

**Titre:** Modélisation de la viscosité de mélanges de poudres métalliques  
Title: utilisés pour le moulage par injection de poudres métalliques

**Auteur:** Francis Lapointe  
Author:

**Date:** 2009

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

**Référence:** Lapointe, F. (2009). Modélisation de la viscosité de mélanges de poudres métalliques utilisés pour le moulage par injection de poudres métalliques  
Citation: [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
<https://publications.polymtl.ca/8478/>

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

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8478/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Sylvain Turenne  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODÉLISATION DE LA VISCOSITÉ DE MÉLANGES DE POUDRES  
MÉTALLIQUES UTILISÉS POUR LE MOULAGE PAR INJECTION DE POUDRES  
MÉTALLIQUES

FRANCIS LAPOLINÉ  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)  
AOÛT 2009



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*  
ISBN: 978-0-494-57247-4  
*Our file Notre référence*  
ISBN: 978-0-494-57247-4

#### 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.

---

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

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

#### 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 protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

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

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:

MODÉLISATION DE LA VISCOSITÉ DE MÉLANGES DE POUDRES  
MÉTALLIQUES UTILISÉS POUR LE MOULAGE PAR INJECTION DE POUDRES  
MÉTALLIQUES

présenté par: LAPOINTE Francis

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées  
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

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

M. THERRIAULT Daniel, Ph.D., membre

## Remerciements

Je tiens à remercier le professeur Sylvain Turenne pour ses judicieux conseils tout au long du projet. Un grand merci à toute l'équipe de Maetta Sciences pour leur collaboration exemplaire, particulièrement à Benoît Julien, Roger Pelletier ainsi que Michaël Ste-Marie, qui ont grandement facilité ma compréhension du procédé et qui ont su apporter de nombreux commentaires constructifs au projet. Enfin, merci au CRSNG pour son support financier.

## Résumé

Le moulage par injection de poudres métalliques à basse pression (LMIM) est un procédé qui est utilisé afin de produire, à un coût relativement faible, des séries de pièces peu nombreuses requérant une géométrie complexe avec une précision dimensionnelle élevée. Le procédé LMIM comporte quatre étapes principales : la préparation du mélange à partir de poudres métalliques et d'un liant polymérique, l'injection du mélange dans un moule ayant la forme de la pièce finale, le déliantage, où l'on procède à l'évacuation du polymère et enfin le frittage, où l'on applique un traitement thermique à la pièce moulée afin de permettre la densification de la pièce.

On retrouve très peu d'études qui se sont concentrées sur la rhéologie des mélanges utilisés dans ce procédé. Ce travail de maîtrise a pour objectif de palier ce manque en observant l'influence de cinq variables sur la viscosité des mélanges : le taux de cisaillement, la température, la fraction solide, le type d'atomisation et le pourcentage d'EVA. La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Couette sur un total de 36 mélanges différents. À partir des données expérimentales et des modèles disponibles dans la littérature, une méthode statistique est utilisée afin de déterminer les modèles optimaux pouvant décrire la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide.

Avec cette méthode, il est démontré que les modèles de Herschel-Bulkley, Arrhenius et Maron & Pierce peuvent être utilisés pour modéliser respectivement chacune des trois variables citées précédemment. De plus, les mélanges ont un comportement pseudo-plastique, ce qui signifie que leur viscosité diminue lorsque le taux de cisaillement augmente, comportement qui est souhaitable en injection. L'augmentation de température contribue à diminuer la viscosité des mélanges alors que la composition en EVA, en plus d'avoir une influence notable sur la viscosité des mélanges, contribue aussi à augmenter la sensibilité des mélanges à la température.

Enfin, on note que la viscosité augmente significativement lorsque la fraction solide se rapproche de la fraction solide critique. La valeur de ce dernier paramètre est principalement influencée par le type d'atomisation et donc par la morphologie de la poudre utilisée.

## Abstract

Low pressure metal powder injection moulding (LMIM) is a process used to manufacture, at a relatively low price, small series of parts with complex geometry and precise dimensions. LMIM process consists of four main processing steps: preparation of the feedstock from a metal powders mixed with a polymeric binder, injection of the feedstock in a cavity which has the same geometry as the final part, debinding where the binder is removed and sintering where the part is heated in order to reach the desired density.

There are very few studies on the rheology of the feedstocks used in this process. The objective of this master degree project is to solve this problem by observing the influence of five variables on viscosity: shear rate, temperature, solid loading, atomisation type and EVA percentage. Viscosity measurements are made with a Couette viscometer on 36 different feedstocks. From experimental data and models available in the literature, a statistical method is used to identify optimal models that can describe viscosity as a function of shear rate, temperature and solid loading.

With the statistical method employed, it was found that the models of Herschel-Bulkley, Arrhenius and Maron & Pierce can be used respectively to effectively model each of the three parameters stated previously. Moreover, feedstocks showed pseudo-plastic behaviour, which means that their viscosity decreases when shear rate increases, which is desirable at the injection step. The increase in temperature helps to decrease feedstock's viscosity. The composition of EVA, in addition to having a significant influence on the viscosity of feedstock, also contributes to increase their sensitivity to temperature. Finally, the viscosity increases significantly when the solid loading is close to the critical solid loading. The value of this parameter is mainly influenced by the type of atomization and therefore the morphology of the powder used.

## Table des matières

Remerciements .....	iv
Résumé .....	v
Abstract .....	vii
Table des matières .....	viii
Liste des tableaux .....	xi
Liste des figures .....	xii
Liste des symboles .....	xv
Introduction .....	1
Chapitre 1 : Revue critique de la littérature .....	4
1.1 Moulage par injection de poudres métalliques.....	4
1.1.1 Préparation des poudres .....	5
1.1.2 Préparation du mélange.....	7
1.1.3 Moulage .....	8
1.1.4 Déliantage .....	11
1.1.5 Frittage .....	12
1.2 Notions de viscosité .....	13
1.2.1 Influence du taux de cisaillement.....	13
1.2.2. Influence de la fraction solide.....	19
1.2.3 Influence de la température.....	25
1.3 Mesures de viscosité .....	25
1.3.1 Effets perturbateurs .....	25
1.3.2 Viscosimètres capillaires.....	28
1.3.3 Viscosimètres à géométrie rotative .....	29
1.4 Travaux effectués sur la viscosité des mélanges utilisés en LMIM.....	32
Chapitre 2: Présentation de l'article .....	36
Chapitre 3: Low Viscosity Feedstocks for Powder Injection Moulding.....	39
Authors.....	39

Abstract .....	39
3.1 Introduction .....	39
3.2 Experimental Procedures .....	42
3.3 Models.....	44
3.4 Results .....	45
3.4.1 Models of Shear Stress as Function of Shear Rate .....	45
3.4.2 Solid Loading .....	49
3.4.3 Model combinations.....	52
4.0 Conclusion .....	55
Appendix A .....	56
Notation.....	56
Models.....	57
Chapitre 4: Aspects méthodologiques.....	59
4.1 Montage expérimental.....	59
4.2 Procédure expérimentale .....	63
4.3 Calibration.....	64
4.4 Traitement de données .....	65
4.5 Informations supplémentaires .....	66
Chapitre 5 : Résultats complémentaires et discussion générale.....	68
5.1 Résultats complémentaires.....	68
5.1.1 Résultats expérimentaux pour un mélange donné.....	68
5.1.2 Viscosité des liants utilisés.....	70
5.2 Analyse des résultats .....	71
5.2.1 Analyse de l'équation d'Herschel-Bulkley .....	72
5.2.2 Analyse de l'équation d'Arrhenius .....	78
5.2.3 Analyse de l'équation de Maron & Pierce .....	83
5.2.4 Effet de l'EVA .....	86
5.2.5 Effet du surfactant et de l'atomisation .....	90
Conclusion .....	94

Références .....	97
------------------	----

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Comparaison des procédés d'atomisation au gaz et à l'eau (Adapté de German, 2005).....	7
Tableau 1.2 : Modèles de Cross, Carreau et Williamson.....	18
Tableau 1.3 : Modèles de viscosité en fonction de la fraction solide .....	23
Tableau 1.4 : Résultats des modèles calculés par Loebbecke et al. (2008) .....	35
Table 3.1: Chemical composition of 17-4PH powders used.....	42
Table 3.2: Principal powders characteristics.....	43
Table 3.3: Modalities of the different parameters studied .....	43
Table 3.4: Composition of binders mixes used.....	44
Table 3.5: Rate of convergence for the shear rate models .....	48
Table 3.6: Details of experimental data used in Figure 3.6. ....	52
Table 3.7: Details of experimental data used in Figure 3.7 .....	54
Table 3-A1: Models linking shear stress and shear rate .....	57
Table 3-A2 : Model linking viscosity and temperature .....	57
Tableau 4.1 : Valeurs des constantes de l'agitateur SC4-29 et du viscosimètre .....	62
Tableau 5.1 : Valeur moyenne des indices d'écoulement pour chacun des liants. ....	71

## Liste des figures

Figure I.1 : Domaine d'application du procédé MIM.....	1
Figure I.2 : Pièces fabriquées par MIM (BASF Group, 2009).....	2
Figure 1.1 : Schéma complet du procédé de moulage par injection de poudres métalliques (Cheremisinoff, 1998).....	5
Figure 1.2 : Schéma de l'atomisation au gaz (German, 2005).....	6
Figure 1.3 : Illustration des différents cas de fraction solide dans un mélange liant-poudre (Turenne, 2008).....	10
Figure 1.4 : (a) Illustration du déliançage capillaire, (b) écoulement du liant (Turenne, 2008). .....	12
Figure 1.5 : Écoulement laminaire dans un cisaillement simple (Mark, 2004). .....	14
Figure 1.6 : Courbes de différents types d'écoulement rhéologiques (Mark, 2004).....	15
Figure 1.7 : Effet de la variation du paramètre $\alpha$ sur le modèle de Cross (Mark, 2004). .....	19
Figure 1.8 : Influence de la fraction volumique sur la viscosité (Cheremisinoff, 1998). .....	20
Figure 1.9 : Effet de la rugosité des parois sur la distribution de la fraction solide (Coussot & Ancey, 1999).....	27
Figure 1.10 : Trois types de viscosimètres capillaires : Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde (Mark, 2004).....	29
Figure 1.11 : Géométrie d'un viscosimètre Couette (Mark, 2004).....	30
Figure 1.12 : Viscosimètre cône-plan (Mark, 2004).....	31
Figure 1.13 : Courbes de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement selon les résultats publiés par Loebbecke et al. (2008).....	33
Figure 3.1: Shear rate versus shear stress curves. ....	46
Figure 3.2 : RMS box plot of shear stress versus shear rate models. ....	47
Figure 3.3: RMS box plot of most effective models.....	48

Figure 3.4 : Relative viscosity as a function of solid loading for feedstock with water atomized powder, 5% EVA, shear rate of $2.5 \text{ s}^{-1}$ and a temperature of $70^\circ\text{C}$ .....	50
Figure 3.5 : RMS box plot of viscosity as a function of solid loading models. ....	51
Figure 3.6: Relative viscosity as a function of temperature for three experimental conditions.....	53
Figure 3.7 : Model prediction curves and experimental data for viscosity as a function of shear rate, temperature and solid loading. ....	55
Figure 4.1 : Montage utilisé pour la mesure de viscosité.....	59
Figure 4.2 : Viscosimètre Broofield DVII+ Pro. ....	60
Figure 4.3 : Résultats de calibration.....	65
Figure 5.1 : Mesures expérimentales de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à dix températures différentes pour le mélange atomisé à l'eau, à 5% d'EVA et une fraction solide de 58%. .....	69
Figure 5.2 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement à $70^\circ\text{C}$ pour les liants 1, 2 et 3.....	70
Figure 5.3: Distribution de l'indice d'écoulement. ....	73
Figure 5.4 : Évolution de l'indice d'écoulement en fonction de la température.....	74
Figure 5.5 : Évolution de l'indice d'écoulement en fonction de l'écart à la fraction solide critique. ....	75
Figure 5.6 : Profils de vitesse pour l'écoulement de Poiseuille pour différentes valeurs d'indice d'écoulement (Barnes et al., 1989). ....	77
Figure 5.7: Distribution des valeurs de $R^2$ pour le modèle d'Arrhenius. ....	78
Figure 5.8 : Étendue des valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement. ....	80
Figure 5.9 : Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction solide.....	81
Figure 5.10 : Évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de cisaillement.	83
Figure 5.11 : Étendue des valeurs du paramètre $m$ du modèle de Maron & Pierce.....	84
Figure 5.12 : Effet de l'EVA sur la viscosité .....	86
Figure 5.13: Schéma de la particule enrobée par la couche absorbée (Chereminisoff, 1998) .....	87

Figure 5.14: Effet de l'augmentation de l'EVA sur l'énergie d'activation de l'écoulement.....	89
Figure 5.15: Concept de liants immobiles (Johansson, 2002). .....	91

## Liste des symboles

$a$ :	Constante de Yasuda
$h_p$ :	Dimension de la chaîne de polymère
$k$ :	Constante de consistance
$k_l$ :	Constante définissant la fraction de liant immobile autour d'une particule de poudre
$k_v$ :	Constante de viscosimètre
$n$ :	Indice d'écoulement
$m$ :	Constante de proportionnalité du modèle de Maron & Pierce
$p$ :	Nombre de paramètres d'un modèle
$r$ :	Rayon
$t$ :	Temps
$v$ :	Vitesse
$w_B$ :	Fraction massique de liant
$w_p$ :	Fraction massique de poudre
$A$ :	Constante de proportionnalité du modèle de Maron & Pierce
$C_1, C_2, C_3, \dots$	Constantes de proportionnalité du modèle de Thomas
$D$ :	Diamètre des particules de poudre
$E$ :	Énergie d'activation de l'écoulement
$E_V$ :	Énergie par unité de volume
EVA :	Éthylène-vinyle acétate
$F$ :	Force
$H$ :	Hauteur
$K$ :	Constante de compactage
$L$ :	Longueur
$M$ :	Couple
$N$ :	Nombre de données expérimentales
$P$ :	Pression

$Q$ :	Débit
$R$ :	Constante des gaz
$S$ :	Aire de la particule
$T$ :	Température
$V$ :	Volume
$SMC, SRC$ :	Constantes des agitateurs du viscosimètre Brookfield DVII+ Pro
$TK$ :	Constante de couple du viscosimètre Brookfield DVII+ Pro
$Torque$ :	Pourcentage de couple appliqué par rapport au couple maximal pouvant être appliqué par le viscosimètre Brookfield DVII+ Pro
$\alpha$ :	Constante de proportionnalité des modèles de Cross et Carreau
$\gamma_{sv}$ :	Énergie de surface solide-gaz
$\dot{\gamma}$ :	Taux de cisaillement
$\eta$ :	Viscosité
$\eta_\infty$ :	Viscosité à taux de cisaillement infini
$\eta_0$ :	Viscosité à taux de cisaillement nul
$\eta_B$ :	Viscosité du liant pur
$\eta_r$ :	Viscosité relative
$[\eta]$ :	Viscosité intrinsèque
$\theta$ :	Angle
$\kappa$ :	Constante de proportionnalité du modèle d'Arrhenius
$\nu$ :	Viscosité cinématique
$\rho$ :	Densité
$\rho_B$ :	Densité du liant
$\rho_P$ :	Densité de la poudre
$\tau$ :	Contrainte de cisaillement
$\tau_0$ :	Contrainte seuil
$\tau_m$ :	Contrainte à laquelle la viscosité est la moyenne de $\eta_0$ et de $\eta_\infty$

$ \tau $ :	Valeur absolue de la contrainte de cisaillement
$\varphi$ :	Fraction solide volumique
$\varphi_B$ :	Fraction de liant volumique
$\varphi_{Bc}$ :	Fraction de liant volumique critique
$\varphi_C$ :	Fraction solide volumique critique
$\varphi_N$ :	Fraction solide apparente
$\omega$ :	Vitesse de rotation
$\phi$ :	Fluidité

## Introduction

Lorsque vient le temps de fabriquer une pièce, les ingénieurs peuvent choisir parmi une multitude de procédés de fabrication. Ceux-ci possèdent des avantages et inconvénients différents, que ce soit au niveau des matériaux pouvant être mis en œuvre, du nombre de pièces pouvant être fabriquées afin d'être compétitif ou alors de la précision dimensionnelle ainsi que des propriétés mécaniques et métallurgiques pouvant être atteintes. Parmi ces méthodes, on compte les procédés de métallurgie des poudres et plus particulièrement le procédé de moulage par injection de poudres métalliques (MIM).

Le procédé MIM comporte quatre étapes principales : la préparation du mélange à partir de poudres métalliques et d'un liant polymérique, l'injection du mélange dans un moule ayant la forme de la pièce finale, le déliantage, où l'on procède à l'évacuation du polymère et enfin le frittage, où l'on applique un traitement thermique à la pièce moulée afin de permettre la densification de la pièce. Ce procédé est utilisé afin de produire, à un coût relativement faible, des pièces requérant une géométrie complexe et une haute performance avec une précision dimensionnelle élevée. La Figure I.1 illustre le domaine d'application idéal du procédé MIM.

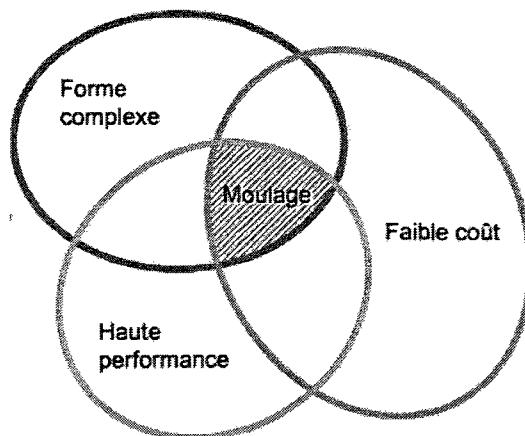


Figure I.1 : Domaine d'application du procédé MIM.

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés en MIM, notamment les aciers inoxydables, les aciers outils, les alliages Fe/Ni, Fe/Co, WC/Co, les alliages de titane ou de tungstène. On retrouve des applications principalement dans l'industrie automobile, médicale, dentaire, sportive et électronique. On peut voir sur la Figure I.2 des exemples de pièces fabriquées par MIM.

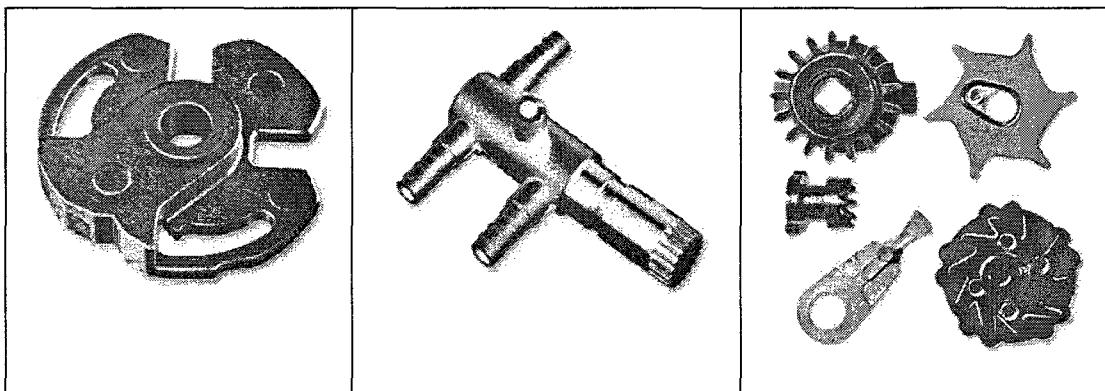


Figure I.2 : Pièces fabriquées par MIM (BASF Group, 2009).

Le procédé MIM conventionnel utilise des mélanges ayant une forte proportion de liants à haute température de fusion, augmentant ainsi la viscosité des mélanges et les pressions nécessaires à leur injection dans le moule. On désigne ce procédé par HMIM, pour moulage par injection de poudres métalliques à haute pression. Le moulage par injection de poudres métalliques à basse pression (LMIM) est une variation du procédé MIM conventionnel et permet de fabriquer des séries de pièces moins nombreuses, puisqu'une économie de coût notable est réalisée au niveau de l'équipement et plus particulièrement des moules nécessaires à la production de pièces.

Ce projet a été réalisé en partenariat avec la compagnie Maetta Sciences, qui se spécialise dans la fabrication de pièces à l'aide du procédé LMIM. Étant donné que très peu d'études se sont concentrées sur la rhéologie des mélanges utilisés en LMIM, l'objectif principal de ce projet de maîtrise est de contribuer à la compréhension du comportement rhéologique des mélanges utilisés par Maetta Sciences. L'effet de cinq

paramètres sur la viscosité sera étudié : le taux de cisaillement, la température, la fraction solide, le type d'atomisation ainsi que la composition du liant. À partir des données expérimentales ainsi que des différents modèles disponibles dans la littérature, on déterminera les modèles optimaux à utiliser afin de décrire la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide.

Le premier chapitre dresse une description du procédé MIM. Il est ensuite question de rhéologie, où les différents modèles disponibles dans la littérature sont présentés et expliqués. Ce premier chapitre se termine en présentant les résultats d'une étude effectuée sur la viscosité d'un mélange utilisé dans un procédé semblable au procédé que l'on retrouve chez Maetta Sciences. Le second chapitre est une mise en contexte des travaux présentés dans l'article. Ce dernier se retrouve intégralement dans le troisième chapitre et l'on y détermine les différents modèles optimaux. Le quatrième chapitre explique de façon détaillée les différents aspects méthodologiques nécessaires à la réalisation de ce projet, dont une description du montage expérimental ainsi que de la procédure expérimentale. Ensuite, on retrouve au cinquième chapitre des résultats complémentaires aux résultats présentés au chapitre 3. L'analyse détaillée des résultats est aussi présentée au chapitre 5. Enfin, la conclusion comporte un bref résumé des principaux résultats ainsi que quelques recommandations sur les axes vers lesquels il serait intéressant d'orienter les futurs travaux de recherche sur la viscosité des mélanges utilisés en LMIM.

## Chapitre 1 : Revue critique de la littérature

Ce chapitre présente d'abord le procédé de moulage par injection de poudres métalliques. Une telle description permet de bien comprendre l'importance de la viscosité des mélanges utilisés en MIM. Par la suite, des notions théoriques de viscosité seront présentées, en mettant l'accent sur les différents modèles disponibles dans la littérature. De plus, les différentes méthodes utilisées afin de mesurer la viscosité sont décrites, ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients.

### ***1.1 Moulage par injection de poudres métalliques***

Le procédé MIM comporte quatre étapes principales : la préparation du mélange à partir de poudres métalliques et d'un liant polymérique, l'injection du mélange dans un moule ayant la forme de la pièce finale, le déliantage, où l'on procède à l'évacuation du polymère, et enfin le frittage, où l'on applique un traitement thermique à la pièce moulée afin de permettre la densification de la pièce (ASM, 2002). Les quatre étapes du procédé MIM, qui sont les mêmes pour les procédés LMIM et HMIM, sont expliquées de façon plus détaillées dans la section qui suit. La Figure 1.1 présente un schéma de tout le procédé.

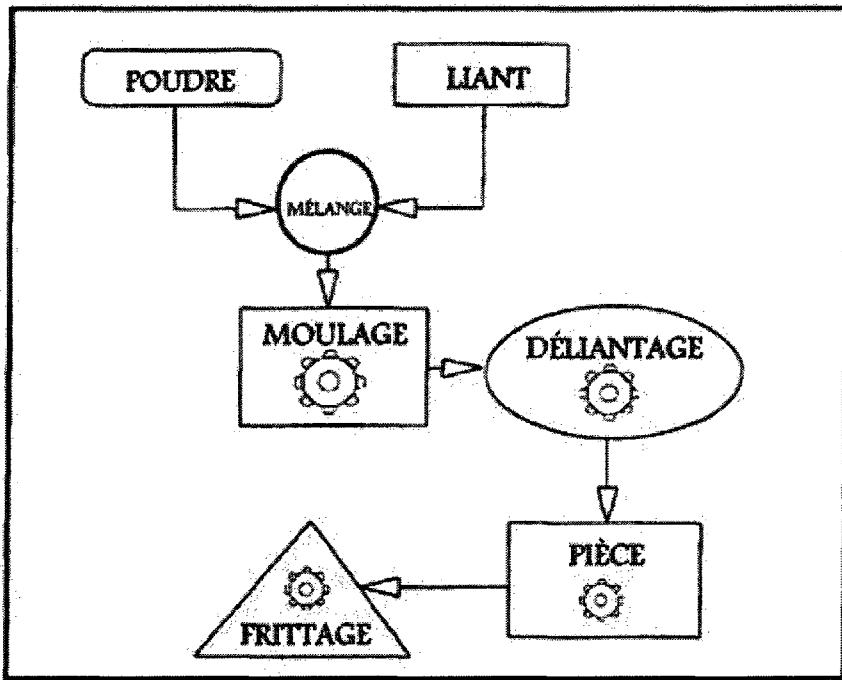


Figure 1.1 : Schéma complet du procédé de moulage par injection de poudres métalliques (Cheremisinoff, 1998).

### 1.1.1 Préparation des poudres

Avant d'expliquer les étapes du procédé MIM en tant que tel, il est nécessaire de préciser la façon dont on obtient les poudres métalliques qui sont utilisées dans ce procédé. Étant donné que la forte majorité des poudres utilisées en MIM provient de l'atomisation, seule cette voie est expliquée dans ce travail, bien qu'il soit tout de même possible d'utiliser des poudres provenant d'autres routes de production.

L'obtention de poudres métalliques par atomisation consiste à atomiser avec un jet d'eau ou de gaz, un fin jet d'alliage liquide (German, 2005). Lors de l'atomisation au gaz, l'alliage liquide est généralement sous atmosphère protectrice afin d'éviter toute contamination. L'alliage liquide s'écoule dans une buse et à sa sortie de celle-ci, le fin jet d'alliage liquide est atomisé par un gaz. La dépressurisation du gaz à la sortie

de la buse entraîne la formation d'un cône de liquide qui se brisera pour former des ligaments puis des gouttelettes de forme sphérique (Turenne, 2008). Un résumé du procédé est présenté sur la Figure 1.2.

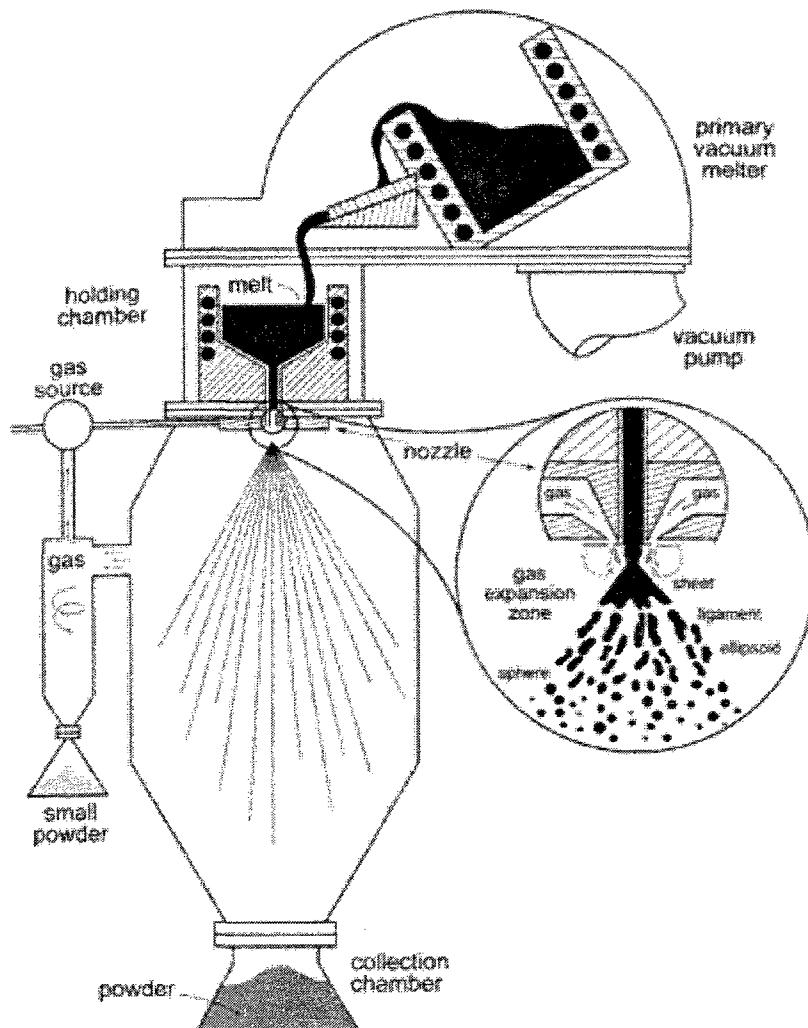


Figure 1.2 : Schéma de l'atomisation au gaz (German, 2005).

Le principe de l'atomisation à l'eau est semblable à celui de l'atomisation au gaz. On utilise l'eau plutôt qu'un gaz afin de désintégrer le jet d'alliage liquide. Étant

donné que les poudres se refroidissent plus rapidement lors de l'atomisation à l'eau, la forme des poudres produites à l'aide de ce procédé est irrégulière. Dépendant de l'alliage atomisé, on peut effectuer un recuit en atmosphère réductrice sur la poudre atomisée afin d'enlever la couche d'oxyde formé à la surface des particules. Le Tableau 1.1 présente les principales différences entre les deux types d'atomisation. À titre de rappel, la densité apparente fait référence à la masse de poudres contenues dans un volume donné sans qu'elles ne soient tassées.

Tableau 1.1 : Comparaison des procédés d'atomisation au gaz et à l'eau (Adapté de German, 2005)

Caractéristique	Atomisation au gaz	Atomisation à l'eau
Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	100	150
Forme des particules	Sphérique	Irrégulière
Densité apparente	55	35
Taux de refroidissement (K/s)	$10^4$	$10^5$
Oxydation (ppm)	120	3000
Pression du fluide (MPa)	3	14

### 1.1.2 Préparation du mélange

La première étape du procédé MIM consiste à mélanger la poudre métallique à un liant polymère (German & Bose, 1997). Le mélange est généralement constitué à 60% volumique de poudre et à 40% volumique d'un liant utilisé pour le moulage.

On note plusieurs constituants du liant, chacun jouant un rôle rhéologique différent. D'abord, on utilise un polymère à bas point de fusion afin de fournir la phase liquide à l'écoulement. Les cires sont les plus communes, comme la cire de paraffine, la cire d'abeille ou la cire de carnauba. On ajoute un second type de polymère, un

thermoplastique, dont le rôle principal est de fournir la résistance nécessaire pouvant résister aux efforts engendrés lors de l'éjection de la pièce. Parmi les thermoplastiques les plus communs, on note le polyéthylène, le polypropylène et l'éthylène-vinyle-acétate (EVA) (Cheremisinoff, 1998). Enfin, on peut ajouter des additifs afin d'améliorer différentes caractéristiques du mélange, comme la lubrification, l'angle de mouillage ou l'interaction entre les liants et la poudre. Parmi les agents mouillants les plus utilisés, on retrouve principalement l'acide stéarique ou l'acide oléique. On utilise généralement des poudres sphériques avec une dimension de moins de 20 µm, permettant une bonne densification au frittage.

### 1.1.3 Moulage

La première étape du moulage consiste à chauffer le mélange à une température suffisamment élevée afin que le polymère puisse fondre. On injecte ensuite le mélange dans la cavité du moule, qui est surdimensionné par rapport aux dimensions finales de la pièce en raison du retrait observé lors du frittage. Lorsque le moule se remplit, le mélange se refroidit et se solidifie et l'on obtient alors une pièce à vert, qui a la même forme que la pièce finale. Cette pièce est éjectée du moule et le cycle recommence.

Le moulage par injection à basse pression de poudres métalliques (LMIM) est une variation du procédé de moulage par injection à haute pression (HMIM). En utilisant des mélanges ayant des viscosités significativement plus faibles, il devient possible d'injecter des pièces en utilisant une pression largement inférieure à celle que l'on retrouve en HMIM (Martyn, 1999). À titre de comparaison, les pressions en LMIM sont de l'ordre de  $10^{-1}$  MPa, comparativement à plus de  $10^2$  MPa en HMIM. L'intérêt principal de cette méthode est qu'elle permet de fabriquer des séries de pièces moins nombreuses, étant donné qu'une économie de coût notable au niveau de l'équipement nécessaire à la production est réalisée. Il devient aussi possible de fabriquer des pièces ayant des masses supérieures au procédé MIM classique en raison

des viscosités plus faibles des mélanges utilisés en LMIM. La masse des pièces produites en LMIM peut d'ailleurs atteindre plus de 300 grammes, par rapport à quelques dizaines de grammes pour le procédé classique.

L'équipement utilisé en LMIM peut être séparé en deux composantes : un réservoir et le moule, qui sont reliés entre eux par un canal d'injection. Le réservoir sert à chauffer le mélange et à le garder à la température d'injection. De plus, avant même de procéder à l'injection des pièces, on effectue le vide dans ce réservoir pendant environ 45 minutes afin d'évacuer l'air pouvant être présent dans le mélange et ainsi éviter la présence de bulles dans les pièces moulées. Le moule comprend une empreinte, qui est la forme de la pièce, différents outillages permettant la fermeture du moule, des événements permettant d'évacuer l'air lors de l'injection du mélange et des éjecteurs permettant d'extraire la pièce du moule à la fin du cycle d'injection. Le moule est généralement plus froid que le mélange, ce qui fait que ce dernier se refroidit et voit sa viscosité augmenter progressivement lors de l'injection.

Le remplissage du moule dépend de l'écoulement du mélange dans la cavité. Il est donc particulièrement important de connaître le comportement rhéologique du mélange et plus particulièrement sa viscosité (German & Bose, 1997). Plusieurs défauts peuvent être créés au moulage en raison d'une viscosité inadéquate du mélange. Ce dernier doit contenir suffisamment de liant afin que tous les vides entre les particules soient remplis pour assurer une lubrification adéquate durant le moulage. Ainsi, une trop forte proportion de poudre entraînera une augmentation de la viscosité lors du moulage puisque la lubrification ne sera pas optimale, situation qui peut mener à l'impossibilité d'injecter des pièces complètes. La situation inverse est elle aussi indésirable. En effet, une trop forte proportion de liant fera en sorte qu'il sera alors difficile pour la pièce de garder sa forme lors du déliantage. De plus, aux taux de cisaillement observés lors de l'injection, la poudre et le liant peuvent se séparer. Cette séparation peut être accélérée par des coins non arrondis ou un changement rapide de

direction lors de l'écoulement, car les particules plus lourdes ne changent pas de direction aussi facilement que le polymère à faible densité. Une telle séparation peut alors mener à de nombreux défauts lors des étapes subséquentes, comme un gradient de densité non-homogène au frittage. Ces défauts ne pourront être corrigés lors des étapes de déliançage et de frittage.

Ainsi, un intervalle de concentration optimal est requis pour chaque mélange. Cet intervalle dépend de plusieurs facteurs, dont la distribution de taille des particules, leur forme et leur compactage. Généralement, les mélanges utilisés ont une fraction volumique de poudres légèrement inférieure à la fraction solide critique ( $\varphi_c$ ), car le mélange a alors une viscosité suffisamment faible pour le moulage tout en ayant un bon contact entre chacune des particules. La fraction solide critique est celle où tous les vides sont comblés par le liant et où les particules de poudres sont en contacts entre elles. Les trois situations décrites précédemment sont illustrées sur la Figure 1.3.

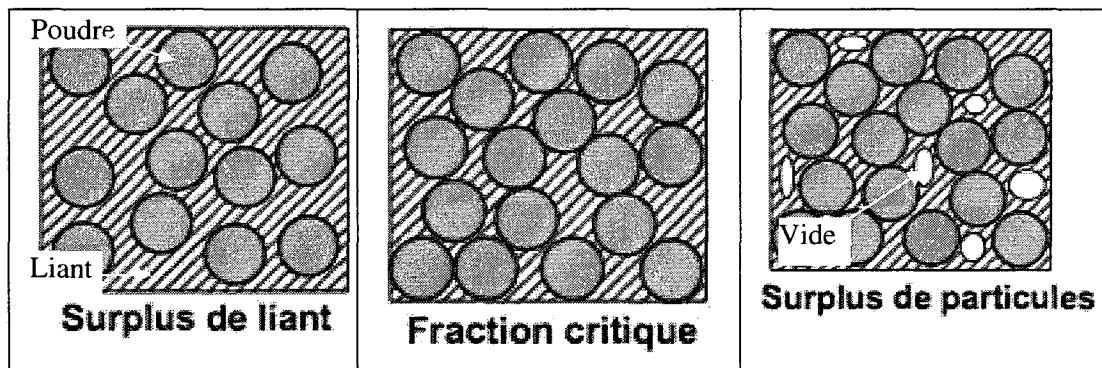


Figure 1.3 : Illustration des différents cas de fraction solide dans un mélange liant-poudre (Turenne, 2008).

#### 1.1.4 Déliantage

Après l'éjection de la pièce du moule, on procède au déliantage, où le liant est retiré de la pièce sans en endommager la structure. On procède généralement à deux étapes distinctes de déliantage afin d'éliminer les deux constituants majeurs. La première étape sert à éliminer le liant à courtes chaînes polymères (plus bas point de fusion) afin de créer une porosité ouverte dans la pièce. Une façon de procéder consiste à immerger la pièce dans un solvant qui pourra ainsi dissoudre le liant. On peut aussi procéder par capillarité, où la pièce est paquetée dans une poudre plus fine que celle de la pièce, tel qu'illustré sur la Figure 1.4. Le liant sera alors évacué grâce à l'effet capillaire. Il est à noter que pour tous les types de déliantage, le temps de déliantage augmente avec l'épaisseur de la pièce, ce qui fait que le déliantage est l'étape la plus longue du procédé MIM. Lorsque le premier constituant est évacué, on procède à la deuxième étape du déliantage, où la façon la plus commune de procéder consiste à chauffer lentement la pièce afin de permettre l'évaporation et la décomposition du polymère à longues chaînes polymères. Comme la pièce ne contient plus de liant, celle-ci est alors extrêmement fragile. Pour cette raison, il est commun de procéder à un traitement de pré-frittage à la fin du déliantage afin d'éviter que les pièces ne se brisent lors de la manipulation. La figure suivante illustre le déliantage capillaire ainsi que l'écoulement du liant à travers les particules de poudre.

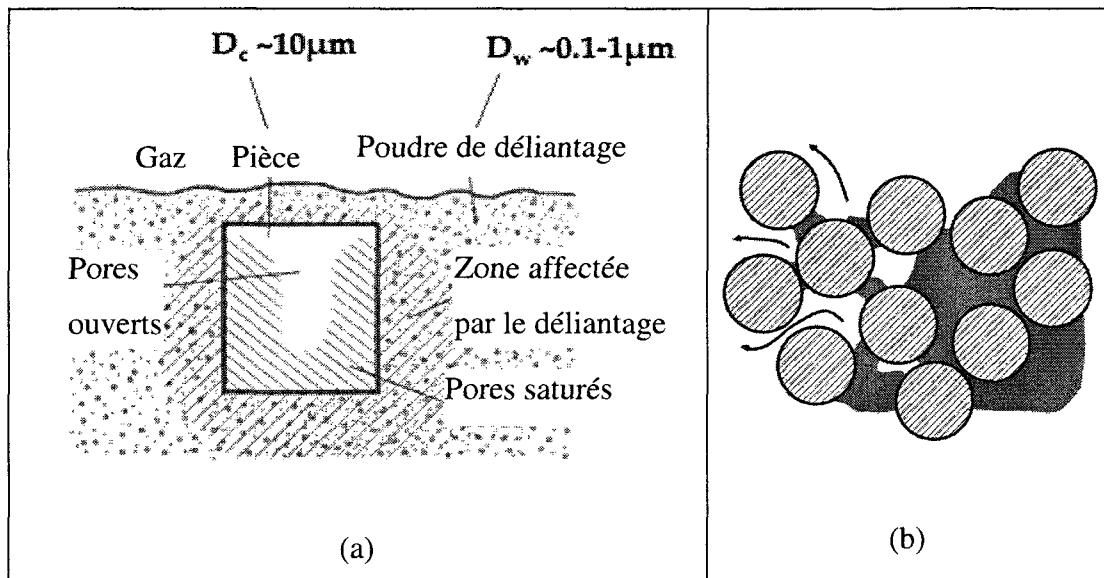


Figure 1.4 : (a) Illustration du délianage capillaire, (b) écoulement du liant (Turenne, 2008).

### 1.1.5 Frittage

On a mentionné précédemment que lors du moulage, on utilisait un mélange composé à 60% volume de poudre et 40% de liant. Ainsi, après délianage, environ 40% du volume est occupé par des pores. Le but du frittage est d'augmenter la densité de la pièce en éliminant les vides occupés préalablement par le liant. Le frittage s'effectue à une température proche de la température de fusion. Différents mécanismes de transport, qui contrôlent la cinétique de réaction, y participent : écoulement visqueux, évaporation-condensation, diffusion en volume, aux joints de grains et en surface. Tous ces mécanismes ont une force motrice commune, soit la diminution de l'énergie de surface des particules. La relation entre l'énergie par unité de volume associée à l'énergie de surface est donnée par :

$$E_V = \frac{6\gamma_{SV}}{D} \quad (1.1)$$

où  $E_V$  est l'énergie par unité de volume,  $\gamma_{SV}$  est l'énergie de surface solide-vapeur et  $D$  le diamètre de la particule. Ainsi, plus la taille des particules est faible, plus la force

motrice sera grande. C'est donc pour cette raison que l'on cherche à utiliser une taille de poudre relativement faible afin de compenser la faible densité de la pièce déliantée. Cela a pour effet de maximiser la force motrice au frittage. Le retrait linéaire lors du frittage peut atteindre de 12% à 18%, ce qui explique pourquoi le moule est surdimensionné. Le frittage se fait normalement sous une atmosphère protectrice, permettant d'éviter l'oxydation des pièces, que ce soit sous une atmosphère d'argon, d'azote, d'hydrogène ou sous vide.

## 1.2 Notions de viscosité

En MIM, il est primordial de pouvoir connaître le comportement de la viscosité d'un mélange en fonction de trois paramètres : le taux de cisaillement, la température et la fraction solide. Cette section présente donc diverses relations entre la viscosité et ces variables.

### 1.2.1 Influence du taux de cisaillement

On peut définir la viscosité comme étant la résistance d'un fluide à s'écouler (Wolff & Dupuis, 1994). Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Afin d'illustrer le tout, il suffit d'imaginer le cas où un fluide se retrouve entre deux plaques parallèles. Sous l'action d'une force  $F$ , la plaque supérieure d'aire  $A$  est mise en mouvement à une vitesse  $v$ . Cela crée un glissement d'une couche infinitésimale de fluide sur une autre couche, comme pour un paquet de cartes, tel qu'illustiqué sur la Figure 1.5.

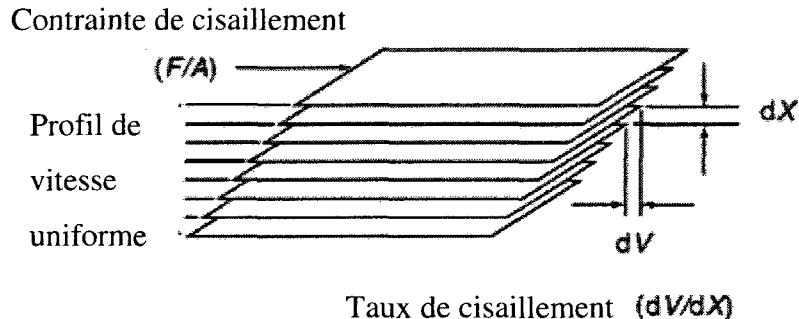


Figure 1.5 : Écoulement laminaire dans un cisaillement simple (Mark, 2004).

Le ratio  $F/A$  est défini comme étant la contrainte de cisaillement. Lorsque l'on considère un élément infinitésimal d'épaisseur  $dX$ , le ratio  $dv/dX$  est défini comme étant le taux de cisaillement. Selon la loi de Newton, la contrainte de cisaillement est reliée au taux de cisaillement par la fonction suivante:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

où  $\tau$  est la contrainte de cisaillement, en Pa,  $\eta$  est la viscosité, en Pa·s et  $\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement, en  $s^{-1}$ . Un fluide ayant une viscosité constante à tout taux de cisaillement est appelé newtonien. Graphiquement, la viscosité  $\eta$  est déterminée par la pente de la courbe de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. L'unité SI de la viscosité est le Pascal-seconde. On rencontre aussi fréquemment une autre unité, le poise, où  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ Poises}$ . On peut parfois retrouver une mesure de fluidité, notée  $\phi$ , qui est simplement l'inverse de la viscosité:

$$\phi = \frac{1}{\eta} \quad (1.3)$$

La définition de la viscosité donnée précédemment est celle de la viscosité dynamique de cisaillement. On rencontre aussi dans la littérature des valeurs de viscosité cinématique, qui correspond à la viscosité dynamique divisée par la densité du fluide :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.4)$$

$\nu$  est alors la viscosité cinématique, en  $\text{cm}^2/\text{s}$ , ou Stokes (St),  $\eta$  est la viscosité en Pa·s et  $\rho$  la densité en  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Il est à noter que dans ce texte, le terme « viscosité » fera implicitement référence à la viscosité dynamique de cisaillement.

Tous les fluides qui n’obéissent pas à la loi de Newton sont appelés non-newtoniens. On retrouve plusieurs types de fluides non-newtoniens, qui sont classés selon le comportement de la viscosité par rapport au taux de cisaillement. Ces comportements sont représentés par chacune des courbes de la Figure 1.6.

- Courbe 1 : fluide Binghamien ou plastique;
- Courbe 2 : fluide dilatant ou rhéoépaississant;
- Courbe 3 : fluide pseudo-plastique ou rhéofluidifiant avec contrainte seuil;
- Courbe 4 : fluide newtonien;
- Courbe 5 : fluide pseudo-plastique ou rhéofluidifiant.

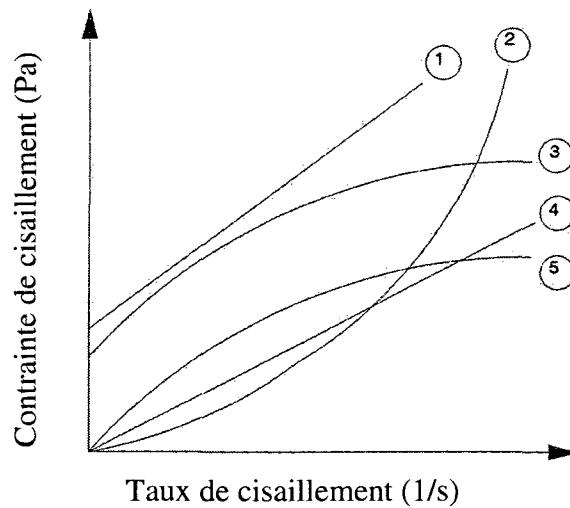


Figure 1.6 : Courbes de différents types d’écoulement rhéologiques (Mark, 2004).

Pour chacun de ces fluides, différents modèles d'écoulement ont été proposés. Voici une explication détaillée de ces principaux modèles.

Les fluides plastiques, comme les dentifrices, exigent d'atteindre une force minimale nommée contrainte de cisaillement seuil avant qu'il y ait écoulement (Tanner, 2000). La présence de ce seuil est le résultat d'une interaction inter-particules menant à la formation d'un réseau structuré. En effet, la distribution des forces au sein de ce type fluide possède des caractéristiques semblables à un solide (Coussot & Ancey, 1999). On est donc en présence d'une structure plus ou moins rigide d'éléments en interaction et l'imposition d'une contrainte minimale est nécessaire afin de détruire cette structure. Ce type de comportement est exprimé par la relation de Bingham (Mark, 2004):

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (1.5)$$

où  $\tau_0$  est la contrainte seuil, exprimée en Pa. Sur la Figure 1.6, cela est représenté par la courbe 1, où la pente de la courbe représente la viscosité, alors que l'ordonnée à l'origine représente la contrainte seuil. Le modèle de Casson est un second modèle pouvant décrire la viscosité des fluides plastiques :

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta \dot{\gamma})^{1/2} \quad (1.6)$$

Un modèle fréquemment utilisé pour décrire le comportement des fluides non-newtoniens est la loi de puissance :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (1.7)$$

où  $k$  est une constante appelée constante de consistance, dont les unités sont des Pa.s<sup>n</sup> alors que  $n$  est l'indice d'écoulement. Selon la valeur de l'indice d'écoulement  $n$ , cette loi peut décrire le comportement des fluides pseudo-plastiques, aussi appelés rhéofluidifiants, ou ceux des fluides dilatants, aussi appelés rhéoépaississants. Pour les fluides pseudo-plastiques, l'exposant  $n$  est supérieur à 0 et inférieur à 1, alors que pour les fluides dilatants, l'exposant  $n$  est supérieur à 1. Notons que lorsque  $n$  est égal à 1, on

retrouve simplement le comportement d'un fluide newtonien. Afin de savoir si la loi de puissance peut s'appliquer pour un fluide, il suffit de tracer un graphique à échelle logarithmique de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Si la relation est linéaire, alors la loi de puissance peut s'appliquer. Dans le cas des fluides pseudo-plastiques, c'est-à-dire pour la plupart des suspensions, on observe une diminution monotone de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. De façon générale, cette diminution de la viscosité s'explique par la modification progressive de la structure du fluide lorsque le taux de cisaillement augmente. Pour les fluides dilatants, la viscosité augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement. En divisant l'équation de la loi de la puissance par le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , on obtient alors une expression en fonction de la viscosité selon l'équation :

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.8)$$

De plus, sur la Figure 1.6, la viscosité apparente du fluide en un point est donnée par la pente de la courbe à ce point. On peut aussi inclure la contrainte seuil à la loi de puissance, on retrouve alors le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (1.9)$$

La loi de puissance n'est valable que pour un intervalle restreint de taux de cisaillement. En effet, pour des valeurs très faibles ou très élevées du taux de cisaillement, on observe des plateaux newtoniens où la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. On définit donc la valeur  $\eta_0$  comme étant la viscosité au plateau observé à taux de cisaillement très faible, alors que la valeur  $\eta_\infty$  représente la viscosité au plateau observé à taux de cisaillement très élevé. Ces valeurs sont relativement difficiles à obtenir expérimentalement. La présence du plateau  $\eta_0$  s'explique par le fait que le taux de cisaillement imposé près de zéro ne soit pas suffisamment élevé pour détruire la structure du fluide. À un taux de cisaillement infini, toute la structure rhéologique présente dans le fluide est détruite, faisant en sorte que la viscosité soit constante, expliquant alors le plateau  $\eta_\infty$  (Malkin, 1994).

Une multitude de modèles ont été proposés afin d'inclure ces deux plateaux à la loi de puissance. Parmi ceux-ci, on note le modèle de Sisko qui inclut la viscosité à un taux infini de cisaillement,  $\eta_\infty$ , à la loi de puissance (Weir, 1996) :

$$\eta = \eta_\infty + k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.10)$$

Enfin, le Tableau 1.2 présente trois modèles ayant une forme relativement semblable entre eux; soit les modèles de Cross, de Carreau et de Williamson (Weir, 1996 & Mark, 2004).

Tableau 1.2 : Modèles de Cross, Carreau et Williamson

Modèle	Cross	Carreau	Williamson
Équation	$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + \alpha \dot{\gamma}^n}$ (1.11)	$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[ 1 + (\alpha \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{(n-1)}{2}}$ (1.12)	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + ( \tau  / \tau_m)}$ (1.13)

Dans le Tableau 1.2,  $\alpha$  est une constante ayant des unités de temps,  $|\tau|$  est la valeur absolue de la contrainte de cisaillement et  $\tau_m$  est la contrainte à laquelle la viscosité est la moyenne de  $\eta_0$  et de  $\eta_\infty$ . Ces modèles cherchent à modéliser les trois zones de la courbe complète de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, soit le premier plateau  $\eta_0$ , puis le passage à la loi de puissance et enfin la transition au dernier plateau  $\eta_\infty$  (Shenoy, 1999). La Figure 1.7 représente l'effet de la variation du paramètre  $\alpha$  sur le modèle de Cross.

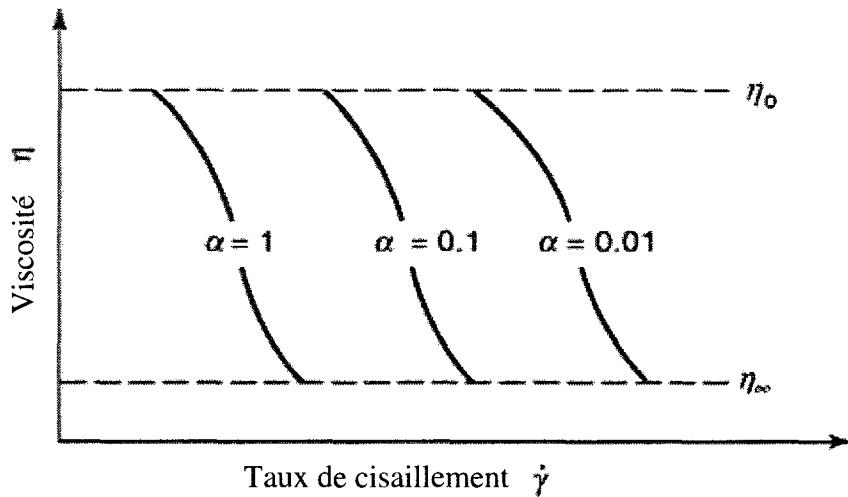


Figure 1.7 : Effet de la variation du paramètre  $\alpha$  sur le modèle de Cross (Mark, 2004).

On voit que le paramètre  $\alpha$  est associé à la rupture des liens présents dans la structure du fluide. En effet, plus  $\alpha$  augmente, plus cette rupture s'effectue à un faible taux de cisaillement. Une modification au modèle de Carreau a été proposée par Yasuda, qui a remplacé l'exposant 2 par  $a$ . Dans la littérature, on parle alors du modèle de Carreau-Yasuda :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[ 1 + (\alpha \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{(n-1)}{a}} \quad (1.14)$$

### 1.2.2. Influence de la fraction solide

En plus du taux de cisaillement, les mélanges utilisés en MIM sont aussi influencés par la fraction solide. On définit la fraction solide  $\varphi$  comme étant le ratio volumique de poudre sur le volume total de poudre et de liant (German & Bose, 1997) :

$$\varphi = \frac{\frac{w_p}{\rho_p}}{\frac{w_p}{\rho_p} + \frac{w_B}{\rho_B}} \quad (1.15)$$

où  $w_p$  et  $w_B$  sont les fractions massiques de la poudre et du liant,  $\rho_p$  et  $\rho_B$  sont les densités de la poudre et du liant.

La viscosité relative  $\eta_r$  est une quantité importante à définir lorsque l'on aborde l'influence de la fraction solide sur la viscosité. Elle est définie par le ratio de la viscosité du mélange,  $\eta$ , sur la viscosité du liant pur,  $\eta_B$  :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_B} \quad (1.16)$$

On sait que la viscosité d'un mélange augmente au fur et à mesure que la fraction solide augmente, tel qu'illusté par la Figure 1.8:

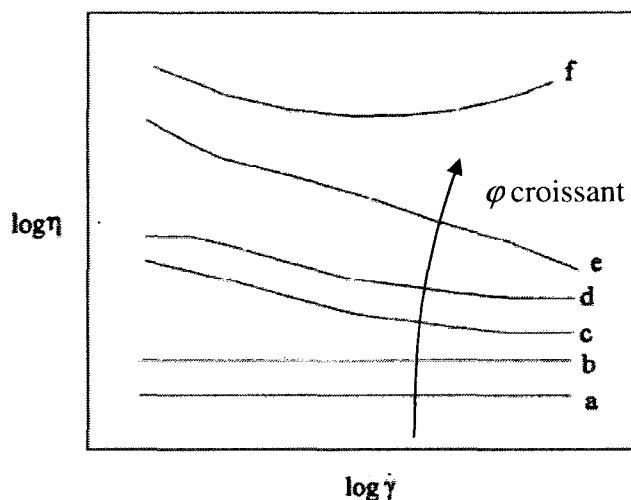


Figure 1.8 : Influence de la fraction volumique sur la viscosité (Cheremisinoff, 1998).

Si une très faible fraction volumique de particules est ajoutée dans un liquide newtonien, dont le comportement est donné par la courbe a, la viscosité de la suspension sera déplacée vers la courbe b. Au fur et à mesure que la poudre est ajoutée, la viscosité continue à augmenter et un comportement pseudo-plastique se développe, ce qui correspond à la courbe c. Par contre, si le liant est non-newtonien, l'addition de

poudre fait déplacer la courbe c vers la courbe d. Une addition supplémentaire, que le liant soit newtonien ou non, fait apparaître une limite d'écoulement, comme sur la courbe e. Finalement, à des fractions volumiques proches de la valeur critique, un comportement dilatant se produit à des taux de cisaillement très élevés, tel que montré par la courbe f.

La viscosité des suspensions concentrées, comme les mélanges poudres-liants utilisés en MIM, est affectée par différentes caractéristiques, parmi lesquelles on retrouve la forme, la concentration et la dimension des particules. Étant donné que les poudres utilisées dans le procédé MIM sont généralement sphériques et que les particules sphériques ont reçu plus d'attention dans la littérature, seuls ces modèles seront considérés.

Afin d'expliquer la viscosité en fonction de la fraction solide, le premier modèle fut proposé par Einstein (Barnes, Hutton & Walters, 1989) :

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi \quad (1.17)$$

De façon générale, le modèle s'exprime de la façon suivante (Shenoy, 1999):

$$\eta_r = 1 + [\eta]\varphi \quad (1.18)$$

où  $[\eta]$  est la viscosité intrinsèque. La viscosité intrinsèque représente la limite du ratio de la viscosité relative sur la fraction solide lorsque cette dernière tend vers zéro :

$$[\eta] = \lim_{\varphi \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r}{\varphi} \right) \quad (1.19)$$

Pour des sphères rigides ayant une distance interparticulaire élevée par rapport au diamètre des sphères elles-mêmes, Einstein a prouvé que la valeur de  $[\eta]$  est de 2,5. On retrouve alors l'équation d'Einstein. Cette relation est valide pour une fraction solide inférieure à 10%.

Des travaux ultérieurs à ceux d'Einstein ont montré que pour des fractions solides supérieures à 10%, il est possible d'utiliser l'équation ayant la forme générale suivante, proposée par Thomas (Barnes et al., 1989) :

$$\eta_r = 1 + C_1\varphi + C_2\varphi^2 + C_3\varphi^3 + \dots \quad (1.20)$$

où  $C_1$  vaut généralement 2,5, tel que proposé par Einstein, alors que les coefficients  $C_2, C_3, \dots$ , sont des constantes à déterminer. Dépendant des différentes caractéristiques des particules utilisées lors des expériences, ces paramètres peuvent prendre différentes valeurs, telles que proposées par plusieurs auteurs.

L'équation proposée par Thomas a ses limites lorsque la fraction solide atteint des valeurs supérieures à 40% et se rapproche de la fraction solide critique. Plusieurs auteurs ont proposé différentes approches afin d'offrir un modèle efficace pour de tels mélanges. Une démarche relativement simple a été proposée par Ball & Richmond (1980). En considérant que l'effet de toutes les particules d'une suspension est la somme des effets individuels, l'équation d'Einstein devient :

$$d\eta = (2,5\eta)d\varphi \quad (1.21)$$

où  $d\eta$  est l'incrément de viscosité à chaque incrément de fraction volumique  $d\varphi$ . En intégrant cette équation pour une fraction volumique allant de 0 à  $\varphi$ , pour laquelle la viscosité est respectivement la viscosité du liant pur,  $\eta_B$ , et la viscosité du mélange,  $\eta$ , on obtient :

$$\eta = \eta_B \exp\left(\frac{5\varphi}{2}\right) \quad (1.22)$$

Cette expression ne tient pas compte de l'effet des difficultés de compactage. Lorsqu'une particule est ajoutée à un mélange ayant une fraction solide relativement élevée, le volume nécessaire à l'ajout de la particule sera supérieur à l'incrément de fraction volumique  $d\varphi$  de la particule elle-même en raison des difficultés de compactage. Ainsi, il est nécessaire de remplacer le terme  $d\varphi$  par un terme correctif,

soit  $d\varphi/(1-K\varphi)$ , où  $K$  est une constante tenant compte des difficultés de compactage.

L'intégration de l'équation 1.21 devient alors :

$$\eta_r = (1 - K\varphi)^{\frac{-5}{2K}} \quad (1.23)$$

De façon plus générale, le terme  $5/2$  peut être remplacé par la viscosité intrinsèque et le terme  $1/K$  peut être remplacé par la fraction solide critique, on obtient alors l'équation de Krieger-Dougherty :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{[\eta]\varphi_c} \quad (1.24)$$

Une méthode légèrement différente permet d'obtenir l'équation de Mooney, dont la forme est semblable à l'équation 1.22 :

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta]}{1 - (\varphi/\varphi_c)}\right) \quad (1.25)$$

On retrouve deux types de modèles prédisant la viscosité en fonction de la fraction solide : les modèles sans prédiction de la fraction solide critique (type 1) et les modèles avec prédiction de la fraction solide critique (type 2). Le développement complet des autres modèles de type 2 n'est pas présenté, étant donné que la forme des équations est très semblable à celles des modèles de Krieger-Dougherty et de Mooney. Le Tableau 1.3 donne l'expression de modèles de type 2 fréquemment utilisés (Honek, Hausnerova & Saha, 2005).

Tableau 1.3 : Modèles de viscosité en fonction de la fraction solide

Nom du modèle	Eilers	Chong
Équation	$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25 \varphi}{1 - (\varphi/\varphi_c)}\right)^2 \quad (1.26)$	$\eta_r = \left(1 + 0,75 \frac{(\varphi/\varphi_c)}{1 - (\varphi/\varphi_c)}\right)^2 \quad (1.27)$

Tableau 1.3 (suite)

Fedors	Quemada	Maron-Pierce
$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\varphi}{\varphi_c - \varphi}\right)^2$ (1.28)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-2}$ (1.29)	$\eta_r = A\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-m}$ (1.30)

Dans l'équation (1.30),  $A$  et  $m$  sont des constantes à déterminer.

Un modèle développé spécifiquement pour les mélanges utilisés en MIM est le modèle de Reddy & Vijayakumar (2001). Son développement est relativement simple. On suppose que la fluidité d'un mélange est donnée par la somme de la fluidité de ces composants, soient le liant et la poudre. On a donc l'expression suivante :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_B * \varphi_B} + \frac{1}{\eta_P * \varphi_P} \quad (1.32)$$

où  $1/\eta$ ,  $1/\eta_B$ ,  $1/\eta_P$  représentent respectivement la fluidité du mélange, du liant et de la poudre, alors que  $\varphi_B$  et  $\varphi_P$  représentent la fraction volumique de liant et de poudre. Étant donné que l'écoulement est seulement dû au liant, le second terme devient nul, et on obtient :

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_B * \varphi_B} \quad (1.33)$$

On sait que le mélange ne s'écoule pas s'il n'y a pas suffisamment de liant présent. La fraction volumique de liant doit donc être supérieure à cette fraction critique de liant,  $\varphi_{Bc}$ . Ainsi, aucun liquide n'est disponible pour l'écoulement lorsque la fraction volumique de liant est inférieure à  $\varphi_{Bc}$ . Pour une telle situation, la viscosité est alors infinie, alors que la fluidité est nulle. De plus, la viscosité du mélange est égale à celle du liant lorsqu'il n'y a pas de poudre. En tenant compte de ces deux conditions, on obtient le modèle final:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_B} * \frac{\varphi_B - \varphi_{Bc}}{1 - \varphi_{Bc}} \quad (1.34)$$

### 1.2.3 Influence de la température

La plupart des fluides voient leur viscosité diminuer avec l'augmentation de la température. L'expression la plus commune afin d'exprimer la relation qui unit la viscosité à la température est l'équation d'Arrhenius (Mark, 2004) :

$$\eta = \kappa * e^{E/RT} \quad (1.35)$$

où  $\eta$  est la viscosité en Pa·s,  $T$  est la température absolue en kelvins,  $R$  est la constante des gaz,  $\kappa$  est une constante et  $E$  l'énergie d'activation de l'écoulement. L'équation d'Arrhenius est aussi exprimée sous forme logarithmique :

$$\ln \eta = \ln \kappa + \frac{E}{RT} \quad (1.36)$$

Si la viscosité est connue à une température  $T_1$  et qu'on cherche la viscosité à une température  $T_2$ , on a l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (1.37)$$

En pratique, un graphique de  $\ln \eta$  vs  $1/T$  tend à être une ligne droite. Il est alors possible de déterminer la valeur du terme  $E$ , qui est proportionnelle à la pente de la courbe. Une faible valeur de cette constante est synonyme d'une faible sensibilité à la température, alors qu'une valeur élevée signifiera une forte sensibilité à la température.

## 1.3 Mesures de viscosité

### 1.3.1 Effets perturbateurs

La viscosité est un paramètre relativement difficile à mesurer, particulièrement pour des géométries complexes telles que celles que l'on rencontre en LPIM. Pour cette

raison, afin de caractériser la viscosité des mélanges, on utilise des viscosimètres ayant des géométries simples. Les principales géométries peuvent être classées en deux catégories : les géométries rotatives (cylindres coaxiaux, cône-plaque) et les conduites (capillaires).

Tous les types de viscosimètres ont une multitude d'effets perturbateurs dont il faut tenir compte lorsque l'on veut mesurer la viscosité des mélanges (Coussot & Ansey, 1999). Le premier effet perturbateur, relativement facile à corriger, concerne les dimensions du viscosimètre. Ses dimensions doivent être telles que les effets de bout soient négligeables. En effet, les mesures de viscosité doivent s'effectuer lorsque l'écoulement est homogène tout au long de l'endroit où la mesure est effectuée. Pour ce faire, il suffit de s'assurer que les dimensions du viscosimètre soient adéquates, ou d'imposer des corrections sur les équations utilisées afin de calculer la viscosité.

Pour toutes les géométries, le glissement aux parois est l'un des principaux effets perturbateurs. Il se produit systématiquement pour les suspensions et se traduit par un profil de vitesse discontinu près des parois. Pour une paroi lisse, où il y a absence d'interactions entre les particules solides et la paroi, il se crée une décroissance naturelle de la concentration solide près de la paroi en raison du cisaillement préférentiel d'une très fine couche de fluide près de la paroi. Cette situation est illustrée sur la Figure 1.9(a). La conséquence de ce phénomène est un abaissement du niveau de contrainte mesurée à un taux de cisaillement donné. En d'autres termes, la viscosité mesurée est plus faible que la viscosité réelle. Afin de corriger cet effet perturbateur, la meilleure solution est de modifier légèrement le fini de surface de la paroi pour qu'elle soit légèrement rugueuse. Cela fait en sorte que la concentration solide est quasi-homogène près de la paroi solide, situation qui est illustrée par la Figure 1.9(b). Par contre, cette rugosité doit être suffisamment faible et ne doit pas perturber l'écoulement, afin que celui-ci continue à évoluer dans une géométrie simple.

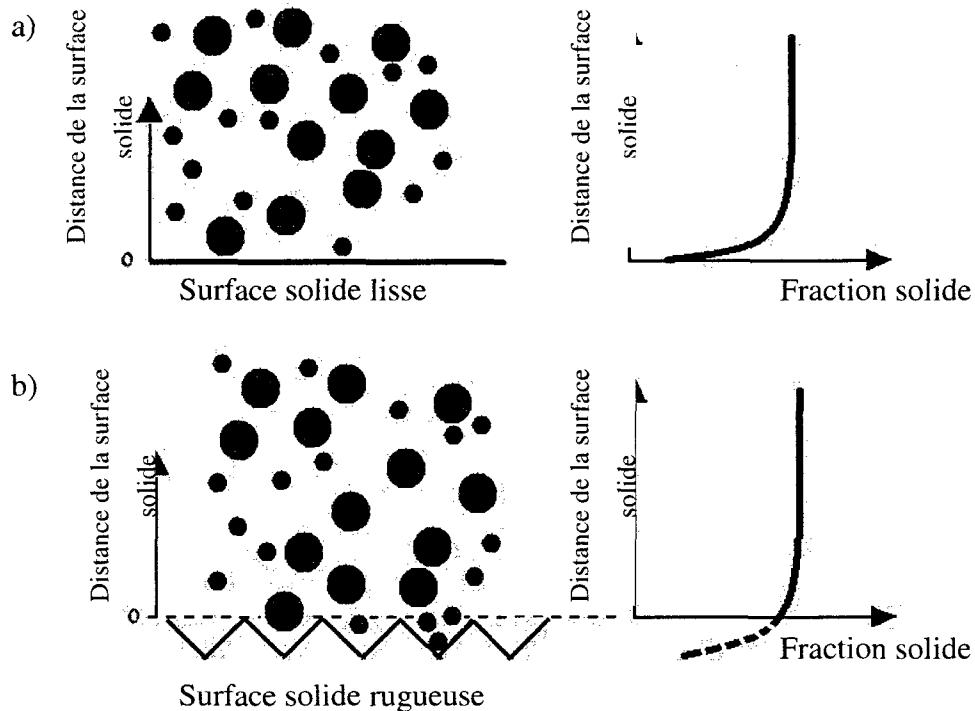


Figure 1.9 : Effet de la rugosité des parois sur la distribution de la fraction solide (Coussot & Ancey, 1999).

Enfin, un dernier effet perturbateur digne de mention est la sédimentation au cours de l'écoulement. Cette sédimentation peut se produire lorsque l'expérience est réalisée dans des conditions où les forces gravitationnelles ne sont pas négligeables devant les forces visqueuses. En raison de la gravité, les particules sont attirées vers la partie la plus basse du viscosimètre, ce qui crée une hétérogénéité dans la concentration du mélange. Évidemment, cet effet ne se constate pas instantanément. Ainsi, il suffit généralement d'effectuer les mesures dans un temps suffisamment court afin de s'assurer que l'effet de la sédimentation soit négligeable.

### 1.3.2 Viscosimètres capillaires

La mesure de l'écoulement à l'aide de viscosimètres capillaires est une méthode populaire pour mesurer la viscosité, et aussi la plus ancienne. Le principe de fonctionnement est relativement simple, où un fluide s'écoule dans un tube, le capillaire. Le principe est toujours le même : deux réservoirs sont séparés par un capillaire et l'on mesure le temps que prend le fluide à s'écouler entre deux marques dans le capillaire. L'équation de base afin de déterminer la viscosité est celle de Hagen-Poiseuille, où  $\eta$  est la viscosité,  $r$  est le rayon du capillaire,  $\Delta p$  est la chute de pression dans le capillaire,  $V$  est le volume de fluide qui s'écoule en un temps  $t$  et  $L$  est la longueur du capillaire :

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8VL} \quad (1.38)$$

Un écoulement laminaire, stable et isotherme est assumé. Les viscosimètres capillaires sont utiles pour mesurer la viscosité avec précision pour un grand nombre de fluides. Les taux de cisaillement dépendent du capillaire utilisé et du fluide étudié. Pour un fluide newtonien, il est possible de calculer le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement sur la paroi :

$$\tau = \frac{r \Delta p}{2L} \quad (1.39)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q\pi}{r^3} \quad (1.40)$$

où  $Q$  est le débit de l'écoulement. Pour une précision supérieure, de nombreuses corrections doivent être effectuées afin de corriger les pertes d'énergie cinétique, la turbulence, la tension de surface, les effets de chaleur, la perte de pression et l'effet de bout. Différents designs de viscosimètres capillaires sont présentés sur la Figure 1.10.

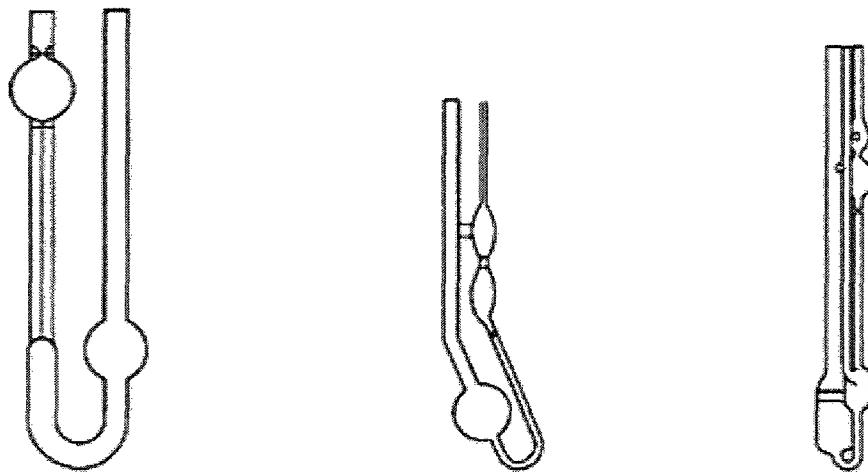


Figure 1.10 : Trois types de viscosimètres capillaires : Ostwald, Cannon-Fenske, Ubbelohde (Mark, 2004).

L'un des principaux avantages de cette méthode est son principe de fonctionnement, qui est très semblable au moulage par injection. En effet, tout comme pour le moulage par injection, on impose une différence de pression sur le mélange, qui s'écoule dans le capillaire. Pour cette raison, elle est la méthode la plus utilisée pour la mesure de viscosité des mélanges utilisés en HMIM (German & Bose, 1997). De plus, elle est la méthode la plus précise, puisque les équations et corrections de cette méthode sont très bien documentées. Par contre, en raison du brusque changement de géométrie entre le réservoir et le capillaire, cette méthode est sujette à la séparation entre la phase solide et la phase liquide.

### 1.3.3 Viscosimètres à géométrie rotative

Un autre type de géométrie fréquemment utilisée pour mesurer la viscosité est la géométrie rotative. Elle consiste en deux surfaces solides coaxiales et animées d'une vitesse de rotation différente autour de leur axe. Le fluide se situe entre les deux surfaces solides. Afin de déterminer la viscosité, on mesure la vitesse de rotation relative d'une surface par rapport à l'autre ainsi que le couple appliqué.

L'un des viscosimètres rotationnel le plus courant est le viscosimètre Couette, qui comprend deux cylindres concentriques et où le cylindre intérieur est en rotation, tel qu'on le voit sur la Figure 1.11 :

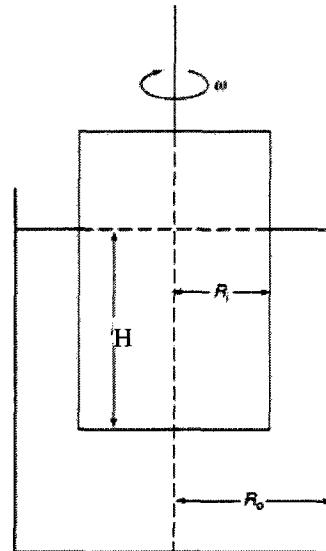


Figure 1.11 : Géométrie d'un viscosimètre Couette (Mark, 2004).

La relation entre la viscosité, la vitesse de rotation et le couple pour un fluide newtonien est donné par l'équation de Margules où  $M$  est le couple du cylindre interne,  $H$  la hauteur de ce cylindre,  $\omega$  la vitesse de rotation,  $R_i$  et  $R_o$  les rayons des cylindres internes et externes et  $k_v$  une constante de l'instrument :

$$\eta = \left( \frac{M}{\omega 4\pi H} \right) \left( \frac{1}{R_i^2} - \frac{1}{R_o^2} \right) = \frac{k_v M}{\omega} \quad (1.41)$$

Ainsi, il est possible de calculer le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement à un rayon  $r$  compris entre  $R_i$  et  $R_o$  :

$$\dot{\gamma} = \frac{(2\omega/r^2)(R_i^2 R_o^2)}{R_i^2 - R_o^2} \quad (1.42)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi r^2 H} \quad (1.43)$$

Il est à noter qu'encore une fois, des corrections dues aux effets de bouts ou de cisaillement peuvent être appliquées afin d'augmenter la précision des résultats. Par contre, on peut minimiser l'impact de ces corrections en utilisant un ratio du rayon interne sur le rayon externe le plus élevé possible, c'est-à-dire en diminuant autant que possible l'espace entre les deux cylindres. Le viscosimètre Couette peut être utilisé pour une multitude de fluides dans plusieurs conditions et températures différentes. Par contre, son principal inconvénient réside au niveau de la faible gamme de taux de cisaillement qu'il est possible de mesurer en raison des effets thermiques et des tourbillons créés lorsque le taux de cisaillement est élevé (Wolff & Dupuis, 1994).

Un autre type de géométrie rotative est le viscosimètre cône-plan, où un cône à faible angle (moins de 3 degrés) tourne contre une plaque plane. Le fluide est situé entre le cône et la plaque, tel qu'illustré par la Figure 1.12.

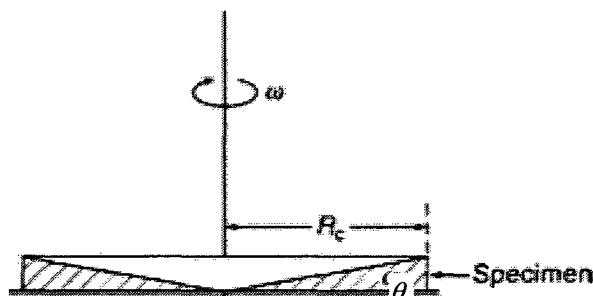


Figure 1.12 : Viscosimètre cône-plan (Mark, 2004).

Cette géométrie est celle qui permet d'obtenir un cisaillement le plus proche du cisaillement idéal entre deux plans parallèles en mouvement relatif de translation. Un autre avantage est la possibilité d'observer le cisaillement du matériau par l'intermédiaire de la surface libre qui se trouve à sa périphérie. Les avantages portent aussi sur un échantillon plus petit, un taux de cisaillement homogène. Cependant, cette géométrie est peu adaptée pour des fluides à faibles viscosités. De plus, dans le cas des mélanges solides-liquides, il est nécessaire de tronquer la pointe du cône afin de

s'assurer que la distance entre le cône et la plaque soit grande par rapport à la dimension des particules (Coussot & Ancey, 1999). Les équations importantes afin de déterminer la viscosité, la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement sont les suivantes :

$$\eta = \frac{3\theta M}{2R_C^3} \quad (1.44)$$

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R_C^3} \quad (1.45)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\theta} \quad (1.46)$$

où  $\theta$  est l'angle du cône.

#### **1.4 Travaux effectués sur la viscosité des mélanges utilisés en LMIM**

Dans la littérature, comparativement au HMIM, peu d'études ont été réalisées sur la viscosité des mélanges utilisés en LMIM. L'une des principales raisons expliquant ce faible nombre d'études est probablement liée à la difficulté d'effectuer des mesures de viscosité. En effet, le rhéomètre capillaire est très efficace pour les mélanges visqueux utilisés en HMIM. Par contre, cette méthode est inappropriée pour les mélanges utilisés en LMIM, puisque la faible viscosité des mélanges utilisés favorise la séparation du mélange et de la poudre, rendant impossible la prise de mesures valables. Les études portant sur la viscosité des mélanges utilisés en basse pression ont été effectuées pour des mélanges de poudres céramiques et non pour des mélanges de poudres métalliques. Il peut tout de même être intéressant d'étudier les résultats des mesures de viscosité obtenues pour les mélanges de poudres céramiques utilisés pour le moulage par injection à basse pression (LPIM).

Les travaux effectués par Loebbecke, Knitter & Haubelt (2008) utilisent un rhéomètre cône-plan afin de mesurer la viscosité de mélanges de poudres d'alumine utilisés en LPIM. Les auteurs ont mesuré la viscosité de deux types de poudres d'alumine avec deux compositions différentes de liants. Ainsi, un total de quatre mélanges ont été étudiés à plusieurs fractions solides. Les deux types de poudres utilisées ont un  $D_{50}$  de 1,3  $\mu\text{m}$  et de 0,54  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que ce que l'on peut retrouver en MIM, où les valeurs typiques de  $D_{50}$  sont de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Pour chacun des mélanges étudiés, les fractions solides critiques  $\varphi_c$  ont été déterminées expérimentalement et variaient entre 67 et 77,5%. Les fractions solides étudiées pour chacun des mélanges variaient entre 55% et  $\varphi_c$ . Un seul modèle exprimant la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement a été étudié, soit le modèle d'Herschel-Bulkley, donné par l'équation (1.9) à la section 1.2.1. Pour tous les mélanges, les résultats expérimentaux étaient bien modélisés par ce modèle, tel qu'on le constate à la Figure 1.13.

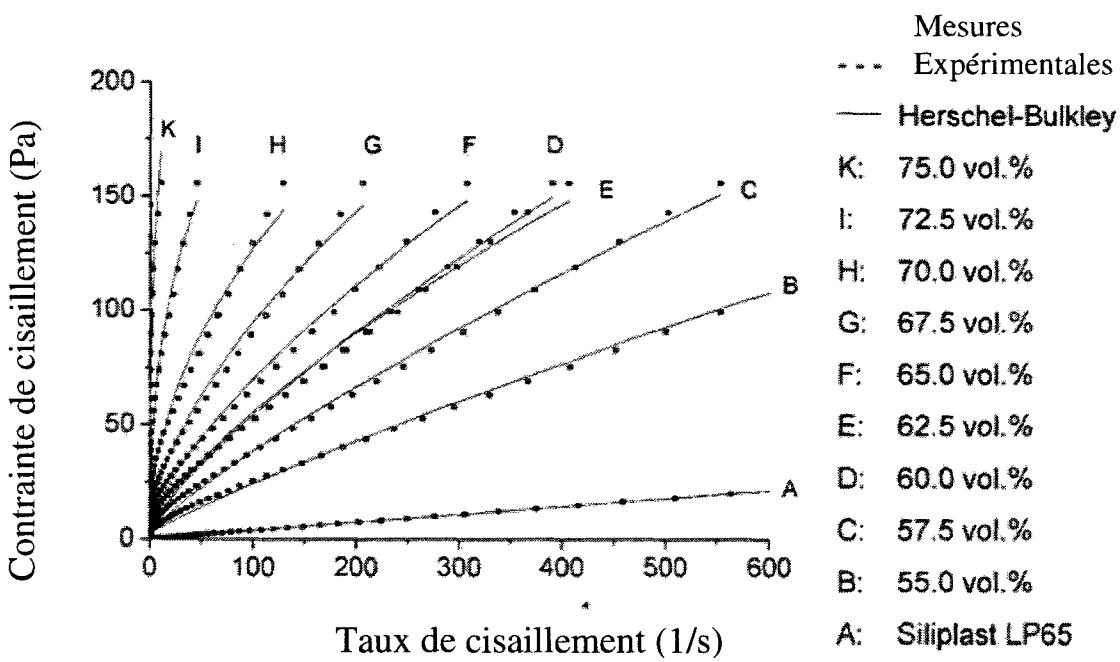


Figure 1.13 : Courbes de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement selon les résultats publiés par Loebbecke et al. (2008).

Les valeurs de l'indice d'écoulement  $n$ , donné par l'équation de Herschel-Bulkley, variaient entre 0,37 et 0,42, ce qui indique un comportement pseudo-plastique et une forte sensibilité aux différences de taux de cisaillement, étant donné que ces valeurs sont inférieures à 1.

Quatre modèles exprimant la viscosité en fonction de la fraction solide ont été étudiés, soit les modèles de Krieger-Dougherty, Eilers, Quemada et Reddy-Vijayakumar. Les expressions pour ces différents modèles ont été données à la section 1.2.2. Le modèle d'Eilers utilisé était une modification à la forme générale, présentée par Pahl et al. (Loebbecke et al., 2008):

$$\eta_r = 1 + \left( \frac{K\varphi\varphi_c}{\varphi_c - \varphi} \right)^2 \quad (1.47)$$

Tous ces modèles surestiment la valeur de la fraction solide critique, sauf le modèle de Reddy, qui semble donner les meilleurs résultats. Les paramètres des différents modèles ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  de leurs études sont présentés dans le Tableau 1.4 de la page suivante.

On voit que les coefficients  $R^2$  sont très élevés pour tous les modèles, ce qui signifie que ceux-ci modélisent bien la viscosité en fonction de la fraction solide. Par contre, les auteurs recommandent d'utiliser le modèle de Reddy-Vijayakumar, car celui-ci prédit à la fois la viscosité à différentes fractions solides ainsi que la fraction solide critique. Ces résultats pourront être utilisés à des fins de comparaisons lors de la présente étude pour les mélanges utilisés en LMIM.

Tableau 1.4 : Résultats des modèles calculés par Loebbecke et al. (2008)

Modèle	Paramètre	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4
Exp.	$\varphi_c$ (exp.)	0,775	0,725	0,690	0,67
Krieger-Dougherty	$\varphi_c$	0,810	0,824	0,742	0,849
	$[\eta]$	1,92	2,70	2,45	4,02
	$R^2$	0,9987	0,9942	0,9966	0,9823
Eilers	$\varphi_c$	0,811	0,796	0,731	0,755
	$K$	1,00	1,82	1,72	2,97
	$R^2$	0,9987	0,9965	0,9947	0,9968
Quemada	$\varphi_c$	0,82	0,772	0,722	0,701
	$R^2$	0,9915	0,9666	0,9805	0,8059
Reddy-Vijayakumar	$\varphi_c$	0,78	0,735	0,692	0,671
	$R^2$	0,9984	0,9959	0,9989	0,9923

## Chapitre 2: Présentation de l'article

Tout au long de la production de pièces par le procédé MIM, l'ingénieur devra choisir parmi une multitude de paramètres afin de produire des pièces de qualité. Chacun des choix effectués aux différentes étapes du procédé peuvent avoir des répercussions sur les étapes subséquentes du procédé. Par exemple, on pourrait être tenté de fabriquer un mélange avec une faible fraction solide afin d'augmenter la fluidité du mélange et ainsi faciliter l'étape du moulage. Par contre, un tel choix aurait des conséquences néfastes aux étapes suivants le moulage, que ce soit par la difficulté à contrôler le retrait au frittage afin d'obtenir les dimensions voulues ou par la création de défauts au déliançage. De plus, les problèmes créés sur une pièce par un moulage inadéquat ne pourront être corrigés au déliançage ou au frittage. Les paramètres choisis lors de la préparation du mélange et de l'injection sont alors particulièrement importants, étant donné qu'ils auront une influence majeure sur la suite du procédé.

Afin de pouvoir optimiser les paramètres des différentes étapes du procédé MIM, il faut d'abord avoir une bonne compréhension des mécanismes, phénomènes et comportements présents à chacune de ces étapes. Le paramètre le plus important à comprendre et à contrôler à l'étape du moulage est sans aucun doute le comportement rhéologique des mélanges et plus particulièrement leur viscosité. Comme on a pu le voir au chapitre 1, cette dernière est influencée par une multitude de facteurs. Dans ce projet, l'effet de cinq paramètres différents sur la viscosité est étudié, soit le taux de cisaillement, la température, la fraction solide, la morphologie et le pourcentage d'EVA dans le mélange.

Une multitude de modèles et de comportements différents sont documentés dans la littérature afin de relier la viscosité au taux de cisaillement, à la température ou à la fraction solide. Dans ces articles publiés, il est commun de simplement comparer graphiquement les différents modèles évalués par rapport aux résultats expérimentaux.

Afin de déterminer l'efficacité d'un modèle, le coefficient de détermination,  $R^2$ , développé pour des modèles linéaires, est fréquemment utilisé. Or, la plupart des modèles de viscosité disponibles sont plutôt non-linéaires et il est inapproprié d'utiliser ce coefficient pour des modèles non-linéaires. De plus, celui-ci ne tient pas compte des différences entre les différents modèles, tel que le nombre de paramètres d'un modèle.

Le but de l'article présenté au chapitre 3 est de déterminer, parmi les modèles présents dans la littérature, le modèle optimal à utiliser afin de définir la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide en utilisant une méthode statistique rigoureuse. Celle-ci permet de tenir compte du nombre de paramètres à déterminer et est valable pour des modèles linéaires ou non-linéaires. À partir des trois modèles sélectionnés, la combinaison de ces trois modèles est suggérée afin de prédire l'influence sur la viscosité du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide.

Les travaux présentés dans l'article sont donc particulièrement importants pour la suite du projet. À la suite de l'article, en utilisant les modèles suggérés, il sera alors possible d'étudier plus en profondeur le comportement des mélanges ainsi que l'effet de chacun des cinq paramètres étudiés sur la viscosité. Une analyse détaillée ainsi qu'une discussion de l'influence du taux de cisaillement, de la température, de la fraction solide, du type d'atomisation ainsi que du pourcentage d'EVA sera effectuée.

Ce projet pourrait facilement être intégré à un projet plus global de simulation numérique de l'étape d'injection. À partir des modèles optimaux déterminés dans l'article, il serait possible d'effectuer des simulations numériques de l'étape d'injection. De plus, la confiance envers l'utilisation des simulations n'en sera qu'augmentée, étant donnée l'utilisation d'une méthode statistique rigoureuse permettant la détermination des modèles optimaux, qui est le premier pas vers une simulation numérique réussie.

L'article a été proposé au périodique *Powder Metallurgy*, qui est un journal avec comité de lecture traitant de métallurgie des poudres. Tous les domaines de la métallurgie des poudres y sont abordés, que ce soit au niveau des poudres céramiques, composites ou métalliques ou au niveau de la production, de la manipulation ou de la caractérisation des propriétés des pièces fabriquées par métallurgie des poudres.

## Chapitre 3: Low Viscosity Feedstocks for Powder Injection Moulding

### **Authors**

Francis Lapointe (École Polytechnique de Montréal), Sylvain Turenne, PhD (École Polytechnique de Montréal), Benoît Julien, M.Sc.A (Maetta Sciences).

### **Abstract**

Powder injection moulding (PIM) carried out with the use of low viscosity feedstocks offers numerous benefits for manufacturing small complex shape parts. Unlike typical high pressure injection moulding (HPIM) viscous feedstocks, soft tooling can be employed for prototyping and small volume manufacturing. Compared to HPIM, there are very few studies on the rheology of low viscosity feedstocks. The objective of this paper is to clearly determine, using a statistical method, optimal models which define viscosity as a function of three parameters: shear rate, temperature and solid loading of powders for low viscosity feedstocks. With the statistical method employed, it was found that the models of Herschel-Bulkley, Arrhenius and Maron & Pierce can be used respectively to effectively model each of the three parameters stated previously. Moreover, the combination of these three models in one global model is proposed to predict the combined effect of the three parameters on LPIM feedstocks.

### **3.1 Introduction**

Powder injection moulding (PIM) is a process used to manufacture, at a relatively low price, parts with a complex geometry and precise dimensions. In 2007, the metal injection moulding market was estimated to have an annual growth rate of 10% combined with global sales of \$1 billion (Liu, Sercombe & Schaffer, 2008). Several materials can be processed by PIM: stainless and tool steels, Fe/Ni and Fe/Co

alloys, WC/Co cermets, titanium and tungsten alloys and various ceramics materials such as: alumina, silicon carbide or silicon nitride (Khakbiz, Simchi & Bagheri, 2005). Principal applications of this process can be observed in automotive, aerospace and medical industries.

PIM consists of four main processing steps: mixing, injection moulding, debinding and sintering. The first PIM step is the mixing, where a metal powder is combined with a polymeric binder (German & Bose, 1997). Binders can be classified under different groups where each plays specific functions. A low melting point polymer, usually waxes, is used as a filler material to promote the flow of the feedstock. Furthermore, a thermoplastic resin is added, which has the primary role to provide the necessary strength during the early stages of the process. The most common thermoplastics are polyethylene, polypropylene and ethylene vinyl acetate (EVA) (Cheremisinoff, 1998). Finally, some additives can be added, mostly wetting agents and lubricants, such as stearic acid or oleic acid. Spherical powders with  $D_{50}$  under 20  $\mu\text{m}$  are generally used to promote good densification on sintering. When a homogeneous mixture is obtained, the feedstock is heated to its melting point and then injected in a cavity. As the mould fills, the feedstock gets colder until it solidifies and forms a green part. This green part is oversized compared to the final dimensions of the part due to shrinkage observed during the sintering. After the ejection of the part, it is subjected to the debinding step where the binder is removed from the part without damaging its structure. Finally, the part is transferred to the sintering step, where the part is heated in order to reach the desired density.

Low viscosity feedstocks can be injected with injection pressure of about  $10^{-1}$  MPa. By using binders with significantly lower melting points, it becomes possible to inject parts using lower pressures than those used in HPIM. Major cost savings can be made on production equipment and tooling which enables economical manufacturing of small series. It has also become possible to produce parts with greater masses than

the ones with the conventional HPIM process (Martyn, 1999). It is increasingly common to perform numerical simulations of the injection step of the process. Several studies of the rheological behaviour of feedstocks used in HPIM were made in the context of numerical simulations of the injection step (Suri, German, de Souza & Park, 2004; Bilovol, Kowalski, Duszczyk & Katgerman, 2003a, 2003b, 2006). Given the impact of the rheological model in such a simulation and the fact that problems occurring in the moulding step can not be corrected on debinding or sintering steps, it becomes particularly important to choose a model that can predict with excellent accuracy the presence of potential problems during the injection, such as short shots or binder-powder separation.

There are a multitude of studies characterizing the rheology of feedstocks used in HPIM according to different parameters of particular importance: shear rate, temperature and solid loading (Huang, Liang & Qu, 2003; Loebbecke, Knitter & Haußelt, 2008; Karatas, Kocer, Ünal & Saritas, 2004; Y. Li, L. Li & Khalil, 2007; Liu, Loh, Tor & Khor, 2003). Compared to HPIM, there are very few studies on the rheology of feedstocks used in LPIM. Moreover, even in the case of feedstocks used in HPIM, few studies have examined the statistical analysis of an optimal rheological model to describe the behaviour of feedstock used in LPIM. In general, a given model is simply fit to experimental data graphically. Moreover, these studies examine different parameters separately without attempting to combine them to obtain a global model. The purpose of this study is to determine the rheological model that would best describe the viscosity as a function of shear rate, temperature and the solid loading of powders for feedstocks used in LPIM using a statistical method proposed by Weir & Bailey (1996). This will be done by first determining, independently, the optimal model of each of the three parameters listed. The three models obtained will be then combined into a single global model.

Three papers were particularly useful for this present study. The first one, published by Weir et al. (1996) and repeated by Kok & Alikaya (2004), offers a statistical method to determine the optimal model linking shear rate and viscosity for drilling fluids. The last study, conducted by Honek et al. (2005), offers a complete review of the models linking solid loading with viscosity for PIM feedstocks. Over 15 mathematical models proposed for highly filled systems were tested. Some of them calculated the critical solid loading (CSL) and the authors tried to determine, with the use of graphs, the optimal model to describe their experimental data.

### **3.2 Experimental Procedures**

The viscosities of 36 different feedstocks were measured using a Couette viscometer (model Brookfield DVII+ Pro) with an external device allowing temperature control. Two different stainless steel powders were used. The first one was water atomized and the second one was gas atomized. Their chemical composition and principal characteristics are presented in Tables 3.1 and 3.2 respectively.

Table 3.1: Chemical composition of 17-4PH powders used

Element	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Si (%)	O (ppm)
Gas Atomized	0.03	16.5	3.8	0.12	0.57	0.51	750
Water Atomized	0.05	15.6	4.2	0.02	0.8	0.8	3700

Table 3.2: Principal powders characteristics

Atomization Type	Shape	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
Gas	Spherical	4.6	12.4	27.1
Water	More or less spherical	3.8	9.6	24.9

The feedstocks were mixed using Maetta Sciences proprietary mixing equipment. For each type of powder, 18 different feedstocks were made. Each of these consists of three levels of EVA composition and six levels of solid loading for each EVA composition. Also, for each feedstock, viscosity measurements were made at ten different temperatures between 60 and 95°C, which are near the typical range of injection temperature and at seven different shear rates for every temperature. A summary of all the modalities of these parameters can be found in Table 3.3.

Table 3.3: Modalities of the different parameters studied

Parameter	Modality
Shear Rate (s <sup>-1</sup> )	2.5; 5; 10; 20; 30; 40; 50
Temperature (°C)	60; 65; 70; 72.5; 75; 77.5; 80; 85; 90; 95
Solid loading (%)	-1; -2; -3.25; -4.5; -5.75; -7
Powder Type	Water atomized ; Gas atomized
EVA (%)	0; 5; 10

In Table 3.3, modalities of solid loading are showed as percentages which are lower than the CSL of 65% for water atomized powder and 72% for gas atomized powder. The CSL values were determined using a torque rheometer. The uncertainty on these measurements is approximately 1%. Such a notation allows the viscosity comparison of the two types of powders relatively to their CSL.

The binders used were proprietary mixtures of low melting point waxes and additives. With the variation of EVA percentage, three different mixes of binders are considered, as shown in Table 3.4, with exact compositions properties of Maetta Sciences.

Table 3.4: Composition of binders mixes used

Componant	Based Binder (% vol)	EVA (% vol)
Binder 1	100	0
Binder 2	95	5
Binder 3	90	10

### 3.3 Models

All the models used to characterize the rheological behaviour of the feedstocks used in this study are shown in Appendix A. The parameters of these models were calculated with the statistical software Statistica by using least square estimations. Using as many data points as possible gives better accuracy and satisfactory estimates as the influence of individual data points is reduced (Bailey & Weir, 1998). Given the experimental data imposed in this study, a statistical method reducing the influence of the chosen data points must be used. The performance of a model with few experimental data points is obtained by calculating the magnitude of the residual mean square (*RMS*). This takes into account the varying number of parameters between the models and gives an estimate of the error variance. *RMS* is expressed as:

$$RMS = \frac{RSS}{N - p} \quad (3.1)$$

In this case, *RSS* is the residual sum of squares, *N* is the number of experimental data points and *p* is the number of parameters of the model (Weir & Bailey, 1996). It is preferable to use *RMS* rather than the correlation coefficient, *R*<sup>2</sup>, when trying to study

the quality of adjustments on a non-linear model, even if  $R^2$  can be used as a rough indicator (Kok et al., 2004). Furthermore, a second selection condition is added to *RMS*, the rate of convergence of each model. As the parameters of each model are being calculated numerically, it is possible that the numerical solution for a set of data cannot converge. The rate of convergence is then the ratio of the number of solutions obtained divided by the theoretical number of solutions.

Models were compared to each other using *RMS*. For the 36 feedstocks, each models linking shear rate to shear stress was calculated for the ten temperatures shown in Table 3.3, for a total of 360 sets of data. Similarly, each model linking solid loading and viscosity was calculated at every shear rate and temperature shown in Table 3.3, for a total of 420 sets of data.

*RMS* performance for each model is shown in the form of box plots, where the limits of the box are determined by the lower and upper quartile of all the *RMS* data. The median is shown as a square in the box. Points are outliers when their distance from the limit of the box is higher than 1.5. The extremes are defined with a distance higher than 3 of the limit of the box. The best models are selected according to their box plots. A good box plot is one indicating that the *RMS* is minimized, with a small spread, a median closer to the lower quartile and few outliers and extremes.

## 3.4 Results

### 3.4.1 Models of Shear Stress as Function of Shear Rate

Figure 3.1 shows observed data and curves for some of the models expressing variations in viscosity as a function of shear rate considered in this study for a feedstock containing gas atomized powders, 5% EVA and a solid loading of 66.25% at a temperature of 72.5 °C.

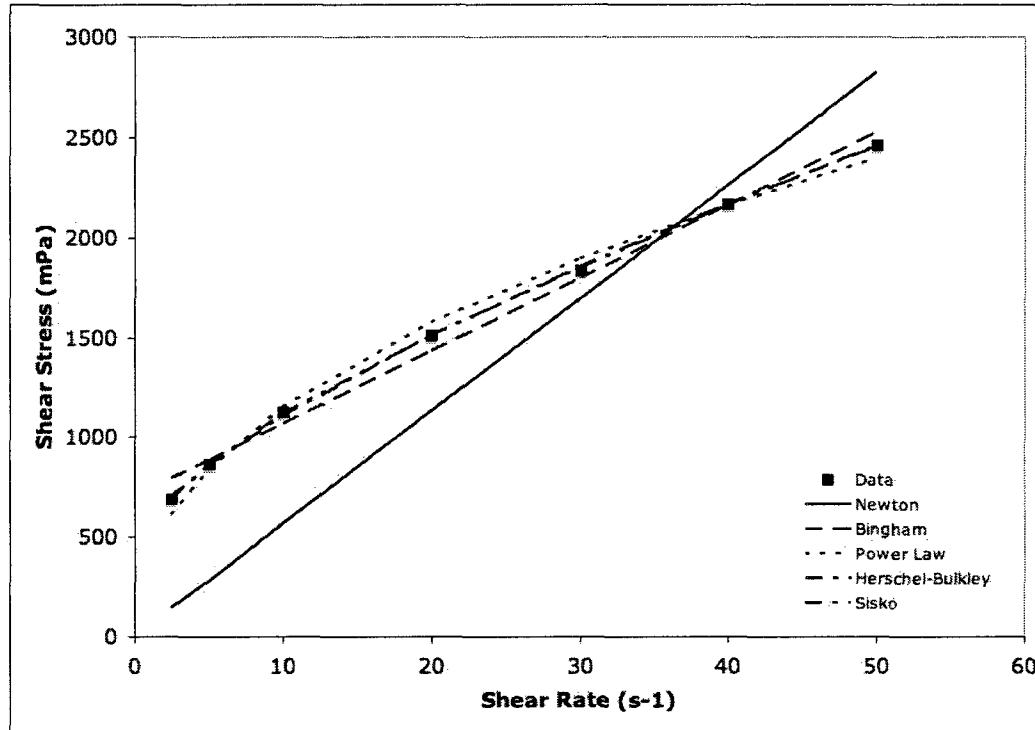


Figure 3.1: Shear rate versus shear stress curves.

In Figure 3.1, viscosity, which in this case corresponds to the slope of the curves, decreases when the shear rate increases. This is typical pseudo-plastic behaviour. This type of behaviour is confirmed by the fact that the Newton and Bingham models offer poor fit. The other three models: power law, Herschel-Bulkley and Sisko, all seem appropriate, but it is difficult to precisely determine the most effective model among them. This is where *RMS* is used to determine the optimal model. Figure 3.2 shows a box-plot graph of *RMS* values for all of the models considered. The values considered include all values that have converged for a given model.

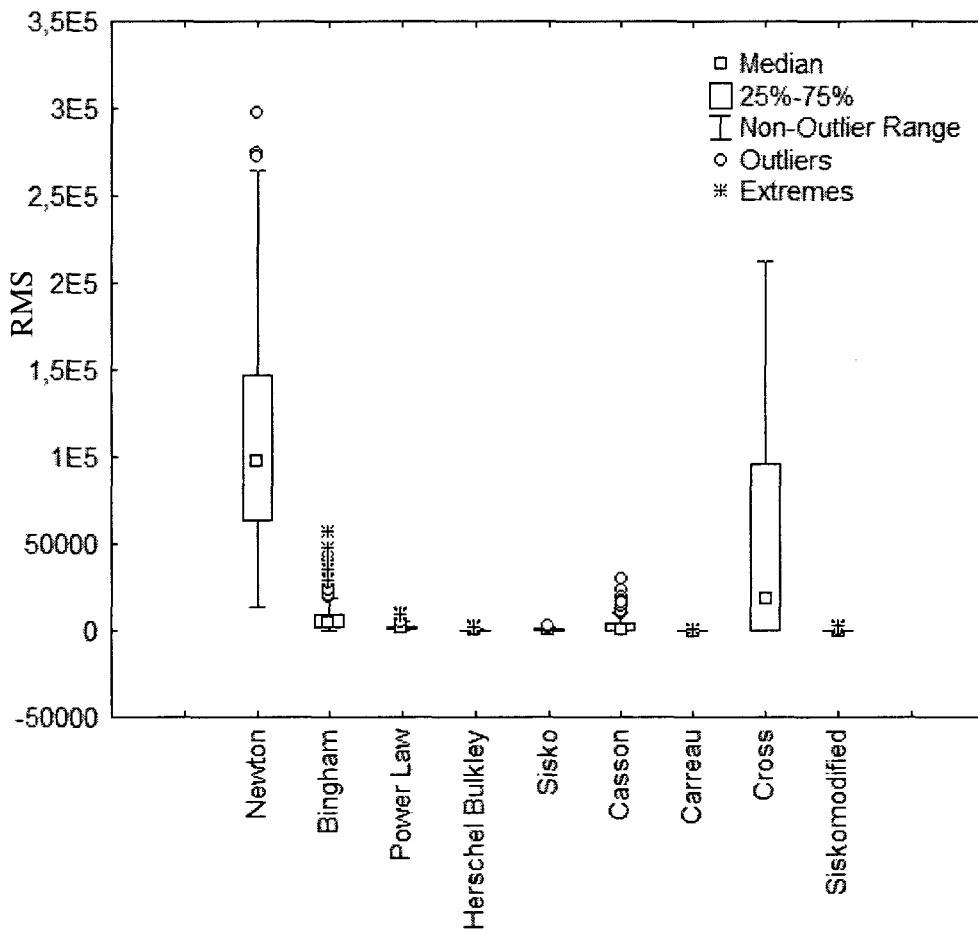


Figure 3.2 : *RMS* box plot of shear stress versus shear rate models.

From these results, four models are significantly less effective: Newton, Bingham, Casson and Cross. For all these models, the *RMS* value is very high compared to the more suitable models. In the case of the Newton, Bingham and Casson models, this can be easily explained. As noted in Figure 3.1, the behaviour of the feedstock is pseudo-plastic, whereas the Bingham and Casson models are used for plastic fluids. For the Cross model, a model with three parameters used to characterize pseudo-plastic fluid, the results seem surprising at first sight. Even though this model has the potential to properly model the experimental results, it is much less efficient numerically. Only 48.5% of the data converges towards a numerical solution. In

addition, these numerical solutions were often implausible both physically and statistically. This indicated that the numerical solution does not provide conclusive results. In order to illustrate the differences between the most effective models, Figure 3.3 shows the *RMS* enlarged box plots for these models.

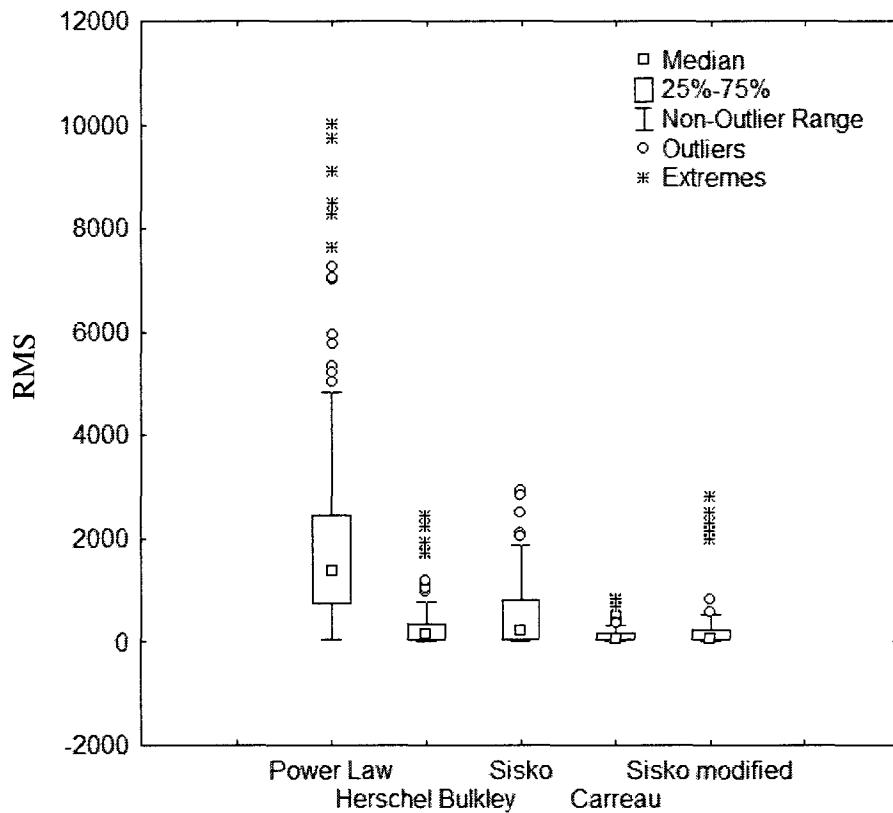


Figure 3.3: *RMS* box plot of most effective models.

It appears that three models are more effective: Herschel-Bulkley, Carreau and Sisko modified. It is necessary to verify the second factor of selection, the rate of convergence, to determine the optimal model. Table 3.5 shows the percentage of numerical solutions that converged for all the models considered.

Table 3.5: Rate of convergence for the shear rate models

Model	Newt	Bing	P-L	H-B	Sis	Sis. M	Cass	Carr	Cross
-------	------	------	-----	-----	-----	--------	------	------	-------

Conver-gence (%)	100	100	100	98.9	57.0	29.2	93.7	29.1	48.5
------------------	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------

Thus, Herschel-Bulkley appears to be the best compromise given that it offers a higher rate of convergence resulting in efficient modeling which is supported by a very low *RMS*. It is likely that the Carreau model could offer better rates of convergence if more experimental data were considered.

### 3.4.2 Solid Loading

Four models expressing viscosity as a function of the solid loading were studied. Various studies showed that these models have been proven effective to model the viscosity as a function of the solid loading for feedstocks used in HPIM, as reported by Honek et al. (2005). Figure 3.4 puts forth the calculated curves for these four models and the experimental data for a feedstock having the following parameters: water atomized powder, 5% EVA, shear rate of  $2.5 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of  $70^\circ \text{ C}$ .

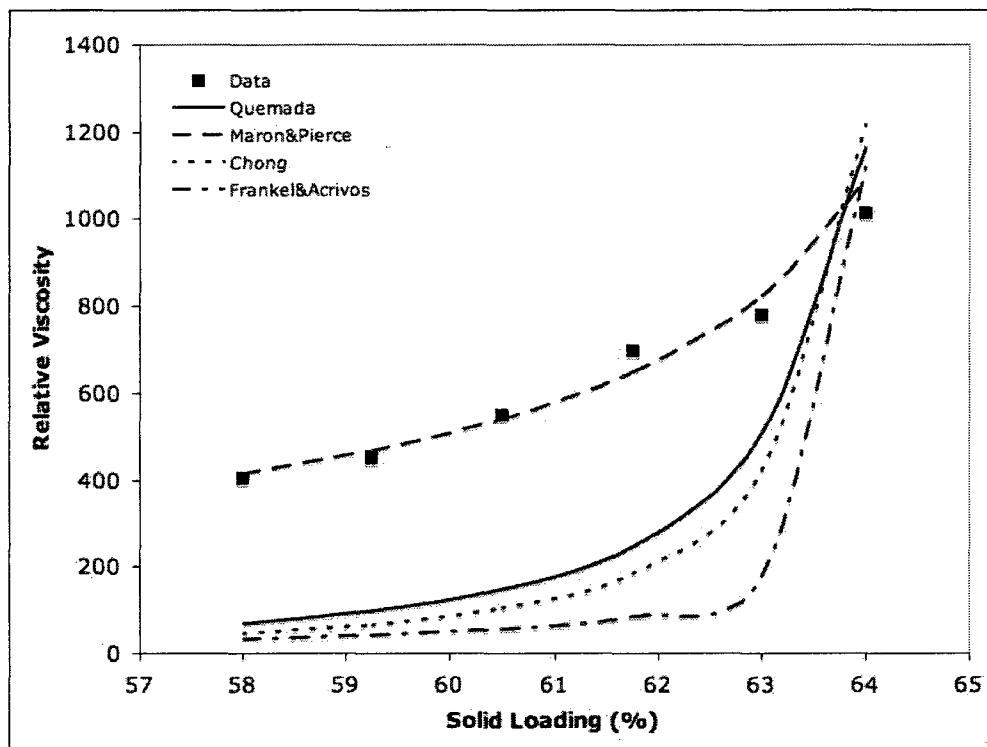


Figure 3.4 : Relative viscosity as a function of solid loading for feedstock with water atomized powder, 5% EVA, shear rate of  $2.5 \text{ s}^{-1}$  and a temperature of  $70^\circ\text{C}$ .

After analyzing Figure 3.4, we find that all the models seem to predict the CSL with good precision, which is 65% in the case of water atomized particles. In addition, the Quemada, Chong and Frankel & Acrivos models underestimate the relative viscosity which represents the ratio of the viscosity of the feedstock to the viscosity of the binder. These models have only one parameter to determine, the CSL, in contrast to the model of Maron & Pierce, which has three parameters. The latter is capable of adjusting itself more precisely to the experimental data.

In addition to these four models, Reddy's model was also studied (Reddy, Ravi & Vijayakumar, 2000). This model, developed specifically for use in HPIM, uses the

volume binder fraction and the critical binder fraction to predict the viscosity. Figure 3.5 shows a box-plot of *RMS* values for all of the models considered.

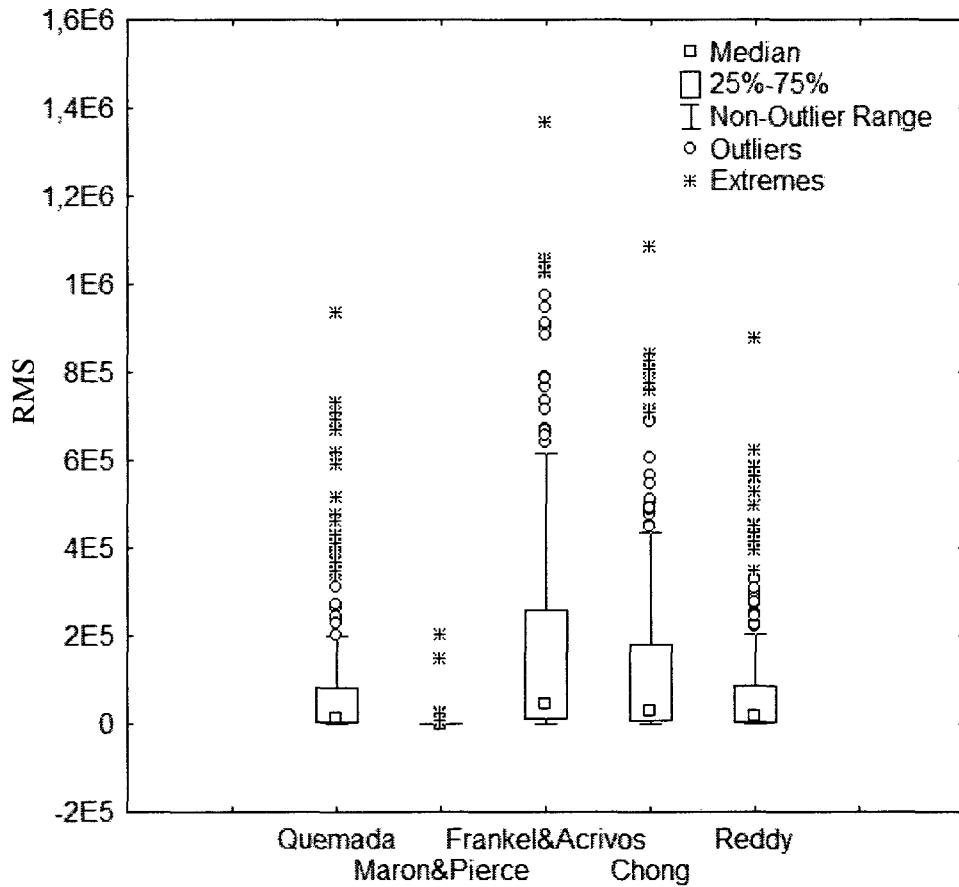


Figure 3.5 : *RMS* box plot of viscosity as a function of solid loading models.

Therefore, the Maron & Pierce model appears to be much more precise. The *RMS* values are significantly lower for this model. In addition, all the models showed comparable rates of convergence, which lay between 95 and 100%. This confirms that the model of Maron & Pierce best fits the viscosity of feedstocks used in LPIM as a function of solid loading. Since this model tends to provide numerical results with no physical sense, it is necessary to condition the original values when determining the parameters of the numerical model. These conditions are given in Appendix A.

### 3.4.3 Model combinations

In past studies, different combinations of models linking the viscosity to different parameters such as shear rate, temperature and solid loading were proposed (Reddy & Vijayakumar, 2005; Khakbiz, Simchi & Bagheri, 2005). Based on previous results, it is possible to propose a statistically optimal model based on these three parameters for feedstocks used in LPIM. Since only one model linking viscosity to temperature is available in past works, the Arrhenius model was chosen by default. As it can be seen in Figure 3.6, this model effectively predicts the viscosity as a function of temperature. Details of experimental data used in Figure 3.6 are given in Table 3.6.

Table 3.6: Details of experimental data used in Figure 3.6.

Data set number	Atomization type	EVA (%)	Solid Loading (%)	Shear rate (1/s)
Exp 1	Water	10	58	20
Exp 2	Water	5	61.75	20
Exp 3	Gas	5	65	10

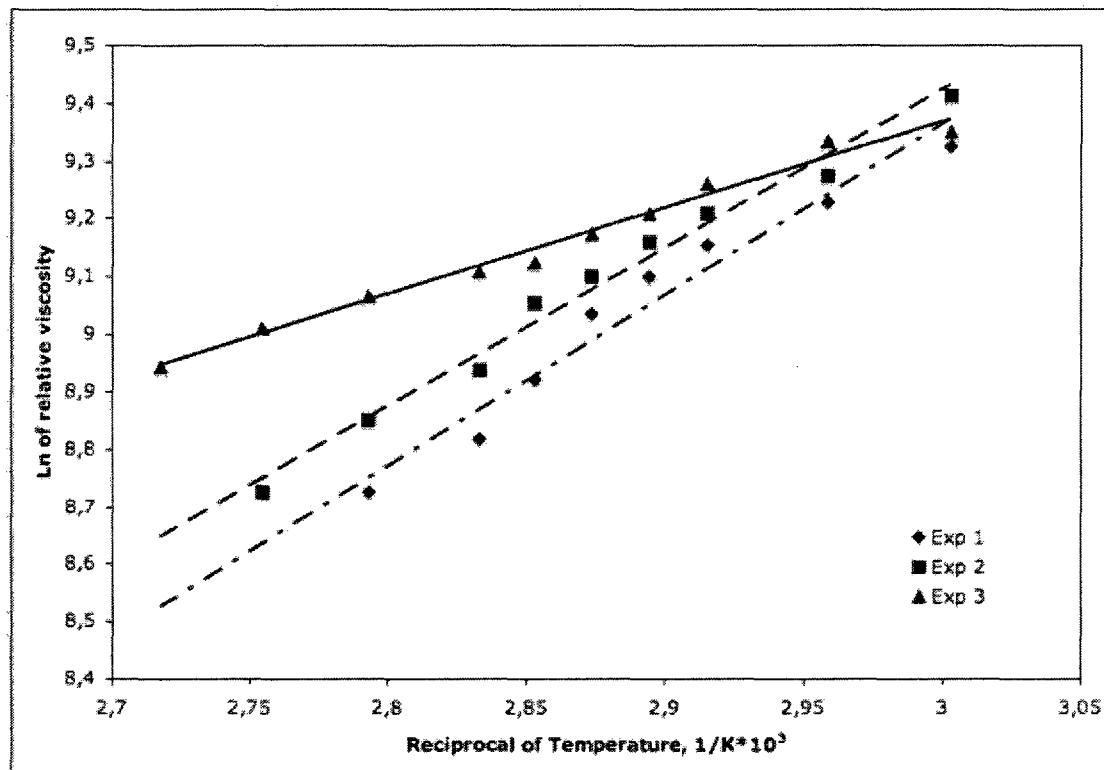


Figure 3.6: Relative viscosity as a function of temperature for three experimental conditions.

With regard to models linking the viscosity with shear rate and solid loading, previous results of the current study have shown the effectiveness of the Herschel-Bulkley and Maron & Pierce models. Thus, the proposed model takes the following form:

$$\eta_r = A * \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-m} * \dot{\gamma}^{n-1} * \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Obviously, Herschel-Bulkley model normally takes the form  $\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$ . Given that models linking viscosity to temperature and solid loading are expressed as a function of viscosity rather than shear stress, it is necessary to derive the Herschel-Bulkley model in order to obtain the previous model. This combined model is effective to predict the viscosity of feedstocks used in LPIM. As demonstrated in Figure 3.7, where several

different data sets were effectively predicted using the proposed model. Details of experimental data used in Figure 3.7 are given in Table 3.7.

Table 3.7: Details of experimental data used in Figure 3.7

Data set number	Powder type	EVA (%)	Solid Loading (%)	Temperature (°C)
Exp 1	Water atomized	5	60.5	75
Exp 2	Water atomized	5	63	95
Exp 3	Gas atomized	0	68.75	90

On Figure 3.7, the “Model 1” curve is the prediction of the experimental data set number 1. The same logic can be applied on “Model 2” and “Model 3” curves.

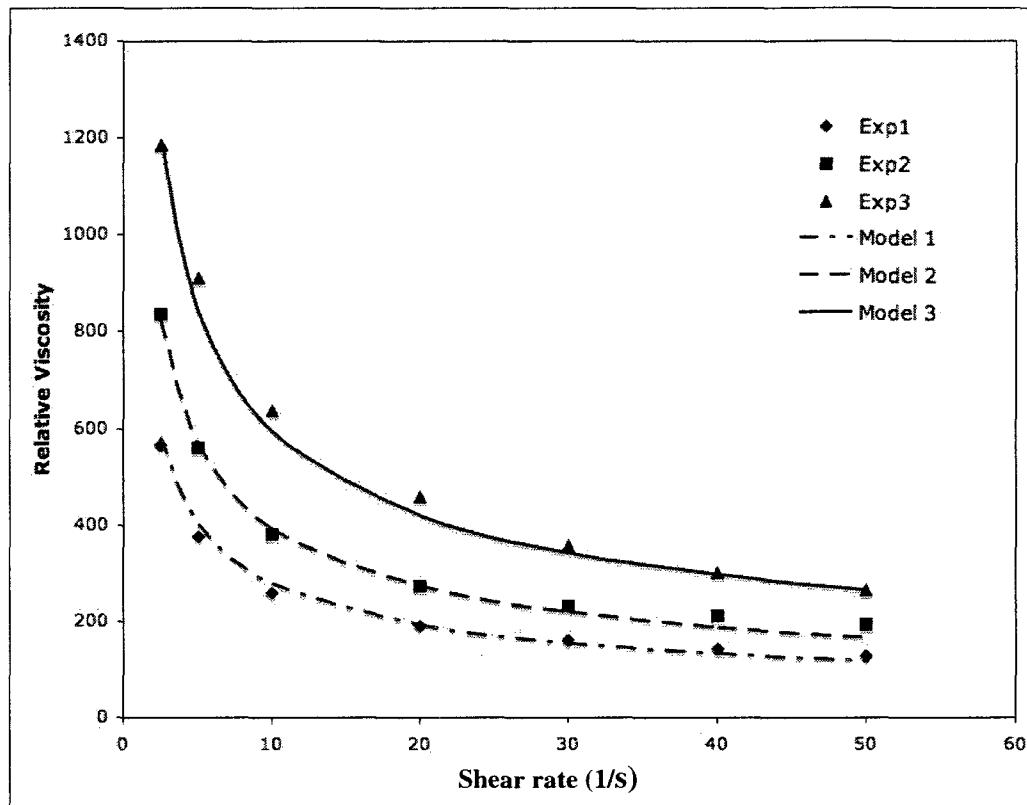


Figure 3.7 : Model prediction curves and experimental data for viscosity as a function of shear rate, temperature and solid loading.

#### 4.0 Conclusion

The rheology of 36 feedstocks used in LPIM was measured using a Couette type viscometer. Using the method proposed by Weir & Bailey (1996), it has been shown statistically that the models of Herschel-Bulkley, Arrhenius and Maron-Pierce are the ones to promote in order to effectively model the viscosity as a function of shear rate, temperature and the solid fraction, respectively. In addition, it has been successfully demonstrated that a global model combining these three models can be used to predict the viscosity in terms of these three parameters for different forms of atomization particles and EVA content.

## Appendix A

### Notation

$\tau$ :	Shear stress
$\dot{\gamma}$ :	Shear rate
$\tau_0$ :	Yield stress
$\eta$ :	Viscosity
$\eta_\infty$ :	Infinite viscosity
$\eta_0$ :	Zero viscosity
$\eta_r$ :	Relative viscosity
$E$ :	Activation energy
$R$ :	Gas constant
$\varphi$ :	Solid loading
$\varphi_c$ :	Critical solid loading
$\varphi_{Bc}$ :	Critical binder volume concentration
$\varphi_B$ :	Binder volume concentration
$A, k, n, \lambda, m, N$ :	Constant

## Models

### Shear Rate

Table 3-A1: Models linking shear stress and shear rate

Model Name	Expression
Newton (Barnes et al., 1989)	$\tau = k \dot{\gamma}$
Bingham (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}$
Power Law (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = k \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$
Sisko (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = \eta_\infty \dot{\gamma}^n + k \dot{\gamma}^n$
Sisko modified (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma}^n + k \dot{\gamma}^n$
Casson (Weir & Bailey, 1996)	$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta_\infty \dot{\gamma})^{1/2}$
Cross (Weir & Bailey, 1996)	$\tau = \dot{\gamma} \left( \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{1 + \alpha \dot{\gamma}^n} \right)$
Carreau (Bilovol et al, 2003b)	$\tau = \dot{\gamma} \left( \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \left[ 1 + \left( \alpha \dot{\gamma}^2 \right)^{(n-1)/2} \right] \right)$

### Temperature

Table 3-A2 : Model linking viscosity and temperature

Arrhenius (Khakbiz et al., 2005)	$\eta = \kappa \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$
----------------------------------	-----------------------------------------------

## Solid Loading

Table 3-A3 : Models linking viscosity and solid loading

Model Name	Expression	Initial Values
Chong (Honek et al., 2005)	$\eta_r = \left(1 + 0,75 \left(\frac{\varphi/\varphi_c}{1-\varphi/\varphi_c}\right)\right)^2$	$\varphi_c = 64\%$ (Water atomized powder) $\varphi_c = 71\%$ (Gas atomized powder)
Frankel & Acrivos (Honek et al., 2005)	$\eta_r = \frac{9}{8} \left[ \frac{(\varphi/\varphi_c)^{1/3}}{1 - (\varphi/\varphi_c)^{1/3}} \right]$	$\varphi_c = 64\%$ (Water atomized powder) $\varphi_c = 71\%$ (Gas atomized powder)
Quemada (Honek et al., 2005)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-2}$	$\varphi_c = 64\%$ (Water atomized powder) $\varphi_c = 71\%$ (Gas atomized powder)
Maron & Pierce (Honek et al., 2005)	$\eta_r = A * \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-m}$	$\varphi_c = 64\%$ (Water atomized powder) $\varphi_c = 71\%$ (Gas atomized powder)
Reddy (Reddy et al., 2000)	$\eta * \varphi_B = \eta \cdot \varphi_{Bc} + \eta_b \cdot (1 - \varphi_{Bc})$	$\varphi_{Bc} = 35\%$ (Water atomized powder) $\varphi_{Bc} = 28\%$ (Gas atomized powder)

## Chapitre 4: Aspects méthodologiques

Au chapitre 3, le plan expérimental a été présenté très brièvement. Plusieurs détails et explications supplémentaires sont fournis dans le présent chapitre afin de mieux comprendre les différents aspects méthodologiques du projet, dont le montage et la procédure expérimentale.

### 4.1 Montage expérimental

Le montage est composé de trois parties distinctes : le viscosimètre, un circuit thermique et un ordinateur, tel que montré par la Figure 4.1. Le circuit thermique externe permet de contrôler la température à l'aide d'un fluide caloporteur. Un thermocouple de contrôle est situé à la sortie de la source de chaleur et permet de contrôler la température. Un ordinateur est relié au viscosimètre et recueille les données mesurées par ce dernier à l'aide du logiciel *Rheocalc*, fourni par Brookfield.

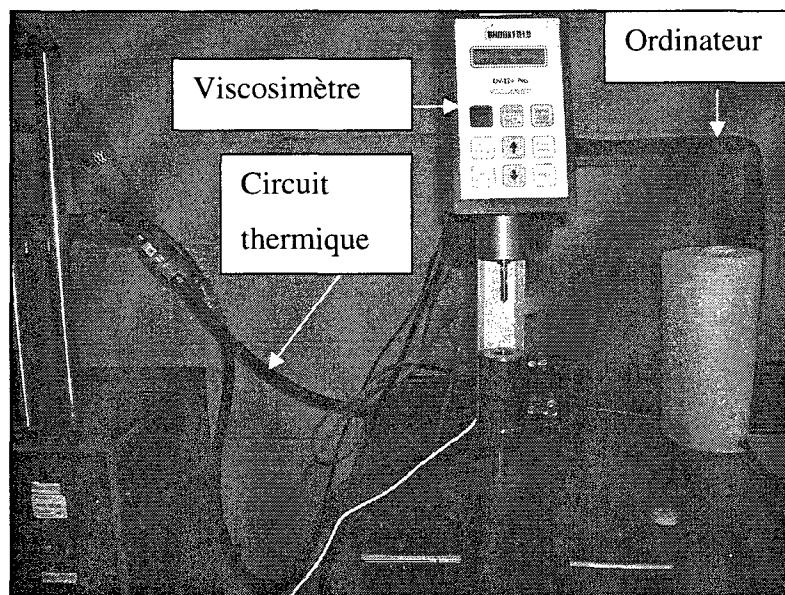


Figure 4.1 : Montage utilisé pour la mesure de viscosité.

Tel que mentionné précédemment, un viscosimètre de type Brookfield DVII+ Pro a été utilisé tout au long du projet. La Figure 4.2 présente une photo des différentes parties du viscosimètre.

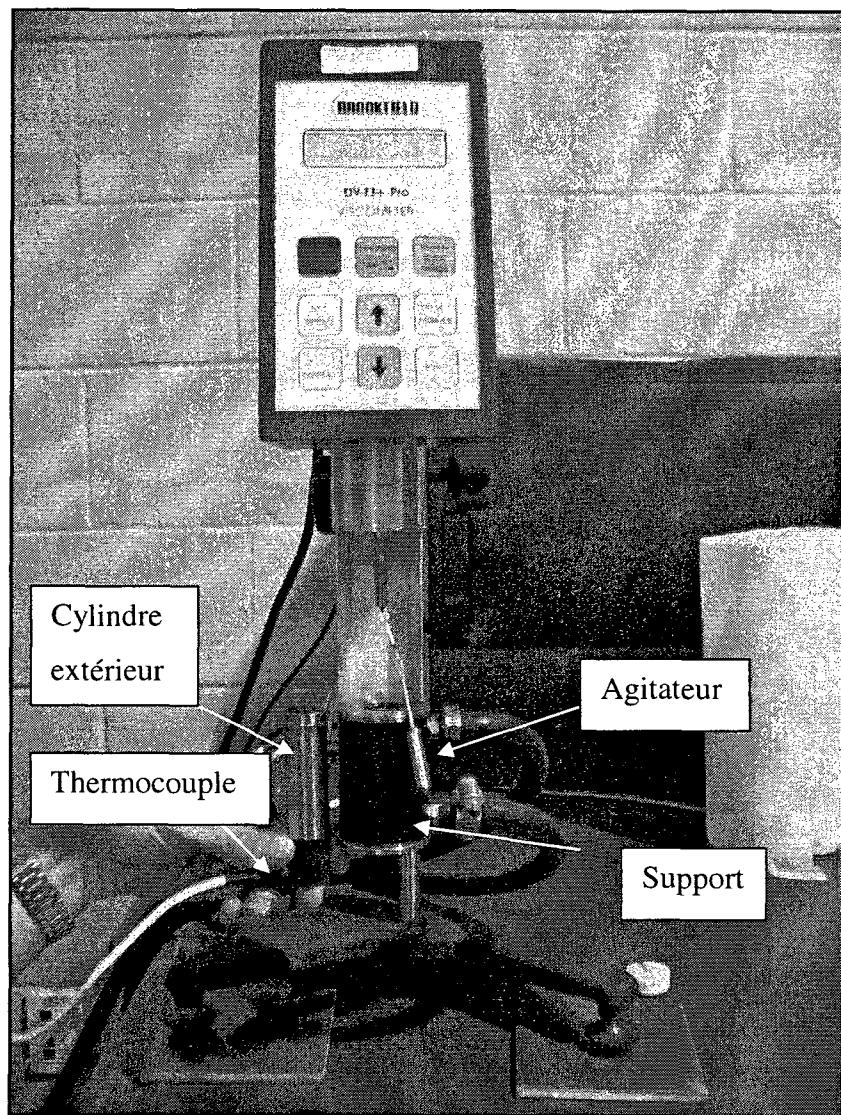


Figure 4.2 : Viscosimètre Broofield DVII+ Pro.

Le cylindre extérieur est la partie du viscosimètre dans lequel le mélange est inséré. À la base de ce cylindre se trouve un thermocouple permettant de mesurer la

température ressentie par le mélange. Il est important de mentionner que la température n'est pas contrôlée par ce thermocouple, mais bien par le circuit thermique externe. Ce thermocouple est tout de même utile afin de s'assurer que la température du fluide caloporteur dans le cylindre extérieur est bien égale à la température désirée. Le cylindre extérieur est fixé dans un support dans lequel le fluide caloporteur circule. Un agitateur ayant une surface lisse, qui joue le rôle de cylindre intérieur, est inséré dans le mélange. L'agitateur est conique à son extrémité inférieure afin de diminuer les effets de bout. Il est relié au viscosimètre qui mesure le couple appliqué lorsque l'agitateur est en rotation.

Comme on l'a vu au chapitre 1, pour un viscosimètre de type Couette, il est généralement préférable de diminuer autant que possible la distance entre le cylindre intérieur et le cylindre extérieur afin de diminuer les effets perturbateurs. Par contre, il faut savoir que le viscosimètre utilisé possède deux limitations, soit la vitesse maximale de rotation de l'agitateur et le couple maximal pouvant être appliqué. À taux de cisaillement égal, lorsque la distance entre les cylindres intérieur et extérieur diminue, le couple qui doit être appliquée par le viscosimètre augmente. Dans ce projet, on cherche à étudier la viscosité aux taux de cisaillement observés lors de l'injection. Bien que ces taux ne soient pas connus pour le LPIM, il est connu que la gamme de taux de cisaillement observée en HPIM se situe entre 100 et 1000  $\text{s}^{-1}$  (Cheremisinoff, 1998). On peut supposer, à partir du fait que les pressions et viscosités en LPIM soient significativement inférieures à celles rencontrées en HPIM, que les taux de cisaillement observés en LPIM se situent environ entre 10 et 100  $\text{s}^{-1}$ . Ainsi, il est préférable d'utiliser un agitateur permettant d'étudier une gamme de taux de cisaillement relativement élevée. En raison des limites imposées par le viscosimètre, plus l'agitateur est de faible diamètre, plus il est possible d'obtenir une gamme de taux de cisaillement élevée. Comme dans plusieurs cas d'ingénierie, on est donc en présence de deux conditions évoluant en sens inverse. D'un côté on cherche à diminuer la distance entre les cylindres extérieur et intérieur afin de diminuer les effets perturbateurs et de l'autre,

on cherche à obtenir une distance élevée entre les cylindres afin d'obtenir une gamme de taux de cisaillement élevée. Un compromis doit donc être fait. Pour ces raisons, l'agitateur choisi est le modèle SC-29, qui permet d'obtenir un intervalle de taux de cisaillement ainsi qu'une distance entre le cylindre extérieur et le cylindre intérieur acceptable. L'écart entre les deux cylindres est alors de 7 mm.

Les équations utilisées par le viscosimètre afin de calculer la viscosité, le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement sont donnés par les formules suivantes :

$$\eta = \frac{100}{RPM} * TK * SMC * Torque \quad (4.1)$$

$$\dot{\gamma} = SRC * RPM \quad (4.2)$$

$$\tau = TK * SMC * SRC * Torque \quad (4.3)$$

où *RPM* est le nombre de tours minute, *Torque* est le pourcentage de couple appliqué par rapport au couple maximal pouvant être appliqué par le viscosimètre, *TK* est une constante du viscosimètre (constante de couple), *SMC* et *SRC* sont des constantes de l'agitateur (Spindle Multiplier Constant et Spindle Relative Constant). La valeur de *TK* dépend du système de ressorts utilisés par le viscosimètre pour mesurer le couple, alors que les valeurs de *SMC* et *SRC* sont des constantes géométriques dépendantes des dimensions de l'agitateur. Ces valeurs sont données par Brookfield et se retrouvent dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Valeurs des constantes de l'agitateur SC4-29 et du viscosimètre

<i>TK</i>	<i>SMC</i>	<i>SRC</i>
1	100	0,25

Sachant que le nombre de tours par minutes est limité à 200, on comprend mieux pourquoi la limite supérieure de taux de cisaillement présentée à la section 3.2 est de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

## **4.2 Procédure expérimentale**

La norme ASTM 2196-05 (ASTM, 2005), a été développée spécifiquement pour les viscosimètres rotationnels Brookfield. Par contre, elle n'est pas adaptée pour les mélanges pouvant sédimerter. En effet, cette norme exige d'effectuer une montée en taux de cisaillement, suivie d'une descente en taux de cisaillement afin de s'assurer que le fluide ne présente pas un comportement dépendant du temps, comme la thixotropie, où la viscosité d'un fluide diminue au cours du temps lorsqu'il est soumis à un taux de cisaillement constant. Lorsque les mélanges utilisés dans ce projet sont laissés au repos dans le cylindre extérieur, on commence à noter la présence de la sédimentation après quelques heures. Étant donné que le cisaillement peut accélérer la sédimentation, certaines modifications à la procédure ont été effectuées par rapport à la norme ASTM 2196-05 afin de s'ajuster aux mélanges utilisés et ainsi obtenir une procédure expérimentale adéquate afin de générer les résultats les plus justes possibles :

- 1- Montée en température à 60° C pour faire fondre le mélange.
- 2- Insertion de l'agitateur lorsque le mélange est fondu.
- 3- Attente de 20 minutes à la température désirée.
- 4- Mise en rotation de l'agitateur au taux de cisaillement voulu.
- 5- Attente de 5 minutes à partir du moment où l'agitateur est mis en rotation afin d'avoir une stabilisation des valeurs de viscosité.
- 6- Attente supplémentaire de 30 secondes.
- 7- Prise de 5 données de viscosité, chaque valeur étant prise à 20 secondes d'intervalle.
- 8- Augmentation du taux de cisaillement et répétition des étapes 6 à 8 jusqu'à ce que la limite supérieure du couple du viscosimètre soit atteinte.
- 9- Augmentation de la température et répétition des étapes 3 à 8 jusqu'à 95°C.

Il est nécessaire de mentionner qu'afin de s'assurer que le mélange soit homogène, celui-ci est mélangé manuellement à chaque augmentation de température. Les données obtenues sont transférées dans un fichier *Excel*, puis traitées avec le logiciel *Statistica*.

### **4.3 Calibration**

Avant de procéder à l'expérimentation, il est nécessaire de vérifier la calibration du viscosimètre. Pour ce faire, une huile de calibration ayant un comportement newtonien est utilisée. La viscosité de cette huile a été évaluée à  $4960 \text{ mPa.s} \pm 49 \text{ mPa.s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

L'erreur totale pouvant être acceptée lors de la calibration est composée de l'addition de l'erreur du viscosimètre et de l'erreur sur la valeur de la viscosité de l'huile de calibration. À un taux de cisaillement donné, l'erreur effectuée sur une mesure par le viscosimètre est exprimée par l'équation suivante:

$$\text{Erreur} = TK * SMC * \frac{100}{RPM} \quad (4.4)$$

On constate que plus la vitesse de rotation augmente, plus l'erreur diminue. Lors de la calibration, on doit ajouter une incertitude de 1% sur la valeur de la viscosité de l'huile elle-même.

Lors de l'essai de calibration, la procédure présentée à la section 4.2 a été respectée. La moyenne sur les mesures obtenues a été effectuée et les résultats de la calibration sont disponibles sur la Figure 4.3. Deux essais de calibration ont été effectués, soit un essai au tout début du projet et un second essai à la toute fin, afin de s'assurer que le viscosimètre était bien calibré tout au long du projet.

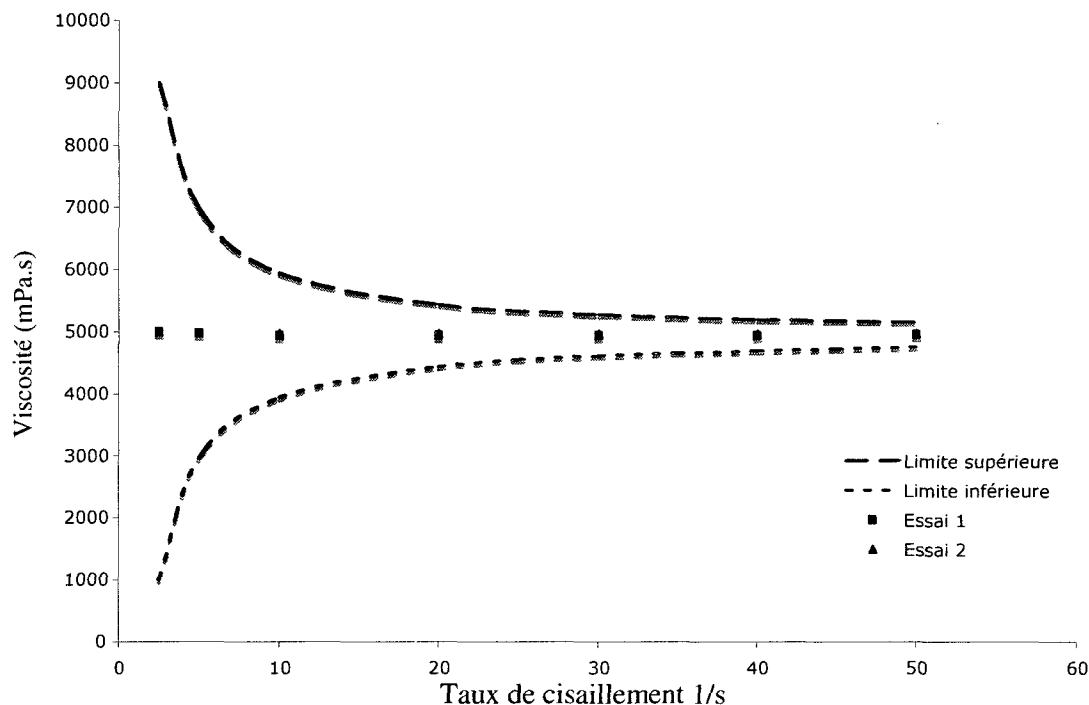


Figure 4.3 : Résultats de calibration.

On voit que les deux essais sont pratiquement identiques, ce qui signifie que le viscosimètre était calibré tout au long des essais expérimentaux.

#### 4.4 Traitement de données

Les données ont été traitées en utilisant le logiciel *Statistica*. Le calcul des paramètres s'est effectué en utilisant la méthode de Quasi-Newton ainsi que la méthode Simplex. La méthode de Quasi-Newton est basée sur les dérivées premières et secondes (Statsoft, 2008). À titre de rappel, la dérivée première d'une fonction donne la pente de la fonction en un point, alors que la dérivée seconde est un indicateur du taux de variation de cette pente. La méthode de Quasi-Newton évalue la fonction à différents points afin d'estimer les dérivées premières et secondes. À partir des informations

obtenues, la méthode peut alors se diriger vers le minimum de la fonction en effectuant des itérations dans la direction où la fonction est minimisée.

La méthode Simplex évalue la fonction à calculer à  $m+1$  points dans un espace ayant  $m$  dimensions. Par exemple, en deux dimensions, ou lorsque deux paramètres doivent être estimés, la méthode Simplex évaluera la fonction en trois points. Ces trois points définissent un triangle. Lorsqu'il y a plus de deux dimensions, les points définissant cette figure sont appelés Simplex. Donc, en deux dimensions, les trois points permettent de déterminer la direction où effectuer la prochaine itération afin de minimiser la fonction de perte. De plus, lorsqu'un minimum semble être trouvé, la méthode Simplex évalue les points en un domaine plus large afin de vérifier si le minimum est local ou global. Au contraire, lorsque la méthode ne peut trouver de minimum, le domaine où la fonction est évaluée est diminué, afin de déterminer une direction où se diriger afin de minimiser la fonction.

Lors de l'évaluation des paramètres d'un modèle, ces deux méthodes cherchent à minimiser une fonction de perte. Cette fonction, appelée « *Loss Function* » en anglais, considère une perte comme étant la différence entre la valeur expérimentale et la valeur calculée numériquement. Ainsi, plus la valeur de la fonction de perte est faible, plus la régression est efficace. Dans *Statistica*, la fonction de perte est une fonction à définir par l'utilisateur. Dans ce projet, la fonction de perte utilisée a été définie comme étant égale à la somme des moindres carrés, étant donné que cette somme est ensuite utilisée dans le calcul de *RMS* présenté au chapitre 3.

## 4.5 Informations supplémentaires

Étant donné la nature confidentielle du procédé de moulage par injection de Maetta Sciences, certains renseignements n'ont pas été dévoilés dans l'article. Cette section présente quelques informations complémentaires. D'abord, on retrouve dans le

Tableau 4.2 diverses caractéristiques des liants utilisés tout au long de ce projet. Ensuite, la Figure 4.4 montre les poudres atomisées à l'eau (a) ainsi que les poudres atomisées au gaz (b). On voit que la forme des poudres atomisées au gaz est effectivement sphérique alors que la forme des poudres atomisées à l'eau est plus ou moins sphérique, avec plusieurs satellites.

Tableau 4.2 : Caractéristiques des liants utilisés

Composant	Structure chimique	Point de fusion (°C)
Cire de paraffine	$C_nH_{2n+2}$	58
Cire d'abeille	$C_{46}H_{112}O_2$	64
Acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$	13
EVA	$(C_4H_6O_2 \cdot C_2H_4CO)_x$	83

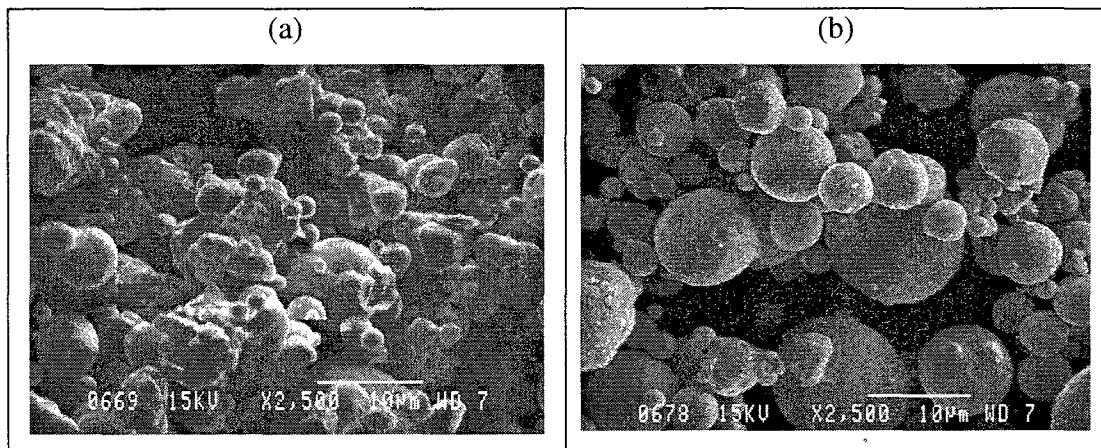


Figure 4.4 : Poudres atomisées à l'eau (a) et poudres atomisées au gaz (b).

## Chapitre 5 : Résultats complémentaires et discussion générale

Au chapitre 3, on a identifié les modèles à utiliser afin d'exprimer la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide. Certains des paramètres présents dans ces modèles ont une signification physique permettant d'analyser le comportement rhéologique des mélanges et ainsi de mieux comprendre l'influence des différentes variables étudiées dans ce projet. Dans ce chapitre, on retrouve dans la première section quelques résultats complémentaires à ceux présentés au chapitre 3. Ces résultats complémentaires sont nécessaires à la suite du chapitre, qui est consacré à l'analyse de la variation des paramètres des modèles en fonction de l'influence des différentes variables étudiées dans ce projet.

### 5.1 Résultats complémentaires

#### 5.1.1 Résultats expérimentaux pour un mélange donné

Étant donné le nombre important de données expérimentales recueillies, il est difficile de pouvoir présenter de façon détaillée tous les résultats obtenus. Pour cette raison, la plupart des résultats nécessaires à l'analyse sont présentés sous formes de distributions de données. Tout de même, afin d'illustrer une partie du travail effectué, la Figure 5.1 montre toutes les données expérimentales obtenues pour l'un des 36 mélanges étudiés dans ce projet. Pour ne pas surcharger le graphique, seuls les points expérimentaux y sont illustrés. Afin de vérifier la précision du modèle d'Herschel-Bulkley par rapport aux points expérimentaux, on se réfèrera plutôt aux Figures 3.1 et 3.2.

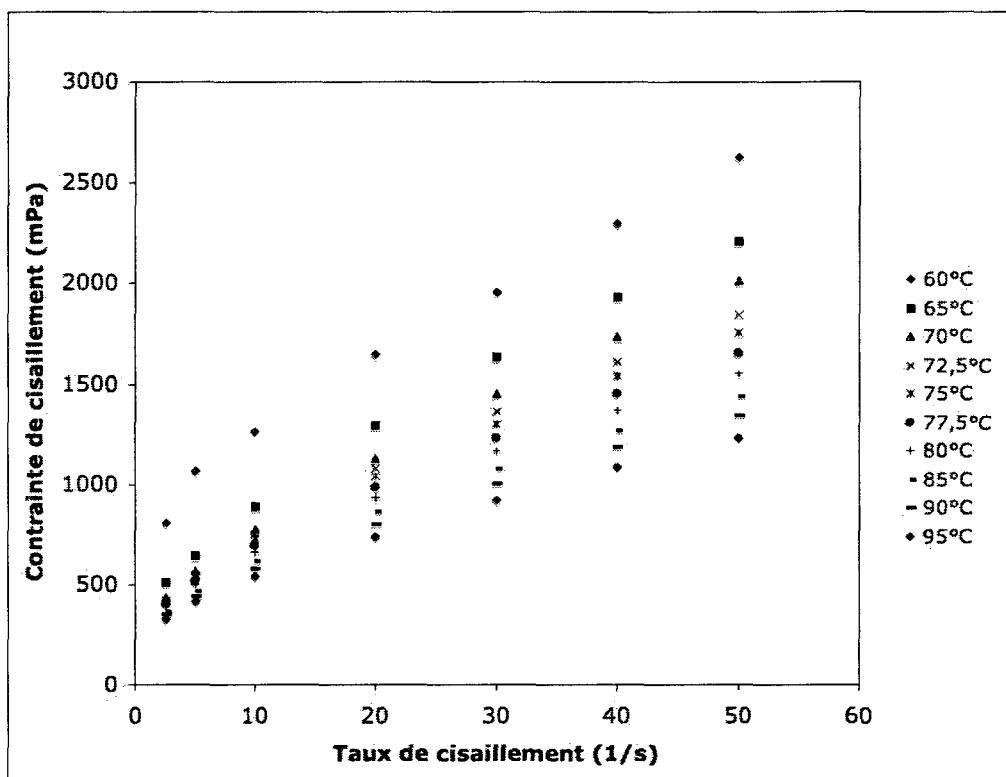


Figure 5.1 : Mesures expérimentales de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à dix températures différentes pour le mélange atomisé à l'eau, à 5% d'EVA et une fraction solide de 58%.

Il serait ainsi possible de répéter la Figure 5.1 pour les 35 autres mélanges préparés dans le cadre de ce projet. Il est important de noter que pour les mélanges ayant une proportion d'EVA élevée ainsi que pour les mélanges ayant une fraction solide se rapprochant de la fraction solide critique, il est impossible d'obtenir des points expérimentaux avec le viscosimètre utilisé. Par exemple, pour le mélange atomisé au gaz à 10% d'EVA avec une fraction solide de 71%, aucune valeur expérimentale n'a pu être obtenue, peu importe la température et le taux de cisaillement imposé, étant donné que ce mélange est trop visqueux. Il aurait ainsi fallu utiliser un agitateur avec un diamètre plus faible afin d'obtenir des mesures pour ces mélanges, mais les données obtenues auraient été moins précises et il aurait été impossible de pouvoir comparer les données entre elles. Cette option n'a donc pas été utilisée.

### 5.1.2 Viscosité des liants utilisés

La viscosité des liants, sans poudres, a été évaluée aux mêmes températures et taux de cisaillement que les mélanges afin de pouvoir calculer les modèles de fraction solide. Tel que mentionné au chapitre 3, trois compositions de liants différentes ont été utilisées dans ce projet. La seule différence entre ces liants est le pourcentage d'EVA, qui est respectivement de 0% pour le liant 1, 5% pour le liant 2 et 10% pour le liant 3. Il est donc intéressant de connaître le comportement des liants avant d'étudier plus en détails le comportement des mélanges. Lors de la mesure expérimentale de la viscosité des liants, la procédure expérimentale présentée à la section 4.2 a été respectée. La Figure 5.2 présente la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les trois liants à une température de 70°C.

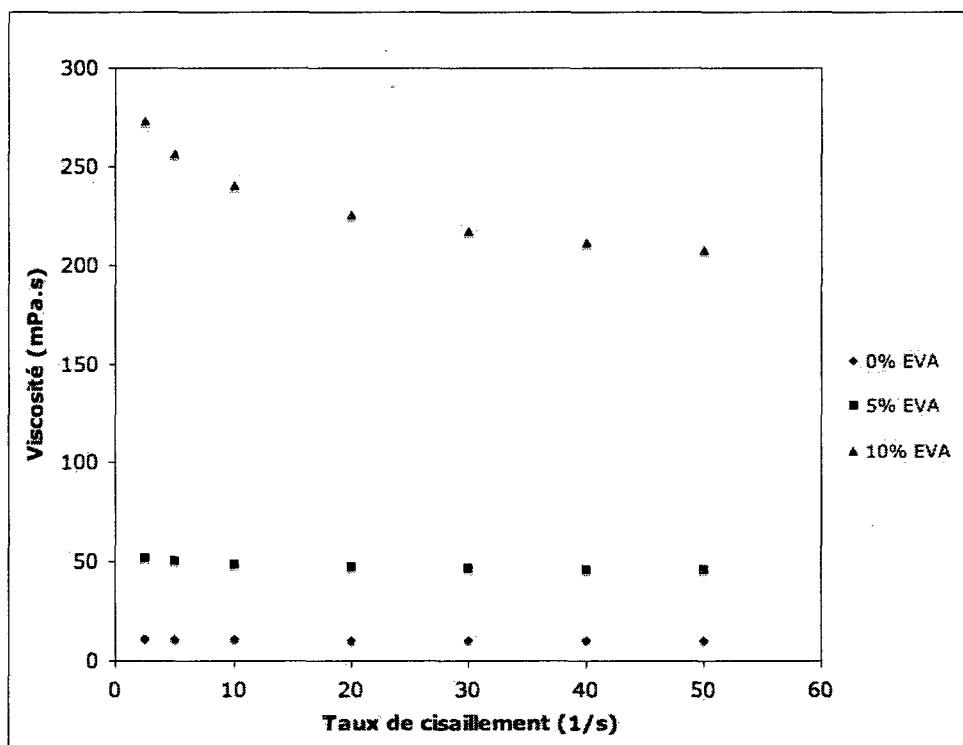


Figure 5.2 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement à 70°C pour les liants 1, 2 et 3.

Encore une fois, la Figure 5.2 pourrait être répétée pour chacune des neuf autres températures étudiées. Il est intéressant de constater que la viscosité des mélanges peut être jusqu'à plus de 1000 fois supérieure à la viscosité du liant. L'impact de l'ajout de poudre est donc significatif sur la viscosité des mélanges. De plus, l'impact de l'EVA semble majeur, puisque la viscosité du liant 3 est près de 25 fois supérieure à celle du liant 1.

À partir des données expérimentales, le modèle d'Herschel-Bulkley a été calculé à chacune des températures pour chacun des liants afin de connaître leur comportement rhéologique. Le Tableau 5.1 présente la valeur moyenne de l'indice d'écoulement pour chacun des liants.

Tableau 5.1 : Valeur moyenne des indices d'écoulement pour chacun des liants.

Liant	1	2	3
Indice d'écoulement	0,984	0,941	0,920

On voit que le liant ne contenant pas d'EVA a un comportement relativement newtonien, avec un indice d'écoulement très près de 1. L'ajout d'EVA semble favoriser le comportement non-newtonien du liant, étant donné que l'indice d'écoulement diminue lors de l'ajout d'EVA.

## 5.2 Analyse des résultats

Dans cette section, une analyse détaillée du comportement des mélanges est effectuée. La plupart des résultats sont présentés sous forme de distribution sauf dans

certains cas où différents graphiques sont utilisés afin d'illustrer des tendances précises. Dans de tels cas, il est évidemment impossible de montrer les résultats pour tous les mélanges. Afin de ne pas surcharger les figures, celles-ci présentent les valeurs pour deux mélanges ayant des résultats typiques, l'un fait de poudres atomisées à l'eau et l'autre fait de poudres atomisées au gaz. De plus, les mélanges contenant 10% d'EVA ne sont pas représentés dans de telles figures, puisque généralement, le nombre de points expérimentaux insuffisants ne permet pas de bien illustrer les tendances discutées du fait que ces mélanges soient trop visqueux.

### 5.2.1 Analyse de l'équation d'Herschel-Bulkley

On sait que l'influence du taux de cisaillement sur la viscosité peut être modélisée à l'aide de l'équation d'Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (5.1)$$

À partir de ce modèle, il est possible d'analyser le comportement des mélanges utilisés en étudiant les valeurs de  $n$ , l'indice d'écoulement.

La Figure 5.3 présente un graphique de l'étendue des valeurs de l'indice d'écoulement des mélanges utilisés. Les valeurs de  $n$  considérées dans cette distribution supposent que pour une série de données, un minimum de quatre données expérimentales étaient disponibles afin de calculer le modèle d'Herschel-Bulkley. Une telle restriction permet de s'assurer que les indices d'écoulement considérés ont un sens physique acceptable. En effet, on peut imaginer une situation où, pour un mélange donné, seulement deux points expérimentaux ont pu être mesurés avec le viscosimètre. Le calcul numérique fera en sorte que l'indice d'écoulement aura une valeur de 1, correspondant à une droite et laissant supposer un comportement newtonien. Le fait de considérer un minimum de quatre points expérimentaux permet donc d'éviter une telle ambiguïté.

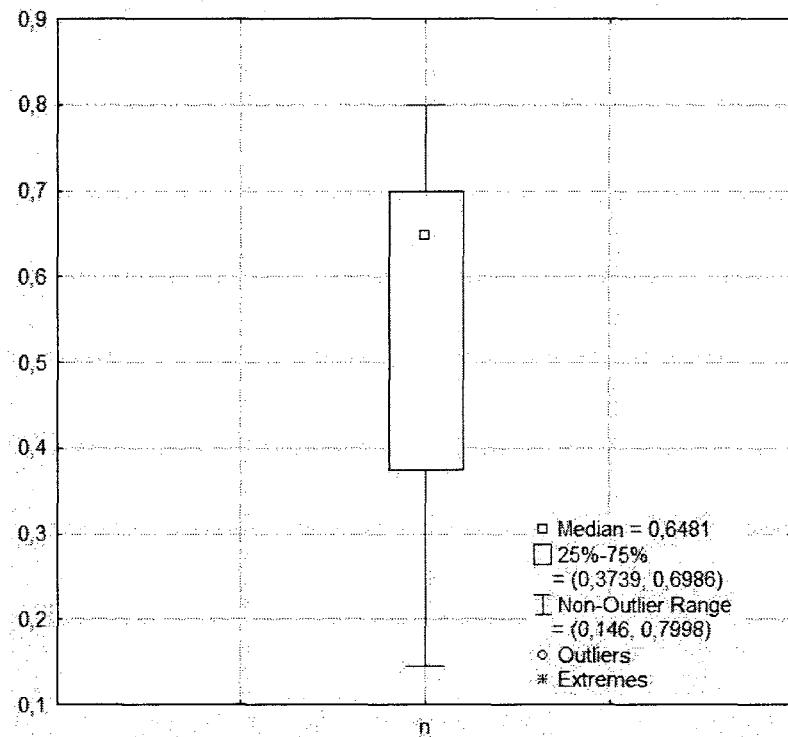


Figure 5.3: Distribution de l'indice d'écoulement.

On voit que pour les mélanges étudiés, la valeur médiane de l'indice d'écoulement est de 0,6481. Les travaux publiés par Loebbecke et al. (2008) montraient un indice d'écoulement variant entre 0,37 et 0,42 alors que ceux publiés par Khakbiz et al. (2005) pour des mélanges utilisés en HPIM montraient un indice d'écoulement variant entre 0,2 et 0,8. On constate que les données obtenues dans le cadre de ce projet sont cohérentes avec les valeurs publiées dans la littérature. Les différences entre les valeurs obtenues dans ces publications par rapport aux valeurs présentées dans ce projet peuvent s'expliquer par une multitude de facteurs, dont la taille des poudres utilisées, la fraction solide des mélanges ou la composition des liants utilisés en HPIM différente de celle utilisée en LPIM. En ce qui a trait à la distribution relativement étendue obtenue lors du projet, cela peut s'expliquer par le nombre important de variables et le nombre élevé de leurs modalités, qui ont pour la plupart une influence majeure sur la valeur de l'indice d'écoulement.

Le comportement pseudo-plastique des mélanges est confirmé par le fait que les valeurs de l'indice d'écoulement sont inférieures à 1. Un tel comportement s'explique par le bris des agrégats au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente, contribuant alors à diminuer la viscosité du mélange. Plus la valeur de l'indice d'écoulement est faible, plus la sensibilité aux variations de taux de cisaillement est élevée. Ce comportement est souhaitable lors du moulage par injection, car il permet un remplissage plus efficace, diminue le phénomène de « jetting » et contribue à garder la forme de la pièce moulée (Liu, Loh, Tor & Khor, 2003). Les mélanges étudiés ont donc un comportement approprié pour le moulage par injection.

La Figure 5.4 présente l'évolution de l'indice d'écoulement en fonction de la température pour le mélange atomisé à l'eau, à 5% d'EVA et une fraction solide de 63% ainsi que pour le mélange atomisé au gaz, à 5% d'EVA et une fraction solide de 66,25%.

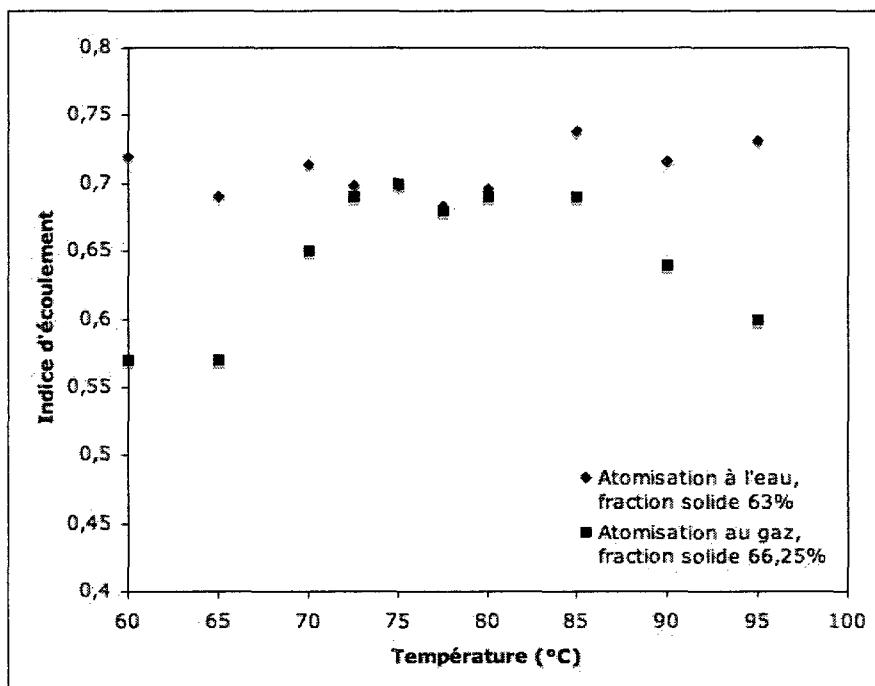


Figure 5.4 : Évolution de l'indice d'écoulement en fonction de la température.

Il est difficile de détecter une tendance sur la Figure 5.4, signe que l'indice d'écoulement n'est que très peu influencé par la température dans la gamme de température étudiée. Un tel résultat a aussi été obtenu par Khakbiz et al. (2003).

La Figure 5.5 représente l'évolution de l'indice d'écoulement en fonction de la fraction solide à une température de 65°C. Sur la figure, les séries de données représentent respectivement les points pour l'atomisation à l'eau sans EVA, l'atomisation au gaz sans EVA et l'atomisation à l'eau à 5% EVA.

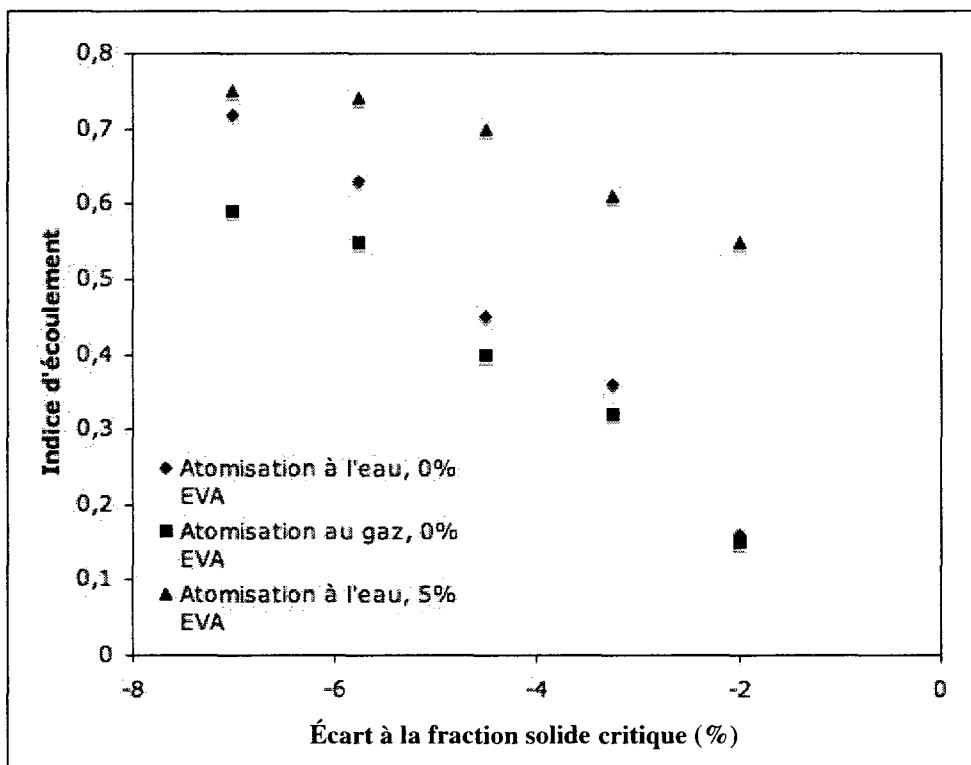


Figure 5.5 : Évolution de l'indice d'écoulement en fonction de l'écart à la fraction solide critique à 65°C.

Plus la fraction solide augmente, plus l'indice d'écoulement diminue. Ce résultat concorde avec la théorie. En effet, tel que présenté au chapitre 1, pour un liquide newtonien ou non-newtonien, lorsque l'on ajoute une fraction solide à ce

liquide, la viscosité s'éloigne peu à peu du comportement newtonien, diminuant alors la valeur de l'indice d'écoulement. Sur la Figure 5.5, l'effet est très visible pour les mélanges ne contenant pas d'EVA et moins important pour les mélanges contenant de l'EVA. Cet effet est trompeur, puisque pour les mélanges sans EVA, la contrainte seuil,  $\tau_0$ , est très faible et varie très peu. Ainsi, la variation de la fraction solide n'influence que l'indice d'écoulement. Par contre, pour les mélanges contenant de l'EVA, la variation de la fraction solide influence à la fois la contrainte seuil ainsi que l'indice d'écoulement. Étant donné que la variation de la fraction solide s'exprime sur deux paramètres plutôt qu'un seul, cela pourrait expliquer la diminution moins marquée de l'indice d'écoulement pour les mélanges contenant de l'EVA. Afin d'étudier de façon plus précise la variation de l'indice d'écoulement pour ces mélanges, il serait alors souhaitable de mesurer leur contrainte seuil avec une méthode de mesure appropriée, comme un viscosimètre cône-plaque. On pourrait alors fixer la valeur de la contrainte seuil dans le modèle d'Herschel-Bulkley à partir des données expérimentales et ainsi étudier plus précisément les variations de l'indice d'écoulement. Malheureusement, le viscosimètre utilisé dans cette étude ne permettait pas de faire de telles mesures.

Enfin, à partir des résultats présentés précédemment, une courte analyse de l'effet de la variation de  $n$  sur l'écoulement dans le moule peut être effectuée. En mécanique des fluides, le cas du moulage par injection est souvent traité théoriquement comme étant similaire à un écoulement entre deux plaques planes immobiles où un fluide subit une différence de pression. Ce problème est connu sous le nom d'écoulement de Poiseuille. L'effet de la variation de l'indice d'écoulement sur le profil de vitesse est présenté sur la Figure 5.6.

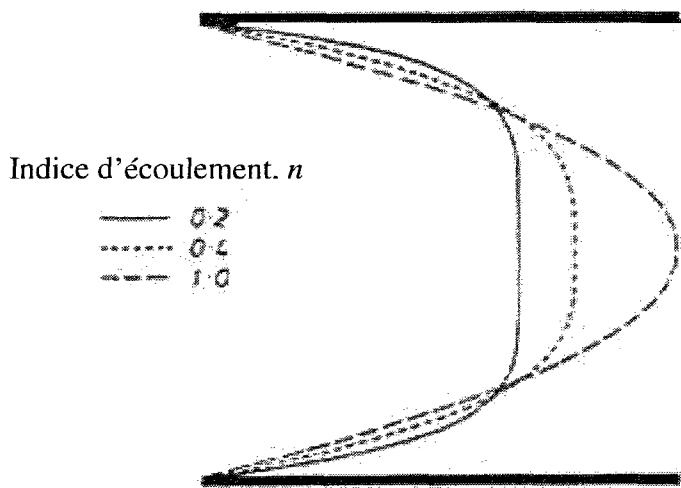


Figure 5.6 : Profils de vitesse pour l'écoulement de Poiseuille pour différentes valeurs d'indice d'écoulement (Barnes et al., 1989).

On sait que pour un tel problème, le profil de vitesse est parabolique pour des fluides newtoniens. Pour des fluides non-newtoniens, le profil de vitesse est donné par :

$$v(r) = \frac{Q(3n+1)}{\pi R^2(n+1)} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right) \quad (5.2)$$

où  $v$  est la vitesse de l'écoulement,  $R$  est la distance entre les deux plaques  $Q$  est le débit et  $r$  est la distance où on veut calculer la vitesse (Barnes et al., 1989). Ainsi, on constate que plus l'indice d'écoulement diminue, plus le profil d'écoulement est plat et uniforme. Lorsque l'on s'approche de zéro, on se rapproche d'une situation de « plug flow » où seule une très fine couche de fluide située près des parois est cisaillée, ce qui favorise la séparation entre le liant et la poudre, qui est une situation indésirable lors du moulage par injection. Ainsi, l'ordre de grandeur de l'indice d'écoulement obtenu dans ce projet cadre parfaitement pour la situation de moulage par injection, puisque les valeurs sont suffisamment élevées pour éviter le « plug flow », mais suffisamment faible pour avoir un comportement non-newtonien permettant de s'ajuster rapidement aux changements de géométries et par le fait même aux changements de taux de cisaillement rencontrés lors du moulage.

### 5.2.2 Analyse de l'équation d'Arrhenius

L'effet de la température sur la viscosité est donné par la relation d'Arrhenius :

$$\ln \eta = \ln \kappa + \frac{E}{RT} \quad (5.3)$$

Étant donné que cette relation est linéaire, il est possible d'utiliser le coefficient de corrélation  $R^2$  afin d'étudier la précision du modèle. La Figure 5.7 montre la distribution des valeurs de  $R^2$  mesurées.

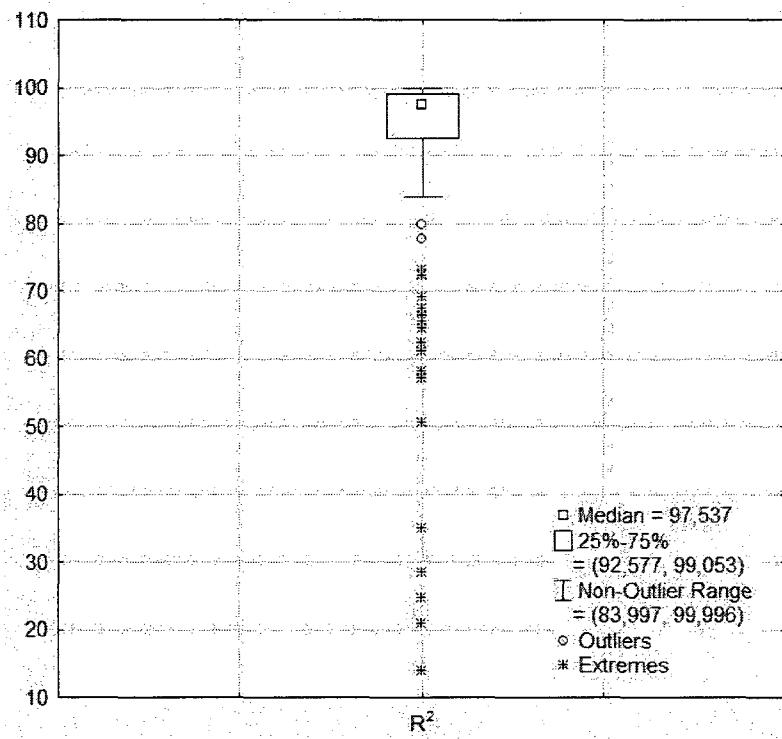


Figure 5.7: Distribution des valeurs de  $R^2$  pour le modèle d'Arrhenius.

On constate que la médiane est de 97,5%. Par contre, le quart des coefficients de corrélation sont inférieurs à 92,6%. Cela peut s'expliquer par le fait que le contrôle de température n'était pas suffisamment précis. En effet, il était fréquent de voir des variations de température allant jusqu'à un degré lors des mesures de viscosité. Étant donné que certaines températures mesurées étaient relativement proches l'une de

l'autre, particulièrement entre 70° et 80°C, cela peut avoir une influence sur la qualité des mesures obtenues, faisant en sorte que le modèle semble être moins précis. Malgré tout, 75% des données ont un coefficient de corrélation supérieur à 92,5% et 99% des données ont un coefficient supérieur à 84%, ce qui montre que le modèle, en tenant compte des fluctuations dues au montage expérimental, est tout de même acceptable. De plus, tel que montré au chapitre 1, plusieurs études ont démontré la validité de cette équation. Il faudra simplement tenir compte du fait que les valeurs de viscosité en fonction de la température peuvent être légèrement moins précises que pour les autres variables étudiées dans ce projet.

L'effet de la température dans un mélange n'est pas aussi simple que pour un liant pur. La viscosité subit une dépendance à la température complexe en raison des différentes températures de fusion des composants du liant (Cheremisinoff, 1998). Par exemple, à 70°C, la cire de paraffine, la cire d'abeille et l'acide stéarique sont à l'état liquide, alors que l'EVA est toujours à l'état solide. De façon générale, la diminution de la viscosité avec l'augmentation de température s'explique par l'expansion thermique. En effet, aux températures étudiées, l'expansion thermique dans le liant est d'un ordre de grandeur supérieur à l'expansion thermique dans la poudre. Ainsi, lorsque la température augmente, la fraction solide du mélange subit une légère diminution, ce qui contribue à la diminution de la viscosité.

La valeur la plus importante à étudier dans la relation d'Arrhenius est l'énergie d'activation de l'écoulement,  $E$ . Cette valeur peut être utilisée comme indice de sensibilité à la température. Plus l'énergie d'activation est faible, moins le mélange est sensible à la température, ce qui est un comportement désirable en moulage par injection (German & Bose, 1997). L'énergie d'écoulement dépend de plusieurs facteurs, principalement du poids moléculaire des polymères ainsi que des interactions entre le liant et la poudre.

La Figure 5.8 montre l'étendue des valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement obtenue dans ce projet.

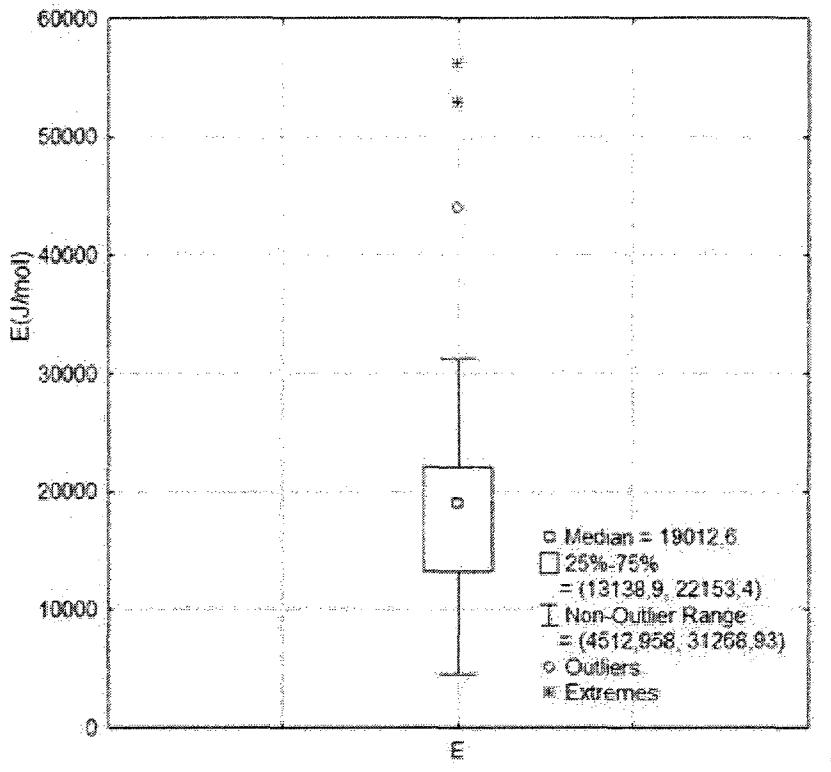


Figure 5.8 : Étendue des valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement.

L'énergie d'activation médiane de l'écoulement est de 19 012,6 J/mol. Les valeurs obtenues dans ce projet sont relativement faibles par rapport aux travaux publiés par Khakbiz et al. (2005) pour des mélanges utilisés en HPIM, dont les valeurs publiées varient entre 45 000 J/mol et 132 000 J/mol. Par contre, leurs mélanges comportaient une proportion significativement plus élevée d'EVA, ce qui peut expliquer les différences observées. Aussi, comme il s'agit de mélanges HPIM, il y a probablement plus de polymères à plus haut point de fusion que les cires.

La Figure 5.9 montre l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction solide pour un mélange atomisé à l'eau à 0% d'EVA et un taux de cisaillement de  $20 \text{ s}^{-1}$  et un mélange atomisé au gaz à 0% d'EVA et un taux de cisaillement de  $20 \text{ s}^{-1}$ .

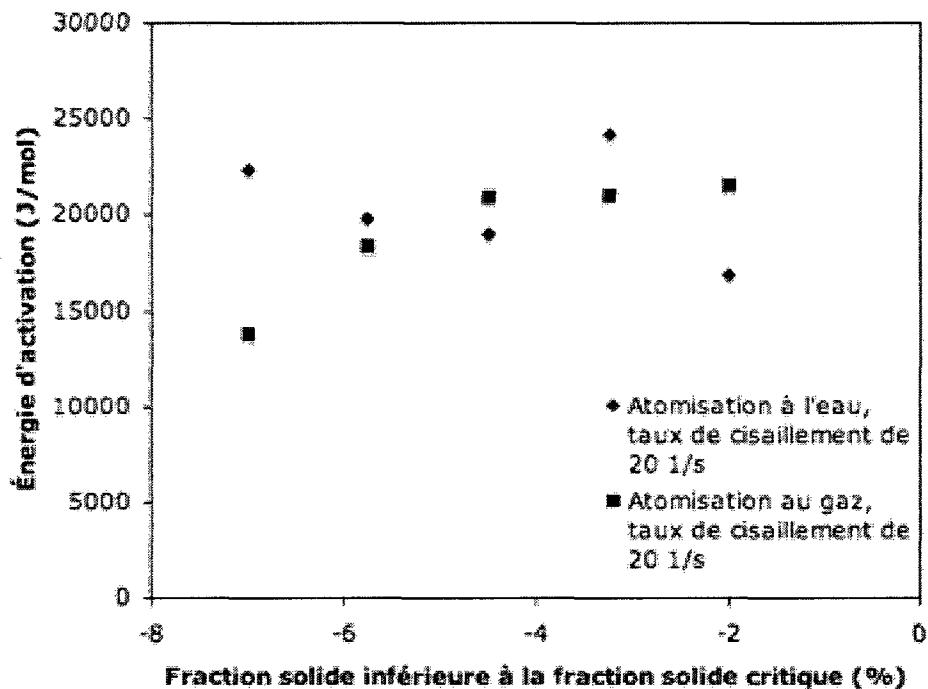


Figure 5.9 : Évolution de l'énergie d'activation en fonction de la fraction solide.

En analysant la Figure 5.9, on constate que pour le mélange atomisé au gaz, il semble que l'augmentation de la fraction solide fasse augmenter l'énergie d'activation de l'écoulement. Au contraire, pour le mélange atomisé à l'eau, il semble que l'effet inverse se produise, même si cela ne semble pas être le cas pour le point situé à -3,25% où la valeur augmente subitement pour diminuer ensuite. Ce cas isolé s'explique probablement par les fluctuations de températures lors des prises de mesures. Une interprétation physique claire de l'énergie d'activation de l'écoulement est difficile puisque plusieurs mécanismes se superposent afin d'influencer l'énergie d'activation

(Hanemann, 2008). Lorsque la fraction solide augmente, le nombre d'interactions entre les particules de poudres et les polymères augmente, contribuant ainsi à diminuer la mobilité des chaînes de polymères et à augmenter l'énergie d'activation de l'écoulement. Par contre, lorsque la température augmente, les chaînes de polymères deviennent plus mobiles et la viscosité peut alors diminuer. Ainsi, plus la fraction solide augmente, plus l'influence de la mobilité des liants est diminuée, ce qui signifie que la sensibilité à la température, ou l'énergie d'activation, diminue. On est donc en présence de divers mécanismes ayant des effets opposés sur l'énergie d'activation de l'écoulement. À partir des résultats obtenus, il semble donc que les mécanismes prédominants soient différents pour chacun des mélanges, expliquant ainsi les tendances contradictoires d'un mélange à un autre.

Enfin, le taux de cisaillement influence aussi la valeur de  $E$  tel que confirmé par la Figure 5.10, pour deux mélanges évalués à une température de 75°C.

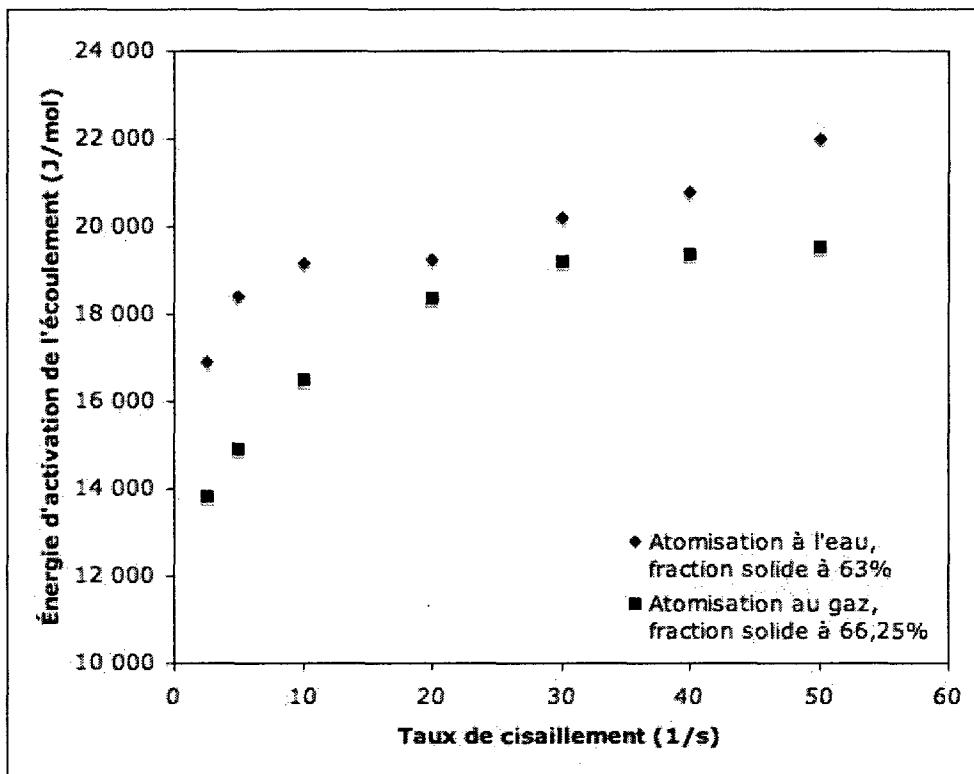


Figure 5.10 : Évolution de l'énergie d'activation en fonction du taux de cisaillement.

L'augmentation de l'énergie d'activation en fonction du taux de cisaillement est conforme aux résultats publiés par Huang et al. (1997), mais contraire aux résultats publiés par Khakbiz et al. (2003). Afin d'expliquer la tendance observée dans ce projet, on pourrait mentionner le fait que l'augmentation du taux de cisaillement favorise le bris des agrégats, contribuant ainsi à modifier les interactions entre le liant et la poudre, ce qui aurait pour effet d'augmenter l'énergie d'activation de l'écoulement.

### 5.2.3 Analyse de l'équation de Maron & Pierce

L'effet de la fraction solide sur la viscosité relative peut être décrit par le modèle de Maron & Pierce.

$$\eta_r = A \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-m} \quad (5.4)$$

La Figure 5.11 montre l'étendue des valeurs de  $m$  obtenues dans ce projet.

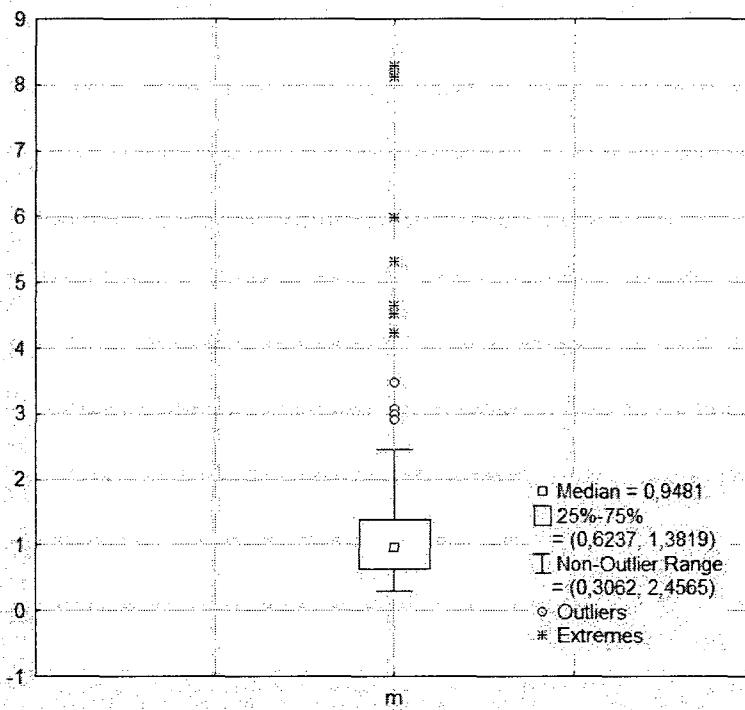


Figure 5.11 : Étendue des valeurs du paramètre  $m$  du modèle de Maron & Pierce.

Dans le modèle de Maron & Pierce, l'exposant  $m$  fait référence à la viscosité intrinsèque alors que la constante  $A$ , qui n'a pas de sens physique précis, s'ajuste en fonction de divers paramètres, dont le taux de cisaillement et la température. Les variations de  $A$  ne sont que très peu documentées dans la littérature. Pour cette raison, seul le paramètre  $m$  est étudié dans cette section. Plusieurs travaux ont démontré que la valeur de  $m$  est généralement de l'ordre de 2 pour des mélanges utilisés en HMIM (German & Bose, 1997). Les différences entre les résultats obtenus dans le présent projet par rapport aux valeurs suggérées dans la littérature doivent donc être expliquées.

Comme on l'a vu au chapitre 1, les modèles reliant la viscosité à la fraction solide sont des modèles semi-empiriques cherchant à modéliser des résultats expérimentaux. En remplaçant l'exposant  $m$  par la valeur typique de 2 obtenue en HMIM, on retrouve donc une forme très proche du modèle de Quemada. On sait que tous les modèles reliant la viscosité à la fraction solide ont une forme relativement semblable dont la principale différence réside dans les valeurs des constantes proposées pour différents cas précis de suspensions, généralement des polymères. En ce sens, le modèle proposé de Maron & Pierce est une forme générale, où on peut retrouver différents modèles selon la valeur des paramètres. Le fait que la valeur de l'exposant  $m$  soit inférieure dans ce projet est probablement dû à la différence entre la composition des liants utilisés en HMIM par rapport à la composition des liants utilisés en LMIM.

On a vu au chapitre 3 que le paramètre le plus facile à interpréter physiquement, la fraction solide critique, est prédit de façon précise par le modèle de Maron & Pierce. Ainsi, on se retrouve avec une valeur facilement interprétable, la fraction solide critique, qui est prédict efficacement et avec une valeur plus difficile à interpréter,  $m$ , qui diffère des valeurs trouvées dans la littérature. Avec de tels résultats, il est difficile de mettre en cause les résultats expérimentaux ou la modélisation numérique des paramètres. Les différences qui subsistent sont probablement dues à des interactions différentes entre les composants du liant ainsi qu'entre le liant et les particules. De plus, un effet supplémentaire pouvant expliquer une telle différence est le fait que pour les viscosités mesurées à des températures inférieures à 83°C, l'EVA est toujours sous sa température de fusion, alors que pour les mélanges utilisés en HMIM, les mesures de viscosité s'effectuent généralement à une température suffisamment élevée pour que tous les liants soient fondus.

### 5.2.4 Effet de l'EVA

L'EVA joue un rôle important sur la viscosité des mélanges, comme on le voit sur la Figure 5.12. Sur cette figure, les mesures expérimentales de viscosité en fonction du taux de cisaillement sont présentées pour trois mélanges différents. La seule différence entre les trois courbes se trouve au niveau de l'EVA, puisque les autres paramètres sont identiques : atomisation à l'eau, température à 95°C et fraction solide de 58%.

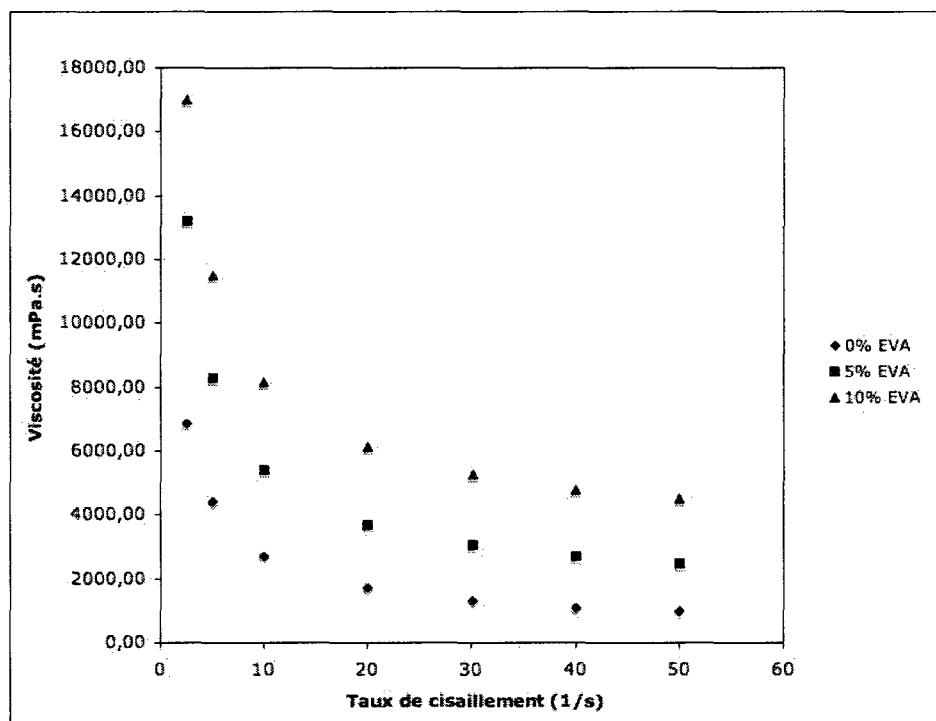


Figure 5.12 : Effet de l'EVA sur la viscosité

L'augmentation de viscosité est significative, puisqu'elle multiplie par un facteur d'environ quatre la viscosité des mélanges. On se rappellera que ce facteur était de l'ordre de 15 pour les liants purs. Les mécanismes expliquant l'effet de l'EVA sur la viscosité ainsi que sur les divers paramètres rhéologiques ne sont pas particulièrement bien documentés. Cependant, à partir de différents travaux, on peut avancer une

explication permettant de bien comprendre la hausse de viscosité en présence d'EVA. Les molécules d'EVA sont un assemblage d'un groupe éthyle avec un groupe vinyle acétate (Tam, Yap, Foong & Loh, 1997). En raison de la polarité de ce dernier groupe, les molécules ont une affinité avec les particules métalliques, dans ce cas-ci les particules de 17-4PH. L'EVA est alors absorbée à la surface de la particule, ce qui crée une couche de liant immobile à la surface de la particule, tel qu'illustré à la Figure 5.13.

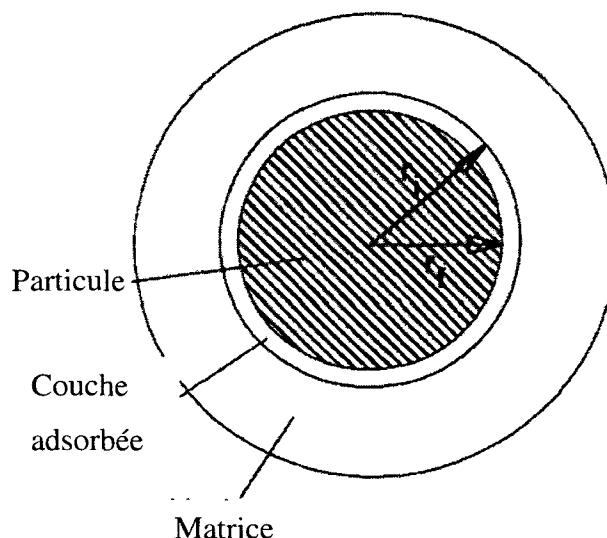


Figure 5.13: Schéma de la particule enrobée par la couche absorbée (Chereminisoff, 1998)

En se référant à la figure précédente, on a  $r_f$  et  $r_i$  qui sont respectivement les rayons de la particule avant et après l'absorption. Selon cette théorie, la formation d'une telle couche entraîne l'augmentation de la taille apparente des particules et participe donc à augmenter la fraction solide du mélange (Zhang & Evans, 1989). Ainsi, l'augmentation de la fraction solide entraîne à son tour une augmentation de la viscosité du mélange.

Zhang et Evans (1989) ont proposé une équation afin de modéliser l'effet de l'épaisseur de la couche absorbée sur la fraction solide. L'épaisseur ( $r_i - r_f$ ) est liée à  $h_p$ , la dimension de la chaîne du polymère. On a donc la relation suivante :

$$\varphi_N = \varphi(1 + k_l \rho S h_p) \quad (5.5)$$

où  $\varphi_N$  est la fraction solide apparente,  $\rho$  est la densité de la particule,  $S$  est l'aire de la particule et  $k_l$  est une constante, entre zéro et un, qui définit la fraction de liant suffisamment immobile pour être considérée comme faisant partie de la nouvelle fraction solide. Ainsi, en se référant à la relation de Maron & Pierce, soit l'équation suivante :

$$\eta_r = A * \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_c}\right)^{-m} \quad (5.6)$$

on comprend bien que l'augmentation de la fraction solide apparente contribue à augmenter la viscosité du mélange.

En plus d'avoir un effet sur la viscosité, l'EVA a aussi une influence sur la sensibilité à la température du mélange. En effet, à partir du modèle d'Arrhenius, on peut voir sur la Figure 5.14 que l'énergie d'activation de l'écoulement augmente lorsque le pourcentage d'EVA augmente, signe que le mélange devient plus sensible à la température.

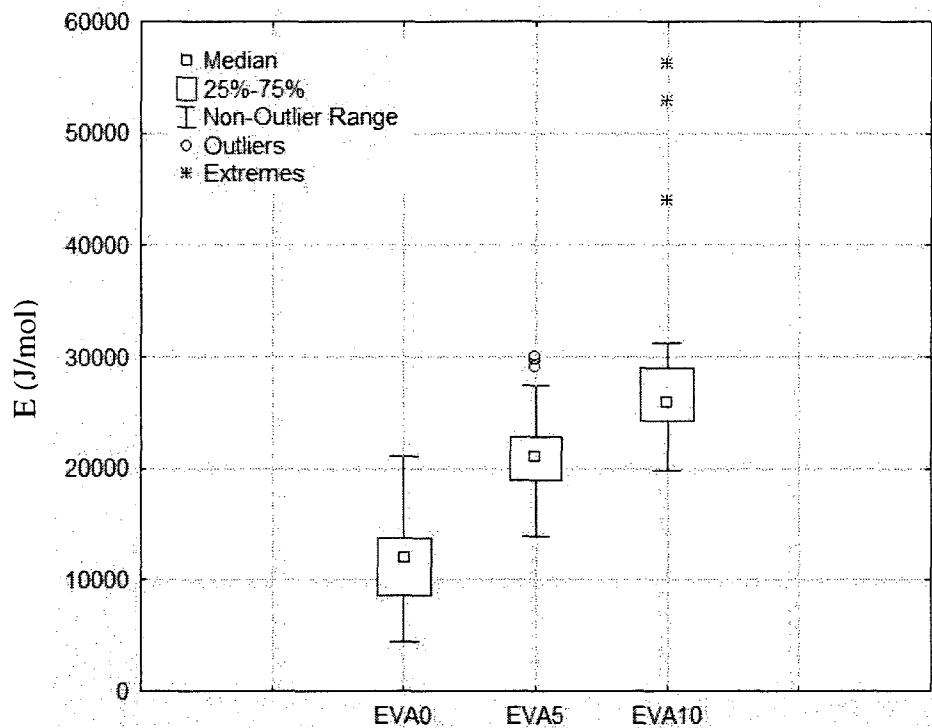


Figure 5.14: Effet de l'augmentation de l'EVA sur l'énergie d'activation de l'écoulement.

À la section 5.2.2, on a mentionné que les valeurs de l'énergie d'activation de l'écoulement obtenues dans le cadre de ce projet étaient inférieures à celles publiées par Khakbiz et al. (2005). Avec la Figure 5.14, on constate que la différence avec les valeurs publiées et celles de ce projet sont effectivement dues aux compositions différentes des mélanges et plus particulièrement à la composition en EVA de ceux-ci. On peut facilement imaginer qu'une composition d'environ 40% EVA, telle qu'utilisée par Khakbiz et al. (2005), donnerait des résultats similaires aux résultats publiés.

L'une des hypothèses pouvant expliquer l'effet de l'EVA sur l'énergie d'activation de l'écoulement utilise à nouveau le concept de couche adsorbée (Chereminisoff, 1998). Lorsque la composition en EVA augmente, cela a pour effet d'augmenter l'épaisseur de la couche adsorbée et par le fait même d'augmenter la

proportion de molécules immobiles. Lors d'une augmentation de température, l'augmentation d'énergie thermique permet aux molécules de devenir mobiles, faisant alors diminuer la valeur de  $k_l$  dans l'équation 5.5. La fraction solide apparente diminue ce qui a pour effet de diminuer la viscosité. Ainsi, plus la proportion en EVA augmente, plus grande sera la proportion de liant immobile influencée par l'augmentation de la température, rendant le mélange plus sensible aux changements de température.

L'analyse précédente se concentre sur l'effet de l'EVA, mais plusieurs autres interactions peuvent avoir lieu entre la particule et les liants ainsi qu'entre les liants eux-mêmes. Par exemple, l'analyse précédente néglige l'effet que peut avoir l'ajout d'agents mouillants, qui contribuent à diminuer significativement la viscosité des mélanges, tel que démontré par Lin & German (1994). Par contre, avec les systèmes de liants utilisés, il est probable que l'affinité de l'EVA avec les particules de 17-4PH soit suffisante pour que le mécanisme présenté précédemment ait lieu, étant donné l'effet notable de l'EVA sur la viscosité.

### 5.2.5 Effet du surfactant et de l'atomisation

L'effet de l'atomisation se fait surtout sentir sur la fraction solide critique des mélanges utilisés. Comme on peut s'y attendre, la fraction solide critique est plus élevée pour les poudres atomisées au gaz, environ 72%, que pour les poudres atomisées à l'eau, soit 65%. La forme sphérique des particules atomisées au gaz diminue le frottement entre les particules et contribue à diminuer la viscosité lors de l'écoulement.

Comme on l'a mentionné au chapitre 1, lorsque la fraction solide du mélange est égale à la fraction solide critique, tous les vides entre les particules de poudre sont occupés par le liant. La viscosité est alors très élevée puisqu'il n'y a aucun liant en excès disponible pour participer à l'écoulement. Dans un tel mélange, tout le liant est

alors « occupé » à combler les vides entre les particules. Lorsque la fraction solide diminue, le liant supplémentaire est considéré comme étant mobile et peut participer à l'écoulement. Ainsi, ce n'est pas tout le liant d'un mélange qui participe à l'écoulement, mais seulement la faible proportion de liant en excès. Cette situation est illustrée à la Figure 5.15.

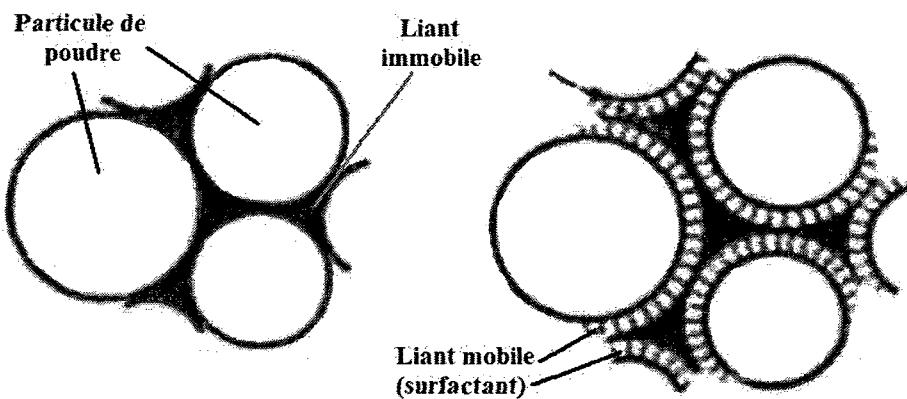


Figure 5.15: Concept de liants immobiles (Johansson, 2002).

En résumé, à la fraction solide critique, étant donné qu'il y a de moins en moins de liant disponible pour l'écoulement, la viscosité augmente de façon dramatique. La viscosité des mélanges est alors dépendante de la quantité de liant mobile et non de la quantité totale de liant. Évidemment, le type d'atomisation joue un rôle majeur sur la valeur de la fraction solide critique, mais l'ajout d'un surfactant peut contribuer à augmenter la fraction de liant mobile et ainsi augmenter la fraction solide critique (Johansson, 2002). Cela peut expliquer les légères différences que l'on retrouve entre les valeurs de fraction solide critique calculées avec le modèle de Maron & Pierce par rapport aux valeurs expérimentales.

Comme on l'a mentionné à la fin de la section 5.2.4, le surfactant joue aussi un rôle sur la viscosité des liants. Lorsque le surfactant est efficace, il diminue l'effet d'agglomération entre les particules de petites tailles, ce qui contribue d'autant plus à diminuer la fraction solide critique (Lin & German, 1994). Bien que ce composant n'ait pas fait l'objet d'études approfondies dans ce projet, il est tout de même intéressant de mentionner, à partir d'études précédentes, la relation qui existe entre le surfactant et le type d'atomisation. L'effet du surfactant dépend du type d'oxyde présent à la surface de la particule (Johansson, 2002). Dans le cas des liants organiques, comme ceux utilisés dans ce projet, l'adsorption des molécules d'hydrocarbures sur la surface de la particule implique des réactions acides-bases.

Dans le cas des aciers inoxydables, les oxydes présents en surface sont généralement de type Mn-, Fe-, Cr- et Si-, tel que prouvé par Johansson & Nyborg (2000). Pour une poudre d'acier 316L, le choix du type d'atomisation influence considérablement la composition de l'oxyde présente à la surface de la particule de poudre. En utilisant la méthode XPS, pour « X-Ray Photoelectron Spectroscopy », ils ont démontré que pour les poudres atomisées au gaz, la particule est principalement recouverte d'oxyde de manganèse, qui est basique, alors que pour les poudres atomisées à l'eau, la surface de la particule de poudre est riche en oxyde de silicium, qui est acide. Ces types d'oxydes en surface s'expliquent probablement par les vitesses de refroidissement différentes pour chacun des types d'atomisations qui favorisent ainsi la formation d'oxydes différents. Bien que cela n'ait pas été prouvé, il est fort possible que les oxydes présents à la surface des particules de 17-4PH atomisées à l'eau soient différents des oxydes présents à la surface des particules atomisées au gaz, tout comme pour le 316L. Cela peut jouer un rôle notable dans la façon dont les liants interagissent avec les particules de poudre étant donné la nature acido-basique différente en fonction du type d'atomisation. Ainsi, le type d'atomisation, en plus d'avoir un impact majeur sur la viscosité en raison de l'influence sur les valeurs des fractions solides critiques, peut aussi jouer aussi un rôle sur l'interaction entre les liants et les particules, ce qui a

une influence sur la viscosité des mélanges. Ce point serait par contre à étudier plus en détail lors d'une étude plus approfondie. On pourrait alors déterminer le type d'oxyde en surface des poudres par la même méthode que celle utilisée par Johansson & Nyborg.

## Conclusion

L'objectif principal de ce projet de maîtrise, réalisé en partenariat avec la compagnie Maetta Sciences, était de contribuer à la compréhension du comportement rhéologique des mélanges utilisés en LMIM. À l'aide des équipements utilisés chez Maetta Sciences, 36 mélanges différents ont été préparés. Sur chacun d'eux, la viscosité a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre Couette. L'influence de cinq paramètres sur la viscosité a été étudiée : le taux de cisaillement, la température, la fraction solide, le type d'atomisation et le pourcentage d'EVA. À l'aide d'une méthode statistique proposée par Weir & Bailey (1996), il s'est avéré que parmi les modèles disponibles dans la littérature, les modèles de Herschel-Bulkley, Arrhenius et Maron & Pierce doivent être utilisés afin de décrire la viscosité en fonction du taux de cisaillement, de la température et de la fraction solide.

Le comportement rhéologique des mélanges a pu être analysé plus en détail en étudiant la variation des différents paramètres de chacun de ces modèles. À partir du modèle de Herschel-Bulkley, l'analyse s'est concentrée sur l'indice d'écoulement. En analysant la valeur de cet indice, on a pu déterminer le comportement pseudo-plastique des mélanges, qui correspond à une diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Les valeurs de l'indice d'écoulement correspondent bien aux valeurs typiques que l'on observe dans la littérature. L'ordre de grandeur de l'indice d'écoulement obtenu dans ce projet, qui se situe entre 0,2 et 0,8, cadre parfaitement pour la situation de moulage par injection, puisque les valeurs sont suffisamment élevées pour éviter la séparation du liant et de la poudre à l'injection, mais suffisamment faible pour avoir un comportement non-newtonien permettant de s'ajuster rapidement aux changements de géométries. L'augmentation de la fraction solide augmente le comportement non-newtonien des mélanges, tel que suggéré par la théorie.

Le modèle d'Arrhenius décrit bien la dépendance entre la température et la viscosité puisque 99% des valeurs de  $R^2$  sont supérieures à 84%. Dans ce modèle, le paramètre le plus important à analyser est l'énergie d'activation de l'écoulement. Les valeurs observées dans le cadre de ce projet sont inférieures aux valeurs publiées dans la littérature, mais sont tout de même dans un domaine acceptable, étant donné que les valeurs publiées concernent généralement des mélanges contenant une proportion nettement plus élevée de liants à haute température de fusion. Cela contribue, comme on a pu le confirmer, à augmenter la sensibilité des mélanges à la température. Le seul autre paramètre ayant une influence notable sur l'énergie d'activation de l'écoulement est le taux de cisaillement. Lorsque ce dernier augmente, l'énergie d'activation de l'écoulement augmente aussi. En raison du bris des agrégats lors de la montée en taux de cisaillement, il est probable que les interactions entre le liant et la poudre soient modifiées, de sorte que le mélange soit plus sensible aux variations de température.

Le modèle de Maron & Pierce décrit le mieux la relation entre la viscosité et la fraction solide. Ce modèle, qui contient trois paramètres, est en mesure de mieux s'ajuster aux données expérimentales par rapport aux autres modèles de fraction solide où un seul paramètre est disponible. Par rapport aux mesures expérimentales de la fraction solide critique, les prédictions du modèle de Maron & Pierce sont très précises. Par contre, les valeurs du paramètre  $m$  sont inférieures de celles que l'on retrouve dans la littérature. Encore une fois, cela est probablement dû à la composition différente des mélanges en HPIM par rapport aux mélanges utilisés en LPIM.

Ce projet a définitivement contribué à la compréhension du comportement rhéologique des mélanges utilisés en LMIM. À l'aide des modèles identifiés, on est en mesure de mieux comprendre l'effet de chacune des variables sur la viscosité. Tout de même, plusieurs travaux pourraient être effectués à la suite de ce projet. Comme on l'a mentionné au chapitre 2, ce projet s'intégrerait très facilement à un projet plus large de simulation numérique de la seconde étape du procédé LMIM, soit l'injection. À l'aide

de la méthode statistique, on a par exemple déterminé que les modèles de Herschel-Bulkley et Arrhenius doivent être utilisés. Le fait de procéder à des simulations numériques pourrait permettre d'atteindre deux objectifs. D'abord, elles permettraient de démontrer que ces modèles, en plus d'être efficace statistiquement, peuvent aussi contribuer à obtenir des simulations numériques précises. Ensuite, comme on l'a vu précédemment, les défauts créés au moulage ne peuvent être réparés au déliançage ou au frittage. Ainsi, les simulations numériques permettraient d'éviter ou de diminuer l'impact de tels défauts, que ce soit en optimisant les paramètres d'injection afin d'assurer un remplissage homogène de la pièce ou encore d'ajuster le design du moule afin d'éviter les problèmes de séparation du liant et de la poudre et de diminuer l'impact des lignes de soudure. Les simulations numériques pourraient aussi permettre de bien connaître la gamme d'indice d'écoulement optimale permettant d'éviter les problèmes précédents.

De plus, il serait intéressant de pousser un peu plus loin les expérimentations effectuées dans le cadre de ce projet afin de pouvoir éclaircir certains points soulevés au chapitre 5. Par exemple, on pourrait utiliser un viscosimètre cône-plaque afin de bien caractériser la contrainte seuil des mélanges utilisés. Cela permettrait alors d'améliorer l'analyse effectuée sur les variations de l'indice d'écoulement. De plus, afin d'optimiser la composition des liants, il serait très intéressant d'améliorer les connaissances disponibles sur les interactions entre les composants du liants ainsi que les interactions entre les liants et la poudre.

## Références

- ASM. (2002). Powder Metal Technologies and Applications. In *ASM Handbooks Online* (Vol. 7). Consulté le 12 mai 2009. tiré de : <http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp>
- ASTM. (2005). Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer. ASTM Standards, ASTM 2196-05.
- Bailey, W.J., & Weir, I.S. (1998). Investigation of methods for direct rheological model parameter estimation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 21, 1-13.
- Ball R., & Richmond P. (1980) Dynamics of colloidal dispersions, *Journal of Physics and Chemistry of Liquid*, 9(2), 99-116.
- Barnes H.A., Hutton J.F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. Amsterdam : Elsevier.
- BASF Group. *Case Studies*. BASF Group. Consulté le 4 juillet 2009, tiré de [http://www.inorganics.bASF.com/p02/CAPortal/en\\_GB/portal/Pulverspritzguss/content/Produktgruppen/Pulverspritzguss\\_\(MIM\\_und\\_CIM\)/Produkt\\_und\\_Technologie/Einsatzgebiete/Einsatzgebiete](http://www.inorganics.bASF.com/p02/CAPortal/en_GB/portal/Pulverspritzguss/content/Produktgruppen/Pulverspritzguss_(MIM_und_CIM)/Produkt_und_Technologie/Einsatzgebiete/Einsatzgebiete)
- Bilovol, V.V., Kowalski, L., Duszczyk, J., & Katgerman, L. (2003a). Characterisation of 316L powder injection moulding feedstocks for purpose of numerical simulation of PIM process. *Powder Metallurgy*, 46(3), 236-240.

Bilovol, V.V., Kowalski, L., Duszczyk, J., & Katgerman, L. (2003b). Comparison of numerical codes for simulation of powder injection moulding. *Powder Metallurgy*, 46(1), 55-60.

Bilovol, V.V., Kowalski, L., Duszczyk, J., & Katgerman, L. (2006). The effect of constitutive description of PIM feedstock viscosity in numerical analysis of the powder injection moulding process. *Journal of Materials Processing Technology*. 178, 194-199.

Cheremisinoff, N. P. (1998). Application of Polymer Technology to Metal Injection Molding (MIM) Processing. In *Advanced Polymer Processing Operations*. William Andrew Publishing/Noyes. Consulté le 12 mai 2009. Tiré de:

[http://www.knovel.com/web/portal/basic\\_search/display?EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY&bookid=297](http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY&bookid=297)

Coussot, P., & Ancey, A. (1999) *Rhéophysique des pâtes et suspensions*. Les Ulis: EDP Sciences.

German, R.M. (2005). *Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing*. Princeton, New Jersey: MPIF.

German R.M., Bose, A. (1997). *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton, New Jersey: MPIF.

Hanemann, T. (2008). Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. *Ceramics International*, 34, 2099-2105.

- Honek, T., Hausnerova, B. & Saha, P. (2005). Relative viscosity models and their application to capillary flow data of highly filled hard-metal carbide powder compounds. *Polymer Composites*, 26(1), 29-36.
- Huang, B., Liang, S., & Qu, X. (2003). The rheology of metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 137, 132-137.
- Johansson, E., Nyborg, L. (2000). XPS study of surface-active organic compounds on fine ferrous powder. *Surface and Interface Analysis*, 30(1), 333-336.
- Johansson, E. (2002). Surface Interactions in Powder Injection Moulding. *Doktorsvah Chalmers Tek Hogska*, /1859, 1-38.
- Karatas, C., Kocer, A., Ünal, H.I., & Saritas, S. (2004). Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. *Journal of Materials Processing technology*, 152, 77-83.
- Khakbiz, M., Simchi, A., & Bagheri, R. (2005). Investigation of rheological behaviour of 316L stainless steel-3 wt-%TiC powder injection moulding feedstock. *Powder Metallurgy*, 48(2), 144-150.
- Kok, M.V., & Alikaya, T. (2004). Determination of rheological models for drilling fluids (a statistical approach). *Energy Sources*, 26(2), 153-165.
- Li, Y., Li, L., & Khalil, K.A. (2007). Effect of powder loading on metal injection molding of stainless steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 183, 432-439.
- Lin, S.T., German, R.M. (1994). Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. *Journal of Materials Science*, 29, 5207-5212.

Liu, Z.Y., Loh, N.H., Tor, S.B. & Khor, K.A. (2003). Characterization of powder injection molding feedstock. *Materials Characterization*, 49, 313-320.

Liu, Z.Y., Sercombe, T.B., & Schaffer, G.B. (2008). Material injection moulding of aluminium alloy 6061 with tin. *Powder Metallurgy*, 51(1), 78-83.

Loebbecke, B., & Knitter, R., & Haubelt, J. (2008), Rheological properties of alumina feedstocks for low-pressure injection moulding process. *Journal of European Ceramic Society*. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.001

Malkin, A.Y. (1994). Rheological Equations of State. In *Rheology Fundamentals* (Vol. 4). ChemTec Publishing. Consulté le 12 mai 2009. Tiré de:

[http://www.knovel.com/web/portal/browse/display? EXT\\_KNOVEL DISPLAY book id=322](http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_book_id=322)

Mark, H, F. (2004). Rheological measurements. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Vol. 9). John Wiley & Sons.

Martyn, M. (1999). The pressure's off for better PIM. *Materials World*. 7(2). 72-75.

Reddy, J.J., Ravi, N., & Vijayakumar, M. (2000). A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration. *Journal of European Ceramic Society*, 20, 2183-2190.

Reddy, J.J., Vijayakumar, M. (2001). Combined model for prediction of viscosity of powder injection moulding mixes. *Powder Metallurgy*, (44)2, 128-132.

Shenoy, A.V. (1999). Basic Rheological Concept. In *Rheology of Filled Polymer Systems*, Springer, Tiré de:

[http://k novel.com/web/portal/browse/display?EXT\\_KNOVEL\\_DISPLAY\\_bookid=885&VerticalID=0](http://k novel.com/web/portal/browse/display?EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=885&VerticalID=0)

Statsoft. (2008). *Non-Linear Estimation*. Statsoft Inc., Consulté le 25 juin 2009, tiré de : <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>

Suri, P., German, R.M., de Souza, J.P., & Park, S.J. (2004). Numerical analysis of filling stage during powder injection moulding : effects of feedstock rheology and mixing conditions. *Powder Metallurgy*, 47(2), 137-143.

Tam, K.C., Yap S.P., Foong, M.L. & Loh, N.H. (1996). Metal injection molding : effects of the vinyl acetate content on binder behavior. *Journal of Materials Processing Technology*, 67, 120-125.

Tanner, R.I. (2000). *Engineering Technology*, Oxford: Oxford Engineering Science Series

Turenne, S. (2008). *Notes de cours MET6108 Procédés de la métallurgie des poudres*, École Polytechnique de Montréal.

Weir, I., & Bailey, W.J. (1996). A statistical study of rheological models for drilling fluids. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1(4), 473-486.

Wolff, C., & Dupuis, D. (1994). Viscosité. In *Techniques de l'ingénieur* (Vol. R-2350). Paris: Techniques de l'ingénieur. Consulté le 12 mai 2009.

Zhang, T., Evans, J.R.G. (1989). Predicting the viscosity of ceramic injection moulding suspensions. *Journal of European Ceramic Society*, 5(3), 165-172.