Factor	ANOVA; Longueur sans centre transformée R-sqr=,96496; Adj:,87932 2**(6-1) design; MS Residual=4,7238				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	57,14	1	57,14	12,10	0,0070
(1)P1	0,94	1	0,94	0,20	0,6660
(2)T1	5,32	1	5,32	1,13	0,3162
(3)P2	3,30	1	3,30	0,70	0,4249
(4)T2	30,28	1	30,28	6,41	0,0321
(5)D2	16,03	1	16,03	3,39	0,0985
(6)Gaz	519,73	1	519,73	110,02	0,0000
1 by 2	1,51	1	1,51	0,32	0,5862
1 by 3	1,10	1	1,10	0,23	0,6406
1 by 4	0,15	1	0,15	0,03	0,8631
1 by 5	0,18	1	0,18	0,04	0,8483
1 by 6	1,46	1	1,46	0,31	0,5920
2 by 3	0,01	1	0,01	0,00	0,9705
2 by 4	4,36	1	4,36	0,92	0,3620
2 by 5	3,60	1	3,60	0,76	0,4050
2 by 6	1,49	1	1,49	0,32	0,5882
3 by 4	1,65	1	1,65	0,35	0,5685
3 by 5	0,37	1	0,37	0,08	0,7849
3 by 6	21,53	1	21,53	4,56	0,0615
4 by 5	75,23	1	75,23	15,93	0,0032
4 by 6	398,32	1	398,32	84,32	0,0000
5 by 6	27,24	1	27,24	5,77	0,0398
Error	42,51	9	4,72		
Total SS	1213,45	31			

Tableau 4.15 : Effets estimés sur les variations de longueur sans centre du plan de base.

Factor	Estimation des effets; Longueur sans centre transformée R-sqr=.96496; Adj.:.87932 2**(6-1) design; MS Residual=4,7238									
	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
(6)Gaz	8,060	0,7684	10,489	0,0000	6,322	9,798	4,030	0,3842	3,161	4,8992
4 by 6	7,056	0,7684	9,183	0,0000	5,318	8,794	3,528	0,3842	2,659	4,3972
4 by 5	-3,067	0,7684	-3,991	0,0032	-4,805	-1,328	-1,533	0,3842	-2,402	-0,6641
Bloc(1)	2,672	0,7684	3,478	0,0070	0,934	4,411	1,336	0,3842	0,467	2,2054
(4)T2	1,945	0,7684	2,532	0,0321	0,207	3,684	0,973	0,3842	0,104	1,8419
5 by 6	1,845	0,7684	2,401	0,0398	0,107	3,583	0,923	0,3842	0,053	1,7917
Mean/Interc.	1,779	0,3842	4,631	0,0012	0,910	2,648	1,779	0,3842	0,910	2,6485
3 by 6	-1,641	0,7684	-2,135	0,0615	-3,379	0,098	-0,820	0,3842	-1,689	0,0489
(5)D2	-1,416	0,7684	-1,842	0,0985	-3,154	0,323	-0,708	0,3842	-1,577	0,1613
(2)T1	0,816	0,7684	1,061	0,3162	-0,923	2,554	0,408	0,3842	-0,461	1,2769
2 by 4	-0,738	0,7684	-0,960	0,3620	-2,476	1,000	-0,369	0,3842	-1,238	0,5002
2 by 5	-0,671	0,7684	-0,874	0,4050	-2,410	1,067	-0,336	0,3842	-1,205	0,5335
(3)P2	-0,642	0,7684	-0,836	0,4249	-2,381	1,096	-0,321	0,3842	-1,190	0,5480
3 by 4	0,455	0,7684	0,592	0,5685	-1,284	2,193	0,227	0,3842	-0,642	1,0965
1 by 2	0,434	0,7684	0,565	0,5862	-1,304	2,172	0,217	0,3842	-0,652	1,0860
2 by 6	-0,431	0,7684	-0,561	0,5882	-2,170	1,307	-0,216	0,3842	-1,085	0,6535
1 by 6	0,427	0,7684	0,556	0,5920	-1,311	2,165	0,213	0,3842	-0,656	1,0826
1 by 3	-0,371	0,7684	-0,483	0,6406	-2,109	1,367	-0,186	0,3842	-1,055	0,6836
(1)P1	0,343	0,7684	0,446	0,6660	-1,395	2,081	0,171	0,3842	-0,698	1,0406
3 by 5	0,216	0,7684	0,281	0,7849	-1,522	1,954	0,108	0,3842	-0,761	0,9772
1 by 5	0,151	0,7684	0,197	0,8483	-1,587	1,890	0,076	0,3842	-0,793	0,9448
1 by 4	0,136	0,7684	0,177	0,8631	-1,602	1,875	0,068	0,3842	-0,801	0,9373
2 by 3	-0,029	0,7684	-0,038	0,9705	-1,767	1,709	-0,015	0,3842	-0,884	0,8546

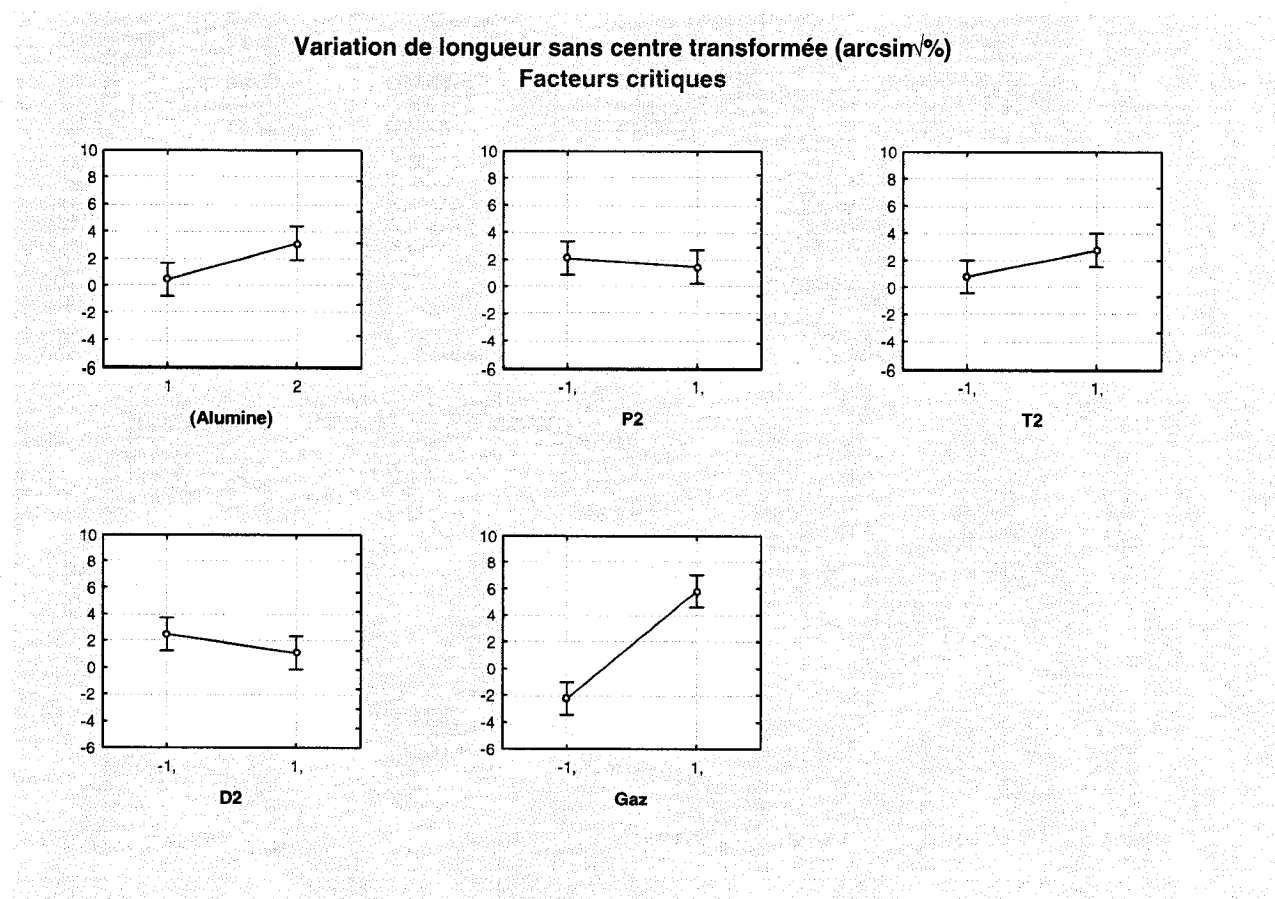


Figure 4.19 : Facteurs critiques et variations de longueur sans centre du plan de base.

4.4.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts

Les résultats de réponse en criticité des défauts du plan de base sont analysés sans les résultats des essais répétés aux pseudo-centres de l'espace expérimental. Le modèle utilisé est linéaire avec effets principaux et interactions doubles.

L'analyse des résidus (Figures C.10 à C.12) montre toujours des problèmes d'homogénéité de la variance (Figure C.11) mais ces derniers diffèrent de ce qui était observé avec l'ensemble des résultats. L'effet des niveaux des réponses (0, 1, 2, 3 et 4) semble expliquer cette distribution « catégorisée » des résidus.

L'analyse de la variance (Tableau 4.16) semble indiquer que l'alumine a un effet sur les défauts. La durée du préfrittage (D_2) et, par effet d'hérédité, le gaz en interaction avec la température de préfrittage (T_2), de même que les deux pentes de chauffages (P_1 et P_2) auraient également un impact. Le fait qu'en dehors de D_2 , aucun autre paramètre seul n'a d'effet principal est un autre indicateur de l'impossibilité à modéliser statistiquement cette réponse de nature qualitative.

Une transformation de Box-Cox a été testée mais elle n'améliore pas l'homogénéité de la variance et elle résulte en un modèle où aucun facteur n'a d'effet sur la réponse.

Ainsi, il semble bien que seules des observations générales comparatives des conditions d'où proviennent les pires défauts et les meilleures pièces pourront servir de balises dans la recherche de la zone optimale permettant l'obtention de « bonnes pièces ».

Tableau 4.16 : ANOVA de criticité des défauts sans centre du plan de base.

Factor	ANOVA; Criticité des défauts sans centre R-sqr=,8632; Adj:,52881 2**(6-1) design; MS Residual=,4479				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	5,281	1	5,28	11,79	0,0075
(1)P1	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
(2)T1	0,781	1	0,78	1,74	0,2192
(3)P2	0,031	1	0,03	0,07	0,7976
(4)T2	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
(5)D2	1,531	1	1,53	3,42	0,0975
(6)Gaz	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
1 by 2	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
1 by 3	1,531	1	1,53	3,42	0,0975
1 by 4	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
1 by 5	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
1 by 6	0,781	1	0,78	1,74	0,2192
2 by 3	0,031	1	0,03	0,07	0,7976
2 by 4	0,031	1	0,03	0,07	0,7976
2 by 5	0,781	1	0,78	1,74	0,2192
2 by 6	0,031	1	0,03	0,07	0,7976
3 by 4	0,781	1	0,78	1,74	0,2192
3 by 5	0,031	1	0,03	0,07	0,7976
3 by 6	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
4 by 5	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
4 by 6	11,281	1	11,28	25,19	0,0007
5 by 6	0,281	1	0,28	0,63	0,4485
Error	4,031	9	0,45		
Total SS	29,469	31			

4.4.3. Modélisation de la réponse en résistance mécanique

Une première analyse est effectuée sur les résultats « bruts » des TRS, c'est-à-dire, ceux non corrigés (Tableau 3.6) mais amputés des valeurs répétées aux pseudo-centres. Or, même si le modèle linéaire demandé donne des coefficients de détermination assez élevés ($R^2 = 95,69\%$ et R^2 ajusté = $85,16\%$), l'erreur résiduelle est passablement importante (MS résiduel = 857,54) et surtout, un problème dans l'homogénéité de la variance (Figure C.13) oblige à rejeter la validité de ces résultats, donc du modèle ainsi obtenu. On note cependant qu'une transformation de Box-Cox permet de diminuer cette inhomogénéité (Figure C.14).

Par contre, lorsque la même analyse est effectuée sur les données corrigées des résistances (TRS sans centre améliorés), elle propose un modèle linéaire dont les coefficients de détermination sont meilleurs ($R^2 = 98,55\%$ et R^2 ajusté = $95,00\%$) et où l'erreur résiduelle est presque deux fois moins importante qu'avec les données brutes (MS résiduel = 313,60). Ceci est une autre indication que le critère appliqué pour la valeur de TRS du lot d'essai (basé sur la valeur d'écart-type à la moyenne) est judicieux.

L'analyse de la variance (Tableau 4.17) montre que les facteurs critiques seraient ceux du préfrittage (P_2 , T_2 et D_2) et le gaz. L'alumine (bloc) a également un impact important. Malheureusement, ce modèle doit être rejeté car l'analyse des résidus (Figures C.15 à C.17) montre encore une fois un problème avec l'homogénéité de la variance (Figure C.16).

Une transformation de Box-Cox est effectuée sur les TRS améliorés ($\lambda = 0,42595$) et une nouvelle analyse est effectuée sur ces données transformées. L'examen des résidus (Figures C.18 à C.20) montre que cette opération a pu corriger complètement les problèmes d'homogénéité de variance. Il importe à cet effet de noter que l'échelle en ordonnée est 16 fois moins grande que pour les données non transformées (Figure C.19 comparée à Figure C.16).

Les résultats étant maintenant considérés valides, on peut conclure, comme le montre la décomposition de la variance (Tableau 4.18), que les facteurs critiques pour la résistance des pièces déliantées sont la température (T_2) et la durée (D_2) du préfrittage. Le gaz est ajouté à la liste par effet d'hérédité (interactions avec T_2 et D_2 significatives). L'alumine (bloc) a aussi un impact important sur cette réponse.

À l'aide des valeurs des coefficients des facteurs et des interactions statistiquement significatifs (Tableau 4.19), on peut modéliser la résistance mécanique en flexion selon la relation suivante :

$$(BC_TRS) = (TRS)^{0,42595} = 4,398 + 2,035 * T_2 - 1,259 * T_2 * gaz - 1,111 * D_2 * gaz + 0,579 * D_2 - 0,529 * BLOC + 0,402 * T_2 * D_2 - 0,179 * gaz$$

Ce modèle présente des coefficients de détermination un peu moins élevés mais relativement satisfaisants : $R^2 = 95,93\%$ et R^2 ajusté = $85,97\%$. En effet, pour le modèle des données non corrigées, mais transformées par la première relation de Box-Cox, des coefficients étaient nettement moins bons ($R^2 = 88,14\%$ et R^2 ajusté = $59,16\%$) ce qui renforce encore la confiance dans le nouveau critère de validité des TRS des lots d'essais.

La Figure 4.20 illustre les effets modélisés des facteurs critiques sur cette réponse de résistance en flexion.

Tableau 4.17 : ANOVA des TRS améliorés du plan de base sans centre.

Factor	ANOVA; TRS améliorés R-sqr=,98548; Adj:,94999 2**(6-1) design; MS Residual=313,6003				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	24489,6	1	24489,61	78,09	0,0000
(1)P1	54,2	1	54,16	0,17	0,6875
(2)T1	405,9	1	405,91	1,29	0,2846
(3)P2	1528,1	1	1528,08	4,87	0,0547
(4)T2	58784,2	1	58784,20	187,45	0,0000
(5)D2	14952,0	1	14951,96	47,68	0,0001
(6)Gaz	14671,4	1	14671,42	46,78	0,0001
1 by 2	1180,1	1	1180,13	3,76	0,0843
1 by 3	530,2	1	530,16	1,69	0,2258
1 by 4	6,2	1	6,20	0,02	0,8912
1 by 5	141,7	1	141,67	0,45	0,5184
1 by 6	2,5	1	2,50	0,01	0,9308
2 by 3	154,0	1	153,96	0,49	0,5012
2 by 4	92,1	1	92,11	0,29	0,6010
2 by 5	554,4	1	554,36	1,77	0,2164
2 by 6	95,3	1	95,32	0,30	0,5948
3 by 4	948,4	1	948,41	3,02	0,1160
3 by 5	81,7	1	81,70	0,26	0,6221
3 by 6	121,5	1	121,49	0,39	0,5491
4 by 5	14734,9	1	14734,87	46,99	0,0001
4 by 6	29874,8	1	29874,85	95,26	0,0000
5 by 6	28149,1	1	28149,12	89,76	0,0000
Error	2822,4	9	313,60		
Total SS	194374,6	31			

Tableau 4.18 : ANOVA des BC_TRS améliorés du plan de base sans centre.

Factor	ANOVA; BC_TRS sans centre améliorés R-sqr=,95925; Adj:,85965 2**(6-1) design; MS Residual=1,2355				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	8,96	1	8,96	7,26	0,0247
(1)P1	0,85	1	0,85	0,69	0,4291
(2)T1	1,34	1	1,34	1,09	0,3243
(3)P2	1,52	1	1,52	1,23	0,2955
(4)T2	132,57	1	132,57	107,31	0,0000
(5)D2	10,73	1	10,73	8,68	0,0163
(6)Gaz	1,02	1	1,02	0,83	0,3869
1 by 2	1,83	1	1,83	1,48	0,2544
1 by 3	2,24	1	2,24	1,82	0,2108
1 by 4	0,80	1	0,80	0,65	0,4424
1 by 5	0,23	1	0,23	0,18	0,6782
1 by 6	0,27	1	0,27	0,22	0,6515
2 by 3	1,89	1	1,89	1,53	0,2469
2 by 4	0,48	1	0,48	0,38	0,5504
2 by 5	0,38	1	0,38	0,31	0,5928
2 by 6	0,15	1	0,15	0,12	0,7366
3 by 4	0,42	1	0,42	0,34	0,5733
3 by 5	0,05	1	0,05	0,04	0,8434
3 by 6	0,60	1	0,60	0,48	0,5040
4 by 5	5,17	1	5,17	4,19	0,0711
4 by 6	50,76	1	50,76	41,08	0,0001
5 by 6	39,49	1	39,49	31,96	0,0003
Error	11,12	9	1,24		
Total SS	272,88	31			

Tableau 4.19 : Effets estimés sur les BC TRS améliorés du plan de base sans centre.

Factor	Effets estimés; BC_TRS sans centre améliorés									
	R-sqr=.95925; Adj:.85965									
	2**(6-1) design; MS Residual=1,2355									
	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	4,39679	0,196490	22,37671	0,000000	3,95230	4,84128	4,39679	0,196490	3,95230	4,841281
(4)T2	4,07080	0,392979	10,35882	0,000003	3,18182	4,95978	2,03540	0,196490	1,59091	2,479891
4 by 6	-2,51887	0,392979	-6,40967	0,000124	-3,40785	-1,62989	-1,25943	0,196490	-1,70392	-0,814944
5 by 6	-2,22178	0,392979	-5,65368	0,000312	-3,11076	-1,33280	-1,11089	0,196490	-1,55538	-0,666399
(5)D2	1,15803	0,392979	2,94681	0,016305	0,26905	2,04701	0,57902	0,196490	0,13453	1,023507
Bloc(1)	-1,05852	0,392979	-2,69359	0,024651	-1,94751	-0,16954	-0,52926	0,196490	-0,97375	-0,084772
4 by 5	0,80406	0,392979	2,04605	0,071066	-0,08492	1,69304	0,40203	0,196490	-0,04246	0,846518
1 by 3	-0,52953	0,392979	-1,34747	0,210770	-1,41851	0,35945	-0,26476	0,196490	-0,70925	0,179727
2 by 3	0,48664	0,392979	1,23834	0,246915	-0,40234	1,37562	0,24332	0,196490	-0,20117	0,687812
1 by 2	0,47840	0,392979	1,21737	0,254418	-0,41058	1,36738	0,23920	0,196490	-0,20529	0,683691
(3)P2	-0,43648	0,392979	-1,11070	0,295488	-1,32546	0,45250	-0,21824	0,196490	-0,66273	0,226249
(2)T1	0,40978	0,392979	1,04276	0,324258	-0,47920	1,29876	0,20489	0,196490	-0,23960	0,649382
(6)Gaz	-0,35733	0,392979	-0,90927	0,386907	-1,24631	0,53165	-0,17866	0,196490	-0,62315	0,265827
(1)P1	-0,32537	0,392979	-0,82795	0,429107	-1,21435	0,56361	-0,16268	0,196490	-0,60717	0,281807
1 by 4	0,31578	0,392979	0,80355	0,442362	-0,57320	1,20476	0,15789	0,196490	-0,28660	0,602380
3 by 6	-0,27351	0,392979	-0,69599	0,504008	-1,16249	0,61547	-0,13676	0,196490	-0,58125	0,307735
2 by 4	-0,24378	0,392979	-0,62033	0,550422	-1,13276	0,64520	-0,12189	0,196490	-0,56638	0,322602
3 by 4	-0,22967	0,392979	-0,58442	0,573291	-1,11865	0,65931	-0,11483	0,196490	-0,55932	0,329657
2 by 5	0,21789	0,392979	0,55445	0,592781	-0,67109	1,10687	0,10894	0,196490	-0,33555	0,553433
1 by 6	-0,18359	0,392979	-0,46719	0,651470	-1,07258	0,70539	-0,09180	0,196490	-0,53629	0,352693
1 by 5	-0,16850	0,392979	-0,42877	0,678172	-1,05748	0,72048	-0,08425	0,196490	-0,52874	0,360242
2 by 6	0,13636	0,392979	0,34699	0,736575	-0,75262	1,02534	0,06818	0,196490	-0,37631	0,512670
3 by 5	0,07992	0,392979	0,20337	0,843368	-0,80906	0,96890	0,03996	0,196490	-0,40453	0,484451

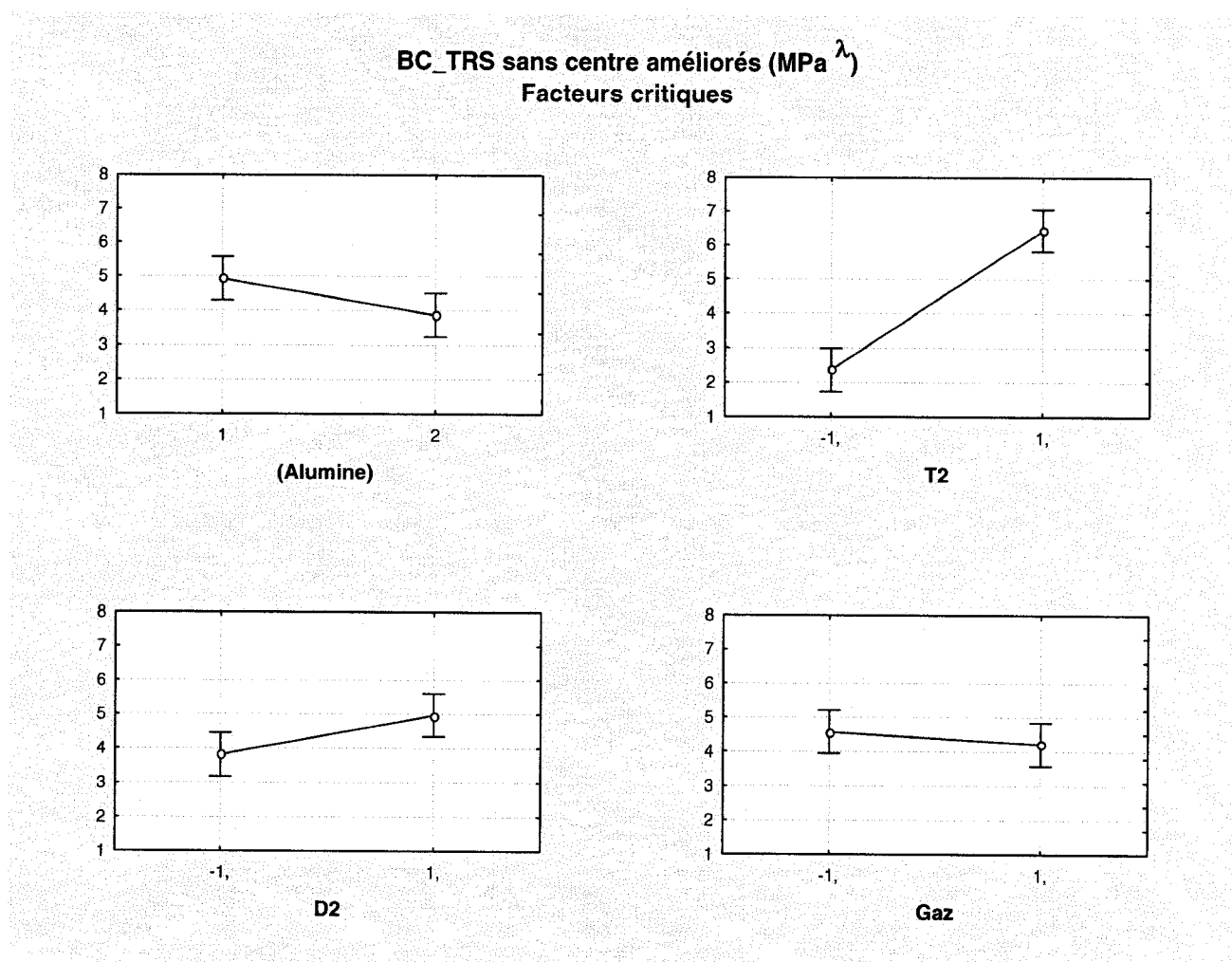


Figure 4.20 : Facteurs critiques et BC_TRS améliorés du plan de base sans centre.

4.4.4. Modélisation de la réponse en teneurs massiques en carbone

Les analyses des teneurs massiques en carbone transformées ($\arcsin\sqrt{\%}$) et amputées des valeurs des essais répétés aux pseudo-centres de l'espace expérimental étudié sont effectuées avec un modèle linéaire à effets principaux et interactions doubles.

L'examen des analyses des résidus (Figures C.21 à C.23) ne révèle aucune anomalie. On peut donc considérer comme valides les résultats de l'analyse de la variance (Tableau 4.19) qui indiquent que le gaz et la température de préfrittage (T_2) sont les facteurs critiques. En raison des interactions significatives entre la température de déliantage (T_1) et la durée du préfrittage (D_2), de même qu'entre la pente de chauffe de déliantage (P_1) et le gaz, on peut ajouter les paramètres T_1 , P_1 et D_2 à cette liste par effet d'hérédité. Par contre, l'alumine (bloc) n'a aucune influence significative sur les résidus carbonés.

À partir des coefficients des divers facteurs et interactions critiques (Tableau 4.20), on peut décrire l'équation de modélisation des teneurs massiques en carbone comme suit :

$$\arcsin\left(\sqrt{\text{Carbone}(\%)}\right) = 1,594 - 0,326 * \text{gaz} - 0,142 * T_2 * \text{gaz} + 0,106 * T_2 + 0,057 * P_1 * D_2 - 0,045 * T_1 * \text{gaz} + 0,023 * D_2 - 0,015 * P_1 - 0,013 * T_1$$

Le modèle présente de bons niveaux des coefficients de détermination : $R^2 = 97,07\%$ et $R^2 \text{ ajusté} = 89,90\%$. La Figure 4.21 permet d'illustrer les effets généraux des facteurs identifiés comme critiques sur les teneurs massiques en carbone.

Tableau 4.20 : ANOVA des teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre.

Factor	ANOVA; Teneurs en carbone transformées R-sqr=,97067; Adj:,89898 2**(6-1) design; MS Residual=,0160				
	SS	df	MS	F	p
Blocks	0,0023	1	0,0023	0,14	0,7157
(1)P1	0,0072	1	0,0072	0,45	0,5176
(2)T1	0,0057	1	0,0057	0,35	0,5662
(3)P2	0,0065	1	0,0065	0,41	0,5390
(4)T2	0,3582	1	0,3582	22,44	0,0011
(5)D2	0,0174	1	0,0174	1,09	0,3234
(6)Gaz	3,3937	1	3,3937	212,62	0,0000
1 by 2	0,0056	1	0,0056	0,35	0,5677
1 by 3	0,0002	1	0,0002	0,01	0,9196
1 by 4	0,0179	1	0,0179	1,12	0,3174
1 by 5	0,1024	1	0,1024	6,42	0,0321
1 by 6	0,0093	1	0,0093	0,58	0,4644
2 by 3	0,0026	1	0,0026	0,16	0,6955
2 by 4	0,0106	1	0,0106	0,66	0,4372
2 by 5	0,0086	1	0,0086	0,54	0,4821
2 by 6	0,0638	1	0,0638	4,00	0,0767
3 by 4	0,0027	1	0,0027	0,17	0,6899
3 by 5	0,0000	1	0,0000	0,00	0,9915
3 by 6	0,0111	1	0,0111	0,69	0,4267
4 by 5	0,0327	1	0,0327	2,05	0,1863
4 by 6	0,6472	1	0,6472	40,55	0,0001
5 by 6	0,0488	1	0,0488	3,06	0,1142
Error	0,1437	9	0,0160		
Total SS	4,8980	31			

Tableau 4.21 : Effets estimés sur les teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre.

Factor	Estimation des effets; Teneurs en carbone transformées									
	R-sqr=,97067; Adj:,89898									
	2**(6-1) design; MS Residual=,0160									
	Effect	Std.Err.	t(9)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	1,5940	0,0223	71,37	0,0000	1,5435	1,6445	1,5940	0,0223	1,5435	1,6445
(6)Gaz	-0,6513	0,0447	-14,58	0,0000	-0,7524	-0,5503	-0,3257	0,0223	-0,3762	-0,2751
4 by 6	-0,2844	0,0447	-6,37	0,0001	-0,3855	-0,1834	-0,1422	0,0223	-0,1927	-0,0917
(4)T2	0,2116	0,0447	4,74	0,0011	0,1106	0,3127	0,1058	0,0223	0,0553	0,1563
1 by 5	0,1131	0,0447	2,53	0,0321	0,0121	0,2142	0,0566	0,0223	0,0061	0,1071
2 by 6	-0,0893	0,0447	-2,00	0,0767	-0,1903	0,0118	-0,0446	0,0223	-0,0952	0,0059
5 by 6	-0,0781	0,0447	-1,75	0,1142	-0,1792	0,0229	-0,0391	0,0223	-0,0896	0,0115
4 by 5	-0,0639	0,0447	-1,43	0,1863	-0,1649	0,0371	-0,0320	0,0223	-0,0825	0,0186
1 by 4	-0,0473	0,0447	-1,06	0,3174	-0,1483	0,0538	-0,0236	0,0223	-0,0742	0,0269
(5)D2	0,0467	0,0447	1,04	0,3234	-0,0544	0,1477	0,0233	0,0223	-0,0272	0,0739
3 by 6	0,0372	0,0447	0,83	0,4267	-0,0639	0,1382	0,0186	0,0223	-0,0319	0,0691
2 by 4	-0,0363	0,0447	-0,81	0,4372	-0,1374	0,0647	-0,0182	0,0223	-0,0687	0,0324
1 by 6	0,0341	0,0447	0,76	0,4644	-0,0669	0,1352	0,0171	0,0223	-0,0335	0,0676
2 by 5	0,0327	0,0447	0,73	0,4821	-0,0683	0,1338	0,0164	0,0223	-0,0341	0,0669
(1)P1	-0,0301	0,0447	-0,67	0,5176	-0,1311	0,0710	-0,0150	0,0223	-0,0656	0,0355
(3)P2	-0,0285	0,0447	-0,64	0,5390	-0,1296	0,0725	-0,0143	0,0223	-0,0648	0,0363
(2)T1	-0,0266	0,0447	-0,60	0,5662	-0,1276	0,0744	-0,0133	0,0223	-0,0638	0,0372
1 by 2	-0,0265	0,0447	-0,59	0,5677	-0,1275	0,0746	-0,0132	0,0223	-0,0638	0,0373
3 by 4	0,0184	0,0447	0,41	0,6899	-0,0826	0,1195	0,0092	0,0223	-0,0413	0,0597
2 by 3	-0,0181	0,0447	-0,40	0,6955	-0,1191	0,0830	-0,0090	0,0223	-0,0595	0,0415
Bloc(1)	0,0168	0,0447	0,38	0,7157	-0,0843	0,1178	0,0084	0,0223	-0,0421	0,0589
1 by 3	0,0046	0,0447	0,10	0,9196	-0,0964	0,1057	0,0023	0,0223	-0,0482	0,0528
3 by 5	0,0005	0,0447	0,01	0,9915	-0,1006	0,1015	0,0002	0,0223	-0,0503	0,0508

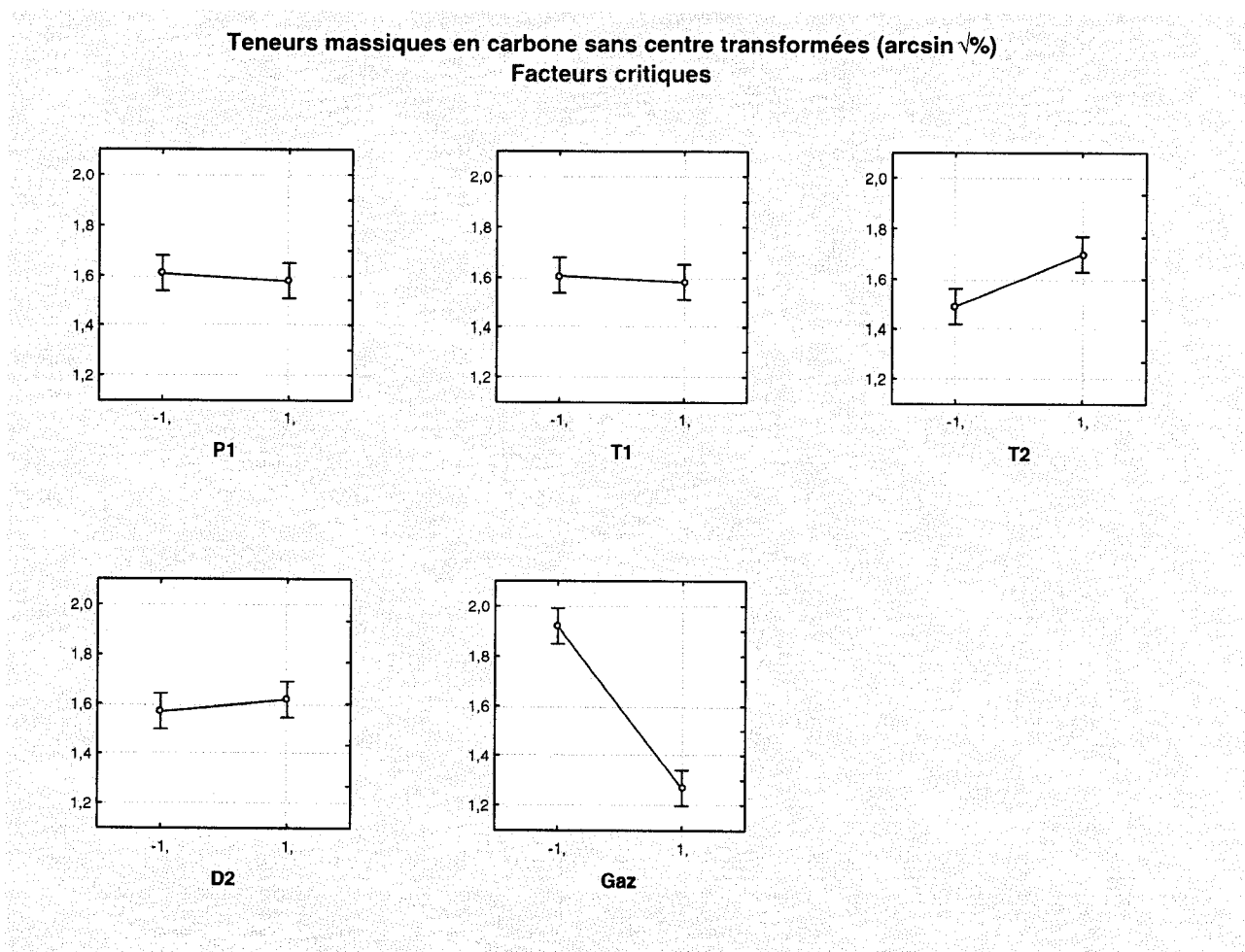


Figure 4.21 : Facteurs critiques et teneurs massiques en carbone du plan de base sans centre.

4.4.5. Effets de l'alumine

Suite aux modélisations des cinq variables de réponses quantitatives du plan matriciel de base « non centré », on peut affirmer que l'alumine (bloc) a une influence significative sur les dimensions et la résistance en flexion, mais n'a aucun impact statistiquement prouvé sur les teneurs en carbone des pièces déliantées. Ces conclusions sont renforcées par le fait qu'elles rejoignent, en bonne partie, les observations générales effectuées sur les résultats de ces réponses brutes (section 4.2.1).

La Figure 4.22 montre les effets généraux des alumines utilisées sur les divers facteurs de réponse. L'influence de l'alumine n'est pas significative sur le carbone. Par contre, on remarque que la « PG » (bloc=2) a tendance à augmenter la variation dimensionnelle dans les trois directions mais que l'écart-type y est moindre qu'avec la « T60/64 » (bloc=1). Autrement dit, c'est comme si la « PG » rendait la variation d'une dimension plus « prévisible ». Cependant, cette « PG » permettrait d'atteindre des résistances en flexion un peu inférieures à la « T60/64 » mais toujours de manière plus prévisible (écart-type plus étroit). Ceci est en contradiction avec les observations générales de meilleur TRS avec la « PG ».

Or, ces dernières observations ayant surtout été fondées sur la comparaison des essais répétés aux pseudo-centres, des graphiques des effets généraux des alumines sur les divers facteurs de réponse de *tous* les résultats du plan expérimental de base sont aussi produits (Figure 4.23). On observe alors les mêmes effets généraux sur les dimensions et sur le carbone, mais la meilleure résistance mécanique avec la « PG » ressort. Qui plus est, cette dernière est encore plus « stable » (écart-type plus faible).

Enfin, même si la modélisation des réponses en criticité des défauts n'a pu être accomplie, ces deux Figures (4.22 et 4.23) montrent que l'alumine « PG » permettrait d'obtenir globalement de meilleures pièces qu'avec l'autre, ce qui est en accord avec les observations générales effectuées au préalable.

Toutes ces révélations mises ensemble font en sorte qu'on peut avancer avec assez de certitude que l'alumine a un effet sur les réponses du procédé et qu'il est plus facile d'obtenir une « belle pièce » dans l'alumine de type « PG », en raison des meilleures prévisions en variations dimensionnelles et en résistance mécanique, de même qu'en regard d'une tendance générale à la réduction de la criticité des défauts.

Même si ces aluminés sont semblables du point de vue de leur composition et de leur taille de particules, elles présentent une différence importante dans leur densité tassée. En effet, bien que non évaluée selon la norme⁵, on peut avancer que la densité tassée relative de l'alumine « T60/64 » est environ 1,66 plus élevée que celle de type « PG ». Cette estimation est basée sur les données de masse moyenne de chaque type d'alumine utilisée dans tous les essais, incluant ceux ratés, des plans de base et de validation. Des différences de « comportement » sont aussi observées. Ainsi, la « PG » est plus aisée à manipuler car elle s'agglomère nettement moins, ce qui la rend beaucoup plus facile à transférer d'un contenant à l'autre et permet un meilleur positionnement des pièces.

Ces différences s'expliquent aisément par l'examen de leurs micrographies (Figures 3.6 et 3.7) où on constate des formes plus arrondies et une diversité de taille moindre pour la « PG » que pour la « T60/64 ». La tendance à l'agglomération de cette dernière est également observée à cette échelle. On peut donc penser que les particules de « PG » étant moins agglomérées, la densité d'alumine est plus uniforme autour des pièces, ce qui expliquerait autant les résultats plus « stables » en variations des dimensions et en résistance mécanique, que l'absence de défauts de lignes d'écoulement du liant (DFL) retrouvés seulement en présence de la très agglomérante « T60/64 ». Ceci laisse croire que la présence de « zones sèches » (digitations) dans cette dernière soit à l'origine de ces défauts. De plus, la « PG » compactée étant plus « poreuse », le transport des gaz (porteur et résidus de liants) y est probablement plus aisé.

⁵ MPIF Standard 46: Method for Determination of Tap Density of Metal Powders [70].

Effets de l'alumine sur les facteurs de réponse (sans centre)

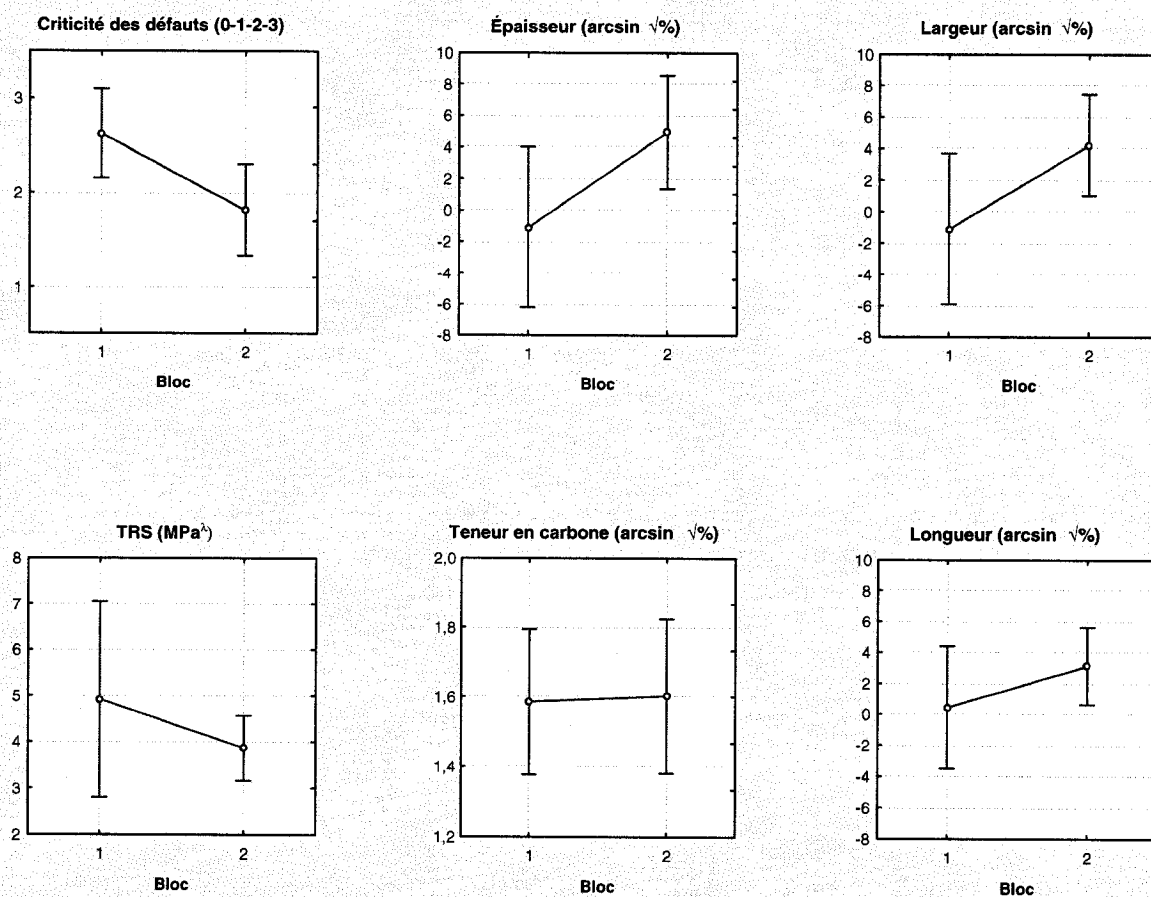


Figure 4.22 : Alumine et facteurs de réponse du plan de base sans centre.

Effets de l'alumine sur les facteurs de réponse

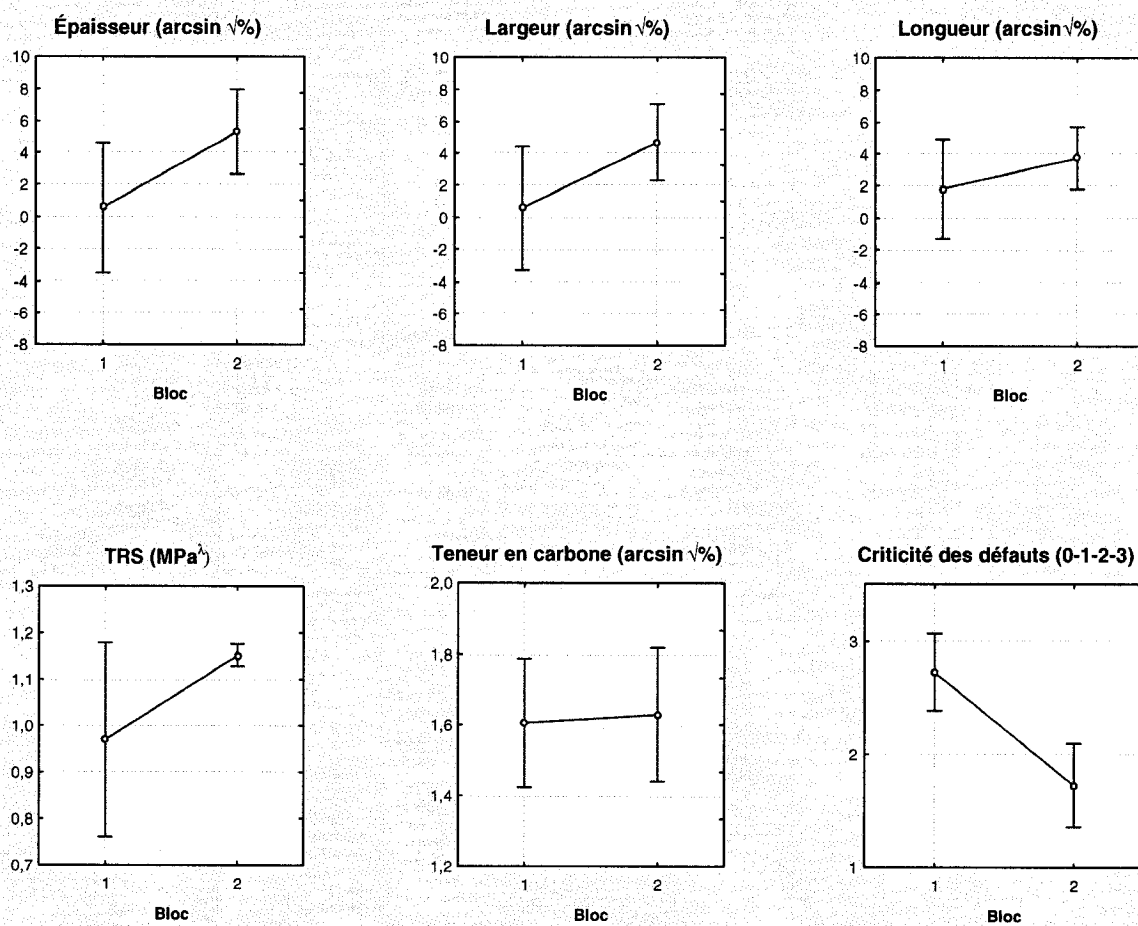


Figure 4.23 : Alumines et facteurs de réponse du plan de base.

4.4.6. Comparaison des modèles de réponses

Les modèles obtenus pour les variations dimensionnelles se ressemblent à peu de choses près, avec presque le même ordre de facteurs critiques et des coefficients semblables. La plus grande différence provient du coefficient du facteur P_2 , positif pour la variation d'épaisseur mais négatif pour les variations des deux autres dimensions. De toute manière, comme tous ces coefficients sont petits ($<0,5$), l'influence seule de P_2 est globalement faible. Et ce, d'autant plus que le coefficient d'interaction ($P_2 \cdot \text{gaz}$) est nettement plus grand et négatif pour toutes ces dimensions.

On constate aussi que le modèle pour la variation de longueur présente un coefficient de détermination ajusté (87,93%) inférieur aux autres (95,43% et 92,68%). Cette capacité de prédiction moindre est peut-être en lien avec la variance plus importante sur les mesures de cette dimension (trace du canal d'entrée). Mais surtout, les défauts de gauchissement des pièces (Figure 4.24) viennent directement fausser la mesure en longueur après traitement, ce qui explique que la variation de cette dimension soit la plus difficile à modéliser.

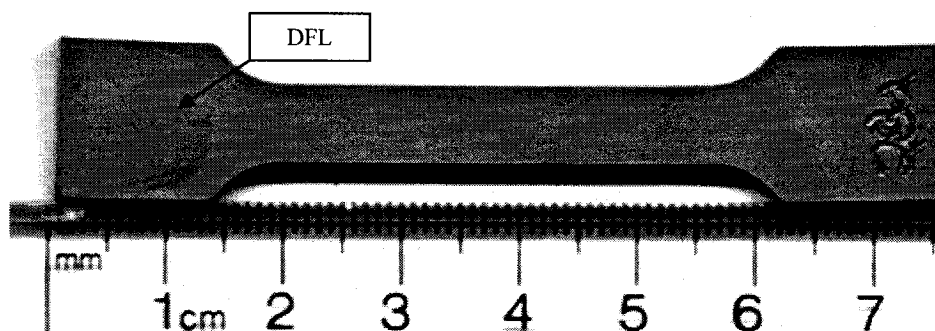


Figure 4.24 : Défauts de gauchissement et de lignes d'écoulement du liant (DFL).

La modélisation de la résistance en flexion est celle qui présente le coefficient de détermination ajusté le plus faible de tous (85,97%). Contrairement à ce qui est vu pour les variations en dimensions, le gaz est affecté ici d'un coefficient négatif, reflétant le fait que c'est sous argon (gaz = -1) que les résistances mécaniques sont maximales.

Ceci est la conséquence des longs traitements à haute température sous argon qui ont provoqué des retraits dimensionnels importants en raison d'un début de densification dans la pièce. Par contre, le gaz a très peu d'impact sur l'ensemble du modèle pour les TRS (< 1) tandis qu'il est le facteur principal d'influence pour les réponses en dimensions. L'effet de T_2 seul vient lui aussi augmenter cette résistance, de même qu'accroître les variations dimensionnelles (coefficient positif).

Enfin, le modèle pour le carbone (R^2 ajusté = 89,90%), avec le gaz affecté d'un coefficient négatif, rend bien compte de la diminution de sa teneur massique dans une pièce traitée à l'air (gaz = +1). Ceci concorde avec les analyses TGA.

Afin de trouver les zones d'optimalité pour ces divers facteurs de réponse, une fonction de désirabilité est utilisée pour chacune à l'aide du logiciel STATISTICA®. Le principe de base est simple : le logiciel trouve une valeur codée des divers paramètres (facteurs) permettant d'atteindre le niveau de désirabilité maximale (niveau 1) à l'aide du modèle de chaque facteur de réponse.

Dans le cas des variations dimensionnelles où on désire en avoir le moins possible, la désirabilité maximale, de niveau « 1 », est affectée à une variation dimensionnelle nulle, tandis qu'on affecte d'une valeur « zéro » la désirabilité pour les variations extrêmes (positifs et négatifs). Les résultats de ces calculs sont présentés en annexe sous formes de graphiques (Figures C.24 à C.28).

Dans le cas de la variation en épaisseur (Figure C.24), la désirabilité prévue est maximale ($\approx 100\%$; $\Delta\text{Épais} \approx 0\%$) avec les paramètres suivants : alumine « PG » ; $P_1 = 0,5$; $T_1 = 0,5$; $P_2 = 0$; $T_2 = -0,5$; $D_2 = -1$ et gaz = -1 (argon). Pour la variation en largeur (Figure C.25), le maximum de désirabilité n'est que de 66%, ce qui correspond à une variation dimensionnelle d'environ +0,9%. Ce résultat est prédit avec les paramètres suivants : alumine « PG » ; $P_1 = 1$; $T_1 = -1$; $P_2 = -0,5$; $T_2 = -0,5$; $D_2 = 0,5$ et gaz = 0,5. Enfin, pour la longueur (Figure C.26), la désirabilité est maximale ($\approx 100\%$; $\Delta\text{Long} \approx 0\%$) avec : alumine « PG » ; $P_1 = 1$; $T_1 = -1$; $P_2 = 1$; $T_2 = -1$; $D_2 = -1$ et gaz = -1 (argon).

Pour la résistance en flexion, il est inutile de demander un maximum de résistance puisque cela conduit aux pièces ayant commencé à se densifier. La moyenne des TRS à vert étant autour de 20 MPa et celle des TRS de tous les essais du plan de base étant autour de 60 MPa, la désirabilité a été laissée à la moyenne des essais sans centre du plan, soit 58 MPa (niveau « 1 »). Les extrémums sont à un niveau de désirabilité nulle. Les résultats (Figure C.27) prédisent l'atteinte de cet objectif ($\approx \sim 100\%$; TRS ≈ 58 MPa) avec les paramètres suivants : alumine « PG » ; $P_1 = -0,5$; $T_1 = 0,5$; $P_2 = 1$; $T_2 = 1$; $D_2 = 1$ et gaz = 0,5. La fonction de désirabilité demandée pour les teneurs massiques en carbone est de niveau maximal « 1 » pour la valeur minimale des résultats obtenus ici, soit 0,03% avant transformation. On prédit (Figure C.28) une désirabilité maximale de 67% ($\approx 0,04\%$ carbone) avec les paramètres qui suivent : alumine « PG » ; $P_1 = 1$; $T_1 = 1$; $P_2 = -1$; $T_2 = 1$; $D_2 = -1$ et gaz = +1 (air).

On constate donc que faire coïncider tous ces paramètres de manière à obtenir des valeurs désirables pour chaque facteur de réponse n'est pas tâche facile. Par exemple, entre un gaz codé à 0,5 (peu pratique !), de l'argon favorable aux moindres variations d'épaisseur et de longueur, et de l'air aidant à l'élimination des résidus de carbone, il n'est pas aisé d'arriver à distinguer clairement les conditions expérimentales garantissant l'obtention de bonnes pièces déliantées.

Or, l'examen plus détaillé des défauts de l'ensemble des éprouvettes issues du plan expérimental de base permet de mieux discerner ces conditions optimales. D'abord, comme il a été vu (section 4.4.5), l'alumine de type « PG » est plus favorable tant par les meilleures prédictions en variations dimensionnelles et en TRS, que par le moindre niveau de criticité des défauts qu'elle produit. Ce choix constitue un bon départ puisque les simulations avec les désirabilités pointent tous vers ce matériau mèche.

Ensuite, on sait que le gaz et les niveaux des facteurs T_2 et D_2 sont primordiaux puisqu'ils sont identifiés comme des facteurs critiques pour tous les modèles générés des réponses quantitatives du plan expérimental. Des graphiques des effets généraux des divers paramètres sur la criticité des défauts de tous les essais du plan de base (Figure 4.28) suggèrent aussi des tendances à un moindre rejet des pièces par l'utilisation d'argon (gaz = -1) et, dans une moindre mesure, une durée de préfrittage (D_2) minimisée. Les autres facteurs ont des effets trop faibles pour en tirer des conclusions. Il faut donc continuer à « fouiller » dans les défauts.

Or, en examinant les détails entourant les pièces présentant le défaut de friabilité (Tableau 4.22), on remarque qu'elles ont toutes été traitées à l'argon. Les plus friables, de criticité 3 (Figure 4.25), ont toutes subi des traitements de préfrittage « moyens à faibles », tant en température qu'en durée : $T_2 = -1$ à 0 (700 à 850°C) et $D_2 = -1$ à 0 (15 à 60 minutes).

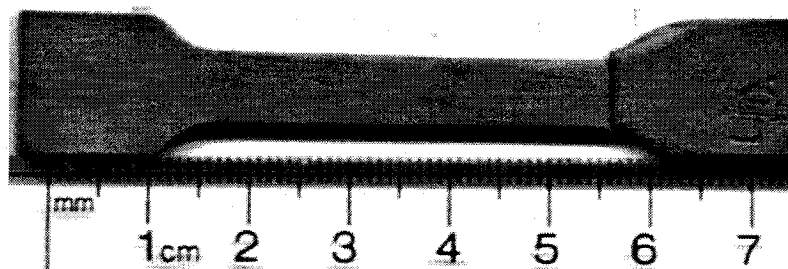


Figure 4.25 : Défaut de friabilité de criticité 3.

Celles de criticité 2 ont toutes subi les plus longues durées de préfrittage les plus froids : $T_2 = -1$ (700°C) et $D_2 = +1$ (105 min. = 1h45). Ainsi, il semble que l'utilisation d'argon exige un préfrittage assez chaud et long pour assurer une bonne cohésion des poudres.

Tableau 4.22 : Caractéristiques des défauts en friabilité de niveaux 3 et 2.

Criticité	Essai	TRS (MPa)	%C	ΔDim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
3	1.1	0	0,07	< +/-1%	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
	4	0	0,07	< +/-1%	1	1	1	-1	-1	-1	-1
	5	0	0,07	< +/-1%	1	1	-1	1	-1	-1	-1
	7	qqes	0,08	< +/-1%	1	-1	1	1	-1	-1	-1
	33/34.1/35	qqes	0,13 - 0,15	< +/-1%	1	0	0	0	0	0	-1
2	18	qqes	0,11	< +/-1%	2	1	-1	-1	-1	1	-1
	19	0	0,11	< +/-1%	2	-1	1	-1	-1	1	-1
	21.1	qqes	0,08	< +/-1%	2	-1	-1	1	-1	1	-1
	24	qqes	0,09	< +/-1%	2	1	1	1	-1	1	-1

Les pièces (Figure 4.26) ayant présenté des fissures (Tableau 4.23) et de la contamination au matériau mèche (Tableau 4.24), lesquelles sont des défauts de criticité 3, ont toutes été traitées à l'air avec la température de préfrittage la plus élevée ($T_2 = +1$). L'exception est l'essai 22, où ce paramètre est minimal ($T_2 = -1$) mais avec une durée maximale ($D_2 = +1$). D'ailleurs, c'est aussi le seul lot de ces catégories qui ne présente pas de variations dimensionnelles importantes.

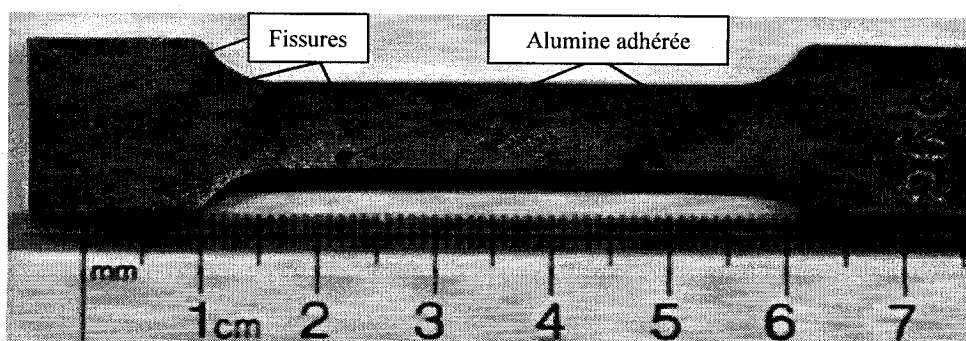


Figure 4.26 : Défauts de contamination à la mèche et fissures.

Tableau 4.23 : Caractéristiques des défauts de fissures.

Essai	TRS (MPa)	%C	Δ Dim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
22	0	0,05	< +/-1%	1	1	-1	1	-1	1	1
26	25	0,05	4 - 8%	2	1	-1	-1	1	1	1
27	25	0,03	4 - 8,5%	2	-1	1	-1	1	1	1

Tableau 4.24 : Caractéristiques des défauts de contamination.

Essai	TRS (MPa)	%C	Δ Dim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
9	75	0,07	4 - 6%	1	-1	-1	-1	1	-1	1
12	75	0,03	4,5 - 6,5%	1	1	1	-1	1	-1	1
14.1	40	0,05	2,5 - 5,5%	1	1	-1	1	1	-1	1
26	25	0,05	4 - 8%	2	1	-1	-1	1	1	1
27	25	0,03	4 - 8,5%	2	-1	1	-1	1	1	1
15	40	0,05	2 - 4,5%	1	-1	1	1	1	-1	1
29	40	0,05	2 - 6%	2	-1	-1	1	1	1	1
32	40	0,05	2,5 - 6,5%	2	1	1	1	1	1	1

Les observations sont aussi intéressantes pour le cas des pièces rejetées à cause des défauts de géométrie (Tableau 4.25). D'abord, comme il a déjà été mentionné, les seules éprouvettes (essais marqués d'un astérisque) ayant présenté des lignes d'écoulement du liant (Figure 4.24) ont été traitées dans l'alumine de type « T60/64 ».

Ainsi, les autres défauts géométriques sont tous le fait d'essais à l'air. De plus ceux où les pièces ont subi le plus de variations dimensionnelles ont été faits à la température de préfrittage la plus élevée ($T_2 = +1$). La seule exception est le lot de pièces no.17 où un gauchissement sans autre variation notable de dimension s'est produit et où la température de préfrittage était minimale ($T_2 = -1$) mais la durée maximale ($D_2 = +1$).

Tableau 4.25 : Caractéristiques des défauts de géométrie.

Essai	TRS (MPa)	%C	ΔDim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
15	40	0,05	2 - 4,5%	1	-1	1	1	1	-1	1
17	35	0,05	< +/-1%	1	-1	-1	-1	-1	1	1
23*	35	0,05	< +/-1%	1*	-1	1	1	-1	1	1
25*	+ 250	0,13	-3 à -4,5%	1*	-1	-1	-1	1	1	-1
28*	+ 250	0,15	-3 à -5,5%	1*	1	1	-1	1	1	-1
29	40	0,05	2 - 6%	2	-1	-1	1	1	1	1
30*	125	0,15	-2 à -3,5%	1*	1	-1	1	1	1	-1
32	40	0,05	2,5 - 6,5%	2	1	1	1	1	1	1
34.1*	10	0,13	< +/-1%	1*	0	0	0	0	0	1

L'examen des pièces présentant une oxydation de niveaux 3 et 2 (Tableau 4.26) indique, sans grande surprise, qu'elles ont toutes été traitées à l'air. Qui plus est, toutes ces éprouvettes souffrent de variations dimensionnelles importantes (gonflement) qui vont conduire à leur rejet. Ces essais sont également tous effectués à moyenne et haute température de préfrittage : $T_2 = 0$ à +1 (850 à 1000°C).

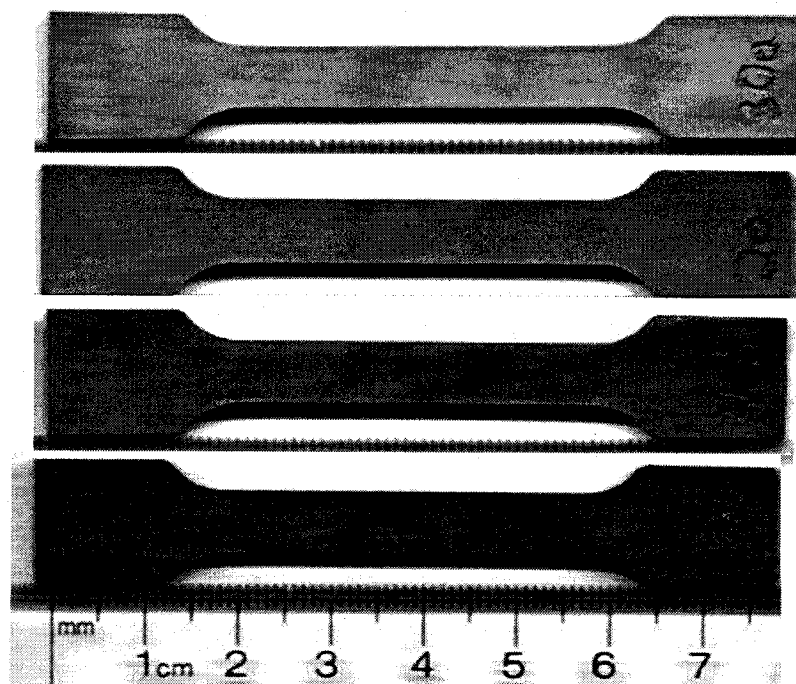


Figure 4.27 : Niveaux de criticité d'oxydation (de haut en bas) : 0, 1, 2 et 3.

Tableau 4.26 : Caractéristiques des défauts d'oxydation de niveaux 3 et 2.

Criticité	Essai	TRS (MPa)	%C	ΔDim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
3	29	40	0,05	2 - 6%	2	-1	-1	1	1	1	1
	36/37/38	150	0,05	3 - 4%	1	0	0	0	0	0	1
2	15	40	0,05	2 - 4,5%	1	-1	1	1	1	-1	1
	26	25	0,05	4 - 8%	2	1	-1	-1	1	1	1
	27	25	0,03	4 - 8,5%	2	-1	1	-1	1	1	1
	32	40	0,05	2,5 - 6,5%	2	1	1	1	1	1	1
	42/43/44	150-175	0,05	2 - 3%	2	0	0	0	0	0	1

Finalement, les bonnes éprouvettes (criticité 1 ou 0) sont regroupées (Tableau 4.27) afin de valider les valeurs optimales du procédé. On observe d'abord qu'à l'exception du lot de pièces no.20, toutes ont été déliantées dans l'alumine de type « PG ». Celles réalisées avec succès à l'air l'ont été avec des préfrittages courts et froids (T_2 et $D_2 = -1$), sauf pour l'essai 20 ($T_2 = -1$; $D_2 = +1$). Les pièces sous argon ont subi un préfrittage de température moyenne à élevée ($T_2 = 0$ à $+1$) d'une durée courte à moyenne ($D_2 = -1$ à 0).

Tableau 4.27 : Caractéristiques des bonnes pièces déliantées (criticité 1 et 0).

Essai	TRS (MPa)	%C	ΔDim (%)	Bloc	P ₁	T ₁	P ₂	T ₂	D ₂	gaz
2	25	0,05	< +/-1%	2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	25	0,05	< +/-1%	2	-1	1	-1	-1	-1	1
5	25	0,05	< +/-1%	2	-1	-1	1	-1	-1	1
8	25	0,05	< +/-1%	2	1	1	1	-1	-1	1
10	70	0,12	< %1-/+	2	1	-1	-1	1	-1	-1
11	60	0,17	< %1-/+	2	-1	1	-1	1	-1	-1
13	40	0,15	< %1-/+	2	-1	-1	1	1	-1	-1
16	40	0,11	< %1-/+	2	1	1	1	1	-1	-1
20	40	0,05	< +/-1%	1	1	1	-1	-1	1	1
39/40/41	20	0,05	< %1-/+	2	0	0	0	0	0	-1

Or, en sachant qu'en dehors de la friabilité des pièces, les pires défauts se sont tous produits en présence d'air et dans l'alumine de type « T60/64 », il s'avère judicieux, à ce stade des analyses, d'avancer que les meilleures pièces sont obtenues sous argon dans l'alumine de type « PG ». Il ressort également que les autres facteurs critiques, c'est-à-dire ceux du plateau de préfrittage, doivent être modérés à élevés dans le cas de la température (T_2) et courts à modérés dans le cas de la durée (D_2).

Par effet d'hérédité, la pente de chauffage à ce plateau (P_2) peut être considérée comme un facteur important. Or, comme il n'y a pas de « consensus » sur sa modalité, la valeur moyenne ($P_2 = 0$) est retenue.

Les paramètres du déliantage (P_1 et T_1) n'ont qu'une faible influence dans le modèle du carbone. Les « bonnes pièces » (Tableau 4.27) sont issues d'essais où ces facteurs présentent tous les niveaux de modalité (-1, 0, +1). Étant donné que la pente de chauffe en déliantage est le facteur qui influence le plus la durée totale du traitement, ce paramètre est fixé à $P_1 = +1$ pour les essais de validation. Pour la température cible de déliantage, on fixe le paramètre à sa valeur moyenne ($T_1 = 0$).

C'est pourquoi, les essais de validation sont effectués avec l'alumine « PG » sous une atmosphère neutre et vont se concentrer sur le préfrittage, pour des températures entre 850 et 1000°C et des durées entre 15 et 60 minutes. La température cible de déliantage sera fixée à 450° et les vitesses de chauffe de déliantage et de préfrittage seront respectivement de 2,25°C/min (135°C/h) et de 3,00°C/min (180°C/h). D'ailleurs, des prédictions effectuées avec STATISTICA® (section 4.6.1) concluent à la possibilité d'obtenir de bonnes pièces dans ces conditions.

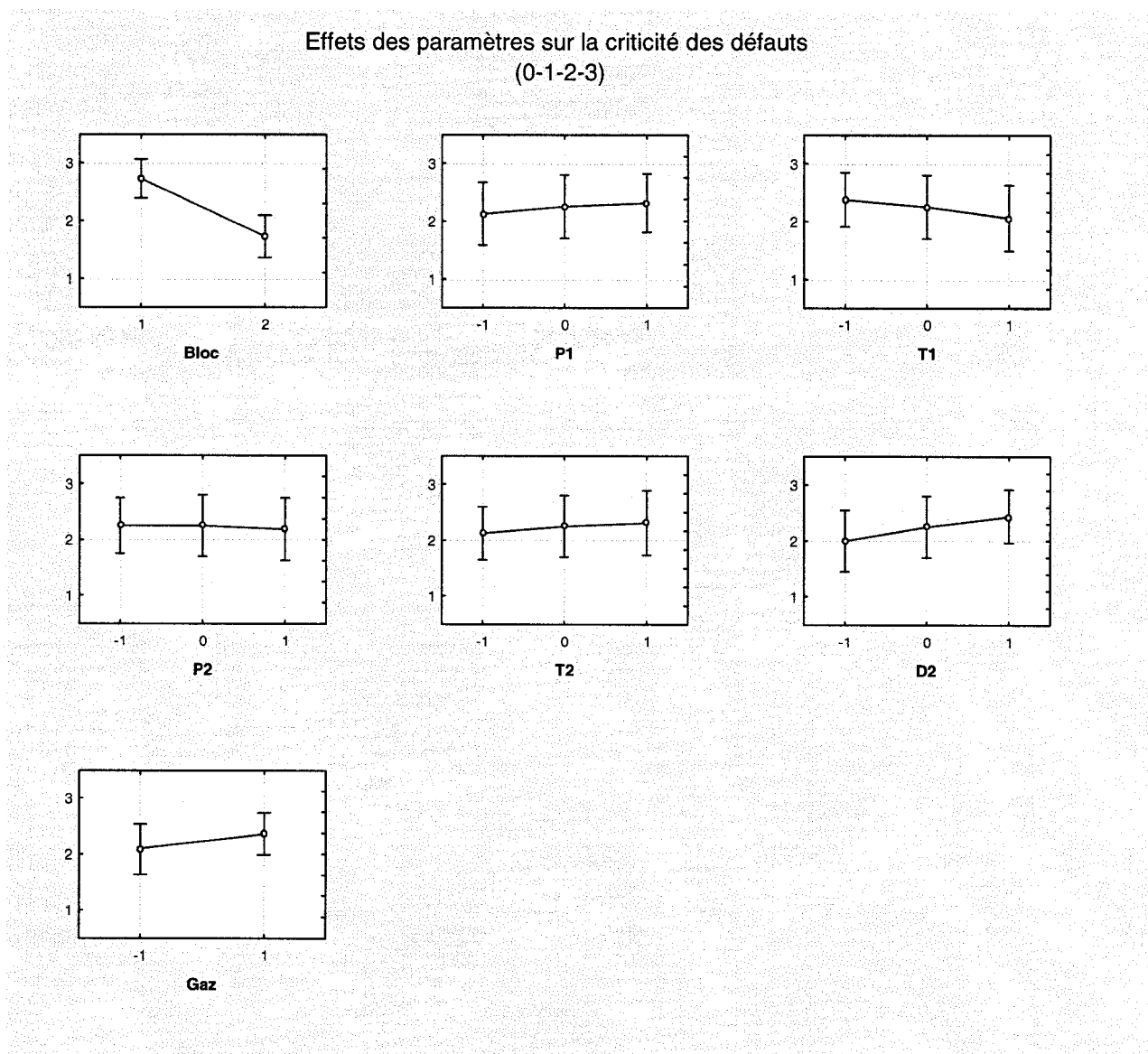


Figure 4.28 : Effets des paramètres du procédé sur la criticité des défauts.

4.4.7. Bilan des analyses de base non centrées

Les analyses statistiques des résultats non répétés des divers facteurs de réponse ont permis la modélisation des variations dimensionnelles (épaisseur, largeur et longueur), de la résistance en flexion et des teneurs massique en carbone. Les facteurs critiques sont la nature du gaz, de même que la température (T_2) et la durée (D_2) du plateau de préfrittage. L'importance plus faible de la vitesse de chauffe en préfrittage (P_2) est possiblement liée à son influence sur la température réellement atteinte (T_2) en regard de l'inertie thermique de l'équipement de déliantage.

Ainsi, à ce stade, on peut penser que les analyses effectuées n'expliquent strictement que le phénomène de préfrittage dans le cas de pièces de section mince (épaisseur ≤ 3 mm), puisqu'aucun paramètre de déliantage n'a montré d'impact statistiquement significatif.

À l'exception des teneurs en carbone, l'alumine utilisée a une grande influence sur la qualité des pièces. Les fonctions de désirabilité utilisées pour chaque facteur quantitatif, de même que l'examen détaillé des défauts des éprouvettes, sont en accord pour affirmer que les meilleures pièces sont déliantées dans l'alumine de type « PG ».

C'est aussi par comparaison des défauts qu'on peut faire ressortir que le gaz affectant le moins la qualité des pièces est l'argon. Ce faisant, on sait par les analyses thermogravimétriques qu'il est impossible d'éliminer tous les résidus de liant après ce genre de déliantage. Par contre, comme les traitements de frittage des aciers inoxydables se font sous hydrogène pour, entre autres, réduire les oxydes de surface, les résidus de carbone devraient être éliminés de la pièce en autant que les teneurs initiales (pièce déliantée) ne soient pas trop élevées et que les pores soient bien ouverts (pas de réduction dimensionnelle).

4.5. Analyses des réponses du plan de validation

4.5.1. Modélisation des réponses en variations dimensionnelles

Les données en variations dimensionnelles du plan de validation sont transformées ($\arcsin(\sqrt{\%})$) puis analysées à l'aide de modèles quadratiques avec interactions doubles. Il ressort que la variance expérimentale sur la réponse en épaisseur n'est pas modélisable : les facteurs étudiés n'ont aucune influence significative sur ces résultats.

Par contre, les variations de largeur et de longueur peuvent être modélisées. Dans le premier cas, l'analyse des résidus (Figures D.1 à D.3) indique que ces résultats respectent les hypothèses de base. L'analyse de variance (Tableau 4.28) montre que seule la température T_2 est critique et que son effet est à la fois linéaire et quadratique. À l'aide des coefficients tirés de l'estimation des effets (Tableau 4.29), on peut décrire les variations de largeur comme suit :

$$\arcsin(\sqrt{\Delta \text{Largeur}(\%)}) = 3,272 - 0,915 * T_2 + 0,701 * T_2^2$$

Ce modèle présente de faibles coefficients de détermination : $R^2 = 86,48\%$ et R^2 ajusté = $69,59\%$.

Pour les variations de longueur, l'examen des résidus (Figures D.4 à D.6) confirme la validité des résultats. L'analyse de la variance (Tableau 4.30) montre que le même facteur critique, la température T_2 , a des effets linéaire et quadratique. À partir du tableau d'estimation des effets (Tableau 4.31), on peut modéliser cette réponse comme suit :

$$\arcsin(\sqrt{\Delta \text{Longueur}(\%)}) = 0,517 - 2,503 * T_2 + 1,415 * T_2^2$$

Ce modèle présente des coefficients de détermination nettement plus élevés ($R^2 = 99,20\%$ et R^2 ajusté = $98,21\%$). La Figure 4.29 permet d'illustrer les effets généraux des facteurs étudiés sur les variations dimensionnelles de largeur et de longueur.

Tableau 4.28 : ANOVA des variations de largeur du plan de validation.

Factor	ANOVA; Largeur; R-sqr=,86484; Adj:,69589 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=,0648				
	SS	df	MS	F	p
(1)T2 (L)	5,023	1	5,0233	77,521	0,0720
T2 (Q)	4,587	1	4,5873	70,792	0,0753
(2)D2 (L)	0,049	1	0,0486	0,750	0,5456
D2 (Q)	0,281	1	0,2812	4,339	0,2849
1L by 2L	0,757	1	0,7569	11,681	0,1812
Lack of Fit	1,690	3	0,5632	8,691	0,2432
Pure Error	0,065	1	0,0648		
Total SS	12,980	9			

Tableau 4.29 : Effets estimés sur les variations de largeur du plan de validation.

Factor	Effect Estimates; Largeur; R-sqr=,86484; Adj:,69589 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=,0648									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(1)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	3,272	0,0818	40,021	0,0159	2,233	4,3113	3,2724	0,0818	2,233	4,3113
(1)T2 (L)	-1,830	0,2078	-8,805	0,0720	-4,471	0,8109	-0,9150	0,1039	-2,235	0,4055
T2 (Q)	1,402	0,1666	8,414	0,0753	-0,715	3,5196	0,7011	0,0833	-0,358	1,7598
(2)D2 (L)	0,180	0,2078	0,866	0,5456	-2,461	2,8209	0,0900	0,1039	-1,230	1,4105
D2 (Q)	0,347	0,1666	2,083	0,2849	-1,770	2,4646	0,1736	0,0833	-0,885	1,2323
1L by 2L	-0,870	0,2546	-3,418	0,1812	-4,104	2,3645	-0,4350	0,1273	-2,052	1,1822

Tableau 4.30 : Analyse de variance des variations de longueur du plan de validation.

Factor	ANOVA; Longueur; R-sqr=,99203; Adj: ,98206 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=,1568				
	SS	df	MS	F	p
(1)T2 (L)	37,600	1	37,600	239,80	0,0411
T2 (Q)	18,687	1	18,687	119,18	0,0582
(2)D2 (L)	1,382	1	1,382	8,82	0,2068
D2 (Q)	0,067	1	0,067	0,43	0,6305
1L by 2L	0,078	1	0,078	0,50	0,6082
Lack of Fit	0,309	3	0,103	0,66	0,6948
Pure Error	0,157	1	0,157		
Total SS	58,433	9			

Tableau 4.31 : Effets estimés sur les variations de longueur du plan de validation.

Factor	Estimation des effets, Longueur; R-sqr=,99203; Adj: ,98206 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=,1568									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(1)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
(1)T2 (L)	-5,007	0,3233	-15,49	0,0411	-9,115	-0,8985	-2,503	0,1617	-4,557	-0,4493
T2 (Q)	2,830	0,2592	10,92	0,0582	-0,464	6,1238	1,415	0,1296	-0,232	3,0619
(2)D2 (L)	-0,960	0,3233	-2,97	0,2068	-5,068	3,1481	-0,480	0,1617	-2,534	1,5741
Mean/Interc.	0,517	0,1272	4,06	0,1537	-1,099	2,1328	0,517	0,1272	-1,099	2,1328
1L by 2L	-0,280	0,3960	-0,71	0,6082	-5,311	4,7514	-0,140	0,1980	-2,656	2,3757
D2 (Q)	-0,170	0,2592	-0,66	0,6305	-3,464	3,1238	-0,085	0,1296	-1,732	1,5619

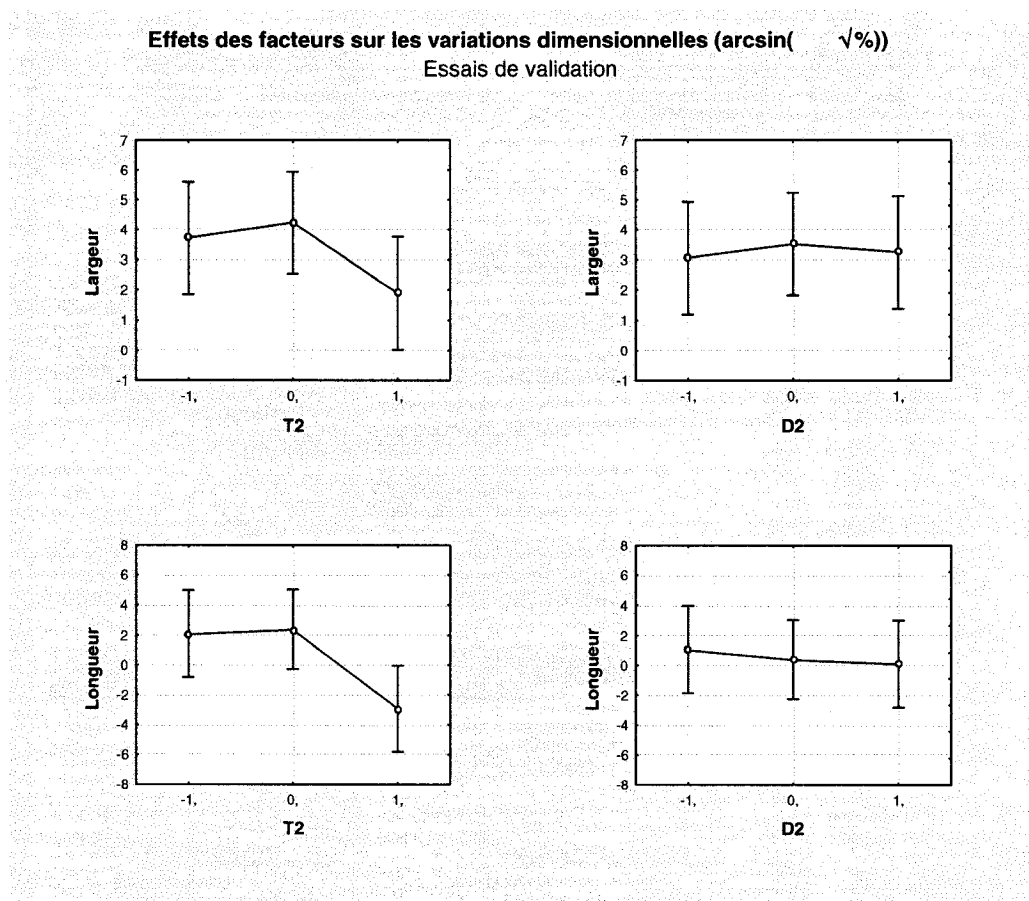


Figure 4.29 : Effets de T_2 et D_2 sur les variations dimensionnelles du plan de validation.

4.5.2. Réponse en stabilité géométrique et défauts

À l'exception d'une pièce, toutes les éprouvettes traitées selon le plan de validation sont de « bonnes pièces » puisqu'elles ne présentent qu'une oxydation de niveau 1 (Figure 4.30). Étant donné qu'il n'y a aucune variation des défauts, il est impossible de modéliser la réponse en criticité de ces derniers.

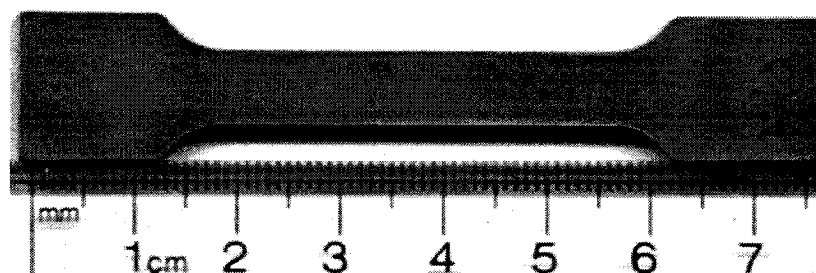


Figure 4.30 : Bonne éprouvette issue du plan de validation (oxydation de niveau 1).

La fissure trouvée sur la pièce 53a (Figure 4.31) suggère fortement la présence d'une anomalie interne à l'état brut de moulage de l'éprouvette. En effet, contrairement aux autres fissures identifiées sur les pièces du plan de base (Figure 4.26), celle-ci est très localisée et située sur une seule face de la pièce.

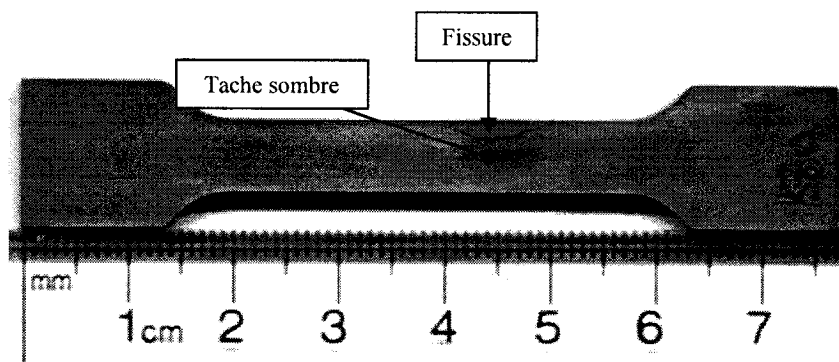


Figure 4.31 : Défaut local unique dans une éprouvette issue du plan de validation.

De plus, une tache sombre, semblable à un dépôt de suie (*sooting*), entoure cette dernière, ce qui laisse penser à une concentration anormale de liant à cet endroit. Il semble donc que cette anomalie soit un reflet d'une inhomogénéité importante dans la densité de la pièce à vert, donc d'un défaut présent avant le traitement de déliantage.

4.5.3. Modélisation de la réponse en résistance mécanique

Les données brutes des résistances en flexion respectent le critère de validation introduit au préalable (section 4.3.3) puisque les valeurs entre les pièces d'un même lot sont assez semblables, incluant l'essai no.53. Elles sont donc analysées comme telles sur la base d'un modèle quadratique avec interactions doubles.

L'examen des résidus (Figures D.7 à D.9) confirme la validité de résultats des réponses en TRS. L'analyse de la variance (Tableau 4.32) indique que les deux facteurs étudiés ici sont critiques.

La température T_2 a des effets à la fois linéaire et quadratique, tandis que la durée D_2 a un impact linéaire. De plus, l'interaction linéaire entre T_2 et D_2 est aussi significative sur les résistances en flexion. À partir de l'estimation des effets (Tableau 4.33), on peut modéliser la réponse en résistance (TRS) comme suit :

$$(TRS) = 29,853 * T_2 + 43,143 + 7,100 * T_2 * D_2 + 6,700 * D_2 - 6,561 * T_2^2$$

Ce modèle présente d'excellents coefficients de détermination, avec un R^2 de 99,18% et un R^2 ajusté de 98,16%. La Figure 4.32 permet d'illustrer les effets généraux des facteurs critiques sur les TRS.

Tableau 4.32 : ANOVA des TRS du plan de validation.

Factor	ANOVA; TRS; R-sqr=,99184; Adj:,98164 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=1,28				
	SS	df	MS	F	p
(1)T2 (L)	5251,04	1,0	5251,04	4102,38	0,0099
T2 (Q)	401,73	1,0	401,73	313,86	0,0359
(2)D2 (L)	269,34	1,0	269,34	210,42	0,0438
D2 (Q)	0,76	1,0	0,76	0,60	0,5817
1L by 2L	201,64	1,0	201,64	157,53	0,0506
Lack of Fit	49,24	3,0	16,41	12,82	0,2018
Pure Error	1,28	1,0	1,28		
Total SS	6192,54	9,0			

Tableau 4.33 : Effets estimés des TRS du plan de validation.

Factor	Estimation des effets; TRS; R-sqr=,99184; Adj:,98164 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=1,28									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(1)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
(1)T2 (L)	59,17	0,9238	64,05	0,0099	47,43	70,904	29,583	0,4619	23,71	35,452
Mean/Interc.	43,14	0,3634	118,72	0,0054	38,53	47,760	43,143	0,3634	38,53	47,760
1L by 2L	14,20	1,1314	12,55	0,0506	-0,18	28,575	7,100	0,5657	-0,09	14,288
(2)D2 (L)	13,40	0,9238	14,51	0,0438	1,66	25,137	6,700	0,4619	0,83	12,569
T2 (Q)	-13,12	0,7407	-17,72	0,0359	-22,53	-3,711	-6,561	0,3703	-11,27	-1,855
D2 (Q)	-0,57	0,7407	-0,77	0,5817	-9,98	8,839	-0,286	0,3703	-4,99	4,420

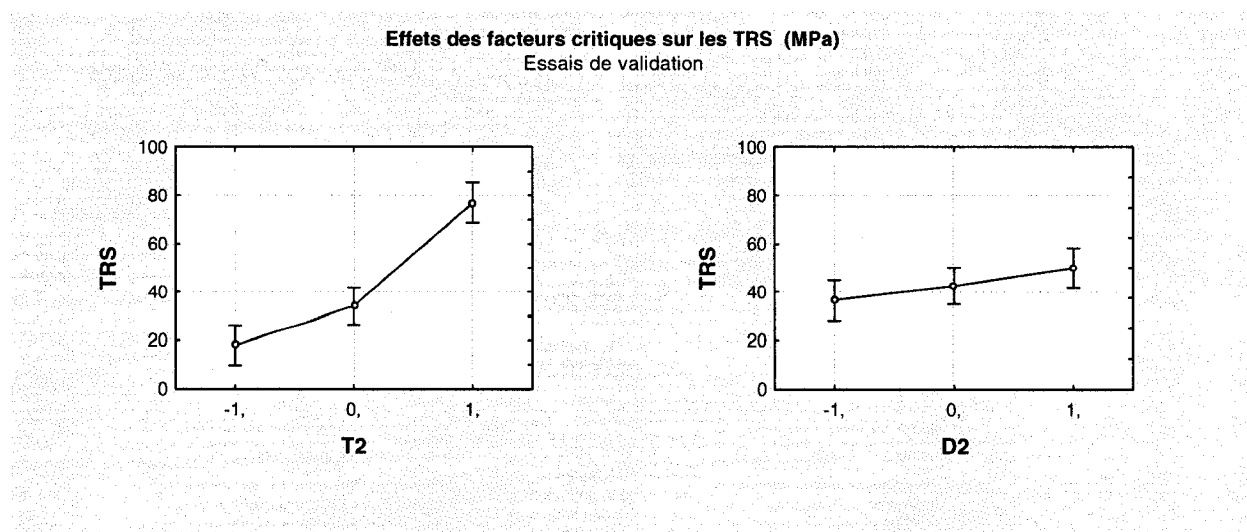


Figure 4.32 : Effets de T_2 et D_2 sur la réponse en TRS du plan de validation.

4.5.4. Réponse en teneurs massiques en carbone

Les données de teneurs massiques en carbone du plan de validation sont transformées ($\arcsin\sqrt{\%}$) puis analysées à l'aide d'un modèle quadratique avec interactions doubles.

Or, il apparaît que ce facteur de réponse n'est pas modélisable puisqu'aucun des facteurs étudiés ici n'a d'influence significative sur la réponse en carbone.

Il faut donc en conclure que la faible dispersion des résultats observée ici résulte uniquement des variations internes dans les pièces à vert (erreur expérimentale) et ne peut être attribuée aux paramètres du procédé tels que fixés dans le plan de validation.

4.5.5. Bilan des analyses de validation

Les dix essais du plan de validation ont permis l'obtention de 19 bonnes pièces. En effet, à l'exception d'une seule pièce (53a) sur laquelle une fissure localisée a été repérée, toutes les éprouvettes ne présentent qu'une oxydation de criticité 1, de faibles variations dimensionnelles ($<|1\%|$) et des résistances mécaniques égales ou supérieures à celles des pièces à vert. La présence d'un défaut de criticité 3 est unique et semble associé à une imperfection interne à l'état vert de l'éprouvette en question.

Par contre, les teneurs massiques en carbone indiquent un gain moyen d'environ 0,03% par rapport au contenu initial des poudres d'acier inoxydable 316L (0,06%) avant le mélange. Ceci confirme donc les observations des analyses TGA qui indiquent que les traitements effectués à l'argon ne peuvent éliminer complètement tous les résidus de liants. De plus, les niveaux de carbone de ces éprouvettes ($0,09 \pm 0,01\%$) sont tellement semblables entre eux qu'aucune influence de la température et la durée de préfrittage sur cette variable de réponse ne peuvent être statistiquement prouvées, ce qui rend sa modélisation impossible en regard de la matrice de validation.

De même, il ressort que la variation dimensionnelle en épaisseur ne diffère pas de l'erreur expérimentale. Pour l'ensemble des pièces, la moyenne des variations dimensionnelles observées sont de $0,53 \pm 0,18\%$ en épaisseur, de $0,39 \pm 0,21\%$ en largeur et de $0,03 \pm 0,22\%$ en longueur. Pour cette dernière, l'écart-type plus élevé semble être un reflet d'une certaine influence des paramètres du plan puisqu'un assez bon modèle quadratique ($R^2 = 99,20\%$ et R^2 ajusté = $98,21\%$), avec une influence négative de T_2 et positive du carré de T_2 , est trouvé pour cette dimension. En largeur, l'écart-type un peu plus faible est peut-être en lien avec la modélisation nettement moins bonne qu'il est possible d'en tirer ($R^2 = 86,48\%$ et R^2 ajusté = $69,59\%$). On retrouve par contre les mêmes influences des facteurs qu'en longueur.

L'examen graphique des résultats bruts des TRS de validation (Figure 3.27), avec une résistance moyenne de $42,23 \pm 26,23$ MPa, laissait déjà deviner une relation de deuxième ordre pour expliquer l'influence des paramètres de préfrittage étudiés sur cette variable de réponse. En effet, un modèle aux coefficients de détermination élevés ($R^2 = 99,18\%$ et R^2 ajusté = $98,16\%$) indique les influences positives de T_2 et de l'interaction ($T_2 * D_2$), de même qu'une influence négative du carré de T_2 .

La bonne adéquation des modèles quadratiques, pour les variables de réponses de validation qui ont démontré une variance suffisante pour distinguer les effets des paramètres de l'erreur expérimentale, n'est pas surprenante. En effet, les analyses préliminaires de l'ensemble des résultats du plan expérimental initial, bien que non valides, indiquaient déjà une très forte courbure (*curvature*) et une inadéquation importante (*lack of fit*) des modèles linéaires. Ceci renforce donc la confiance dans les modèles décrits pour cette partie du projet.

Au-delà de ces équations, on retient surtout que, peu importe les conditions de traitement du plan de validation, toutes conduisent à l'obtention de bonnes pièces mais que la teneur en carbone est en moyenne de 50% plus élevée que celle de la poudre d'acier 316L avant son incorporation au mélange.

4.6. Analyses complémentaires

4.6.1. Comparaison des données des plans de base et de validation

Le logiciel STATISTICA® peut prédire certaines valeurs des facteurs de réponses en utilisant les modèles qu'il a générés pour chacun. Ces dernières sont ensuite comparées aux résultats obtenus, ce qui est une autre manière d'évaluer la validité des modèles.

Les valeurs prédites selon le modèle d'un plan, centrées par rapport à un intervalle de confiance (C+ / C- : estimation d'une valeur moyenne) et un intervalle de prédiction (P+ / P- : estimation d'une valeur future), sont générées sous leur forme transformée, c'est-à-dire que les pourcentages (dimensions et teneurs massiques en carbone) sont des arc sinus de racine carrée et les résistances sont une puissance d'un facteur λ . Après transformation en leurs valeurs réelles (% et MPa), les prédictions d'un plan sont comparées aux résultats expérimentaux de l'autre plan. Plus précisément, c'est à l'intervalle de prédiction que se fait la comparaison.

Dans un premier temps, des prédictions sont demandées à partir des modèles issus du plan de base (sans centre) des réponses en variations dimensionnelles (épaisseur, largeur, longueur), des résistances en flexion et des teneurs massiques en carbone (Tableau 4.34). Les paramètres expérimentaux sont ceux du plan de validation, soit : alumine de type « PG », chauffage en déliantage $P_1 = +1$ (2,25°C/min), température de déliantage $T_1 = 0$ (450°C), chauffage en préfrittage $P_2 = 0$ (3,00°C/min) et gaz = -1 (argon). Il faut prendre note que pour effectuer ces prédictions, le logiciel a recodé le facteur bloc (alumine) comme suit : code -1 = type « T60/64 » et code +1 = type « PG ». La valeur du bloc est donc fixée à +1.

Sur les 45 résultats expérimentaux issus du plan de validation et comparés aux prédictions, sept (valeurs en gras dans le Tableau 4.34) sortent des intervalles de prédictions provenant des modèles du plan de base sans centre.

L'essai 53 (850°C, 60 min) présente une variation d'épaisseur de 0,57% qui dépasse l'intervalle prédit [-0,96% ; 0,36%]. Les essais 55 et 60 (925°C, 38 min) ont respectivement une variation d'épaisseur de 0,85% et en largeur de 0,62% plus grandes que les prédictions de [-0,80% ; 0,52%] et de [-1,29% ; 0,55%]. L'essai 56 (925°C, 60 min) a une variation d'épaisseur de 0,66%, hors de l'intervalle [-1,10% ; 0,30%], une variation de largeur de 0,67%, supérieure à [-1,71% ; 0,30%] et une teneur massique en carbone de 0,08% inférieure à [0,09% ; 0,16%]. Enfin, l'essai 59 (1000°C, 60 min) a une teneur massique en carbone de 0,09%, hors des prédictions entre [0,10% ; 0,18%].

Par contre, tous les résultats de variation de longueur et de TRS sont dans leurs intervalles de prédiction. Ces deux variables de réponses sont les seules à avoir été modélisées par le plan de validation avec de bons coefficients de détermination ajustés (98,21% et 98,16%). De plus, les valeurs de résistance en validation sont très proches de celles prédites, sauf pour les essais 53 (près de deux fois plus grande que prédite) et 56 (près de deux fois moins grande que prédite). En général, les variations dimensionnelles ont aussi tendance à être plus élevées que la prédiction (plus de valeurs négatives prédites qu'obtenues réellement). On note enfin que la plupart des écarts observés proviennent des essais près du centre du plan de validation, soit 55, 60 et 56.

D'autres prédictions sont demandées à l'aide des modèles du plan de validation pour les variations de largeur et de longueur, de même que pour les TRS (Tableau 4.34). Par contre, les paramètres expérimentaux utilisés dans le plan de base ne coïncident pas avec ceux de validation. C'est pourquoi on ne compare que les essais faits sous argon (gaz = -1) dans l'alumine « PG » où les valeurs de température et de durée du préfrittage sont comprises dans l'espace expérimental étudié en validation, soit : T_2 entre 850 à 1000°C et D_2 entre 15 à 60 minutes.

Des 21 résultats expérimentaux issus de tout le plan de base, quatre (valeurs en gras dans le tableau 4.35) sont en dehors des intervalles de prédiction provenant des modèles de validation. Ces essais ont tous les mêmes paramètres de préfrittage soit 1000°C durant 15 min. Les essais 10 et 11 présentent des variations respectives de largeur de -0,31% et de -0,26% inférieures aux prédictions de [-0,15% ; 1,26%]. Les essais 13 et 16 ont des TRS de 37,73 MPa et de 37,70 MPa plus petits que ceux prédits, soit entre [44,22 MPa; 82,76 MPa].

Les résultats des essais répétés (no. 39, 40 et 41) sont tous compris dans leur intervalle de prédiction et sont beaucoup plus près de leur valeur prédite respective que les autres essais (no. 10, 11, 13, 16). La grande différence semble provenir du paramètre de chauffage en préfrittage P_2 . D'abord, la valeur de vitesse de chauffe en préfrittage (P_2) des essais aux pseudo-centres est identique à celle fixée pour le plan de validation (3,00°C/min). Ensuite, on remarque que cette valeur est maximale (5,00°C/min) pour les essais présentant des TRS trop faibles, mais minimale (1,00°C/min) pour les essais ayant des retraits en largeur plus importants que prévus. On rappelle à cet effet que le paramètre P_2 est considéré comme un facteur critique « mineur » de modélisation des variations dimensionnelles du plan expérimental de base (sans centre) par un effet d'hérédité. Dans le cas des TRS, ce facteur était initialement critique pour les résistances non transformées.

Les effets de P_2 pourraient s'expliquer par son influence sur la température et la durée réellement obtenues en préfrittage en raison de l'inertie thermique de l'équipement. Or, des examens plus approfondis des relevés de température dans l'enceinte du four indiquent que les essais 10 et 11 ($P_2 = 1,00^\circ\text{C/min}$) ont subi des plateaux de préfrittage identiques de 986°C durant 4 minutes. Dans le cas des pentes rapides ($P_2 = 5,00^\circ\text{C/min}$) des essais 13 et 16, on trouve des plateaux de préfrittage de 985°C pendant 12 minutes. L'inertie thermique ne semble donc pas jouer à ce niveau.

Par contre, il semble y avoir une corrélation entre la durée totale de cette montée en température vers le préfrittage et les TRS. En effet, l'essai 10 qui présente un TRS maximal de 68,36 MPa a subi une montée en chauffage pendant 11,7 heures. L'essai 11 (56,18 MPa) a subi une pente de 6,7 heures, l'essai 13 (37,73 MPa) une pente de 2,3 heures et l'essai 16 (37,70 MPa) une pente d'une durée de 1,33 heures. L'essai de validation le plus proche de ces conditions (no.57) présente une résistance de 61,12 MPa pour une pente de 3,1 heures. Ainsi, la durée totale d'exposition à une certaine température, via la durée du chauffage vers le plateau de préfrittage, serait le facteur déterminant. Ceci n'est pas surprenant puisque la consolidation des poudres par diffusion est liée à une loi d'Arrhenius où le temps et la température sont les facteurs responsables de la formation et la résistance des ponts métallurgiques.

Comme un séjour prolongé et/ou une température élevée vont éventuellement conduire au processus de densification, cette durée de chauffage explique aussi les légers retraits (toutes les dimensions) observés sur les essais 10 et 11 (P_2 minimale), comparativement aux faibles augmentations de dimensions des essais 13 et 16 (P_2 maximale). Par contre, ces observations montrent que les paramètres thermiques de déliantage T_1 et P_1 n'ont aucune influence notable sur les TRS et les variations dimensionnelles, ce qui concorde avec les résultats des analyses statistiques où ils ne sont pas considérés significatifs.

Enfin, on note que les variations dimensionnelles des deux plans d'essais (Figures 4.33 et 4.34) ne sont pas isométriques : la longueur varie globalement moins que les autres dimensions dans le premier plan, alors que c'est l'inverse dans l'autre. Dans ce dernier, celle en épaisseur n'est pas modélisable malgré l'apparente bonne dispersion des résultats ($0,53 \pm 0,22\%$), tandis que celle en longueur l'est ($0,03 \pm 0,06\%$). Ceci illustre la puissance des analyses d'expériences statistiquement planifiées où les effets réels des facteurs étudiés peuvent être distingués de l'erreur expérimentale. Cette anisotropie peut résulter du manque d'uniformité à vert, de contraintes résiduelles et d'effets d'orientation des particules lors de l'injection.

Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base.

T₂	0 (850°C)		0 (850°C)		0 (850°C)	
D₂	-1 (15 min)		-0,5 (38 min)		0 (60 min)	
ΔÉpais	%	51	%	52	%	53
Prédic	0,00	0,37	-0,01	0,42	-0,04	0,57
C-	-0,12		-0,16		-0,23	
C+	0,15		0,05		0,01	
P-	-0,65		-0,78		-0,96	
P+	0,71		0,51		0,36	
ΔLarge	%	51	%	52	%	53
Prédic	0,00	0,38	-0,01	0,36	-0,04	0,53
C-	-0,16		-0,20		-0,29	
C+	0,21		0,08		0,02	
P-	-0,85		-1,02		-1,24	
P+	0,98		0,72		0,53	
ΔLong	%	51	%	52	%	53
Prédic	0,01	0,21	0,00	0,16	-0,03	0,08
C-	-0,11		-0,16		-0,26	
C+	0,28		0,11		0,03	
P-	-0,73		-0,93		-1,18	
P+	1,13		0,81		0,57	
TRS	MPa	51	MPa	52	MPa	53
Prédic	7,58	19,28	15,04	13,68	25,53	20,77
C-	1,28		5,75		13,00	
C+	20,59		29,68		43,12	
P-	-3,74		0,15		1,76	
P+	47,55		64,61		86,33	
%C	%	51	%	52	%	53
Prédic	0,10	0,09	0,10	0,11	0,11	0,09
C-	0,08		0,09		0,10	
C+	0,11		0,12		0,12	
P-	0,06		0,07		0,08	
P+	0,13		0,14		0,15	

Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base (suite 1).

T ₂	0,5 (925°C)		0,5 (925°C)			0,5 (925°C)	
D ₂	-1 (15 min)		-0,5 (38 min)			0 (60 min)	
ΔÉpais	%	54	%	55	60	%	56
<i>Prédic</i>	<i>0,01</i>	0,75	<i>-0,01</i>	0,85	0,51	<i>-0,06</i>	0,66
C-	-0,10		-0,18			-0,32	
C+	0,22		0,06			0,00	
P-	-0,57		-0,80			-1,10	
P+	0,83		0,52			0,30	
ΔLarge	%	54	%	55	60	%	56
<i>Prédic</i>	<i>0,00</i>	0,41	<i>-0,04</i>	0,53	0,62	<i>-0,14</i>	0,67
C-	-0,22		-0,34			-0,55	
C+	0,20		0,04			0,00	
P-	-0,96		-1,29			-1,71	
P+	0,92		0,55			0,30	
ΔLong	%	54	%	55	60	%	56
<i>Prédic</i>	<i>0,00</i>	0,20	<i>-0,03</i>	0,21	0,13	<i>-0,15</i>	0,15
C-	-0,19		-0,32			-0,56	
C+	0,23		0,04			0,00	
P-	-0,90		-1,26			-1,72	
P+	0,98		0,58			0,30	
TRS	MPa	54	MPa	55	60	MPa	56
<i>Prédic</i>	<i>24,34</i>	29,53	<i>39,72</i>	33,90	35,54	<i>59,55</i>	38,30
C-	9,10		21,03			36,63	
C+	48,59		65,48			89,04	
P-	1,12		5,32			12,89	
P+	88,23		115,42			149,23	
%C	%	54	%	55	60	%	56
<i>Prédic</i>	<i>0,11</i>	0,10	<i>0,12</i>	0,09	0,10	<i>0,12</i>	0,08
C-	0,09		0,10			0,11	
C+	0,13		0,13			0,14	
P-	0,08		0,08			0,09	
P+	0,15		0,16			0,16	

Tableau 4.34 : Résultats de validation et prédictions du plan de base (suite 2).

T₂	+1 (1000°C)		+1 (1000°C)		+1 (1000°C)	
D₂	-1 (15 min)		-0,5 (38 min)		0 (60 min)	
ΔÉpais	%	57	%	58	%	59
Prédic	0,02	0,47	-0,01	0,47	-0,10	0,23
C-	-0,10		-0,23		-0,46	
C+	0,35		0,09		0,00	
P-	-0,52		-0,84		-1,28	
P+	1,00		0,56		0,26	
ΔLarge	%	57	%	58	%	59
Prédic	0,00	0,12	-0,10	0,24	-0,32	0,02
C-	-0,34		-0,58		-0,98	
C+	0,22		0,02		-0,02	
P-	-1,12		-1,63		-2,30	
P+	0,90		0,43		0,15	
ΔLong	%	57	%	58	%	59
Prédic	0,00	-0,13	-0,11	-0,31	-0,36	-0,39
C-	-0,34		-0,62		-1,06	
C+	0,21		0,02		-0,03	
P-	-1,14		-1,69		-2,42	
P+	0,89		0,41		0,13	
TRS	MPa	57	MPa	58	MPa	59
Prédic	52,88	61,12	78,79	79,17	110,80	91,00
C-	24,13		45,63		71,69	
C+	95,10		122,69		159,94	
P-	8,37		19,94		36,28	
P+	146,59		186,39		235,39	
%C	%	57	%	58	%	59
Prédic	0,13	0,09	0,13	0,12	0,14	0,09
C-	0,11		0,11		0,12	
C+	0,15		0,15		0,16	
P-	0,09		0,09		0,10	
P+	0,17		0,18		0,18	

Tableau 4.35 : Résultats de base et prédictions du plan de validation.

	Modèle	E10	E11	E13	E16	Modèle	E39	E40	E41
P ₁ (°C/min)	1 (2,25)	1 (2,25)	-1 (0,25)	-1 (0,25)	1 (2,25)	1 (2,25)	0 (1,25)		
T ₁ (°C)	0 (450)	-1 (300)	1 (600)	-1 (300)	1 (600)	0 (450)	0 (450)		
P ₂ (°C/min)	0 (3,00)	-1 (1,00)	-1 (1,00)	1 (5,00)	1 (5,00)	0 (3,00)	0 (3,00)		
T ₂	+1 (1000°C)					-1 (850°C)			
D ₂	-1 (15 min)					+1 (60 min)			
ΔLarge	%	E10	E11	E13	E16	%	E39	E40	E41
Prédic	0,14	-0,31	-0,26	0,05	0,50	0,52	0,24	0,10	0,53
C-	-0,02					0,05			
C+	0,76					1,49			
P-	-0,15					0,00			
P+	1,26					2,17			
ΔLong	%	E10	E11	E13	E16	%	E39	E40	E41
Prédic	-0,15	-0,33	-0,13	0,12	0,14	0,10	0,16	0,15	0,18
C-	-1,38					-0,22			
C+	0,15					1,20			
P-	-2,45					-0,75			
P+	0,61					2,20			
TRS	MPa	E10	E11	E13	E16	MPa	E39	E40	E41
Prédic	63,49	68,36	56,18	37,73	37,70	17,72	14,44	14,56	14,43
C-	50,65					4,89			
C+	76,33					30,56			
P-	44,22					-1,55			
P+	82,76					37,00			

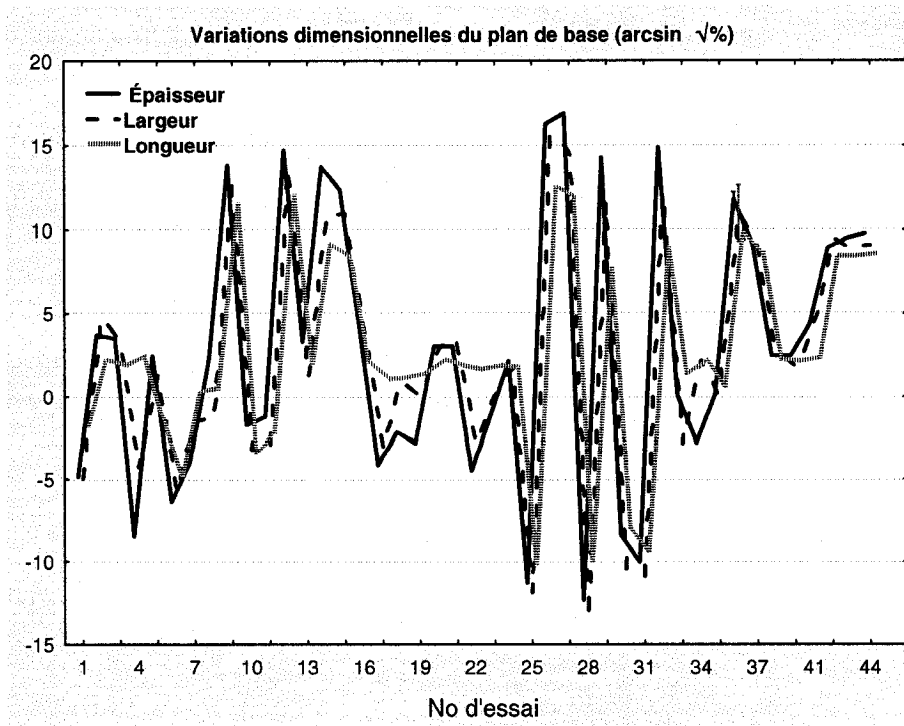


Figure 4.33 : Comparaison des variations dimensionnelles des essais du plan de base.

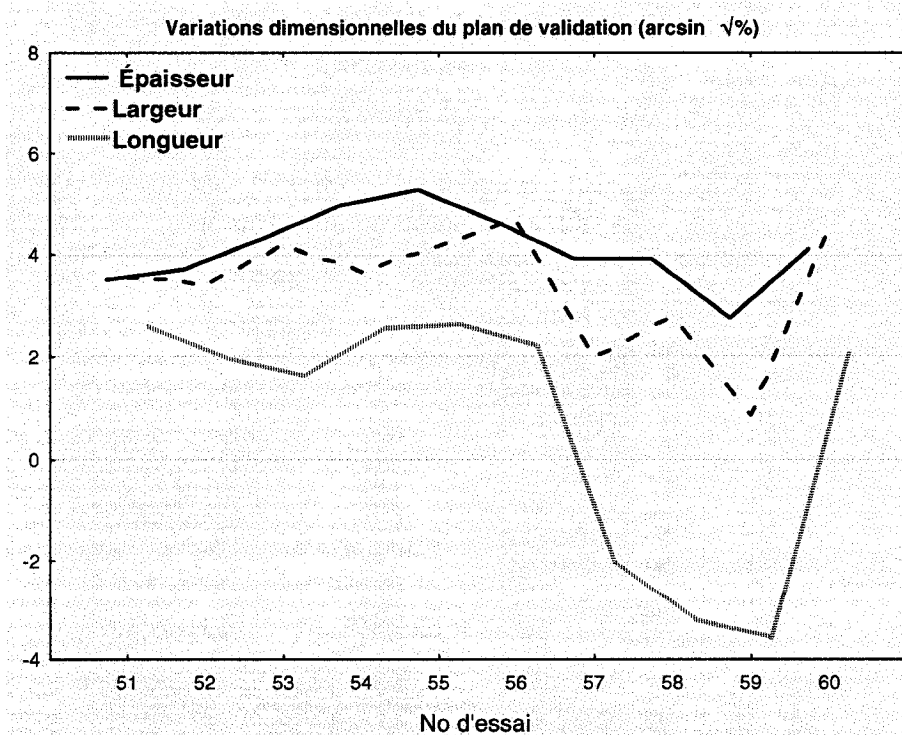


Figure 4.34 : Comparaison des variations dimensionnelles des essais du plan de validation.

4.6.2. Corrélations avec les pertes massiques

Toutes les éprouvettes des essais de chaque plan d'expérience sont pesées avant et après traitement. Les variations de masse sont associées à des pertes massiques selon la relation suivante :

$$Perte_masse(\%) = \frac{(Masse_{vert} - Masse_{brun})}{(Masse_{vert} * (Teneur_liant/100))} \times 100$$

La teneur en liant est un pourcentage de la masse de la pièce à vert. Sa valeur théorique de près de 6,00% est calculée à partir des détails du mélange. Il a été démontré que cette teneur réelle est probablement un peu inférieure à la théorie (sections 4.1.1 et 4.1.2), ce qui explique la présence de pertes supérieures à 100%. De plus, on suspecte que cette teneur varie d'une pièce à l'autre. Malgré cela, des observations intéressantes peuvent tout de même être tirées de ces données.

D'abord, l'examen des ces pertes pour les pièces du plan de base, selon la nature du gaz utilisé et les facteurs de réponse en variations dimensionnelles et en teneurs massiques en carbone (Figure 4.35), met en relief les relations entre l'utilisation de l'air (gaz = +1 ; le tracé rouge avec de gros carrés), les gains de masses (associées ici à des pertes « négative »), le gonflement des éprouvettes et de faibles teneurs en carbone.

En présence d'argon (gaz = -1 ; tracé avec de petits ronds), il n'y a pas de relation nette entre les variations de masse et des dimensions. Par contre, la teneur massique en carbone diminue avec une augmentation des pertes de masse. Cette dernière observation découle de la relation entre l'enlèvement du liant polymérique et la quantité de carbone restant dans la pièce.

Pertes massiques

Plan expérimental de base

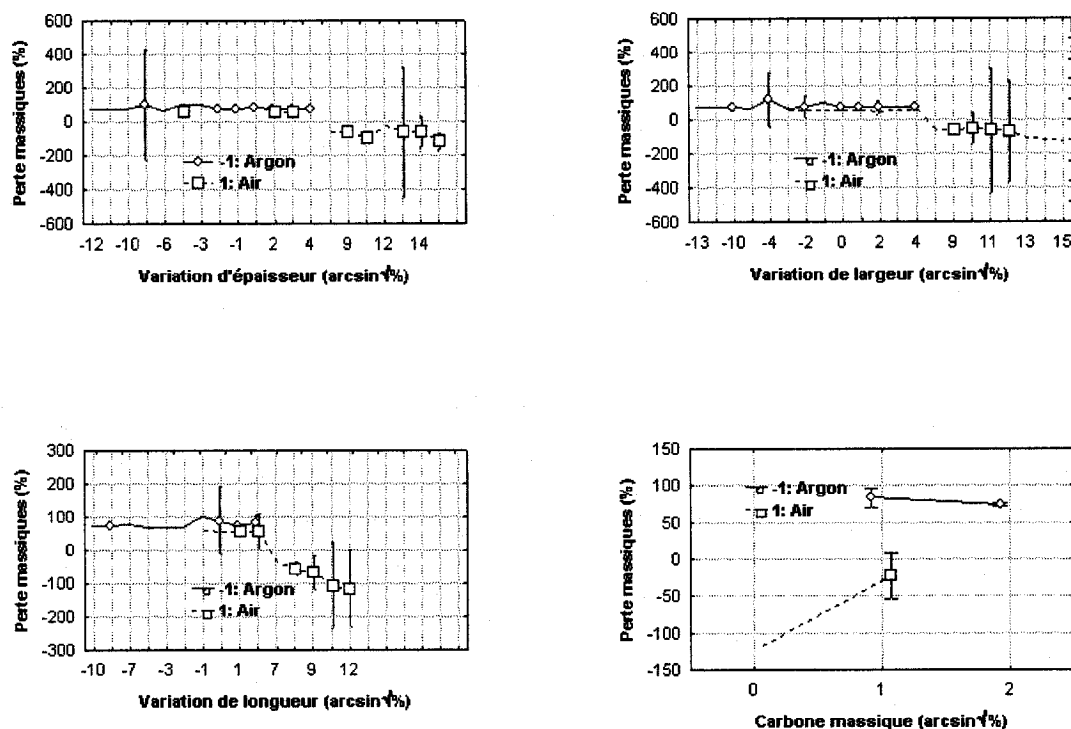


Figure 4.35 : Relations avec les pertes massiques des éprouvettes du plan de base

Dans le cas des essais de validation effectués sous argon, la valeur moyenne des pertes massiques est de $88,91 \pm 1,56\%$. Si on prend comme référence une teneur massique de liant de 5,31% (section 4.1.2), on obtient plutôt une moyenne de $100,63 \pm 1,76\%$. Étant donné que la teneur massique en carbone pour ces éprouvettes est de $0,09 \pm 0,01\%$, il apparaît que le suivi des changements massiques des pièces, combiné aux densités à vert, pourrait s'avérer une méthode simple pour valider la qualité du traitement de déliantage et préfrittage. Ainsi, une certaine perte massique, qu'il reste à quantifier, serait garante d'un niveau de carbone suffisamment bas pour s'assurer de rencontrer, voire dépasser les normes attendues pour le matériau après frittage.

4.6.3. Pièces frittées

Les échantillons frittés de pièces issues du plan de validation (Tableau 3.13) ont une densité moyenne globale de 93,9% théorique, soit d'environ $7,51 \text{ g/cm}^3$. Ce faible résultat s'explique par un problème technique avec le four (un élément chauffant fonctionnait mal) car même si le profil thermique de frittage utilisé ici n'est pas optimisé pour l'acier 316L, des densités de plus de 95% sont en général facilement atteignables pour les aciers inoxydables ainsi traités.

Il demeure que ce traitement sous un débit contrôlé d'hydrogène permet littéralement de « laver » tous les résidus carbonés de la pièce (Tableau 3.14) et même de venir diminuer nettement la teneur en carbone initiale de la poudre (0,06%). Avec des résultats inférieurs à la limite de détection ($< 0,01\%$), la composition chimique de l'acier 316L dépasse la norme attendue pour cet élément (0,03% max). On s'attend à ce que cette moindre teneur en carbone vienne améliorer les propriétés de résistance en corrosion du 316L, lesquelles sont les caractéristiques les plus importantes pour les applications biomédicales pour cet alliage.

À la lumière de ces résultats, il est maintenant possible d'affirmer que toutes les pièces déliantées selon les paramètres du plan expérimental de validation sont effectivement de bonnes pièces à tous les niveaux : sans défauts critiques, avec peu ou pas de variations dimensionnelles, des résistances mécaniques satisfaisantes et des teneurs massiques en carbone permettant de dépasser les normes attendues pour cet alliage après le frittage sous hydrogène.

Notons que l'augmentation très importante de carbone dans la poudre 316L utilisée dans ce projet, par rapport à son certificat d'analyse (0,025 à 0,06%), pourrait être le fait de mauvaises conditions d'entreposage puisque près de six années se sont écoulées entre sa fabrication et l'analyse de contrôle. La source pourrait en être la nature du sac en plastique utilisé pour contenir cette poudre.

4.6.4. Corrélations avec les analyses microstructurales

L'examen des métallographies des pièces des traitements répétés aux pseudo-centres du plan expérimental de base permet plusieurs observations intéressantes. D'abord, les pièces 35b (Figure 3.12) et 41b (Figure 3.13), toutes deux déliantées à l'argon, montrent des microstructures semblables dans la dispersion générale des poudres. Il est donc impossible de dire à l'œil que c'est la pièce 41b qui a subi une légère augmentation de ses dimensions (+0,2 à +0,8%), tandis que la 35b est restée stable ($\approx 0\%$). Par contre, il semble que l'éprouvette 41b, traitée dans l'alumine de type « PG », présente un peu plus de ponts métallurgiques que ce qui est observé dans la pièce enfouie dans le type « T60/64 ». Ceci permet d'expliquer la meilleure résistance en flexion de 41b (14,43 MPa) par rapport à 35b (5,61 MPa).

Le peu de ponts explique aussi la friabilité (criticité 3) de cette dernière. Comme ce phénomène dépend de la température et la durée du préfrittage, on peut émettre l'hypothèse que l'alumine « PG » étant moins dense, offre une température plus stable et plus chaude aux éprouvettes. Ce peut aussi être un effet d'un meilleur transfert de chaleur via le gaz qui résulterait alors en un chauffage plus rapide de la pièce enfouie (moins d'inertie thermique dans le bateau).

Pour les éprouvettes traitées à l'air, l'examen des microstructures des pièces 38b (Figure 3.14) et 44b (Figure 3.15) montre que cette dernière, enfouie dans l'alumine de type « PG », présente une région interparticulaire un peu plus uniforme que l'autre. Les « taches noires » étant le fait d'arrachement de particules de poudre en polissage, il semblerait donc que la cohésion soit un peu moins bonne pour la pièce 38b, enfouie dans le type « T60/64 ». Or, comme les deux présentent des TRS comparables (38b ≈ 140 MPa ; 44b ≈ 168 MPa), on doit conclure que ces différences découlent des manipulations de polissage. Du reste, la disposition, l'apparence rugueuse des particules et la quantité de matériel « grisâtre » entre elles sont tout à fait semblables, ce qui est compatible avec leurs variations dimensionnelles quasi identiques ($\approx +2,5\%$).

En contraste chimique, la comparaison des pièces 35b et 41b (Figures 3.20 et 3.21) aux pièces 38b et 44b (Figures 3.22 et 3.23) montre que ce matériel « grisâtre » possède un numéro atomique moyen entre celui des poudres d'acier ($Z_{316L} \approx 25,8$) et le matériel d'enrobage ($Z_C = 6$). Or, les analyses EDS (Figure 3.24) indiquent la présence accrue de chrome ($Z_{Cr} = 24$) dans la matière interparticulaire. De plus, étant donné que le traitement à l'air soit effectué à une température élevée (850°C , 60 min), la présence d'oxygène ($Z_O = 8$) y est fortement suspectée. Ainsi, on peut suspecter que ce matériel soit un oxyde de chrome ($Z_{Cr_2O_3} = 14,4$).

Une analyse semi-quantitative des spectres EDS permet de mieux comparer la teneur relative des divers éléments des poudres à celui du matériel de l'espace interparticulaire (Figure 4.36). Ceci est possible en comparant les intensités maximales des raies les plus importantes de chaque élément considéré à la somme de l'intensité maximale des raies de tous ces éléments. Le résultat présenté est une moyenne de l'ensemble des spectres faits dans les particules (pièces 38b et 44b) et ceux effectués dans le matériel interparticulaire des deux pièces.

Cette analyse montre que par rapport aux intensités des raies des particules de poudre de 316L, le matériel interparticulaire présente des réductions de près de 69% des raies Fe_K , de 38% des raies Ni_K et de 14% des raies Mo_L , mais des augmentations relatives équivalentes des raies Cr_K (+52%) et du pic associé aux raies O_K et/ou Cr_L (+63%). On observe également une augmentation relative des raies Si_K (+30%) et C_K (+22%).

Ainsi, l'intensité des raies ne peut être liée directement à la concentration des éléments puisqu'à 15 keV, la surtension « U » des éléments métalliques (Fe, Ni, Cr, Mo) favorise l'émission de leur raies caractéristiques ($U = 2$ à 6) au détriment des éléments légers ($U_{Si} : \approx 8$; $U_C : \approx 53$; $U_O : \approx 28$). De plus, ces raies à faible énergie peuvent facilement être absorbées par les éléments plus lourds et même amener la création de raies « métalliques » secondaires par un phénomène d'absorption et de fluorescence [71].

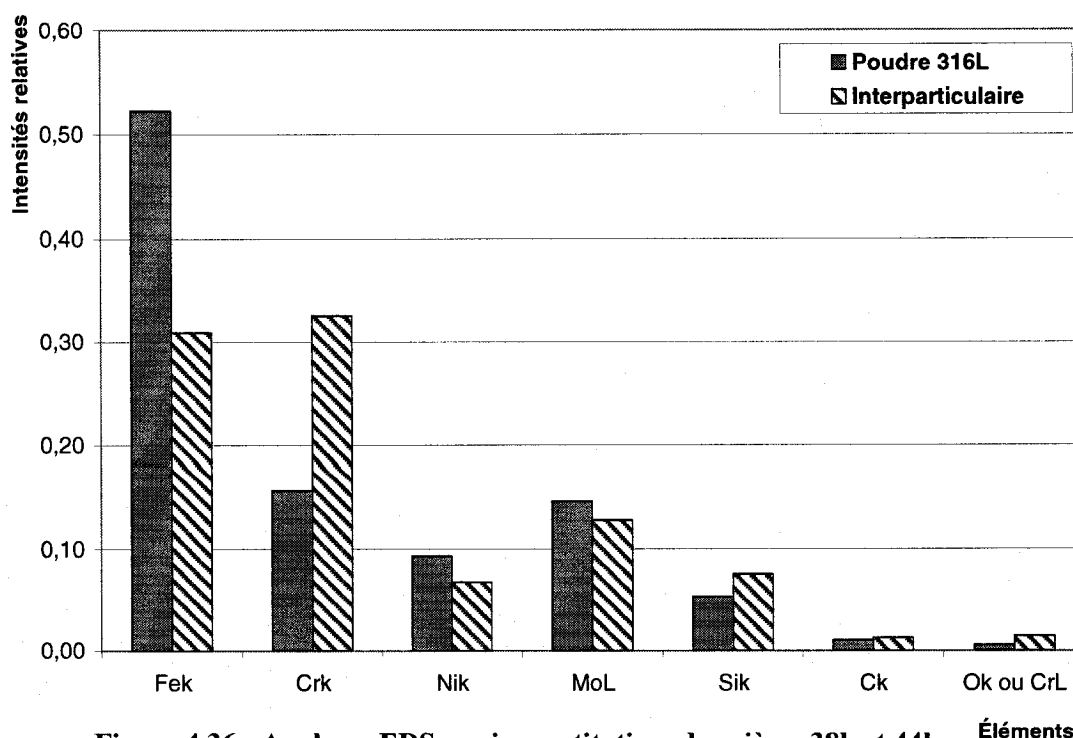


Figure 4.36 : Analyses EDS semi-quantitatives des pièces 38b et 44b.

Ce phénomène est possible même si les sites des analyses effectuées dans le matériel riche en chrome semblaient éloignés des particules de poudre. En effet, il est assez facile de concevoir que la substance « grisâtre » entoure en fait l'ensemble des particules de 316L ($d_{50} \approx 10 \mu\text{m}$) puisque le réseau de pores totalement ouvert dans les éprouvettes permet l'exposition de presque toute leur surface aux gaz porteur (air) du déliantage.

Or, l'épaisseur de cette « croûte » est possiblement moindre que la taille des particules. De plus, il faut tenir compte du volume d'interaction entre les électrons émis par le canon du MEB et la matière, lequel est beaucoup plus grand pour les éléments légers. À titre de comparaison, ce volume, estimé par le rayon de Kanaya-Okayama, est d'environ 1 micron pour les éléments métalliques (avec $HT=15 \text{ kV}$: Fe, Ni, Cr ; $0,9 \mu\text{m}$ pour Mo). Pour les éléments légers, on estime un R_{K-O} près de $2,92 \mu\text{m}$ pour le silicium, de $2,74 \mu\text{m}$ pour le carbone, mais près de $4,47 \mu\text{m}$ pour l'oxygène, soit d'une taille équivalente au rayon moyen des particules de 316L.

Le volume de générations des raies X caractéristiques (éléments légers = K ; éléments de transition : K et L ; Mo = L), plus petit que le volume d'interaction, est estimé par la relation d'Anderson-Hasler. Ces deux volumes sont pratiquement de même taille pour les éléments légers, mais celui de génération des éléments plus lourds est environ deux fois moins grand que leur volume d'interaction. Plus particulièrement, le R_{A-H} de la raie O_K est estimée à $4,2 \mu m$ sous une haute tension de 15 kV, tandis que celui de la raie Cr_L est d'environ de $0,8 \mu m$ [71].

Il est donc facile de comprendre que les raies caractéristiques des éléments métalliques de la « croûte » entourant les particules peuvent en fait provenir des particules de poudres situées sous la zone observée au MEB. Malgré tout, l'intensité nettement plus importante du chrome laisse croire à un enrichissement significatif de cet élément dans le matériel interparticulaire.

Or, étant donné la nature du système métallurgique concerné (acier inoxydable 316L) et en regard du traitement de déliantage effectué ($850^\circ C$ à l'air), il est attendu que l'élément chrome migre de la solution solide d'acier vers la surface des particules pour réagir avec l'oxygène, élément avec lequel il a une très grande affinité. Par contre, étant donné la superposition des raies de transition « L » de cet élément avec la raie de transition « K » de l'oxygène, il est impossible de confirmer, hors de tout doute, la présence de cet élément léger dans le matériel interparticulaire par EDS au MEB.

La qualité de ces analyses aurait pu être améliorée en multipliant le nombre d'analyses dans chaque région (ex. 20-30 analyses) et en diminuant la tension d'accélération puisqu'il en découle une surtension un peu meilleure pour les éléments légers et surtout, une nette réduction de leur R_{KO} et R_{AH} (ex. de 15 à 5 keV : $U_O = 28$ à 9 ; $R_{KO} = 4,5$ à $0,7 \mu m$). Malgré ces précautions, l'inhomogénéité des pièces rend impossible une analyse purement quantitative en EDS dans cet échantillon et ne permet toujours pas de déconvoluer la raie O_K des raies Cr_L .

La mise en évidence de l'oxygène dans cette région peut se faire par des analyses chimiques de sa teneur massique (comparer avec des essais à l'argon). Mais plus simplement, on peut se servir des images MEB en contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et d'un logiciel d'analyse d'images pour mettre en évidence la présence d'oxyde de chrome par une étude plus spécifique du contraste des micrographies. En effet, comme le niveau de « blanc » des particules peut être associé au numéro atomique moyen du 316L, et le « noir » à celui de l'enrobage, on peut donc estimer le numéro atomique moyen du matériel interparticulaire. Cette analyse sera encore plus précise si ce contraste peut être comparé à des images MEB d'un échantillon « étalon » d'oxyde de chrome de nature connue prises sous les mêmes conditions que les pièces à l'étude.

La présence d'un oxyde de chrome entourant presque entièrement la surface des particules des pièces traitées à l'air serait la source de la cohésion dans ces éprouvettes puisque malgré l'absence de ponts métallurgiques, ces dernières présentent une résistance mécanique parfois importante (jusqu'à 167 MPa). De plus, la moindre densité de cet oxyde ($\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 5,2 \text{ g/cm}^3$) par rapport à celle de l'alliage ($\rho_{316\text{L}} = 8,0 \text{ g/cm}^3$) expliquerait facilement le gonflement des pièces traitées à l'air [72].

La microstructure de la pièce 26b (Figures 3.18 et 3.19), où un gonflement de 4,7 à 7,9% est constaté, est éloquent à cet effet. Bien que l'exposition à l'oxygène soit bénéfique pour l'élimination des résidus carbonés (%C = 0,05%), l'excès d'oxyde est délétère à la résistance mécanique qui n'est que d'environ 20 MPa ici. Comme les oxydes métalliques sont souvent des matériaux fragiles, la présence de fissures multiples sur ces pièces peut venir affecter négativement cette propriété.

Le cas de figure opposé est illustré par la pièce 28b (Figures 3.16 et 3.17) où un début de densification est clairement observé. En effet, les ponts métallurgiques n'y sont pas seulement larges et nombreux, mais quelques joints de grains peuvent être identifiés. Qui plus est, la microstructure générale montre une diminution du volume d'espace libre (porosités) concordant avec les retraits importants (-2,9 à -5,4%) observés ici. Il n'est donc pas surprenant que cette pièce présente une résistance en flexion extrêmement élevée de 293 MPa. D'ailleurs, lors de l'essai TRS, l'examen visuel du site de rupture montrait de petites lèvres à 45° compatibles avec le comportement ductile d'un matériau.

Cette densification est cependant défavorable aux teneurs massiques en carbone (0,17%). Cet enrichissement en carbone peut être le résultat d'un moins bon transport du gaz porteur autour des particules (restriction du réseau de pores), ce qui laisserait des résidus carbonés plus importants en surface des poudres, et/ou d'un phénomène de diffusion à l'état solide de cet élément dans la matrice d'acier à haute température.

Lorsqu'on compare la microstructure de l'éprouvette 55b (Figures 3.29 et 3.30), une « bonne pièce » issue d'un essai centré du plan de validation (925°C, 38 min), à celle de 41b (Figure 3.13 : 850°C, 60 min), on remarque tout de suite la présence de ponts métallurgiques plus nombreux et plus larges. Bien que toutes deux aient été traitées à l'argon dans l'alumine de type « PG », un aperçu général donne l'impression d'une plus grande densité des particules d'acier dans l'éprouvette 55b par rapport à 41b.

Par contre, les variations dimensionnelles sont semblables dans chacune : +0,2 à +0,9% pour 55b, et +0,2 à +0,6% pour 41b. Ainsi, on peut imaginer que la plus grande quantité de « vide » dans cette dernière est le fait d'arrachement plus important de particules de poudre lors du polissage en raison d'une consolidation moindre. D'ailleurs, sa résistance en flexion n'est que de 14,43 MPa, contre 33,90 MPa pour la pièce de validation. Ces observations suggèrent que le phénomène de consolidation est très sensible à la température de traitement.

Enfin, l'examen métallographique de l'échantillon fritté 51b (Figures 3.31 et 3.32), issu des essais de validation, montre des grains austénitiques d'une taille moyenne de 40-45 μm . Les pores, intra et intergranulaires, sont ronds à allongés et ceux plus étirés le sont dans le sens des joints de grains. Leur quantité est assez importante mais elle concorde avec la faible densité relative d'environ 93%. On peut d'ailleurs faire des comparaisons avec les microstructures de 316L présentant des densifications de 97% et 99,5% (Figure 1.2).

Le faible niveau de densification observé ici est en lien direct avec le fait que le traitement thermique de frittage n'a pas été optimal pour cet acier. On constate aussi que l'attaque chimique semble augmenter la taille de ces porosités et/ou d'en ouvrir davantage. En fait, c'est le polissage mécanique, en déplaçant le matériel en surface par déformation plastique, qui donne une fausse image de la réalité. C'est pourquoi, il importe de comparer les microstructures de pièces issues du PIM à l'état attaqué ou poli électrolytiquement pour observer la structure des porosités.

Bien que les échantillons frittés n'aient pas été examinés au MEB, il n'y a pas d'évidence de particules de deuxième phase ou de précipités qui pourraient laisser croire à des résidus d'oxyde dans la pièce. Par contre, des expériences antérieures⁶ ont démontré que pour des aciers inoxydables présentant un niveau d'oxydation maximal de criticité « 1 » après déliantage, la réduction complète des oxydes et l'élimination des derniers résidus carbonés étaient atteintes à tout coup avec un frittage sous hydrogène.

⁶ Données de Maetta Sciences inc. : O% et C% massiques (après frittage) de pièces déliantées sous argon.

4.6.5. Températures réelles et équipements de déliantage

Les relevés de température à l'intérieur de pièces à vert enfouies dans de l'alumine « PG » et soumises à des déliantages, indiquent que les éprouvettes sont chauffées, en réalité, de 17 à 11°C de moins que la consigne demandée au contrôleur du four pour des températures entre 700 et 1000°C. Cet écart, peu considérable pour ce système, est réduit à plus haute température en raison du phénomène de radiation qui est plus intense.

Suite aux observations effectuées sur les pièces de validation, il est possible d'affirmer que des traitements de préfrittage où la température à cœur atteint entre 836 et 898°C pendant 15 à 60 minutes, produisent de bonnes pièces. Ces estimations sont obtenues par interpolations linéaires des écarts entre 700 et 1000°C. Ainsi, pour réaliser les mêmes traitements avec autant de succès dans un autre système de déliantage (ex. four plus grand), il faudra s'assurer que la température réellement subie par la pièce est du même niveau et ajuster la consigne du nouveau four en conséquence. À cet effet, la technique de mise en place d'un thermocouple fin, dans une éprouvette à vert, s'est avérée facile d'application et fort utile. Qui plus est, une fois que ce thermocouple est emprisonné après déliantage, cette pièce « instrumentée » peut alors servir à répétition (tant que les fils sont intacts) pour des relevés de températures réelles lors d'autres essais de déliantage, voire même en frittage.

On note que les préfrittages effectués aux températures les plus élevées (1000°C) sont ceux qui ont le plus d'impact sur l'apparence du joint torique après traitement. Des déformations, et parfois une fonte localisée dans le haut de la porte, ont été observées sur le joint. Ces dégradations étaient plus marquées pour les traitements les plus longs et pour ceux effectués à l'air. De plus, l'utilisation d'air amenait une oxydation importante des parois du bateau qui, en s'écaillant, laissait des croûtes d'oxyde sur l'alumine. C'est pourquoi, le traitement de préfrittage de validation à l'argon le plus court et le moins chaud possible (850°C, 15 min) est recommandé.

Ce choix de paramètres a aussi l'avantage de diminuer la durée totale du traitement : 6 heures pour le déliantage et le préfrittage, donc 13 heures en incluant le refroidissement pour le système utilisé. Conséquemment, la consommation d'argon est moindre. On note aussi que l'utilisation d'un débitmètre de plus faible capacité permettrait sûrement des économies de gaz supplémentaires. De plus, le débit de gaz serait probablement un peu plus stable car, à 6 schf d'air, la bille indicatrice du niveau « sautait » beaucoup, ce qui n'était pas observé avec de plus grands débits (ex. 20 schf).

Le transport des gaz est aussi influencé par la restriction au niveau du bulleur. À cet effet, l'essai de validation raté 52.1, où un bouchon de paraffine dégradé est venu obstruer la sortie, appuie cette observation. Ainsi, une résistance moyenne en flexion de 23,05 MPa est mesurée pour les éprouvettes de cet essai, comparativement à 13,68 MPa pour la reprise 52.2 (850°C, 38 min pour les 2 deux essais). Cette première valeur de TRS semble mieux s'insérer entre les valeurs de 19,78 MPa de l'essai 51 (850°C, 15 min) et de 20,77 MPa de l'essai 53 (850°C, 60 min).

Comme l'huile du bulleur a été changée entre les essais 52.1 et 52.2, on peut penser que sa qualité influence le transport du gaz et/ou des résidus. Le fait que les résultats de teneurs massiques en carbone soient tout à fait comparables (0,13% et 0,11%) laisse penser que le bouchon s'est formé en fin de traitement. Par contre, on sait que l'absence totale d'un flux de gaz mène à des dépôts de suie (*sooting*) importants et une teneur en carbone très élevée (no.1 = 0,49%C) qui conduisent au rejet de la pièce (Figure 4.37). Il faut donc prévoir un bon entretien du système de restriction des gaz pour garantir des résultats constants d'un déliantage à l'autre.

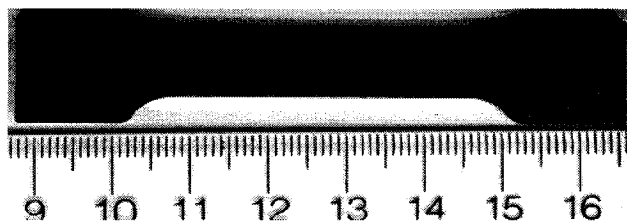


Figure 4.37 : Dépôts de suie (*sooting*) dans l'essai 1 (manque de gaz).

CONCLUSION

L'objectif de ce projet était d'optimiser des paramètres du procédé de déliantage et de préfrittage dans la mèche, pour des éprouvettes de traction moulées par l'injection à basse pression d'un mélange d'acier inoxydable 316L, afin d'obtenir des pièces adéquates en vue de leur frittage ultérieur. Elles devaient donc conserver leur forme et leur taille à vert, être exemptes de défauts, présenter une résistance mécanique satisfaisante et avoir un niveau de carbone minimal.

La revue de la littérature a montré l'adéquation entre le procédé PIM pour la mise en forme à faibles coûts de petites pièces à géométrie complexe et les besoins croissants du marché biomédical pour l'acier inoxydable 316L. La connaissance des étapes du PIM et, surtout, des particularités du déliantage par capillarité a permis de mieux situer les défis que constitue cette opération critique du procédé.

Les analyses statistiques du premier plan d'expériences ont mis en évidence les influences de la nature du gaz porteur et du type d'alumine, de même que les facteurs du profil thermique de préfrittage sur la qualité des pièces. Les effets et interactions de ces facteurs critiques ont pu être extraits des données non centrées du plan de base pour tous les facteurs de réponse quantitatifs malgré les inhomogénéités dans les pièces à vert.

Le plan de validation a confirmé que des pièces minces (épaisseur ≤ 3 mm) sont adéquatement déliantées sous argon en les enfouissant dans l'alumine de type « PG » avec le profil thermique suivant : montée de $2,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 20 et 450°C , montée de $3,00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 450 et 850°C , maintien de 15 minutes à 850°C , refroidissement naturel ($\approx -1,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 200°C et moins. Dans le four utilisé, la température réelle au cœur de la pièce au plateau de préfrittage est alors d'environ 836°C .

Il a été établi que les derniers résidus de liant après ce traitement seront complètement éliminés lors d'un frittage sous hydrogène. Par contre, il reste à vérifier la résistance en corrosion des pièces frittées en regard des très faibles teneurs massiques en carbone, qui devraient l'améliorer, mais aussi de la teneur massique finale de chrome qu'il faudrait évaluer. De même, il serait conseillé de vérifier si un phénomène de sensibilisation se produit dans le 316L après les traitements de déliantage et de frittage.

La durée du déliantage optimisé est de 6 heures (13 heures incluant le refroidissement), ce qui est un gain significatif par rapport aux 10 à 12,5 heures (sans refroidissement) du protocole type utilisé dans l'entreprise pour cette épaisseur de pièce. Il en découle une productivité accrue et une meilleure consommation de gaz. On recommande l'utilisation d'un débitmètre plus précis pour réaliser des économies supplémentaires à ce niveau. La température moins élevée de préfrittage utilisée (850°C vs 1000°C) sous argon limite aussi les dégradations du bateau et du joint torique en silicone. De plus, on remarque que même lorsqu'il est localement déformé, ce joint continue d'assurer l'étanchéité de l'enceinte, en occupant toute la rainure de la porte. Suite au chauffage, l'autre matériau utilisé (Viton®) sèche et se fendille, ce qui crée un espace permettant la contamination de l'atmosphère du four.

La phase associée au déliantage n'est pas modélisable car aucun des facteurs testés n'ont montré d'influences significatives. On ne peut donc rencontrer l'objectif secondaire de ce projet qui était de lier les résultats des analyses TGA du mélange aux paramètres du procédé. C'est pour cette raison que, bien qu'anormales, elles n'ont pas été refaites. Il ressort que l'étude spécifique des effets des paramètres du procédé sur le déliantage par capillarité devrait porter sur des pièces plus épaisses. Mieux, l'épaisseur de section devrait être un des facteurs de réponse étudiés afin d'arriver à identifier sa valeur critique maximale des pièces moulées à basse pression avec ce mélange particulier.

Dans ce contexte, des analyses en calorimétrie à balayage différentiel (DSC) pourraient s'ajouter aux analyses TGA. Comme la nature du gaz influence la cinétique de dégradation des polymères, on peut envisager des essais utilisant deux gaz différents : un gaz oxydant en début de déliantage, puis un gaz neutre (argon ou azote) un peu avant l'atteinte de la température de début d'oxydation significative des poudres, soit autour de 350°C pour l'acier 316L. En effet, il a été établi qu'une forte oxydation des pièces causait des défauts majeurs conduisant à leur rejet. On note que l'utilisation d'oxygène d'une ligne d'air comprimé pour réaliser la phase du déliantage est nettement plus économique que l'utilisation des coûteux cylindres d'argon et présente aussi le potentiel de réduire significativement la durée du traitement. Bien que techniquement plus complexe, l'utilisation d'un gaz réducteur (hydrogène) ou d'un vide pourraient aussi être envisagée pour le déliantage de pièces massives.

La résolution élevée de la matrice initiale, avec ses répétitions aux pseudo-centres, visait à optimiser le procédé à partir des résultats de ce seul plan par l'utilisation de modèles quadratiques. Or, l'utilisation des facteurs qualitatifs aux pseudo-centres semblent avoir causé des anomalies de variance ayant conduit au rejet des résultats répétés de ce plan. Ils affectent aussi la quantité d'essais qu'on doit multiplier par le nombre de facteurs qualitatifs utilisés et par leur niveau de modalité. Outre une perte de temps et de ressources, cette situation a empêché l'approximation des effets par des modèles quadratiques.

Il s'est aussi avéré que c'est l'analyse qualitative des défauts qui a permis de cerner les intervalles de valeurs permettant de rencontrer les objectifs visés et non l'utilisation des modèles mathématiques. Bien que non utilisées ici, les relations mathématiques seraient très utiles sur des pièces frittées pour mieux estimer le surdimensionnement d'un moule.

On suggère donc que le premier plan à plusieurs facteurs ait une résolution minimale (III) afin de tamiser les facteurs et conserver les ressources pour les essais d'optimisation. En présence de facteurs qualitatifs, la taille de cette matrice peut être limitée en effectuant des répétitions non centrées, ce qui permet d'extraire l'erreur pure mais en modélisant à l'aide d'équations du 1^{er} ordre. Avec cette manière de faire, l'alumine aurait pu être considérée comme un facteur de réponse à part entière ce qui aurait permis de mettre en évidence de potentielles interactions avec les autres facteurs étudiés.

Il ressort également que les erreurs expérimentales proviennent surtout des variations de densité à vert entre les pièces et dans ces pièces. L'inhomogénéité du mélange, la dégradation des polymères et la séparation poudre-liant dans le moule, de même que certains défauts localisés, révélés seulement après le déliantage peuvent les expliquer. De plus, des contraintes résiduelles et un effet d'orientation des particules en moulage peuvent aussi être des sources des variations dimensionnelles anisotropes. Outre les améliorations à apporter à la conception des mélanges et des équipements, il ressort que de simples mesures de densités à vert selon la même technique qu'utilisée pour les densités frittées, viendraient améliorer les analyses.

D'abord, on suggère de regrouper les pièces de densités semblables dans les lots d'essais plutôt que de se baser sur leur masse ou la journée d'injection. De plus, ces valeurs estiment de manière beaucoup plus précise la teneur massique de liant dans chaque éprouvette, ce qui rend plus significatif leur changement de masse après traitement. Ceci ouvrirait la voie à un contrôle de la qualité, par évaluation des pertes massiques par le biais d'expériences spécifiques permettant de les relier aux teneurs massiques en carbone. À ce stade, les gains de masse n'ont été corrélés clairement qu'au gonflement des pièces lors d'une oxydation importante.

Par contre, l'oxydation de criticité 1 étant présente dans les pièces de validation, il semble qu'elle soit une coloration résultant de la présence des résidus carbonés après traitement plutôt qu'une réelle oxydation. Des mesures des teneurs en oxygène et en chrome, des analyses en contraste des images MEB et l'utilisation du microscope Auger sont des méthodes qui permettraient des analyses plus fines de la nature, voire de l'épaisseur, des oxydes autour des particules de poudres.

L'erreur expérimentale peut aussi être limitée par un système de restriction des gaz plus facile à installer sur le four et mieux contrôlé. À cet effet, une méthode de mesure de la qualité de l'huile du bulleur devrait être mise en place pour déterminer sa durée d'efficacité et permettre l'établissement d'un protocole d'entretien. L'espacement entre les pièces dans la mèche est un autre paramètre important du déliantage par capillarité qui mériterait d'être exploré. En effet, des essais visant à vérifier le fonctionnement du système en début de projet ont été effectués sur des lots de trois éprouvettes. Ces derniers suggèrent des gains supplémentaires de productivité et une diminution de l'erreur expérimentale sur le résultat moyen de chaque facteur de réponse étudié.

On remarque également que toutes les pièces ayant une faible résistance en flexion ont présenté des défauts de friabilité ou des fissures multiples. Ainsi, le simple examen des pièces et de leurs dimensions rend, en pratique, facultative l'utilisation du banc de rupture pour évaluer la bonne tenue des pièces à brun pour le reste du procédé PIM.

Finalement, il ressort que la méthode employée dans ce projet laisse entrevoir l'utilisation d'éprouvettes de diverses épaisseurs, instrumentées ou non, comme témoins du contrôle de la qualité des essais de déliantage dans un contexte de production. Il faut cependant procéder à des recherches supplémentaires pour établir des corrélations avec l'épaisseur de section, l'espacement et la géométrie des « vraies » pièces par rapport aux témoins. La nature du matériau mèche « idéal », qui a un impact important sur le procédé, reste aussi à trouver.

RÉFÉRENCES

- [1] R. M. German, "Powder Injection Molding", in *ASM Handbooks Online*, vol. 7, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [2] V. E. Beal, C. H. Ahrens and P. A. Wendhausen, "The use of stereolithography rapid tools in the manufacturing of metal powder injection molding parts", *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 26, no. 1, 2004. [En ligne]. Disponible: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-58782004000100007. [Consulté le 28 juin 2007].
- [3] E. Klar and P. K. Samal, "Stainless steel and high-alloy powders", in *ASM Handbooks Online*, vol. 7, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [4] L. F. Pease III, "Ferrous Powder Metallurgy Materials- Metal Injection Molding (MIM) Technology", in *ASM Handbooks Online*, vol. 1, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [5] B. Smarslok and R. M. German, "Identification of design parameters in metal powder injection molding", *Journal of Advanced Materials*, vol. 37, no. 4, pp. 3-11, 2005.
- [6] K. Parker, "MIM puts designers on their metal", *Materials World*, vol. 11, no. 9, pp. 18-19, 2003.
- [7] M. Bulger, "Metal injection molding", *Advanced Materials & Processes*, vol. 163, no. 3, pp. 39-40, 2005.

- [8] R. P. Koseski, P. Suri, N. B. Earhardt, R. M. German and Y.-S. Kwon, "Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering", *Materials Science and Engineering A*, vol. 390, no. 1-2, pp. 171-177, 2005. [En ligne]. Disponible: Elsevier Science Direct, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 16 janvier 2006].
- [9] M. Martin, "Powder Injection Molding of Metals, Ceramics and Metal Matrix Composites", in *Materials Word*, vol. 7, no. 2, pp.75-75, 1999. [En ligne]. Disponible: <http://www.azom.com/détails.asp?ArticleID=1627>. [Consulté le 28 juin 2007].
- [10] R. Billiet and H. Nguyen, "The dawn of the MIM magicians", *Metal Powder Report*, vol. 58, no. 9, pp. 36-39, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [11] R. M. German and A. Bose, "Introduction", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 11-24.
- [12] Metal Injection Moulding Products, GMT Global Inc., site internet du répertoire de fournisseur *Alibaba.com*. [En ligne]. Disponible: http://gmtmold.en.alibaba.com/product/50134742/50620432/Metal_Injection_Moulding_MIM_Products/Metal_Injection_Moulding_Parts/showimg.html. [Consulté le 28 juin 2007].
- [13] Metal Injection Molding (MIM) Parts, site internet de *Beijing Advanced Materials (BAM) Co. Ltd.* [En ligne]. Disponible: <http://www.bam.net.cn/MIM.htm>. [Consulté le 28 juin 2007].

- [14] Anonymous, "Complex shapes and hard-coated powders get over limit factors", *Metal Powder Report*, vol. 60, no. 1, pp. 32-37, 2005. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [15] R. L. Billiet and H. T. Nguyen, "The shape of the future?", *Metal Powder Report*, vol. 58, no. 9, pp. 22-27, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [16] R. Zauner, "Micro powder injection moulding", *Micro- and Nano-Engineering MNE*, vol. 83, no. 4-9, pp. 1442-1444, 2006. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 19 juillet 2007].
- [17] R. Zauner, "Powder Injection Molding (PIM) and Micro PIM", site internet de *ARC Seibersdorf Research BmbH*. [En ligne]. Disponible: <http://www.werkstofftechnik.at/default.asp?id=608&lid=2>. [Consulté le 28 juin 2007].
- [18] G. M. Brasel, "MIM machining match up", *Machine Design International*, vol. 77, no. 20, pp. 68-72, 2005. [En ligne]. Disponible: ProQuest Wilson Applied Science and Technology Abstracts, <http://proquest.umi.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [19] M. Knights, "Metal-powder injection molding moves into larger parts", *Plastics Technology*, vol. 49, no. 2, pp. 43-44, 2003. [En ligne]. Disponible: ProQuest Wilson Applied Science and Technology Abstracts, <http://proquest.umi.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].

- [20] R. M. German, "Powder injection moulding and what the designer needs to know", *Metal Powder Report*, vol. 58, no. 9, pp. 10-11, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [21] J. M. Contreras, B. Levenfeld and J. M. Torralba, "Coarse and cheap may beat fine and expensive", *Metal Powder Report*, vol. 61, no. 6, pp. 36-41, 2006. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [22] J. Fleischer and A.-M. Dieckmann, "Automation of the powder injection molding process", *Microsystem Technologies*, vol. 12, no. 7, pp. 702-707, 2006. [En ligne]. Disponible: Springer LINK, <http://www.springerlink.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [23] Y. Kato "Present status of MIM market in the U.S", *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 49, no. 9, pp. 821-824, 2002.
- [24] Anonymous, "MIM market forecast", *Materials Technology*, vol. 20, no. 3, p. 167, 2005.
- [25] M. Stucky, "MIM must make its case to win industry contracts", *Metal Powder Report*, vol. 59, no. 6, pp. 24-27, 2004. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [26] J. Mascarenhas, "Powder metallurgy: a major partner of the sustainable development", in *2nd International Materials Symposium "Materials 2003" and "11th Encontro Sociedade Portuguesa de Materials - SPM" ("Materials 2003" and "11th Meeting of the Portuguese Materials Society")*, Caparica, Portugal, 2004, pp. 857-860.

- [27] B. D. Ratner, "Biomaterials Tutorial", *University of Washington Engineered Biomaterials*. [En ligne]. Disponible:
<http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/introbiomat.html>.
[Consulté le 28 juin 2007].
- [28] B. D. Ratner, "A History of Biomaterials", in *Biomaterials Science*, 2nd edition, Elsevier Inc., 2004. [En ligne]. Disponible:
http://books.elsevier.com/bookscat/samples/9780125824637/Additional_content_available_for_download/introduction.pdf. [Consulté le 28 juin 2007].
- [29] J. Mastrogiacomo, "Knee bones, thigh bones, ceramic implants", *Machine Design*, vol. 78, no. 4, pp. 61-63, 2006. [En ligne]. Disponible: ProQuest Wilson Applied Science and Technology Abstracts,
<http://proquest.umi.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [30] J. L. Johnson, "Corrosion resistant medical instruments produced by metal injection molding", in *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference 2003, Sep 8-10 2003*, pp. 408-413, 2003.
- [31] Site internet de *Eversun Advanced Forming Technology*. [En ligne]. Disponible:
http://www.mould-maker.com/mim_applications.htm. [Consulté le 9 août 2007].
- [32] Site internet de *Morgan Advanced Ceramics – Alberox Products*. [En ligne]. Disponible: <http://www.alberox.com/mim.htm>. [Consulté le 9 août 2007].
- [33] Site internet de *Greene Group Industries*. [En ligne]. Disponible:
http://www.greenegroup.com/capttech_mimcim.htm. [Consulté le 9 août 2007].

- [34] S. D. Washko, and G. Aggen, “Wrought Stainless Steels-Classification of Stainless Steels”, in *ASM Handbooks Online*, vol. 1, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [35] J.-P. Baïlon et J.-M. Dorlot, “Alliages à base de fer : aciers inoxydables”, dans *Des Matériaux*, 3^e édition, chap. 10, Montréal: Presses internationales Polytechnique, 2000, pp. 495-505.
- [36] L. Castro, S. Merino, B. Levenfeld, A. Varez, and J. M. Torralba, “Mechanical properties and pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel parts obtained by a modified metal injection moulding process”, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143-144, no. 1, pp. 397-402, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [37] *Powder Injection Moulding International* – Award winning PIM products. [En ligne]. Disponible: <http://www.pim-international.com/features/awards>. [Consulté le 9 août 2007].
- [38] S. V. Atre, “Powder Metallurgy Methods for Rapid Prototyping – Low Pressure Molding”, in *ASM Handbooks Online*, vol. 7, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [39] J. V. Zampieron, J. P. Soares, F. Mathias, J. L. Rossi, and F. A. Filho, “Low pressure powder injection moulding of stainless steel powders”, in *2nd International Latin-American Conference on Powder Technology: Key Engineering Materials*, vol. 189-191, 2001, pp. 610-615.

- [40] A. C. Goncalves, "Metallic powder injection molding using low pressure", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 118, pp. 193-198, 2001.
[En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect,
<http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [41] J. W. Zorzi, C. A. Perottoni and J. A. H. Da Jornada, "Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts", *Industrial Ceramics*, vol. 23, no. 1, pp. 47-49, 2003.
- [42] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, "A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure ceramic parts", *Materials Letters*, vol. 57, pp.3784-3788, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 6 juin 2007].
- [43] Site internet de la compagnie *Arburg*. [En ligne]. Disponible:
http://www.arburg.com/com/COM/en/products/machines/standard/allround_er_c/index.jsp. [Consulté le 9 août 2007].
- [44] P. Dunne and G. Byrne, "Dimensional accuracy of injection-moulded components produced in an enhanced silicone rubber mould", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, vol. 218, no. 1, pp. 51-57, 2004. [En ligne]. Disponible: ProQuest Wilson Applied Science and Technology Abstracts,
<http://proquest.umi.com/>. [Consulté le 8 juin 2007].
- [45] R. M. German and A. Bose, "Molding", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 133-174.
- [46] R. M. German and A. Bose, "Feedstock", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 25-53.

- [47] R. M. German and A. Bose, "Binders", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 83-98.
- [48] R. M. German and A. Bose, "Debinding", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 175-218.
- [49] W. J. Tseng and C.-K. Hsu, "Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings", *Ceramics International*, vol. 25, no. 5, pp. 461-466, 1999. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 6 juin 2007].
- [50] S. W. Kim, H.-W. Lee and H. Song, "Effect of minor binder on capillary structure evolution during wicking", *Ceramics International*, vol. 25, no. 7, pp. 671-676, 1999. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 16 janvier 2006].
- [51] S. W. Kim, H.-W. Lee, H. Song and B. H. Kim, "Pore structure evolution during solvent extraction and wicking", *Ceramics International*, vol. 22, no. 1, pp. 7-14, 1996. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 16 janvier 2006].
- [52] C.-Y. Chang, "Numerical simulation of two-dimensional wick debinding in metal powder injection molding", *Advanced Powder Technology*, vol. 14, no. 2, pp. 177-194, 2003.
- [53] H. S. Soykan, Y. Karakas and P. F. Messer, "Binder removal from injection molded zirconia ceramics", in *Proceedings of the 8th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Jun 29-Jul 3 2003, Istanbul, Turkey*, vol. 265-268, 2004, pp. 237-240.

- [54] Y. Li, F. Jiang, L. Zhao and B. Huang, "Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts", *Materials Science and Engineering A*, vol. 362, no. 1-2, pp. 292-299, 2003. [En ligne]. Disponible: Elsevier ScienceDirect, <http://www.sciencedirect.com/>. [Consulté le 16 janvier 2006].
- [55] C.-C. Chen and L.-W. Hourng, "Basic permeability concepts related to wick debinding in metal injection moulding", *Powder Metallurgy*, vol. 44, no. 2, pp. 117-122, 2001. [En ligne]. Disponible: IngentaConnect Journals, <http://www.ingentaconnect.com/>. [Consulté le 6 juin 2007].
- [56] M.-S. Shih, and L.-W. Hourng, "Numerical simulation of capillary-induced flow in a powder-embedded porous matrix", *Advanced Powder Technology*, vol. 12, no. 4, pp. 457-480, 2001.
- [57] G. L. DePoorter, T. K. Brog, M. J. Readey, "Properties and applications of structural ceramics", in *ASM Handbooks Online*, vol. 2, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible: ASM The Materials Information Society.
- [58] Informations sur l'alumine, encyclopédie internet *Wikipédia*. [En ligne]. Disponible: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alumine>. [Consulté le 9 août 2007].
- [59] C.-C. Chen, L.-W. Hourng and L.-M. Liou, "Optimum analysis of wick debinding in MIM - Laboratory experiment", *Powder Metallurgy*, vol. 44, no. 2, pp. 123-127, 2001. [En ligne]. Disponible: IngentaConnect Journals, <http://www.ingentaconnect.com/>. [Consulté le 6 juin 2007].
- [60] R. M. German and A. Bose, "Sintering", in *Injection molding of metals and ceramics*, Princeton, N.J. (USA): Metal Powder Industries Federation, 1997, pp. 219-263.

- [61] R. M. German, "Powder Metal Technologies and Applications – Consolidation Principles", in *ASM Handbook sOnline*, vol. 7, Ohio (USA) ASM International, 2003. [Livre électronique] Disponible : ASM The Materials Information Society.
- [62] Site internet de *Azom*. [En ligne]. Disponible:
<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3365>. [Consulté le 9 août 2007].
- [63] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, New York (USA): Wiley, 1996.
- [64] D. A. Porter and K. E. Easterling, "Diffusion", in *Phase Transformation in Metals and Alloys*, chap.12, Cheltenham (UK): Nelson Thornes Ltd, 1992, pp. 60-106.
- [65] Site internet de *Abbott*. [En ligne]. Disponible:
<http://www.abbotfurnace.com/technology/sintering-fundamentals.html>.
[Consulté le 9 août 2007].
- [66] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 6th edition, (USA): John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [67] StatSoft, Inc., *STATISTICA*, version 6.0, [Logiciel], Tulsa, USA:
www.statsoft.com, 2001.
- [68] Metal Powder Industries Federation, "Method for Determination of Green Strength for Unsintered Compacted Powder Metallurgy Materials", *Metal Powder Industries Federation*, MPIF Standard 15, 1997.
- [69] Metal Powder Industries Federation, "Method for Determination of Density of Compacted of Sintered Powder Metallurgy Products", *Metal Powder Industries Federation*, MPIF Standard 42, 1997.

- [70] Metal Powder Industries Federation, "Method for Determination of Tap Density of Metal Powders", *Metal Powder Industries Federation*, MPIF Standard 46, 1992.
- [71] D. C. Joy, A. D. Jr, Romig, J. I. Goldstein, *Principles of Analytical Electron Microscopy*, New York (USA): Plenum Press, 1986, pp. 123-151 et 155-211.
- [72] Compounds of Chromium, *Web Elements*. [En ligne]. Disponible: <http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Cr/Cr2O3-1308389.html>. [Consulté le 9 août 2007].
- [73] ASTM International, "Standard test Method for Corrosion of Surgical Instruments", *ASTM International*, ASTM F 1089-87(1994)e1, 1994.

ANNEXES

A. “Standard test Method for Corrosion of Surgical Instruments”

Norme ASTM F1089-87 (1994): « Méthode d’essai normalisé de la corrosion d’instruments chirurgicaux » [73].

Cette norme couvre les procédures générales d’essais et d’évaluation des critères de résistance en corrosion d’instruments chirurgicaux fabriqués en aciers inoxydables et réutilisable en chirurgie. Les aciers inoxydables austénitiques (classe 3), martensitiques (classe 4) et à durcissement par précipitation (classe 5) sont soumis aux essais de bouillage (*boil test*) et du sulfate de cuivre. Les ferritiques (classe 6) ne font que le dernier essai.

L’essai en sulfate de cuivre (0,01% CuSO_4) est utilisé dans les aciers austénitiques pour la détection de l’appauvrissement en chrome aux joints de grain, suite à un traitement thermique ou un travail à froid inapproprié (phénomène de sensibilisation). Il consiste à immerger un instrument dans la solution, le rincer puis l’inspecter pour la présence de dépôt de cuivres aux joints de grains.

L’essai en eau bouillante est applicable aux aciers martensitiques, austénitiques et à durcissement par précipitation pour la détection de défauts de surfaces. Ce dernier consiste à mettre l’instrument dans l’eau bouillante, à le laisser séché à l’air ambiant puis à l’inspecter pour la présence de rouille.

B. Détails des analyses statistiques du plan de base

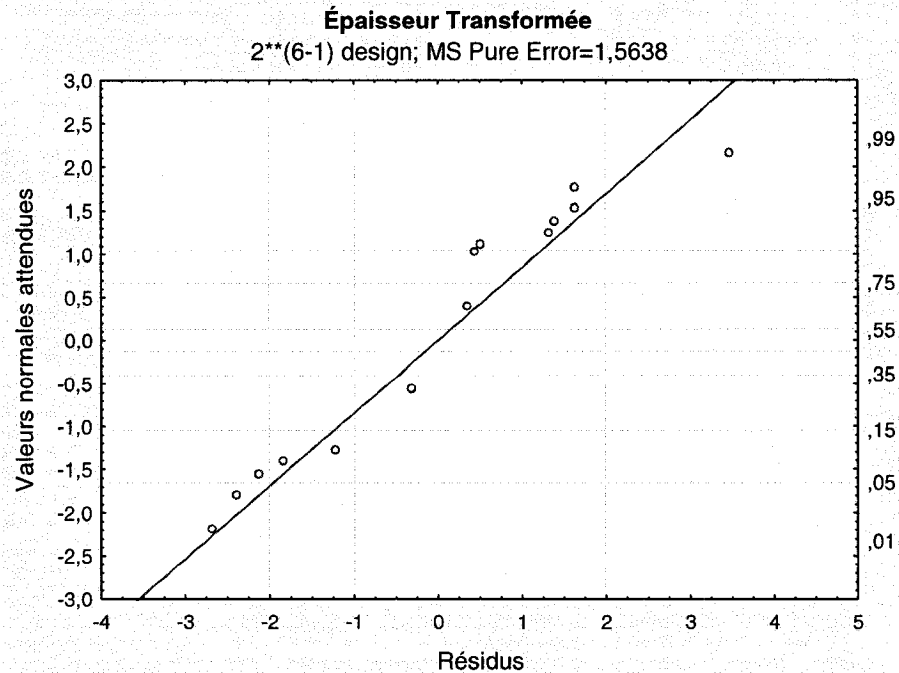


Figure B.1 : Distribution normale des résidus des variations d'épaisseur.

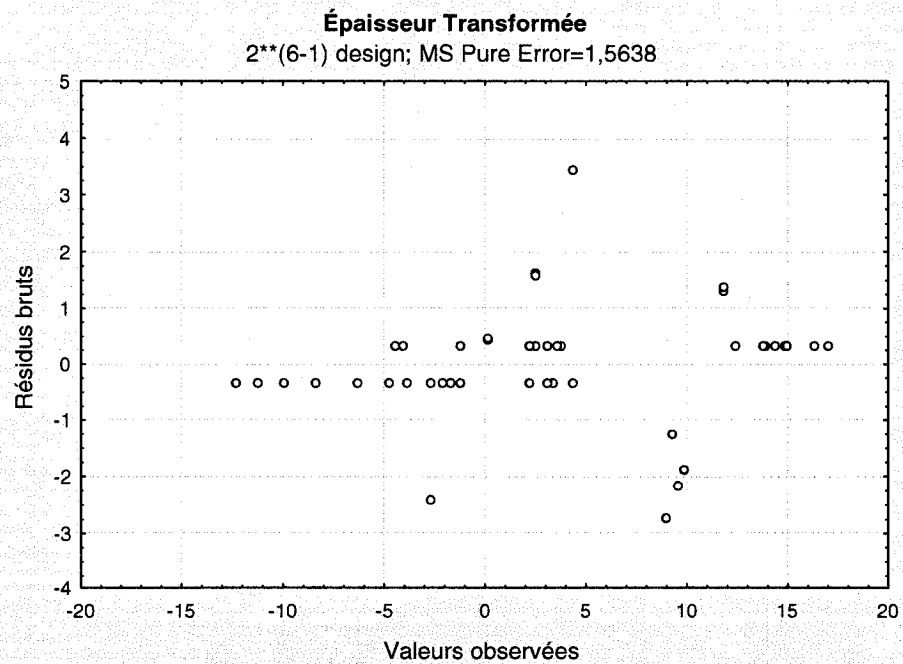


Figure B.2 : Résidus et valeurs observées des variations d'épaisseur.

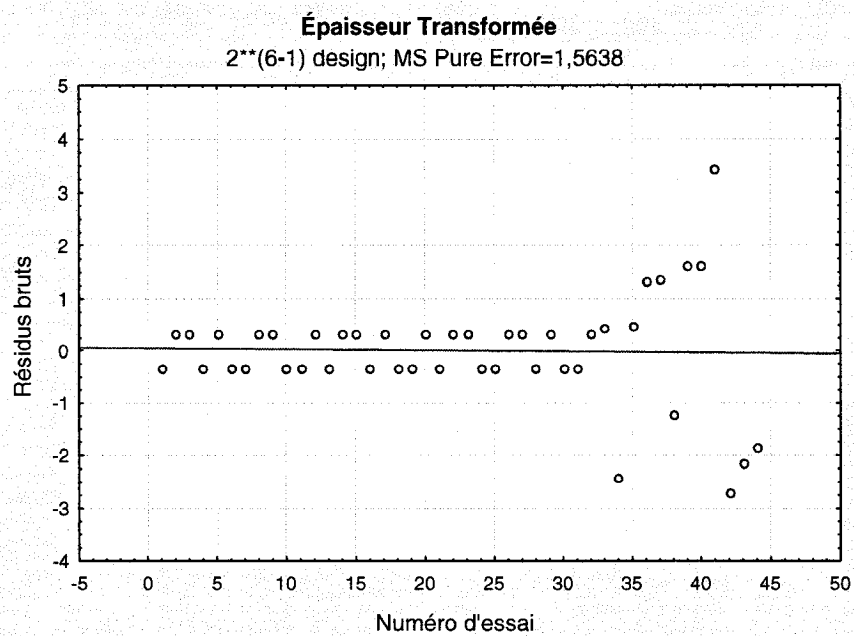


Figure B.3 : Résidus et lot d'essais des variations d'épaisseur.

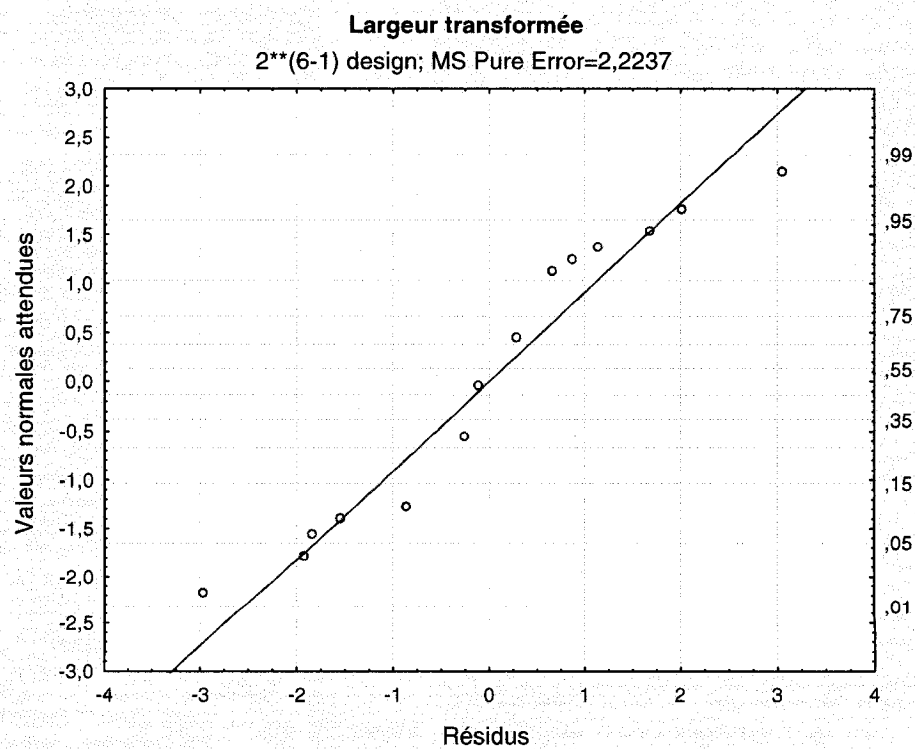


Figure B.4 : Distribution normale des résidus des variations de largeur.

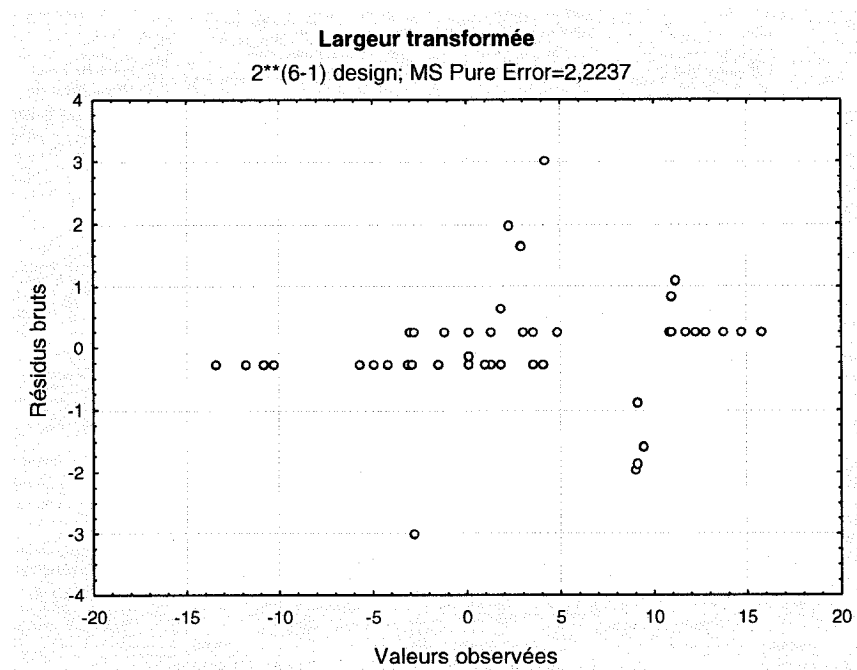


Figure B.5 : Résidus et valeurs observées des variations de largeur.

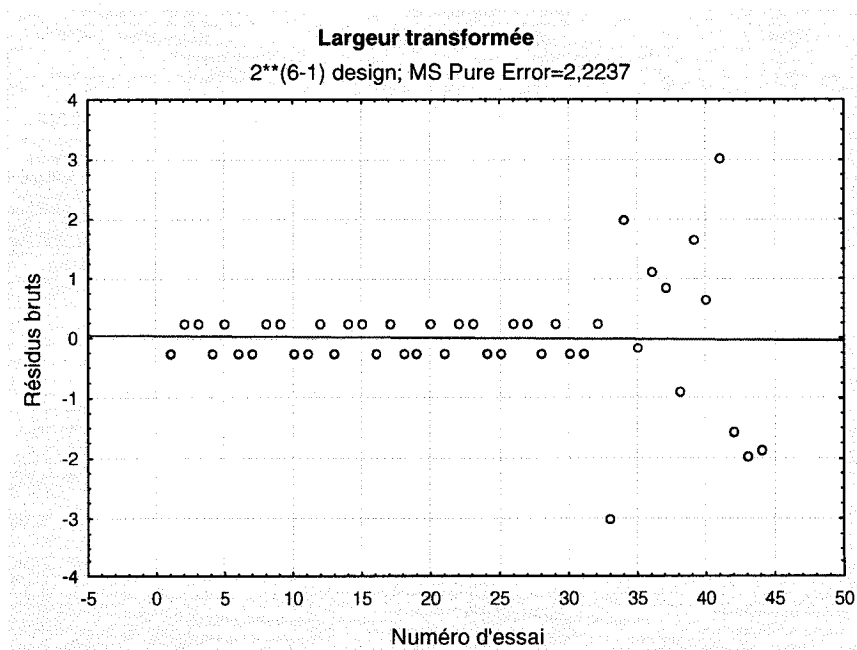


Figure B.6 : Résidus et lot d'essais des variations de largeur.

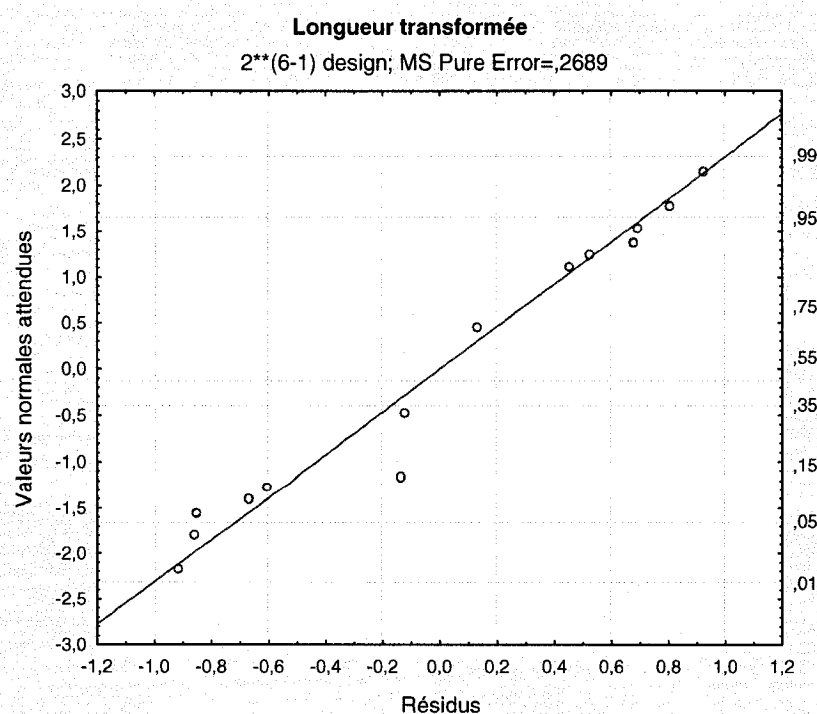


Figure B.7 : Distribution normale des résidus des variations de longueur.

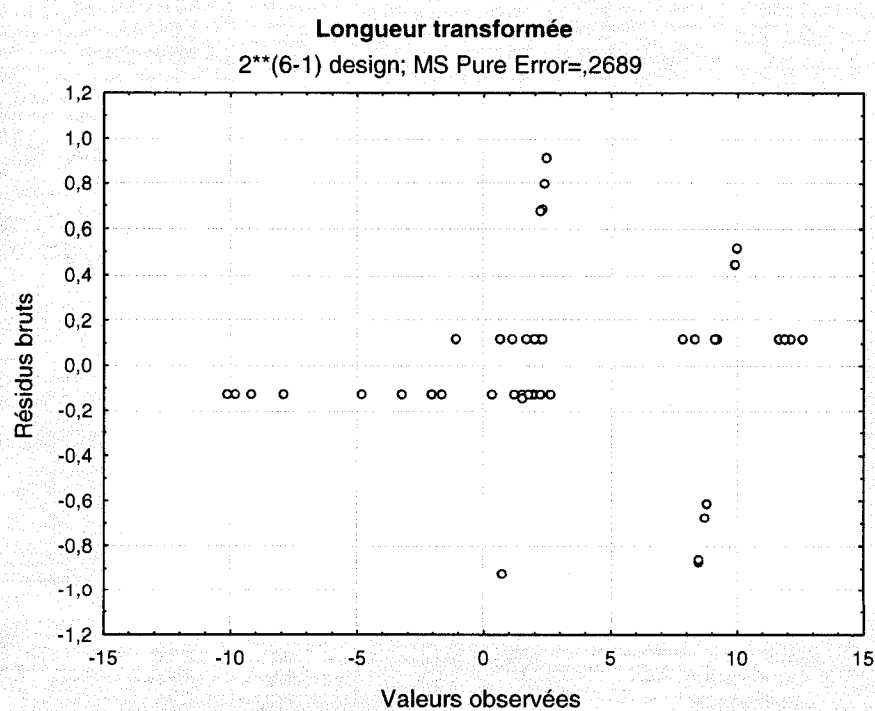


Figure B.8 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur.

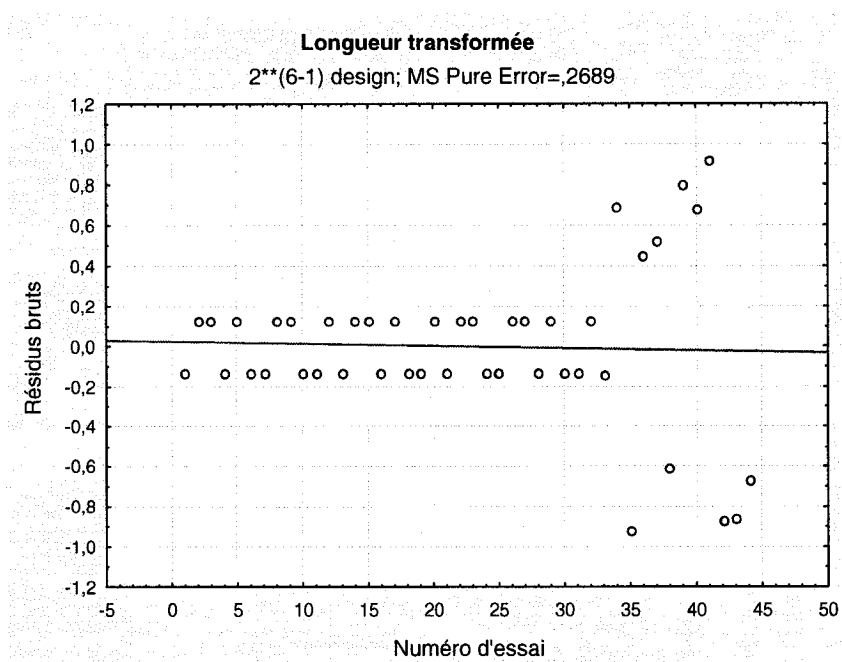


Figure B.9 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur.

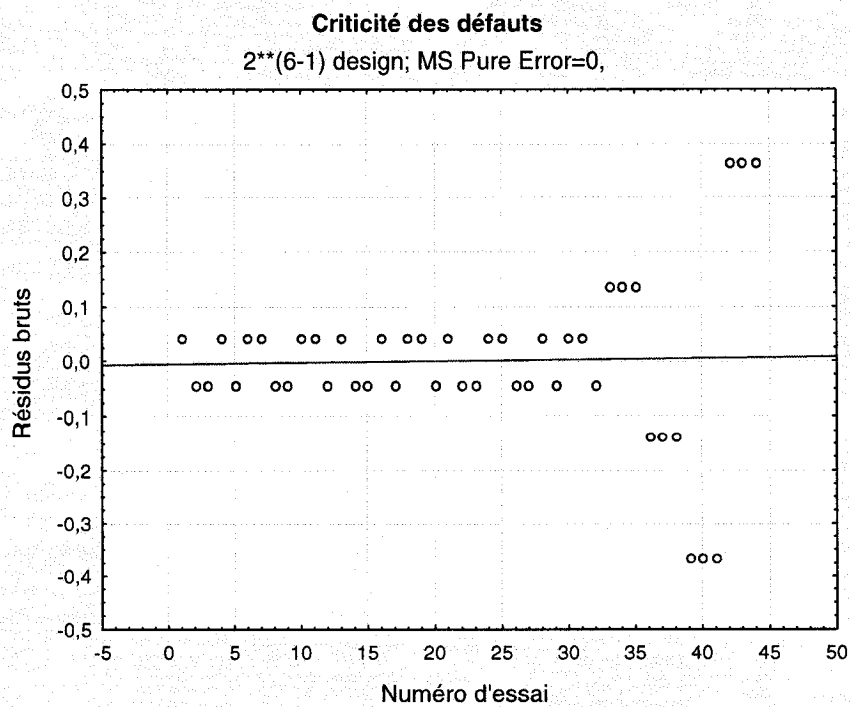


Figure B.10 : Résidus et lot d'essais de criticité de défauts.

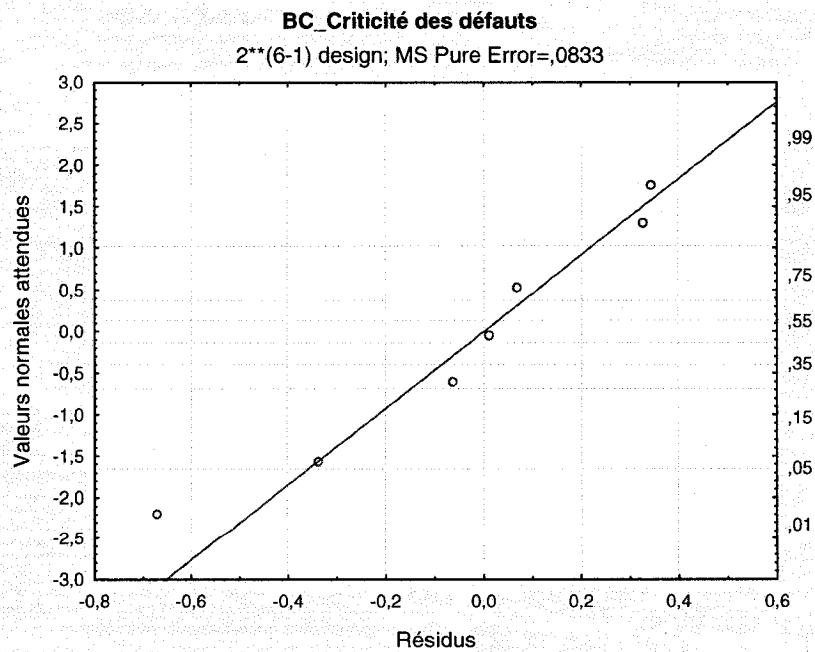


Figure B.11 : Distribution normale des résidus de BC_criticité de défauts.

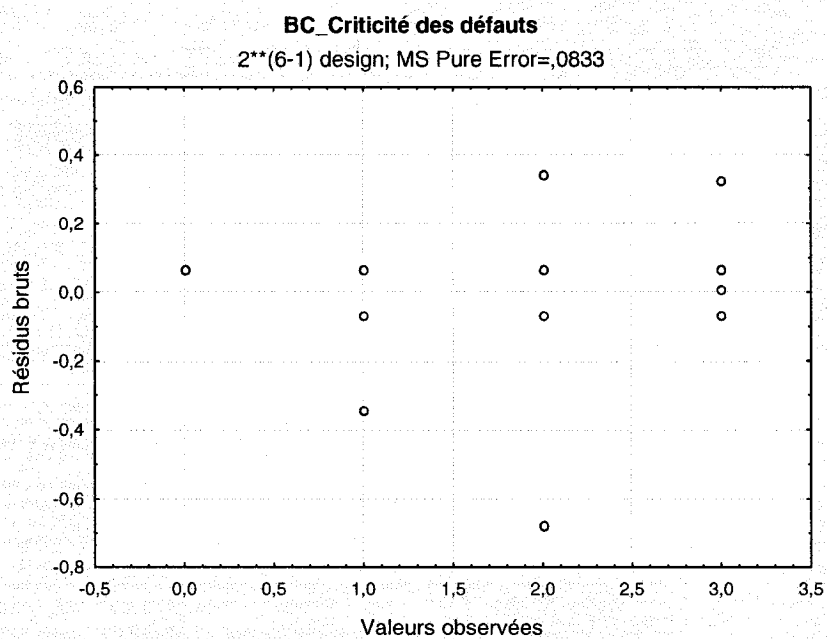


Figure B.12 : Résidus et valeurs observées de BC_criticité de défauts.

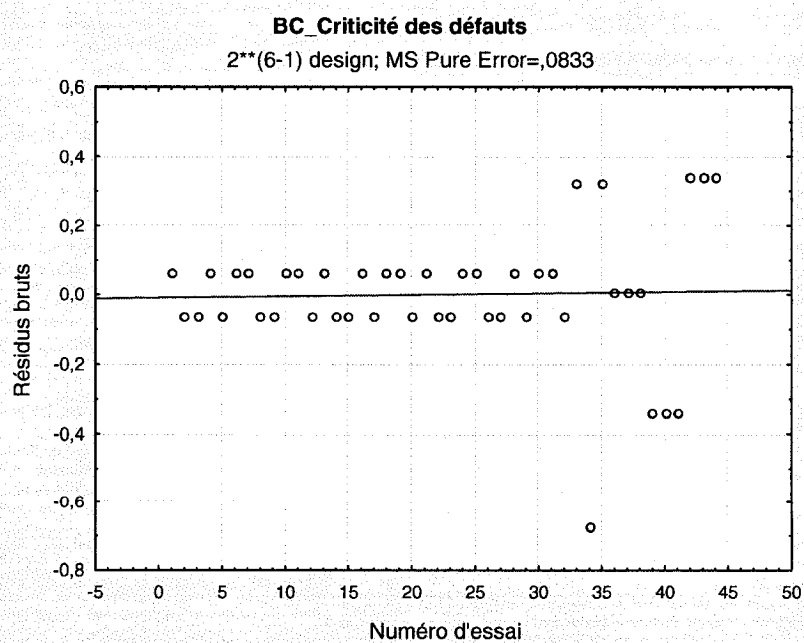


Figure B.13 : Résidus et lot d'essais de BC_criticité de défauts.

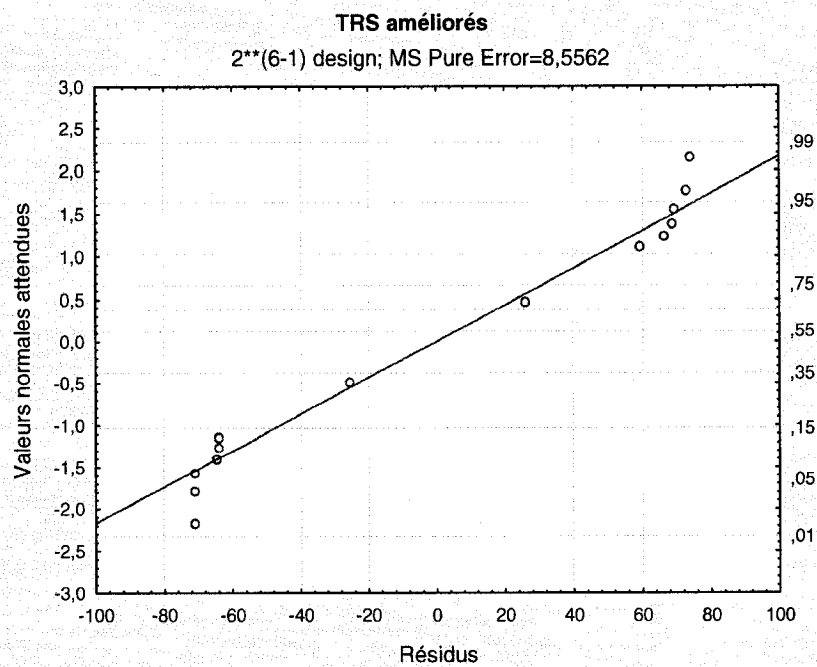


Figure B.14 : Distribution normale des résidus TRS améliorés.

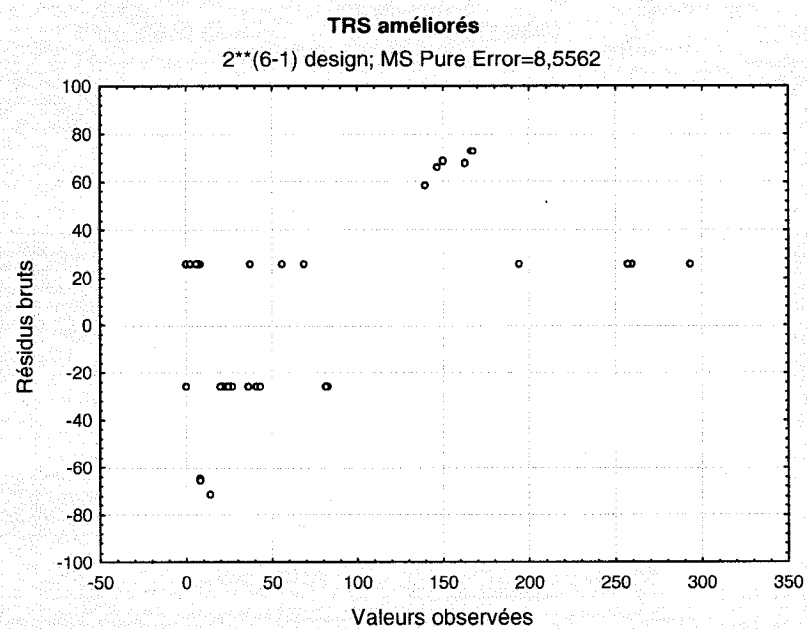


Figure B.15 : Résidus et valeurs observées des TRS améliorés.

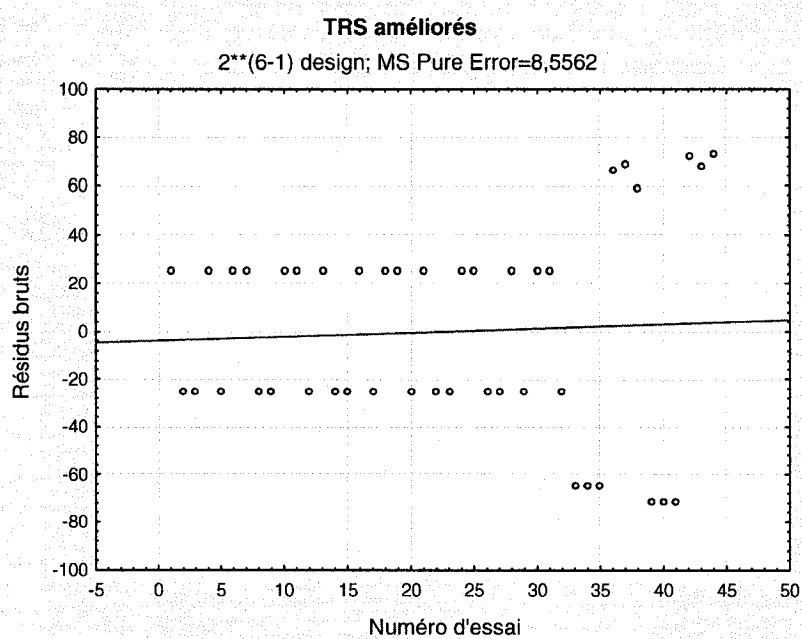


Figure B.16 : Résidus et lot d'essais des TRS améliorés.

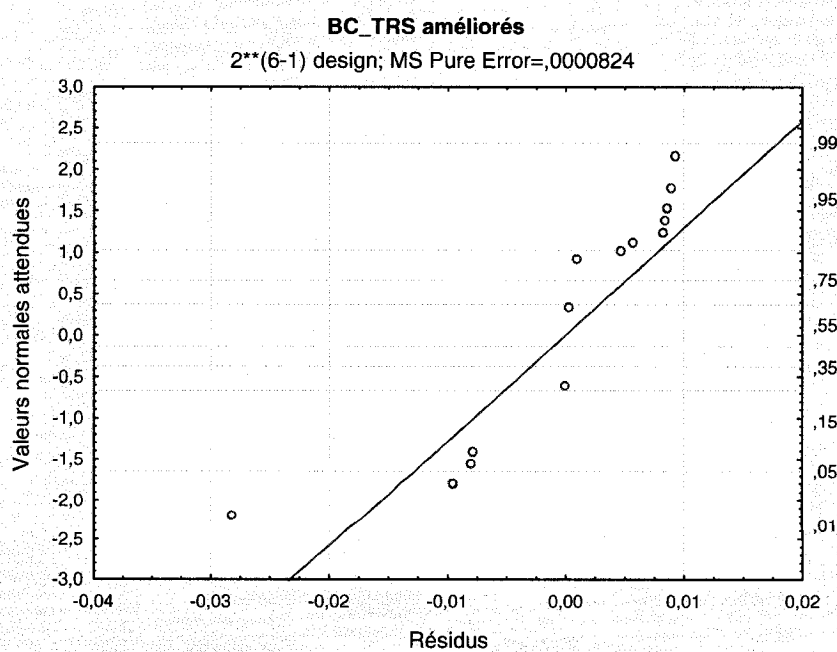


Figure B.17 : Distribution normale des résidus des BC_TRS améliorés.

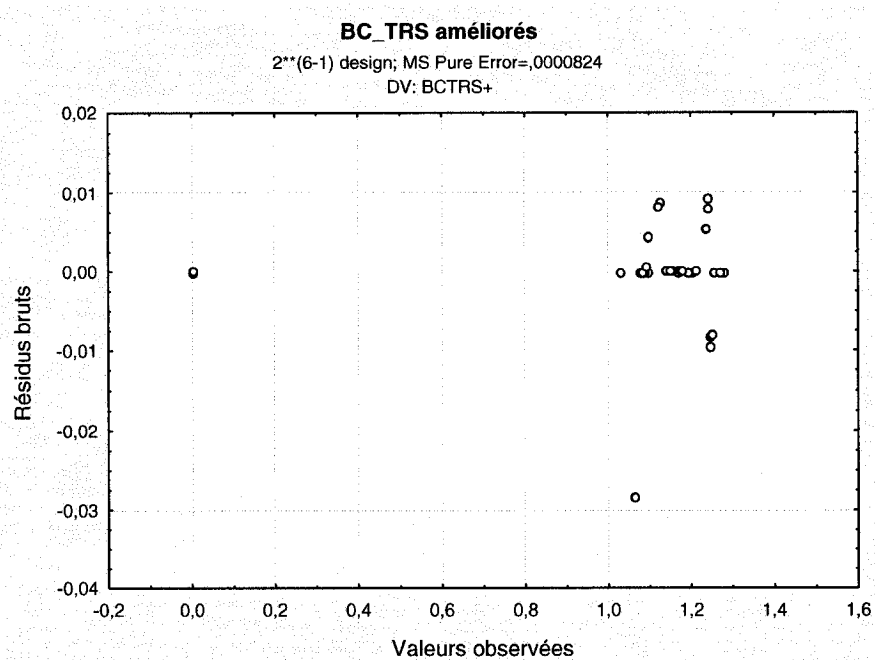


Figure B.18 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS améliorés.

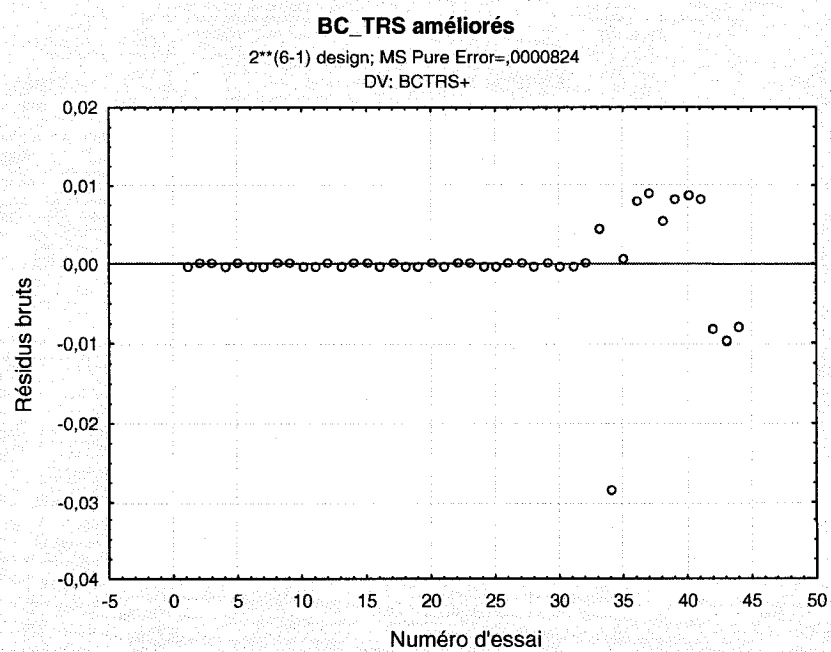


Figure B.19 : Résidus et lot d'essais des BC_TRS améliorés.

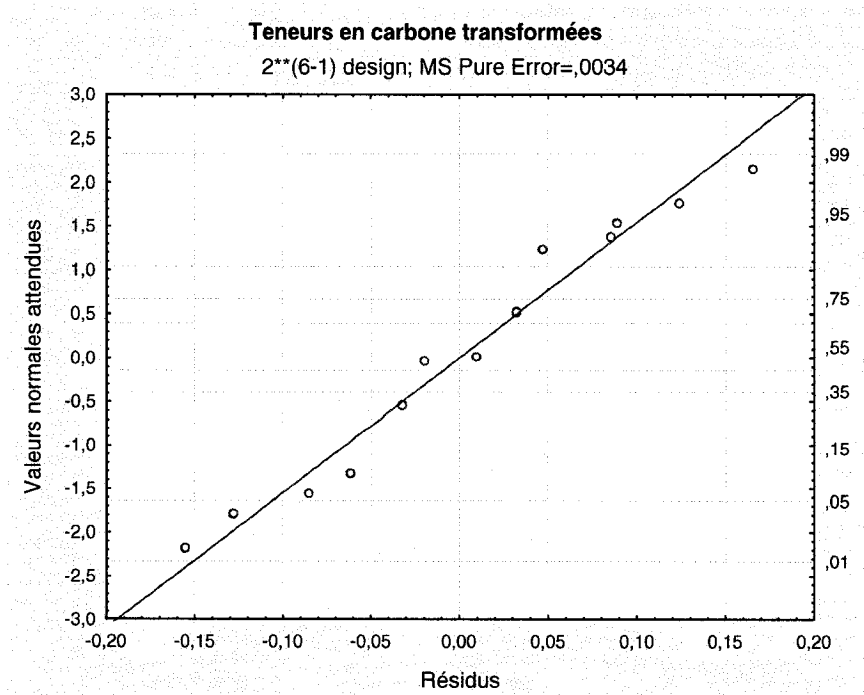


Figure B.20 : Distribution normale des résidus des teneurs massiques en carbone.

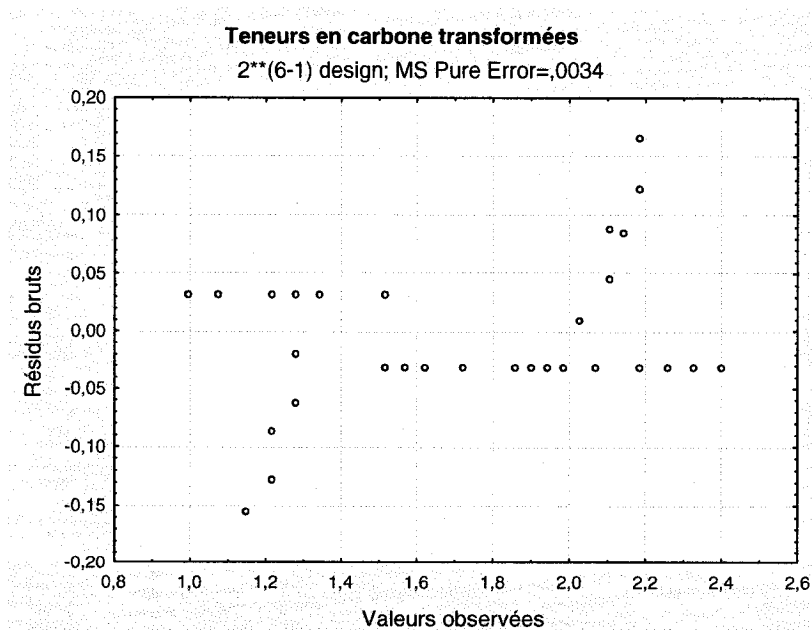


Figure B.21 : Résidus et valeurs observées des teneurs massiques en carbone.

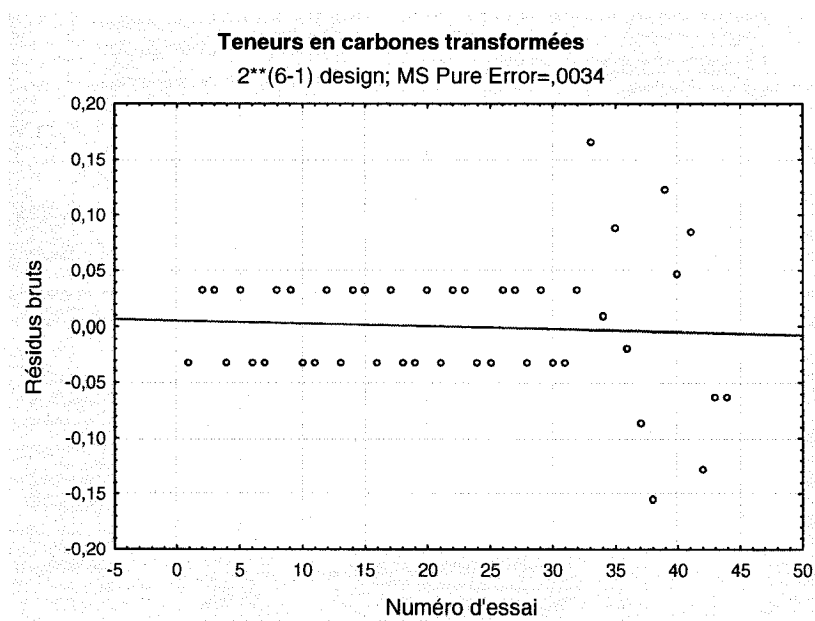


Figure B.22 : Résidus et lot d'essais des teneurs massiques en carbone.

C. Détails des analyses statistiques du plan de base sans centre

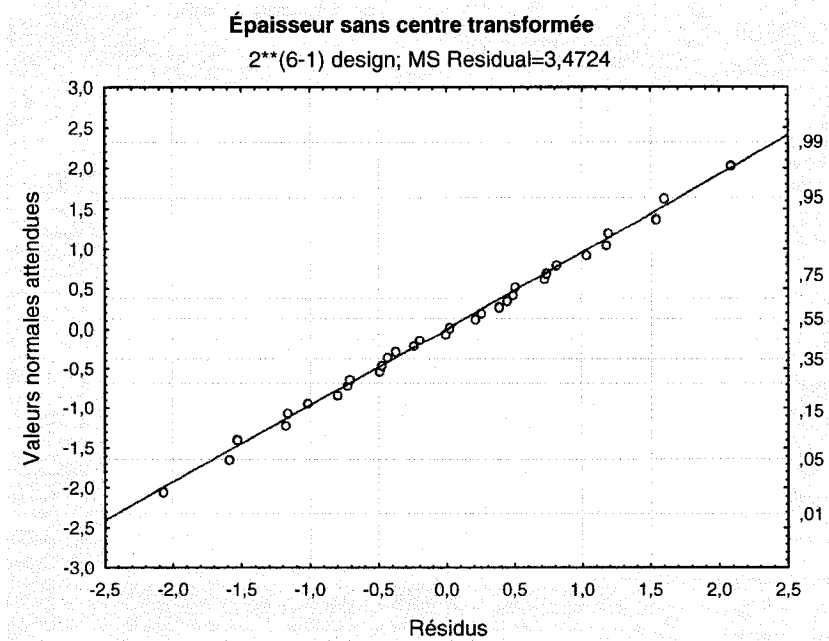


Figure C.1 : Distribution normale des résidus des variations d'épaisseur sans centre.

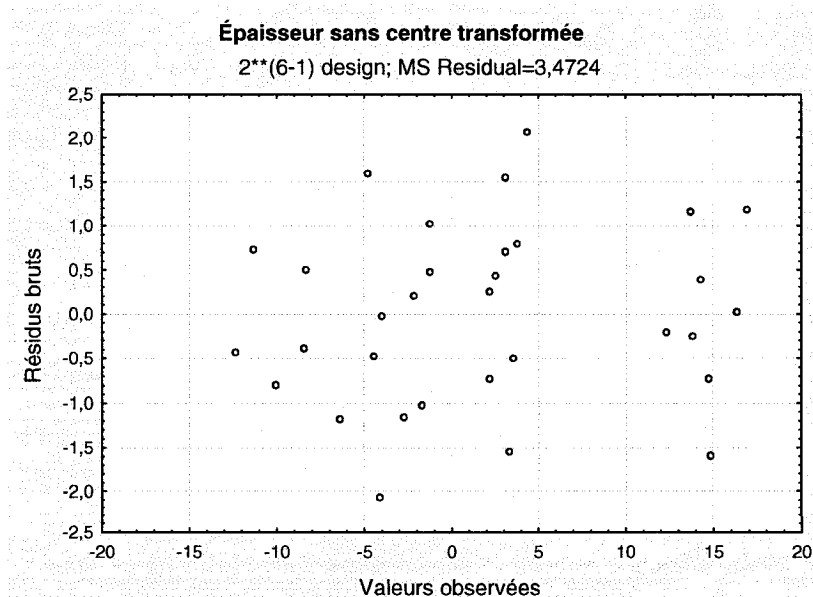


Figure C.2 : Résidus et valeurs observées des variations d'épaisseur sans centre.

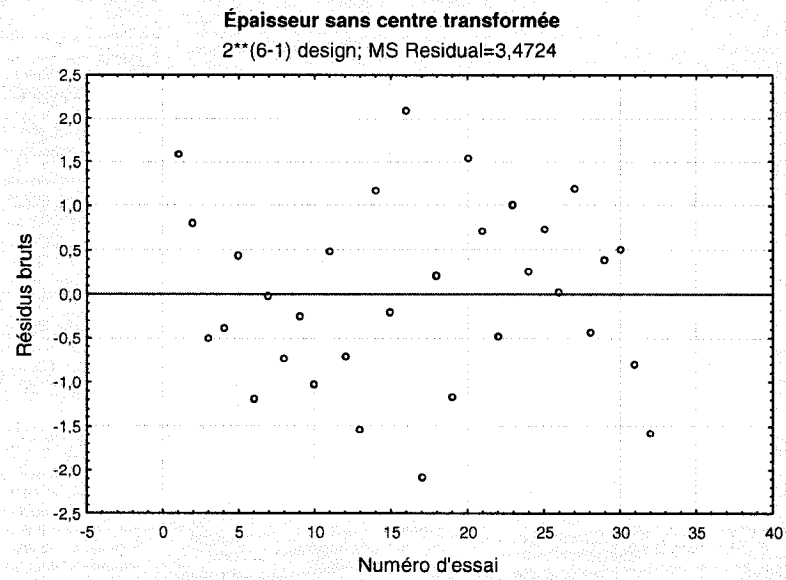


Figure C.3 : Résidus et lot d'essais des variations d'épaisseur sans centre.

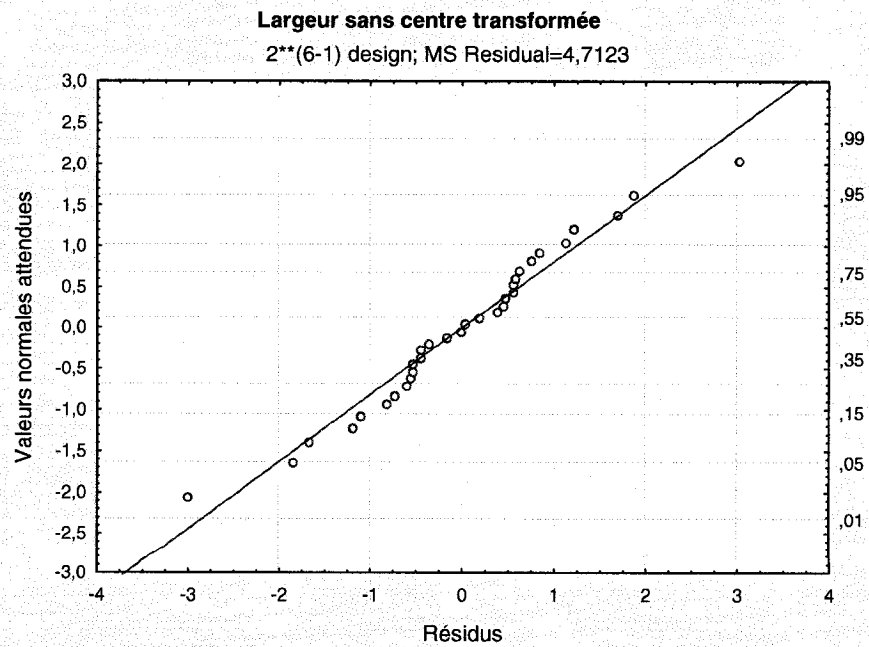


Figure C.4 : Distribution normale des résidus des variations de largeur sans centre.

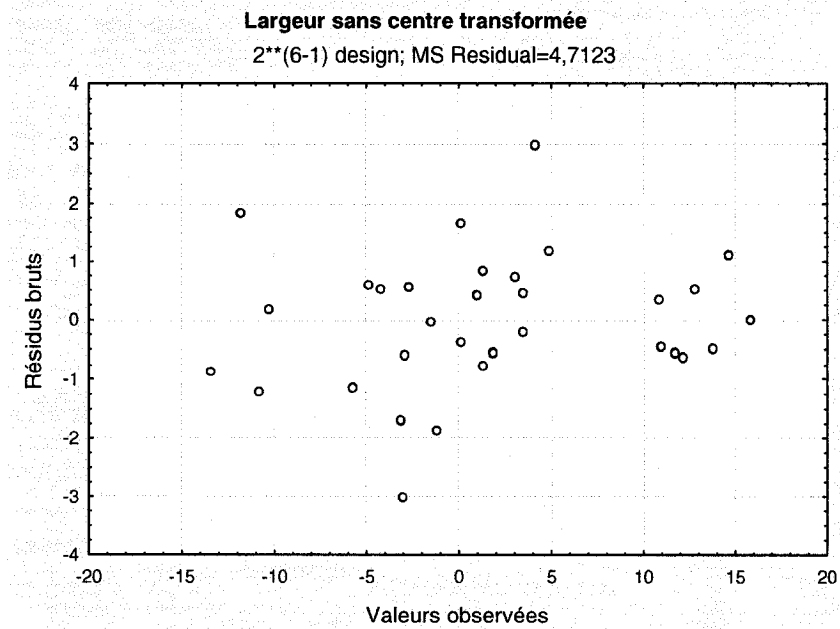


Figure C.5 : Résidus et valeurs observées des variations de largeur sans centre.

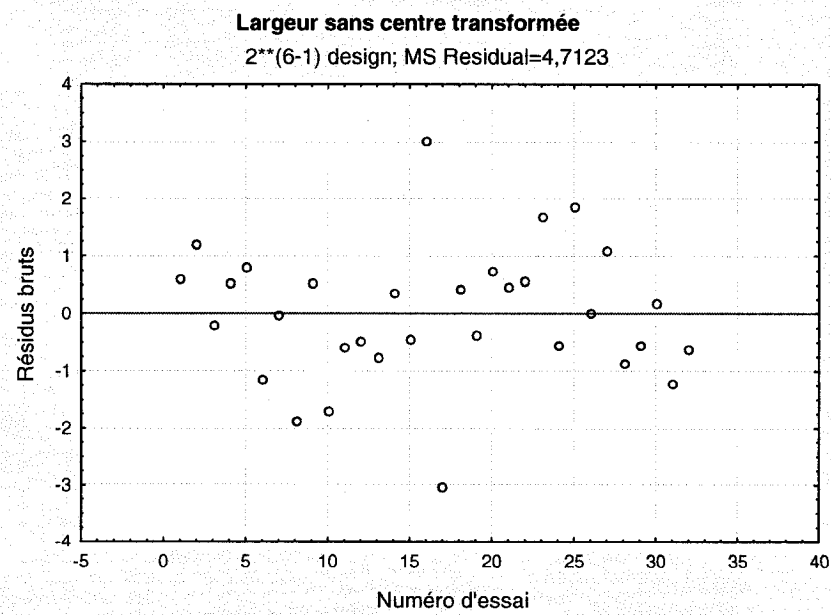


Figure C.6 : Résidus et lot d'essais des variations de largeur sans centre.

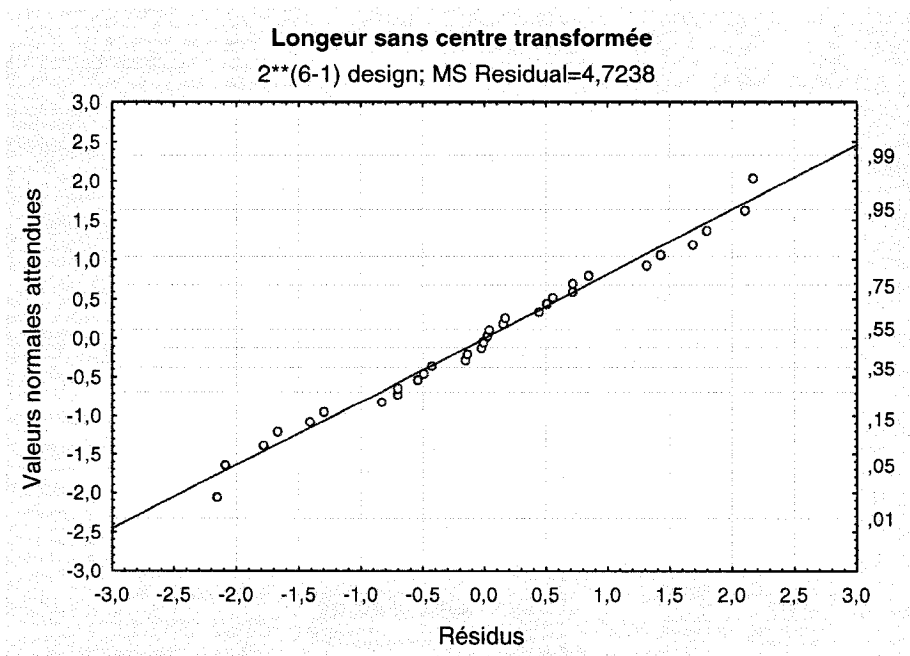


Figure C.7 : Distribution normale des résidus des variations de longueur sans centre.

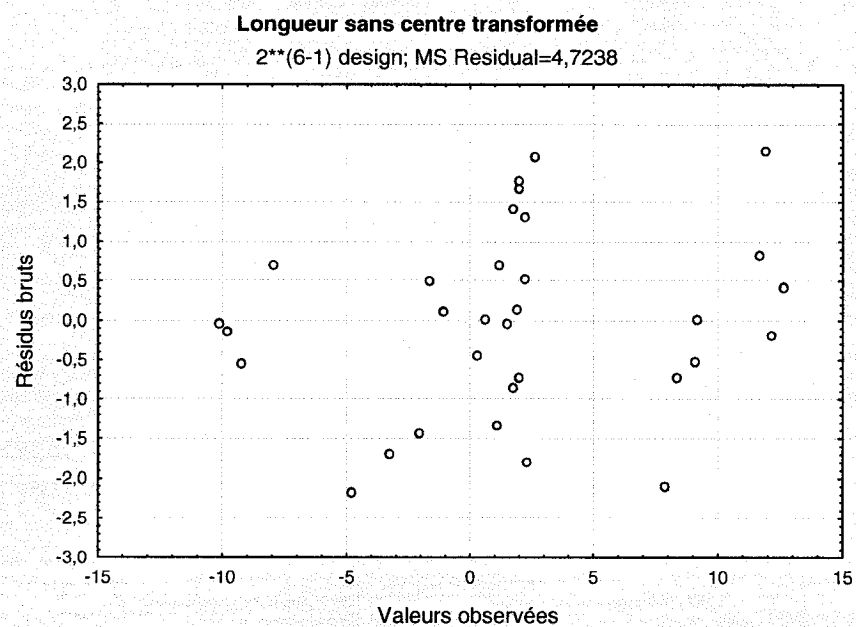


Figure C.8 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur sans centre.

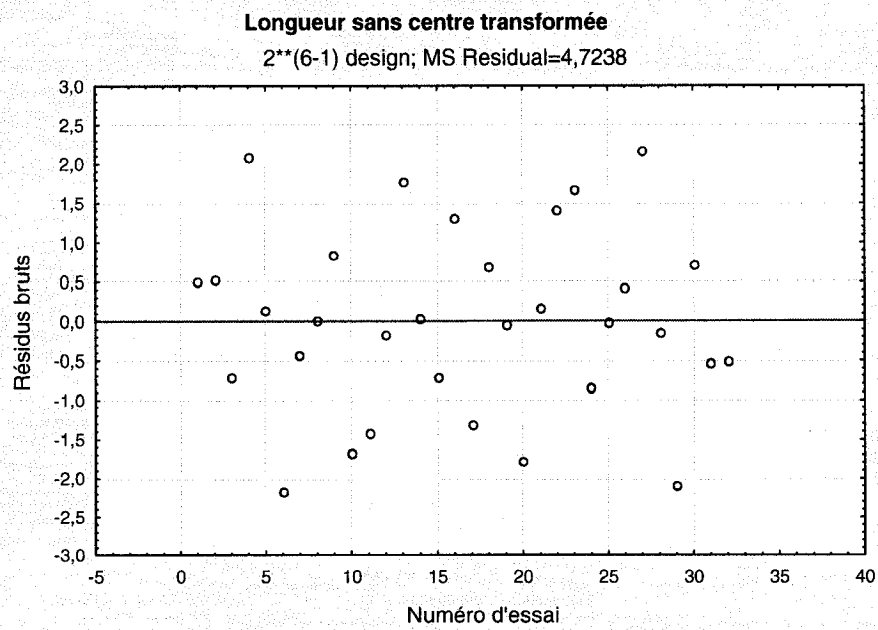


Figure C.9 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur sans centre.

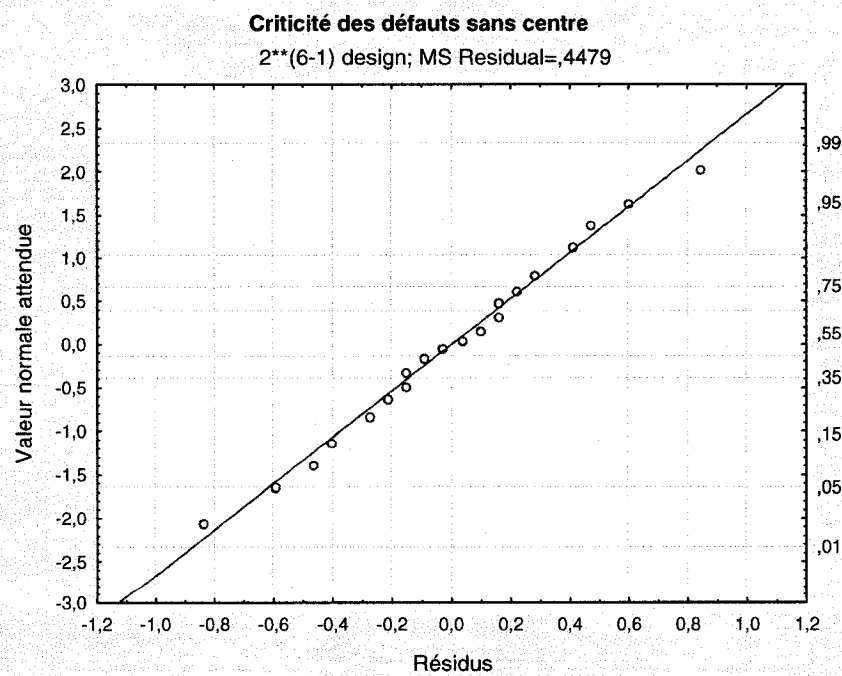


Figure C.10 : Distribution normale des résidus de criticité des défauts sans centre.

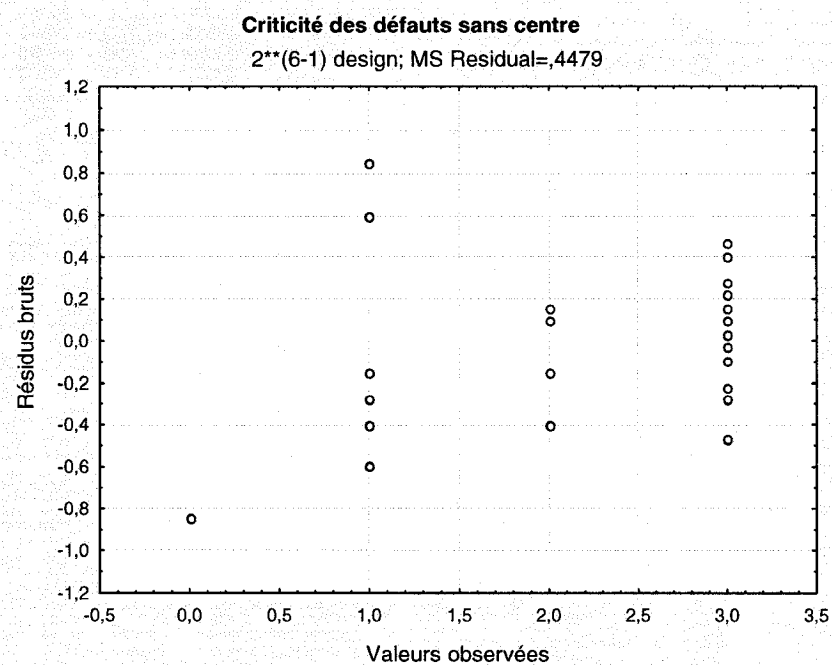


Figure C.11 : Résidus et valeurs observées de criticité des défauts sans centre.

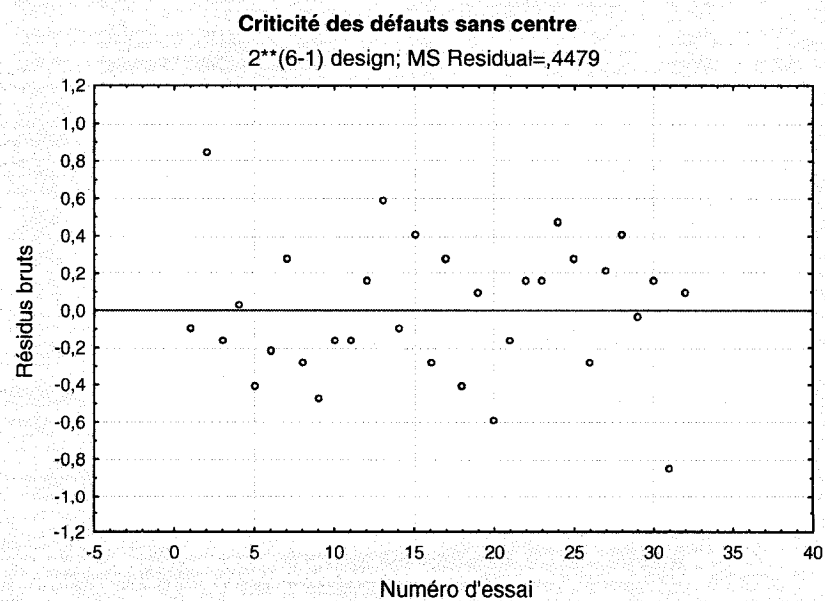


Figure C.12 : Résidus et lot d'essais de criticité des défauts sans centre.

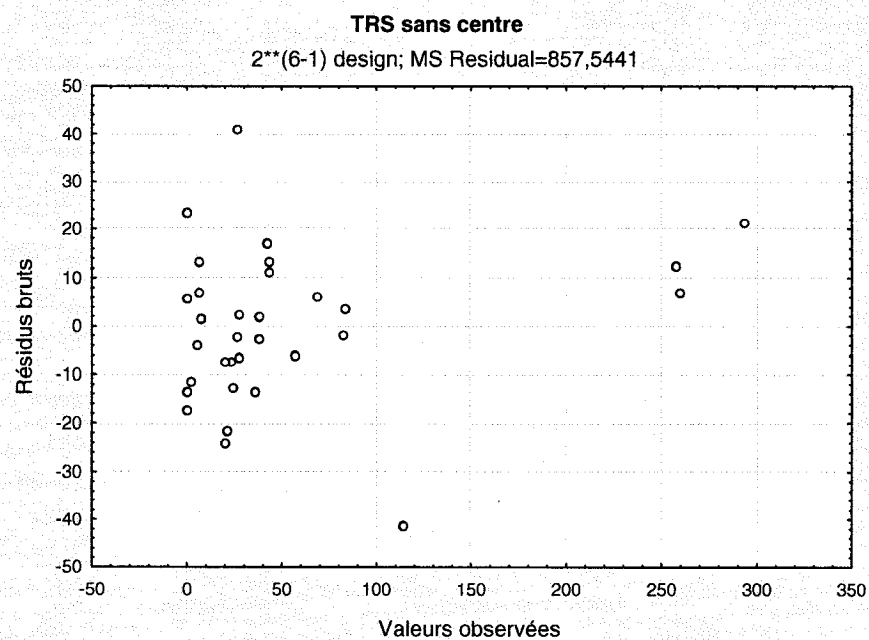


Figure C.13 : Résidus et les valeurs observées des TRS sans centre.

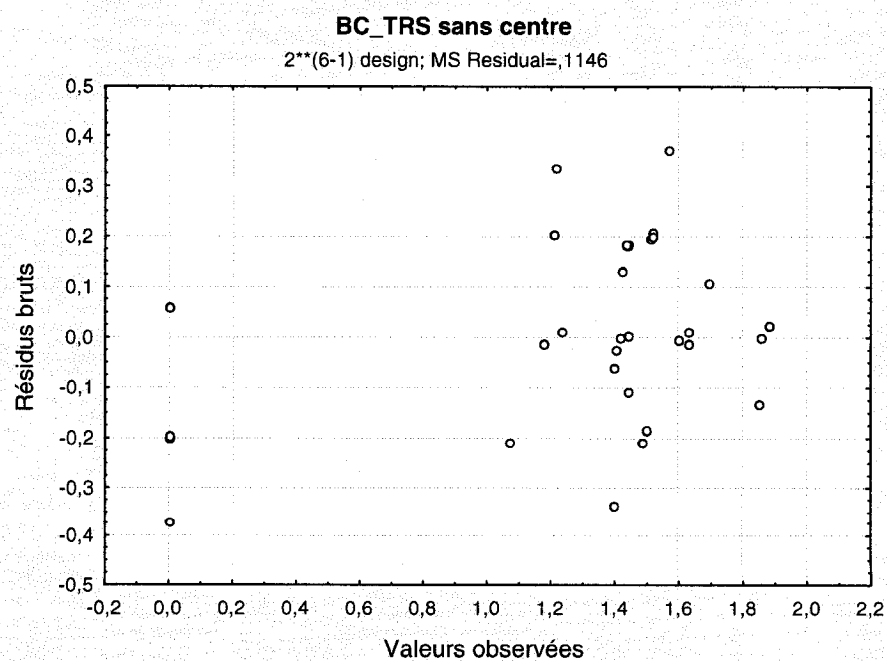


Figure C.14 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS sans centre.

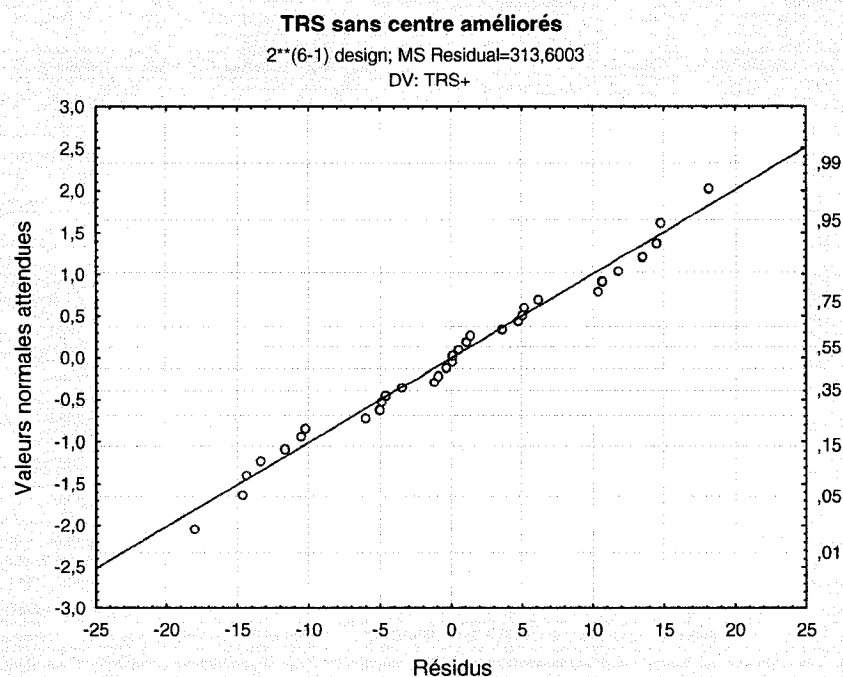


Figure C.15 : Distribution normale des résidus des TRS améliorés sans centre.

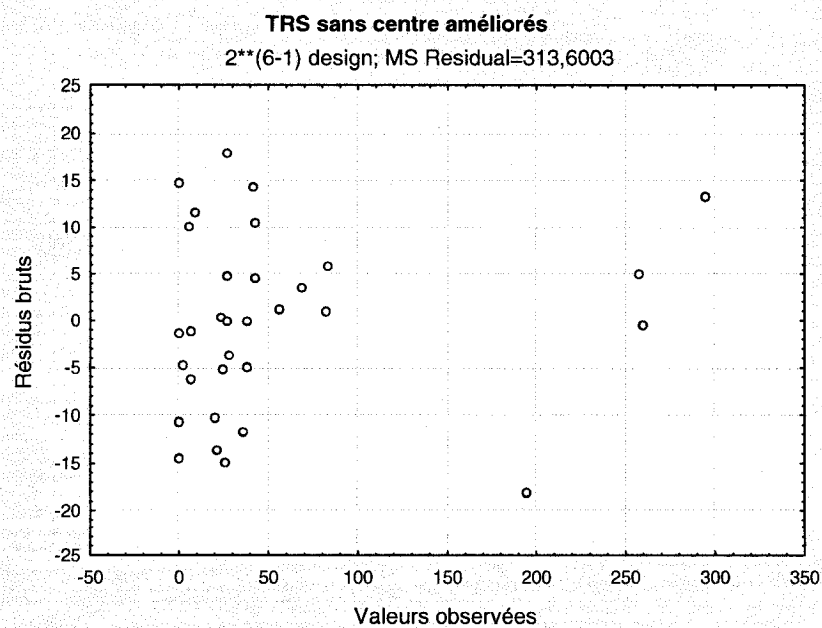


Figure C.16 : Résidus et valeurs observées des TRS améliorés sans centre.

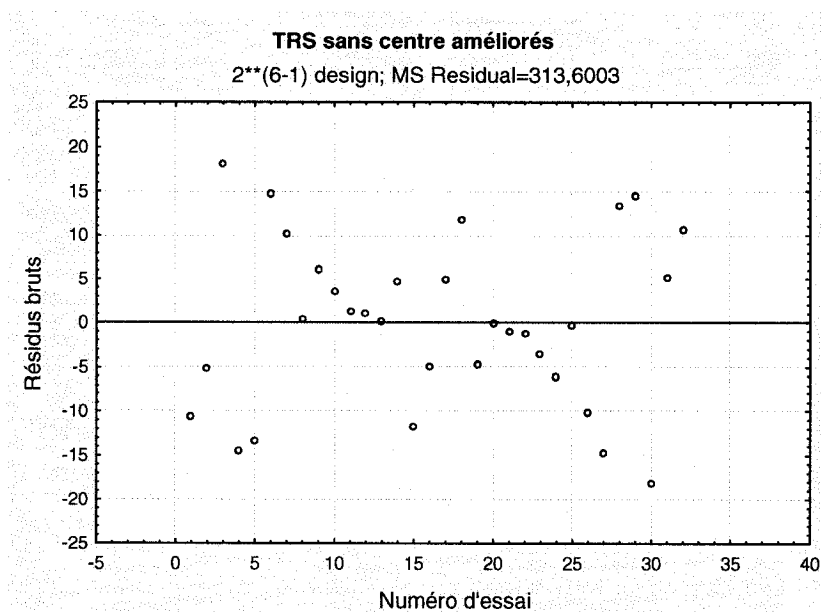


Figure C.17 : Résidus et lot d'essais des TRS améliorés sans centre.

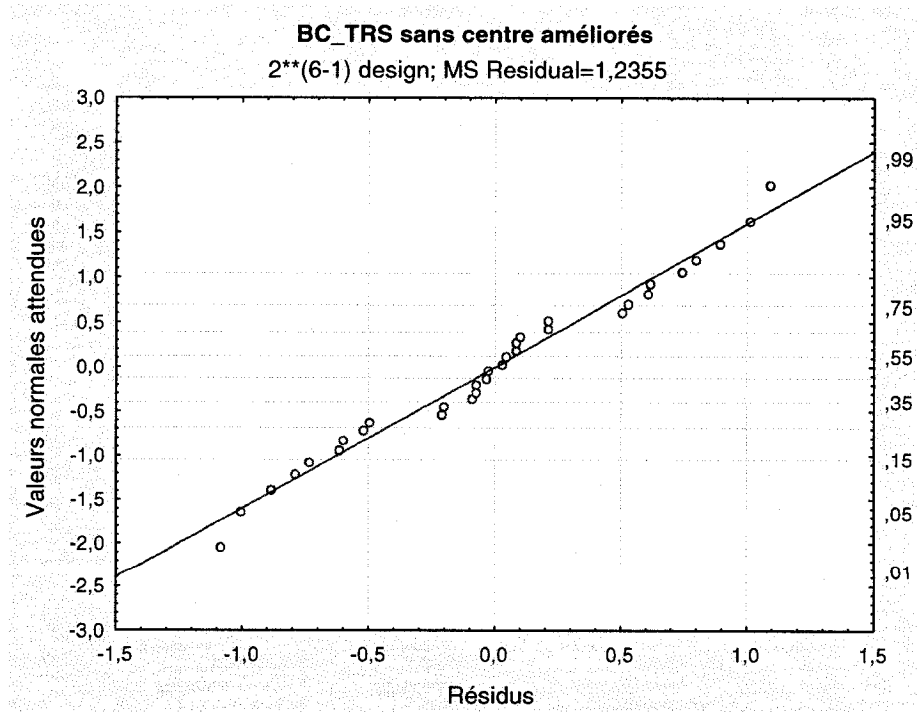


Figure C.18 : Distribution normale des résidus des BC_TRS améliorés sans centre.

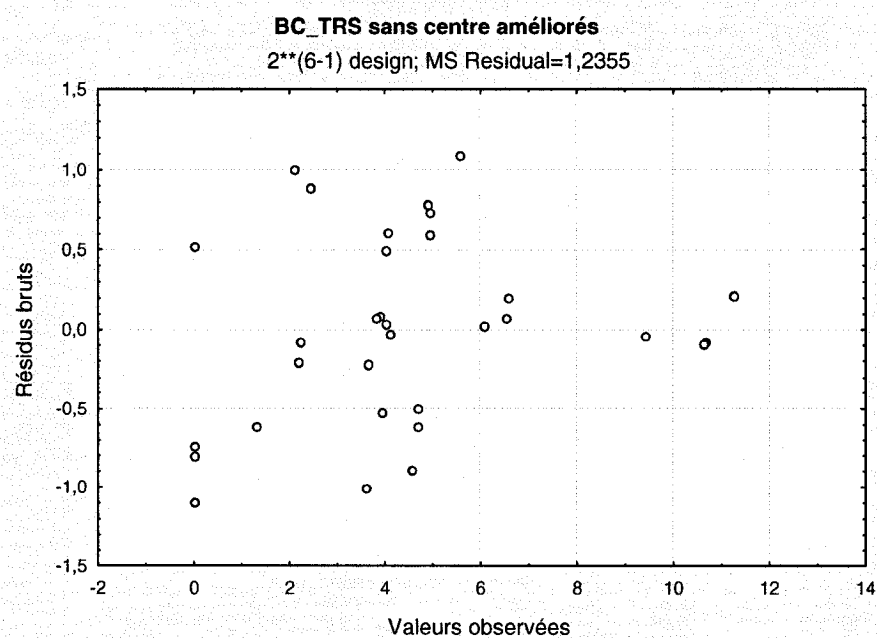


Figure C.19 : Résidus et valeurs observées des BC_TRS améliorés sans centre.

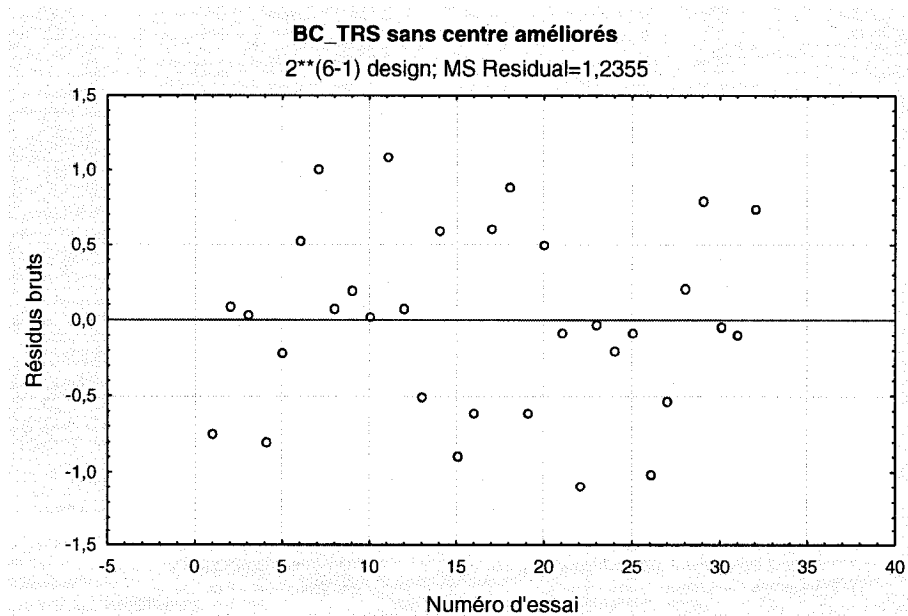


Figure C.20 : Résidus et lot d'essais des BC_TRS améliorés sans centre.

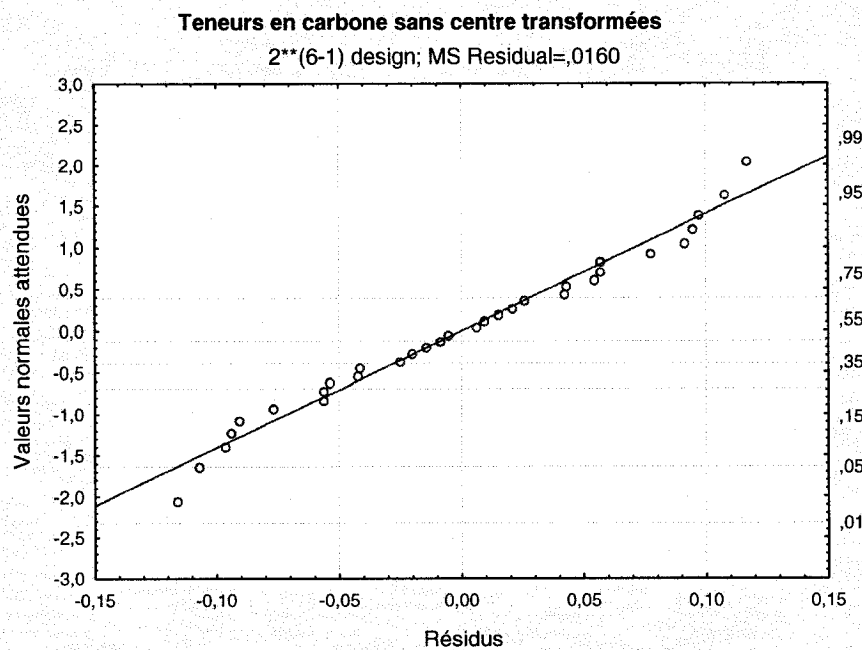


Figure C.21 : Distribution normale des résidus des teneurs massiques en carbone sans centre.

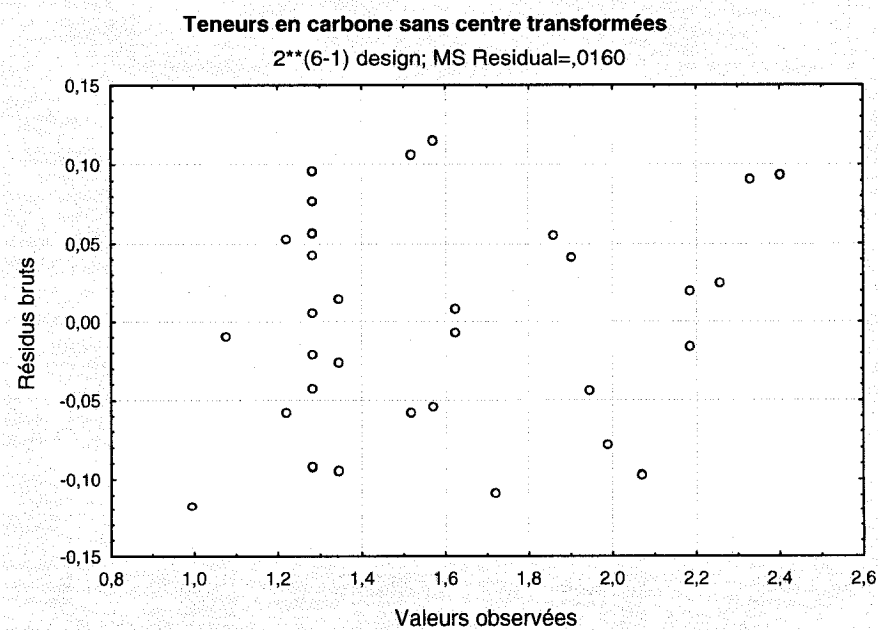


Figure C.22 : Résidus et valeurs observées des teneurs massiques en carbone sans centre.

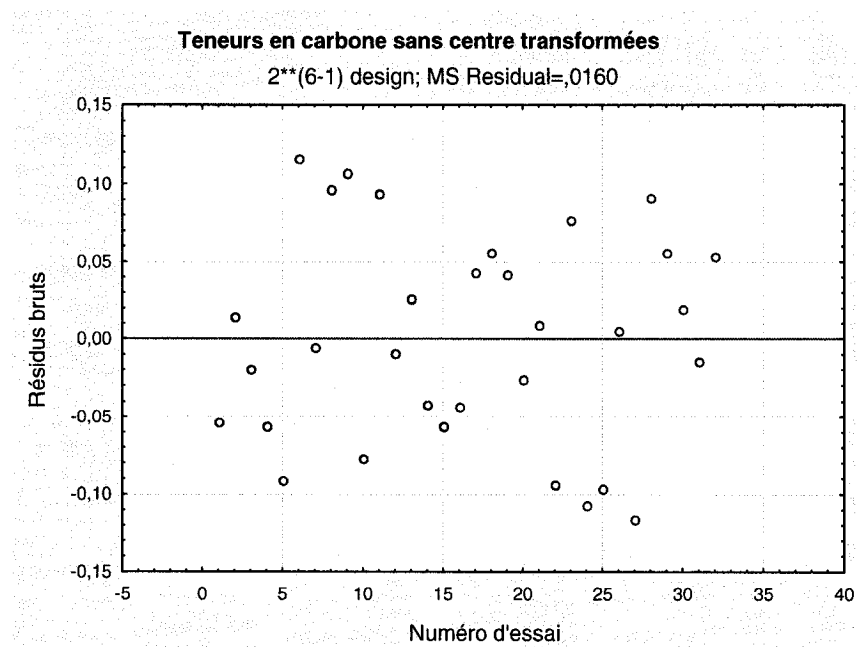


Figure C.23 : Résidus et lot d'essais des teneurs massiques en carbone sans centre.

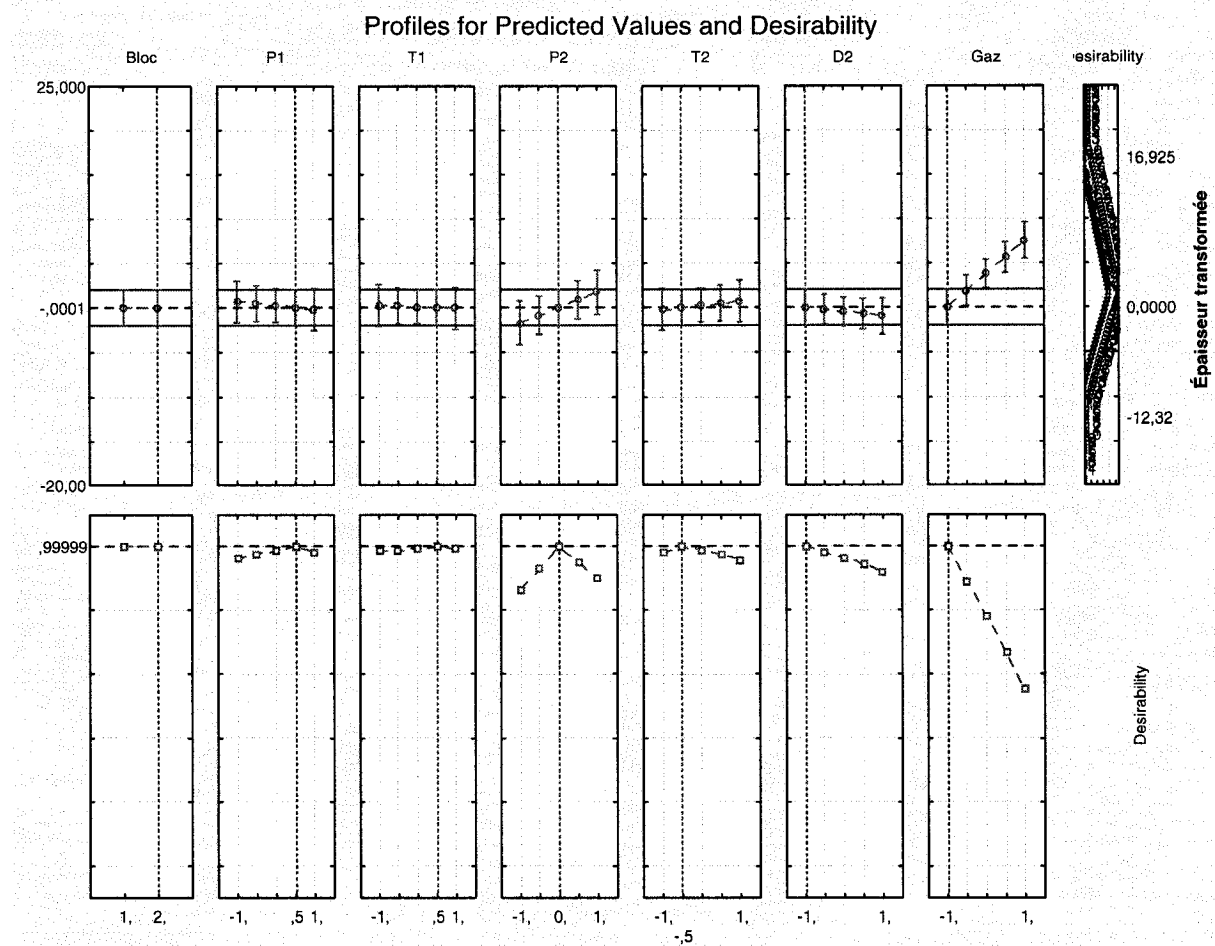


Figure C.24 : Désirabilité pour une variation d'épaisseur nulle.

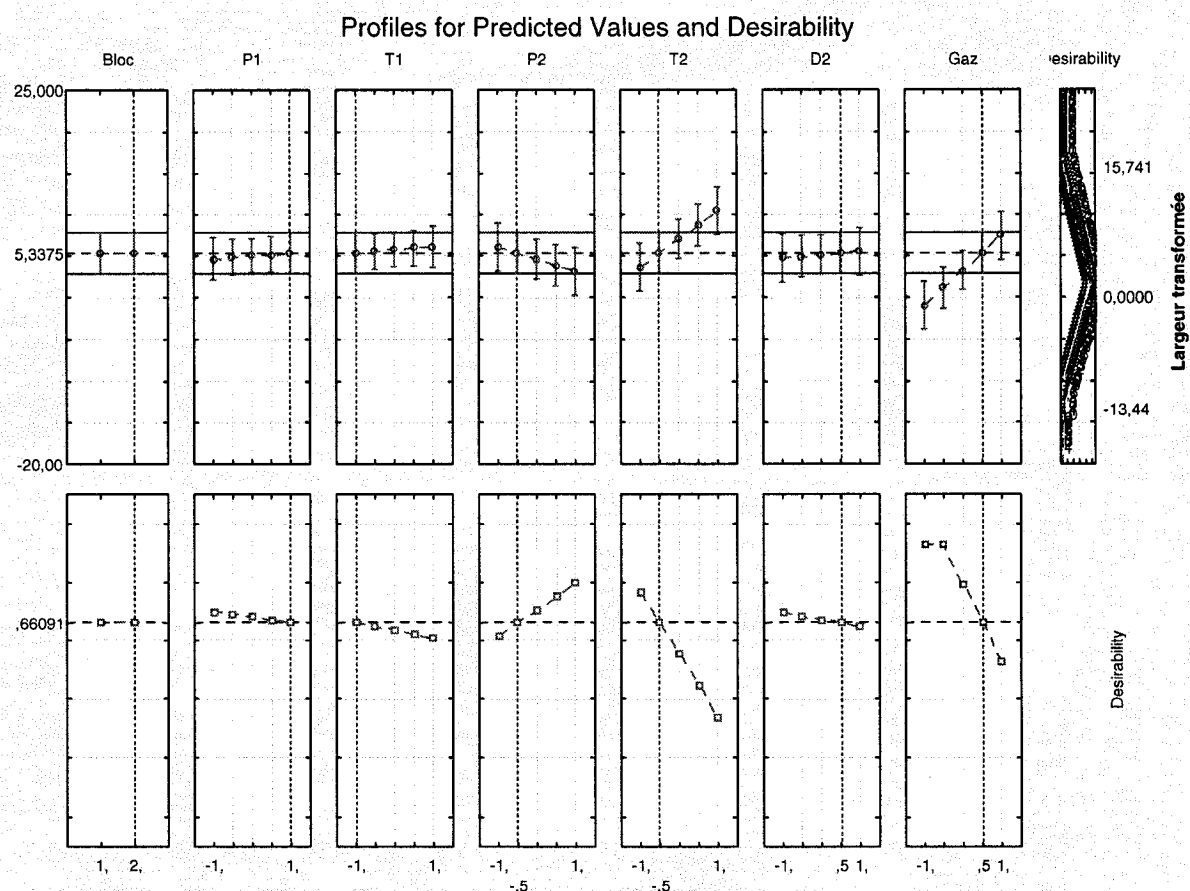


Figure C.25 : Désirabilité pour une variation de largeur nulle.

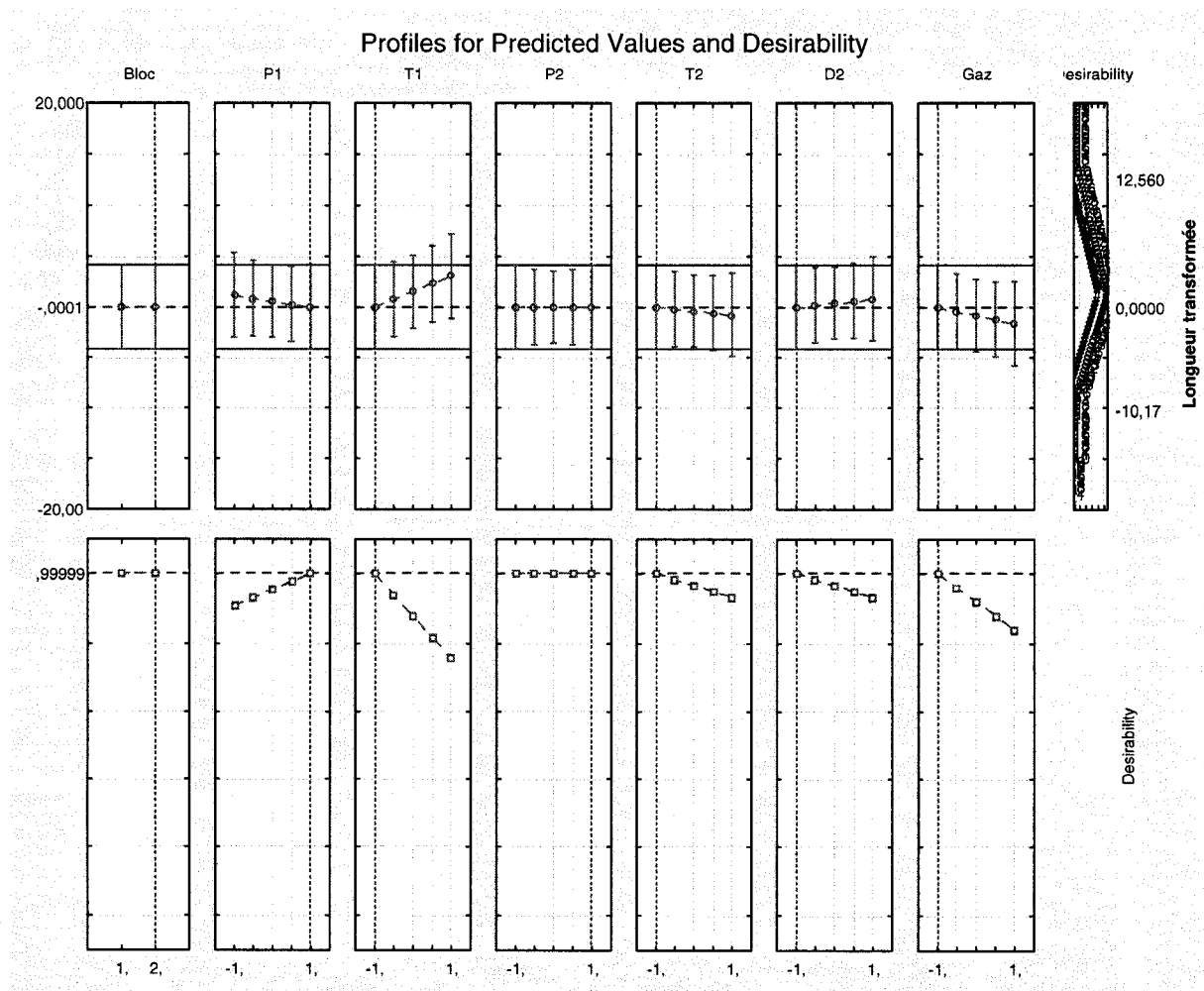


Figure C.26 : Désirabilité pour une variation de longueur nulle.

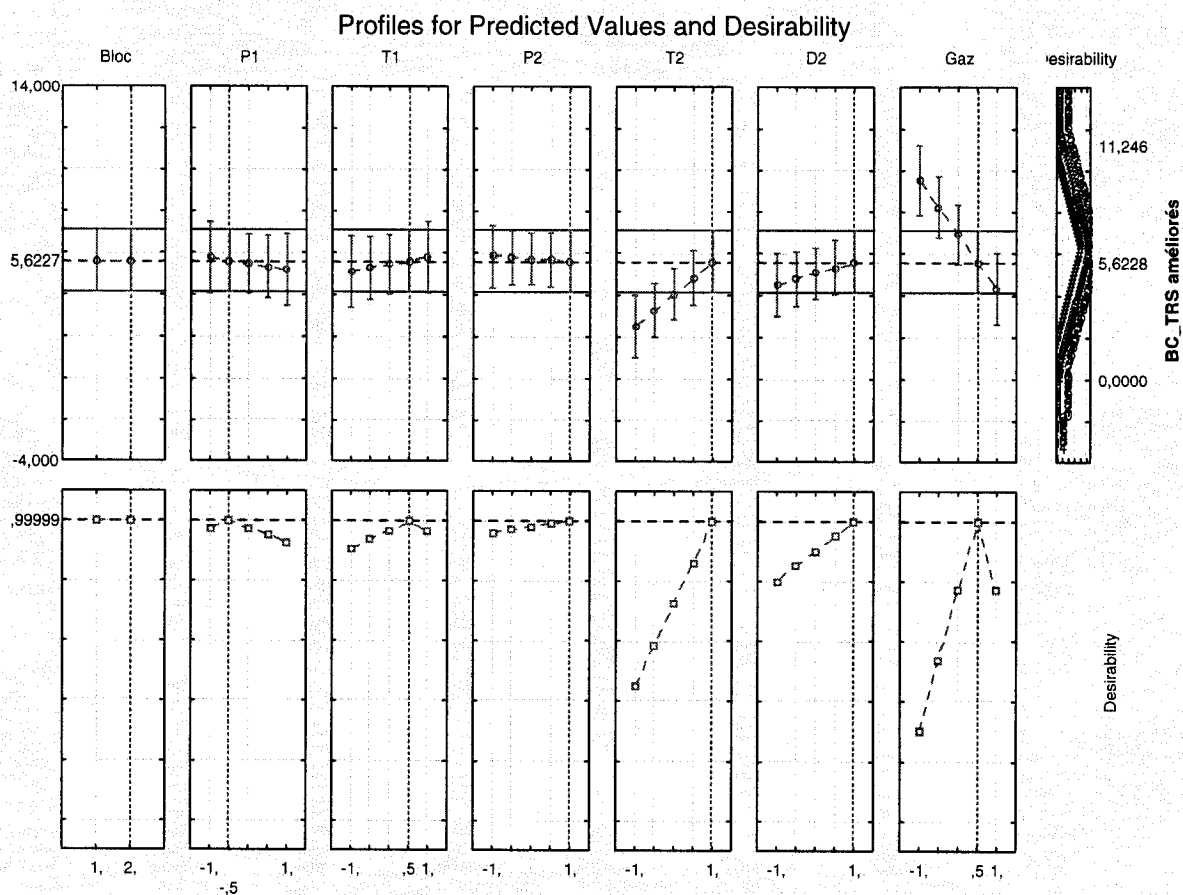


Figure C.27 : Désirabilité pour un TRS réel de 58 MPa.

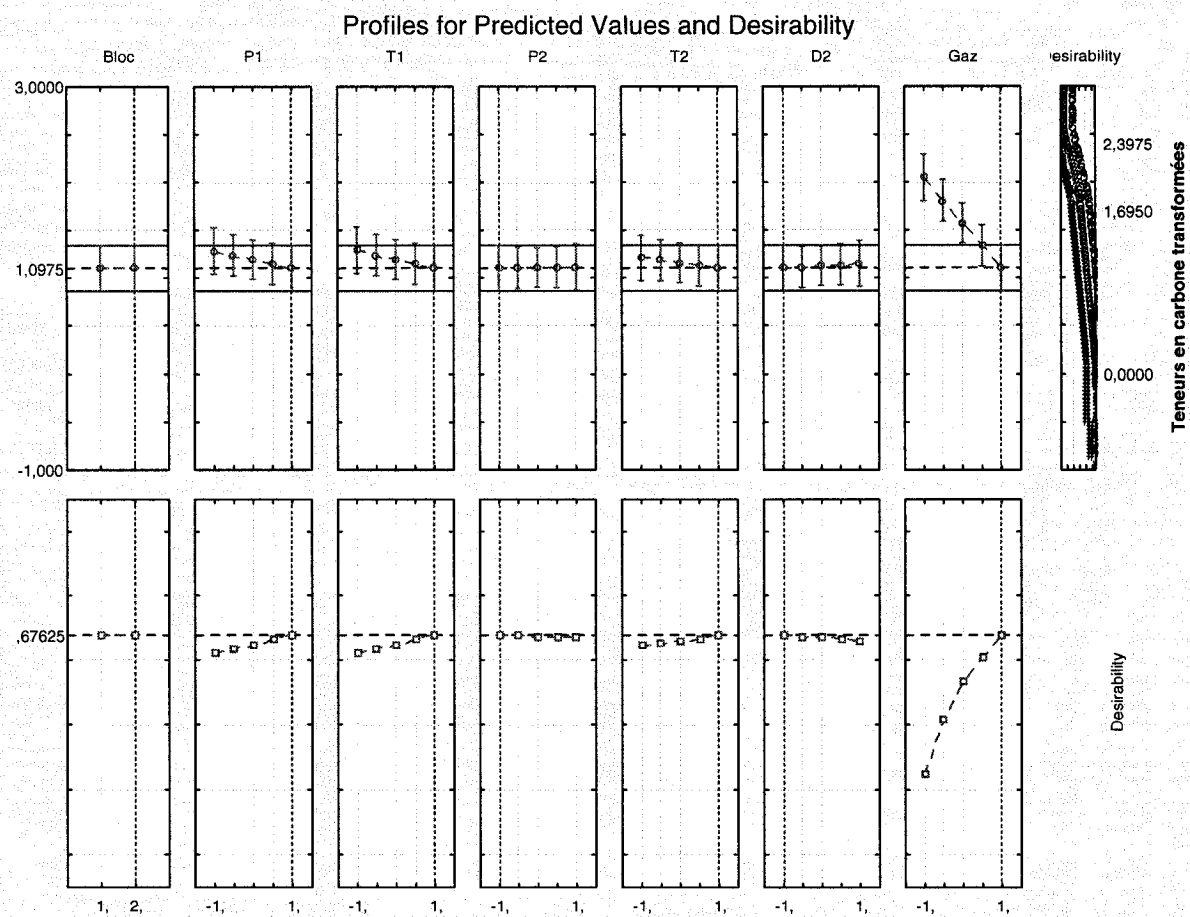


Figure C.28 : Désirabilité pour une teneur massique en carbone minimale.

D. Détails des analyses statistiques du plan de validation

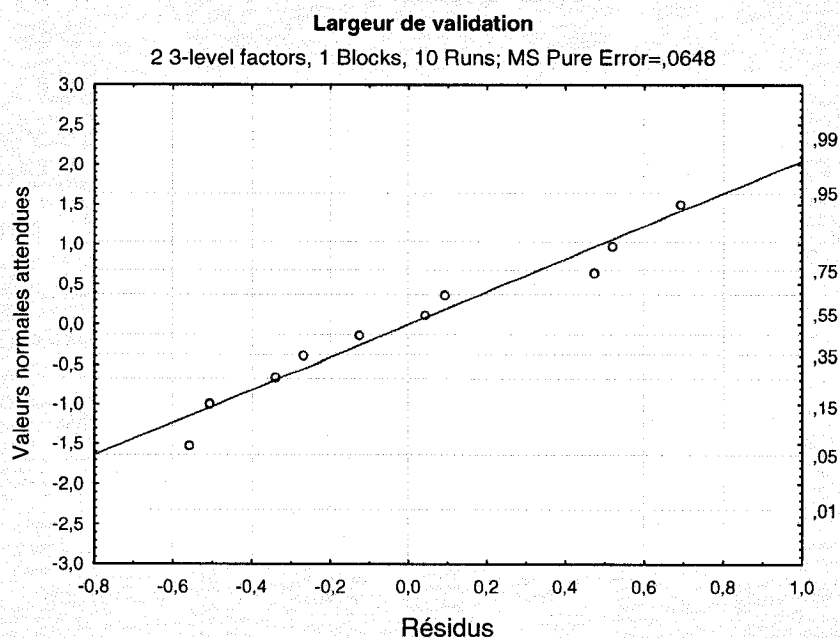


Figure D.1 : Distribution normale des résidus des variations de largeur du plan de validation.

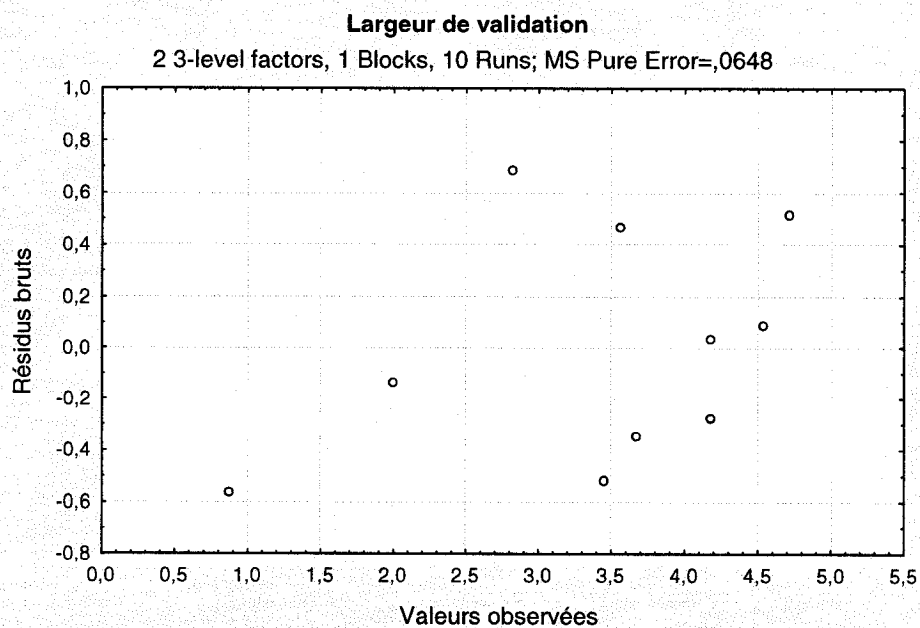


Figure D.2: Résidus et valeurs observées des variations de largeur du plan de validation.

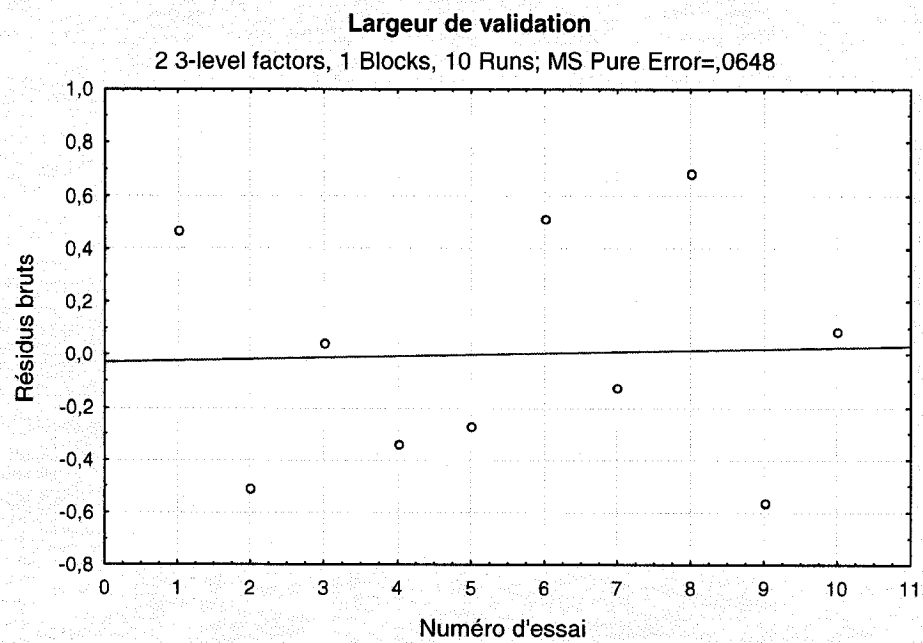


Figure D.3: Résidus et lot d'essais des variations de largeur du plan de validation.

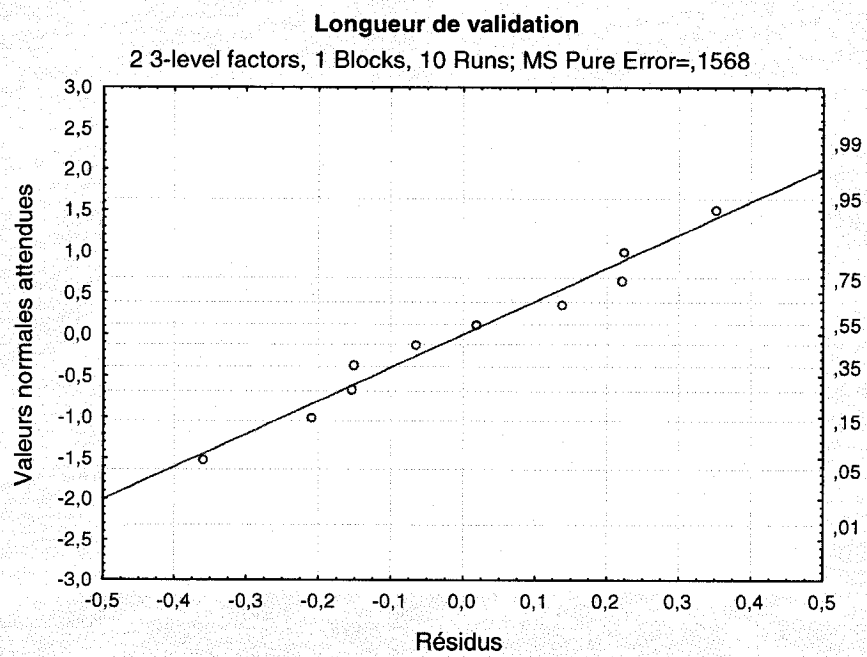


Figure D.4 : Distribution normale des résidus des variations de longueur du plan de validation.

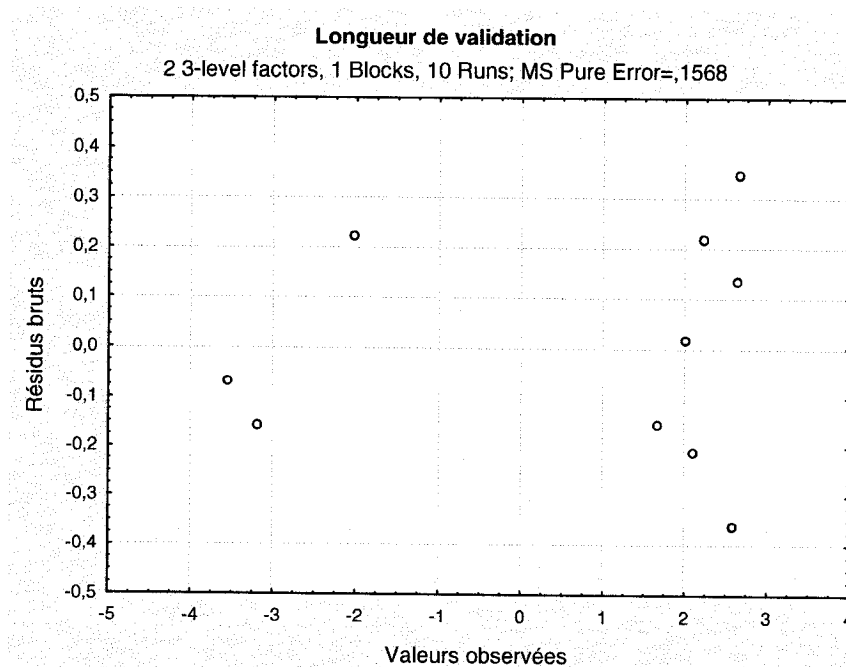


Figure D.5 : Résidus et valeurs observées des variations de longueur du plan de validation.

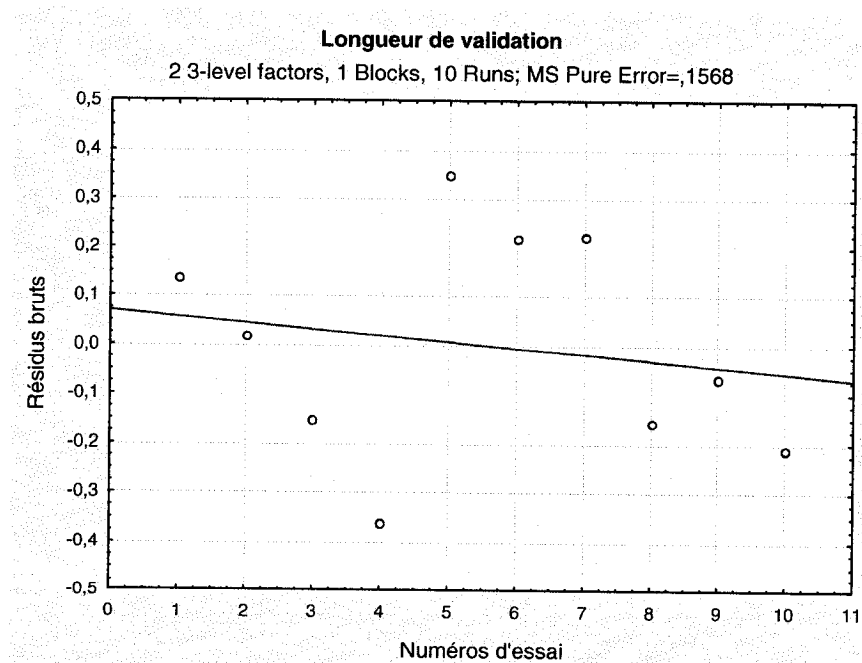


Figure D.6 : Résidus et lot d'essais des variations de longueur du plan de validation.

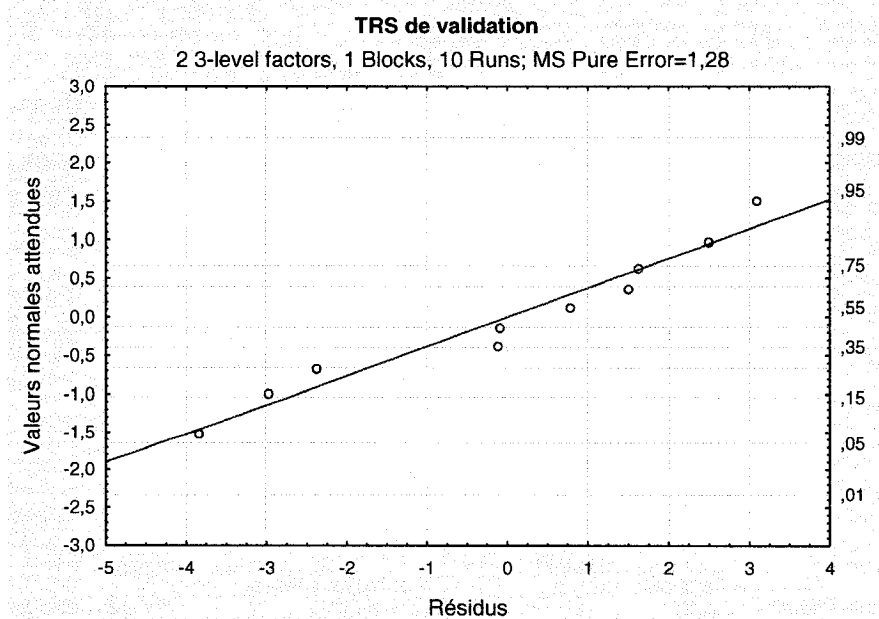


Figure D.7 : Distribution normale des résidus des TRS du plan de validation.

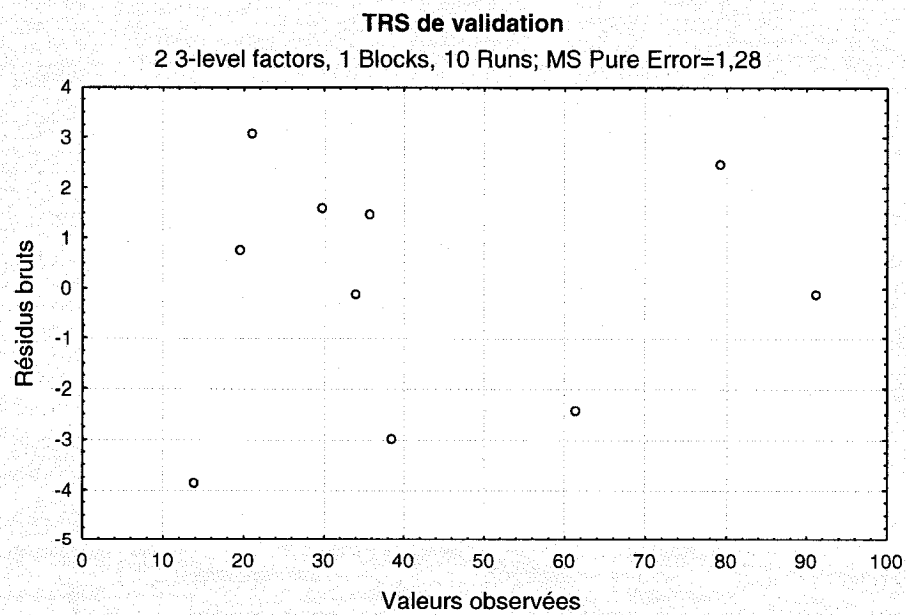


Figure D.8 : Résidus et valeurs observées des TRS du plan de validation.

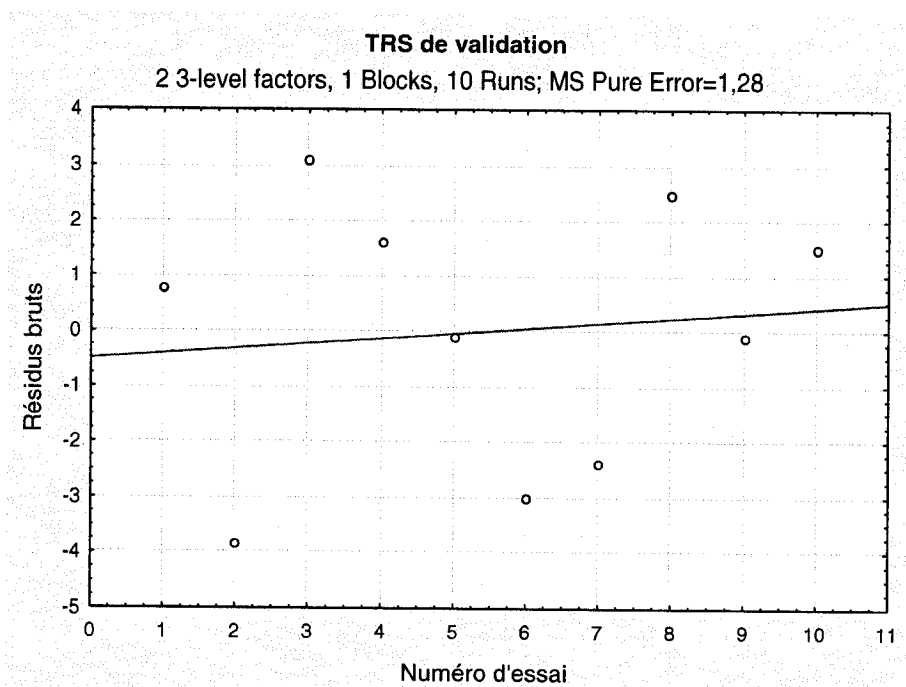


Figure D.9 : Résidus et lot d'essais des TRS du plan de validation.