

# Filière Systèmes Industriels

## Design & Materials

Diplôme 2009

# Réalisation de pièces en titane par technologie MIM

Étudiant:  
**Bruno Romeira**

Professeurs :  
**Dr Efrain Carreño-Morelli & Dr Jacques-Eric Bidaux**

Expert :  
**Dr Steffen Krug**



Travail de diplôme  
| édition 2009 |



Filière  
*Systèmes industriels*

Domaine d'application  
*Matériaux*

Professeur responsable  
**Dr. Efrain Carreno-Morelli**  
**Dr. Jacques-Eric Bidaux**

Partenaire  
**Dr.-Ing. Steffen Krug**

## Réalisation de pièces en titane par technologie MIM



Diplômant/e Romeira Bruno

### Objectif du projet

Réalisation par technologie MIM (Metal Moulding Injection) de pièces à partir de l'hydrure de titane ayant les caractéristiques du titane pur

### Méthodes | Expériences | Résultats

Un mélange de poudre d'hydrure de titane et de liant a été élaboré. Cette matière première a permis la réalisation d'éprouvettes de traction par technologie MIM. Les divers étapes de la production sont l'injection, le déliantage au solvant puis thermique et finalement le frittage. Des mesures de densité, de dureté ainsi que des essais de traction ont été réalisés. Au terme de cette étude les propriétés mécaniques des éprouvettes telles que la dureté, la résistance mécanique sont supérieures aux valeurs attendues. Toutefois l'allongement à la rupture et le module de Young sont en-deçà des données théoriques pour le titane de qualité 4. Des optimisations sur les diverses étapes du procédé MIM permettront d'améliorer les propriétés au final des pièces.



Maillons en titane réalisés par technologie MIM

## **Remerciements**

**Je tiens à remercier :**

**Monsieur Efrain Carreno-Morelli et Monsieur Jacques-Eric Bidaux pour leur grande disponibilité, leurs précieux conseils sur le moulage par injection de titane, leur étroite implication et collaboration dans l'élaboration de mon projet de diplôme ainsi que pour leur sympathie continuellement présente.**

**Monsieur Nicolas Schmidt et Daniel Zufferey pour la précieuse aide qu'ils m'ont apportée lors de mes différents essais en laboratoire ainsi que pour leur disponibilité.**

**Monsieur Amandus Steiner, pour sa disponibilité et ses précieux conseils sur la machine d'injection.**

**Toute l'équipe de l'atelier, pour la mise en place des installations en lien avec mon projet de diplôme.**

## Sommaire

<b>1. Introduction.....</b>	<b>4</b>
1.1 Objectifs.....	4
<b>2. Généralités.....</b>	<b>5</b>
2.1 Technologie des Poudres – MIM.....	5
2.2 Le titane.....	12
<b>3. Réalisation d'éprouvettes à partir de poudre TiH<sub>2</sub>.....</b>	<b>17</b>
3.1 Équipement utilisé.....	17
3.2 Feedstock.....	26
3.3 Injection.....	29
3.4 Déliantage au solvant.....	32
3.5 Déliantage thermique et frittage.....	33
3.6 Caractérisation.....	34
3.7 Comparaison des résultats Fs1 et Fs2.....	45
<b>4. Réalisation de maillons à partir de TiH<sub>2</sub>.....</b>	<b>49</b>
4.1 Masse des maillons.....	50
4.2 Dimension des maillons.....	51
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>53</b>
<b>6. Annexes.....</b>	<b>54</b>
6.1 Feedstock TiH <sub>2</sub> .....	54
6.2 Corps verts.....	55
6.3 Corps semi-bruns.....	58
6.4 Corps frittés.....	60
6.5 Maillons.....	69
<b>7. Bibliographie.....</b>	<b>72</b>
Process MIM.....	72
Titane.....	72
Technique.....	72
<b>8. Publications.....</b>	<b>73</b>

# 1. Introduction

La procédure MIM (Metal Injection Molding) est une technique de moulage par injection dérivée de l'injection plastique. Le procédé consiste à injecter un mélange de métal et de liant dans un moule afin d'obtenir une pièce brute. Le liant est ensuite extrait puis la pièce subit un traitement thermique afin d'acquies ces propriétés mécaniques finales. Ce procédé est adapté pour la production de petites pièces<sup>1</sup> à grande cadence<sup>2</sup>. Cette technologie devient très intéressante lorsqu'on cherche à produire à faible coût des produits à base de titane. Ce matériau est très recherché et utilisé dans l'aérospatial, l'aéronautique, l'automobile pour ces propriétés mécaniques (résistance mécanique, légèreté), dans l'industrie de la chimie et la chirurgie pour ces propriétés chimiques (résistance à la corrosion, biocompatibilité). Son affinité pour l'oxygène a pour résultat la création d'une couche d'oxyde stable mince mais dense, formant une barrière efficace contre la corrosion naissante. Toutefois cette propriété devient un problème dans la procédure MIM car la présence de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) diminue grandement les propriétés mécaniques au final du produit. L'utilisation d'hydrure de titane ( $TiH_2$ ) en lieu même du titane pur peut constituer une solution à ce problème, car ce dernier est moins sensible à la présence de l'oxygène. Un autre obstacle à l'utilisation de ce matériau dans le MIM, réside dans la forme irrégulière des particules, cela a pour conséquence de diminuer la coulabilité du matériau et rendre son injection plus difficile.

Il y a donc un véritable challenge à développer une procédure MIM optimisée pour le titane au vu des enjeux économiques et écologiques actuels ; développement de moyens de transports à moindre coût légers donc moins gourmands en énergie et par conséquent moins pollués

## 1.1 Objectifs

Le but de ce travail est de réaliser des éprouvettes à partir de  $TiH_2$  avec des propriétés mécaniques (résistance mécanique, ductilité, déformation plastique, dureté) équivalentes à celles du titane de qualité 4 (cf. chapitre 2.2.1, nuances / qualité du titane, page 12). Les étapes pour ce travail sont les suivantes :

- ✚ élaboration d'une revue bibliographique
- ✚ préparation du feedstock
- ✚ optimisation des paramètres d'injection et de frittage
- ✚ maîtrise de la composition chimique, avec des taux d'impuretés réduits
- ✚ caractérisation de la microstructure, de la composition et des propriétés mécaniques des pièces frittées

Dans le cadre de ce travail, deux feedstocks vont être élaborés afin de réaliser les éprouvettes:

- ✚ feedstock HesSo: poudre  $TiH_2$  (taille moyenne particules =  $10\mu m$ ) & liant
- ✚ feedstock HesSo: poudre  $TiH_2$  (taille moyenne particules =  $20\mu m$ ) & liant

---

<sup>1</sup> Taille des pièces <10cm

<sup>2</sup> Production >10'000 pièces par jour

## 2. Généralités

### 2.1 Technologie des Poudres – MIM

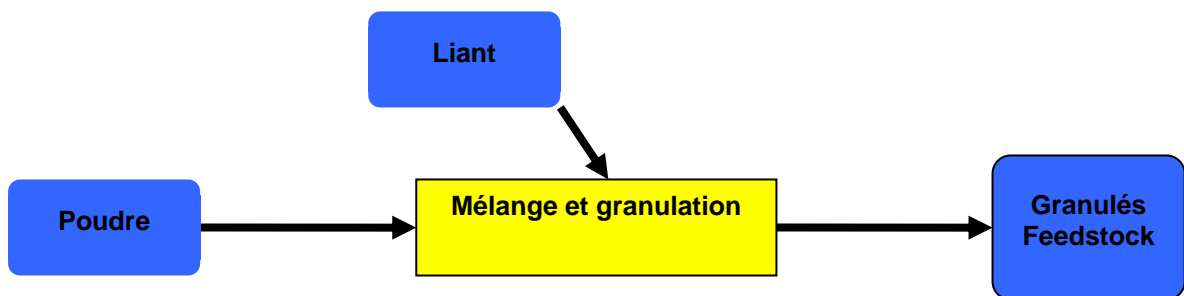
#### 2.1.1 Introduction

Le moulage par injection de poudres métalliques (MIM: metal injection molding) fait partie de la technologie des poudres, branche dans le domaine de la mécanique et des matériaux qui consiste à réaliser des pièces à partir de poudres (polymères, métaux, céramiques, composites) comme matière première. Cette technologie est souvent décrite comme une méthode « near net shape » (pièces ayant déjà leur forme finale en une seule étape, contrairement au procédé traditionnel d'usinage) permettant de fabriquer des pièces complexes en grande série et de faible coût. Les propriétés du produit final dépendent de la maîtrise de chacune des étapes de la fabrication: préparation des mélanges poudre-liant (feedstock), injection, déliantage et frittage. Cette technique permet aussi de réaliser des pièces de forme simple et présentant un rapport longueur / diamètre élevé comme des tiges ou des tubes [1,2].

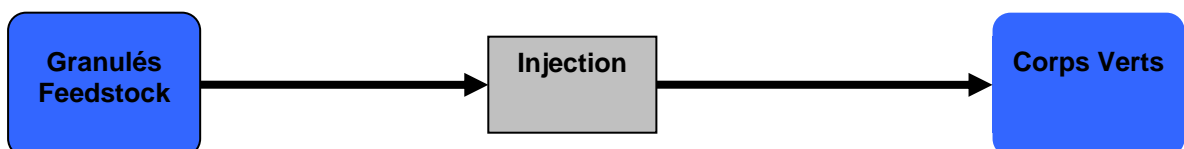
#### 2.1.2 Le procédé MIM

Comme nous le montre le schéma ci-dessous nous pouvons scinder le procédé MIM en trois phases (les trois phases seront développées plus en détail dans les chapitres suivants) :

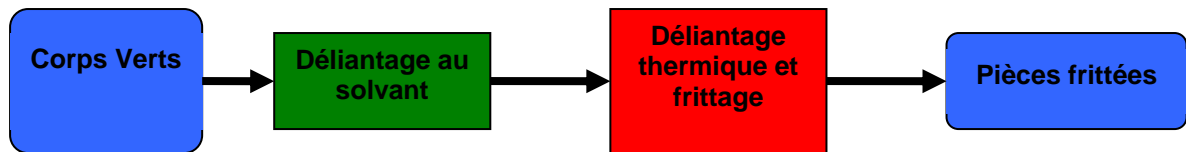
- ✚ Phase 1 : préparation matière première (élaboration et conditionnement du feedstock)



- ✚ Phase 2 : réalisation pièce (corps vert) ayant déjà la forme finale



- ✚ Phase 3 : traitement des pièces afin d'obtenir les caractéristiques mécaniques souhaitées



### 2.1.3 Phase 1 (préparation de la matière première)

#### Feedstock

Le feedstock représente la matière première dans le processus MIM. De sa qualité, son homogénéité va dépendre la qualité du produit au final. Il est important par conséquent de choisir les bons composants, dans les proportions optimales et les mélanger dans les meilleures conditions.

#### Composition

Le feedstock se compose de poudre et de liant. Des études ont été menées afin de déterminer le dosage poudre-liant, dans le processus MIM une composition 60% volumique poudre et 40% volumique liant est en général la plus récurrente. Mais il faut toutefois nuancer cela, par le fait que la composition au final dépend pour beaucoup des outils à disposition, de la géométrie de la pièce, des matériaux utilisés.

#### Poudres

Le choix de la poudre dépend de la fonctionnalité de la pièce, du cahier des charges à remplir. Lors de l'étape d'injection les températures sont en-dessous de la température de fusion des métaux, donc un feedstock contenant un pourcentage important de poudre risque d'être visqueux et peut dans les cas les moins graves mal remplir l'empreinte et dans les cas les plus graves, bloquer l'unité d'injection et occasionner des dégâts importants. Il faut aussi tenir compte des propriétés thermiques, les métaux étant de bons conducteurs thermiques peuvent, lors de l'étape d'injection lorsqu'ils arrivent en contact avec le moule, refroidir prématurément et conduire à un mauvais remplissage de l'empreinte.

#### Liants

Le liant a pour fonction d'assurer le transport de la poudre métallique dans l'empreinte du moule pendant l'injection, puis assurer la manipulation des corps verts à la sortie de la presse à injecter. Il est nécessaire que ce liant résiste thermiquement à l'étape de mise en forme sans se détériorer, car les rebuts des corps verts et tous les résidus issus du moulage sont recyclés.

Le liant est peut-être le facteur le plus critique pour la réussite de la fabrication de pièces en MIM. La plupart des compositions, résultent d'un mélange de composés organiques dont les ingrédients principaux sont des cires naturelles ou des polymères synthétiques.

Le liant doit se décomposer progressivement afin d'éviter des contraintes internes trop importantes qui pourraient conduire à l'éclatement des pièces, ce qui explique la présence de multi-composants dans certaines formulations :

- composant majoritaire assure l'écoulement pendant l'injection et maintien la solidité du corps vert lors de sa manipulation
- second composant est ajouté et sera éliminé avant le constituant majoritaire, son rôle est d'ouvrir des pores afin de faciliter l'extraction des composants
- lubrifiant afin de faciliter l'écoulement durant l'étape d'injection
- agents de surface augmentent la mouillabilité des poudres et permettent au liant de recouvrir intégralement cette dernière

Le tableau 1 montre les différents systèmes de liant utilisés actuellement :

<b>Liant</b>	<b>Ingrédients principaux</b>	<b>Seconds constituants</b>	<b>Additifs</b>
<b>Liants thermoplastiques</b>	paraffine, cire d'abeille, cire végétale, huile d'arachide, naphthalène, polyéthylène de glycol...	PE, PP, PS, PA, PE-VA, PE-A, PP-A <sup>4</sup> ...	acide stéarique, acide oléique, esters...
<b>Liant polyacétal</b>	polyoxyméthylène		brevetés
<b>Liants gélifiants</b>	eau	cellulose de méthyle, agar-agar	glycérine, acide borique

Tableau 1. Liste des principaux liants utilisés dans la technologie MIM

## Elaboration du Feedstock

L'utilisation de l'injection MIM nous oblige à réaliser un feedstock c'est-à-dire un granulé homogène entre le liant et la poudre. Ce procédé se déroule en plusieurs étapes ;

**Etape 1 (composition)**: dosage des poudres et liants, déterminer le rapport massique ou volumique poudre-liants. Cette étape va jouer un rôle important tout au long du processus MIM (feedstock injectable, rigidité corps vert et brun, densité et propriétés mécaniques des pièces frittées, etc...)

**Etape 2 (Mélange)** : la poudre et le liant sont versés dans un mélangeur à double lames sigma à une température et vitesse donnée permettant ainsi au liant de se liquéfier et de se mélanger aux particules de poudre. Le résultat de cette étape est l'obtention d'un mélange visqueux homogène.

**Etape 3 (Broyage)** : le mélangeur à double lame sigma est utilisé comme broyeur afin de réduire le mélange précédemment obtenu en un mélange de granulés. Le but recherché est double, premièrement conditionner le mélange poudre-liant pour son utilisation ultérieure (injection), et deuxièmement garantir que chaque particule de poudre soit recouverte de liant.



## 2.1.4 Phase 2 (réalisation des pièces)

### Injection

Cette étape consiste à passer du feedstock conditionné en granulés au produit semi-fini (corps vert) par l'utilisation d'une presse à injecter (figure 1).



Figure.1 Presse à injecter

Cet appareil se décompose en trois parties (figure 2);

1. **l'unité d'injection** : trémie (réservoir et alimentation feedstock)  
vis sans fin (véhicule feedstock de la trémie jusqu'au moule)  
fourreau (amener le feedstock à la température désirée)
2. **moule** : partie fixe  
partie mobile avec éjecteurs
3. **unité de fermeture** : genouillère (garanti le mouvement et la fermeture hermétique du moule)

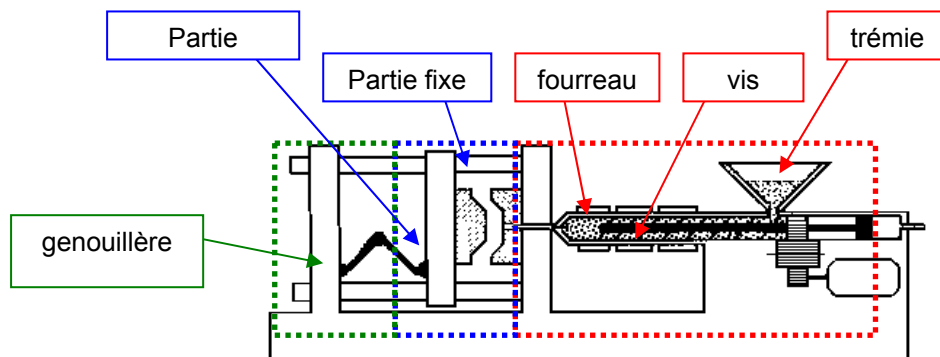


Figure 2. Vue en coupe presse à injecter

## Fonctionnement

### *Dosage*

Le feedstock sous forme de granulés est versé dans la trémie. La vis sans fin accouplée à un moteur va se mettre en mouvement de rotation et ainsi alimenter le fourreau. Ce dernier étant entouré de corps de chauffe, la matière en avançant, va peu à peu fondre pour arriver finalement à l'état liquide au niveau de la buse [3].

- Points importants :*
1. Une vitesse de dosage trop importante, peu générer des contraintes de cisaillement dans la matière et conduire à une séparation poudre-liant
  2. Une vitesse de dosage trop faible peu conduire à une surchauffe locale de la matière (dégradation du feedstock)

### *Injection*

Une fois le volume de matière atteint en tête du fourreau, la vis cesse son mouvement de rotation et passe en mouvement de translation (mode piston) afin d'injecter le feedstock dans le moule. Durant cette étape, la vis est en asservissement débit c'est-à-dire que la pompe hydraulique va fournir la pression nécessaire à la vis afin de garantir une vitesse d'avance constante et la plus proche possible de la consigne de débit. Il est conseillé de travailler avec deux débits différents ; un débit plus rapide afin d'éviter une solidification du feedstock au contact du moule et lorsque ce dernier est rempli à 80% - 90% passer à un débit plus faible afin de permettre à d'éventuelles bulles d'air emprisonnées dans l'empreinte, de s'échapper [3].

- Points importants :*
1. Une température et un débit d'injection trop importants peuvent conduire à une séparation et ségrégation poudre – liant
  2. Dans le cas inverse, le feedstock risque de se refroidir prématurément et conduire à un mauvais remplissage du moule.

### *Refroidissement*

Une fois le moule entièrement rempli, la vis en mode piston passe en asservissement pression et va maintenir une pression durant la solidification de la matière dans l'empreinte, afin de prévenir tout retrait [3].

- Points importants :*
1. Une pression de maintien trop importante peu conduire à des contraintes de compression dans le corps vert. Ces dernières vont se relâcher lors de l'étape de frittage et conduire à l'apparition de fissures.
  2. Dans le cas inverse, lors de la solidification, la matière subit un retrait et la pression de maintien est insuffisante à alimenter en matière. Les dimensions de la pièce ne seront pas garanties.

### *Ejection*

Une fois la matière solidifiée, le moule s'ouvre et les éjecteurs vont pousser le corps vert hors de l'empreinte.

## 2.1.5 Phase 3 (traitement des pièces)

### Déliantage

C'est certainement l'étape cruciale du processus MIM et qui impose les contrôles les plus strictes. Une fois le feedstock injecté et refroidi formant ainsi le corps vert, la phase suivante sera d'extraire le ou les liants de la pièce. Il existe un certain nombre de techniques de déliantage (thermique, catalytique, au solvant, etc...) [4], mais dans notre cas d'étude nous allons nous intéresser plus particulièrement au déliantage thermique et par immersion dans un solvant, techniques qui seront par ailleurs ultérieurement utilisées.

#### *Déliantage au solvant*

Cette méthode n'est applicable qu'avec certains types de liants. Ce procédé a pour objectif d'ouvrir les premières porosités en dissolvant une partie du liant, avec de l'heptane par exemple, avant de chauffer la pièce, de manière à dégrader thermiquement la part de liant restante. L'élimination des composés solubles, tels que les cires et les additifs, s'opère de la manière suivante : les molécules de solvant ayant une structure atomique proche de celle du liant pénètrent ce dernier et forme un gel. Le gel se diffuse ensuite à la surface de la pièce avant d'être dissout dans la solution. Cette technique permet d'ouvrir des canaux d'extraction qui faciliteront l'étape de dégradation thermique. Le principal inconvénient de cette technique est la manipulation de solvants souvent toxiques et de leur élimination.

#### *Déliantage thermique*

Les corps verts sont chauffés afin de passer le liant contenu dans ces derniers de l'état solide à l'état liquide et finalement à l'état gazeux. Cette étape demande de nombreux contrôles de température, car une montée en température trop rapide entraînerait une évacuation trop importante et pourrait conduire à un éclatement de la pièce. En général, la montée en température est progressive afin d'éliminer un à un les différents composants du liant. Ceci permet d'ouvrir progressivement la porosité depuis la surface afin que le liant interne s'échappe sans surpression. Cette étape peut durer plusieurs heures, en fonction de l'épaisseur maximale de la pièce.

On chauffe les pièces à vert pour que le liant se décompose et s'évapore. On parle alors d'un déliantage par dégradation thermique.

### Traitement thermique

Les pièces ayant subi un déliantage au préalable forment ce qu'on appelle les corps bruns. Ces derniers sont très fragiles, car l'intégralité du liant a été extraite et un traitement thermique est nécessaire afin de donner les caractéristiques souhaitées aux pièces.

### Frittage

Le frittage est l'étape finale qui confère la résistance mécanique aux produits finis. Le frittage des pièces est réalisé dans un four, sous atmosphère contrôlée ou parfois sous vide, à des températures inférieures à la température de fusion du métal. Le processus est similaire à l'étape de frittage en métallurgie des poudres [1]. Une atmosphère réductrice permet de protéger le métal, et en particulier, de le protéger d'une oxydation surfacique des grains de poudres. En effet, comme ces poudres sont très fines, les risques d'oxydation sont importants.

Lors de ce processus, les particules de poudre vont se souder les unes aux autres par diffusion et ainsi combler les porosités laissées par le liant lors de son extraction. Le phénomène de retrait est par conséquent important. Or, l'intérêt du MIM est d'obtenir des pièces aux cotes en évitant toute opération de rectification ou d'usinage. Il est donc nécessaire de maîtriser le retrait, et donc de bien contrôler les paramètres de frittage.

Après frittage, les produits finis ont acquis une densité souvent supérieure à 97 % de la densité théorique. Leurs propriétés mécaniques sont comparables à celles des pièces massives.

## 2.2 Le titane

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti et son numéro atomique est le 22. Il fait partie des métaux de transition, ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont définis comme les éléments qui possèdent une sous-couche d partiellement remplie. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'ilménite [6].

La production du titane se déroule en trois étapes [10] :

*Etape 1* (production de l'éponge de titane) :

Du gaz de chlorure et du coke sont combinés avec le rutile, la réaction conduit à la formation du tétrachlorure de titane. Ce dernier sera purifié par distillation puis réduit à de l'éponge de titane par l'utilisation de magnésium.

*Etape 2* (production de lingots de titane) :

L'éponge est réduite en poudre mélangée à des chutes de titane et (selon les besoins) à des alliages tels que le vanadium, l'aluminium, etc. Le résultat sera fondu dans un four de réduction d'arc à vide afin de produire des lingots de titane.

*Etape 3* (optimisation / purification titane) :

Les lingots obtenus dans l'étape précédente seront utilisés dans une seconde fonte comme électrodes consommables. Dans le cas d'un titane très pur une troisième fonte pourra être réalisée.

Les propriétés du titane sont extrêmement variées : la résistance à la corrosion, souvent associée à la résistance à l'érosion et au feu, la biocompatibilité mais aussi les excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fatigue, etc.) qui permettent de concevoir des pièces plus fines et légères. Cet éventail attrayant de propriétés explique le développement des applications dans les domaines aéronautique, aérospatial, chimique et médical. En outre, grâce à un meilleur rendement à la production, le titane est de plus en plus utilisé dans des applications courantes comme l'industrie du sport ou de l'automobile.

### 2.2.1 Nuances/qualités de titane

Il existe sur le marché plusieurs nuances/qualité de titane pur numérotées respectivement 1, 2, 4, 7. Ces divers types de titane se différencient par leurs propriétés mécaniques (dureté, résistance mécanique, allongement à la rupture) et la teneur en éléments interstitiels (carbone, azote, oxygène) [8].

✚ Titane qualité 1 :

*Composition chimique*

éléments	pourcentage massique [%]
C	< 0.100
N	< 0.030
O	< 0.180
Ti	99.500

*Propriétés mécaniques*

paramètres	valeurs
dureté	120 HB
limite d'élasticité (Re)	170 MPa
résistance mécanique (Rm)	240 MPa
module de Young (E)	105 GPa
allongement à la rupture (Ar)	24%

✚ Titane qualité 2 :

*Composition chimique*

éléments	pourcentage massique [%]
C	< 0.100
N	< 0.030
O	< 0.250
Ti	99.200

*Propriétés mécaniques*

paramètres	valeurs
dureté	80 HRB
limite d'élasticité (Re)	275 MPa
résistance mécanique (Rm)	344 MPa
module de Young (E)	105 GPa
allongement à la rupture (Ar)	20%

✚ Titane qualité 3 :

*Composition chimique*

éléments	pourcentage massique [%]
C	< 0.100
N	< 0.050
O	< 0.350
Ti	99.100

*Propriétés mécaniques*

paramètres	valeurs
dureté	225 HB
limite d'élasticité	377 MPa
résistance mécanique (Rm)	440 MPa
module de Young (E)	105 GPa
allongement à la rupture (Ar)	18%

✚ Titane qualité 4 :

*Composition chimique*

éléments	pourcentage massique [%]
C	< 0.100
N	< 0.050
O	< 0.400
Ti	99.000

*Propriétés mécaniques*

paramètres	valeurs
dureté	265 HB
limite d'élasticité (Re)	480 MPa
résistance mécanique (Rm)	550 MPa
module de Young (E)	105 GPa
allongement à la rupture (Ar)	15%

✚ Titane qualité 7 :

*Composition chimique*

éléments	pourcentage massique [%]
C	< 0.100
N	< 0.030
O	< 0.250
Ti	99.000

*Propriétés mécaniques*

paramètres	valeurs
dureté	200 HB
Limite d'élasticité (Re)	275 MPa
résistance mécanique (Rm)	344 MPa
module de Young (E)	105 GPa
allongement à la rupture (Ar)	20%

### 2.2.3 Propriétés cristallographiques

Le titane pur comporte deux structures cristallines différentes ; une structure cubique centrée ( $a=0,332$  nm) appelée Ti  $\beta$  et une structure hexagonale pseudo-compacte ( $a=0,295$ nm ;  $c = 0,468$  nm :  $c/a = 1,633$ ) appelée Ti  $\alpha$  (figure 3). La transformation d'une phase à une autre va dépendre de la température (ou aussi appelée *transus  $\beta$* ) de l'élément. Mais cette dernière est aussi influencée par des éléments interstitiels ou substitutifs (carbone, azote, oxygène, etc.), elle dépend donc fortement de la pureté du métal. [7]

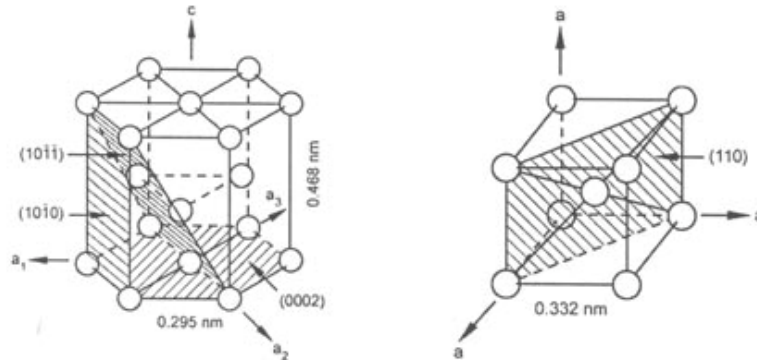


Figure 3. Structure cristalline Ti  $\beta$  et Ti  $\alpha$

Les propriétés mécaniques et physiques du titane dépendent de sa composition chimique ainsi que de sa microstructure. Les alliages de classe alpha sont caractérisés par une résistance faible ( $R_m < 551$ MPa). Ces types de matériaux sont le plus souvent utilisés, pour réaliser des pièces *cosmétiques*, dans l'industrie chimique, où les propriétés mécaniques ne sont pas importantes. Les alliages de classe alpha-beta ont une plus grande résistance ( $R_m 900$ MPa) et une ductilité raisonnable (allongement à la rupture 12%). Les alliages de classe beta ont une résistance équivalente à la classe alpha-beta mais une ductilité largement supérieure. Ces deux derniers types de matériaux sont utilisés pour réaliser des pièces de *structure ou de construction* ou du titane de haute pureté. [12]

### Propriétés mécaniques

- ✚ Résistance à l'érosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde très adhérente et dure qui se forme en surface
- ✚ Résistance mécanique spécifique et ductilité supérieures à l'acier et l'aluminium
- ✚ Résistance au feu et aux hydrocarbures du fait de la couche d'oxyde et sa faible conductivité thermique

### Domaines d'utilisation

- ✚ Industrie aéronautique et aérospatiale (train d'atterrissage du Boeing 777, boulons, des éléments de moteurs d'avion)
- ✚ Secteur de la chimie (condenseurs, réacteurs dans les raffineries, pour le blanchiment de la pâte à papier)

- ✚ Industrie militaire (blindage, coques de sous-marins)
- ✚ Secteur biomédical (prothèses, implant dans l'os)
- ✚ Industrie énergétique (circuits secondaires de réacteurs nucléaires, géothermie sous forme de canalisations et de carters et dans les échangeurs de chaleurs, aubes de turbines à vapeur)
- ✚ Industrie automobile (soupapes, bielles)

### 2.2.3 Le titane et la technologie MIM

Il y a de réelles opportunités dans le marché actuel pour la réalisation de pièces légères, résistantes à la corrosion, non-magnétiques par la technologie MIM à partir de poudre de titane pur ou d'alliages de titane. Les secteurs *demandeurs* sont la joaillerie, la médecine, l'aéronautique, l'aérospatiale. Nous retrouvons de manière récurrente deux problèmes liés à la production de poudre de titane : le prix et la présence d'éléments interstitiels tout particulièrement l'oxygène qui réduisent les propriétés mécaniques.

La poudre de titane est très réactive même à de basses températures et cela à cause de la grande surface spécifique des fines particules utilisée dans le MIM. Le fait d'y ajouter du liant et de l'extraire dans les dernières étapes (déliantage) sont des facteurs aggravants:

- Les liants peuvent piéger de l'oxygène et lors de la dépolymérisation, ces derniers libèrent l'oxygène contenu
- Lors du déliantage thermique, des résidus de liants peuvent se retrouver sous forme de carbures dans les joints de grains

La présence de ces éléments vont influencer sur la qualité de frittage et donc au final sur les propriétés mécaniques du matériau comme la résistance mécanique, le module de Young, etc. En effet lors du frittage, la présence d'une couche d'oxyde sur la surface des particules va freiner l'interdiffusion entre les particules de poudres, diminuant ainsi les ponts de soudure.

Une attention toute particulière devra être apportée lors de diverses étapes dans le process MIM (cf. chapitre deux Technologie des poudres MIM, page six), en travaillant si possible dans un milieu exempt d'oxygène ou réducteur. Le graphique ci-dessous (figure 4) nous montre l'évolution de la teneur en oxygène de la poudre de titane tout au long de la procédure MIM<sup>3</sup> [11].

---

<sup>3</sup> Ces résultats ont été obtenus lors d'essais réalisés dans le cadre d'une étude sur la technologie MIM pour le titane  
06.07.2009



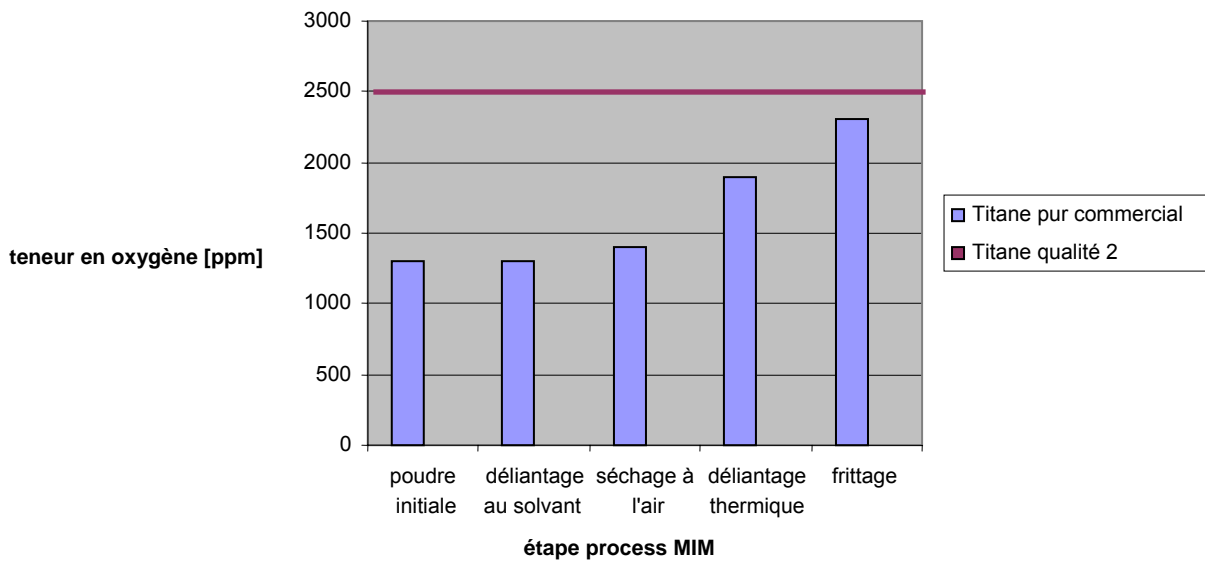


Figure 4. Évolution de l'oxygène dans le processus MIM

## 3. Réalisation d'éprouvettes à partir de poudre TiH<sub>2</sub>

### 3.1 Équipement utilisé

Cette étude a nécessité l'utilisation de diverses installations mises à dispositions par l'Hesso qui ont permis de réaliser des pièces de titane et de les caractériser. Nous allons décrire ci-dessous l'ensemble de l'équipement utilisé.

#### 3.1.1 Boîte à gants

Afin de prévenir toute oxydation de particules de titane, le dosage du feedstock a été réalisé dans une boîte à gants compacte sous gaz neutre purifié (figure 5).



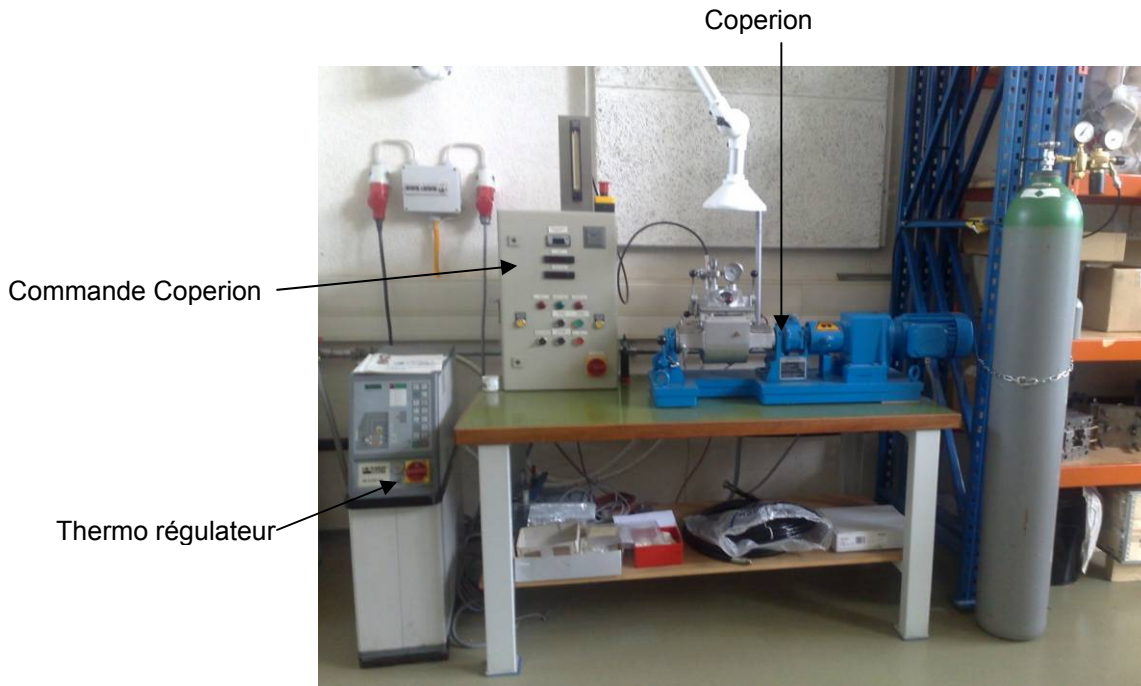
Figure 5. Boîte à gants P(BOX)-T4

#### Boîte à gants

- Fabricant : JACOMEX
- Modèle : P(BOX)-T4
- Spécifications : Volume de la boîte à gants 1.2 m<sup>3</sup>  
Volume gaz neutre pour balayage 6 m<sup>3</sup>  
Surpression dans chambre 100 – 300 Pa

### 3.1.2 Mélangeur & Broyeur

Le mélangeur Coperion à double lames sigma a permis d'une part de mixer de manière homogène les particules de TiH<sub>2</sub> et le liant. D'autre part il a permis de conditionner le feedstock en granulés afin d'améliorer l'injection. La chambre du Coperion est chauffée par un système hydraulique thermo régulé, de plus cette dernière est connectée à une bouteille de gaz d'argon de pureté 5.0 afin d'éviter toute contamination du titane par de l'oxygène (figure 6).



#### Mélangeur et Broyeur

- Fabricant : COPERION Wener & Pfleiderer
- Modèle : Universel A30 LUK 1.0
- Spécifications : Capacité totale 1.5 litres  
Capacité utile 1.0 litres  
Vitesse rotation palette avant 10-100 tr/min  
Vitesse rotation palette arrière 4.8-40 tr/min  
Pression maximale chambre 6 bars  
Température maximale chambre 160°C

#### Système de chauffe thermo régulateur

- Fabricant : HB-THERM
- Modèle : SERIES 5 HB-O 250-9A
- Spécifications : Puissance chauffe 9.9 kW  
Puissance pompe 0.55 kW  
Débit pompe 39 l/min  
Pression hydraulique maximale 4.9 bars  
Puissance refroidissement 67 kW  
Température refroidissement 30°C  
Température maximale 250°C

## 3.1.3 Presse à injecter

Les pièces MIM sont réalisées à partir du feedstock que l'on injecte dans un moule grâce à une presse à injecter. Cet appareil est constitué d'un fourreau et une buse chauffants permettant de transformer les granulés de feedstock en une pâte visqueuse qui sera ensuite injectée grâce à une vis en rotation et translation (figure 7). Le moule sera maintenu à une température fixe grâce à un système de chauffe thermo régulé (figure 8).

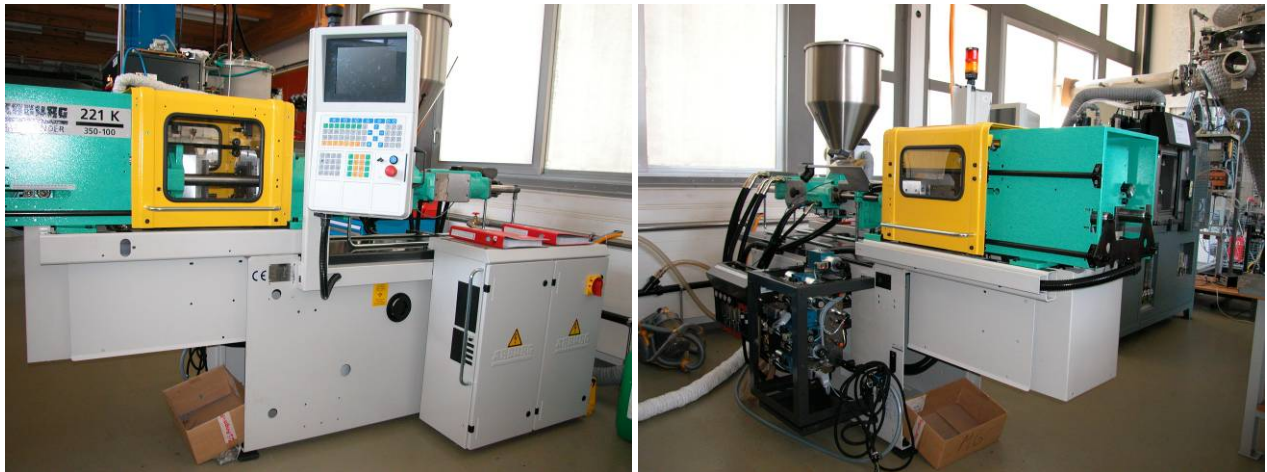


Figure 7. Presse à injecter ARBURG 221K

### Presse à injecter

- Fabricant : ARBURG AG
- Modèle : 221K ALLROUNDER 350-100
- Spécifications : Force de fermeture moule 350 kN  
Puissance pompe 5.5 kW  
Puissance totale hydraulique 12.6 kW  
Puissance chauffe du cylindre 4.3 kW  
Puissance chauffe de la buse 300 W



Figure 8. Système de chauffe thermo régulé S.I.S.E 1ZD

#### Système de chauffe thermo-régulé

- Fabricant : S.I.S.E
- Modèle : 1ZD
- Spécifications : Puissance sortie 1840 W  
Thermo couple Fe/Co (J)  
Précision 0.5%  
Température maximale 220°C



## 3.1.4 Equipement déliantage à bain thermo régulé

Les corps verts sont immergés dans une solution d'heptane brassé et maintenu à une température constante afin d'extraire une partie du liant contenu (figure 9).



Figure 9. Equipement de déliantage à bain thermo régulé

### Appareil à bain thermo régulé

- Fabricant : LAUDA
- Modèle : CS C6
- Spécifications : Température de service 45 – 300 °C  
Erreur relative 0.05%  
Puissance chauffe 2 kW  
Débit pompe 20 l/min  
Pression pompe 0.32 bar  
Volume maximal 6 litres

## 3.1.5 Four pour traitement thermique

Une fois les pièces déliantées, on procède à l'étape de frittage dans un four dédié à cet effet et dans une atmosphère réductrice/protectrice (figure 10). Ce procédé permet aux particules de former entre elles des ponts de soudure et obtenir au final les propriétés mécaniques souhaitées.

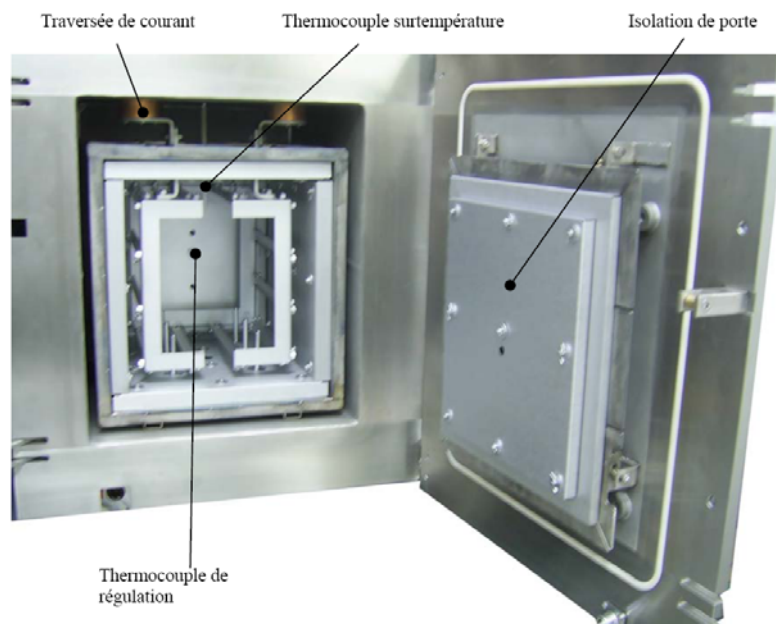


Figure 10. Four de frittage Nabertherm VHT 8/16-Mo

### Four pour traitement thermique

- Fabricant : Nabertherm
- Modèle : VHT 8/16-Mo
- Spécifications : Température maximale 1600°C  
Puissance chauffe 30 kW  
Volume utile chambre 8 litres  
Moufle en molybdène  
Dépression maximale  $10^{-2}$  bar  
Piège à liant

### 3.1.6 Balance de précision

Afin de déterminer la densité et respectivement le taux de porosité des pièces à chaque étape du processus MIM (injection - mesure corps verts, déliantage – mesure corps bruns, frittage – mesure corps frittés) nous avons utilisé une balance de précision (figure 11).



Figure 11. Balance de précision et le kit de mesure de densité

#### Balance de précision

- Fabricant : METTLER
- Modèle : PM480
- Spécifications : Plage de pesée 410g  
Plage fine (par appel) 80g  
Précision d'affichage 0.001g  
Répétabilité 0.003g / (plage fine) 0.001g



### 3.1.7 Machine de traction

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des pièces frittées comme le module de Young, la résistance mécanique, l'allongement à la rupture, nous avons procédé à un essai de traction sur une unité de traction (figure 12).



Figure 12. Machine de traction ZWICK 1455 SM

#### Unité de traction

- Fabricant : ZWICK
- Modèle : 1455 SM
- Spécifications : Force maximale 20 kN  
Largeur surface maximale échantillon 630 mm  
Longueur maximale échantillon 1400mm  
Plage vitesse de traction 0.001 – 750 mm/min

### 3.1.8 Unités d'enrobage et de pré- polissage

Les échantillons frittés sont tronçonnés, enrobés puis polis afin de permettre une observation au microscope. Le matériel utilisé pour cette étape est décrit ci-dessous (figure 13).



Figure 13. Unité d'enrobage (gauche) et unité de polissage (droite)

#### Unité d'enrobage

- Fabricant : Struers
- Modèle : ProntoPress-20
- Spécifications : Plage de température 30 – 180°C  
Plage de pression sur cylindre d'enrobage 0-100 à 400 bars

#### Unité de polissage

- Fabricant : Struers
  - Modèle : RotoPol -15
  - Spécifications : Support disque de polissage 200 mm  
Vitesse variable 40 – 600 r tours/min
- 
- Modèle : RotoForce – 1
  - Spécifications : Traitement jusqu'à 3 échantillons simultanément  
Force appliquée sur échantillons 5 – 50 N

## 3.2 Feedstock

### 4.2.1 Identification du feedstock

Dans le cadre de ce travail deux nuances de poudre de titane commercialisées par l'entreprise AG Materials ont été utilisées, les valeurs énoncées ci-dessous sont fournies par le fabricant:

- Produit : TiH-25AA

éléments	pourcentage massique [%]
C	<= 0.005
N	< 0.01
O	< 0.2
Ti	>99

paramètres	valeurs
Masse volumique	3.9 g/cm <sup>3</sup>
Taille particule D50	9.8 µm

- Produit : TiH-020A

éléments	pourcentage massique [%]
C	<= 0.005
- N	< 0.01
O	~ 0.2
Ti	>99

paramètres	valeurs
Masse volumique	3.9 g/cm <sup>3</sup>
Taille particule D50	19.55 µm

Pour la part de liant nous avons utilisé les composants suivants, les valeurs énoncées ci-dessous sont fournies par le fabricant :

- Cire de paraffine (PW) de la société SIGMA-ALDRICH AG commercialisée sous le nom Paraffin wax purum (76241)

paramètres	valeurs
CAS numéro	8002-74-2
Conditionnement	pellets
Pureté	>=97.0%
Masse volumique	0.90 g/cm <sup>3</sup>
Température fusion	69-71 °C
Température évap.	113°C

- Acide stéarique (SA) de la société SIGMA-ALDRICH AG commercialisé sous le nom Stearic acid purum (93661)

paramètres	valeurs
CAS numéro	57-11-4
Conditionnement	pellets
Pureté	>=99.95%
Masse volumique	0.90 g/cm <sup>3</sup>
Température fusion	50-52 °C
Température évap.	113°C

- Polyéthylène basse densité (LDPE) de la société DuPont Polymer Powders SA commercialisé sous le nom Riblene MP30

paramètres	valeurs
Conditionnement	pellets
Masse volumique	0.90 g/cm <sup>3</sup>
Température fusion	112 °C

## 4.2.2 Composition du feedstock

La composition du feedstock est la suivante : 60% volumique de poudre TiH<sub>2</sub>

40% volumique du liants

La composition du liant est la suivante : 55% massique de PW  
35% massique de LDPE  
10% massique de SA

Dans le cadre de ce travail deux feedstocks ont été réalisés à partir de la poudre TiH<sub>2</sub>. Ces derniers seront nommés tout au long de cette étude ;

- **Fs1** (feedstock réalisé à partir du produit TiH-25AA)
- **Fs2** (feedstock réalisé à partir du produit TiH-020A).

Nous avons utilisé le moule « éprouvettes » afin de procéder à l'optimisation du processus MIM pour le titane [5].

## 4.2.3 Élaboration du feedstock

### Protocole

Au vu des résultats obtenus avec les éprouvettes réalisées à partir de TiH<sub>2</sub> lors du travail précédent (cf. chapitre 1.2.1 Résultats, page 3), nous avons opté pour la réalisation du feedstock en atmosphère protectrice d'argon afin d'éviter toute pollution qui pourrait détériorer les propriétés mécaniques au final. Nous avons utilisé le même protocole pour l'élaboration du feedstock Fs1 et Fs2.

composition feedstock	masse [g]	pourcentage massique [%]	volume [cm <sup>3</sup> ]	pourcentage volumique [%v]
TiH <sub>2</sub>	1000.00	86.62	256.41	60.00
PW	84.96	7.36	93.36	21.85
LDPE	54.06	4.68	59.41	13.90
SA	15.45	1.34	18.17	4.25
	1154.47	100.00	427.35	100.00

La poudre d'hydruure de titane est conditionnée sous forme de sachets de 1kg emballés sous vide. Ces derniers ont été ouverts dans la boîte à gants, versés dans de nouveaux sachets remplis d'argon, sortis de la boîte à gants puis déversés dans le mélangeur. La même procédure a été réalisée pour les liants. La chambre du mélangeur est *balayée* au préalable par un flux d'argon constant et chauffée à une température de 140°C. Les doubles lames sigma vont homogénéiser le mélange poudre liant durant 5 heures. Après ce délai, le chauffage est coupé, et les doubles lames sigma agissent cette fois-ci comme broyeurs.

## Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour cette étape est le suivant :

- ✚ Mélangeur et broyeur modèle Coperion
- ✚ Boîte à gants P(BOX)
- ✚ Balance de laboratoire METTLER

## Résultats

Au final nous obtenons un feedstock composé de granulés dont la taille varie entre 0.1mm et 5mm (figure 14). Ce feedstock a été stocké dans la chambre du mélangeur Coperion sous atmosphère exempte d'oxygène afin de prévenir toute contamination.



Figure 14. Granulés de feedstock

### 3.3 Injection

#### Protocole

Afin de déterminer les paramètres adéquates pour la phase d'injection, nous avons défini des paramètres de première importance qui jouent un rôle direct sur la qualité des corps verts : température du fourreau, température du moule, vitesse d'injection, pression injection et pression de maintien. Lors de chaque modification d'un de ces paramètres nous avons procédé à une dizaine d'injections puis observé et pesé les corps verts. Une fois les paramètres bloqués nous procédons à 20 injections et gardons les 10 dernières.

- Paramètres pour l'injection de **Fs1**

	zone 1	zone 2	zone 3	zone 4	buse
température [°C]	35	70	130	140	150

température consigne moule [°C]	60
débit injection [cm <sup>3</sup> /sec]	15
pression injection [bar]	1000
pression maintien [bar]	600



- Paramètres pour l'injection de **Fs2**

	zone 1	zone 2	zone 3	zone 4	buse
température [°C]	80	100	125	130	135

température consigne moule [°C]	50
vitesse injection [cm <sup>3</sup> /sec]	10
pression injection [bar]	1000
pression maintien [bar]	700

#### Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour cette étape est le suivant :

-  Unité d'injection
-  Deux cartouches chauffantes

#### Résultats

Nous avons observé une légère coloration blanche dans la zone proche des canaux d'alimentation des éprouvettes (figure 15). Cela pourrait être une séparation poudre-liant car cette zone a une géométrie propice à ce genre de phénomènes. Le feedstock lors de l'injection est composé d'une partie liquide (PW, SA, LDPE) et de particules solides (poudre d'hydruure de titane). Lorsqu'un fluide visqueux s'écoule dans un tube, la vitesse de ce dernier est plus faible à la périphérie qu'au centre créant ainsi des contraintes de cisaillement.

Ces contraintes augmentent lors d'étranglements dans l'écoulement, ce qui est le cas dans cette situation, et peut conduire à une séparation poudre liant. Les zones plus claires que nous observons peuvent être probablement plus riches en liant. Lors du déliantage et du frittage ces zones seront propices à l'apparition de fissures.

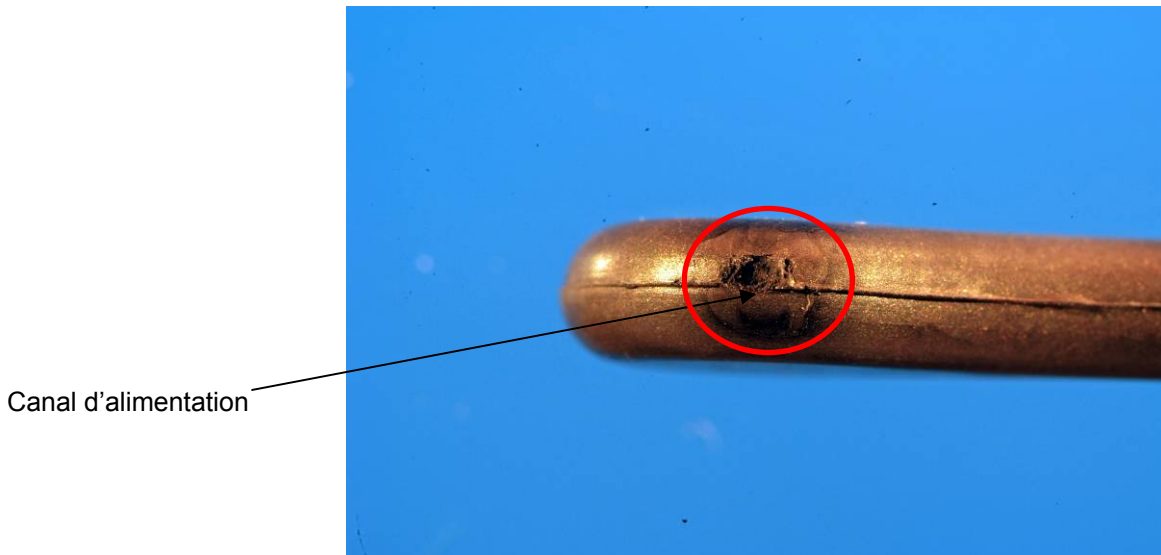


Figure 15. Zone de ségrégation dans le corps vert

– Corps verts obtenus à partir de **Fs1**<sup>4</sup>

masse moyenne [g]		<b>3.775</b>
dispersion	[g] <sup>5</sup>	<b>0.01</b>
	[%] <sup>6</sup>	<b>0.24</b>

densité moyenne [%]		<b>97.50</b>
dispersion	[%]	<b>0.07</b>
	[%]	<b>0.07</b>

– Corps verts obtenus à partir de **Fs2**

masse moyenne [g]		<b>3.837</b>
dispersion	[g]	<b>0.03</b>
	[%]	<b>0.81</b>

densité moyenne [%]		<b>97.69</b>
dispersion	[%]	<b>0.28</b>
	[%]	<b>0.29</b>

Nous pouvons constater une différence de la masse et de la densité moyenne entre les séries **Fs1** et **Fs2**. Cette différence peu provenir de la présence de porosités dues à un mauvais remplissage du moule, la présence de bulles d'air emprisonnées dans le matériau. Ces hypothèses seront levées lors de l'analyse métallographique.

<sup>4</sup> Tableau complet des mesures voir annexes chapitre 6.2.1

<sup>5</sup> Évaluation dispersion mesures voir annexes chapitre 6.2.3

<sup>6</sup> Évaluation erreur relative voir annexes chapitre 6.2.4



Il est à remarquer que la dispersion de mesure de la masse est supérieure à la précision de la balance donc il y a une réelle différence entre les corps verts. Cette différence s'explique par divers phénomènes :

- ✚ **Canal d'alimentation** : ce dernier ne se casse pas systématiquement de la même manière, la masse moyenne de ce dernier est de 17mg.
- ✚ **Éjecteur** : il y a entre le canal de l'éjecteur et l'éjecteur même un jeu pour permettre à ce dernier de glisser à travers le canal lors de l'éjection de la pièce. Il y a pour chaque corps vert de la matière supplémentaire qui se retrouve dans cette zone sous forme de flashing. La quantité de flashing n'est pas toujours la même (figure 16).

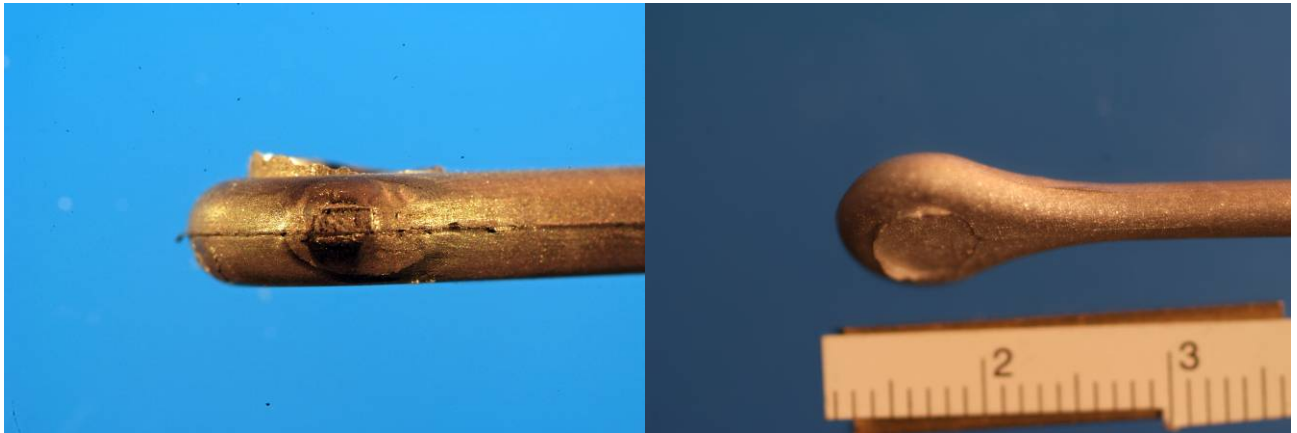


Figure 16. flashing dans le corps vert

Il est intéressant de comparer le volume de l'empreinte avec le volume du corps vert pour déterminer s'il y a eu lors de la sortie du moule un retrait de ce dernier.

- ✚ retrait volumique<sup>7</sup> des corps verts obtenus à partir de **Fs1** et **Fs2** = 4%

Ce phénomène peut s'expliquer par la température d'injection du feedstock, la température du moule et la température ambiante. En effet lors de l'injection, le feedstock sort de la buse à une température de 150°C puis lors du contact avec le moule il se refroidit à une température comprise entre 35°C et 40°C. Lors de ce refroidissement il y a un premier retrait volumique, mais ce dernier est compensé par la pression de maintien (cf. chapitre 2.4.1 Injection, page 10). Lorsqu'on éjecte la pièce du moule, elle entre en contact avec l'air ambiant qui se situe à ~20°C-25°C, nous aurons un second retrait mais dans ce cas de figure on ne pourra plus compenser ce phénomène.

<sup>7</sup> Évaluation retrait volumique voir annexe chapitre 6.2.2  
06.07.2009



### 3.4 Déliantage au solvant

#### Protocole

Les pièces ont été plongées dans une solution à base d'heptane maintenue à une température constante de 50°C. Le temps de déliantage est de 10 heures. Les corps *semi-bruns*<sup>8</sup> ont été ensuite séchés durant deux heures dans un récipient sous balayage constant d'un flux d'argon, afin d'éviter tout risque de contamination.

#### Matériel utilisé

Le matériel utilisé lors de cette étape est le suivant :

- ✚ Circuit de chauffe à bain thermo-régulé
- ✚ Récipient et circuit de gaz d'argon pureté 5.0

#### Résultats

<b>perte massique théorique<sup>9</sup> [%]</b>	<b>8.70</b>
---	-------------

- Corps semi-bruns obtenus à partir de **Fs1**<sup>10</sup>

<b>perte massique moyenne [%]</b>	<b>8.72</b>
<b>dipersion mesure [%]</b>	<b>0.23</b>

- Corps semi-bruns obtenus à partir de **Fs2**

<b>perte massique moyenne [%]</b>	<b>8.48</b>
<b>dispersion meure [%]</b>	<b>0.14</b>

A la sortie du bain de solvant les éprouvettes ont gardé leur forme, pas d'apparition de fissures dues à une extraction trop rapide d'une partie du liant. Il faut toutefois prendre des précautions lorsque nous devons manipuler les échantillons car il ne reste plus que le LDPE (backbone) qui garantit la cohésion des particules de TiH<sub>2</sub>.

Nous pouvons constater, en tenant compte de la perte massique moyenne et de la dispersion, que la différence entre les deux séries n'est pas significative. La perte moyenne de PW et de SA pour ces deux séries est de 99% ce qui démontre l'efficacité des paramètres pour cette étape.

<sup>8</sup> Dans la technologie MIM, un corps brun est une pièce dans laquelle tout le liant contenu a été retiré. Dans notre cas il reste du LDPE d'où le nom corps semi-brun.

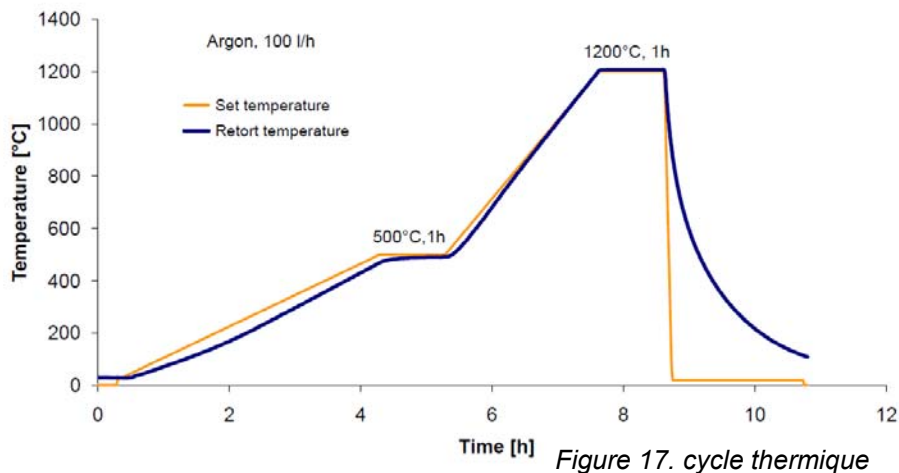
<sup>9</sup> Valeur déterminée à partir de la composition du feedstock (somme %PW et %SA dans le feedstock) voir annexe chapitre 6.1

<sup>10</sup> Tableau complet des mesures voir annexe chapitre 6.3.1

### 3.5 Déliantage thermique et frittage

#### Protocole

Les corps semi-bruns obtenus à partir de **Fs1** et **Fs2** ont été frittés selon le cycle thermique n°2 (figure 17) développé lors du travail précédent [5]. Les éprouvettes déliantées au solvant sont déposées sur un support en alumine revêtu d'oxyde de zircon.



#### Matériel utilisé

Le matériel utilisé lors de cette étape est le suivant :

- Four à haute température modèle VHT 8-16MO de la société Nabertherm

#### Résultats

Le cycle s'est déroulé sans aucun problème, les échantillons à la sortie du four ont une couleur argentée brillante et ont gardé leur intégrité (forme géométrique) (figure 18). D'autre part nous remarquons l'apparition de *pelures* ou *croûtes* proches du canal d'alimentation ce qui confirme l'hypothèse sur la ségrégation poudre-liant (cf. chapitre 4.2 Injection, page 21) (figure 19).



Figure 18 corps fritté



Figure 19 Défaut dans le corps fritté

### 3.6 Caractérisation

Des mesures de densité, de dureté et des essais de traction sont réalisés sur les échantillons frittés afin de déterminer leurs propriétés mécaniques.

#### 3.6.1 Mesure de densité et de porosité

##### Protocole

Afin de déterminer la densité et respectivement la porosité des corps frittés, nous procédons à une mesure par Archimède. Les pièces sont au préalable pesées puis plongées dans de l'eau et on mesure ainsi la poussée. A partir de ces données nous pouvons au final déterminer la densité.

##### Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour cette étape est le suivant :

- ✚ Balance modèle METTLER

##### Résultats

- Densité corps frittés obtenus à partir de **Fs1**

<b>densité moyenne [%]</b>	<b>98.25</b>
<b>dispersion [%]</b>	<b>0.12</b>

- Densité corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

<b>densité moyenne [%]</b>	<b>95.81</b>
<b>dispersion [%]</b>	<b>2.17</b>

La densité moyenne des corps frittés obtenus par **Fs1** et **Fs2** sont respectivement 98.25% (porosité = 1.75%) et 95.81 % (porosité = 4.19 %). Ces deux séries de pièces ont été réalisées en utilisant la même procédure, ce qui les différencie l'une de l'autre c'est la taille des particules de  $TiH_2$  pour l'élaboration du feedstock (cf. chapitre 4, Réalisation d'éprouvettes à partir de poudre  $TiH_2$ , page 18). C'est justement la taille des particules qui est la raison de cette différence. Si nous faisons le rapport entre la surface spécifique et le volume  $V$  occupé par la poudre (le volume du contenant que l'on a rempli de poudre), nous pouvons constater qu'il varie en fonction du rayon des particules<sup>11</sup>. La porosité évolue en fonction de ce rapport ; pour des petits rayons le rapport surface spécifique volume est grand et la porosité devient faible [1].

Il est intéressant de mesurer le retrait volumique et linéaire pour les deux séries de pièces (**Fs1** et **Fs2**) (figure 20)

- ✚ Le retrait volumique pour les corps frittés obtenus à partir de **Fs1** = 41% soit 16% de retrait linéique
- ✚ Le retrait volumique pour les corps frittés obtenus à partir de **Fs2** = 40% soit 15% de retrait linéique



Figure 20 Comparaison de la longueur entre le corps vert et fritté

<sup>11</sup> Pour la formule rapport surface spécifique et volume voir annexes chapitre 6.4.2  
06.07.2009

### 3.6.2 Essai de dureté Brinell

#### Protocole

Nous avons prélevé deux échantillons de chaque série de corps frittés (**Fs1** et **Fs2**) et nous avons fait subir à ces derniers des essais de dureté Brinell. L'essai consiste à faire pénétrer, en appliquant une force  $F$ , un pénétrateur ayant une forme de bille (figure 18). La dureté du matériau en est déduite à partir de l'empreinte laissée sur l'échantillon.

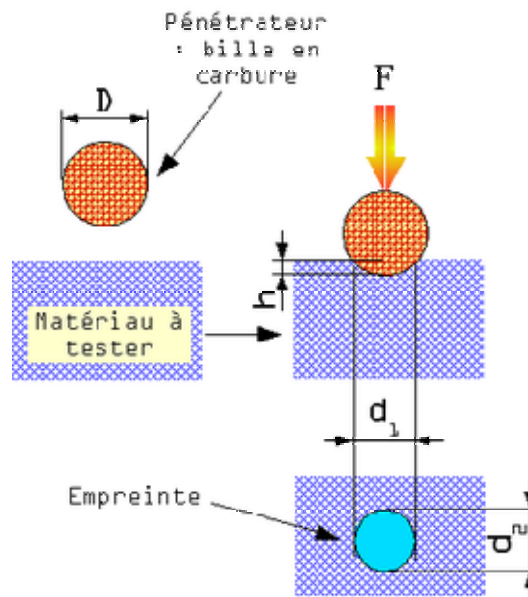


Figure 18. essai de dureté Brinell

En fonction du type de matériau à tester, nous avons choisi selon la norme ISO 6506-1981 ( $F$ )<sup>12</sup> [13] la charge suivante : **HB2.5/187.5** (bille en acier de diamètre 2.5mm, charge 187.5kp / 1838.75N).

#### Résultats & problématique

- Dureté corps frittés obtenus à partir de **Fs1**<sup>13</sup>

<b>dureté HB moyenne</b>		<b>249</b>
<b>dispersion</b>		<b>13</b>
	<b>[%]</b>	<b>5</b>

<sup>12</sup> Matériaux métalliques – essai de dureté - Brinell

<sup>13</sup> Tableau complet de mesures voir annexes chapitre 6.4.3

- Dureté corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

<b>dureté HB moyenne</b>		<b>197</b>
<b>dispersion</b>		<b>13.3</b>
	<b>[%]</b>	<b>7</b>

Nous pouvons constater une différence de dureté entre les échantillons obtenus à partir des feedstocks **Fs1** et **Fs2**. Pour rappel, ces deux séries ont subi la même procédure MIM ce qui les différencie l'une de l'autre est la taille des particules TiH<sub>2</sub> (cf. chapitre 4 Réalisation d'éprouvettes à partir de TiH<sub>2</sub>, page 18). La taille des particules va jouer un rôle sur la dureté si nous nous basons sur la loi de Hall-Petch ;

$$\sigma(d) = \sigma_{\infty} + \frac{k_3}{\sqrt{d}}$$

Où  $\sigma(d)$   $\equiv$  contrainte d'écoulement du matériau,  $\sigma_{\infty}$   $\equiv$  constante dépendant du matériau,  $k_3$   $\equiv$  constante propre au matériau,  $d$   $\equiv$  taille des grains. Nous pouvons constater la relation inversement proportionnelle entre la taille des grains et la contrainte d'écoulement du matériau et donc de la dureté. Lorsqu'une charge est appliquée sur un matériau, il s'ensuit au niveau des grains une augmentation de contrainte, dès que cette dernière dépasse la valeur  $\sigma_{\infty}$  il y a apparition de dislocations dans la structure cristalline. Ces dislocations vont se propager dans le matériau, nous pouvons comparer cela à des répliques sismiques qui se reproduisent sur les grains voisins. Ces dislocations sont toutefois freinées aux joints de grains. Plus ces derniers sont présents, plus on va freiner la propagation des dislocations par conséquent le matériau aura une plus grande dureté.

Nous pouvons constater pour les deux séries d'essai une dispersion allant jusqu'à 7% ce qui est supérieure à l'erreur relative de la machine donnée par le fabricant (3%). Cette différence provient de diverses causes :

- ✚ La mesure de l'empreinte se fait à l'aide de deux réglettes, que l'utilisateur positionne à l'écran. La sensibilité de l'utilisateur va influencer sur ce positionnement des réglettes et par conséquent influencer au final sur les mesures.
- ✚ Le matériau n'est pas dense il y a une certaine porosité. Si le pénétrateur s'enfonce dans une zone poreuse il y aura un effondrement dans le matériau, l'empreinte sera plus importante et par conséquent la valeur de dureté plus faible.

### 3.6.3 Essai de traction

Afin de déterminer les propriétés mécaniques, telles que le module de Young (E), la résistance mécanique (Rm), la limite à l'élasticité (Re) et l'allongement à la rupture nous procédons à un essai de traction sur les éprouvettes réalisées par MIM. La procédure consiste à placer les éprouvettes dans une machine de traction et grâce à un pointeur et récepteur laser nous mesurons l'allongement et par conséquent la déformation.

### Protocole

Les échantillons ont été tout d'abord nettoyés à l'alcool puis *marqués* de bandes blanches en TiO<sub>2</sub> qui font office de jalons pour l'émetteur laser. Les éprouvettes sont ensuite fixées à la machine de traction au moyen de mors. Nous avons réalisé cet essai en conformité avec la norme ISO 6892-1984<sup>14</sup> (F) [13].

<sup>14</sup> Matériaux métalliques – Essai de traction  
06.07.2009

## Résultats

- Corps frittés obtenus à partir de **Fs1**<sup>15</sup>

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
module de Young [GPa]	77	63	71	<b>70</b>

dispersion	[GPa]	7
	[%]	10

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
Résistance mécanique [MPa]	194	178	252	<b>208</b>

dispersion	[MPa]	44
	[%]	21

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
Allongement à la rupture [%]	0	0	0	<b>0</b>

- Corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
module de Young [GPa]	86	72.4	95.5	<b>85</b>

dispersion	[Gpa]	13
	[%]	15

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
Résistance mécanique [MPa]	585.6	575.2	587.6	<b>583</b>

dispersion	[Mpa]	7.8
	[%]	1

	essai 1	essai 2	essai 3	moyenne
allongement à la rupture [%]	0.8	1.5	1.7	<b>1.3</b>

<sup>15</sup> Graphique des essais de traction voir annexes chapitre 6.4.4  
06.07.2009

Concernant la résistance mécanique nous pouvons constater pour les pièces réalisées à partir de **Fs1** une résistance en-dessous des valeurs attendues (cf. chapitre 3.1 Nuances/qualités Titane, page 13);  $R_m$  (mesuré) = 208 MPa,  $R_m$  (théorique) = 550 MPa. Par contre pour les pièces réalisées à partir de **Fs2**, nous obtenons une résistance mécanique supérieure aux valeurs attendues ;  $R_m$  (mesuré) = 583. Cette différence s'explique par la présence de fissures dans les pièces réalisées à partir de **Fs1** (cf. chapitre 4.6.4, Métallographie, page 39).

Seules les pièces réalisées à partir de **Fs2** ont été déformées plastiquement contrairement aux pièces obtenues à partir de **Fs1**. La contrainte à la rupture de la série réalisée avec **Fs1** est inférieure à la limite à l'élasticité pour le titane qualité 4 (cf. chapitre 3.1, Nuances/qualité du titane, page 13), ce qui signifie que nous sommes clairement dans la zone élastique dans laquelle par définition, il n'y a pas de déformation résiduelle lorsque la contrainte de traction cesse. Toutefois, les pièces réalisées avec **Fs2** ont un allongement à la rupture inférieur aux valeurs attendues pour le titane de qualité 4 ( $A_r$  (théorique) = 15%,  $A_r$  (mesuré) = 1.33%). La présence d'éléments interstitiels peuvent être à l'origine du problème, sachant que ces derniers bloquent les dislocations, une mesure sur la teneur en carbone dans les pièces frittées est actuellement en cours, les résultats ne sont pas encore disponibles.

Nous pouvons constater une dispersion dans les mesures allant jusqu'à 20% cela est dû à la technique de mesure de l'allongement des éprouvettes. En effet comme nous l'avons mentionné dans le protocole, cette mesure est réalisée par un faisceau laser qui balaie un chemin borné par deux marqueurs. Cette technique de mesure a plusieurs faiblesses qui faussent les résultats :

- ✚ **Vibration de l'appareil laser** : l'appareil est constitué d'un émetteur laser qui projette un faisceau sur un miroir en rotation c'est ce qui permet cet effet de balayage. Nous avons remarqué que du fait de cette rotation, l'appareil tout entier se met à vibrer cela influe sur les mesures.
- ✚ **Adhérence des marqueurs** : comme nous l'avons précédemment mentionné, la mesure de l'allongement se fait grâce un faisceau laser qui balaie un chemin borné par deux marqueurs en  $TiO_2$ . La procédure de marquage consiste à mélanger de la poudre de  $TiO_2$  avec de l'alcool et de la déposer sur l'éprouvette à l'aide d'un spray. Lors des essais de traction nous avons remarqué que ces marqueurs ont tendance à s'écailler (figure 19) et par conséquent modifient la distance balayée par le faisceau. Ce dernier interprète cette modification comme un allongement.

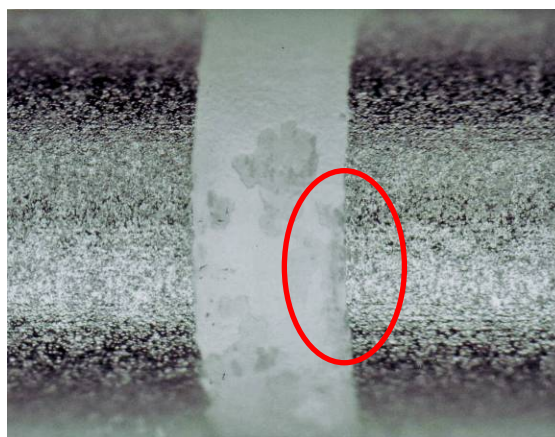


Figure 19. Marqueur en  $TiO_2$  sur éprouvette de traction



### 3.6.4 Métallographie

#### Protocole

Nous avons choisi un échantillon dans les deux séries (**Fs1** et **Fs2**) que nous avons découpé en trois parties que nous nommerons (figure 20) ;

- ✚ Tête : partie supérieure de l'éprouvette de traction où se situe le canal d'alimentation
- ✚ Corps : partie médiane de l'éprouvette, c'est la zone que nous mesurons en essai de traction
- ✚ Pied : partie inférieure de l'éprouvette

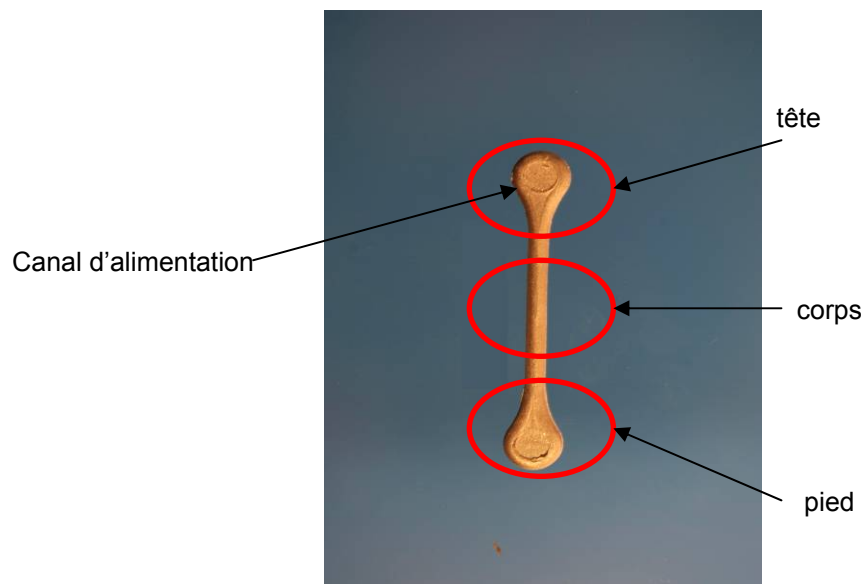


Figure 20. Epreuve de traction

Chacune de ces parties a été enrobée puis polie en suivant la procédure de *polissage Ni-Ti*<sup>16</sup> développé à l'Hes-so.

<sup>16</sup> La procédure de polissage est décrite de manière précise dans les annexes chapitre 6.4.5  
06.07.2009

## Résultats

- Corps frittés obtenus à partir de **Fs1**

Nous pouvons constater la présence de fissures dans l'ensemble de l'éprouvette (figure 21, figure 22, figure 23).



Figure 21. Tête de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs1**



Figure 22. Corps de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs1**



Figure 22. Pied de l'éprouvette réalisée à partir de Fs1

Plusieurs causes sont à l'origine de ce problème ;

- ✚ **Dosage matière à l'injection** : à la fin de l'injection il doit impérativement rester un matelas de matière suffisant afin de compenser le retrait lors du refroidissement du corps vert. La matière en contact avec le moule va se refroidir et *coller* à ce dernier. A l'intérieur du corps vert, la matière est encore chaude et en se refroidissant elle va se contracter, si le volume de matière restant dans le fourreau est insuffisant pour compenser ce retrait, cela va conduire à des contraintes de traction entre les parties froides et chaudes et générer des fissures.
- ✚ **Séparation poudre-liant** : le feedstock à la température d'injection n'est pas un matériau homogène car il est constitué d'une phase liquide (le liant) et d'une phase solide (particules de  $TiH_2$ ), sa température est supérieure à celle du moule. Durant le remplissage du moule le feedstock en contact direct avec le moule va se refroidir. En continuant à remplir l'empreinte du moule, on achemine du feedstock qui sera à une température plus élevée. Il y aura un gradient de température entre les bords du corps vert et le cœur de ce dernier et par conséquent une différence de viscosité. Il s'en suit l'apparition de contraintes de cisaillement qui peuvent séparer la poudre et le liant. Ce phénomène peut conduire à des zones plus riches en liant. Lors du déliantage thermique/solvant, il y aura des zones poreuses qui ne pourront pas être comblées durant le frittage.

La présence de ces défauts explique le comportement fragile des corps frittés. Les fissures ont une géométrie en pointe aux extrémités, lors de traction on va tirer sur ces fissures, ces zones, propices aux concentrations de contraintes, atteignent très rapidement la contrainte de rupture. La rupture va se propager très rapidement à travers l'éprouvette et conduire à une rupture fragile.

Outre la présence de ces fissures nous pouvons remarquer la présence de porosités réparties de manière homogène (figure 23) sur l'ensemble de l'éprouvette.

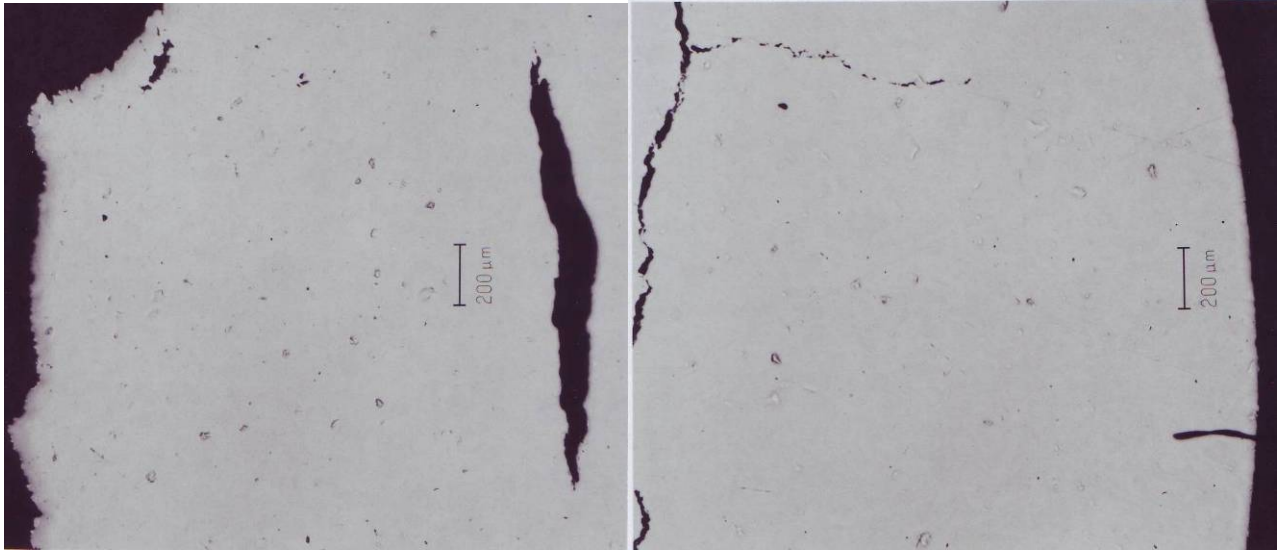


Figure 23. Répartition homogène de la porosité de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs1**

- Corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

Contrairement à l'échantillon précédent, il n'y a pas de fissures dans l'ensemble du matériau (figure 24, figure 25, figure 26) toutefois nous pouvons constater une présence plus importante de porosités (figure 27) ce qui corrobore les mesures de densités que nous avons effectuées (cf. chapitre 4.5.1 Mesure porosité et densité, page 25). L'augmentation de cette porosité est due à la taille des particules des  $TiH_2$  (cf. chapitre 4.5.1 Mesure porosité et densité, page 25).



Figure 24. Tête de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs2**

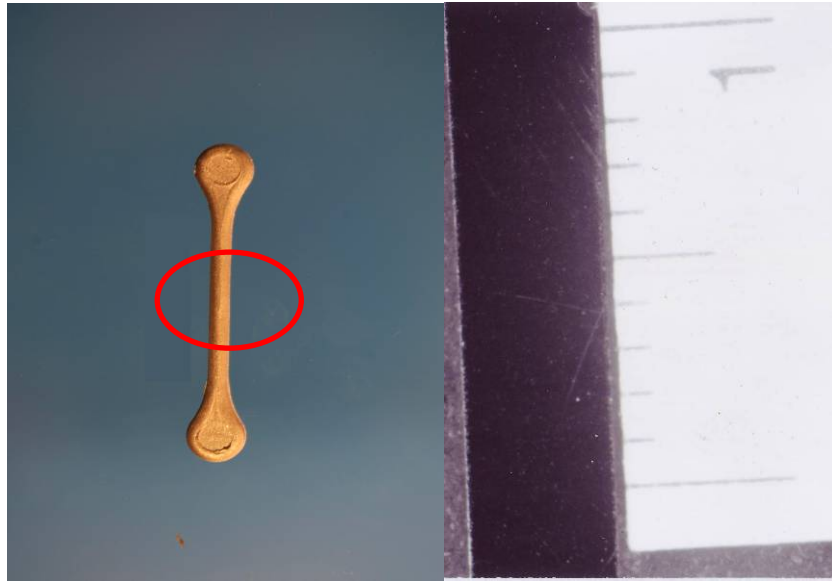


Figure 25. Corps de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs2**



Figure 26. Pied de l'éprouvette réalisée à partir de **Fs2**

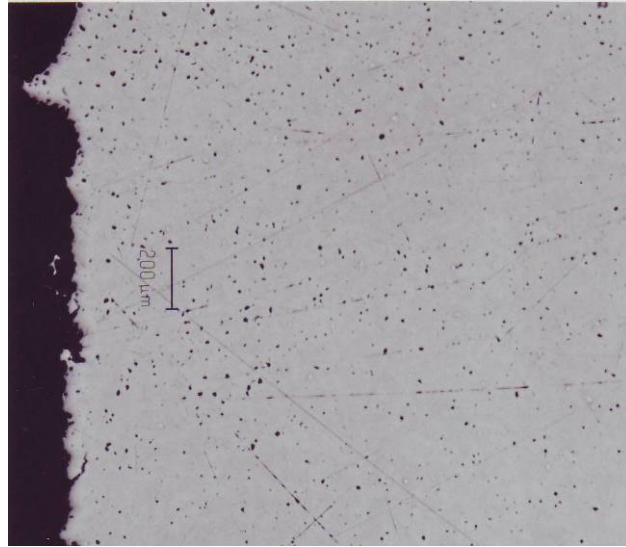


Figure 27. Répartition homogène de la porosité dans l'éprouvette réalisée à partir de **Fs2**

### 3.7 Comparaison des résultats **Fs1** et **Fs2**

Nous avons réalisé deux feedstocks de même composition mais ce qui les différencie est la taille des particules de  $TiH_2$  (**Fs1** comporte des particules  $D50 \approx 10\mu m$ , **Fs2** comporte des particules  $D50 \approx 20\mu m$ ). La procédure utilisée pour réaliser les éprouvettes de traction est la même pour les deux séries. Nous pouvons remarquer des différences entre ces deux séries pour les corps frittés :

✚ Densité/porosité	: <b>Fs1</b> = 98.25% (1.75% porosité) <b>Fs2</b> = 95.81 % (4.19 % porosité)
✚ Dureté Brinell	: <b>Fs1</b> = 249HB <b>Fs2</b> = 197HB
✚ Résistance mécanique	: <b>Fs1</b> = 208MPa <b>Fs2</b> = 583MPa <b>Ti(4)</b> = 550MPa
✚ Module de Young	: <b>Fs1</b> = 70 GPa <b>Fs2</b> = 85 GPa <b>Ti(4)</b> = 105 GPa
✚ Déformation à la rupture	: <b>Fs1</b> = 0% <b>Fs2</b> = 1.3% <b>Ti(4)</b> = 15%

La présence des fissures dans les éprouvettes réalisées à partir de **Fs1** explique la faible résistance mécanique et une déformation plastique nulle. Comme nous l'avons mentionné auparavant ces fissures ont une forme aux extrémités en pointe ce qui donne lieu à des concentrations de contrainte. Une analyse du feedstock **Fs1** et des corps frittés révèle un taux d'oxygène supérieur à la teneur maximale pour le Ti de qualité 4<sup>17</sup>. Les valeurs sont les suivantes :

<sup>17</sup> Cette étude a été réalisée par la société EMPA  
06.07.2009



- ✚ Teneur en Oxygène pour **Fs1** : 0.25% massique
- ✚ Teneur en Oxygène pour les corps frittés à partir de **Fs1** : 0.40% massique (teneur maximale pour Ti(4) = 0.20% massique)

De plus la résistance mécanique mesurée est inférieure à la limite d'élasticité pour le titane de qualité 4, c'est ce qui explique une déformation plastique nulle, car les contraintes dans le matériau ne sont pas suffisantes pour la propagation des dislocations.

Pour les pièces réalisées à partir de **Fs2** il n'y a pas de fissures et nous pouvons voir une résistance mécanique plus élevée. Toutefois la déformation à la rupture est très largement inférieure aux valeurs attendues, le matériau tend à réagir de manière fragile. Les causes susceptibles de fragiliser le matériau sont une présence d'éléments interstitiels ou des problèmes liés à l'injection (température du feedstock, débit d'injection, pression de maintien).

Des tests de flexion<sup>18</sup> ont été réalisés sur les éprouvettes réalisées à partir de **Fs1** et **Fs2**. Sans grande surprise, les éprouvettes **Fs1** se sont rompues sans aucune déformation plastique. Mais contrairement à ces dernières, les éprouvettes **Fs2** se sont montrées extraordinairement ductiles (figure 28).



Figure 28. Eprouvette après un test de flexion

La différence de déformation que nous pouvons observer notamment pour les éprouvettes réalisées à partir de **Fs2** s'explique par :

- ✚ **Répartition des contraintes** : Lors d'un essai de traction, l'ensemble du matériau est soumis à des contraintes. Si ce dernier n'est pas homogène, s'il y a présence de défauts tels que des fissures, des porosités, des éléments interstitiels, alors les contraintes dans ces zones seront beaucoup plus importantes et la rupture se fera préférentiellement dans ces zones. Lors d'un essai de flexion seule une zone du matériau sera sollicitée et si cette dernière est exempte de défauts alors la déformation du matériau sera plus importante.
- ✚ **Nature des contraintes** : Si nous soumettons par exemple une plaque à une force de traction il s'en suit dans le matériau des contraintes de traction sur toute la section de ce dernier (figure 29). Si nous soumettons la même plaque cette fois-ci à une flexion, la répartition des contraintes sera différente. Si nous prenons un axe passant par le centroïde, plus on s'éloigne de cet axe, plus les contraintes seront importantes. De plus si les contraintes se retrouvent au-dessus ou au-dessous

<sup>18</sup> Les résultats obtenus lors de ce test de flexion sont donnés uniquement à titre indicatif car la réalisation de ce test n'est pas normalisée.

de cet axe elles n'auront pas la même orientation, nous aurons la présence dans la section du matériau de contraintes de traction et de compression (figure 30). S'il y a une fissure dans le matériau, sa propagation se fera dans la partie de traction car les contraintes auront tendance à l'écartier. Tandis que dans la partie soumise à la compression, la propagation sera freinée car les contraintes auront tendance à fermer les fissures.

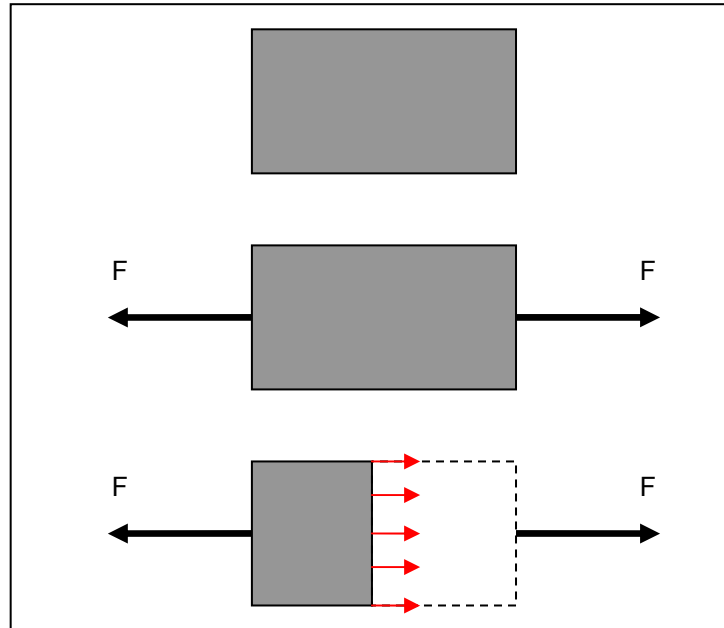


Figure 29. Répartition des contraintes lors d'une traction

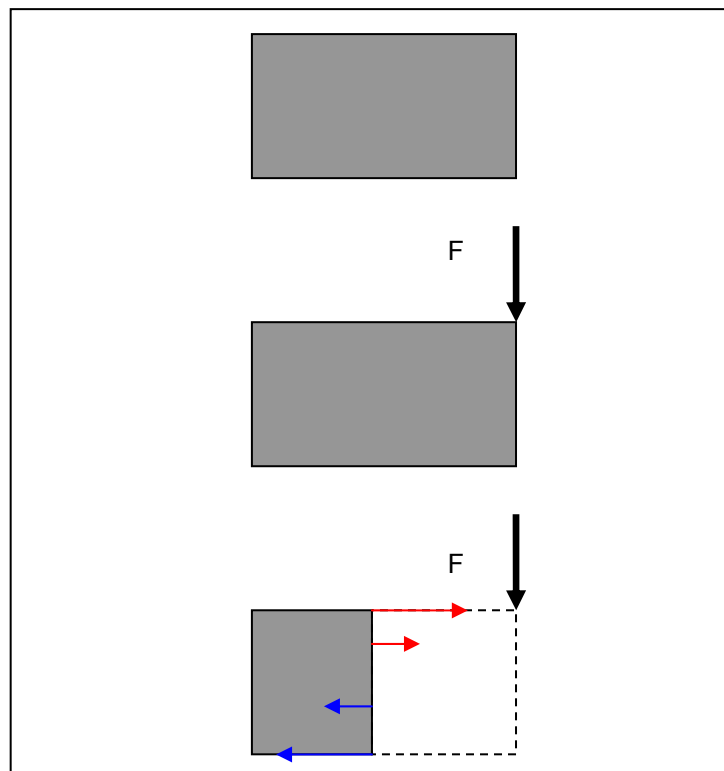


Figure 29. Répartition des contraintes lors d'une flexion



Au vu des résultats obtenus nous pouvons arriver aux conclusions suivantes, des deux feedstocks élaborés **Fs1** et **Fs2**, c'est le dernier qui nous paraît le plus intéressant. En effet la résistance mécanique obtenue par traction des éprouvettes est supérieure aux valeurs attendues. L'allongement à la rupture bien qu'inférieur aux valeurs attendues est supérieur aux résultats obtenus par **Fs1**. La teneur en oxygène et en carbone de l'hydrure de titane utilisé pour réaliser **Fs1** est supérieure à la valeur du titane de qualité 4 par conséquent, les éprouvettes réalisées même après optimisation des divers paramètres pour chaque étape du MIM (injection, déliantage solvant et thermique, frittage) ne pourront atteindre les résistances mécaniques, l'allongement à la rupture théorique. De plus les essais de flexion réalisés montrent une évidente potentialité du feedstock **Fs2**, une optimisation de certaines étapes MIM telles que l'injection et le frittage pourront amener une amélioration des résultats.

## 4. Réalisation de maillons à partir de TiH<sub>2</sub>

La réalisation des éprouvettes nous a montré la faisabilité de la technologie MIM avec du TiH<sub>2</sub> bien que certaines propriétés telles que l'allongement à la rupture, le module de Young attendus n'aient pas été atteints, ce procédé montre toutefois toute sa potentialité. Dans certains domaines tels la joaillerie, l'horlogerie, où ces paramètres ne sont pas primordiaux, ce procédé en l'état actuel prend toute son importance. C'est dans cette perspective que nous avons décidé de réaliser des objets plus *cosmétiques* tels que des maillons pour bracelet en titane. L'équipement, le procédé utilisé est le même que nous avons précédemment décrit (cf. chapitre 3, Réalisation d'éprouvettes en TiH<sub>2</sub>). Nous nous bornerons dans ce chapitre à donner les résultats, les interpréter et amener les conclusions.

Pour la réalisation des maillons nous avons utilisé un moule spécifique (figure 30).

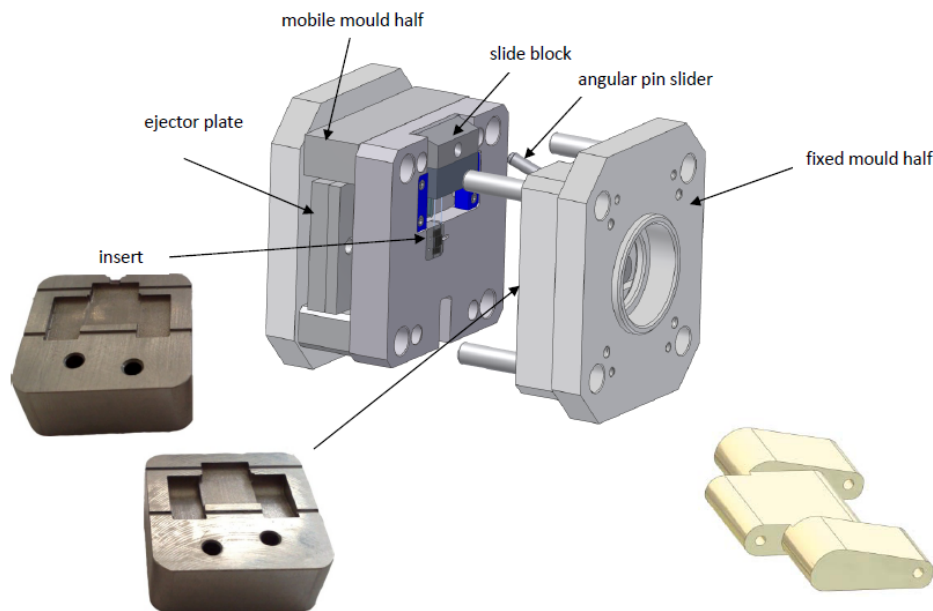


Figure 30. Moule et inserts utilisé pour la réalisation des maillons

Nous avons réalisé pour cette campagne d'injection plus d'une soixantaine de pièces. Le but de cette campagne est double :

- ✚ Simuler une production industrielle pour quantifier la répétabilité du procédé MIM. Les mesures que nous allons tester sont la masse et les dimensions.
- ✚ Le recyclage des déchets d'injection tels que les carottes et les pièces rebus

Les maillons injectés ont gardé leur intégralité il n'y a pas de fissures apparentes sur l'ensemble des pièces (figure 31). Il est toutefois à remarquer l'apparition sur certains maillons d'une croûte. Ce défaut suit la forme de l'écoulement du fluide lorsque ce dernier remplit l'empreinte. La cause de l'apparition de ce défaut est principalement dû au recyclage du feedstock. Lorsqu'on remet ces déchets à nouveau dans le cycle de production on ne peut plus garantir l'homogénéité du feedstock. Il y a risque d'avoir dans le mélange liquide du feedstock des zones riches en liant au détriment de la poudre de TiH<sub>2</sub>. Lors de l'injection en ayant bloqué tout les paramètres, nous avons observé pour certains cycles une chute de 50% de la pression d'injection. Nous avons procédé à un traitement de surface sur certaines pièces qui avaient ce défaut, et il s'avère qu'après 24h de traitement cet aspect de croûte s'amenuise (figure 32).

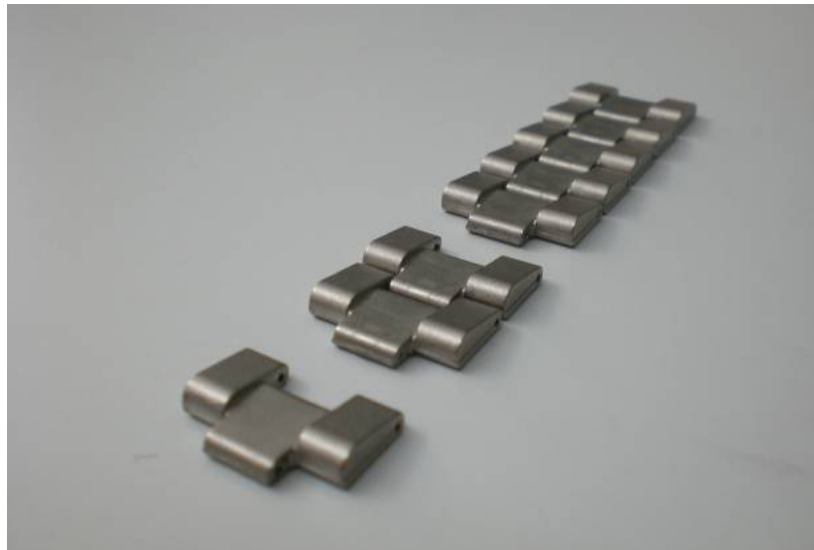


Figure 31. Maillons en titane frittés

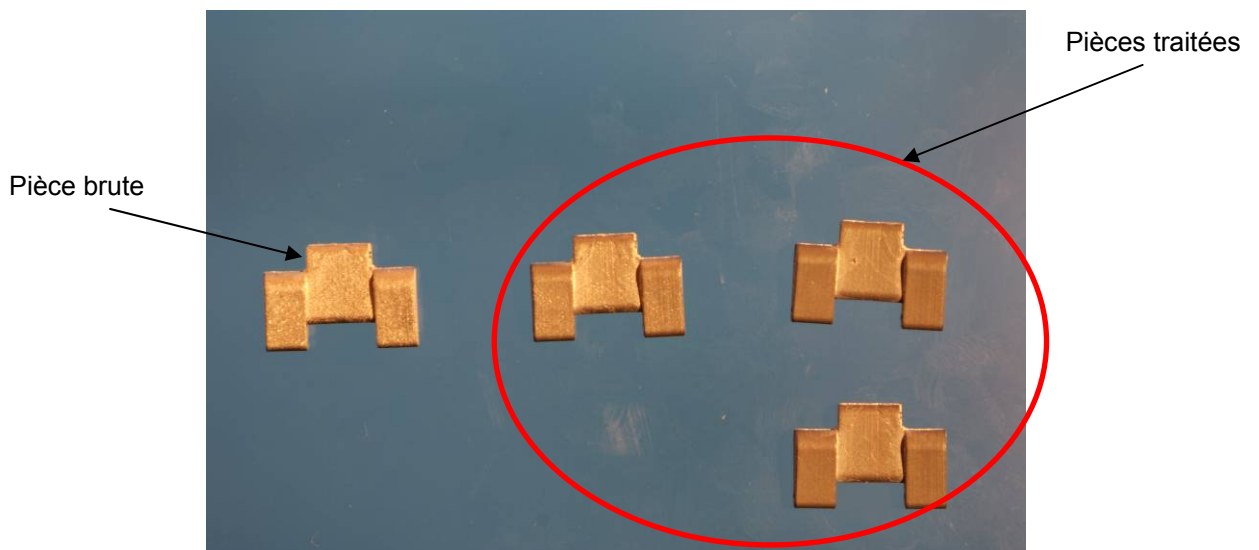


Figure 31. Maillons ayant subit un traitement de surface

#### 4.1 Masse des maillons

Des mesures systématiques ont été réalisées sur les maillons après injection puis après frittage

- Corps verts<sup>19</sup>

masse moyenne [g]		<b>2.004</b>
dispersion	[g]	<b>0.014</b>
	[%]	<b>0.68</b>

<sup>19</sup> Voir annexes chapitre 6.5  
06.07.2009

- Corps frittés

masse moyenne [g]		<b>1.675</b>
dispersion	[g]	<b>0.015</b>
	[%]	<b>0.90</b>

Nous pouvons constater à la fois pour les corps verts et corps frittés, une dispersion de la masse inférieure à 1% et cela malgré le fait d'avoir utilisé un mélange feedstock normal et recyclé. Ces premiers résultats amenuisent l'effet du phénomène décrit précédemment sur les maillons réalisés.

## 4.2 Dimension des maillons

Du fait de la forme complexe du maillon nous avons choisi un certain nombre de dimensions (figure 32) afin de déterminer la répétabilité de la forme géométrique. Nous nous sommes bornés uniquement à mesurer les corps frittés.

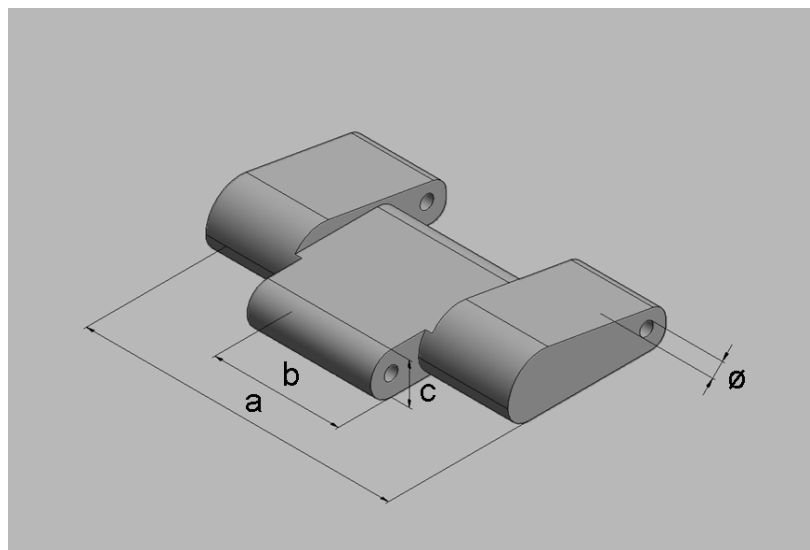


Figure 32. Dimensions choisies pour le corps fritté

Mesure a [cm]		<b>1.749</b>
dispersion	[cm]	<b>0.015</b>
	[%]	<b>0.84</b>

Mesure b [cm]		<b>0.749</b>
dispersion	[cm]	<b>0.007</b>
	[%]	<b>0.93</b>

Mesure c [cm]		<b>0.235</b>
dispersion	[cm]	<b>0.002</b>
	[%]	<b>0.70</b>

Nous pouvons constater pour l'ensemble de ces mesures, une dispersion inférieure à 1%. Ce qui signifie que l'ensemble des maillons d'un point de vue géométrique sont très semblables.

Au final nous pouvons constater que cette simulation nous montre la répétabilité de la procédure MIM pour une petite production industrielle. Car pour les mesures de masse et dimensionnelles, l'écart entre la moyenne et les valeurs réelles est inférieur à 1%.

## 5. Conclusion

Au terme de cette étude nous avons démontré la faisabilité de la procédure MIM du titane. Les résultats de l'analyse en oxygène et carbone des poudres de TiH<sub>2</sub> d'une part, et d'autre part les résultats obtenus sur les éprouvettes de traction (cf. chapitre 4.7, Comparaison des résultats de **Fs1** et **Fs2**, page 45) montrent que le feedstock réalisé à partir de la poudre TiH-020A (cf. chapitre 4.2.1, Identification du feedstock, page 26), dont la taille des particules est la plus grande, donne de meilleurs résultats ;

- Pas de fissures dans les corps frittés
- Comportement ductile du matériau tout particulièrement en flexion
- Résistance mécanique

Toutefois si nous comparons ces résultats à ceux donnés par la littérature technique sur le titane de qualité 4 nous devons constater, hormis la résistance mécanique, nous sommes largement en-deçà :

- Résistance mécanique : **Fs2** = 583MPa  
**Ti(4)** = 550MPa
- Module de Young : **Fs2** = 85 GPa  
**Ti(4)** = 105 GPa
- Déformation à la rupture: **Fs2** = 1.3%  
**Ti(4)** = 15%

Il faut toutefois nuancer cela par deux points qui nous semblent importants, premièrement les propriétés mécaniques que nous avons utilisées comme modèle de comparaison dans la littérature, se réfèrent à des pièces de titane dense. Dans le cadre de la technologie du MIM, les pièces réalisées ont une densité en générale de 97%. Ainsi une pièce réalisée par MIM n'aura pas exactement les mêmes propriétés qu'une pièce réalisée par fonderie par exemple. Deuxièmement, les essais de flexion réalisés sur les éprouvettes de traction obtenues à partir de **Fs2** montrent une surprenante ductilité. Cela démontre toute la potentialité de la technologie MIM pour le titane. Des optimisations dans les diverses étapes de la technologie MIM pourront certainement amener des améliorations des propriétés mécaniques des pièces au final. De plus la réalisation des maillons en MIM de titane montre une répétabilité du processus.

## 6. Annexes

### 6.1 Feedstock $TiH_2$

<b>quantité <math>TiH_2</math> [g]</b>	1000
--	------

<b>matériau</b>	<b>densité [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>source</b>
TiH <sub>2</sub>	3.90	AG Materials inc.

<b>masse poudre [g]</b>	1000.00
<b>volume poudre [cm<sup>3</sup>]</b>	256.41
<b>titre poudre [%v]</b>	60

<b>masse liants [g]</b>	154.47
<b>volume liants [cm<sup>3</sup>]</b>	170.94
<b>titre liants [%v]</b>	40

<b>composition</b>	<b>pourcentage massique [%m]</b>	<b>masse [g]</b>	<b>densité [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>volume [cm<sup>3</sup>]</b>
PW	55	84.96	0.91	93.36
LDPE	35	54.06	0.91	59.41
AS	10	15.45	0.85	18.17
		154.47		170.94

<b>composition feedstock</b>	<b>masse [g]</b>	<b>pourcentage massique [%]</b>	<b>volume [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>titre volumique [%]</b>
TiH <sub>2</sub>	1000.00	86.62	256.41	60.00
PW	84.96	7.36	93.36	21.85
LPE	54.06	4.68	59.41	13.90
AS	15.45	1.34	18.17	4.25
	1154.47	100	427.35	100

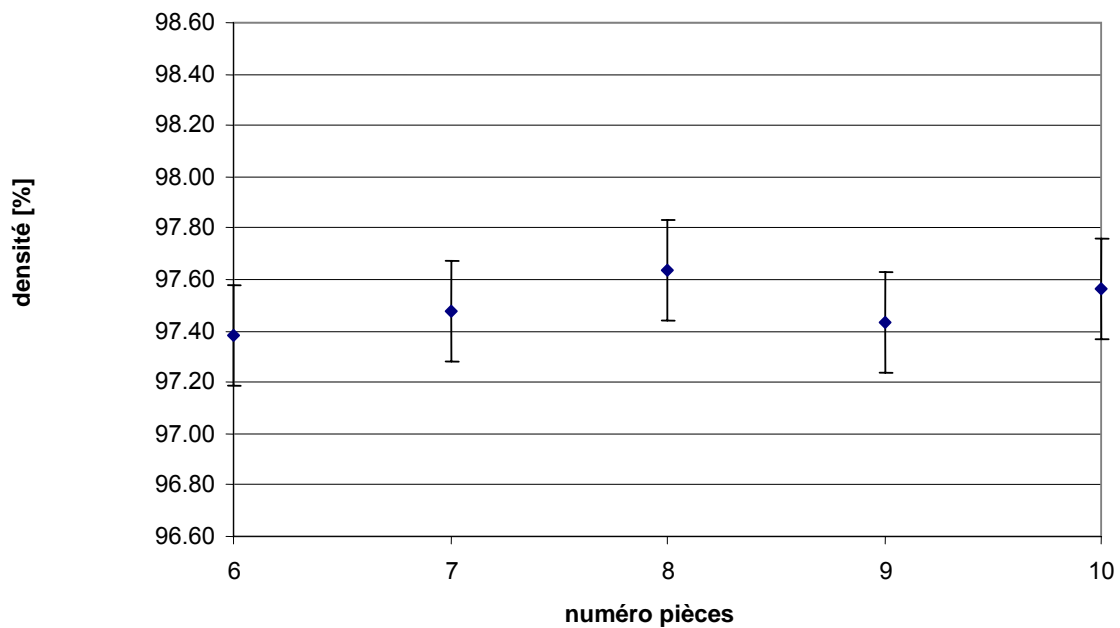
<b>masse feedstock [g]</b>	1154.47
<b>volume feedstock [cm<sup>3</sup>]</b>	427.35
<b>masse volumique [g/cm<sup>3</sup>]</b>	2.70

## 6.2 Corps verts

### 6.2.1 Densité par Archimède

✚ Corps verts obtenus à partir de Fs1

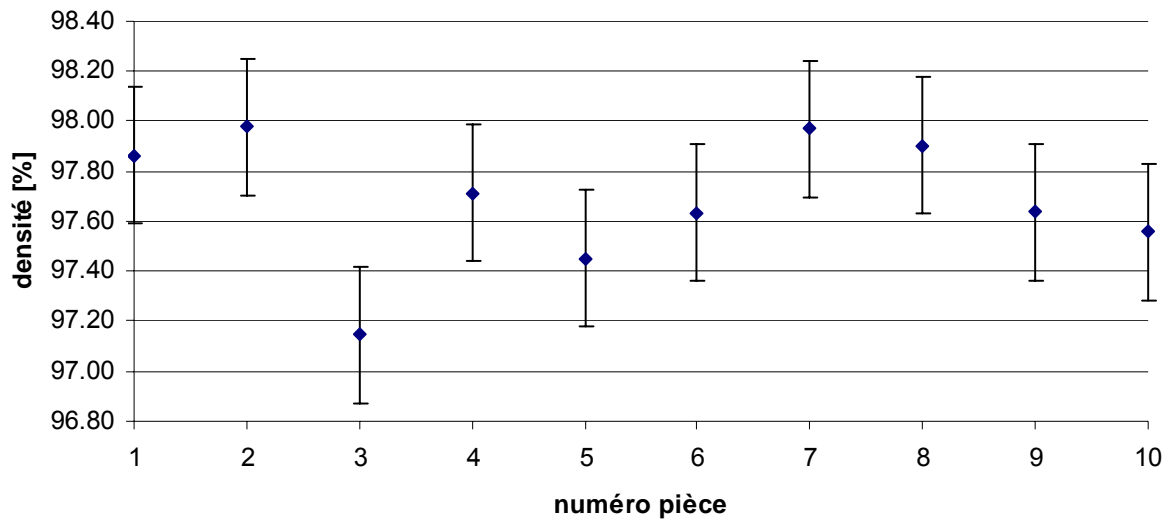
corps verts					
numéro pièce	densité Archimède				
	pesée air	poussée	volume mesuré	masse volumique mesurée	densité
	[g]	[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
6	3.780	1.434	1.437	2.631	97.38
7	3.781	1.433	1.436	2.633	97.48
8	3.766	1.425	1.428	2.638	97.63
9	3.782	1.434	1.437	2.632	97.43
10	3.766	1.426	1.429	2.636	97.57





✚ Corps verts obtenus à partir de Fs2

corps vert		
numéro pièce [ ]	masse [g]	densité [%]
1	3.857	97.86
2	3.835	97.98
3	3.805	97.14
4	3.851	97.71
5	3.825	97.45
6	3.840	97.63
7	3.832	97.97
8	3.848	97.90
9	3.827	97.64
10	3.845	97.56
<b>moyenne</b>	<b>3.837</b>	<b>97.69</b>



## 6.2.2 Calcul retrait volumique

$$R = \left(1 - \frac{\rho_{\text{injecté}}}{\rho_{\text{théorique}}}\right)$$

### 6.2.3 Formulation calcul dispersion mesures

$$d = \max (X_i - \bar{X}) \text{ pour } i = 1 \text{ jusqu'à } i = n \quad (1)$$

où  $d$   $\equiv$  dispersion mesure,  $X_i$   $\equiv$  valeur de la  $i^{\text{ème}}$  mesure,  $X_i$   $\equiv$  valeur de la  $i^{\text{ème}}$  mesure,  $\bar{X}$   $\equiv$  moyenne des mesures,  $n$   $\equiv$  nombres de mesures.

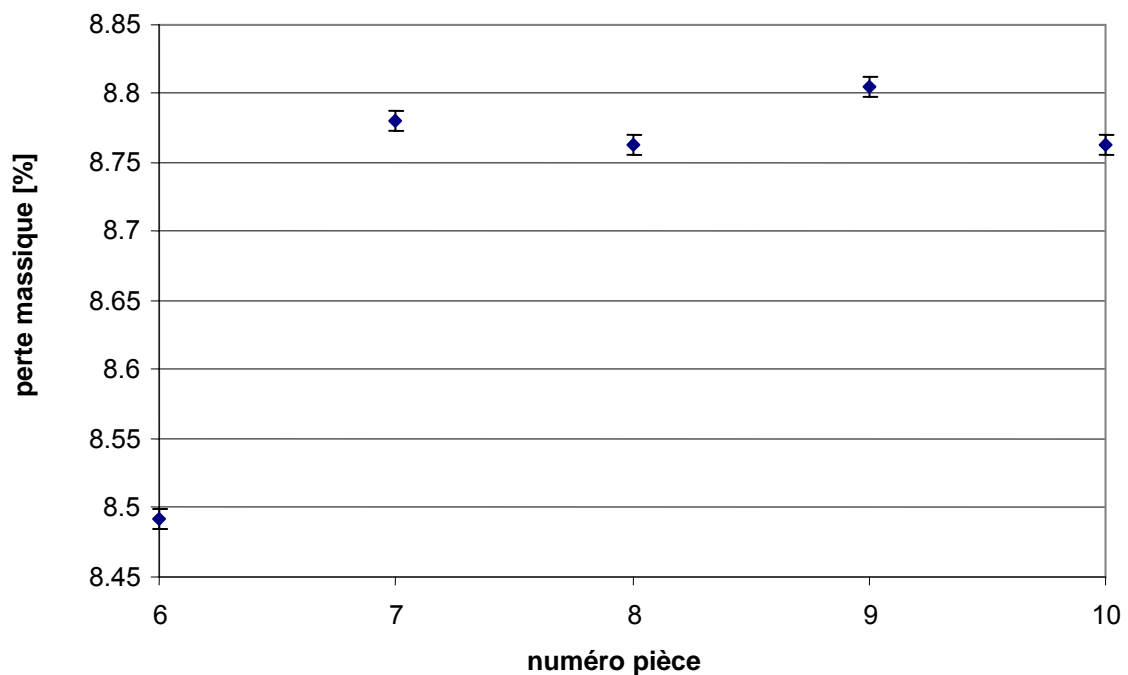
L'évaluation de la dispersion de mesures consiste dans notre cas à comparer pour chaque mesure l'écart qu'il y a entre cette dernière et la valeur moyenne, et de prendre le plus grand écart. De ce fait nous garantissons que l'ensemble des mesures sont comprises dans cet écart.

## 6.3 Corps semi-bruns

### 6.3.1 Titre perte massique

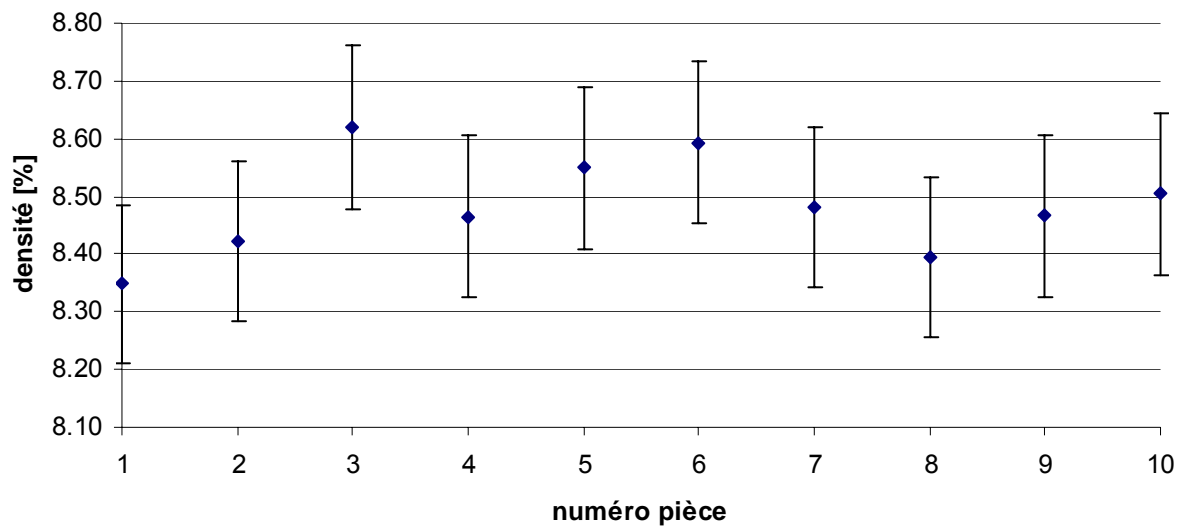
✚ Corps *semi-bruns* obtenus à partir de **Fs1**

numéro pièce	poids initial [g]	perte théorique [g]	poids final [g]	perte réelle [g]	perte massique [%]
6	3.780	0.329	3.459	0.321	8.49
7	3.781	0.329	3.449	0.332	8.78
8	3.766	0.328	3.436	0.330	8.76
9	3.782	0.329	3.449	0.333	8.80
10	3.766	0.328	3.436	0.330	8.76
		0.328	3.446	0.329	8.72



✚ Corps *semi-bruns* obtenus à partir de **Fs2**

numéro pièce	poids initial [g]	perte théorique [g]	poids final [g]	perte réelle [g]	perte massique [%]
1	3.857	0.336	3.535	0.322	8.35
2	3.835	0.334	3.512	0.323	8.42
3	3.805	0.331	3.477	0.328	8.62
4	3.851	0.335	3.525	0.326	8.47
5	3.825	0.333	3.498	0.327	8.55
6	3.840	0.334	3.510	0.330	8.59
7	3.832	0.333	3.507	0.325	8.48
8	3.848	0.335	3.525	0.323	8.39
9	3.827	0.333	3.503	0.324	8.47
10	3.845	0.335	3.518	0.327	8.50
		0.334	3.511	0.326	8.48

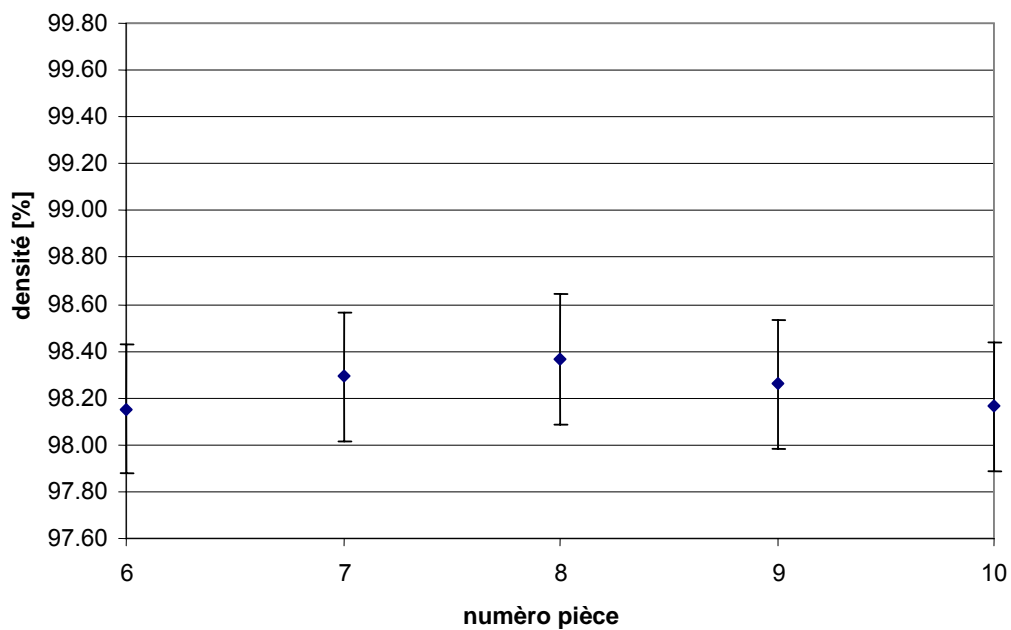


## 6.4 Corps frittés

### 6.4.1 Densité par Archimède

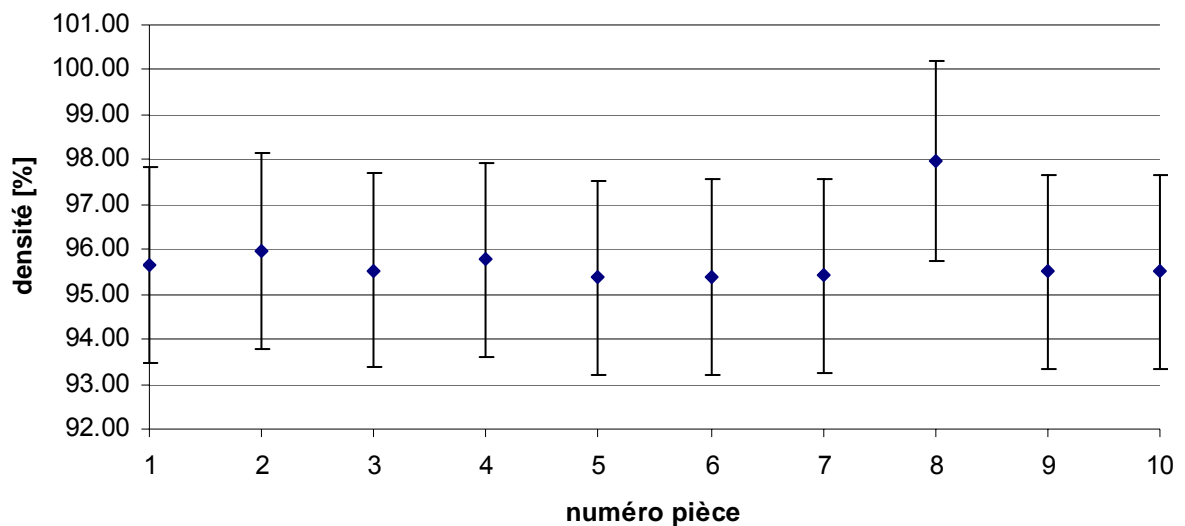
✚ Corps frittés obtenus à partir de Fs1

pièces frittées					
densité Archimède					
numéro pièce	pesée air	poussée	volume mesuré	masse volumique mesurée	densité
	[g]	[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
6	3.135	0.707	0.708	4.427	98.15
7	3.135	0.706	0.707	4.433	98.29
8	3.124	0.703	0.704	4.436	98.36
9	3.134	0.706	0.707	4.432	98.26
10	3.122	0.704	0.705	4.427	98.16



✚ Corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

pièces frittées					
numéro pièce	densité Archimède				
	pesée air	poussée	volume mesuré	masse volumique mesurée	densité
	[g]	[g]	[cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]
1	3.224	0.746	0.747	4.314	95.65
2	3.204	0.739	0.740	4.328	95.96
3	3.168	0.734	0.735	4.308	95.53
4	3.215	0.743	0.744	4.319	95.77
5	3.189	0.740	0.741	4.302	95.38
6	3.202	0.743	0.744	4.302	95.38
7	3.199	0.742	0.743	4.304	95.42
8	3.214	0.726	0.727	4.419	97.98
9	3.189	0.739	0.740	4.308	95.51
10	3.206	0.743	0.744	4.307	95.50
	3.201	0.740	0.741	4.321	95.809



## 6.4.2 Rapport surface spécifique et volume de la poudre

Si nous admettons que les particules de titane ont une forme sphérique afin de simplifier les calculs

$$v = \frac{4}{3} * \pi * r^3$$

où v ≡ volume sphère, r ≡ rayon particule

$$m = \rho * v = \rho * \frac{4}{3} * \pi * r^3$$

où m ≡ masse d'une particule, ρ ≡ masse volumique d'une particule

$$s = 4 * \pi * r^2$$

où s ≡ surface d'une particule

$$m_{tot} = n * m = n * \rho * \frac{4}{3} * \pi * r^3$$

où n ≡ nombre de grains m<sub>tot</sub> ≡ masse de n grains

$$S_{réelle} = n * s = n * 4 * \pi * r^2 = 3 * \frac{m_{tot}}{\rho * r^2}$$

$$S_{spécifique} = \frac{S_{réelle}}{m_{tot}} = \frac{3}{\rho * r}$$

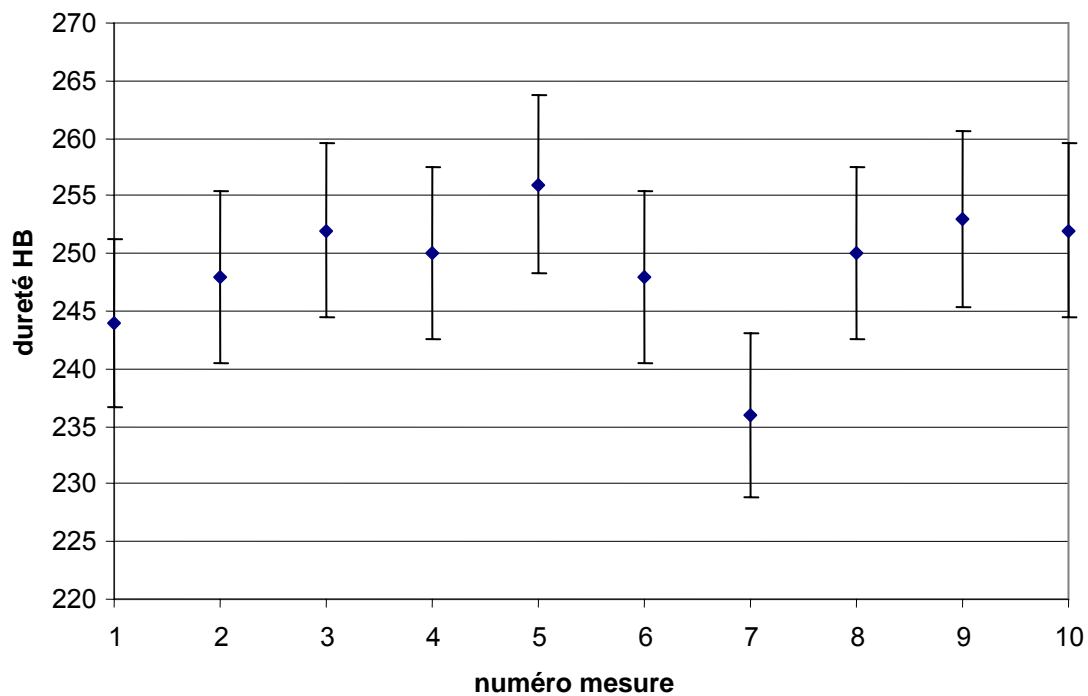
$$Rap = f(r) = \frac{S_{spécifique}}{V} = \frac{3}{V * \rho * r}$$

où Rap ≡ rapport surface spécifique et volume fixe, V ≡ volume fixe (conteneur poudre)

### 6.4.3 Essai de dureté (HB 2.5/187.5)

- Dureté corps frittés obtenus à partir de **Fs1**

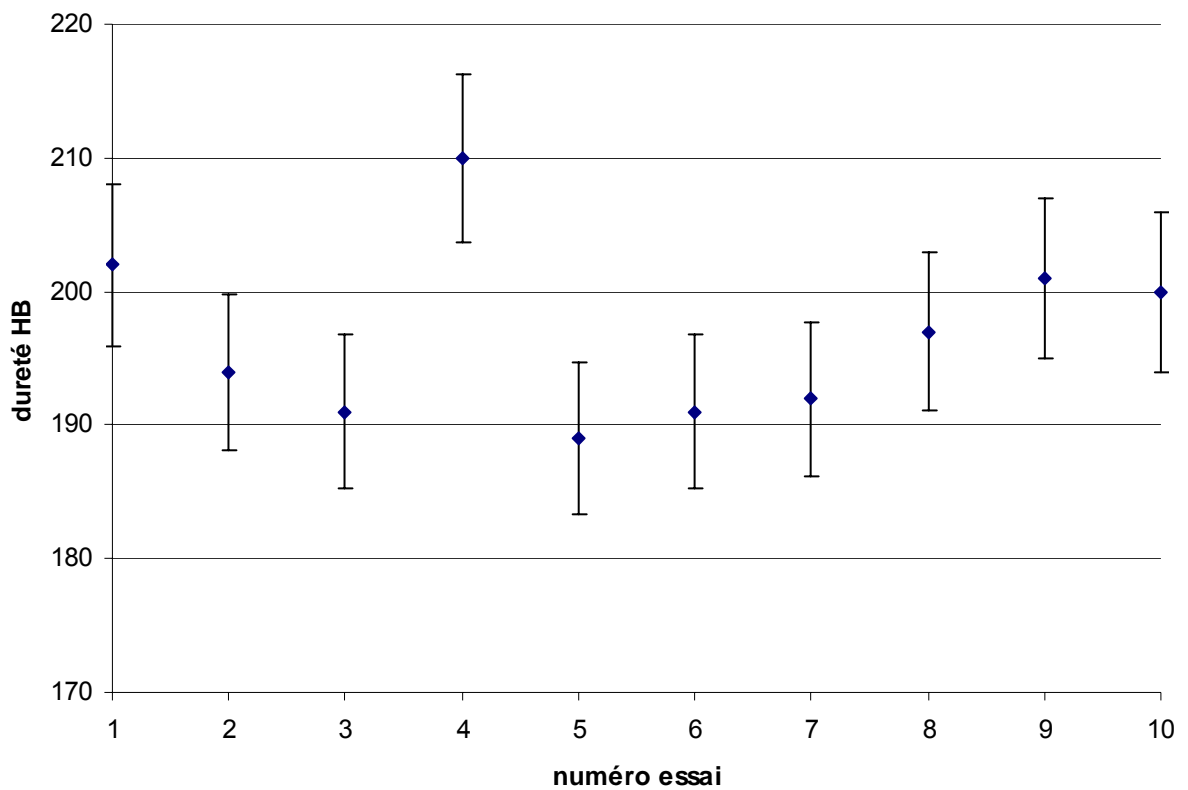
numéro essai	dureté HB
1	244
2	248
3	252
4	250
5	256
6	248
7	236
8	250
9	253
10	252





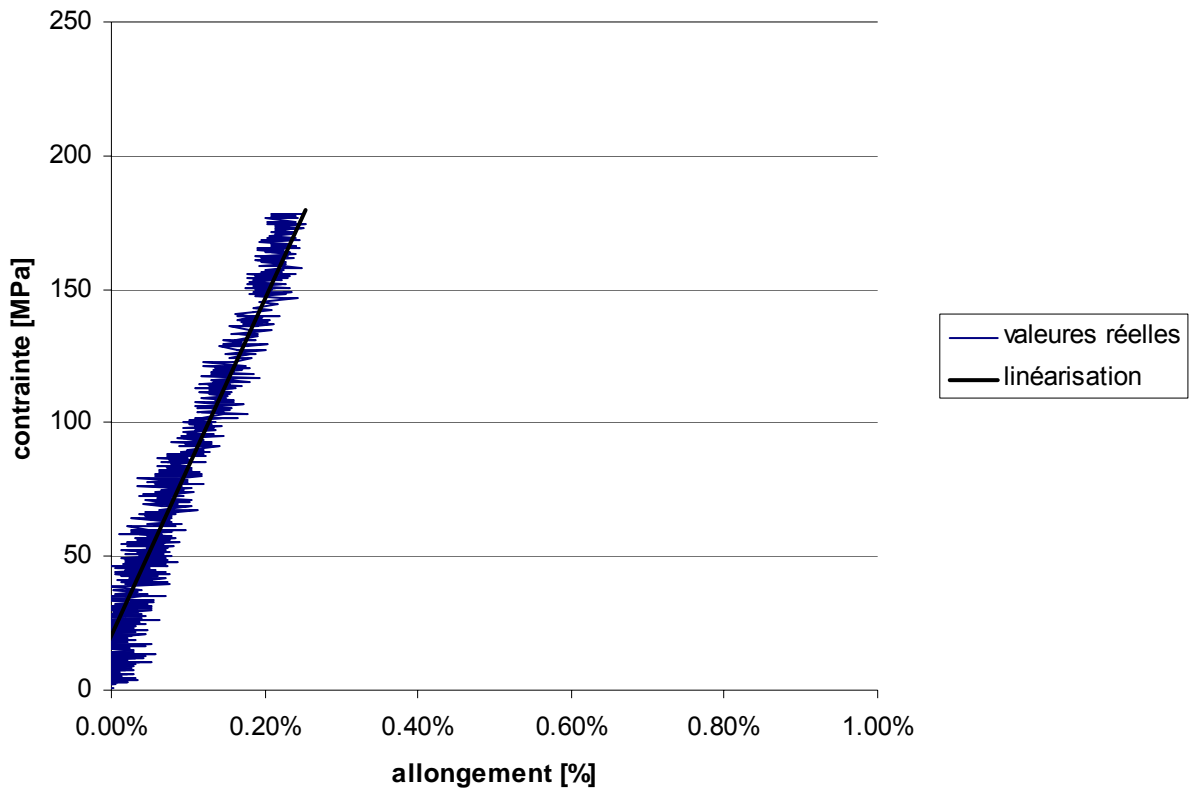
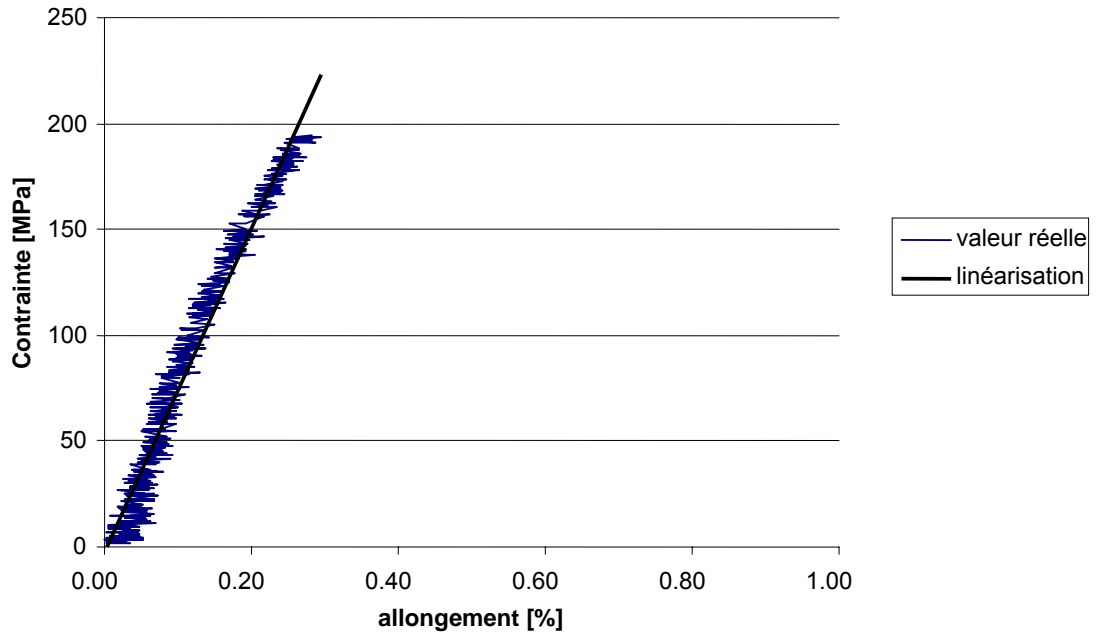
- Dureté corps frittés obtenus à partir de **Fs2**

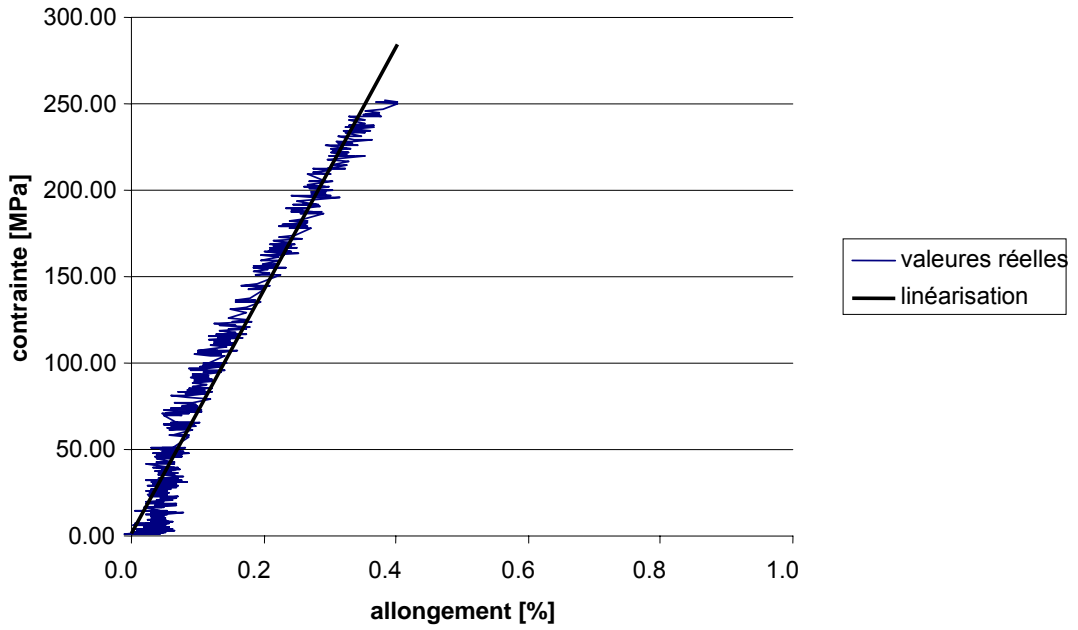
numéro mesure	dureté HB
1	202
2	194
3	191
4	210
5	189
6	191
7	192
8	197
9	201
10	200



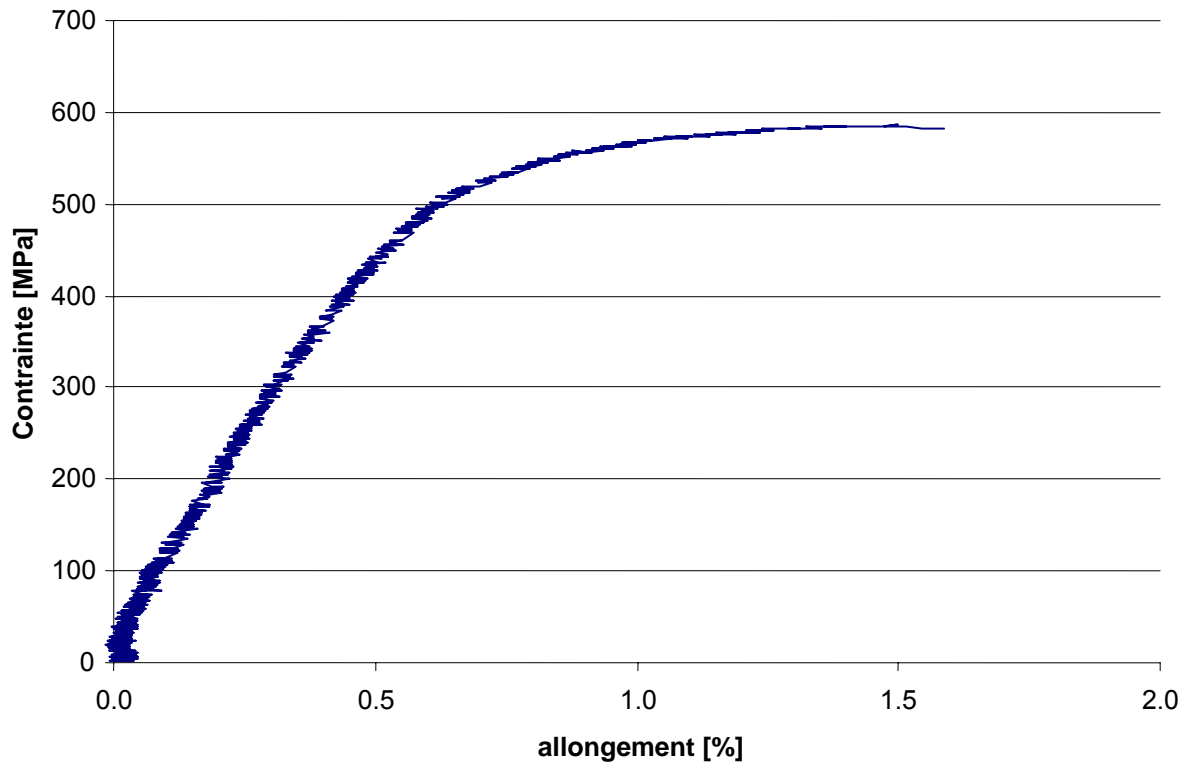
### 6.4.4 Essai de traction

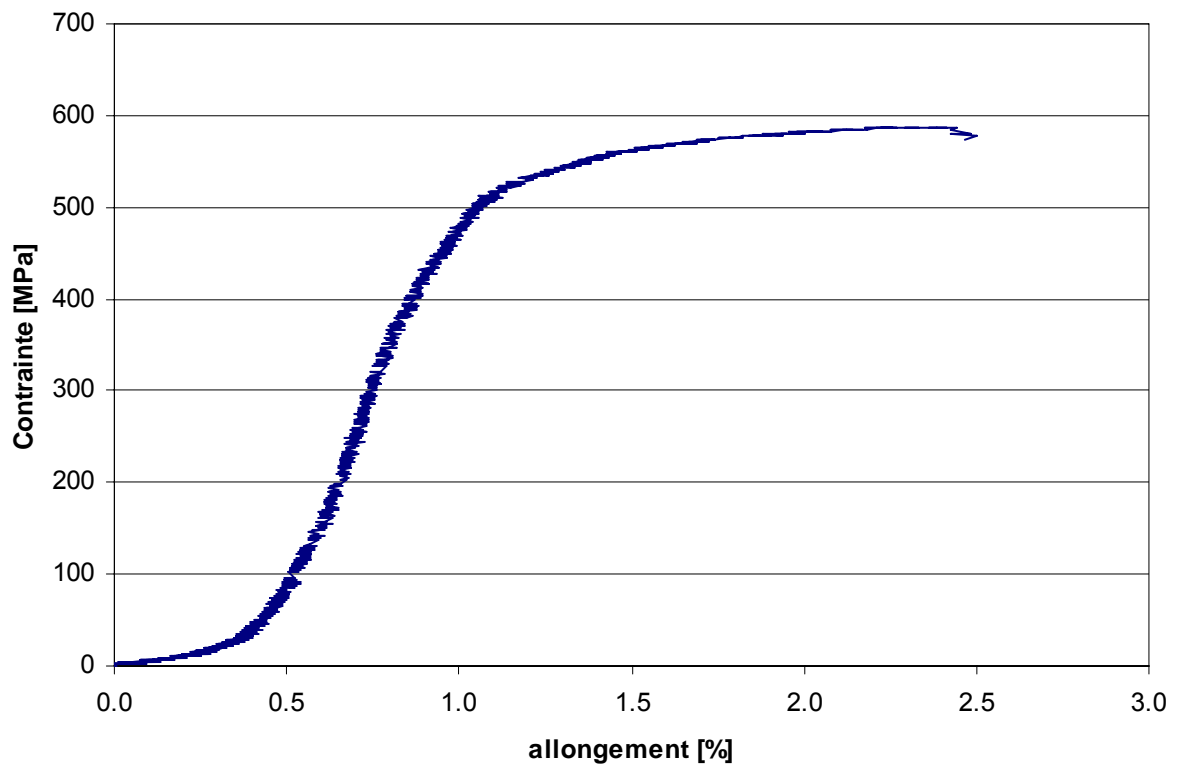
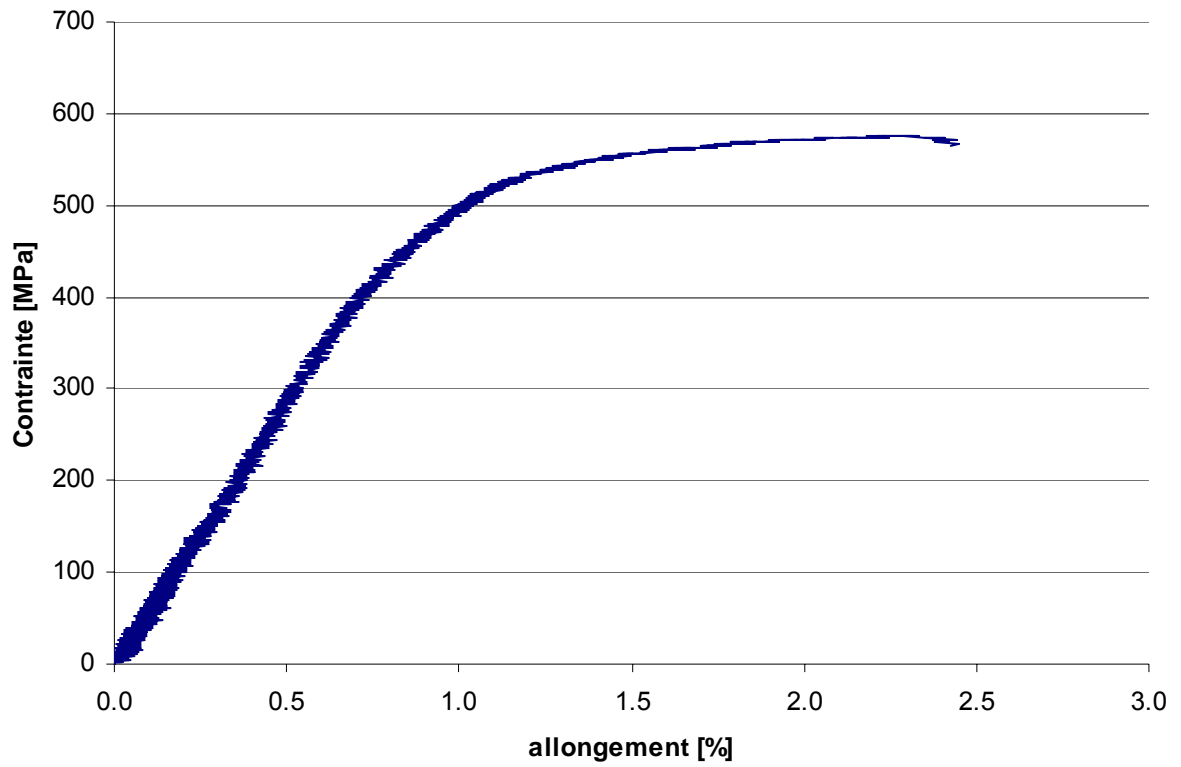
- Traction corps frittés obtenus à partir de **Fs1**





– Traction corps frittés obtenus à partir de **Fs2**





## 6.4.5 Métallographie

Chronologie	Etape/Preparation	NPProduit	NPToile	Granulo- métrie	Dimension	Pression MPa	Duree [min]	Lubrifiant	Vitesse de Rotation T/min
1	Prépolissage	Diamant	MD_Piano 120	125	µm	0.071	5	eau	300
	<i>Remarque:</i> Polissage jusqu'à obtention d'une surface propre. La séquence peut être répétée.								
2	Polissage	Susp. Diamant	MD-Allegro	15	µm	0.071	3-5	DP-Bleu	150
	<i>Remarque:</i>								
3	Polissage	Susp. Diamant	MD-Allegro	9	µm	0.071	3-5	DP-Bleu	150
	<i>Remarque:</i>								
4	Polissage	Spray Diamant	DP-Dur	3	µm	0.071	3	DP-Bleu	150
	<i>Remarque:</i>								
5	Polissage	Spray Diamant	DP-Moi	1	µm	0.071	3	DP-Bleu	150
	<i>Remarque:</i>								
6	Polissage de finition	OP-S	OP-Chem	0.05	µm	0.071	1	eau de savon	150
	<i>Remarque:</i>								

<i>RemarqueGénérale</i> Les suspensions diamant sont de : NEW LAMPLAN - Liquide diamant.									
<i>Auteur</i> Daniel Zufferey, Haute école valaisanne HEV, Systèmes Industriels - Design & Materials, Laboratoire de technologie des Matériaux, CH-1950 Sion.									
HEB La pression de polissage en MPa est calculée pour un enrobage de 0.30 mm d'os env. 50% de la surface est occupée par l'échantillon.									
© David Zufferey - CH-1950 SION / Banque de données Métallographie									
									Page 1 sur 1

## 6.5 Maillons

### 6.5.1 Corps verts

masse [g]
2.004
2.002
1.996
1.997
1.997
2.002
1.997
2.007
2.018
2.006
2.005
2.007
2.008
2.010
2.009
<b>2.004</b>

### 6.5.2 Corps frittés

poids [g]					
1.670	1.672	1.673	1.673	1.675	1.674
1.670	1.672	1.672	1.673	1.675	1.677
1.675		1.675	1.672	1.670	1.672
1.672	1.673	1.673	1.673	1.679	1.675
1.689	1.672	1.683	1.672	1.670	1.673
1.669	1.670	1.671	1.690	1.677	1.679
1.671	1.670	1.688	1.673	1.672	1.669
1.670	1.669	1.673	1.676	1.682	1.673
1.673	1.680	1.676	1.672	1.695	1.674
1.676	1.673	1.687	1.689	1.675	1.673
1.675	1.674	1.687	1.688		

largeur [cm]					
1.741	1.764	1.747	1.746	1.744	1.748
1.744	1.742	1.742	1.742	1.748	1.744
1.743		1.752	1.75	1.752	1.752
1.756	1.748	1.754	1.748	1.752	1.743
1.760	1.742	1.756	1.752	1.748	1.748
1.738	1.734	1.744	1.760	1.753	1.754
1.748	1.741	1.760	1.751	1.744	1.768
1.738	1.750	1.738	1.751	1.754	1.743
1.744	1.750	1.744	1.748	1.758	1.736
1.750	1.766	1.758	1.760	1.742	
1.746	1.743	1.750	1.752		

épaisseur [cm]					
0.234	0.235	0.234	0.234	0.234	0.234
0.235	0.236	0.233	0.234	0.234	0.234
0.234		0.236	0.235	0.234	0.234
0.235	0.236	0.235	0.237	0.236	0.234
0.238	0.236	0.236	0.234	0.236	0.234
0.234	0.235	0.236	0.235	0.238	0.238
0.235	0.236	0.237	0.236	0.235	0.237
0.236	0.235	0.234	0.236	0.234	0.236
0.235	0.237	0.236	0.234	0.235	0.238
0.234	0.234	0.234	0.237	0.234	
0.234	0.234	0.234	0.236		

largeur sup (cm)					
0.750	0.750	0.750	0.746	0.750	0.748
0.748	0.750	0.752	0.748	0.749	0.750
0.749		0.749	0.748	0.748	0.746
0.749	0.748	0.747	0.748	0.752	0.744
0.754	0.754	0.750	0.748	0.750	0.754
0.748	0.748	0.744	0.752	0.752	0.750
0.748	0.750	0.748	0.748	0.746	0.753
0.747	0.744	0.746	0.748	0.755	0.746
0.749	0.752	0.748	0.748	0.753	0.745
0.745	0.750	0.750	0.753	0.750	0.748
0.742	0.746	0.750	0.754		

largeur inf (cm)					
0.779	0.786	0.787	0.782	0.782	0.784
0.785	0.780	0.787	0.786	0.782	0.792
0.786		0.794	0.793	0.782	0.791
0.796	0.785	0.794	0.776	0.790	0.786
0.798	0.782	0.791	0.794	0.794	0.784
0.780	0.774	0.783	0.798	0.794	0.796
0.785	0.781	0.794	0.786	0.780	0.802
0.784	0.787	0.776	0.787	0.788	0.794
0.782	0.787	0.792	0.781	0.792	0.777
0.778	0.798	0.792	0.798	0.781	0.782
0.785	0.776	0.797	0.800		



## 7. Bibliographie

### Procédure MIM

- [1] E. Carreño-Morelli, support de cours, cours Matériaux 2, Technologie des poudres, HES-SO Valais, 2008, 123-131
- [2] B. A. Mathew, *Powder Injection Molding Technology for Large Metal & Ceramic Components & Systems*, Metal Powder International Federation, Vol. 1, ed. 2007, pp. 93-102(4)
- [3] M. Maetzig, H. Walcher, *Strategies for Injection moulding metals and ceramics* Metal Powder International Federation, Vol. 1, ed. 2007, pp. 33-42(10)
- [4] EPMA, *MIM Processing, Metal Injection Molding*, A Manufacturing Process for Precious Engineering Components

### Titane

- [5] W. Krstev, Moulage par injection pièces en titane, Travail de diplôme, HES-SO Valais, 2008
- [6] M. J. Donachie, Jr., *Titanium, a technical guide*, ASM International, Materials Park, Ohio, second edition 2000.
- [7] "Propriétés cristallographiques" <http://fr.wikipedia.org/wiki/Titane>
- [8] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1994
- [9] John M. (Tim) Holt, *Structural Alloys Handbook*, Technical Ed; C. Y. Ho, CINDAS/Purdue University, West Lafayette, IN, 1996
- [10] Joseph R. Davis, *Metals Handbook Desk Edition*, ASM International, Materials Park, Ohio, second edition 1984.
- [11] Bernard Williams, *Challenges for MIM titanium parts*, Metal Powder Report, Elsevier, Volume 58, Issue 10, October 2003.
- [12] F H (Sam) Froes, *Getting better: big boost for titanium MIM prospects*, Metal Powder Report, Elsevier, Volume 61, Issue 11, December 2006.

### Technique

- [13] *Essais mécaniques des matériaux métalliques*, Organisation internationale de normalisation, Genève, 1988.

## 8. Publications

- [1] Carreño-Morelli E., Krstev W., Romeira B., Rodríguez-Arbaizar M., Bidaux J.-E., Zachmann S, *Powder injection moulding of titanium from  $TiH_2$  powders*, proceeding of European Powder Metallurgy Conference Euro PM2009, Copenhagen, Denmark, October 12-14, 2009

Romeira Bruno