

Filière Systèmes industriels
Orientation Design & Materials

Diplôme 2010

Antoine Piatti

*Moulage par injection
de pièces poreuses en NiTi
pour des applications biomédicales*

Professeurs

Dr Jacques-Eric Bidaux & Dr Efrain Carreño-Morelli

Expert

Dr Steffen Krug

SI	TV
X	X

<input checked="" type="checkbox"/> FSI <input type="checkbox"/> FTV	Année académique / Studienjahr 2009/10	No TD / Nr. DA dm/2010/38
Mandant / Auftraggeber <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Etablissement partenaire	Etudiant / Student Antoine Piatti	Lieu d'exécution / Ausführungsort <input checked="" type="checkbox"/> HES—SO Valais <input type="checkbox"/> Industrie <input type="checkbox"/> Etablissement partenaire
Professeurs / Dozenten Jacques-Eric Bidaux Efrain Carreño-Morelli	Expert / Experte (données complètes) Dr Steffen Krug Polymer-Chemie GmbH Haystrasse 7-13, D-55566 Bad Sobernheim	
Travail confidentiel / vertrauliche Arbeit <input type="checkbox"/> oui / ja ¹ <input checked="" type="checkbox"/> non / nein		

Titre / Titel

Moulage par injection de pièces poreuses en NiTi pour des applications biomédicales

Description et Objectifs / Beschreibung und Ziele

La biocompatibilité et le faible module du NiTi en font un matériau prometteur pour la fabrication d'implants (vertebral fusion devices, bone tissue scaffold). La porosité s'avère utile pour deux raisons :

1. Elle est favorable à l'ostéosynthèse
2. Elle permet d'abaisser encore le module d'élasticité et de l'ajuster à celui de l'os, afin de limiter le stress shielding, donc la résorption osseuse.

Le but de ce travail est la fabrication de pièces poreuses en NiTi et de module d'élasticité voisin de celui de l'os. La porosité devra être ouverte et la taille des pores comprise entre 100 et 500 µm.

L'étudiant devra notamment :

- Fabriquer un feedstock, injecter, déliantier et fritter des pièces en NiTi
- Caractériser la microstructure (microscopie optique, MEB), mesurer la densité et les propriétés mécaniques.

Délais / Termine

Attribution du thème / Ausgabe des Auftrags:
22.02.2010

Remise du rapport / Abgabe des Schlussberichts:
12.07.2010, 12:00

Remise du rapport intermédiaire / Zwischenbericht:
07.05.2010, 17:00

Exposition publique / Ausstellung Diplomarbeiten:
27.08.2010

Défense intermédiaire / Zwischenverteidigung:
21.05.2010

Défense orale / Mündliche Verteidigung:
Semaine 35 / Woche 35

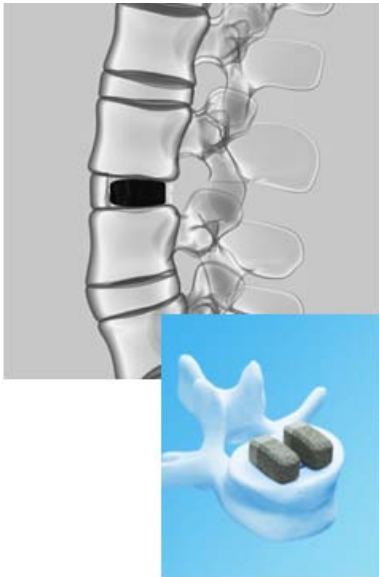
Signature ou visa / Unterschrift oder Visum

Responsable de la filière
Leiter des Studiengangs:

¹ Etudiant/Student:

¹ Par sa signature, l'étudiant-e s'engage à respecter strictement la directive et le caractère confidentiel du travail de diplôme qui lui est confié et des informations mises à sa disposition.
Durch seine Unterschrift verpflichtet sich der Student, die Richtlinie einzuhalten sowie die Vertraulichkeit der Diplomarbeit und der dafür zur Verfügung gestellten Informationen zu wahren.

Moulage par injection de pièces poreuses en NiTi pour des applications biomédicales



Diplômant/e Antoine Piatti

Objectif du projet

Fabriquer des pièces poreuses en NiTi de module élastique proche de celui de l'os. La porosité doit être ouverte et la taille des pores comprise entre 100 et 500 μm .

Méthodes | Expériences | Résultats

Des pièces en NiTi ont été fabriquées par moulage par injection de poudres (PIM) à partir de poudres de Ni et de TiH_2 . Deux géométries ont été testées : Des pastilles pour des essais de compression et des barrettes pour des essais de flexion 3 points. Afin de caractériser les pièces frittées, des observations au microscope optique et électronique, des essais de compression cyclique, des essais de flexion cyclique et calorimétriques (DSC) ont été réalisés.

L'essai de flexion met en évidence un module élastique proche de celui de l'os (20GPa). La DSC indique des températures de transformations austénitiques et martensitiques voisines de la température ambiante.

Le taux de porosité se situe entre 31 et 43 % en fonction des températures de frittage. La taille des pores se situe entre 5 et 30 μm au lieu des 100 à 500 μm souhaités. L'utilisation de space - holders semble inéluctable pour obtenir des pores d'une si grande taille.

Trois températures de frittage ont été testées : 800, 1000 et 1200°C. Les caractéristiques mécaniques obtenues pour les deux dernières températures de frittage sont très bonnes. Dans la perspective d'une application industrielle, un frittage à 1000°C semble le meilleur compromis coût – caractéristiques mécaniques.

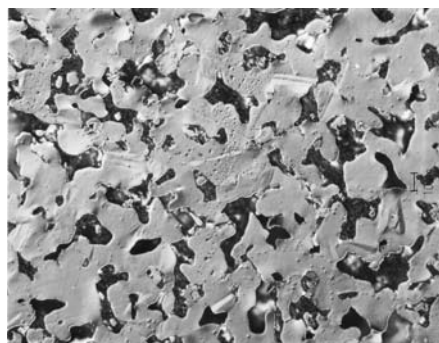
Travail de diplôme | édition 2010 |



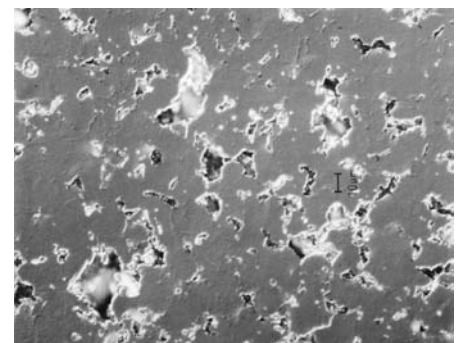
Filière
Systèmes industriels

Domaine d'application
Design & Materials

Professeur responsable
Dr Jacques - Eric Bidaux
jeric.bidaux@hevs.ch



Vue au microscope optique d'un échantillon fritté à 1200°C, la porosité arrondie limite le phénomène de concentrations de contraintes ce qui explique ces meilleures propriétés mécaniques



Vue au microscope optique d'un échantillon fritté à 1000°C, la porosité est plus angulaire ce qui implique de plus concentrations de contraintes donc des propriétés mécaniques moins élevées.

Table des matières

1	Introduction	4
2	Buts	4
3	Bases théoriques	5
	3.1 Les alliages Ni-Ti	5
	3.1.1 Propriétés des alliages Ni-Ti	5
	3.1.2 Alliages à mémoire de forme	6
	3.2 Le moulage par injection de poudres	12
	3.2.1 Le principe	12
	3.2.2 Les étapes du procédé	12
	3.2.3 Avantages et inconvénients du PIM	14
	3.2.4 Les poudres PIM	16
	3.2.5 Les liants PIM	16
	3.2.6 Le feedstock	18
	3.2.7 L'injection	19
	3.2.8 Le déliantage	21
	3.2.9 Le frittage	22
	3.3 Porosité	22
4	Equipements	24
	4.1 Balances	24
	4.1.1 Balance Sartorius QS 16-000V2.	24
	4.1.2 Balance Mettler Toledo Excellence XS 100	24
	4.1.3 Balance Mettler PM 480 DeltaRange	25
	4.1.4 Balance PERKIN – ELMER AD4 – Autobalance	25
	4.2 Boîte à gants	26
	4.3 Mélangeur TURBULA T2C	28
	4.4 Mélangeur pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2	29
	4.5 Moule "barrette"	31
	4.6 Moule "pastille"	33
	4.7 La machine d'injection	36
	4.8 Equipement de déliantage à bain thermo régulé	38
	4.9 Le four haute température	39
	4.10 Machine de découpe	41
	4.11 Machine d'enrobage	42
	4.12 Machine de polissage	43
	4.13 Microscope optique	44
	4.14 Machine de traction / compression ZWICK 1475	45
	4.15 Machine de traction/compression ZWICK 145570	46
	4.16 Calorimètre METTLER TOLEDO DSC 823e	48
	4.17 Microscope électronique à balayage (MEB)	49
	4.18 Four pour le recuit SOLO type 151	50

5	Préparation du feedstock	51
5.1	Composants du feedstock	51
5.1.1	Poudre d'hydrure de titane (TiH ₂)	51
5.1.2	Poudre de nickel (Ni)	52
5.1.3	Liant thermoplastique	53
5.2	Détermination des quantités de poudres métalliques	54
5.3	Détermination de la densité du liant	55
5.4	Détermination de la quantité de liant	55
5.4.1	Poids des différents composants du liant	56
5.5	Spécificités du feedstock	57
5.5.1	Volume du feedstock	57
5.5.2	Masse du feedstock	57
5.5.3	Masse volumique du feedstock	57
5.5.4	Résumé des différentes quantités calculées des composants du feedstock	58
5.6	Réalisation du feedstock	58
5.6.1	Pesée et mélange des poudres métalliques	58
5.6.2	Pesée et mélange du liant	59
5.6.3	Mélange et granulation du feedstock	60
6	Injection	63
6.1	Injection des "barrettes"	63
6.1.1	Problèmes et défauts repérés lors de l'injection	65
6.1.2	Retrait lors de l'injection	66
6.2	Injection des "pastilles"	68
6.2.1	Problèmes et défauts des pièces injectées	69
6.2.2	Retrait lors de l'injection	71
7	Déliantage au solvant	72
8	Déliantage thermique et frittage	76
8.1	Cycles de frittage	77
8.1.1	1 ^{er} cycle de frittage : 800°C – 1h	77
8.1.2	2 ^{ème} cycle de frittage : 1000°C – 1h	78
8.1.3	3 ^{ème} cycle de frittage : 800°C – 1h	78
8.1.4	Aspect	79
8.1.5	1 ^{er} cycle de frittage : 800°C – 1h	79
8.1.6	2 ^{ème} cycle de frittage : 1000°C – 1h	79
8.1.7	3 ^{ème} cycle de frittage : 1200°C – 1h	81
8.2	Retrait et porosité	82
8.2.1	Dimensions moyennes après frittage	82
8.2.2	Taux de porosité après frittage	83
8.2.3	Retraits moyens après frittage	83
8.2.4	Perte de masse au frittage	85

9	Caractérisation des corps frittés	86
9.1	Observation au microscope optique	86
9.1.1	Préparation des échantillons	86
9.1.2	Découpe	87
9.1.3	Enrobage	88
9.1.4	Polissage	88
9.1.5	Observation	89
9.2	Differential scanning calorimetry (DSC)	93
9.3	Essais de compression	98
9.4	Essais de flexion trois points	104
9.5	MEB (microscope électronique à balayage)	110
10	Conclusions	121
11	Perspectives	122
12	Bibliographie	125
13	Annexes	127
14	Remerciements	128

1 Introduction

La biocompatibilité et le faible module d'élasticité du NiTi en font un matériau prometteur pour la fabrication d'implants (vertebral fusion devices, bone tissue scaffold). La porosité s'avère importante pour deux raisons :

- Elle est favorable à l'ostéointégration dans le cas d'implants permanents.
- Elle permet d'abaisser encore le module d'élasticité et de l'ajuster à celui de l'os, afin de limiter le stress shielding, donc la résorption osseuse.

Le moulage par injection de poudres (MIM) est une technique bien adaptée à la fabrication de composants complexes de haute précision dans une vaste plage de matériau. C'est une technique "near net shape", cela veut dire qu'elle permet de réaliser des pièces de géométries complexes en une seule étape.

La technologie MIM combine la grande flexibilité de design propre à l'injection des polymères avec les propriétés mécaniques propres aux matériaux. Elle permet également de fabriquer des pièces avec une porosité contrôlée.

Ces avantages font du MIM le procédé idéal pour la fabrication de pièces de petites tailles à partir de titane et de ses alliages tels les alliages de NiTi.

2 Buts

Le but de ce travail de diplôme est la fabrication de pièces poreuses en NiTi et de module d'élasticité voisin de celui de l'os. La porosité devra être ouverte et la taille des pores comprises entre 100 et 500 μm .

Les différentes étapes de ce travail sont les suivantes :

- Le regroupement et la recherche d'informations sur les alliages NiTi pour des applications biomédicales.
- L'étude de la technologie du moulage par injection de poudres MIM.
- L'étude approfondie du titane et de ses alliages.
- L'élaboration de liants thermoplastiques.
- La fabrication d'un feedstock, l'injection, le déliantage et le frittage des pièces en NiTi.
- La caractérisation de la microstructure (microscope optique et MEB), les mesures de la densité et des propriétés mécaniques des corps frittés.

3 Bases théoriques

3.1 Les alliages Ni-Ti

Le titane et ses alliages possèdent un rapport résistance mécanique / poids particulièrement élevée, une bonne résistance à la corrosion, et sont biocompatibles.

Les alliages de nickel-titane possèdent des propriétés superélastiques ou de mémoire de forme, qui dépendent étroitement de la composition et des traitements thermiques.

Les méthodes de fabrication traditionnelles pour ces matériaux sont coûteuses et consistent en général en plusieurs étapes telles que fusion, laminage ou extrusion à chaud, traitements thermiques sous vide, usinage par électroérosion, découpe laser et traitements de surface.

Récemment, le moulage par injection de poudres est devenu une alternative viable pour produire des pièces complexes en alliages de titane, grâce aux progrès dans la fabrication de poudres de haute qualité, au développement de nouveaux systèmes poudre-liant et à l'optimisation de cycles de déliantage et frittage.

3.1.1 Propriétés des alliages Ni-Ti

Le tableau 1 donne les principales propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'alliage Ni-Ti pour une composition équiatomique.

Propriétés	Valeur
Point de fusion [°C]	1250
Masse volumique [g/cm ³]	6.45
Chaleur spécifique [J/kg K]	490
Enthalpie [J/g]	3.2-28
Conductivité thermique [W/m K]	10-18
Résistivité électrique [Ohm m 10 ⁶]	0.5-1.1
Module de Young austénite [GPa]	83
Module de Young martensite [GPa]	28-41
Conductivité thermique [W*m-1*K ⁻¹]	16.7
Limite élastique en martensite [MPa]	150
Contrainte limite admissible austénite [MPa]	800-1100
Contrainte limite admissible martensitique [MPa]	800-1500
Coefficient de poisson	0.33
Allongement à la rupture austénite [%]	15-20
Allongement à la rupture martensite [%]	40-50

Tableau 1 : Propriétés du NiTi équiatomique. /16/

3.1.2 Alliages à mémoire de forme

Introduction

La notion de mémoire de forme (AMF) a été découverte en 1932 par CHANG et READ sur un alliage or-cadmium. En 1938, on observe cet effet sur un alliage de cuivre-zinc, puis en 1963 l'effet mémoire de forme a été mis en évidence sur un alliage de nickel-titane.

Les AMF présentent un comportement tout à fait différent des matériaux usuels.

L'appellation mémoire de forme ne recouvre qu'une partie des différents aspects du comportement qui dépend, avant tout, de la nature, du nombre et de la séquence des cycles de chargements thermomécaniques.

Un AMF se caractérise principalement par un diagramme d'état (σ/T) qui indique, selon les valeurs de la contrainte σ et de la température T , si l'on est dans le domaine austénitique, martensitique ou dans la zone de mélange.

Ces diagrammes d'états ont l'allure indiquée sur la figure 1.

En-dessous de la ligne $M_s M'_s$, le matériau est sous forme austénitique quelles que soient les valeurs de la contrainte et de la température.

Au dessus de la ligne $M_f M'_f$, le matériau est dans l'état martensitique et, entre les deux domaines précédents, le matériau est biphasé.

Selon le trajet du chargement par rapport aux frontières définies par les droites $M_s M'_s$ et $M_f M'_f$, on observe des réponses $\varepsilon(\sigma)$ ou $\varepsilon(T)$ tout à fait différentes, traduisant différents comportements regroupés en cinq classes :

- La super-thermoélasticité
- L'effet mémoire de forme simple sens
- L'effet mémoire double sens
- L'effet caoutchoutique
- L'effet amortissant

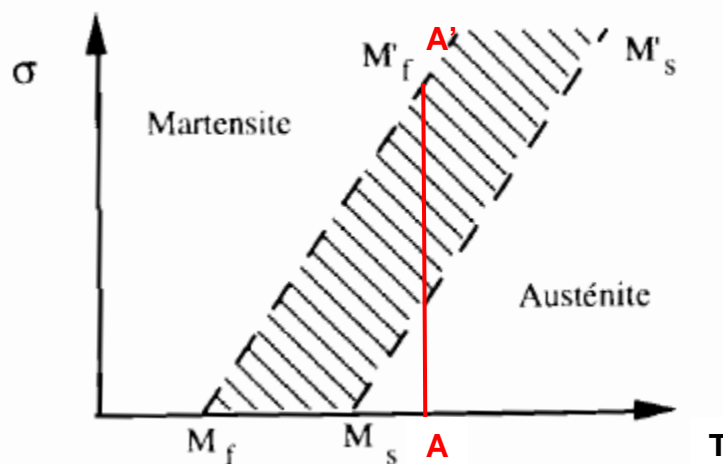


Figure 1 : Diagramme d'état pour la transformation Austénite --> Martensite. /10/

On trouve des AMF dans différentes familles d'alliages : les Ni-Ti, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Be, Au-Cd, Fe-Mn-Si.

La transformation martensitique

Le terme martensite désigne à l'origine le constituant de trempe dans les aciers, il provient de l'éminent métallurgiste allemand Adolf Martens. Si l'acier subit une trempe à partir de la phase haute température de nom austénite, celui-ci voit sa dureté augmentée.

La structure martensitique résulte d'une transformation du réseau cristallin se produisant en l'absence de diffusion atomique.

Dans les alliages NiTi, L'austénite de structure cubique centrée se transforme en une structure monoclinique. Les structures cristallines créées par de telles transformations sont appelées "martensites" et les transformations de réseau sans diffusion atomique sont appelées "transformations martensitiques".

La transformation martensitique se produit quand l'énergie libre de la martensite est inférieure à celle de l'austénite, ceci se réalise pour les températures inférieures à une température critique T_0 . La phase ayant l'énergie libre la plus stable est la plus stable. Cependant, on observe que la transformation martensitique ne débute pas exactement à T_0 mais à une température légèrement plus faible, notée M_s (Martensite start) car d'autres facteurs énergétiques interviennent.

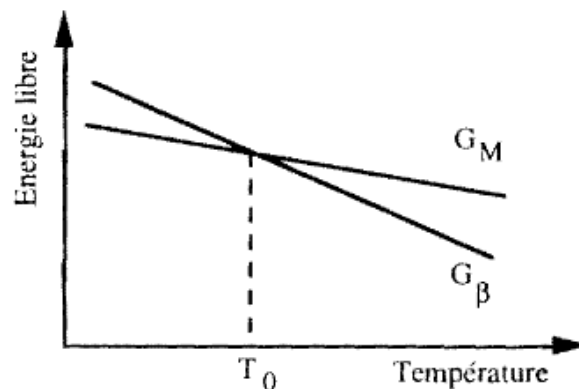


Figure 2: Mécanisme de la transformation martensitique /10/

Dans les AMF, la phase haute température est appelée austénite tandis que la phase basse température est appelée martensite. La transformation martensitique commence à la température M_s (Martensite start) et se termine à la température M_f (Martensite finish). A l'inverse, la transformation austénitique débute à la température A_s (Austénite start) et finit à la température A_f (Austénite finish). /10/

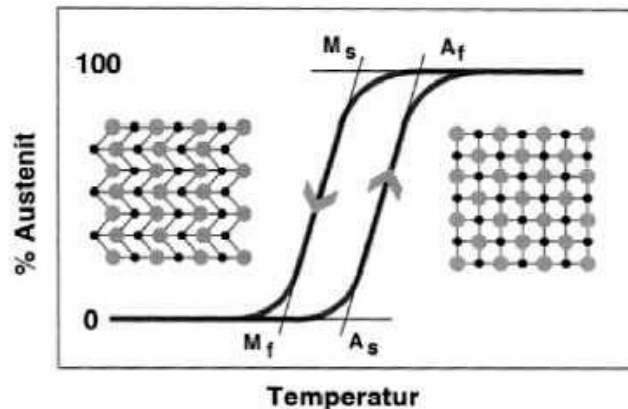


Figure 3: Mécanisme de la transformation martensitique. /21/

La superélasticité

Appelée également super-thermoélasticité ou pseudo-élasticité, cette classe de comportement doit son appellation au fait que les alliages à mémoire de forme peuvent se déformer de façon réversible de plusieurs %. Ce comportement est observé lorsque la droite de chargement σ (T) traverse le domaine biphasé (A + M).

Deux cas sont possibles :

1. Application d'une contrainte croissante dans des conditions isothermes ($T > M_f$) à partir d'un point (σ, T) initialement dans le domaine austénitique. Dans ce cas, on obtient un diagramme (σ, ϵ) pour la charge et la décharge. La courbe de traction comprend trois domaines :
 - De l'origine à σ_s , le comportement est élastique.
 - De σ_s à σ_f , la déformation provient de la transformation martensitique.
 - A partir de σ_f , le comportement élastique est celui de la martensite.

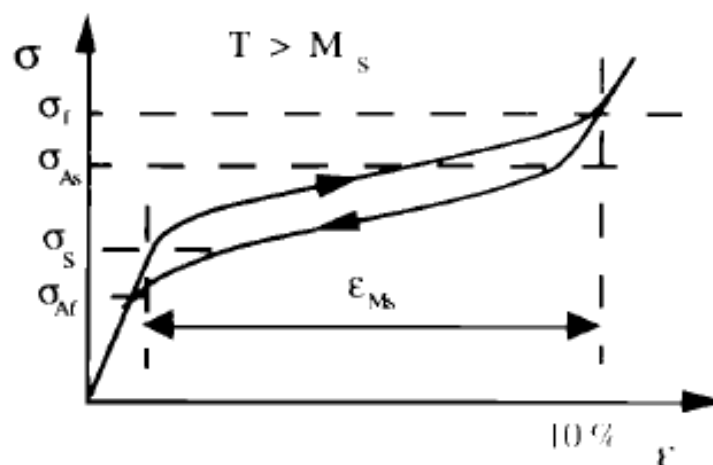


Figure 4 : Courbe de traction d'une éprouvette monocristalline pendant la transformation sous contrainte. /10/

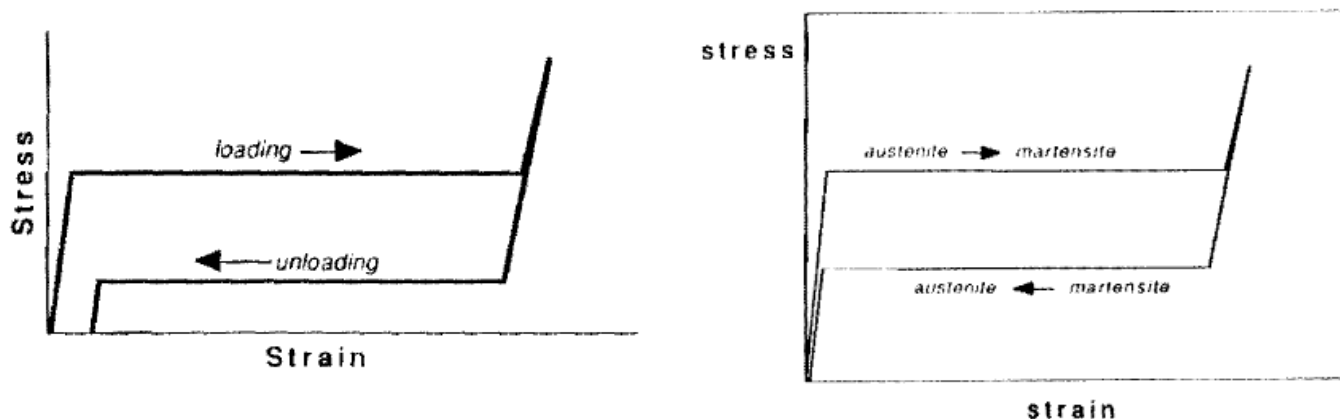


Figure 5 : Transformation de phase en fonction de la contrainte. /12/

2. Refroidissement sous contrainte constante à partir d'un point (σ, T) initialement dans le domaine austénitique.
 La courbe (ϵ, T) possède l'allure indiquée sur la figure 6.

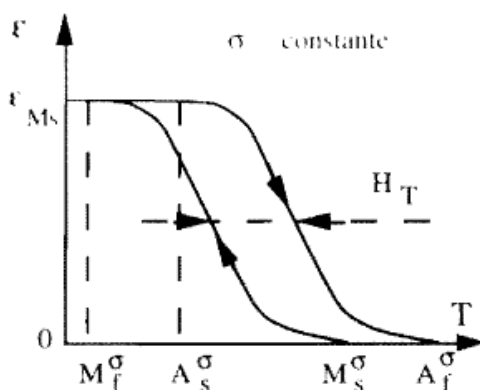


Figure 6 : Effet super-thermique à contrainte constante. /10/

On définit selon la norme NF A 51-080 relative aux AMF :

- Le point Ms: la température d'apparition de la martensite au cours du refroidissement d'un AMF austénitique.
- Le point Mf : la température pour laquelle toute trace de phase austénitique a disparu, l'AMF étant devenu martensitique à 100 %.
- Le point As: la température d'apparition de l'austénite au cours du réchauffage d'un matériau martensitique.
- Le point Af : la température pour laquelle toute trace de phase martensitique a disparu, l'AMF étant devenu austénitique à 100 %.
- M_s^σ , A_s^σ , M_f^σ , A_f^σ comme étant les températures définies ci-dessus pour des transformations sous contrainte σ .
- H_s et H_T comme étant l'hystérésis en contrainte à température constante et en température en contrainte constante.

Dans le cadre de ce travail de diplôme, l'aspect recherché est le comportement superélastique, c'est pourquoi les quatre autres classes de comportements ne seront pas développées.

Influence des éléments d'alliages

Les alliages Ni-Ti sont aujourd'hui les AMF les plus utilisés dans les applications industrielles. Leur emploi dans de nombreux domaines s'explique par leurs excellentes propriétés. Ils possèdent une bonne résistance à la corrosion, ils sont ductiles et biocompatibles.

L'adjonction d'un troisième élément tel que le cuivre ou le niobium permet de modifier l'hystérésis du matériau en contrainte et en température.

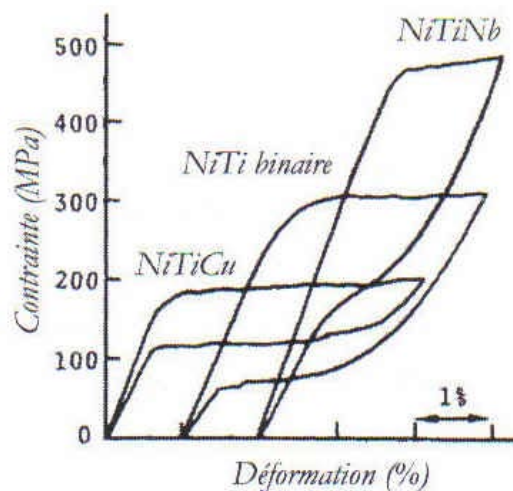


Figure 7 : Modification de l'hystérésis due à l'adjonction de Cu ou Nb. /16/

L'adjonction d'un autre (troisième) élément permet de :

- Baisser les températures de transformation (Fe, Cr, Co, Al).
- Augmenter les températures de transformation (Hf, Zr, Pd, Pt, Au).
- Rigidifier la matrice de NiTi (Mo, W, O, C). /2/

Diagramme de phase

Le diagramme d'équilibre en figure 8 permet de situer la phase NiTi recherchée pour ses propriétés de mémoire de forme et de superélasticité aux alentours de la composition atomique de 50% de chaque élément d'alliages.

La zone de solution solide NiTi s'amincit lorsque la température diminue, il est donc possible de créer des intermétalliques fragilisants indésirables lors du refroidissement. Parmi ces intermétalliques nous pouvons trouver le Ti_2Ni , le $TiNi_3$ ou encore l'intermétallique métastable Ni_4Ti_3 .

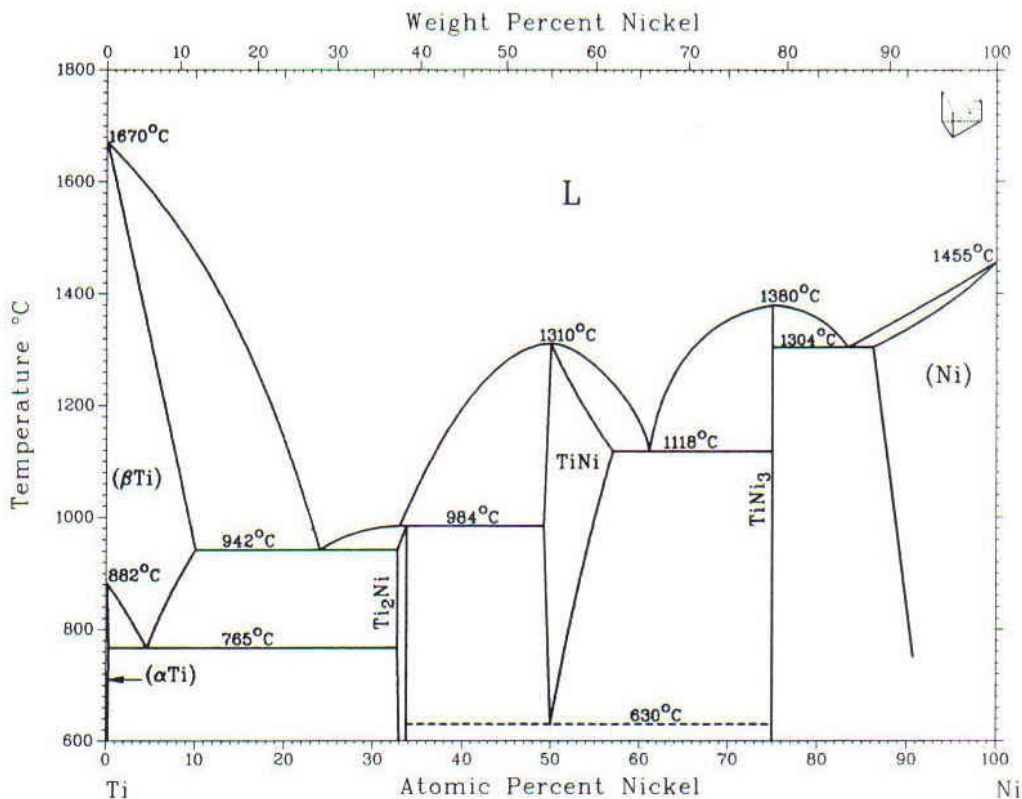


Figure 8 : Diagramme de phase du NiTi. /18/

Pour un effet mémoire de forme à température ambiante il faut diminuer le pourcentage de nickel dans la composition, tandis que pour un effet superélastique, il faut augmenter le pourcentage de nickel de la composition. Ces deux tendances sont visibles sur la figure 9 ci-dessous.

C'est pourquoi la composition des poudres métalliques du travail de diplôme est de 51% atomique de nickel et de 49% atomique de titane.

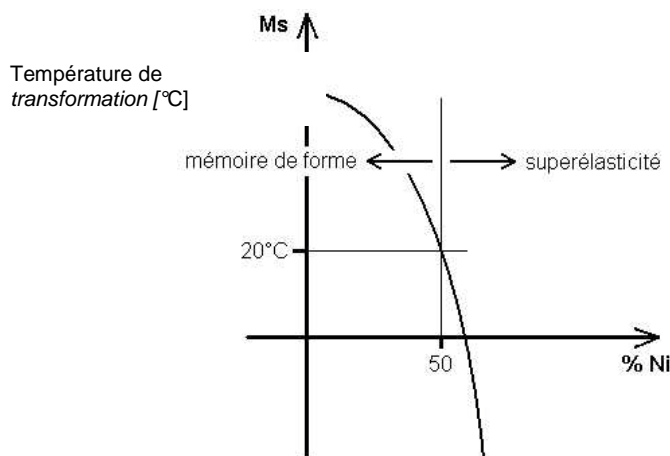


Figure 9 : Température de transformation en fonction de la concentration en Ni dans les alliages Ni-Ti. /3/

3.2 Le moulage par injection de poudres

3.2.1 Le principe

Le moulage par injection de poudres (PIM) est un procédé utilisé pour la production de pièces en métal et ou céramique de petites dimensions. De la poudre est mélangée à un liant, cet ensemble poudre-liant est injecté dans un moule. Le corps vert obtenu est ensuite délianté et fritté.

Cette technologie permet l'obtention de pièces compliquées dans une vaste gamme de matériaux difficiles à mettre en forme par d'autres procédés.

Les avantages de cette technologie expliquent pourquoi elle est employée dans de nombreux secteurs d'activités tels : l'automobile, la chimie, l'aéronautique, le biomédical, l'armement, la lunetterie ou l'industrie du luxe.

3.2.2 Les étapes du procédé

1. Le mélange :
La première étape consiste à mélanger les poudres métalliques et ou céramiques de bases avec un liant thermoplastique à l'aide d'un mélangeur. Dans le cadre de ce travail pratique, les pourcentages volumiques retenus sont de 60% de poudre métallique et 40% de liant thermoplastique.
2. La granulation :
La deuxième étape consiste à former des granulés du mélange de poudre et de liant à partir d'un granulateur.
3. L'injection :
La troisième étape est l'injection. Les granulés du feedstock sont injectés dans un moule afin d'obtenir des corps vert.
4. Le déliantage :
La quatrième étape est le déliantage qui consiste à éliminer le liant contenu dans le corps vert. Cette opération s'effectue soit par dissolution dans un solvant soit par traitement thermique. Le déliantage par traitement thermique s'effectue généralement à des températures d'environ 220 °C. Le corps obtenu après déliantage est appelé « corps brun ».
5. Le frittage :
La cinquième étape est le frittage qui consiste en un traitement à haute température et qui permet d'augmenter la densité du matériau en soudant les grains de poudre entre eux ce qui a pour effet d'éliminer les porosités et d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau fritté. Le frittage donne lieu à un retrait d'environ 15%.

Les différentes étapes du procédé sont représentées dans le schéma en figure 10.

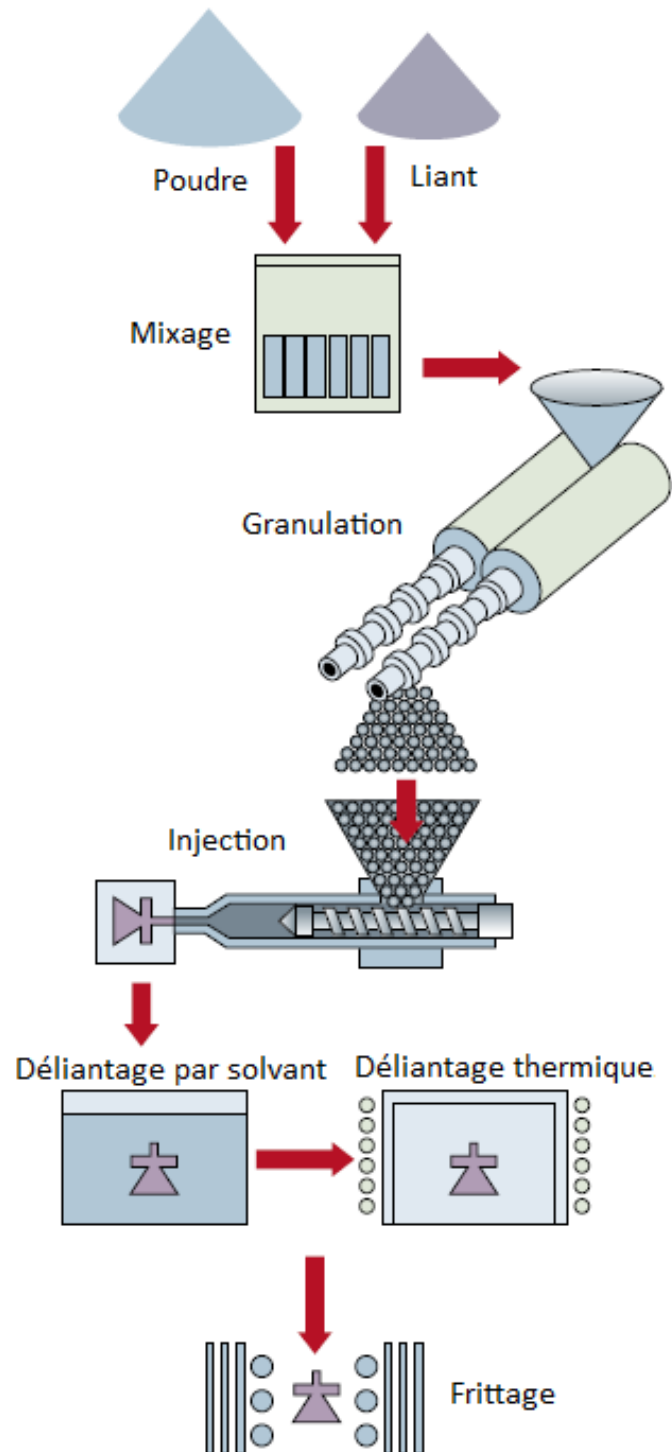


Figure 10 : Procédé du moulage par injection montrant l'évolution de la poudre et du liant en une pièce finale frittée. /17/

3.2.3 Avantages et inconvénients du PIM

La fabrication de pièces métalliques par les méthodes classiques de technologie des poudres tels que le pressage-frittage rencontre des inconvénients de taille tels que :

- Densité limitée aux alentours de 90%
- Formes réalisables relativement simples
- Tolérances peu serrées

Les avantages du moulage par injection des poudres sont :

Densité élevée : Les pièces produites avec le procédé PIM auront des densités de l'ordre des 98% suivant la qualité du procédé et des poudres employées.

Précision accrue : Les tolérances usuelles sont de $\pm 0,5\%$ de la dimension, voire $\pm 0,3\%$ sur des côtes ciblées, ce qui permet l'obtention de pièces en une fois "near net shape" sans procéder à une calibration ou à des usinages supplémentaires.

Complexité élevée de forme : Le procédé, basé sur l'injection permet la réalisation de pièces aux géométries compliquées

Grande série : Une fois le moule et les paramètres d'injection optimisés, il est facile de produire de grandes séries de pièces avec une cadence de production élevée.

Très bonne reproductibilité : Le PIM permet une très bonne reproductibilité du processus et donc des pièces.

Propriétés améliorées

Les caractéristiques de résistance à la traction, élongation et dureté sont supérieures à ceux obtenus en compression frittage et équivalents aux résultats obtenus par forgeage. Les propriétés magnétiques sont aussi améliorées.

Plus de liberté dans la conception : Le PIM offre une flexibilité de conception similaire à celle du moulage par injection de plastique, en produisant des pièces géométriquement complexes qui ne peuvent pas être produites par la PM (pressage-frittage).

Réduction d'usinage : La technologie PIM permet d'obtenir des pièces aux cotes plus serrées ce qui évite en grande partie les recalibrations et les usinages, donc un gain de temps et une économie d'argent.

Grande gamme de matériaux injectables : Il est possible d'injecter un grand nombre de métaux, de céramiques et d'alliages intermétalliques. Les aciers sont les matériaux les plus utilisés mais l'invar, l'aluminium, les métaux précieux, le molybdène ainsi que les alliages de titane, fer-nickel, les superalliages à base de nickel peuvent aussi être injectés.

Aspect : Les états de surface obtenus (0.4 - 0.8 μ m) sont meilleurs que ceux réalisables par PM (2 μ m), ils sont comparables aux états de surface résultants de l'usinage.

Le moulage par injection de poudre PIM présente cependant quelques inconvénients, à savoir:

Coût de l'outillage élevé : Le coût de l'investissement de base est très important, ce qui rend quasi impossible une fabrication de petite série à des prix compétitifs.

Limitations des épaisseurs : Le diamètre des trous doit être supérieur à 0.4 mm. Les épaisseurs de paroi doivent se situées entre 0.3mm et 30mm. Les épaisseurs sont limitées par le procédé d'injection mais aussi par le déliantage, plus la pièce est épaisse, plus le déliantage sera compliqué.

Limitation de la masse : La masse des pièces obtenues par PIM se situe entre 0.003kg et 0.2kg. Cette limitation est liée à la restriction d'épaisseur des parois.

Design des pièces : Comme les procédés d'injections, le PIM demande une réflexion sur la conception des pièces, l'épaisseur des parois doit être constant, les angles vifs doivent être évités, la pièce doit pouvoir être démoulable.

Aspect : La présence du point d'injection et d'un plan de joint doit être prise en compte dans l'aspect final ou fonctionnel de la pièce.

En résumé, la technologie PIM permet la fabrication de pièces à géométrie compliquée dans des plages de tolérances serrées. Le recours à cette technologie devient avantageux dans la production de grandes séries de pièces complexes.

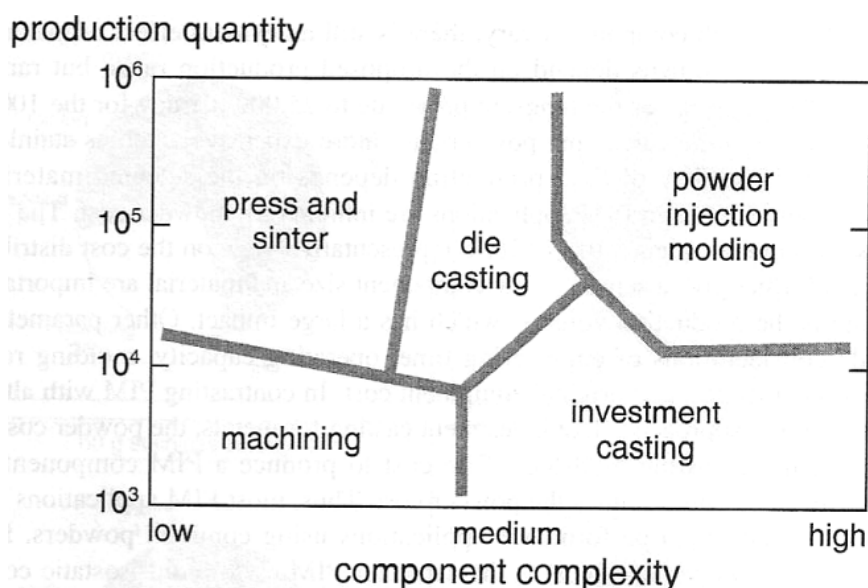


Figure 11 : Divers procédés de fabrication en fonction du nombre de pièces et de leur complexité. /1/

3.2.4 Les poudres PIM

Les poudres métalliques et ou céramiques pour le PIM sont plus fines que celles utilisées dans d'autres technologies des poudres. Leur taille idéale étant entre 2 et 20 μm . La raison est que les poudres fines se frittent plus rapidement que celles de grande taille. Par contre, elles ont tendance à s'agglomérer ce qui entraîne des problèmes d'écoulement lors de l'injection.

Les techniques de fabrication des poudres les plus adaptées sont l'atomisation par gaz ainsi que la méthode carbonyle. L'atomisation par gaz a l'avantage de produire des poudres de forme sphérique mais elle est chère. Les poudres sphériques possèdent une bonne compactibilité ainsi qu'une haute coulabilité.

La production de pièces par technologie PIM avec des poudres de formes irrégulières est aussi possible.

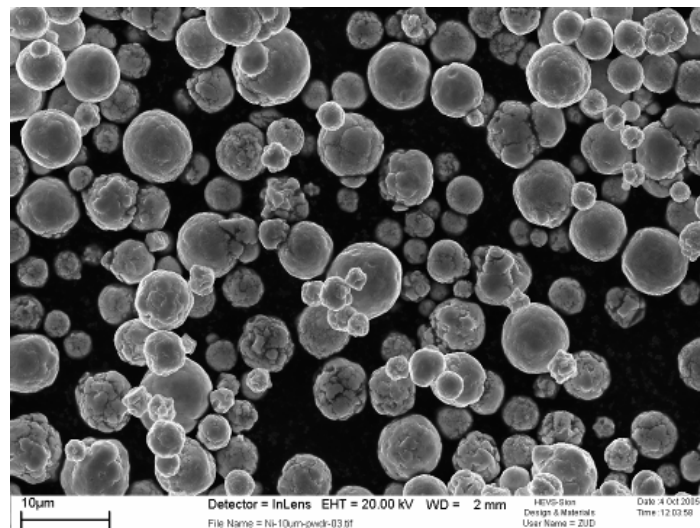


Figure 12 : Photo de la poudre de nickel employée, obtenue par procédé carbonyle.

3.2.5 Les liants PIM

Rôle du liant

Le liant est un composant temporaire, il rend la masse injectable homogène en remplissant les espaces vides entre les grains de poudre et en facilitant leur mouvement.

Il est le vecteur d'adhésion des particules entre elles, il rigidifie le corps vert avant l'étape de frittage.

Il faut procéder à un déliantage pour l'éliminer.

Bien qu'il n'ait pas d'influence majeure sur la composition finale, il a une influence considérable dans le succès de l'injection. /1/

Quantité de liant

- Peu de liant : Viscosité insuffisante pour permettre une bonne homogénéisation donc difficile à injecter.
- Trop de liant : Risque d'altérer la forme de la pièce lors du déliantage.

Caractéristiques désirées du liant

Caractéristiques d'écoulement

- Faible viscosité à la température de mélange et à la température de moulage
- Résistance et rigidité après la mise en forme
- Faible poids moléculaire pour pouvoir se dégrader facilement lors du déliantage

Interaction avec la poudre

- Bonne mouillabilité
- Bonne adhésion avec la poudre
- Pas de réactivité chimique avec les poudres
- Bon comportement au démoulage

Déliantage

- Produits de décomposition non corrosifs, non toxiques
- Pas de résidus après décomposition
- Température de décomposition supérieure à la température de mélange et de mise en forme
- Température de décomposition inférieure à la température de frittage

Fabrication

- Coûts réduits, disponibilité, sécurité
- Faible absorption d'eau, non volatile
- Haute résistance et rigidité
- Bonne stabilité chimique

Composition du liant

Le liant contient habituellement trois ou quatre composants pour éviter la déformation ou la fissuration de la pièce pendant le déliantage.

Le liant est composé de :

- Un polymère principal (backbone) : Il régit la viscosité. Il apporte la cohésion après le moulage et donne la rigidité au corps vert. Il améliore le comportement de déliantage. Exemples : PP, PE, PS, PA.
- Les cires et les huiles : ces composants lubrifient et permettent un meilleur écoulement donc une meilleure coulabilité lors de l'injection. Exemples : cire de paraffine, huile, eau.
- Les agents de surface : ils améliorent la mouillabilité de la poudre par le liant Exemples : acide stéarique, oléique, phtalique et leurs esters.

3.2.6 Le feedstock

Le mélange sous forme de granulés de poudre-liant prêt à être injecté s'appelle "feedstock".

Le feedstock est caractérisé par plusieurs paramètres :

- Les caractéristiques de la poudre
- La composition du liant
- Le rapport massique ou volumique de poudre-liant
- La méthode de mélange
- La technique de granulation.

Objectifs

L'objectif à atteindre pour obtenir un bon feedstock est l'homogénéisation du système poudre-liant. Pour obtenir un mélange homogène, il faut garantir que chaque grain de poudre soit recouvert de liant. En cas d'agglomération des grains de poudres entre eux, il faut détruire les agglomérats par des forces de cisaillement. La qualité de la pièce moulée dépend donc avant tout de la qualité des granulés.

Moyens de production

Le mélange et la granulation peuvent être réalisés de plusieurs manières :

- Double extrudeur à vis
- Mélangeur à lames sigma
- Granulateur à rouleaux (laminoir)

Composition et quantités

Le feedstock est composé de poudres métalliques et ou céramiques ainsi que du liant.

La composition typique d'un feedstock est de 60% volumique de poudre et 40% volumique de liant. /17/



Figure 13: Granulés de feedstock. /2/

3.2.7 L'injection

L'injection des pièces par technologie PIM se fait sur les mêmes machines que l'injection des polymères thermoplastiques.

Objectifs

Obtenir la géométrie désirée avec une distribution des grains de poudre le plus homogène possible afin de garantir des propriétés homogènes des pièces frittées.

Pour cela, la masse à injecter doit avoir une faible viscosité pour assurer un flux de matière dans toute la cavité afin de bien remplir le moule.

Le but recherché est de produire des pièces à bas coûts avec un cycle le plus court possible. De telles contraintes demandent une excellente compréhension des machines et du processus d'injection.

Etapes

L'injection de pièces se subdivise en six étapes, durant ces étapes, le feedstock est maintenu en température par des cops de chauffe situés à l'extérieur de la vis d'injection. La mise en température permet de diminuer la viscosité du feedstock pour le rendre injectable.

1. Accostage : La buse est accostée contre le moule, la matière est déjà dosée dans la vis d'injection.
2. Injection : La vis avance et pousse la masse dans le moule.
3. Maintien en pression : La pression est maintenue durant le refroidissement de la pièce de façon à compenser les retraits de solidifications.
4. Refroidissement : La pièce est refroidie dans le moule de façon à obtenir un corps vert compact lors du démoulage.
5. Dosage : La matière est dosée par la rotation et le recul de la vis d'injection.
6. Ouverture du moule : Le moule est ouvert par recul du ponton, la pièce est ensuite injectée.

Les différentes étapes de l'injection sont résumées dans la figure 14.

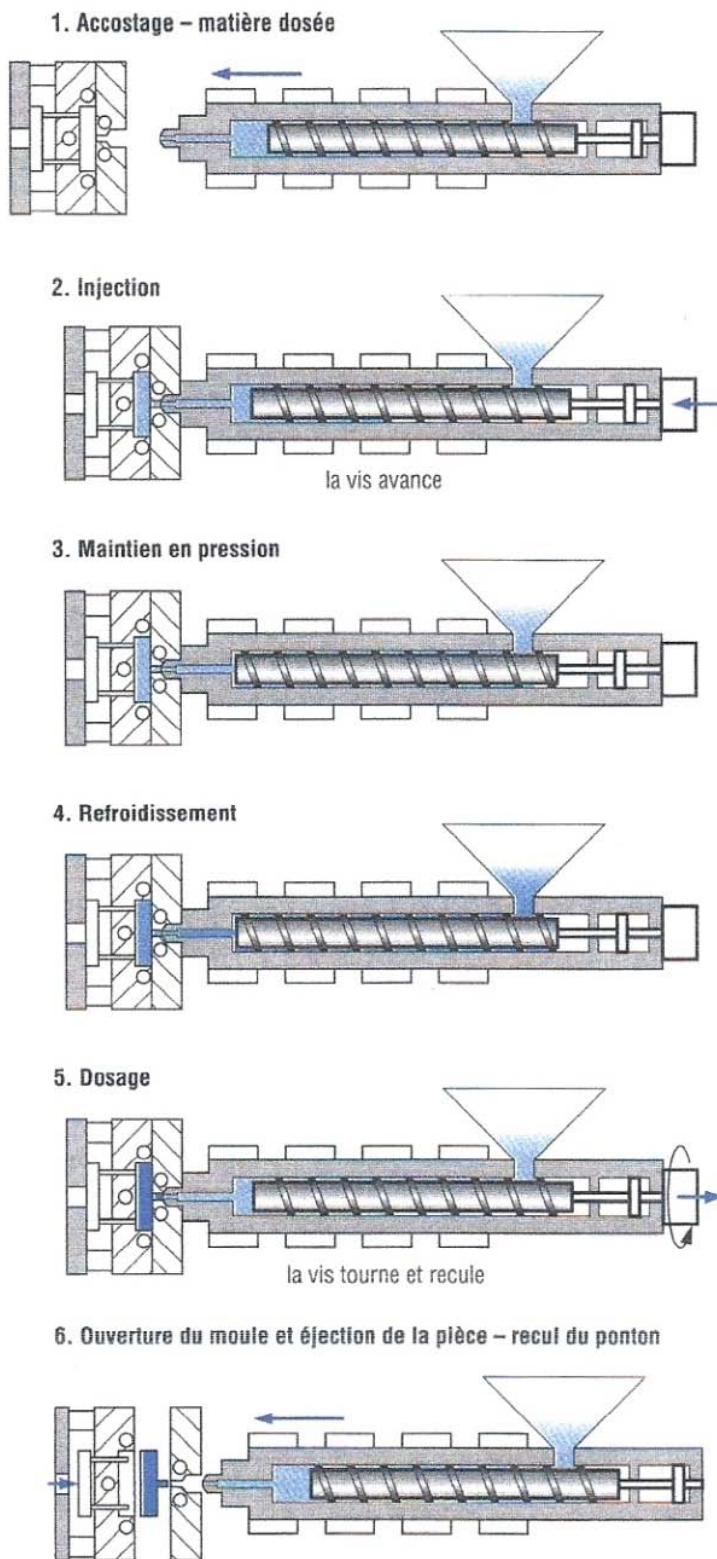


Figure 14: Description d'un cycle d'injection

3.2.8 Le déliantage

Le déliantage est une étape très délicate du procédé PIM. Il faut effectuer une élimination complète du liant sans pour autant induire de contaminations ou de contraintes supplémentaires dans la pièce qui pourraient la déformer.

Le temps de déliantage augmente avec l'épaisseur de la pièce moulée, ce qui limite dans certains cas les épaisseurs réalisables.

Après élimination du liant, la pièce obtenue est appelée « corps brun ». Le corps brun est extrêmement fragile car les forces de cohésion qui le maintiennent sont très faibles. Le corps brun ne possède que très peu de liant donc de cohésion.

C'est pourquoi dans de nombreux cas, l'étape de frittage commence généralement avant la fin du déliantage. Dans les déliantages par dégradations thermiques, le déliantage fait partie du cycle de frittage.

La méthode de déliantage est généralement choisie selon la nature du liant utilisé. Il y a trois méthodes principales de déliantage, à savoir :

Déliantage par dégradation thermique

Le déliantage par dégradation thermique consiste à chauffer le corps vert jusqu'à ce que tout le liant se soit évaporé. Ce procédé nécessite une lente montée en température pour éliminer un à un tous les composants du liant et ainsi créer une porosité ouverte. Cette porosité ouverte va permettre l'évacuation du liant au cœur de la pièce. Un chauffage trop rapide peut provoquer des fissurations dans la pièce par le simple fait qu'il n'y a pas de porosité ouverte en surface pour permettre au liant de s'évacuer.

Déliantage par immersion dans un solvant

Le déliantage par dissolution dans un solvant consiste simplement à dissoudre une fraction du liant par l'intermédiaire d'un solvant tel que le trichloréthane, l'heptane ou l'hexane dans le but d'ouvrir des porosités. Le reste du liant est ensuite évacué par dégradation thermique. Cependant, ce procédé nécessite la manipulation de solvants parfois toxiques et l'obligation de sécher les pièces avant le frittage en fait une méthode coûteuse.

Déliantage par réaction catalytique

Dans le cas d'un feedstock à base de polyacétal, de l'acide nitrique ou oxalique sous forme de vapeur est employé comme catalyseur pour activer la dégradation du liant. Une réduction du temps de déliantage est alors possible tout en évitant la formation de fissures. Des équipements ont été conçus de manière à enchaîner les étapes de déliantage et de frittage.

3.2.9 Le frittage

Le frittage est le processus qui permet de passer du corps brun à un corps dense que l'on appelle "corps fritté". Un retrait volumique de l'ordre de 15% est observé lors de cette étape comme nous pouvons le constater sur la figure 15 :

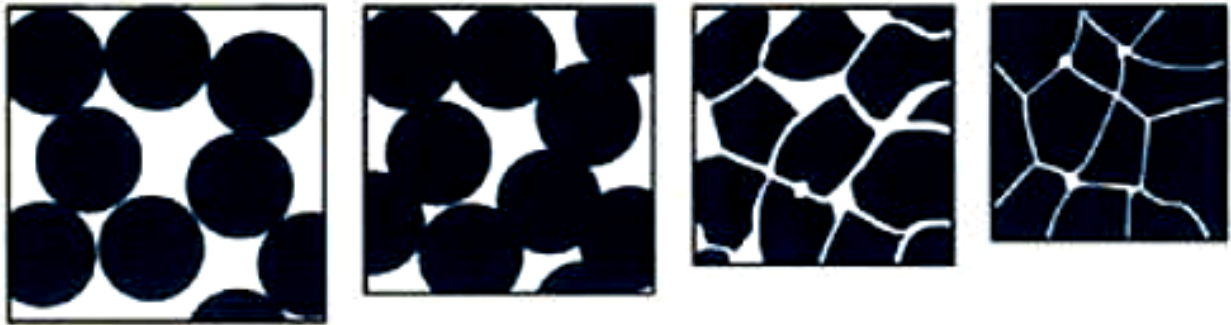


Figure 15 : Processus de frittage. /17/

Après frittage, les pièces acquièrent une densité de l'ordre de 98% de la densité théorique et leurs propriétés mécaniques sont comparables à celles des produits massifs.

3.3 Porosité

La porosité joue un rôle prépondérant dans le domaine biomédical elle permet d'abaisser le module de Young du matériau pour se rapprocher de celui de l'os afin de limiter les risques de stress shielding. La porosité permet aussi de faciliter l'ostéointégration.

L'os comprend deux parties, une enveloppe extérieure appelée os cortical avec un module de Young de 20 à 30 GPa et une partie intérieure appelée os spongieux avec un module de Young de 70 à 80 MPa. Le module de Young d'un implant devrait donc se rapprocher des 20 à 30 GPa.

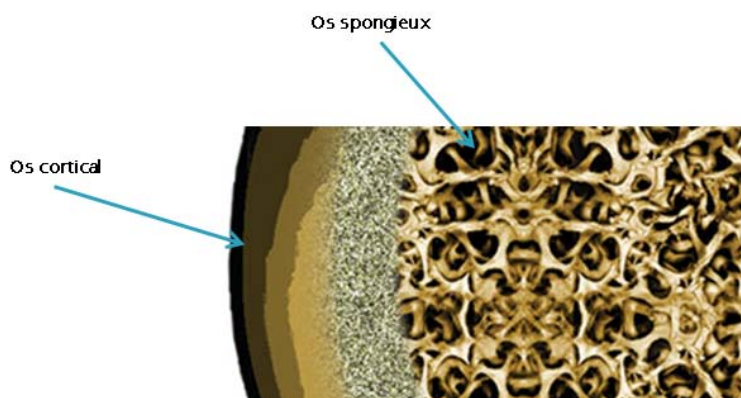


Figure 16 : Structure d'un os

Le module élastique des alliages nickel titane se situe aux alentours de 83 GPa pour la phase austénitique et de 28 à 41 GPa dans la phase martensitique. Cette différence de module d'élasticité entre l'os et le matériau de l'implant peut provoquer un phénomène de stress shielding. Lorsque l'implant est plus résistant que l'os, les contraintes mécaniques seront reprises par l'implant et non par l'os. Tel un muscle non sollicité, l'os va se résorber et se fragiliser d'où l'importance de la porosité afin d'adapter le module de Young de l'alliage de l'implant.

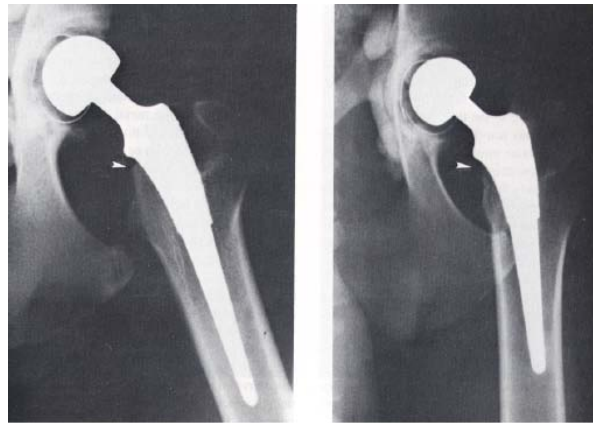


Figure 17 : Illustration du stress shielding sur un fémur de chien

La deuxième raison pour laquelle la porosité s'avère nécessaire est la facilitation de l'ostéointégration. Un implant parfaitement dense et lisse ne permettrait pas au tissu osseux de s'y attacher. Une porosité optimale favorise la croissance du tissu osseux dans l'implant facilitant son accroche ainsi que son intégration.

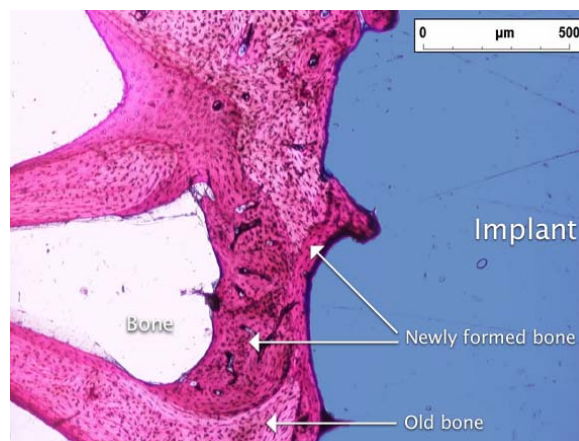


Figure 18 : Croissance osseuse à l'interface d'un implant

4 Equipements

Dans ce travail de diplôme, les équipements suivants ont été utilisés.

4.1 Balances

4.1.1 Balance Sartorius QS 16-000V2.

- Fabricant : Sartorius
- Modèle : QS 16-000V2
- Spécifications :

Plage de mesure :	0 – 16'000g
Précision de mesure :	± 1g



Figure 19 : Balance Sartorius

La balance Sartorius a été utilisée pour la pesée du feedstock.

4.1.2 Balance Mettler Toledo Excellence XS 100

- Fabricant : Mettler
- Modèle : Toledo Excellence XS 100
- Spécifications :

Plage de mesure :	0 – 1010g
Précision de mesure :	± 0.001g



Figure 20 : Balance Mettler Toledo

La balance Mettler Toledo se trouve dans la boîte à gant.

4.1.3 Balance Mettler PM 480 DeltaRange

- Fabricant : Mettler
- Modèle : PM 480 DeltaRange
- Spécifications :
 - Plage de mesure : 0 – 400g
 - Précision de mesure : $\pm 0.001g$



Figure 21 : Balance Mettler PM 480 DeltaRange

La balance Mettler PM 480 DeltaRange a été utilisée pour la pesée du feedstock et le suivi de la masse des échantillons tout au long du TD.

4.1.4 Balance PERKIN – ELMER AD4 – Autobalance

- Fabricant : PERKIN – ELMER
- Modèle : AD4 – Autobalance
- Spécifications :
 - Plage de mesure automatique : 0 à 1 g
 - Précision : $\pm 0.2 \mu g$
 - Répétabilité :
 - $\pm 0.006 \text{ mg}$ pour 1mg
 - $\pm 0.006 \text{ mg}$ pour 10mg
 - $\pm 0.2 \text{ mg}$ pour 100mg

Température d'utilisation : 15 à 35 °C



Figure 22 : Balance PERKIN-ELMER AD4-Autobalance

Remarque

La balance PERKIN - ELMER AD4 – Autobalance est employée pour la mesure de masse des échantillons employés en DSC.

4.2 Boîte à gants

La boîte à gants est destinée à la manipulation de produits sensibles aux composants atmosphériques tels qu'O₂ et H₂O. Elle permet de manipuler les poudres dans une atmosphère gazeuse neutre d'argon.



Figure 23 : Boîte à gants P(BOX)

Principe de fonctionnement

La boîte à gants fonctionne en boucle fermée sous gaz neutre d'argon.

Pour purifier le gaz neutre de l'oxygène et de l'humidité, un ventilateur situé au sommet de la paroi gauche de la boîte à gants fait circuler le gaz dans un réacteur de purification. Le gaz neutre purifié retourne dans la boîte à gants.

Les charges de purification se présentent sous la forme de granulés, avec le temps elles se saturent et perdent de leur efficacité. Il est possible de lancer un cycle de régénération du réacteur sans le démonter de la boîte à gants. Pour régénérer le réacteur, il suffit de chauffer ce dernier sous un flux d'hydrargon (gaz composé d'argon et d'hydrogène), l'humidité et l'oxygène retenue par les granulés sont évacués par une purge sous forme d'eau.

La boîte à gants P(BOX) fonctionne en surpression par rapport à la pression ambiante. Pour protéger la poudre, la boîte fonctionne en légère surpression. La surpression est comprise entre 10 et 30 mbar.

La régulation de pression fonctionne à partir du moment où la boîte à gant est mise sous tension. La régulation de pression fonctionne par rapport à deux seuils : un seuil bas de 10 mmCE réglé par un pressostat et un seuil haut de 30 mmCE dépendant de la quantité d'huile contenue dans une garde hydraulique.

- Fabricant : JACOMEX
- Modèle : P(BOX) – T4
- Spécifications : Boîte à gants compacte sous gaz neutre purifié
Elimination O₂
Alimentation principale : 220 V, 50 Hz
Gaz neutre d'argon

Besoin en pression / débit : 2 bar
Qualité du gaz neutre : O₂ < 5 ppm
H₂O : < 5 ppm

Raccord en tuyau souple : 4-6 mm
Connexion permanente
Gaz de régénération azote, gaz de purification argon

La boîte à gants est également munie d'une balance Mettler Toledo

4.3 Mélangeur *TURBULA T2C*

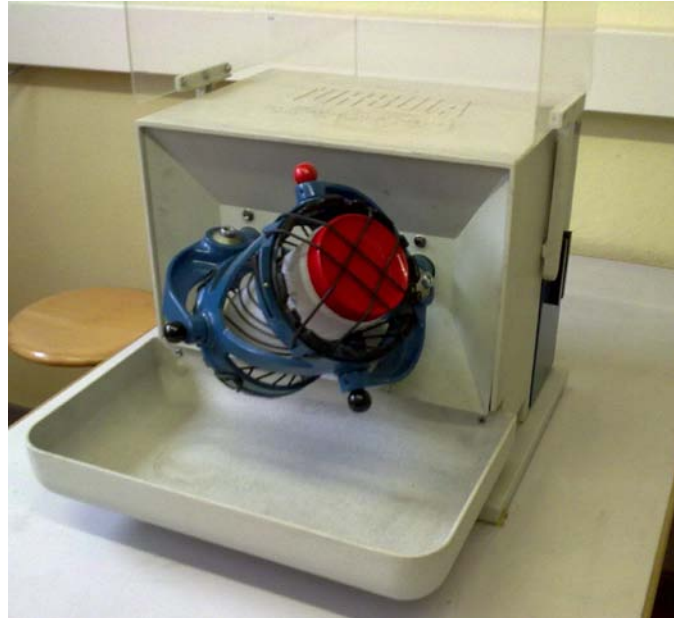


Figure 24 : Mélangeur Turbula

Principe de fonctionnement

Le mélangeur TURBULA est utilisé pour le mélange homogène de poudres de densités et granulométries différentes. L'efficacité du mélangeur TURBULA est basée sur l'application de la rotation, la translation et l'inversion selon la théorie géométrique Schatz dans les techniques de mélange.

Le récipient de mélange est soumis à un mouvement tridimensionnel, appliquant continuellement aux substances des mouvements opposés et rythmiques. Les performances de mélange les plus exigeantes sont obtenues dans un temps réduit

- Fabricant : Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik
- Modèle : TURBULA T2C
- Spécifications : Alimentation principale : 3 x 380 V, 50Hz
Puissance moteur : 180 W

Vitesse de rotation : 23/34/49/72/101 min⁻¹

Dimensions des récipients avec tendeurs : max. Ø
130x215

Charge maximale container y compris : 10 kg

4.4 Mélangeur pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2

Le mélangeur-pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2 sert à mélanger et granuler le feedstock. Son rôle est d'assurer l'homogénéité du mélange poudre-liant afin d'obtenir un enrobage optimal des poudres par le liant thermoplastique. Il est composé de deux lames sigma qui tournent en sens inverse et cisailent la masse.

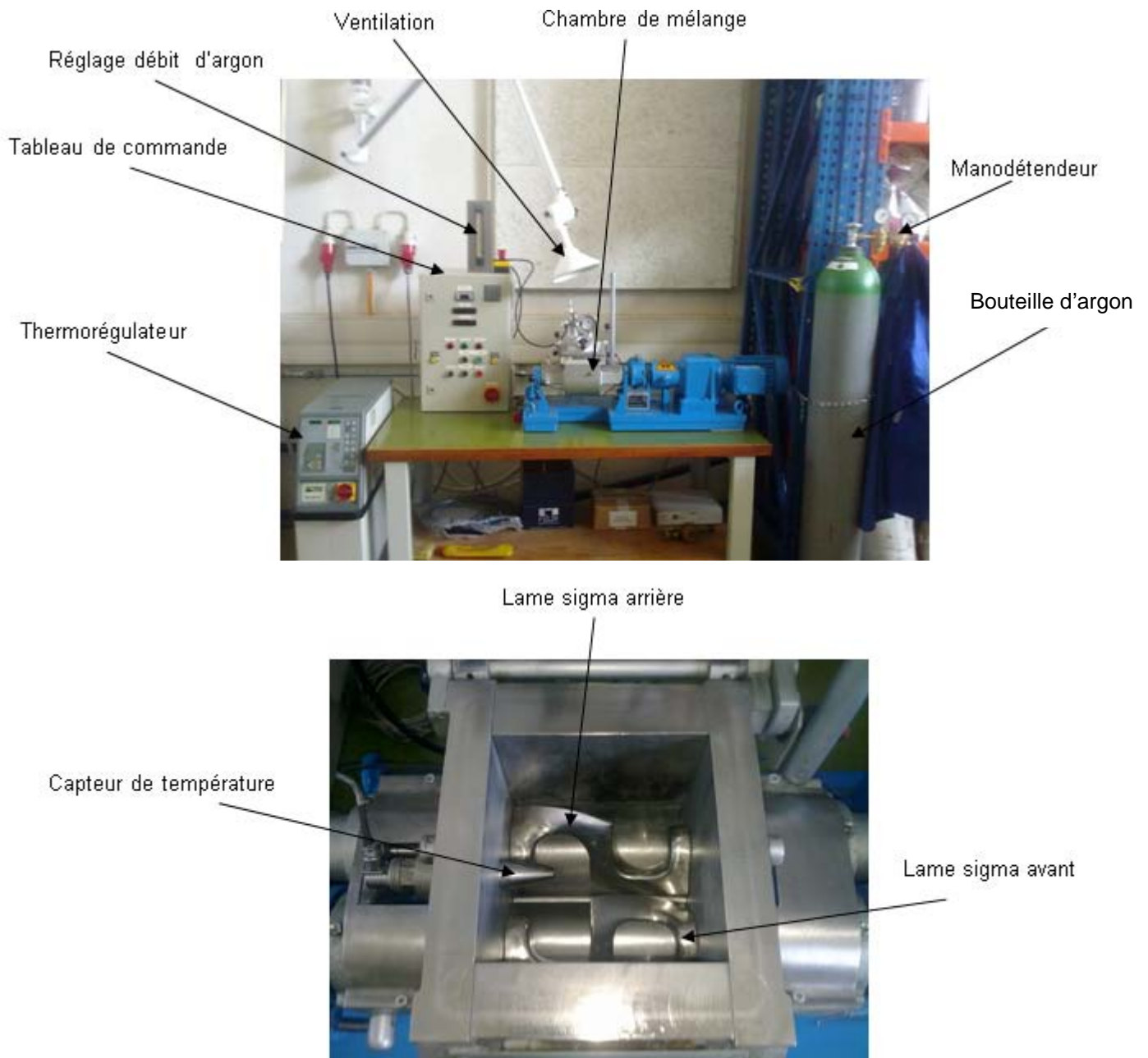


Figure 25 : Mélangeur-pétrisseur Coperion LUK 1.0 K 2

Principe de fonctionnement

Le mélange et la granulation peuvent se résumer en sept étapes :

1. Remplir la chambre de mélange d'argon.
2. Préchauffer les poudres
3. Mélanger le liant
4. Maintenir en température et mixtionner la masse
5. Refroidir la masse
6. Broyer la poudre
7. Tamiser la poudre obtenue vérifier sa calibration

Ces six étapes seront développées en détail dans la partie 5 (préparation du feedstock).

Le réglage de la vitesse de rotation se fait sur le tableau électrique et correspond à la lame avant.

La consigne de température est réglée sur le thermorégulateur hydraulique HB-THERM connecté au mélangeur. Le capteur de température dans la chambre de mélange permet un retour d'information sur le tableau électrique.

Sur le tableau de commande, on a la possibilité de régler le sens de rotation des lames, dans le sens mixtionner on cisaille la poudre et dans le sens dégonfler la matière est amenée contre les parois sans efforts de cisaillement.

- Fabricant : COPERION Wener & Pfleiderer
 - Modèle : Universel A30 LUK 1.0
 - Spécifications : Année de construction : 2005
- Capacité totale : 1.5l
Capacité utile : 1l
Pression maximale de la chambre : 6 bars
Température maximale de la chambre : 160°C
- Vitesse de la lame avant : 10 -100 t/min
Vitesse de la lame arrière : 4.8 - 48 t/min
- Alimentation : 400 V / 3.4 A, 50 Hz
Puissance du moteur : 1.5KW

4.5 Moule "barrette"

Le moule barrette est un moule déjà existant à l'école. Des travaux réalisés avec ce dernier ont mis en évidence des problèmes de séparation liant-poudre lors de l'injection. Pour remédier à ce problème, le canal d'entrée "gate" est agrandi comme on peut le voir en figure 27.

Les plans détaillés du moule barrette se trouvent en annexe 1.

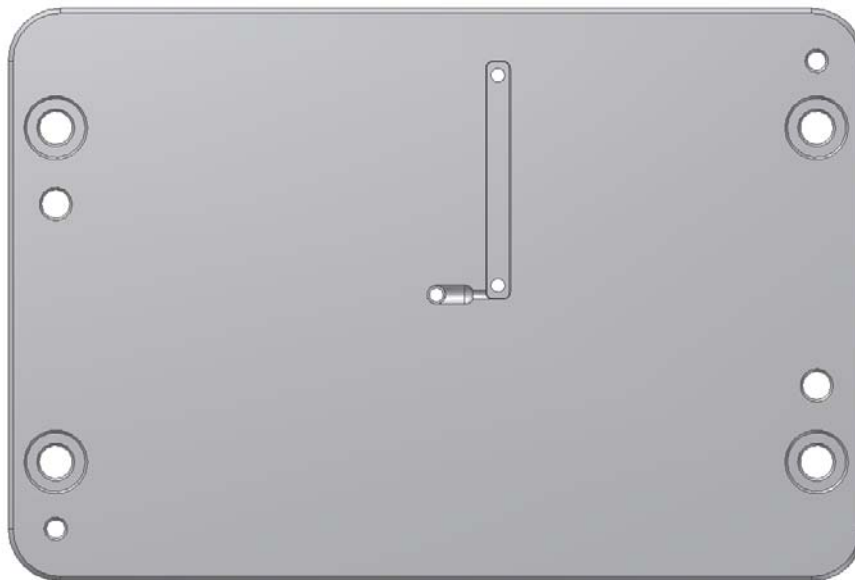


Figure 26 : Moule "barrette" : plaque mobile avant modification

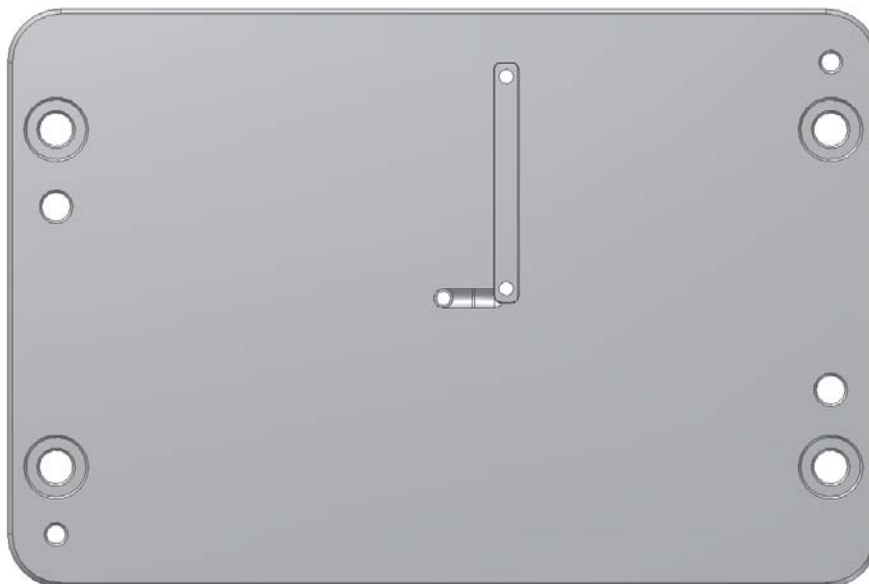


Figure 27 : Moule "barrette" : plaque mobile après modification

Pièce obtenue

La pièce obtenue est une barrette de dimensions $(L * l * h) = (50 * 5.2 * 3.9)$.
La barrette sera employée pour effectuer des essais de flexion trois points.

Une simulation sur le logiciel de DAO Autodesk Inventor permet de calculer le volume du corps injecté avec et sans carottes afin de déterminer le nombre de pièces injectables avec le feedstock réalisé.

Les volumes correspondants sont les suivants :

- Volume avec carotte : 1438.92 mm^3
- Volume de la barrette : 1004.63 mm^3

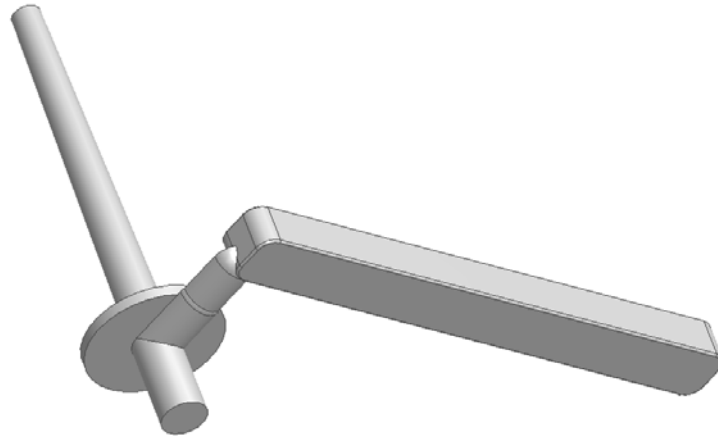


Figure 28 : Simulation Inventor du corps injecté

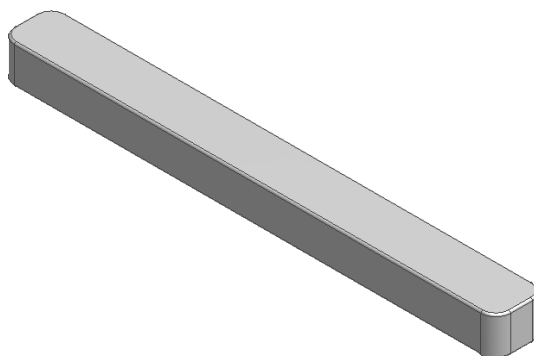


Figure 29 : Simulation Inventor de la pièce finale injectée

4.6 Moule "pastille"

Le moule "pastille" est un moule déjà existant à l'école.

Des inserts ont du être conçus et usinés afin d'obtenir des pastilles permettant d'effectuer des essais de compression.

Les plans détaillés du moule pastille se trouvent en annexe 2.

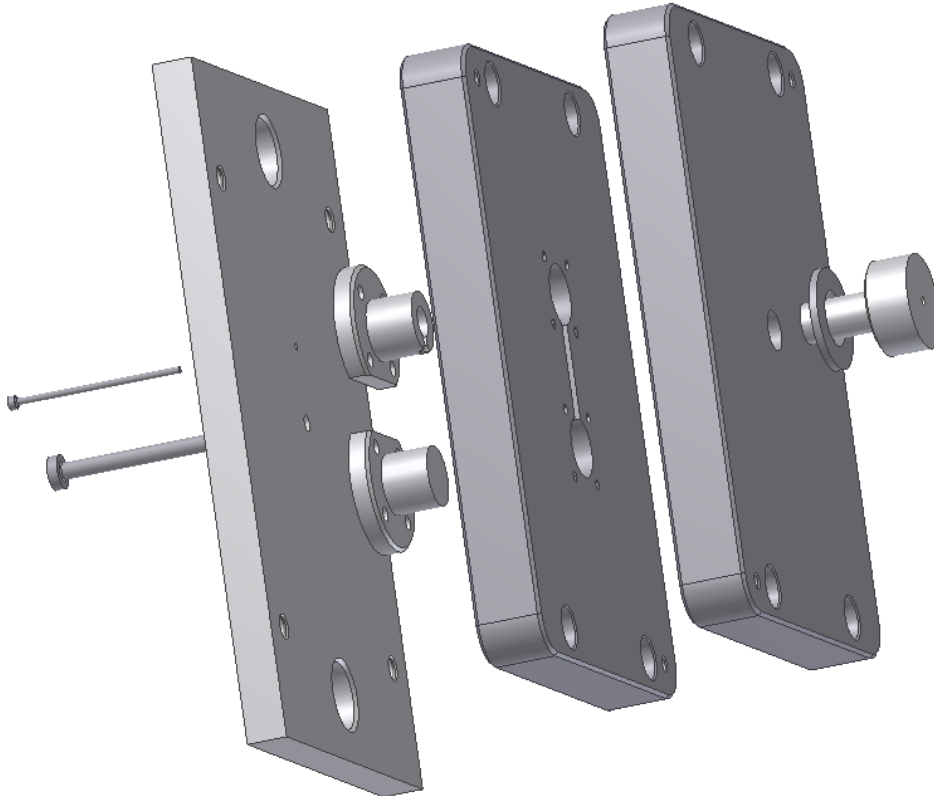


Figure 30 : Moule "pastille" vu en éclatée

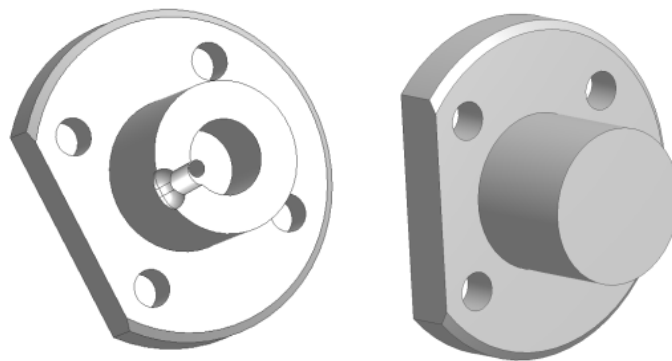


Figure 31 : Inserts usinés

Calcul de la longueur de l'éjecteur central

La longueur de l'éjecteur centrale doit être calculée de manière précise afin de laisser le minimum de traces sur les corps verts.

Pour le calcul de la longueur, la plaque d'éjection est reculée au maximum comme on peut le voir sur la figure 32.

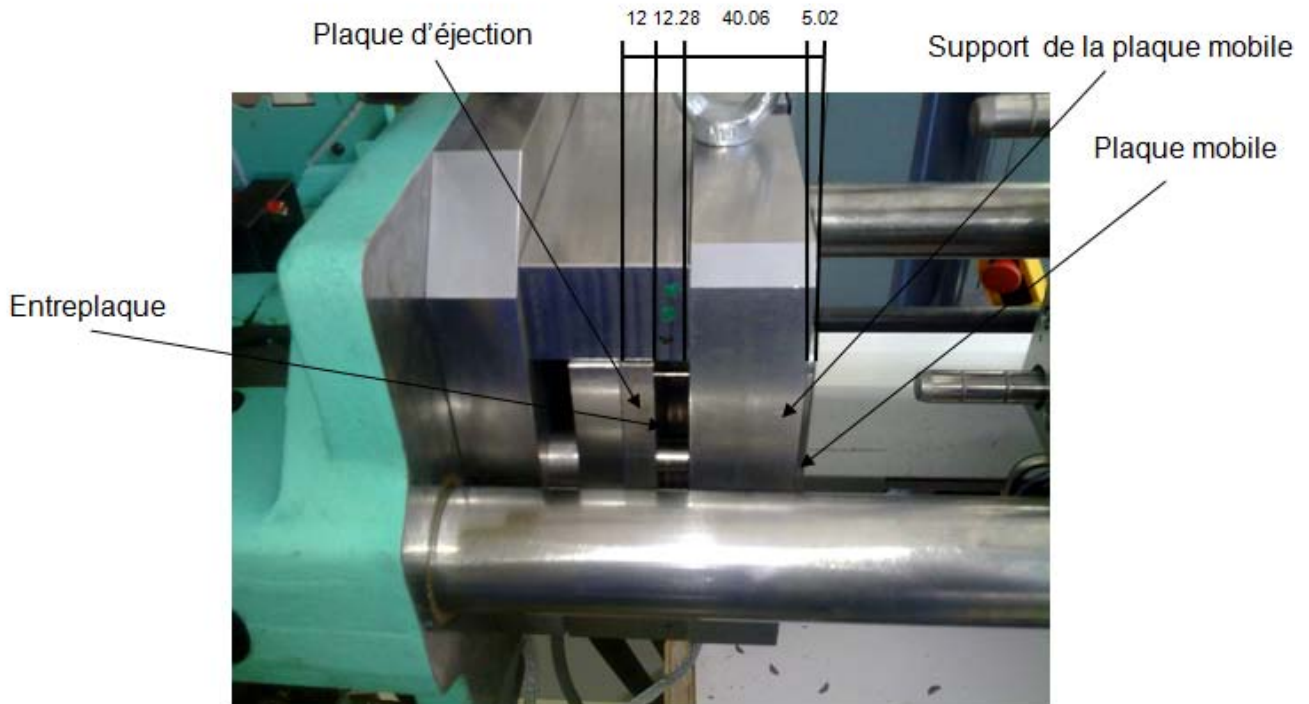


Figure 32 : Partie mobile du moule

Calcul de la longueur de l'éjecteur

$L =$ longueur de la plaque d'éjection + longueur de l'entreplaque + longueur du support de la plaque mobile + longueur de la plaque mobile – profondeur de l'insert.

$$L = 12 + 12.28 + 40.06 + 5.02 - 9 = 60.36\text{mm}$$

La longueur totale de l'éjecteur doit être de 60.36mm pour être à fleur avec la pièce injectée.

Pièce obtenue

La norme DIN 50 106 sur les essais de compression, définit une valeur h/\varnothing situées entre un et deux. Pour correspondre à cette norme, les dimensions de la pastille sont :

$$(\varnothing * h) = (9 * 9).$$

Un essai de compression est plus adapté qu'un essai de traction pour caractériser les structures osseuses, en effet, les os subissent plus fréquemment des sollicitations en compression qu'en traction.

Une simulation sur le logiciel de DAO Autodesk Inventor permet de calculer le volume du corps injecté avec et sans carottes afin de déterminer le nombre de pièces injectables avec le feedstock réalisé.

Les volumes correspondants sont les suivants :

- Volume avec carotte : 1230.77 mm^3
- Volume de la barrette : 577.56 mm^3

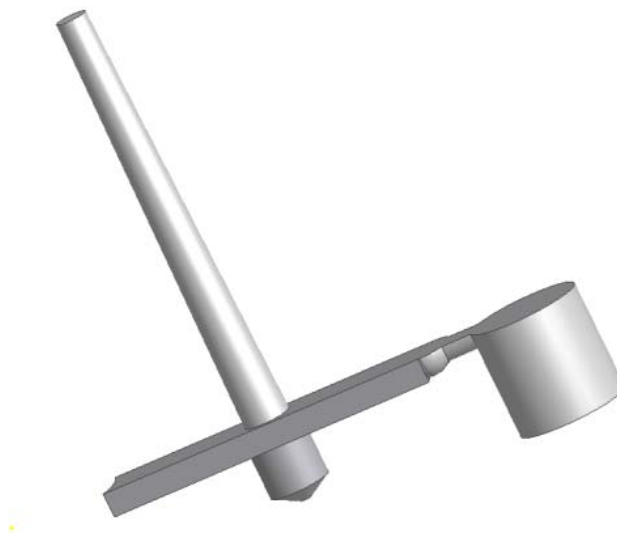


Figure 33 : Simulation Inventor du corps injecté

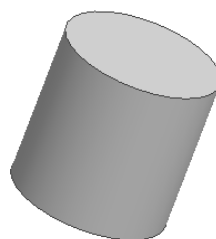


Figure 34 : Simulation Inventor de la pièce finale injectée

4.7 La machine d'injection

L'injection des pièces se fait sur une machine d'injection plastique standard de type ARBURG 221K.

Les granulés de feedstock sont versés dans la trémie puis conduit dans un cylindre chauffé par une vis sans fin d'injection. Les granulés peuvent ainsi fondre et laisser place à une pâte visqueuse prête à être injectée dans le moule.



Figures 35 : Presse à injecter ARBURG 221K



Figures 36 : Presse à injecter ARBURG 221K. /2/

- Fabricant : ARBURG AG
- Modèle : 221 K ALLROUNDER 350 – 100
- Spécifications :

Force de fermeture max.	350	kN
Force de sécurité moule	2	kN
Course d'ouverture max.	200	mm
Epaisseur du moule min.	150	mm
Distance entre les plateaux	500	mm
Passage entre colonnes	221	mm
Force d'éjection max.	24	kN
Course d'éjection max.	60	mm
Diamètre de vis	25	mm
Course de vis max.	100	mm
Volume de dosage max.	49	cm ³
Débit d'injection max.	54	cm ³ /s
Pression d'injection max.	2000	bars
Vitesse circumférentielle max.	29	m/min
Couple de vis max.	300	Nm
Force max. d'appui de la buse	50	kN
Puissance du moteur de pompe	7.5	kW

La fermeture et le verrouillage du moule sont assurés par un système de genouillère actionné hydrauliquement. La fonction d'éjection des pièces est réalisée par un vérin hydraulique. /2/

La presse à injecter est équipée d'un système de chauffe thermo régulé permettant de préchauffer la partie mobile du moule. La préchauffe permet d'empêcher la matière de se refroidir trop vite au moment de l'injection.

Système de chauffage thermo-régulé

- Fabricant : S.I.S.E
- Modèle : 1ZD
- Spécifications :

Puissance de sortie :	1840W
Thermo couple Fe / Co	
Précision :	0.5% (Température de consigne)
Température maximale :	220 °C

4.8 *Équipement de déliantage à bain thermo régulé*

Afin d'éliminer une partie du liant, les corps verts sont immergés dans de l'heptane brassé et maintenu à une température constante.



Figure 37 : Equipement de déliantage à bain thermo régulé

Caractéristiques

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

4.9 Le four haute température

Le déliantage thermique et le frittage sont réalisés avec le four NABERTHERM VHT 8-16 MO.

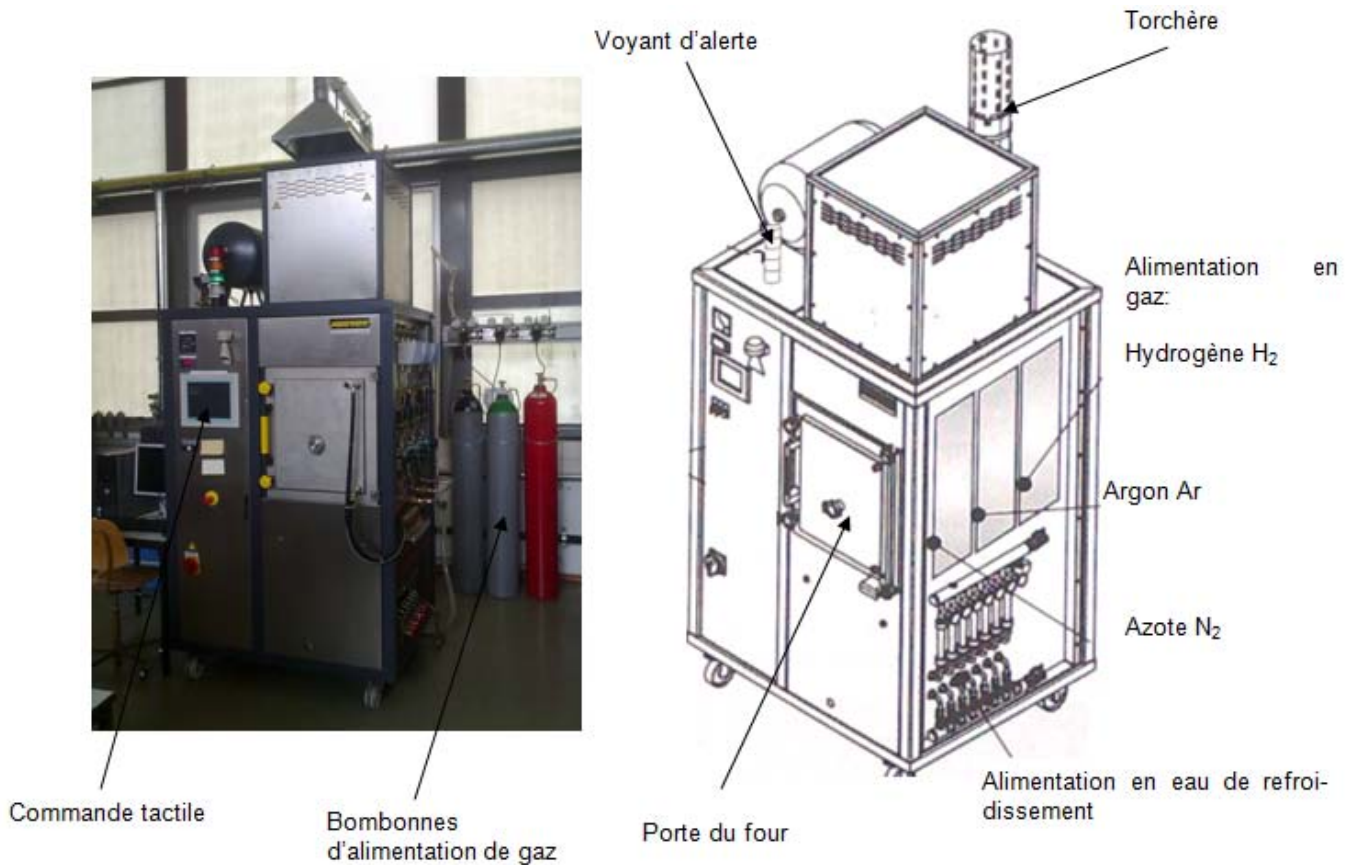


Figure 38 : Four NABERTHERM VHT 8-16MO pour le déliantage et le frittage des pièces /12/



Figure 39 : Chambre du four NABERTHERM pour le déliantage et le frittage des pièces /12/

Principe de fonctionnement

Le four haute température fonctionne selon un cycle de travail paramétré au préalable depuis l'ordinateur de commande.

Afin d'éviter toute contaminations ou réactions des échantillons avec l'atmosphère de travail, le four peut travailler sous vide, sous argon, sous hydrogène et sous azote. Un système de torchère et de ventilation permet de travailler en toute sécurité avec des gaz dangereux.

Un voyant lumineux ainsi qu'une alarme sonore s'enclenchent en cas de problèmes lors du frittage.

Caractéristiques

- Fabricant : Nabertherm
- Modèle : VHT 8-16MO
- Spécifications : Tmax : 1600°C
Puissance de chauffe : 30 kW
Température de chauffage max : 30°C - 1300°C à 600°C/h
1300°C - 1600°C à 300°C/h
Volume utile de la chambre : 8 litres
Dépression maximale : 10⁻² bars
Moufle en molybdène

Principe de fonctionnement

Le four haute température fonctionne selon un cycle de travail paramétré au préalable depuis l'ordinateur de commande.

Afin d'éviter toute contaminations ou réactions des échantillons avec l'atmosphère de travail, le four peut travailler sous vide, sous argon, sous hydrogène et sous azote. Un système de torchère et de ventilation permet de travailler en toute sécurité avec des gaz dangereux.

Un voyant lumineux ainsi qu'une alarme sonore s'enclenchent en cas de problèmes lors du frittage.

4.10 *Machine de découpe*

La machine de découpe est utilisée pour tronçonner les corps frittés avant de les enrober. Elle permet de découper des échantillons selon un programme prédéfinis en consigne.



Figure 40 : Machine de découpe Struers Accutom-50

- Fabricant : Struers
- Modèle : Accutom-50
- Spécifications :
 - Programme employé: 459 CA
 - Vitesse de meule : 5000 t / min
 - Avance de découpe : 0.01 mm / s
 - Volume utile de la chambre : 8 litres
 - Limite de force : Moyenne

Remarque

Le programme 459 CA est employé pour les métaux non-ferreux tendres et ductiles d'une dureté de 70 à 400 HV.

4.11 **Machine d'enrobage**

La machine d'enrobage permet d'enrober les échantillons afin de les manipuler plus facilement lors du polissage et des différentes étapes d'observations.



Figure 41 : Machine d'enrobage Struers ProntoPress-20

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

- Spécifications pour l'enrobage sans étiquettes :

Produit d'enrobage : MULTIFAST GREEN, bakélite, thermodurcissable
Méthode d'enrobage : HES-SO Multifast Green, avec préchauffage
 - Temps de méthode : 12 min 30s
 - Température de chauffe : 180°C

Remarque

Les caractéristiques décrites ci-dessus correspondent au programme d'enrobage Multifast Green de la HES-SO.

4.12 *Machine de polissage*

Le polissage s'effectue sur quatre machines différentes employées pour différentes granulométries de polissage. Les machines peuvent polir trois échantillons en même temps.

La vitesse de rotation, la lubrification, la force d'appui de l'échantillon sur le disque de polissage ainsi que le temps de polissage peuvent être réglés selon les matériaux à traiter.



Figure 42 : Machine de polissage Struers RotoPol-15

- Fabricant : Struers

Partie plateau

- Modèle : RotoPol-15
- Spécifications : Support disque de polissage 200 mm
Vitesse variable 40 – 600 tr / min

Partie tête

- Modèle : RotoForce – 1
- Caractéristiques : Traitement jusqu'à 3 échantillons simultanément
Force appliquée sur échantillon 5 – 50N

4.13 *Microscope optique*

Le microscope optique est employé pour observer les échantillons polis afin de caractériser les différentes structures, défauts présents sur les échantillons



Figure 43 : Microscope optique Olympus AX 70

- Fabricant : ZEISS KS 400 Imaging System
- Modèle : Olympus AX 70
- Spécifications : Résolution : 1 μm

Remarque

Les photos de microstructures des échantillons ont été réalisées sur ce microscope.

Les informations concernant le type d'échantillon, le grandissement ainsi que les filtres employés se trouvent au dos des photos.

4.14 Machine de traction / compression ZWICK 1475

La machine de traction a permis d'effectuer les essais de compressions sur les pastilles frittées afin de déterminer les propriétés mécaniques ainsi que le comportement sous charge des échantillons.



Figure 44 : Machine de traction ZWICK 1475 équipée du système de compression

- Fabricant : ZWICK
- Modèle : 1475
- Spécifications :

Force maximale :	100 kN
Précision :	± 0.1 % de la valeur mesurée
Résolution de la traverse :	10 µm
Charge :	Traction – compression

Paramètres utilisés

- Spécifications :

Sens de l'essai:	Haut
Nature de l'essai :	Compression
Allongement max. à la rupture :	7mm
Force maximale à la rupture :	100 kN
Précharge :	50 N
Vitesse d'essai :	30 MPa / s

Fichiers paramètres : D:\TD7\2010PIAT\COMPCYC01

4.15 Machine de traction/compression ZWICK 145570

La machine de traction/compression ZWICK 145570 à été utilisée pour les essais de flexion 3 points sur les barrettes frittées. Afin de visualiser la superélasticité, un programme de compression cyclique a été adapté, ce qui a permis d'obtenir des courbes de charge et de décharge de l'éprouvette.

Un système de flexion 3 points munis d'un capteur de position est monté sur la machine.

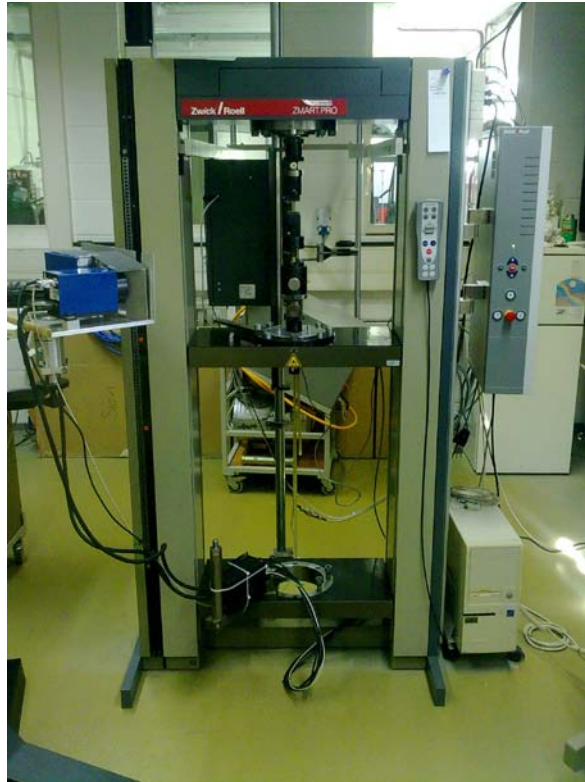


Figure 45 : Machine de traction ZWICK 1455

- Fabricant : ZWICK
- Modèle : 145570
- Spécifications :

Force maximale :	20 kN
Précision :	± 0.1 % de la valeur mesurée
Vitesse de la traverse :	0.001 à 1000 mm/min.
Charge :	Traction – compression

Capteur de position pour la flexion 3 points

- Spécifications :

Capteur de position	
Numéro du capteur :	819276
ΔL nominal :	2 mm
Résolution :	0.1 μ m

Paramètres utilisés

- Spécifications :

Sens de l'essai:	Haut
Nature de l'essai :	Flexion 3 points
Précharge :	10 N
Ecartement entre les goupilles :	20 mm
Diamètre des goupilles :	3 mm
Vitesse d'essai :	0.1 N / mm ² /s

Fichiers paramètres :

E:_TS_TD\2010\TD_Piatti_Antoine\2010-06-24_NiTi-Flexion.zs2

4.16 Calorimètre METTLER TOLEDO DSC 823e

La DSC permet de mesurer la quantité d'énergie absorbée ou dégagée par un échantillon lors d'une transformation de phases.



Figure 46 : Appareil METTLER TOLEDO DSC 823^e et container d'azote liquide

Principe de fonctionnement

La température d'un échantillon est comparée à celle d'une référence, lors d'un cycle de chauffage et refroidissement. Le refroidissement est assuré par un container d'azote liquide.

- Fabricant : METTLER
- Modèle : DSC 823^e
- Spécifications : Programme : DSC STAR^e version 9.01
- Températures d'utilisation : -150 à 700°C
- Gaz de réaction : Argon
- Sonde de mesure : FRS 5
- Résolution : ± 0.2 K
- Pression d'azote : 150 ± 15 kPa

Container d'azote liquide

- Fabricant : CRYOFAB
- Spécifications : Contenance : 50l.

4.17 *Microscope électronique à balayage (MEB)*

La microscopie électronique est utilisée pour observer la structure des corps frittés ainsi que pour déterminer la composition de certaines phases observées au préalable par microscopie optique.



Figure 47 : Microscope électronique à balayage LEO 1525

- Fabricant : ZEISS
- Modèle : LEO 1525 FEM
- Spécifications :
 - Microscope à effet de champ, colonne Gemini
 - Détection : EDX, WDX, BSD, SE-1 et In Lens
 - Tension d'accélération : 0.100 – 30 kV
 - Résolution : 1.5 nm
 - Précision de mesure : ± 2 % de l'ensemble des éléments

4.18 Four pour le recuit SOLO type 151

Le four SOLO 151 a été employé pour recuire une barrette et une pastille par température de frittage afin de modifier leur microstructure. Le recuit est effectué sous gaz d'argon.



Figure 48 : Four SOLO type 151

- Fabricant : SOLO
- Modèle : Type 151
- Spécifications :

Température maximale :	1051°C
Précision :	± 3°C
Puissance de chauffe :	2kW

5 Préparation du feedstock

5.1 Composants du feedstock

5.1.1 Poudre d'hydrure de titane (TiH₂)

Les poudres d'hydrure de titane possèdent plusieurs avantages par rapport aux poudres de titane.

L'hydrure de titane est un matériau faisant partie de la classe des céramiques. Il possède d'excellentes propriétés mécaniques mais est très fragile. Cette fragilité donne la possibilité d'obtenir des poudres fines de formes irrégulières par broyage.

Pour retrouver les propriétés mécaniques du titane, il faut précéder le frittage des pièces par un traitement thermique de déshydrogénation.

Les poudres d'hydrures de titane sont beaucoup moins réactives que celles de titane, donc plus facile à manipuler sans danger même lorsque leur taille est très fine. Or, plus la taille des poudres est fine plus les pièces sont précises. Cependant, le retrait lors du frittage est plus important que celui observé avec une poudre de titane à cause de la déshydrogénation.

Le prix de la poudre de titane est plus élevé que celui de la poudre d'hydrure de titane. Cet avantage n'est pas négligeable dans le cas de production de grandes séries de pièces.

Caractéristiques

Composé	Hydrure de titane
Type de poudre	TiH – 020A
N° de lot	TiH – S - 039
Fournisseur	AG Materials Inc.
Forme des grains de poudre	Irrégulière
Taille moyenne d ₅₀	19.55 µm
Densité	3.9 g / cm ³
Pureté	99%

Tableau 2 : Propriété de la poudre d'hydrure de titane utilisée pour ce travail

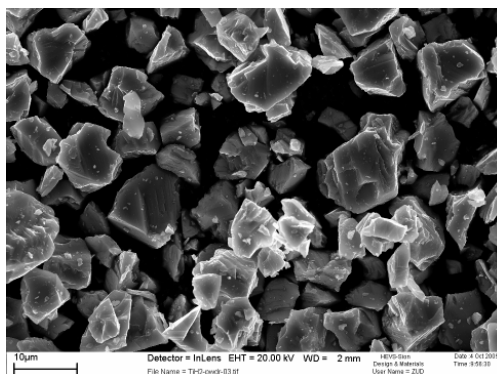


Figure 49 : Poudre d'hydrure de titane TiH – 020A

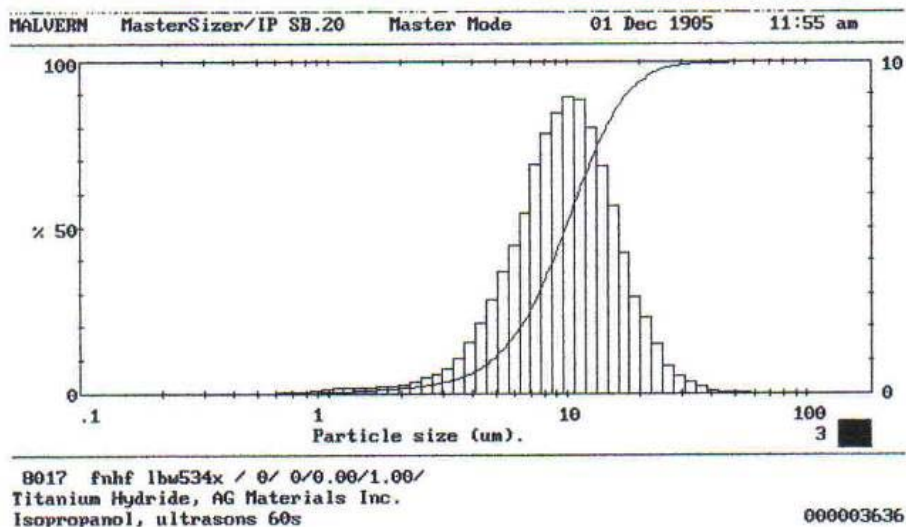


Figure 50 : Distribution de taille poudre TiH – 020A

5.1.2 Poudre de nickel (Ni)

La poudre de nickel utilisée est une poudre très fine ($d_{50} = 6.9\mu\text{m}$) et de forme sphérique. Elle est obtenue par procédé carbonyle (réduction thermique).

Caractéristiques

Composé	Nickel
Type de poudre	4SP-10
N° de lot	05055-10
Fournisseur	Novamet (Inco).
Forme des grains de poudre	Sphérique
Taille moyenne d_{50}	6.9 μm
Densité apparente	3.51 g/cm^3
Densité tassée	5.26 g/cm^3
Pureté	99.9 % Ni

Tableau 3 : Propriétés de la poudre de nickel Novamet 4SP - 10

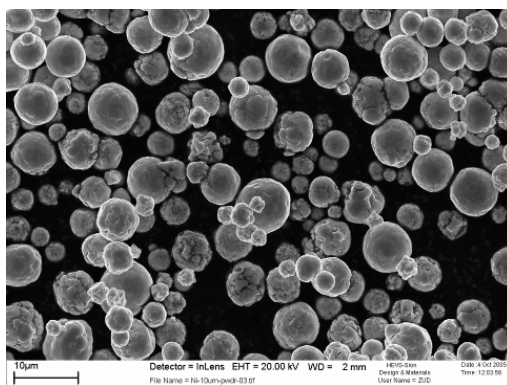


Figure 51 : Poudre de nickel Novamet 4SP - 10

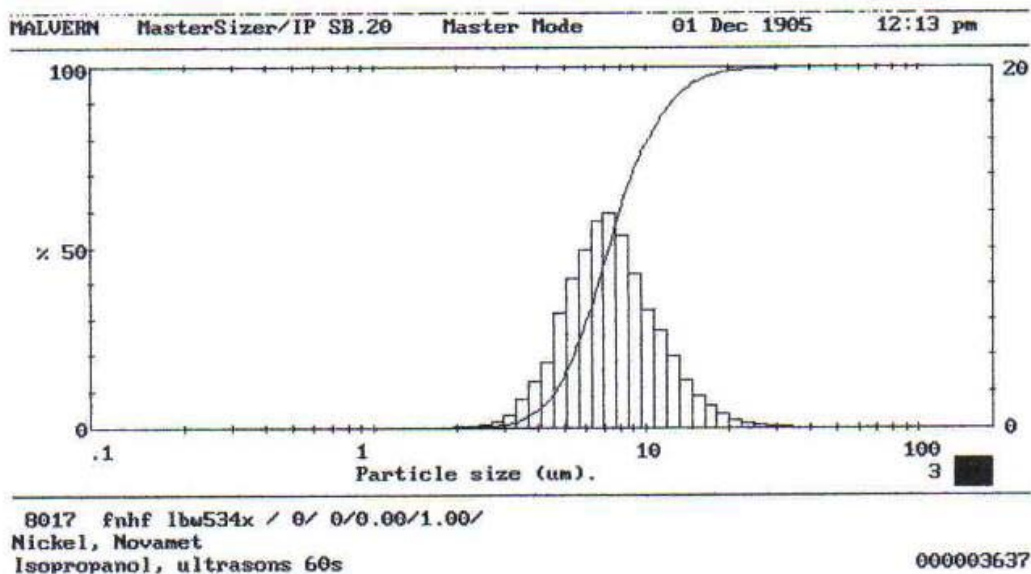


Figure 52 : Distribution de taille poudre de nickel Novamet 4SP - 10

5.1.3 Liant thermoplastique

Cire de paraffine (PW)

Fournisseur : Fluka Chemie GmbH, Sigma-Aldrich GmbH
 Type de poudre : PARAFFIN WAX, PELLETS, WHITE, SP 50-52 C
 Densité : $\rho_{PW} = 0.910 \text{ g/cm}^3$
 Lot : 1395902

Polyéthylène (PE)

Fournisseur : Polimeri Europea
 Type de poudre : Riblene MP 30 LDPE
 Densité : $\rho_{PE} = 0.925 \text{ g/cm}^3$

Acide stéarique (SA)

Fournisseur : Fluka Chemie GmbH, Sigma-Aldrich GmbH
 Type de poudre : Stearic Acid
 Densité : $\rho_{As} = 0.845 \text{ g/cm}^3$

Le liant est composé de 55 wt% de PW, de 35 wt.% de PE et de 15 wt.% de SA.
 Les datasheet et safetysheet des composants du feedstock se trouvent en annexe 3.

5.2 Détermination des quantités de poudres métalliques

Mélange équiatomique (51% Ni – 49% TiH₂)

Poudres de base : Ni et TiH₂

Masses atomiques : Ni = 58.6934 g/mol
 Ti = 47.88 g/mol
 H = 1.00794 g/mol } TiH₂ = 49.89588 g/mol

Rapport : $\frac{58.6934}{49.89588} = 1.17632$

La composition atomique de la poudre est de 49% de TiH₂ et de 51% de Ni.

Conversion en pourcent massique

$$\text{Wt.\% (TiH}_2\text{)} = \frac{49 \cdot 49.89588 \text{ g/mol}}{51 \cdot 58.6934 \text{ g/mol} + 49 \cdot 49.89588 \text{ g/mol}} \cdot 100 \% = 44.95734733 \text{ wt.\%}$$

$$\text{Wt.\% (Ni)} = 100 \% - 44.957 \% = 55.04265267 \text{ wt.\%}$$

Il faut donc 1.224330525 fois plus de poudre de nickel en masse que de titane

Composition de poudre la poudre métallique

Poudre de TiH₂ : 1000 g
 Poudre de Ni : 1224.330525 g

Masse volumique théorique du mélange

$$\text{Masse volumique Ni} = 8.9 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Masse volumique TiH}_2 = 3.9 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Volume Ni} = \frac{1224.330525 \text{ g}}{8.9 \text{ g/cm}^3} = 137.5652276 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume TiH}_2 = \frac{1000 \text{ g}}{3.9 \text{ g/cm}^3} = 256.4102564 \text{ cm}^3$$

Masse volumique

$$\text{Ni+TiH}_2 = \frac{1000 \text{ g} + 1224.330525 \text{ g}}{256.4102564 \text{ cm}^3 + 137.5652276 \text{ cm}^3} = 5.645860252 \text{ g/cm}^3$$

5.3 Détermination de la densité du liant

Répartition massique des ingrédients du liant :

- Cire de paraffine PW: 55%
- Polyéthylène PE : 35%
- Acide stéarique SA: 10%

La densité du liant se détermine de la manière suivante :

$$\rho_{liant} = \frac{M_{liant}}{V_{liant}} = \frac{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}}{V_{PW} + V_{PE} + V_{SA}} = \frac{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}}{\frac{M_{PW}}{\rho_{PW}} + \frac{M_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{M_{SA}}{\rho_{SA}}}$$

$$\frac{1}{\rho_{liant}} = \frac{\frac{M_{PW}}{\rho_{PW}} + \frac{M_{PE}}{\rho_{PE}} + \frac{M_{SA}}{\rho_{SA}}}{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}} = \frac{1}{\rho_{PW}} \frac{M_{PW}}{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}} + \frac{1}{\rho_{PE}} \frac{M_{PE}}{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}} + \frac{1}{\rho_{SA}} \frac{M_{SA}}{M_{PW} + M_{PE} + M_{SA}}$$

$$\frac{100}{\rho_{liant}} = \frac{wt.\% PW}{\rho_{PW}} + \frac{wt.\% PE}{\rho_{PE}} + \frac{wt.\% SA}{\rho_{SA}}$$

$$\rho_{liant} = \frac{1}{\frac{wt.\% PW}{\rho_{PW}} + \frac{wt.\% PE}{\rho_{PE}} + \frac{wt.\% SA}{\rho_{SA}}} \cdot 100$$

$$\rho_{liant} = 0.908168558 \text{ g / cm}^3$$

5.4 Détermination de la quantité de liant

Masse volumique du liant (ρ_l):	0.908168558 g/cm ³
Pourcentage volumique de liant (V_l):	40
Masse de liant (m_l):	?
Masse volumique du métal (ρ_M):	5.645860252 g/cm ³
Pourcentage volumique du métal (V_M):	60
Masse de métal (m_M):	2224.330525 g

$$V_l = \frac{m_l}{\rho_l} \quad V_M = \frac{m_M}{\rho_M}$$

$$0.4 = \frac{\frac{m_l}{\rho_l}}{\frac{m_l}{\rho_l} + \frac{m_M}{\rho_M}} = \frac{m_l}{m_l + \frac{m_M \cdot \rho_l}{\rho_M}} = \frac{\frac{m_l}{m_M}}{\frac{m_l}{m_M} + \frac{\rho_l}{\rho_M}}$$

$$\frac{m_l}{m_M} = 0.4 \cdot \left(\frac{m_l}{m_M} + \frac{\rho_l}{\rho_M} \right) \rightarrow \frac{m_l}{m_M} = 0.4 \cdot \frac{m_l}{m_M} + 0.4 \cdot \frac{\rho_l}{\rho_M}$$

$$\frac{m_l}{m_M} - 0.4 \cdot \frac{m_l}{m_M} = 0.4 \cdot \frac{\rho_l}{\rho_M} \rightarrow (1 - 0.4) \cdot \frac{m_l}{m_M} = 0.4 \cdot \frac{\rho_l}{\rho_M}$$

$$\frac{m_l}{m_M} = \frac{0.4}{0.6} \cdot \frac{\rho_l}{\rho_M} \rightarrow \frac{m_l}{m_M} = 0.1072371044 \rightarrow m_l = m_M \cdot 0.1072371044$$

$m_l = 2224.330525 \text{ g} \cdot 0.1072371044 = 238.5307648 \text{ g} =$ Masse de liant pour un kilogramme de poudre.

5.4.1 Poids des différents composants du liant

Cire de paraffine (PW)

$$\frac{238.5307648 \text{ g}}{100 \%} \cdot 55\% = 131.1919207 \text{ g}$$

Polyéthylène (PE)

$$\frac{238.5307648 \text{ g}}{100 \%} \cdot 35\% = 83.4857677 \text{ g}$$

Acide stéarique (SA)

$$\frac{238.5307648 \text{ g}}{100 \%} \cdot 10\% = 23.85307648 \text{ g}$$

$$\text{Volume de liant} : \frac{238.5307648 \text{ g}}{0.908 \text{ g/cm}^3} = 262.6503227 \text{ cm}^3$$

5.5 Spécificités du feedstock

5.5.1 Volume du feedstock

Les volumes sont calculés à l'aide de la formule : $v = (m / \rho)$

$$\begin{aligned} \text{Volume de TiH}_2 &: 256.4102564 \text{ cm}^3 \\ \text{Volume de Ni} &: 137.5652276 \text{ cm}^3 \\ \text{Volume de liant} &: 262.6503227 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Volume total du feedstock} : 656.6258067 \text{ cm}^3$$

Ce volume correspond au volume de la poudre tassée. Le volume lors du mélange des poudres sera forcément plus grand. Étant donné que la densité de la poudre sera la densité apparente. Il faut donc faire attention au volume de la poudre lors des opérations de préparation de feedstock.

5.5.2 Masse du feedstock

$$\begin{aligned} \text{Masse de TiH}_2 &: 1000 \text{ g} \\ \text{Masse de Ni} &: 1224.330525 \text{ g} \\ \text{Masse de liant} &: 238.5307648 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Masse total du feedstock} : 2462.86129 \text{ g.}$$

5.5.3 Masse volumique du feedstock

$$2462.86129 / 656.6258067 = 3.750783574 \text{ g/cm}^3.$$

5.5.4 Résumé des différentes quantités calculées des composants du feedstock

Matériau	Masse volumique [g/cm ³]	Masse [g]	Volume [cm ³]
TiH ₂	3.90	1000	256.410256
Ni	8.90	1224.330525	137.565228
Poudre métallique	5.646	2224.330525	393.975484
Cire de paraffine	0.910	131.191921	144.166946
Polyéthylène	0.925	83.485768	90.254884
Acide stéarique	0.845	23.853076	28.228493
Liant	0.908	238.530765	262.650323
Feedstock	3.75	2462.861290	656.625806

Tableau 4 : Résumé des quantités calculées des différents composants du feedstock

5.6 Réalisation du feedstock

5.6.1 Pesée et mélange des poudres métalliques

La poudre de nickel n'est pas réactive avec l'oxygène, de ce fait elle est pesée à l'extérieur de la boîte à gants.

Avant d'entrer les poudres dans la boîte à gants, il est primordial de bien réfléchir aux nombres de récipients ainsi qu'aux ustensiles nécessaires au mélange des poudres. Un oubli nécessiterait le recommencement des cycles de rinçages donc une perte de temps conséquente.

Les poudres métalliques sont entrées dans la boîte à gants par le sas (special airlock system).

Afin d'éviter toute contamination, cinq cycles de rinçage sont effectués dans le sas pour éliminer l'oxygène et l'humidité des chiffons en papier, récipients et poudres à entrer dans la boîte.

Il est important de ne pas ouvrir ou fermer trop rapidement la vanne qui contrôle la mise sous vide et sous argon du sas afin d'éviter les coups de béliers ou les courants qui brasseraient les poudres volatiles.

La poudre d'hydruure de titane est pesée dans la boîte à gants. Les poudres sont rassemblées dans le même récipient qui sera sorti de la boîte à gants le jour du mélange au mélangeur Coperion.

Lors du mélange des poudres, il c'est avéré très difficile de respecter les quantités exactes prédéfinies dans les calculs de quantités de poudres du feedstock. Cela pour plusieurs facteurs :

- Dans la boîte à gants, les manipulations doivent être méticuleuses, les poudres sont volatiles, donc forcément lors des mélanges il y'a une légère perte de poudre.
- La poudre reste collée sur les parois des récipients, en pesant le récipient avant et après manipulation, il est possible de déterminer la quantité exacte de poudre employée.

5.6.2 Pesée et mélange du liant

Les différents composants du liant sont pesés à l'aide de la balance Mettler PM 480 et mélangés durant quinze minutes au mélangeur Turbula.

Les quantités de poudres et de liant réellement employées sont répertoriées dans le tableau 5.

Matériau	Masse volumique [g/cm ³]	Masse [g]	Volume [cm ³]
TiH2	3.90	1001.044	256.678
Ni	8.90	1225.616	137.710
Poudre métallique	5.646	2226.660	394.388
Cire de paraffine	0.910	131.329	144.318
Polyéthylène	0.925	83.572	90.348
Acide stéarique	0.845	23.879	28.259
Liant	0.908	238.780	262.925
Feedstock	3.75	2465.440	657.312

Tableau 5 : Résumé des quantités employées des différents composants du feedstock

5.6.3 Mélange et granulation du feedstock

Le mélange et la granulation du feedstock s'opèrent sur le mélangeur-pétrisseur Coperion LUK 1.0 K2.

Les étapes du mélange et de la granulation sont les suivantes :

- Remplissage de la chambre de mélange d'argon :
La poudre d'hydrure de titane est sensible aux contaminations par l'oxygène, il est donc important de travailler sous atmosphère de gaz neutre d'argon. L'argon possède une densité plus grande que celle de l'oxygène, ce qui assure le remplissage optimal de la chambre de mélange.

Le gaz est amené à la chambre de mélange via un tuyau rigide en acier inox.

La sortie d'argon est réglée sur deux bars à l'aide du manodétendeur.

Le débit de remplissage de la chambre est de $100\text{cm}^3/\text{min}$. Un débit trop important peut provoquer des turbulences et risquer de mal remplir la chambre.

Le remplissage d'argon s'effectue durant une heure, ce qui permet de remplir quatre fois le volume de la chambre de mélange.

Il est important de ne pas oublier d'enclencher la ventilation lors du travail sous argon.

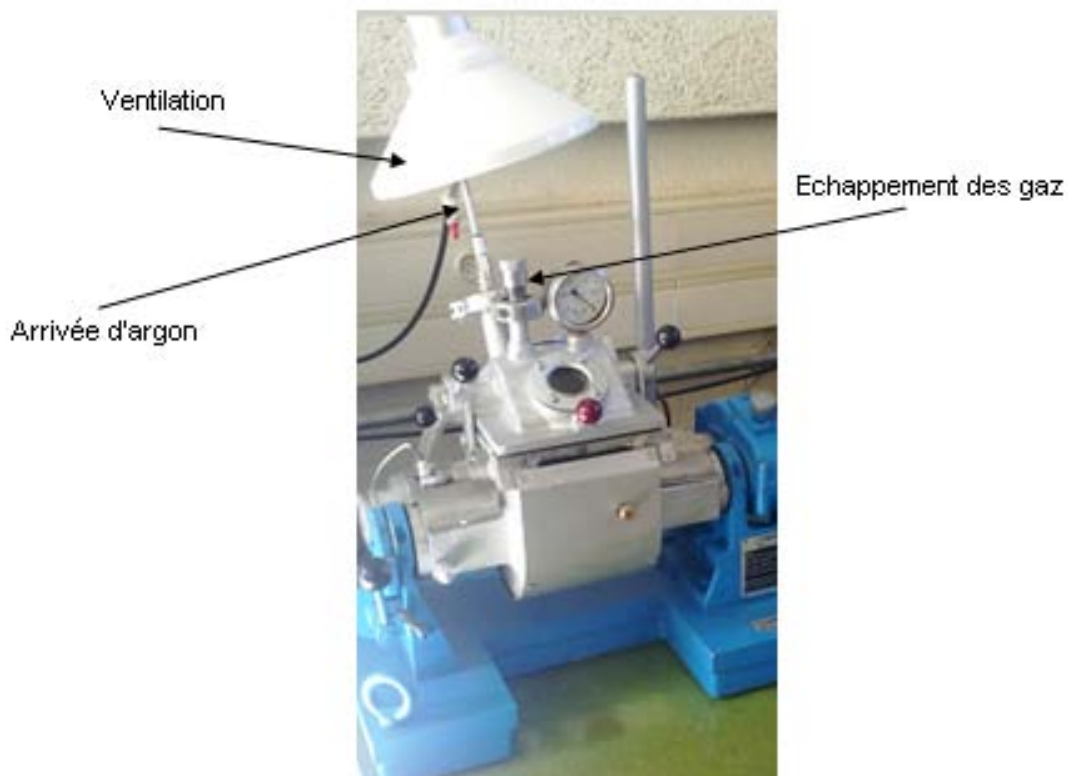


Figure 53 : Vue de la chambre de mélange du Coperion LUK 1.0 K2

- **Préchauffage de la poudre:**
La poudre est introduite délicatement dans le mélangeur afin de ne pas créer de turbulence et éviter l'introduction d'oxygène dans la chambre.

La poudre est préchauffée durant une heure à une température de 80°C, pour atteindre cette température la température de consigne est réglée sur 110°C. La température de consigne correspond à la température de l'huile qui circule dans les parois de la chambre de mélange, tandis que celle affichée sur le tableau de commande correspond à la température réelle dans la chambre de mélange.

Le préchauffage a plusieurs utilités :

- Il permet d'homogénéiser la température de la poudre.
- Il sert à sécher la poudre avant le mélange avec le liant.

Afin de permettre à l'oxygène résiduel éventuellement présent de s'échapper de la poudre, la rotation est enclenchée occasionnellement durant des laps de temps d'une vingtaine de seconde en mode dégonfler.

Durant cette étape et jusqu'à la fin de la granulation, le débit d'argon est diminué à 20cm³/min.

- **Mélange du liant :**
Le liant est mélangé à la poudre et la température montée à 140°C. Pour atteindre cette valeur, la température de consigne est réglée sur 155°C. La montée en température prend une heure. Durant la montée en température, la rotation est enclenchée entre 10 et 20 t/min en mode "mixtionner" jusqu'à une température de 130°C. A partir de 130°C, la vitesse de rotation est augmentée à 30 t/min. Afin d'accélérer la montée en température, de temps en temps on change le mode de rotation, ce qui pousse la poudre vers les parois chaudes de la chambre de mélange.
- **Maintien en température :**
Une fois la température de 140°C atteinte, le mélange est maintenu en température durant quatre heures en mode mixtionner à une vitesse de rotation de 30t/min.



Figure 54 : Masse obtenue après 3h de mélange à 140°C

- Refroidissement et broyage:
Les expériences faites lors de l'élaboration du feedstock TiH_2 ont mené à la conclusion que l'étape de granulation du feedstock à l'aide d'un hachoir pouvait être évitée.

La masse visqueuse est refroidie jusqu'à une température de 100°C sans rotation. A 100°C, la pâte est assez fragile pour commencer à mixtionner le mélange à une vitesse de rotation de 30t/min. Les doubles lames Z cisailent la matière afin d'obtenir des granulés de feedstock pour l'injection. Le "mixtionnage" a été stoppé à 84°C. Cette température est estimée par l'opérateur d'après la taille des grains désirés.

Pour éviter la formation d'une croûte solide au-dessus de la masse, le débit d'argon est stoppé durant le refroidissement et le "mixtionnage". L'arrêt du débit d'argon à ce stade de la granulation n'est pas critique car la poudre d'hydrure de titane est supposée être entièrement enrobée de liant.

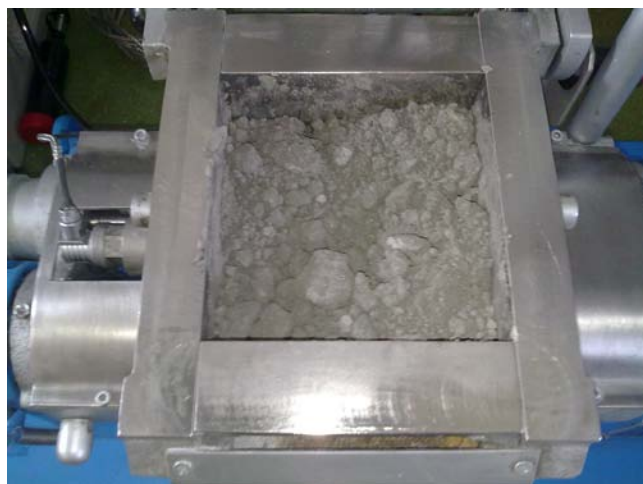


Figure 55 : feedstock obtenu après mixtionnage

- Tamisage des grains :
La taille optimale des grains pour l'injection se situe entre 800µm et 4 mm.
Pour assurer cette calibration, la poudre est tamisée. Les grains de poudres de dimensions supérieures à 4mm sont cassés à l'aide d'une cuillère de laboratoire, tandis que la poudre trop fine est réchauffée afin de subir un deuxième "mixonnage" destiné à reformer des grains de taille plus élevée.



Figure 56 : feedstock obtenu après tamisage

6 Injection

6.1 Injection des "barrettes"

98 corps verts ont été injectés avec différents paramètres. Le détail des paramètres d'injection se trouvent en annexe .

Les corps verts sont divisés en plusieurs catégories selon les paramètres d'injection :

- De 1 à 15 : Barrettes non complètes, recherche du point de commutation.
- De 16 à 29 : Recherche des pressions et des temps de maintien optimaux.
- De 30 à 98 : Injection de 68 barrettes avec les paramètres de travail optimisés.

Les corps verts de 1 à 15 ont été injectés avec du feedstock recyclé ayant servi aux différents réglages de la machine d'injection. Les corps verts de 16 à 98 ont été injectés avec du feedstock non recyclé.

Les paramètres optimaux d'injection sont les suivants :

- Température de fourreau
 - T821 : 35 °C
 - T801 : 90 °C
 - T802 : 105 °C

- T803 : 110 °C
- T804 : 115 °C
- T805 : 118 °C (Température d'injection)

- Température de consigne de la partie mobile du moule : 60 °C

- Force de fermeture 20 kN
- Force d'appui de la buse 35 kN
- Pressions d'injection 800 bars
- Débit d'injection 15 cm³/s
- Volume de dosage 4.5 cm³
- Volume de commutation 2.55 cm³

- Pression de maintien
 - 0.05s à 600 bars
 - 3s à 600 bars
 - 2s à 300 bars
 - 1s à 100 bars

Remplissage du moule

En effectuant la recherche du point de commutation, les premières injections ne remplissaient pas totalement le moule. L'évolution de l'injection, visible en figure 57 montre la manière dont le moule se remplit lors de l'injection. Dans le cas des barrettes, le remplissage est optimal, le front d'injection avance de manière régulière. La régularité du front d'injection démontre que la modification du canal d'injection est réussie.

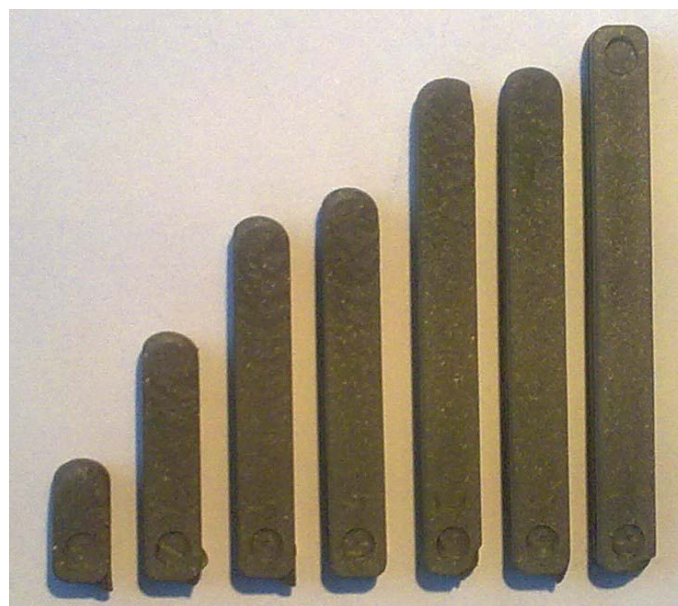


Figure 57 : Evolution de l'injection

6.1.1 Problèmes et défauts repérés lors de l'injection

Lors de l'injection, plusieurs types de défauts ont été remarqués sur les corps verts :

- Retraits

Les corps verts 10 à 15 ont subis des retraits visibles en surfaces sous formes de creux dans les pièces, ce genre de retrait apparaît normalement aux surépaisseurs derrière des nervures de renforcement. Le défaut peut s'expliquer du fait que les corps verts ne sont pas maintenus en pression dans le moule, créant un retrait aux points chauds des corps verts.



Figure 58 : Corps vert n° 15 après injection

- Flashing

Le flashing se caractérise par des débordements de matière lors de l'injection créant de fines surépaisseurs de matière au plan de joint du moule.

Le flashing peut s'expliquer de deux manières :

Soit la pression d'injection est trop grande, les deux faces du moule s'écartent et laissent s'échapper du feedstock, soit les parois du moule ne sont pas tout à fait planes ou lisses.

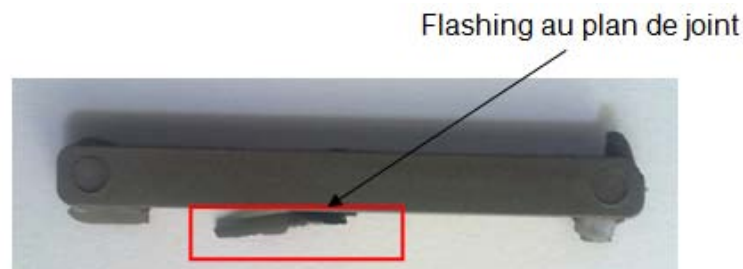


Figure 59 : Corps vert n° 20 après injection

- Séparation du canal d'injection

Lors de l'injection, une partie du canal d'injection reste présente sur les corps verts, cette partie est cassée manuellement et laisse des traces sur les corps verts. Pour la flexion trois points, l'écart entre les supports d'essai est de 35 mm tandis que la barrette mesure 50 mm.

La détérioration se situant hors de la zone d'essai, elle n'est pas critique.

Séparation du canal d'injection



Figure 60 : Corps vert n° 54 après injection

Les éprouvettes 30 à 98 sont considérées comme bonnes pour le déliantage et le frittage, elles ont été injectées avec les paramètres optimaux d'injection et ne présentent visuellement aucun défaut.

6.1.2 Retrait lors de l'injection

Les pièces injectées subissent un retrait lors du refroidissement et de solidification. Ce retrait est facilement quantifiable par une simple mesure des dimensions des barrettes.

Les dimensions du moule sont les suivantes :

- Longueur : 50 ± 0.01 mm
- Largeur : 5.2 ± 0.01 mm
- Hauteur : 3.9 ± 0.02 mm
- Volume : $1004.63 \text{ mm}^3 \pm 7.284 \text{ mm}^3$

Calcul d'erreur sur le volume du moule

Les cotes de l'empreinte du moule sont tolérancées, ces tolérances doivent être prises en compte dans le calcul du volume de l'empreinte.

Erreur relative sur la longueur : $(0.01 / 50) * 100 = \pm 0.02 \%$

Erreur relative sur la largeur : $(0.01 / 5.2) * 100 = \pm 0.192 \%$

Erreur relative sur la hauteur : $(0.02 / 3.9) * 100 = \pm 0.513 \%$

Erreur relative totale sur le volume = $0.02 + 0.192 + 0.513 = \pm 0.725 \%$

Erreur absolue sur le volume = $(0.725 / 100) * 1004.63 = \pm 7.284 \text{ mm}^3$

Après injection, les échantillons ont été pesés au moyen de la balance Mettler PM480 DeltaRange d'une précision de ± 0.001 g et mesurés à l'aide d'un calibre d'une précision de ± 0.02 mm.

Dimensions moyennes des barrettes

Les dimensions moyennes, les déviations standards ainsi que les retraits moyens ont été calculés sur les corps vert n°30 à 96

Longueur moyenne : 49.63 mm
Déviation standard : 0.0149 mm

Largeur moyenne : 5.11 mm
Déviation standard : 0.0105 mm

Hauteur moyenne : 3.92 mm
Déviation standard : 0.0024 mm

Volume moyen : 985.16 mm³
Déviation standard : 2.3362 mm³

Les valeurs des déviations se situent sous la barre des 2/100 de mm, ce qui indique que le processus d'injection à une très bonne répétabilité.

La déviation se situe même au dessous de la précision du calibre.

Calcul des retraits après injection

$$\text{Retrait sur la longueur [\%]} = ((L_i - L_0) / L_0) * 100$$

$$\text{Retrait sur la largeur [\%]} = ((l_i - l_0) / l_0) * 100$$

$$\text{Retrait sur la hauteur [\%]} = ((H_i - H_0) / H_0) * 100$$

$$\text{Retrait sur le volume [\%]} = ((V_i - V_0) / V_0) * 100$$

Avec :

- L₀ : Longueur avant injection [mm]
- L_i : Longueur après injection [mm]
- l₀ : Largeur avant injection [mm]
- l_i : Largeur après injection [mm]
- H₀ : Hauteur avant injection [mm]
- H_i : Hauteur après injection [mm]

Retrait moyen sur la longueur : 0.749 % ± 0.05 %

Retrait moyen sur la largeur : 1.699 % ± 0.4 %

Retrait moyen sur la hauteur : 0 % ± 0.32 %

Retrait moyen sur le volume : 1.938 % ± 0.98 %

6.2 Injection des "pastilles"

125 corps verts ont été injectés avec différents paramètres. Les différents paramètres d'injection se trouvent en annexe 5.

Les corps verts sont divisés en plusieurs catégories selon les paramètres d'injection :

- De 1 à 24 : Recherche du point de commutation.
- De 25 à 32 : Recherche des pressions et des temps de maintien optimaux.
- De 33 à 125 : Injection de 92 pastilles avec les paramètres de travail optimisés.

Les paramètres optimaux d'injection sont les suivants :

- Température de fourreau
 - T821 : 35 °C
 - T801 : 90 °C
 - T802 : 105 °C
 - T803 : 110 °C
 - T804 : 115 °C
 - T805 : 118 °C (Température d'injection)
- Température de consigne de la partie mobile du moule : 60 °C
- Force de fermeture 20 kN
- Force d'appui de la buse 35 kN
- Pressions d'injection 800 bars
- Débit d'injection 15 cm³/s
- Volume de dosage 4.5 cm³
- Volume de commutation 2.1 cm³
- Pression de maintien
 - 0.05s à 400 bars
 - 3s à 400 bars
 - 2s à 250 bars
 - 1s à 100 bars

Remplissage du moule

Les photos des corps verts effectuées lors de la recherche du point de commutation montre que le moule "pastille" ne se remplit pas de manière tout à fait optimale. On peut voir sur la figure 61 que lors du remplissage du moule, la matière remplit d'abord le volume situé en face du point d'injection au lieu de remplir uniformément le moule.



Figure 61 : Remplissage du moule, corps verts vus de côté et vus de dessus

6.2.1 Problèmes et défauts des pièces injectées

La principale difficulté rencontrée a été la séparation de la carotte. Contrairement à l'essai de flexion trois points, l'essai de compression requiert un corps fritté homogène sans endommagements liés au détachement de la carotte.

Plusieurs outils ont été testés afin d'éliminer proprement la carotte :

- Lime : Corps verts trop cassant, problème de répétabilité.
- Papier de verre : Procédé long et difficilement répétable.
- Emporte pièce : L'outil n'est pas suffisamment précis pour effectuer des coupes sans endommager le corps vert.
- Tournage : Procédé rapide et bonne répétabilité, risques de casser les corps verts en serrant trop fort les corps verts.

La solution du tournage a été retenue, le procédé est rapide et la répétabilité est bonne.

Afin de ne pas endommager les corps verts, le serrage a été effectué à l'aide d'une pince SCHAUBLIN. Ce système assure une répartition uniforme de la pression de serrage sur la pièce, il assure aussi le centrage parfait du corps verts afin de ne pas rencontrer de problèmes de concentricité.

Afin d'éviter toute contamination, les corps verts ont été tournés avec un outil en métal dur sans lubrification après un nettoyage minutieux du tour.



Figure 62 : Tour SCHAUBLIN 102N-VM, tournage d'un corps vert

Les corps verts n° 33 à 36 présentent des défauts d'injection, on peut voir sur leur pourtour des défauts de solidifications. Ces défauts sont directement liés à un remplissage du moule non optimal comme vu sur la figure 63. Ces défauts sont sûrement liés à un design non optimal du canal d'injection du moule.

Les corps verts n° 37 à 81 ont été tournés et sont considérés comme bons pour le déliantage et le frittage.

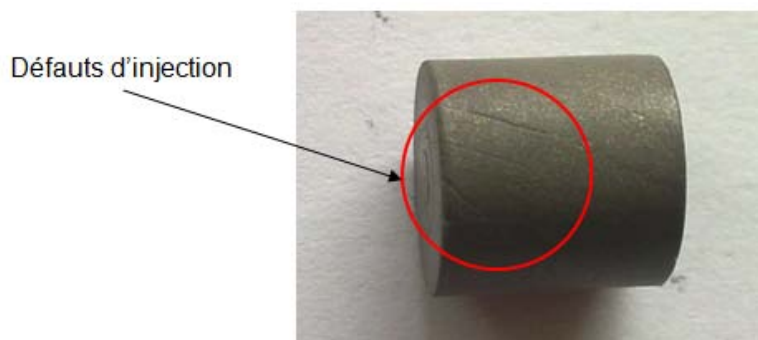


Figure 63 : Corps vert n° 35 avec défauts d'injection

6.2.2 Retrait lors de l'injection

Les pièces injectées subissent un retrait lors du refroidissement et de la solidification. Ce retrait est facilement quantifiable par une simple mesure des dimensions des barrettes.

Les dimensions du moule sont les suivantes :

- Diamètre : $9 + 0.015 + 0.00$ mm
- Hauteur : 9 ± 0.1 mm
- Volume : $572.56 \text{ mm}^3 \pm 7.317 \text{ mm}^3$

Erreur sur le volume du moule

Les cotes de l'empreinte du moule sont tolérancées, ces tolérances doivent être prises en compte dans le calcul du volume de l'empreinte.

Erreur relative totale sur le volume : $\pm 1.278 \%$
Erreur absolue sur le volume : $\pm 7.317 \text{ mm}^3$

Après injection, les échantillons ont été pesés au moyen de la balance Mettler PM480 DeltaRange d'une précision de ± 0.001 g et mesurés à l'aide d'un calibre d'une précision de ± 0.02 mm.

Dimensions moyennes des pastilles

Les dimensions moyennes, les déviations standards ainsi que les retraits moyens sont calculés sur les corps vert n° 37 à 81.

Diamètre moyen : 8.85 mm
Déviation standard : 0.0104 mm

Hauteur moyenne : 8.85 mm
Déviation standard : 0.0105 mm

Volume moyen : 546.99 mm^3
Déviation standard : 1.4306 mm^3

Les valeurs des déviations se situent sous la barre des 2/100 de mm, ce qui indique que le processus d'injection a une très bonne répétabilité.

La déviation se situe même au dessous de la précision du calibre.

Retraits après injection

Retrait moyen sur le diamètre : $1.631 \% \pm 0.20 \%$
Retrait moyen sur la hauteur : $1.273 \% \pm 1.25 \%$
Retrait moyen sur le volume : $4.467 \% \pm 1.6 \%$

Lors de la conception du moule, ces valeurs de retraits sont très importantes pour les fabricants d'outillage car le retrait peut être pris en compte afin d'obtenir des corps verts directement aux dimensions souhaitées.

7 Déliantage au solvant

Le déliantage au solvant se fait dans une solution d'heptane.

L'heptane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes linéaires de formule C_7H_{16} . Le déliantage à l'heptane permet d'éliminer des corps verts la cire de paraffine (PW) ainsi que l'acide stéarique (SA). Le corps obtenu après ce déliantage partiel est appelé corps semi-brun.

Dans un premier temps, les barrettes n° 97 et 98 ainsi que les pastilles n° 124 et 125 ont été plongés dans la solution d'heptane à 50°C durant 118 heures afin de vérifier la tenue au déliantage des corps verts.

Comme on peut le voir sur la figure 64, les corps verts ont parfaitement résisté au déliantage, ils ne présentent aucune fissure ou dégradation.

Sur la figure 64, on peut aussi constater que visuellement les corps verts ayant subi le déliantage sont de couleur légèrement plus claire que les corps verts sans déliantage.

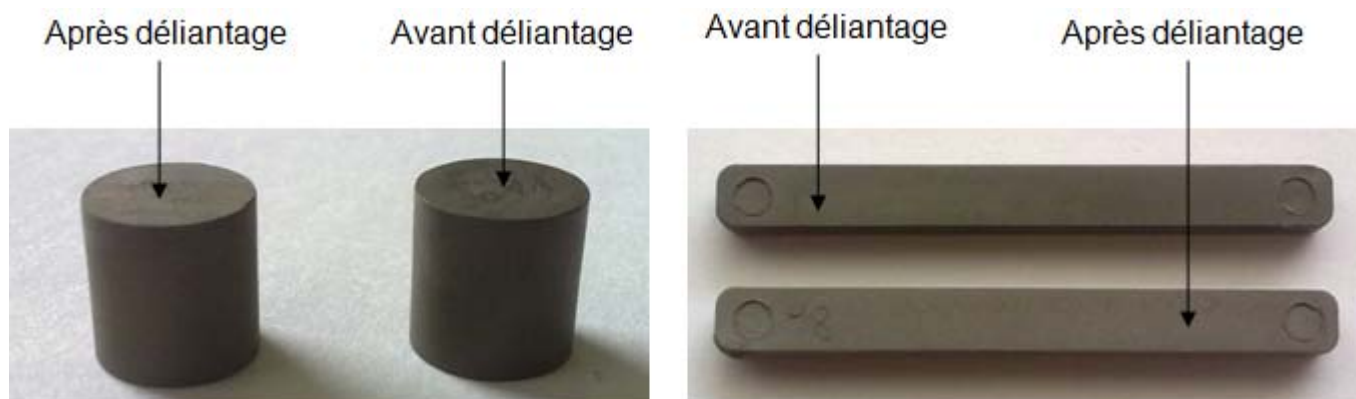


Figure 64 : Corps verts avant et après 118 h de déliantage

Optimisation du temps de déliantage des corps verts

Afin d'optimiser le temps et la qualité de déliantage, quatre échantillons de chaque type de corps vert ont été mis dans de l'heptane à 50°C. Un échantillon de chaque type a été retiré chaque deux heures soit respectivement après 2h, 4h, 6h et 8h et séché durant 12 heures sous argon. Un graphique exprimant le taux de déliantage en fonction du temps est tracé d'après les résultats obtenus.

Le pourcentage exact de cire de paraffine et d'acide stéarique retiré des corps verts a été calculé à l'aide des calculs suivants :

Calcul du pourcentage en masse de cire de paraffine et d'acide dans les corps verts

- Masse total du feedstock : 2465.440 g
- Masse de cire de paraffine + acide stéarique : 155.208g

Ce qui représente : $(155.208 / 2465.440) * 100 = 6.295 \%$ de la masse totale du feedstock.

Les paramètres suivants sont connus

- m_o : Masse de l'échantillon avant déliantage [g]
- m_d : Masse de l'échantillon après déliantage [g]

Les paramètres suivants peuvent être calculés simplement

- Δm : Différence de masse avant et après déliantage [g] = $m_o - m_d$
- Δm_{max} : Perte de masse maximale par échantillon [g] = $m_o * (6.295 / 100)$
- T_d : Taux de déliantage du corps vert [%] = $(\Delta m / \Delta m_{max}) * 100$

Les résultats obtenus sous forme graphique sont visible sur les figures 65 et 66.

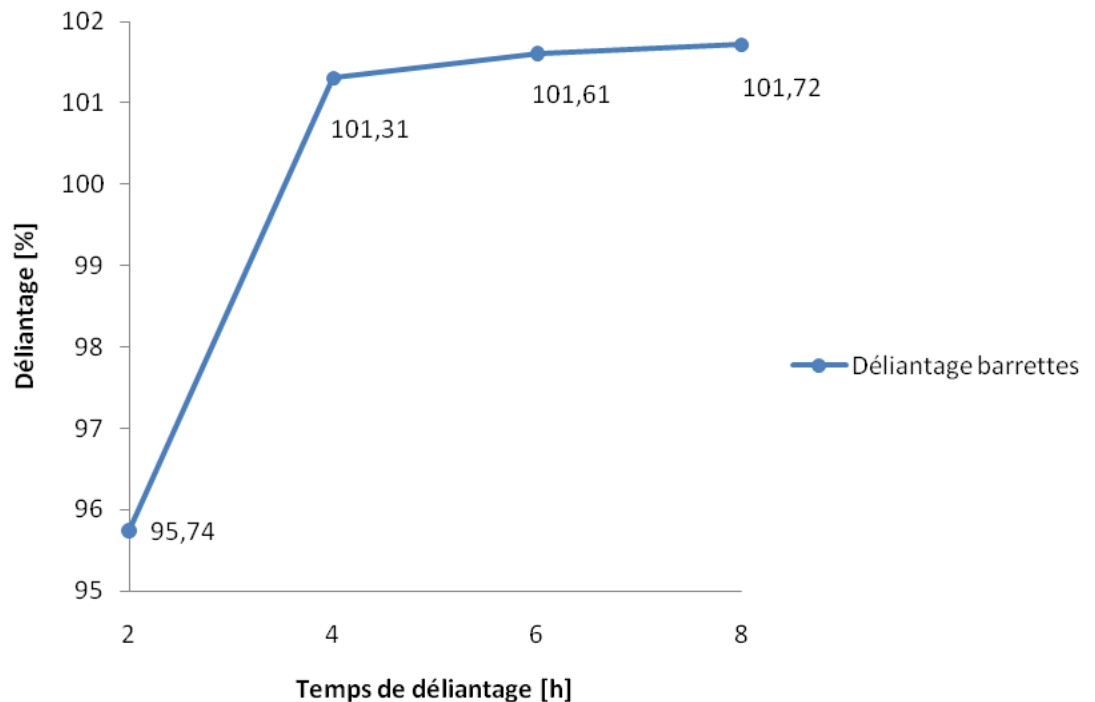


Figure 65 : Courbe de déliantage des barrettes

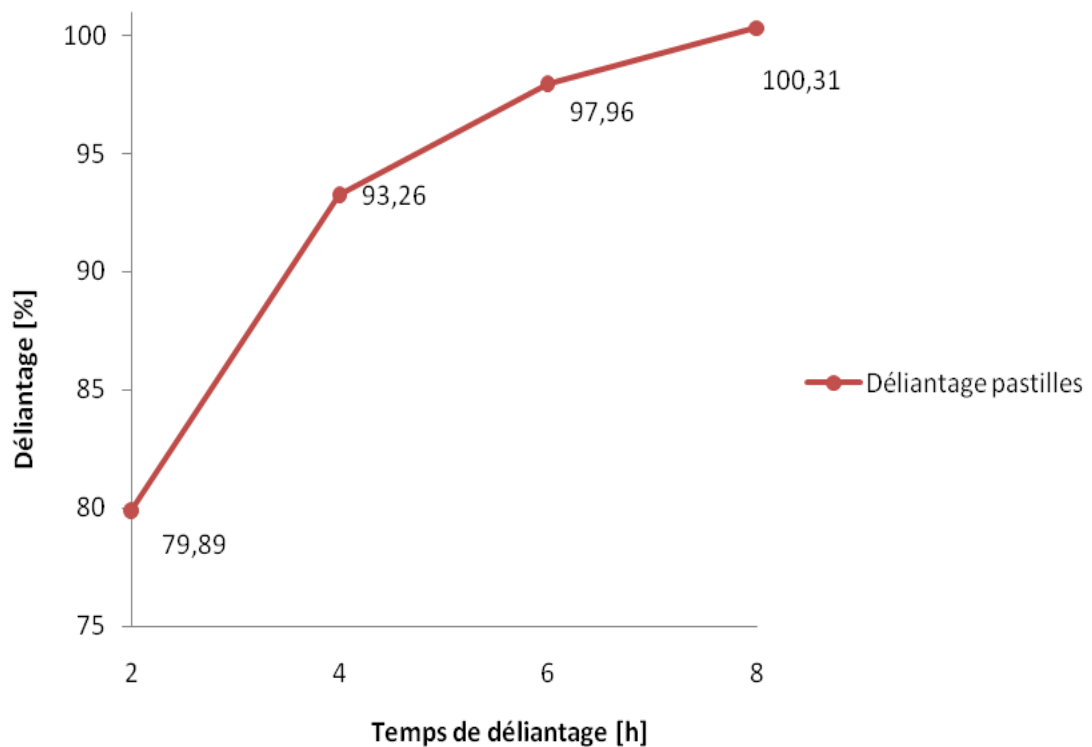


Figure 66 : Courbe de déliantage des pastilles

Concernant le déliantage des barrettes, la figure 65 indique que le déliantage de 100 % est atteint après 2 à 4 heures de déliantage. En théorie, la valeur maximale de déliantage ne devrait pas dépasser les 100 %. Dans notre cas, les valeurs obtenues peuvent s'expliquer par un émiettement de la pièce au niveau des bavures liées au plan de joint ainsi qu'au point d'injection.

Le déliantage des pastilles est complet après 6 à 8 heures de traitement. Le processus de déliantage est plus lent sur les pastilles que sur les barrettes car le temps de déliantage est proportionnel à l'épaisseur des corps verts.

Les paramètres de déliantage choisis sont 8 heures à 50 °C. Pour les barrettes, un temps de traitement supérieur ne risque pas de détériorer les corps verts, car lors du traitement d'essai durant 118 heures, aucune dégradation n'a été constatée.

Après le déliantage à l'heptane, les particules de poudres des corps semi-bruns ne sont plus protégées par l'enveloppe de cire de paraffine. Il est primordial de les conserver sous atmosphère d'argon dans un récipient.

Trois cycles de déliantage ont été réalisés, un pour chaque frittage. Avant chaque cycle, l'heptane a été remplacé afin de minimiser les contaminations et d'éviter par la même occasion que la solution ne se retrouve saturée en liant, ce qui altérerait la qualité de déliantage. Les cycles réalisés sont les suivants :

- 1^{er} déliantage : Pastilles n° 37 à n° 47
Barrettes n° 30 à n° 40
- 2^{ème} déliantage : Pastilles n° 48 à n° 59
Barrettes n° 41 à n° 52
- 3^{ème} déliantage : Pastilles n° 60 à n° 71
Barrettes n° 53 à n° 64

Les taux de déliantage obtenus sont les suivants :

- Pour les pastilles

N° du cycle	Déliantage moyen [%]	Ecart type [%]
1	99.07	0.81
2	98.20	1.17
3	98.66	0.81

Tableau 6 : déliantage moyen des pastilles

- Pour les barrettes

N° du cycle	Déliantage moyen [%]	Ecart type [%]
1	98.72	0.90
2	99.05	0.41
3	99.79	0.69

Tableau 7 : déliantage moyen des barrettes

Les résultats obtenus démontrent l'efficacité du procédé de déliantage, environ 99 % du liant est éliminé durant l'étape du déliantage au solvant. Le faible pourcentage restant de liant sera éliminé thermiquement lors du frittage.

8 Déliantage thermique et frittage

Après discussion, avec les professeurs, il a été convenu de procéder aux trois cycles de frittages suivants :

- 800°C – 1h
Pastilles n° 60 à 71
Barrettes n° 53 à 64
- 1000°C – 1h
Pastilles n° 48 à 59
Barrettes n° 41 à 52
- 1200°C – 1h
Pastilles n° 37 à 47
Barrettes n° 30 à 40

Une fois les cycles programmés, les corps semi-bruns sont placés méticuleusement sur une plaque d'alumine (Al_2O_3) recouverte d'oxyde de zirconie (ZrO_2). Il n'est pas rare que les échantillons bougent légèrement lors du frittage c'est pourquoi il est important de mémoriser leurs emplacements.



Figure 67 : Emplacement des corps semi-brun dans la chambre du four de frittage

Avant chaque cycle de frittage, le four effectue un cycle préliminaire d'une durée d'environ 30 minutes afin de :

- Vérifier les fuites (Test des vannes et tirage du vide dans la chambre de travail)
- Test de sécurité (Test du bon fonctionnement de la torchère et des vannes)

Chaque cycle de frittage comporte la même structure, à savoir :

- Chauffage sous vide de 20°C à 50°C
- Chauffage sous argon de 50°C à 500°C
- Maintien en température sous argon de 1h à 500°C afin de déliantier la pièce
- Chauffage sous argon jusqu'à la température de frittage
- Maintien en température sous argon de 1h afin de fritter la pièce
- Refroidissement sous argon de la température de frittage à 20°C de 2h

8.1 Cycles de frittage

8.1.1 1^{er} cycle de frittage : 800°C – 1h

Les températures de frittages élevées présentent de nombreux avantages : Une meilleure homogénéité du matériau fritté ainsi qu'une porosité arrondie conduisant à de meilleures propriétés mécaniques

En règle générale, les températures de frittages élevées permettent l'obtention de corps frittés plus dense que ceux obtenus par frittage à plus basse température, son grand désavantage provient du risque de contamination plus élevé.

Les principaux paramètres du cycle de frittage sont résumés dans le tableau 8 et la figure 68. Le cycle de frittage précis se trouve en annexe 6.

Température [°C]		Taux de "chauffage" [°C/h]	Temps de maintien [min]	Temps de chauffe [HH:MM]	Atmosphère
De	Jusqu'à				
20	50	120	-	00:15	Vide
50	500	120	-	03:45	Ar
500	500	-	60	-	
500	800	300	-	01:00	
800	800	-	60	-	
800	20	9999	-	00:07	
20	20	-	120	-	

Tableau 8 : Cycle de frittage 800°C – 1h

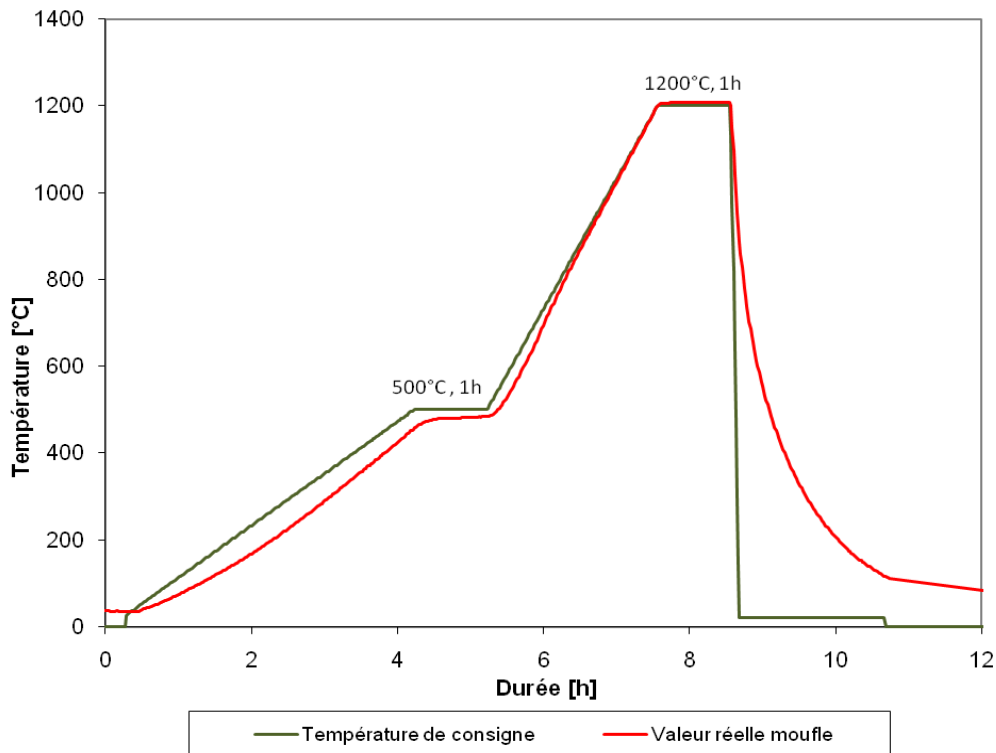


Figure 68: Cycle de frittage 800°C – consigne et réponse

8.1.2 2^{ème} cycle de frittage : 1000°C – 1h

Le deuxième cycle de frittage s'effectue à 1000°C, les montées et descentes en températures sont identiques au premier cycle de frittage.

Le cycle de frittage précis se trouve en annexe 7.

8.1.3 3^{ème} cycle de frittage : 1200°C – 1h

Le troisième cycle de frittage s'effectue à 1200°C, les montées et descentes en températures sont identiques au premier cycle de frittage.

Le cycle de frittage précis se trouve en annexe 8.

8.1.4 Aspect

8.1.5 1^{er} cycle de frittage : 800°C – 1h

Les premières observations sont positives. Les corps frittés sont peu déformés et n'ont pas collé à la plaque de support.



Figure 69 : Cycle de frittage 800°C – Corps frittés à la sortie du four

8.1.6 2^{ème} cycle de frittage : 1000°C – 1h

Les corps frittés obtenus présentent un léger noircissement. Ce noircissement est souvent observable sur les NiTi frittés. Il peut être synonyme d'une contamination. Leur retrait est plus prononcé que celui observé sur le frittage à 800°C, ce qui indique une porosité plus grande.

Sur les pastilles, un gonflement est visible au niveau du point d'injection malgré le tournage des corps verts. La pastille n° 58, présente un défaut. Cette anomalie provient sûrement d'une soufflure lors de l'élimination de l'hydrogène du TiH_2 (figure 71).



Figure 70 : Cycle de frittage 1000°C – Corps frittés à la sortie du four



Figure 71 : Défaut visible sur la pastille n°58.

8.1.7 3^{ème} cycle de frittage : 1200°C – 1h

Sur cette série, le noircissement observé lors du frittage à 1000°C est plus marqué. Ce noircissement est plus prononcé dans les bords de la plaque.

Sur les barrettes, la plus grande déformation géométrique se trouve au point d'injection ou l'on observe un fléchissement vers le bas du côté opposé au canal d'injection (figure 73).

Sur les pastilles, le gonflement au niveau du point d'injection est toujours présent (figure 73).

Le retrait est plus grand que celui observé sur les deux autres séries de frittage.

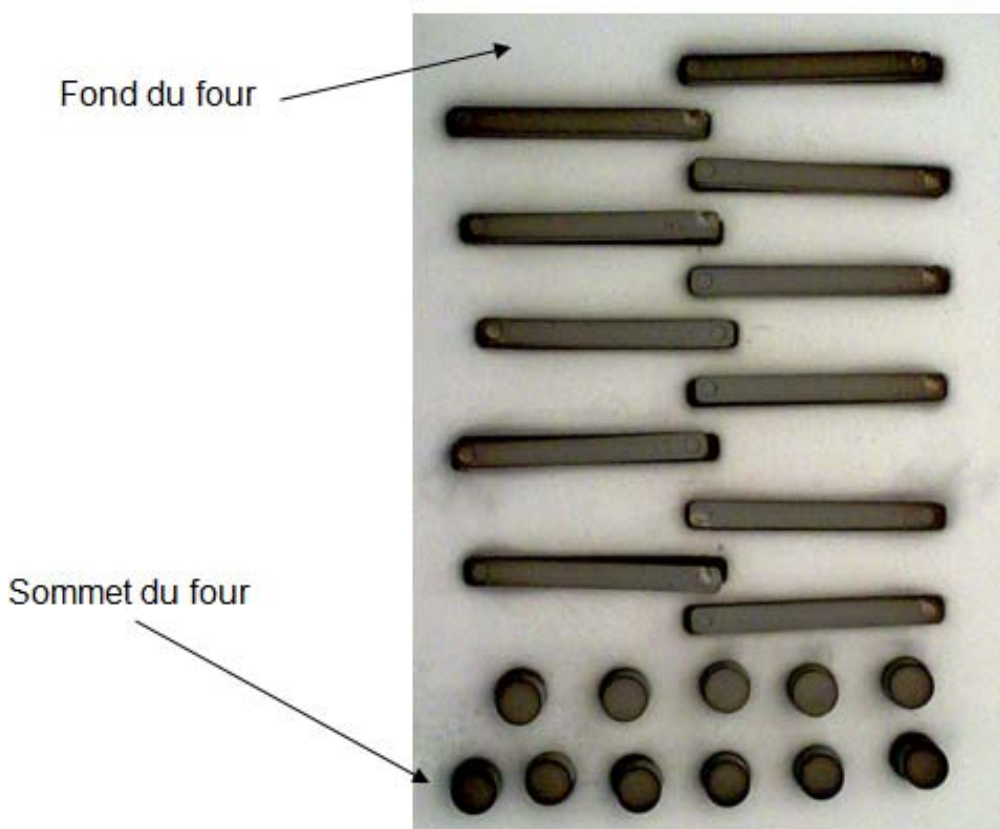


Figure 72: Cycle de frittage 1200°C – Corps frittés à la sortie du four

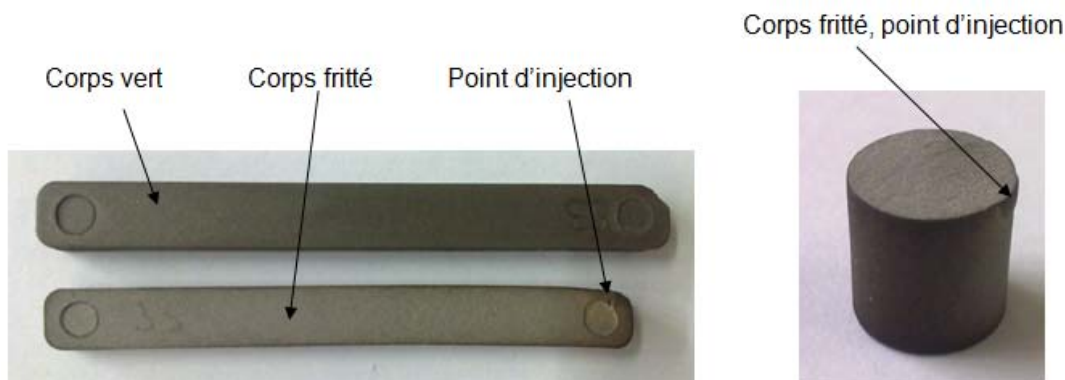


Figure 73: Cycle de frittage 1200°C – Défauts visibles sur les corps frittés

8.2 Retrait et porosité

8.2.1 Dimensions moyennes après frittage

Les moyennes et les écarts types ont été calculés à partir des lots de pièces frittées. Pour mesurer les dimensions, un calibre de précision ± 0.02 mm a été employé. La masse a été mesurée à l'aide de la balance Mettler PM 480 DeltaRange. Les dimensions moyennes des pastilles se trouvent dans le tableau 9.

Frittage	Valeur	Diamètre [mm]	Hauteur [mm]	Volume [mm ³]	Masse [g]	Densité [g/cm ³]
800°C	Moyenne	8.53	8.53	487,27	1,798	3,69
	Ecart type	0,01	0,02	1,91	0,002	0,02
1000°C	Moyenne	8.45	8.45	473.59	1.799	3.80
	Ecart type	0.02	0.02	2.68	0.002	0.02
1200°C	Moyenne	8,13	8,15	422,76	1,800	4,26
	Ecart type	0,02	0,02	2,58	0,002	0,03

Tableau 9 : Dimensions moyennes des pastilles après frittage

Les dimensions moyennes des barrettes se trouvent dans le tableau 10.

Frittage	Valeur	Longueur [mm]	Largeur [mm]	Hauteur [mm]	Volume [mm ³]	Masse [g]	Densité [g/cm ³]
800°C	Moyenne	48.38	4.86	3.72	866.43	3.223	3.93
	Ecart type	0.05	0.02	0.01	4.00	0.005	0.02
1000°C	Moyenne	47.71	4.88	3.75	862.56	3.220	3.94
	Ecart type	0.03	0.01	0.00	1.44	0.006	0.01
1200°C	Moyenne	46.07	4.69	3.59	765.74	3.217	4.44
	Ecart type	0.05	0.02	0.01	4.47	0.008	0.03

Tableau 10 : Dimensions moyennes des barrettes après frittage

Dans les tableaux 9 et 10, les écarts types se situent en dessous de 0.1 mm ce qui indique que le lot de pièces frittées est très homogène. Comme on pouvait l'attendre, les densités croissent avec les températures de frittage.

La valeur de densité des barrettes frittées à 800°C (3.93g/cm³) est cependant très proche de la valeur de densité des barrettes frittées à 1000°C (3.94g/cm³). Le retrait est assez anisotrope.

8.2.2 Taux de porosité après frittage

La porosité des corps frittés peut être calculée facilement en fonction des densité frittée et théorique des matériaux par le calcul suivant :

$$\% \text{ porosité} = 100 [1 - (\rho_{\text{frittée}} / \rho_{\text{théorique}})]$$

La valeur de la densité frittée est calculée par la mesure du volume et de la masse de la pièce par le calcul suivant :

$$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} = \text{Masse [g]} / \text{Volume [cm}^3\text{]}$$

La valeur de la densité théorique du NiTi est de 6.45 g / cm³
 Le taux de porosité moyen des pastilles se trouve dans le tableau 11.

Frittage	$\rho_{\text{théorique}}$ [g/cm ³]	$\rho_{\text{frittée}}$ [g/cm ³]	Taux de porosité [%]
800°C	6,45	3,69	42,79
1000°C	6,45	3,80	41,09
1200°C	6,45	4,26	33,95

Tableau 11 : Taux de porosité moyen des pastilles après frittage

Le taux de porosité moyenne des barrettes se trouve dans le tableau 12.

Frittage	$\rho_{\text{théorique}}$ [g/cm ³]	$\rho_{\text{frittée}}$ [g/cm ³]	Taux de porosité [%]
800°C	6,45	3,93	39,07
1000°C	6,45	3,94	38,91
1200°C	6,45	4,44	31,16

Tableau 12 : Taux de porosité moyen des barrettes après frittage

8.2.3 Retraits moyens après frittage

Les retraits moyens après frittage sont calculés à partir des dimensions des corps verts injectés par la relation suivante :

$$\text{Retrait [\%]} = [(\text{Dimension injectée [mm]} - \text{dimension frittée}) / \text{dimension injectée [mm]}] * 100$$

Les retraits moyens des pastilles après frittage se trouvent dans le tableau 13.

Frittage	Valeur	Retrait		
		Diamètre [%]	Hauteur [%]	Volume [%]
800°C	Moyenne	3,62	3,98	10,80
	Ecart type	0,19	0,26	0,39
1000°C	Moyenne	4,60	4,90	13,45
	Ecart type	0,27	0,23	0,56
1200°C	Moyenne	8,19	8,40	22,80
	Ecart type	0,21	0,31	0,54

Tableau 13 : Retraits moyens après frittage sur les pastilles

Les retraits moyens des barrettes après frittage se trouvent dans le tableau 14.

Frittage	Valeur	Retrait			
		Longueur [%]	Largeur [%]	Hauteur [%]	Volume [%]
1200°C	Moyenne	7,20	8,25	8,58	22,36
	Ecart type	0,10	0,40	0,31	0,42
1000°C	Moyenne	3,87	4,58	4,42	12,45
	Ecart type	0,06	0,27	0,13	0,23
800°C	Moyenne	2,52	4,86	5,02	12,02
	Ecart type	0,11	0,45	0,29	0,46

Tableau 14 : Retraits moyens après frittage sur les barrettes

Comme on peut le voir sur les tableaux 13 et 14 le retrait augmente avec la température de frittage.

Concernant les pastilles, les retraits sont anisotropes, ils sont plus marqués sur la hauteur que sur le diamètre. On retrouve ces anisotropies sur les barrettes où le retrait sur la longueur est de l'ordre de 1% plus faibles que celui des autres dimensions.

Ces anisotropies pourraient s'expliquer par une orientation des grains lors de l'injection qui favoriserait un retrait dans une dimension plutôt que dans une autre.

Le calcul des retraits est très important dans l'industrie, en effet, le moule peut directement être adapté à celui-ci afin d'obtenir des corps frittés directement aux bonne dimensions sans retouches nécessaires.

Les différents retraits sont observables sur la figure 74.

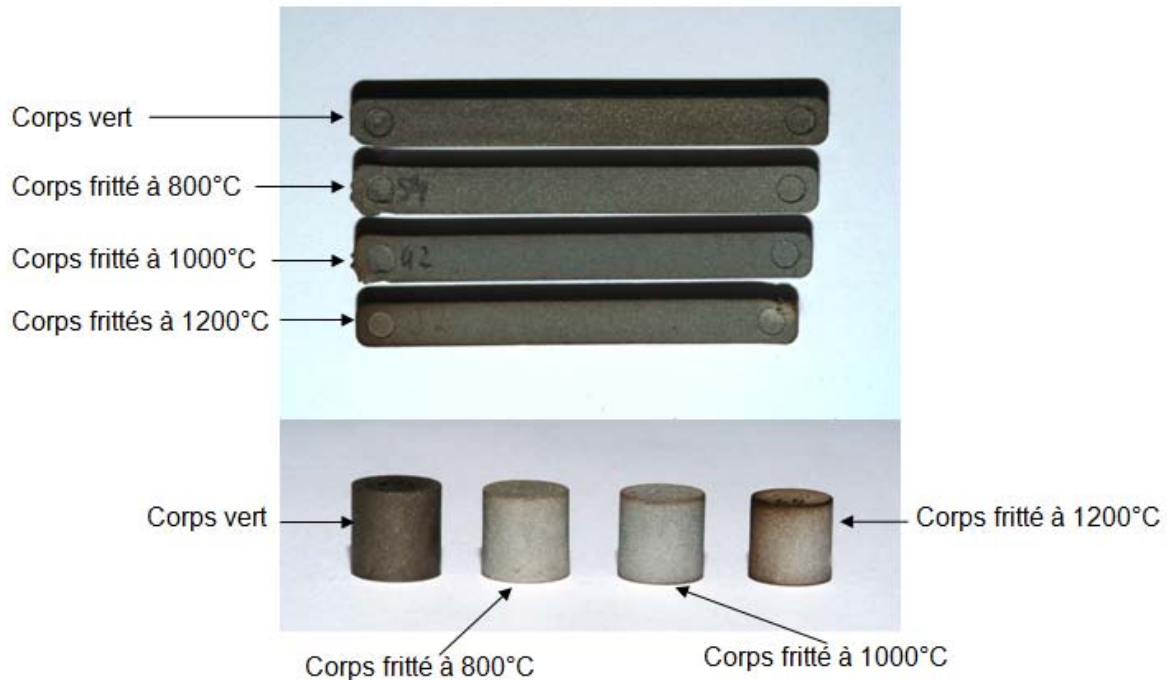


Figure 74: Retraits à différentes températures de frittage

8.2.4 Perte de masse au frittage

Après frittage, les corps frittés ont perdus tout le liant mais aussi l'hydrogène issu de l'hydruure de titane. Le pourcentage que représentaient ces éléments est le suivant :

- Masse total du feedstock : 2465.440 g
- Masse de cire de paraffine + acide stéarique : 155.208 g
- Masse de polyéthylène : 83.572 g
- Masse d'hydrogène : 40.444g

Ce qui représente : $(279.224 / 2465.440) * 100 = 11.33 \%$ de la masse totale du feedstock.

Les paramètres suivants sont connus :

- m_o : Masse de l'échantillon avant frittage [g]
- m_d : Masse de l'échantillon après frittage [g]

Les paramètres suivants peuvent être calculés simplement

- Δm : Différence de masse avant et après frittage [g] = $m_o - m_d$
- Δm_{max} : Perte de masse maximale par échantillon [g] = $m_o * (11.33 / 100)$
- T_d : Taux de déliantage du corps frittés [%] = $(\Delta m / \Delta m_{max}) * 100$

La perte de masse des pastilles après frittage se trouve dans le tableau 15

Frittage	Valeur	Perte de masse [%]
800°C	Moyenne	99,81
	Ecart type	0,77
1000°C	Moyenne	99,58
	Ecart type	0,59
1200°C	Moyenne	99,17
	Ecart type	0,58

Tableau 15 : Taux de déliantage des pastilles après frittage

Frittage	Valeur	Perte de masse [%]
800°C	Moyenne	99,62
	Ecart type	0,92
1000°C	Moyenne	99,49
	Ecart type	0,31
1200°C	Moyenne	99,19
	Ecart type	0,31

Tableau 16 : Taux de déliantage des barrettes après frittage

La perte de masse se situe aux alentours de 99.5% ce qui indique que le déliantage lors du frittage est très bon, ce résultat est en adéquation avec le bon niveau de déliantage au solvant.

9 Caractérisation des corps frittés

La caractérisation des échantillons comprend l'ensemble des tests effectués sur les échantillons après frittage tels que

- Observation au microscope optique
- Essai de compression et de flexion 3 points
- DSC
- Observation au MEB

9.1 Observation au microscope optique

9.1.1 Préparation des échantillons

Un échantillon de chaque type par cycle de frittage est enrobé et poli afin d'observer sa microstructure au microscope optique.

Le choix des pièces à observer s'est basé sur des critères visuels, les corps choisis ont un bon aspect, ils ne sont que peu noircis en surface.

9.1.2 Découpe

Afin d'observer au mieux les différentes phases présentes dans les échantillons, plusieurs coupes sont réalisées d'après les figure 75 et 76 :

- Pc : Découpe parallèle au flux d'injection au centre de l'échantillon
- Pi : Découpe parallèle au flux d'injection côté injection de l'échantillon
- Tc : Découpe perpendiculaire au flux d'injection au centre de l'échantillon
- Ti : Découpe perpendiculaire au flux d'injection côté injection de l'échantillon

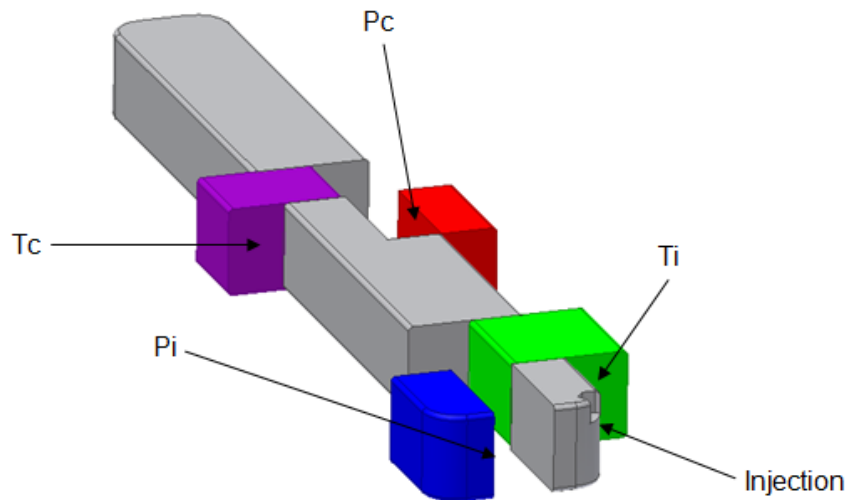


Figure 75: Découpe des échantillons barrettes

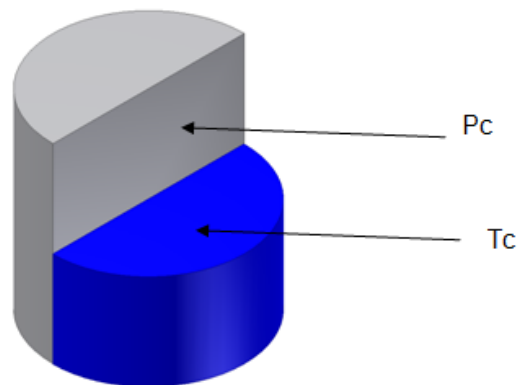


Figure 76 : Découpage des échantillons pastilles

Les coupes sont réalisées sur la machine de découpe Struers Accutom-50 et le programme de travail 459 CA.

9.1.3 Enrobage

Après avoir découpé les échantillons, il faut ensuite les enrober afin de faciliter leur manipulation lors des différents polissages. Pour chaque série de frittage, trois enrobages sont réalisés :

- Barrette avec partie Tc et Pc
- Barrette avec partie Ti et Pi
- Pastille avec partie Tc et Pc

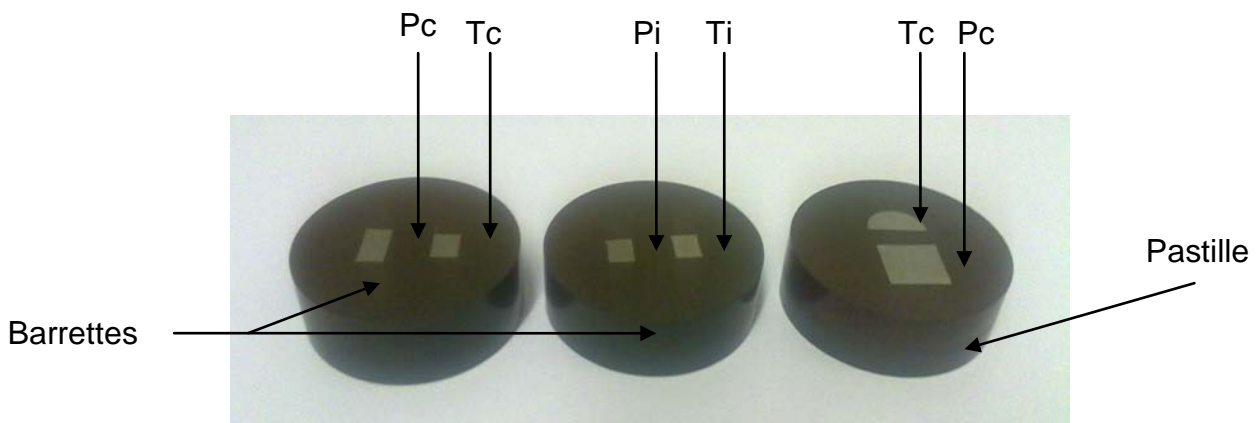


Figure 77: Enrobage des échantillons

La résine d'enrobage est la Multifast Green de la HES-SO.

9.1.4 Polissage

Le polissage est une étape très importante de la préparation des échantillons. Il est très difficile de polir les échantillons de NiTi sans beurrer les porosités. La méthode de polissage des NiTi appliquée à été développée par Daniel Zufferey.

Le résumé de la méthode se trouve dans le tableau 17, la méthode détaillée se trouve en annexe 9.

Opération	Etape	Granulométrie [μm]	Pression [MPa]	Durée [min]	V. rot. [t/min]
1	Prépolissage	125	0.071	1	300
2	Polissage	15	0.071	3	150
3	Polissage	9	0.071	3	150
4	Polissage	3	0.071	3	150
5	Polissage	1	0.071	3	150
6	Polissage	0.05	0.071	1	150

Tableau 17 : Résumé des paramètres de polissages des échantillons

Après une première observation au microscope optique, on constate que le polissage est très propre, peu de porosités sont beurrées, ce qui indique que la méthode de polissage est bonne.

9.1.5 Observation

L'observation au microscope optique permet de déterminer et de mettre en évidence les différentes phases, la porosité et les défauts des échantillons frittés. Elle permet aussi de vérifier la propreté du polissage des échantillons. L'observation s'est effectuée au microscope optique Olympus AX 70.

Neuf photos, trois par série de frittage ont été prises dans des zones similaires. Afin d'effectuer une comparaison, les photos ont été prises aux mêmes endroits dans les échantillons, avec les mêmes filtres et grandissements. Les photos prises sont les suivantes :

- Photo d'un coin de la pastille partie Pc
- Photo du centre de la barrette Pc
- Photo de la zone corticale de la barrette côté injection Pi

Grandissement : 75: 1

Filtre : IF 550 nm

DIC
(Contraste interférentiel différentiel)

Etat : polis OP-S / Non attaqué

Echantillons : Pastilles Pc

Figure 78 : Frittage 800°C

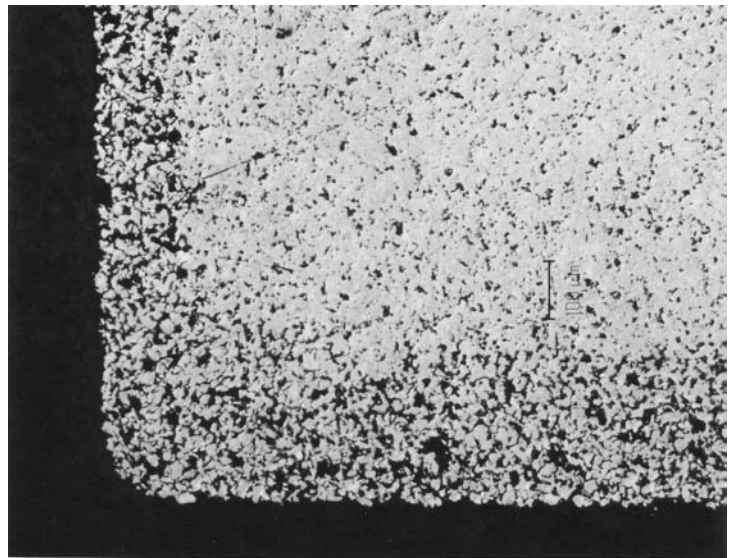


Figure 79: Frittage 1000°C

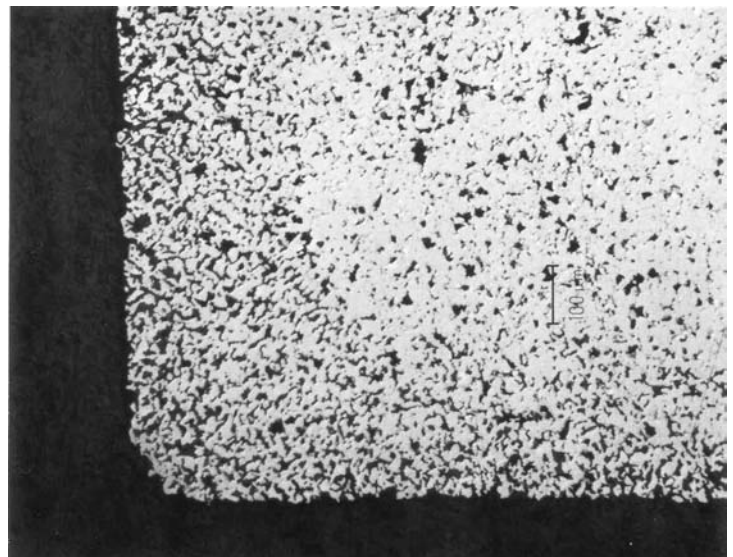
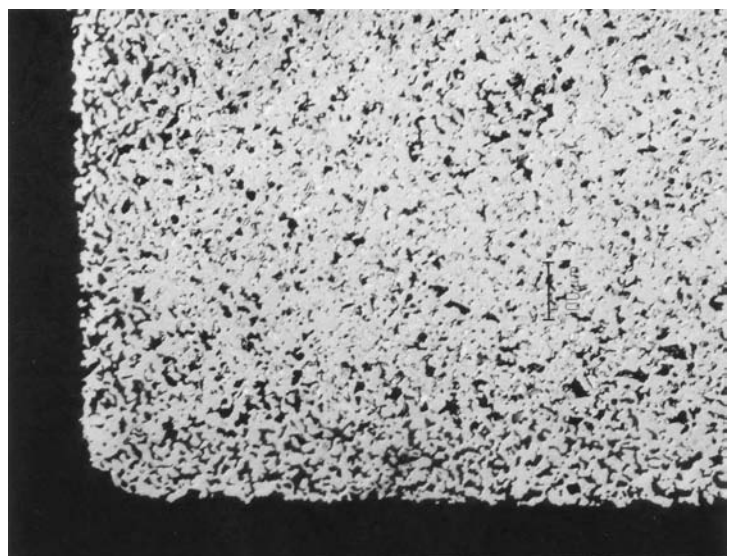


Figure 80: Frittage 1200°C



Grandissement: 375: 1

Filtre: IF 550 nm

DIC
(Contraste interférentiel différentiel)

Etat : polis OP-S / Non attaqué

Echantillons : barrettes Pc au centre

Figure 81 : Frittage 800°C

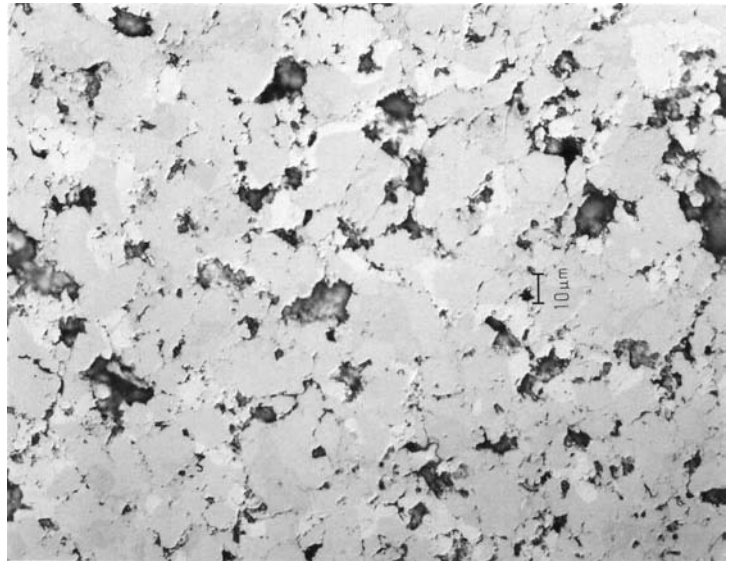


Figure 82: Frittage 1000°C

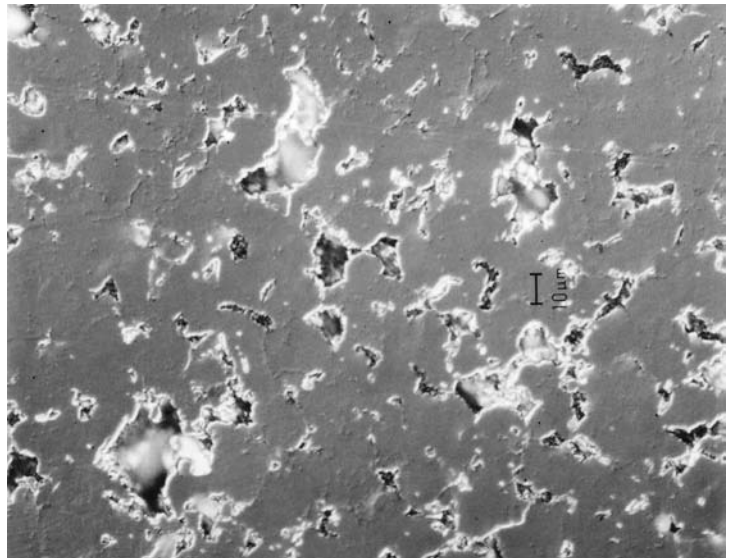
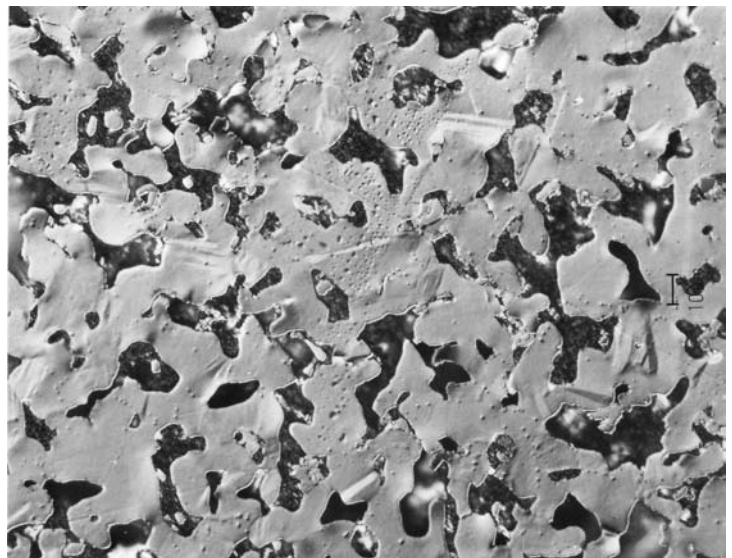


Figure 83: Frittage 1200°C



Grandissement: 750: 1

Filtre: IF 550 nm

DIC
(Contraste interférentiel différentiel)

Etat : polis OP-S / Non attaqué

Echantillons : barrettes Pi
zone corticale

Figure 84 : Frittage 800°C

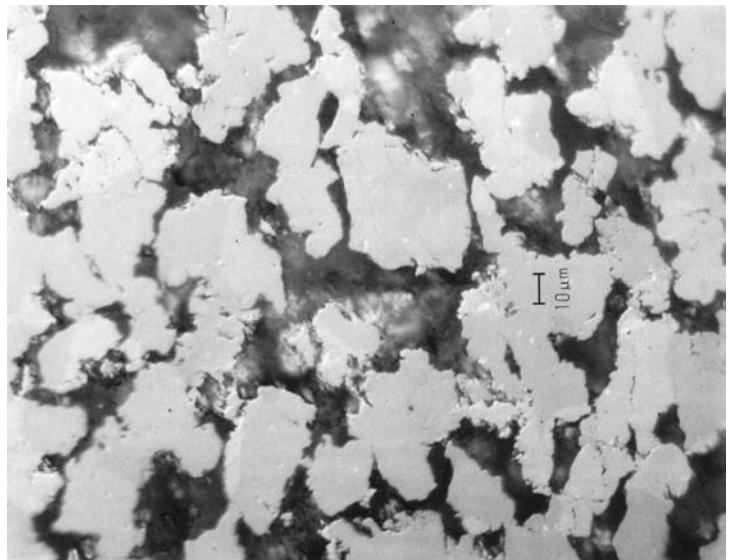


Figure 85 : Frittage 1000°C

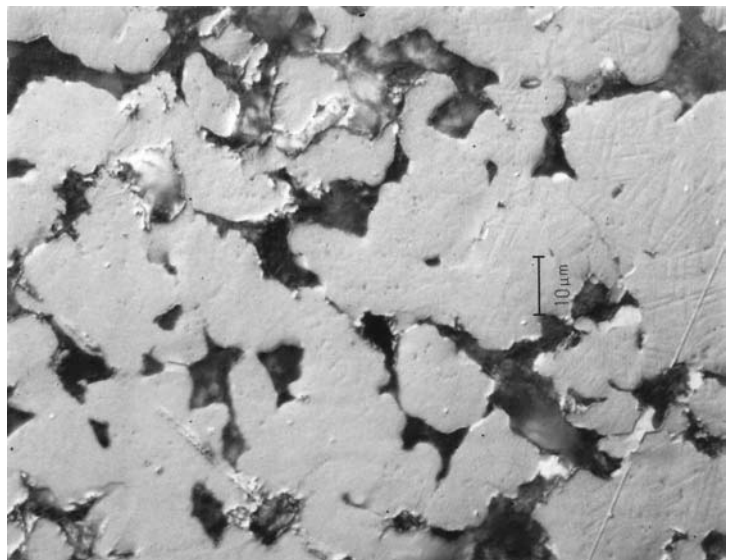
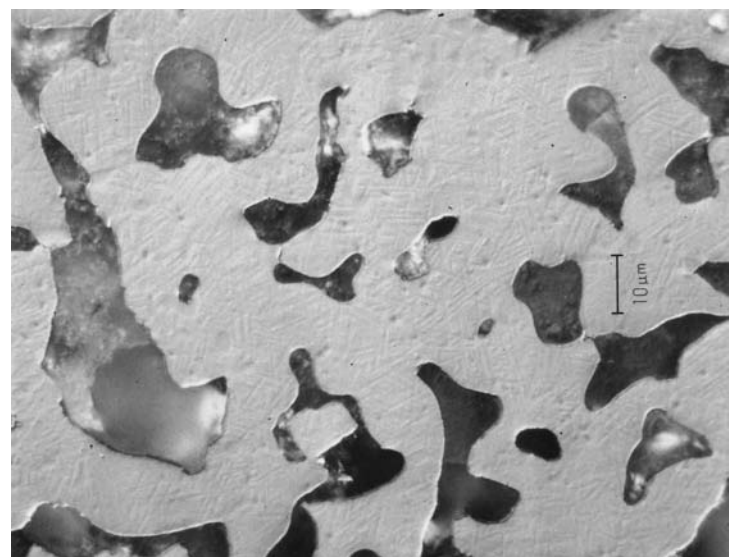


Figure 86 : Frittage 800°C



Analyse des figures 78 à 86

L'observation des figures 78 à 86 a permis de mettre en évidence trois aspects différents :

Zone corticale

Les trois échantillons présentent une zone corticale d'une épaisseur variant de 100µm à 200µm. Une augmentation de la température de frittage tend à effacer la zone corticale en homogénéisant la structure de l'échantillon.

Morphologie et taille de la porosité

La porosité des échantillons frittés à 800°C est de forme anguleuse. Les particules étant peu frittées, on retrouve la géométrie anguleuse de la poudre de TiH₂.

A 1200°C, on se rapproche de plus en plus de l'état liquide. La porosité plus arrondie rappelle la forme de gouttes.

La taille de la porosité se situe entre 5 et 30 µm pour toutes les températures de frittage.

Présence d'aiguilles et de précipités

Aux trois températures de frittages, plusieurs phases peuvent être observées. Les différentes phases se présentent sous forme de grains d'une autre couleur, d'aiguilles ou de points noirs.

Les phases sont probablement des composés intermétalliques ou des zones riches soit en Ni soit en Ti.

Après une première observation au microscope optique, il apparaît clairement qu'une observation au MEB est nécessaire afin de vérifier la porosité, les ponts de frittages et les différentes phases présentes dans les échantillons.

9.2 Differential scanning calorimetry (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence.

Elle permet de déterminer la température des transitions de phases.

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition.

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

La façon dont sont déduites les températures de transformations est montrée sur les figures 87 et 88.

Les mesures ont été effectuées sur trois types d'échantillons différents :

- Sur trois barrettes :
 - Barrette n° 57 frittée à 800°C
 - Barrette n° 47 frittée à 1000°C
 - Barrette n° 34 frittée à 1200°C
- Sur une portion des barrettes ayant subit un recuit d'une heure à 500°C durant 1 heure dans l'appareil de DSC.
- Sur trois pastilles :
 - Pastille n° 66 frittée à 800°C
 - Pastille e n° 54 frittée à 1000°C
 - Pastille n° 46 frittée à 1200°C

La DSC a été effectuée selon le cycle décrit dans le tableau 18.

Température de départ [°C]	Température d'arrivée [°C]	Temps de maintien [min]	Vitesse [°C/min]	Débit Ar [ml/min]
20	100	-	5	80
100	100	5	-	
100	-100	-	-10	
-100	-100	5	-	
-100	100	-	10	

Tableau 18 : Cycle de DSC effectué

La mesure commence lors du début du refroidissement de 100°C à -100°C et se termine à la fin du réchauffement de -100°C à 100°C.

Résultats

Les courbes obtenues sont visibles sur les figures 89, 90 et 91. Les pics obtenus sont résumés dans le tableau 19.

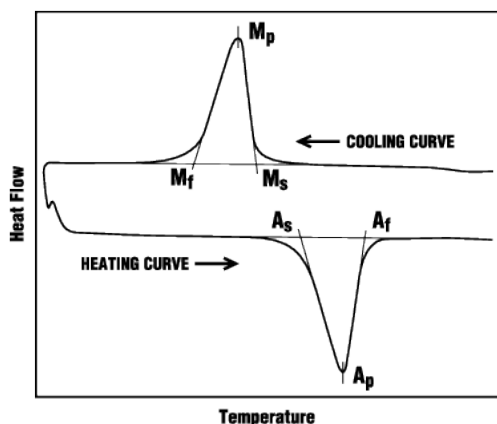


Figure 87 : Courbe de DSC typique des NiTi

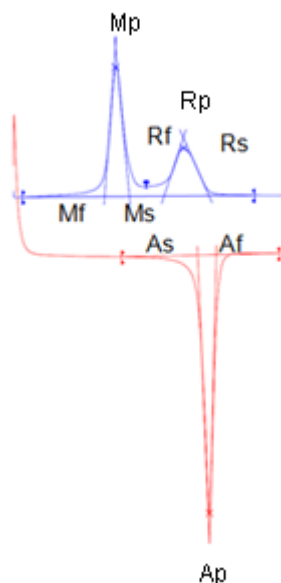


Figure 88 : Courbes de DSC obtenues après recuit

Avec

As: Austénite start

Af: Austénite finish

Ap: Austénite pic

Rs: Phase R start

Rf: Phase R finish

Rp: Phase R pic

Ms: Martensite start

Mf: Martensite finish

Mp: Martensite pic

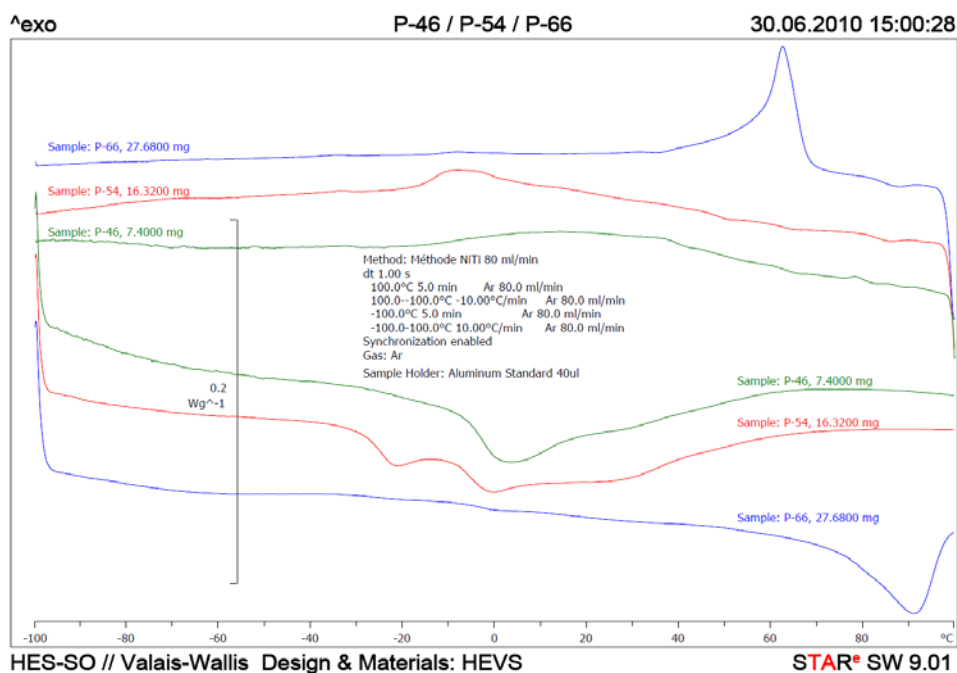


Figure 89 : Courbes de DSC obtenues des pastilles 46, 54 et 66

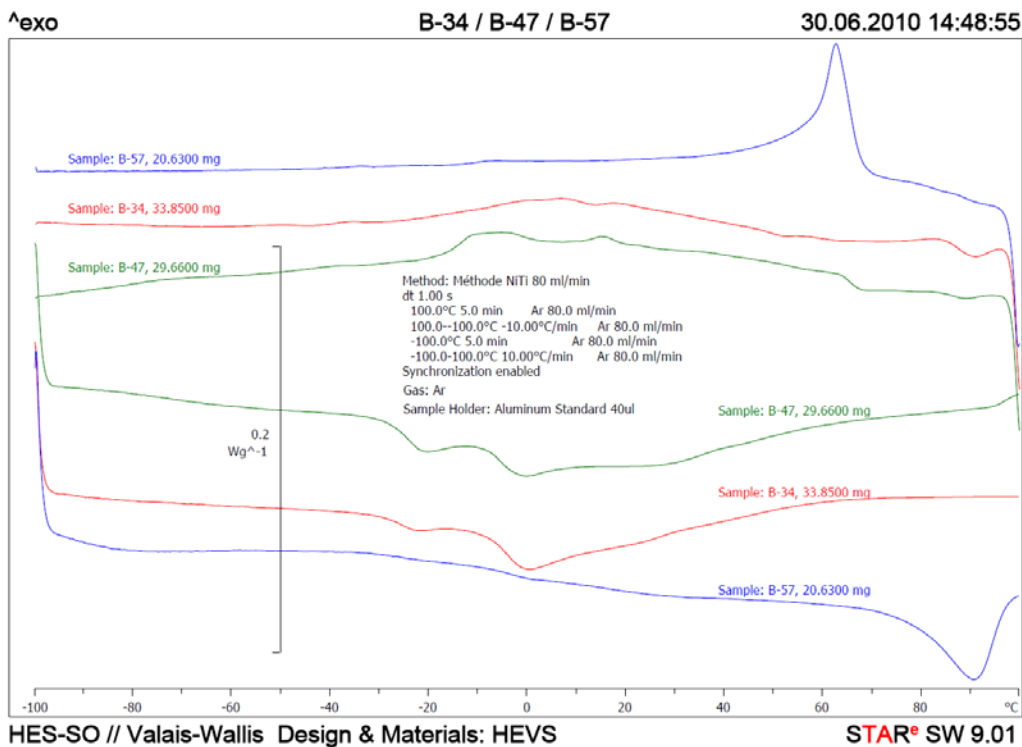


Figure 90 : Courbes de DSC obtenues des barrettes 34, 47 et 57

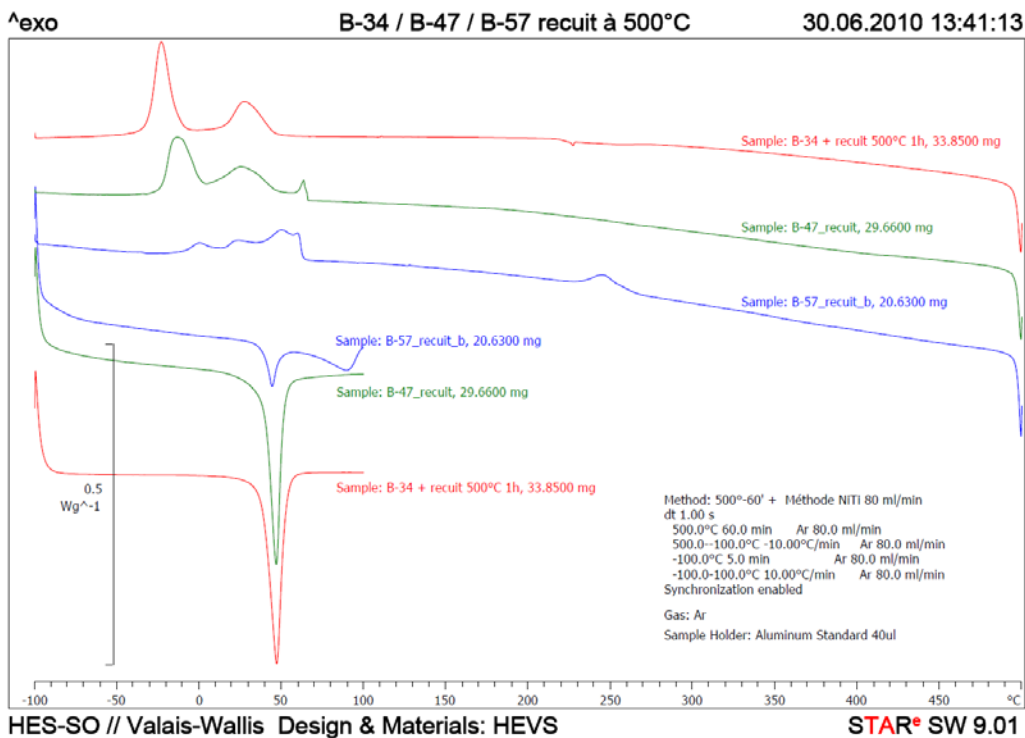


Figure 91 : Courbes de DSC obtenues des barrettes 34, 47 et 57 après recuit à 500°C – 1h

N° échantillon	Traitement	Rp [°C]	Mp [°C]	Ap [°C]
B-34	Fritté 1200°C	-	7,41	0,59
B-47	Fritté 1000°C	-	-4,94	-0,41
B-57	Fritté 800°C	-	62,92	90,58
B-34	Fritté 1200°C + recuit	27,42	-22,88	46,67
B-47	Fritté 1000°C + recuit	24,92	-13,41	46,5
B-57	Fritté 800°C + recuit	-	50,24	44,23
P-46	Fritté 1200°C	-	20,68	3,15
P-54	Fritté 1000°C	-	-4,8	-0,37
P-66	Fritté 800°C	-	62,79	91,03

Tableau 19 : Résultats des pics obtenus en DSC

Les courbes de DSC obtenues se trouvent en annexe 10, on peut y observer plus précisément les températures de début et de fin des transformations de phases.

Les mesure de DSC mettent en évidence plusieurs points importants, elles permettent de définir en fonction de la température, dans quelle phase se trouve les échantillons.

La transformation de phase martensitique est retrouvée sur tous les échantillons, même sur les échantillons frittés à 800°C, ce qui indique que la phase NiTi s'est formée, même si on le verra par la suite, d'autres phases sont encore présentes.

Les températures de transformation varient en fonction de la température de frittage. La température de transformation étant premièrement fonction de la teneur en nickel de la phase NiTi, on peut penser que celle-ci varie en fonction de la température de frittage.

Le recuit à 500°C conduit à la précipitation ce qui uniformise la transformation. La phase NiTi possède alors une composition mieux définie.

9.3 Essais de compression

L'essai de compression est réalisé sur la machine ZWICK 1475 en se basant sur la norme ISO 4385-1981 (F). La norme correspondante en allemand est la DIN 50106. Les deux normes précitées se trouvent en annexe 11.

Le système de compression, visible sur la figure 92 est monté sur la machine de traction.

Le système comprend :

- Un plateau supérieur articulé afin de compenser les désalignements
- Un plateau inférieur fixe monté sur la traverse de la machine
- Deux cylindres en acier trempé et rectifié servant de support à l'échantillon

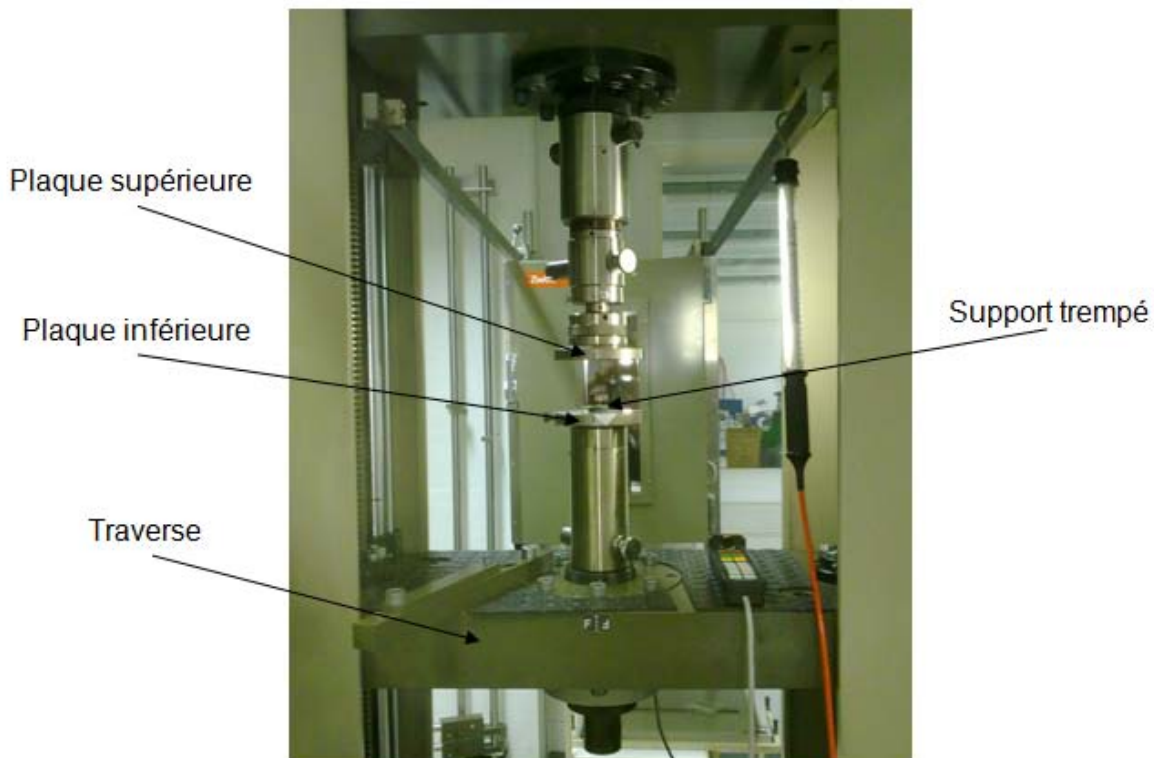


Figure 92: Machine de traction ZWICK 1475 équipée pour la compression

Procédure

Afin d'être sûr que les plaques soient parallèles, il faut les aligner en les serrant l'une contre l'autre et bloquer le système sous une force de 100 kN.

Pour ne pas que les résultats de l'essai soient faussés, la rigidité machine (C_m) doit être mesurée et entrée dans les paramètres de l'essai. La méthode de détermination de la rigidité est la suivante :

- Monter à 500 N (0.5 % de la valeur de charge nominale du capteur de force) et mettre l'allongement ΔL à 0
- Monter à 10'000 N (10 % de la valeur de charge nominale du capteur de force) et relever l'allongement

La rigidité machine est égale à $\Delta F / \Delta L$. Dans notre cas, elle est égale à 56.7 kN / mm.

Afin de tester le bon fonctionnement de l'essai, un premier échantillon en aluminium 6061 est soumis à l'essai de compression.

L'essai se déroule selon le cycle de compression suivant :

- Charge jusqu'à un allongement de 2% d'allongement et décharge
- Charge et décharge par pallier de 2% d'allongement jusqu'à 20% d'allongement.
- Charge jusqu'à un allongement de plus de 50 %

Le fichier de paramètres est le suivant : D:\TD7\2010PIAT\COMPCYC01

Résultats

Les résultats sous forme de courbe contrainte – allongement sont visibles sur les figures 93, 94, 95 et 96.

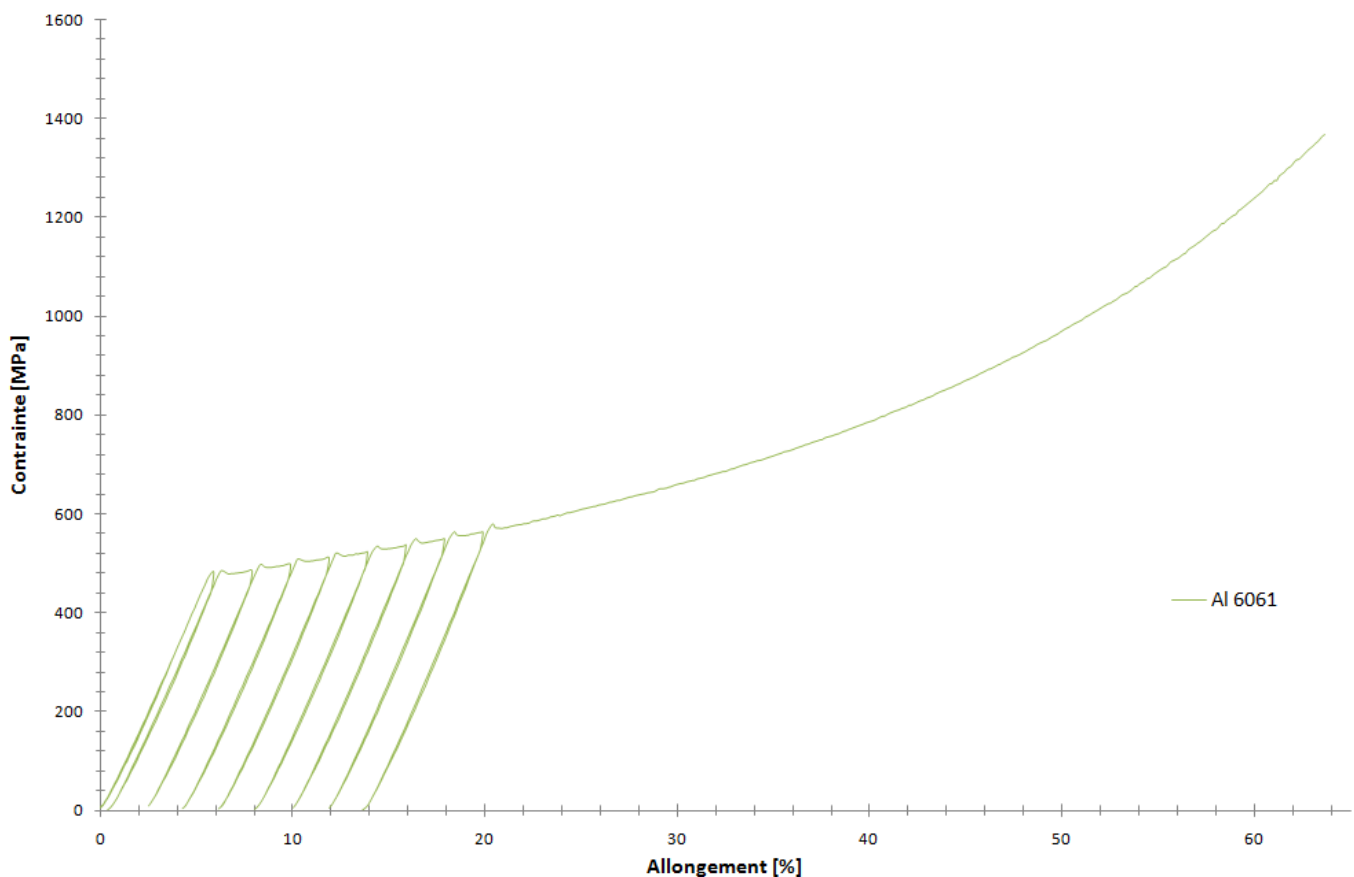


Figure 93: Résultats de l'essai de compression sur la pastille test en Al.

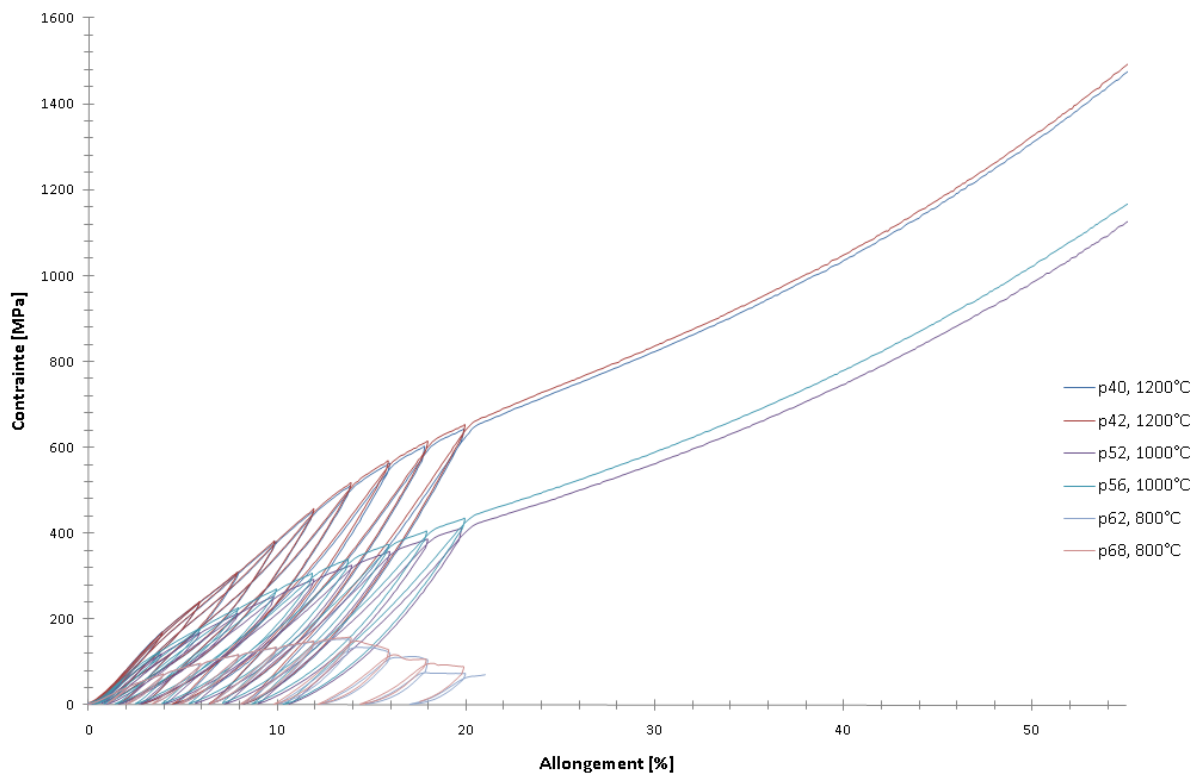


Figure 94 : Résultats de l'essai de compression montrant l'influence des températures de frittage

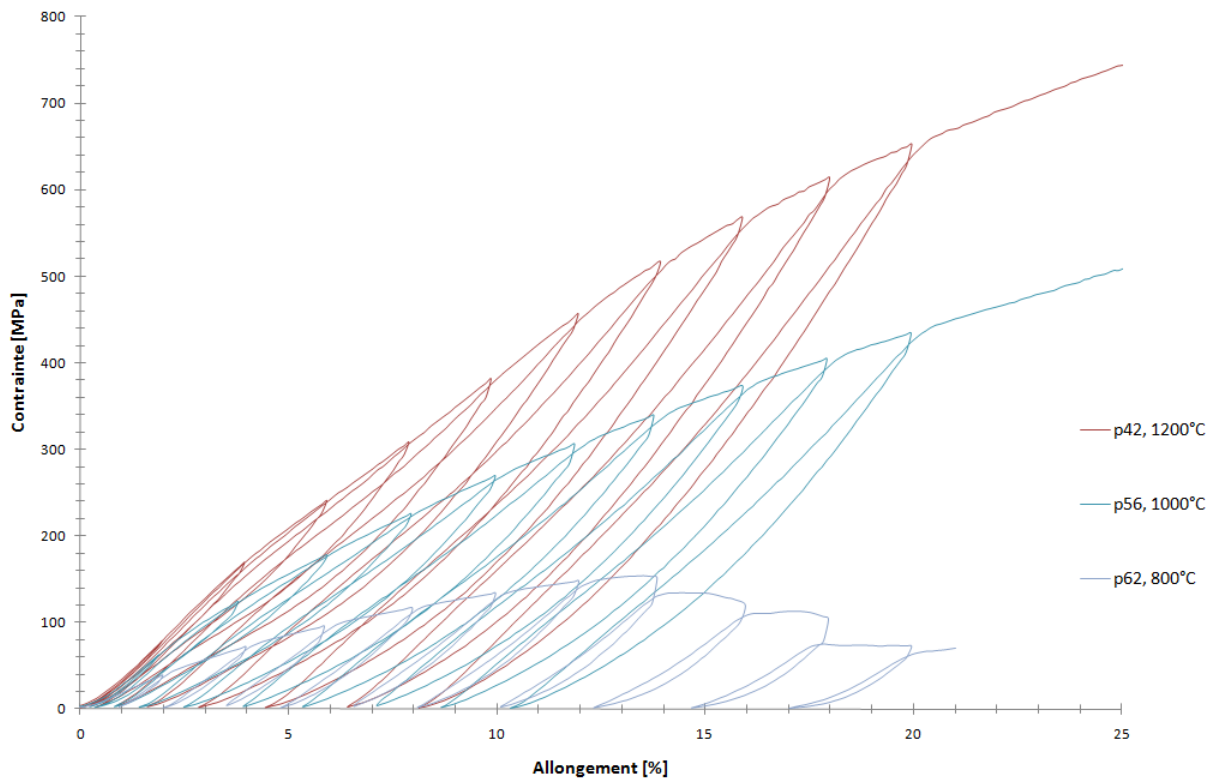


Figure 95 : Résultats de l'essai de compression avec zoom sur la partie cyclique de l'essai

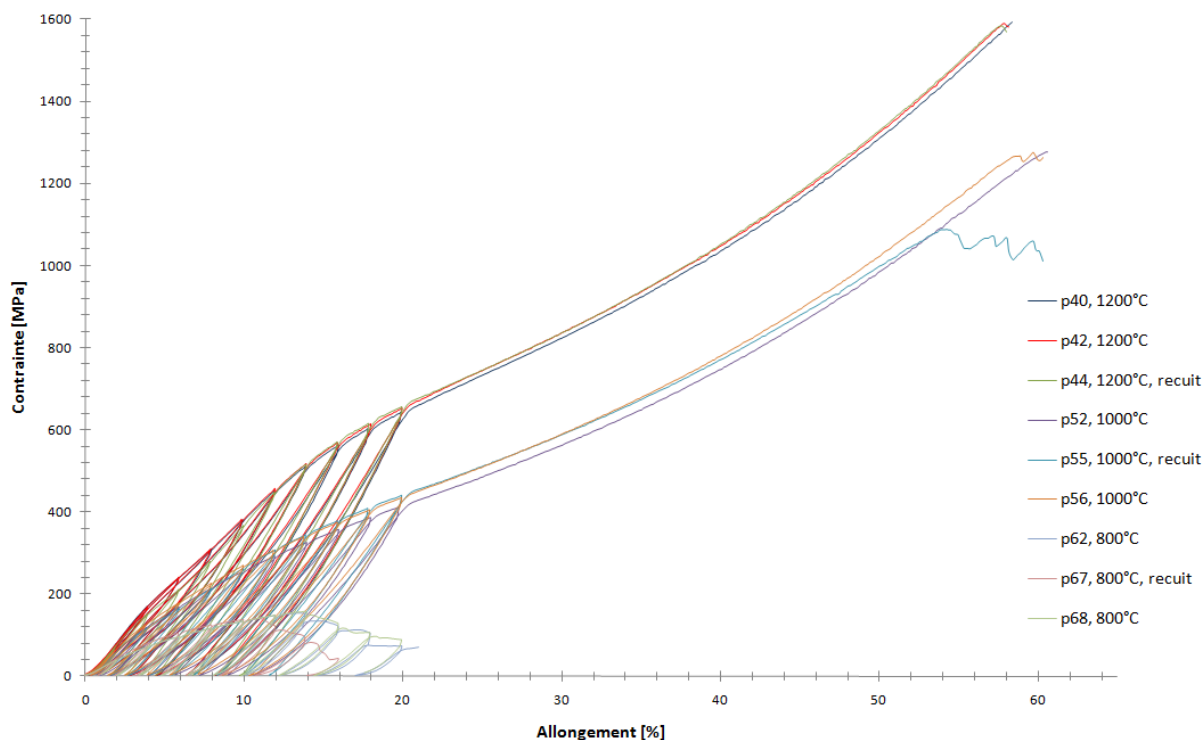


Figure 96 : Résultats de l'essai de compression montrant l'influence du recuit sur les courbes

N° d'échantillon	Traitement	Rp 02 [MPa]	Rm [MPa]
40	1200°C	180	> 1594
42	1200°C	200	1584
44	1200°C + recuit	150	1584
52	1000°C	138	1277
55	1000°C + recuit	118	1059
56	1000°C	124	1268
62	800°C	62	153.7
67	800°C + recuit	68	139
68	800°C	67	157.7
Alu4	800°C	480	> 1367

Tableau 20 : Résultats de l'essai de compression

Sur la figure 93, on peut observer la courbe obtenue sur l'échantillon test en aluminium.

La figure 94 comporte deux courbes par température de frittage. L'effet de la température de frittage est bien visible. La rigidité des échantillons croît avec la température de frittage. La résistance accrue des échantillons frittés à 1200°C provient sûrement du fait que la porosité est de forme plus arrondie ce qui limite les concentrations de contraintes.

La figure 94 illustre parfaitement la reproductibilité des résultats obtenus, les courbes obtenues semblent quasi identiques pour deux essais réalisés pour une même température de frittage.

La figure 95 est un zoom de la partie cyclique de l'essai de compression. On peut y voir l'élasticité des pièces frittées. En comparaison avec l'échantillon en aluminium, l'élasticité est bien supérieure.

Les échantillons n° 44, n° 55 et n° 67 ont subi un recuit d'une heure à la température de 500°C dans le four SOLO type 151 sous une atmosphère d'argon.

La figure 96 démontre que l'effet du recuit sur les courbes obtenues est négligeable.

Le tableau 20 reprend les principaux résultats obtenus par les essais de compression.

Le module élastique obtenu n'est pas donné. Les valeurs obtenues pour l'aluminium sont trop éloignées des valeurs théoriques malgré la correction de la rigidité machine. Le problème provient sûrement d'un problème lors de la mesure des déformations.

Comme on peut le voir sur la figure 97, les échantillons frittés à 1200°C ne présentent pas de fissures visibles en fin d'essai, contrairement à ceux frittés à 1000°C et 800°C.

Comme on peut l'observer sur la figure 98, les échantillons recuits ont un aspect violacé dû à une oxydation de surface lors du refroidissement à l'air libre, les fissures présentes à 1000°C et 800°C apparaissent plus rapidement que celles visibles sur les échantillons n'ayant pas subi de recuit.

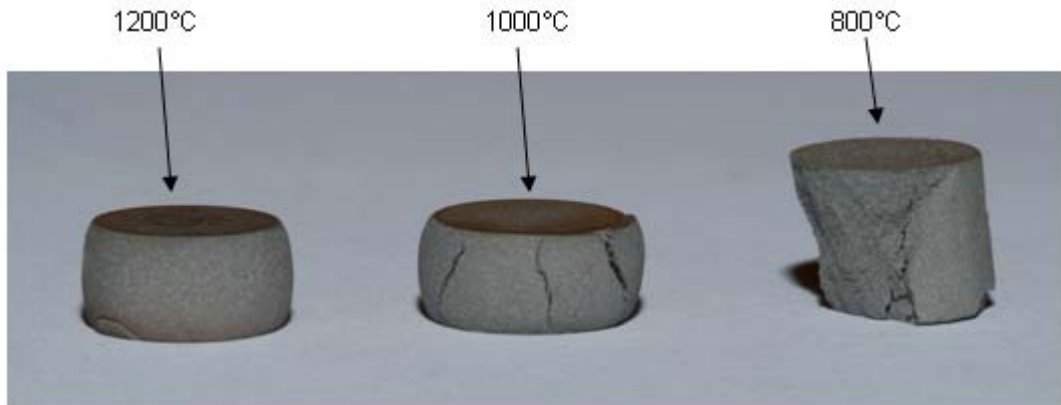


Figure 97 : Aspects des échantillons après essai de compression

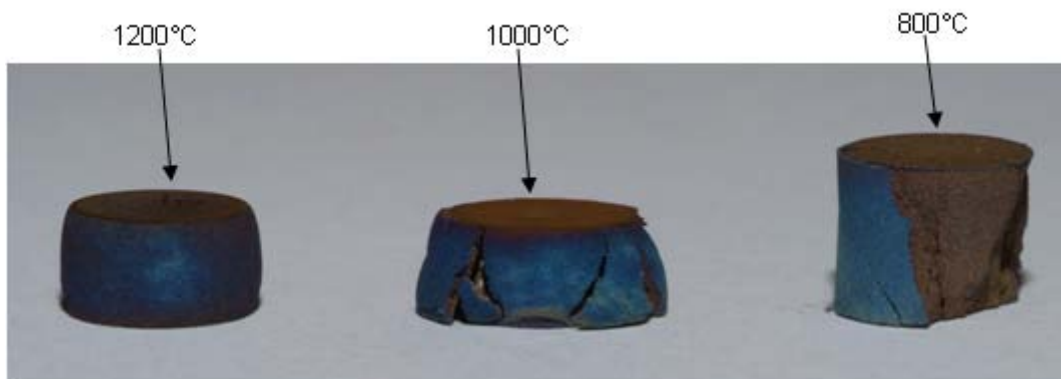


Figure 98 : Aspects des échantillons recuits après essai de compression

9.4 Essais de flexion trois points

L'essai de flexion 3 points a été réalisé sur la machine ZWICK 145570 en se basant sur la norme ISO 3325 – 1975 (F) et la norme DIN 51902. Les deux normes précitées se trouvent en annexe 12

Le système de flexion, visible sur la figure 99 est monté sur la machine de traction. Le système comprend :

- Une goupille supérieure
- Deux goupilles inférieures faisant office de support
- Un capteur de position mesurant la flèche sur l'échantillon

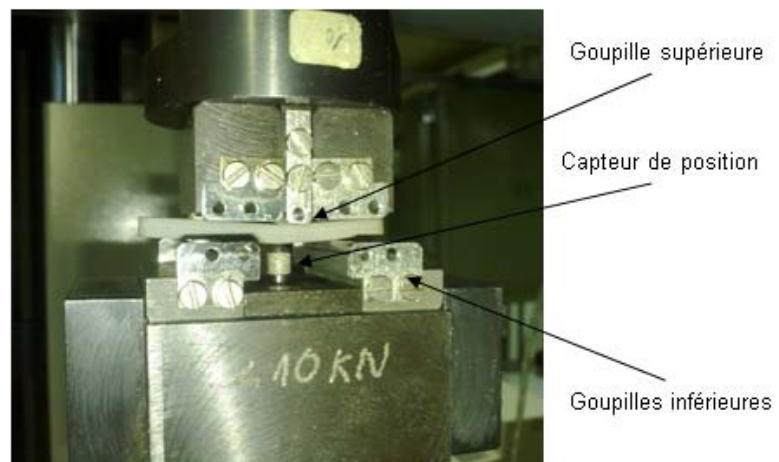


Figure 99 : Machine de traction ZWICK 145570 équipée pour la flexion 3 points

Procédure

Afin de déterminer la courbe de rigidité machine, un essai avec une plaque en acier trempé est réalisé. Pour prendre en compte cette rigidité, les résultats obtenus doivent tenir compte de la rigidité machine.

L'étape suivante consiste à paramétrer l'essai.

Afin de tester le bon fonctionnement de l'essai, un échantillon en aluminium 6061 et un échantillon en zircone ont été également soumis à l'essai de flexion 3 points.

L'essai se déroule selon le cycle de compression suivant :

- Précharge de 50 N
- Charges par paliers de 50 N jusqu'à la rupture avec pour chaque cycle une décharge jusqu'à la précharge de 50 N

Le fichier de paramètres est le suivant :

E:_TS_TD\2010\TD_Piatti_Antoine\2010-06-24_NiTi-Flexion.zs2

Résultats

Les résultats sous forme de courbe Force – allongement sont visibles sur les figures 100, 101, 102 et 103.

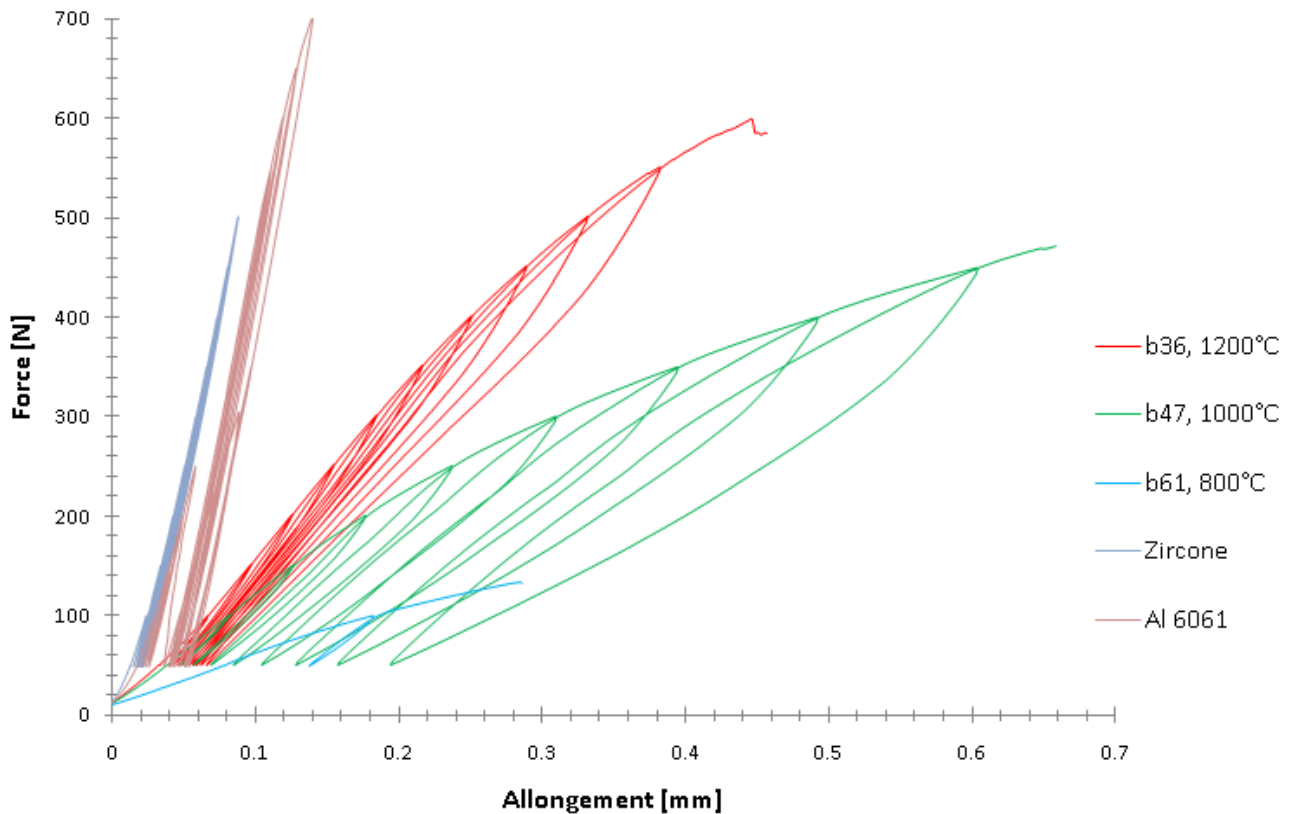


Figure 100 : Résultats de l'essai de flexion 3 points

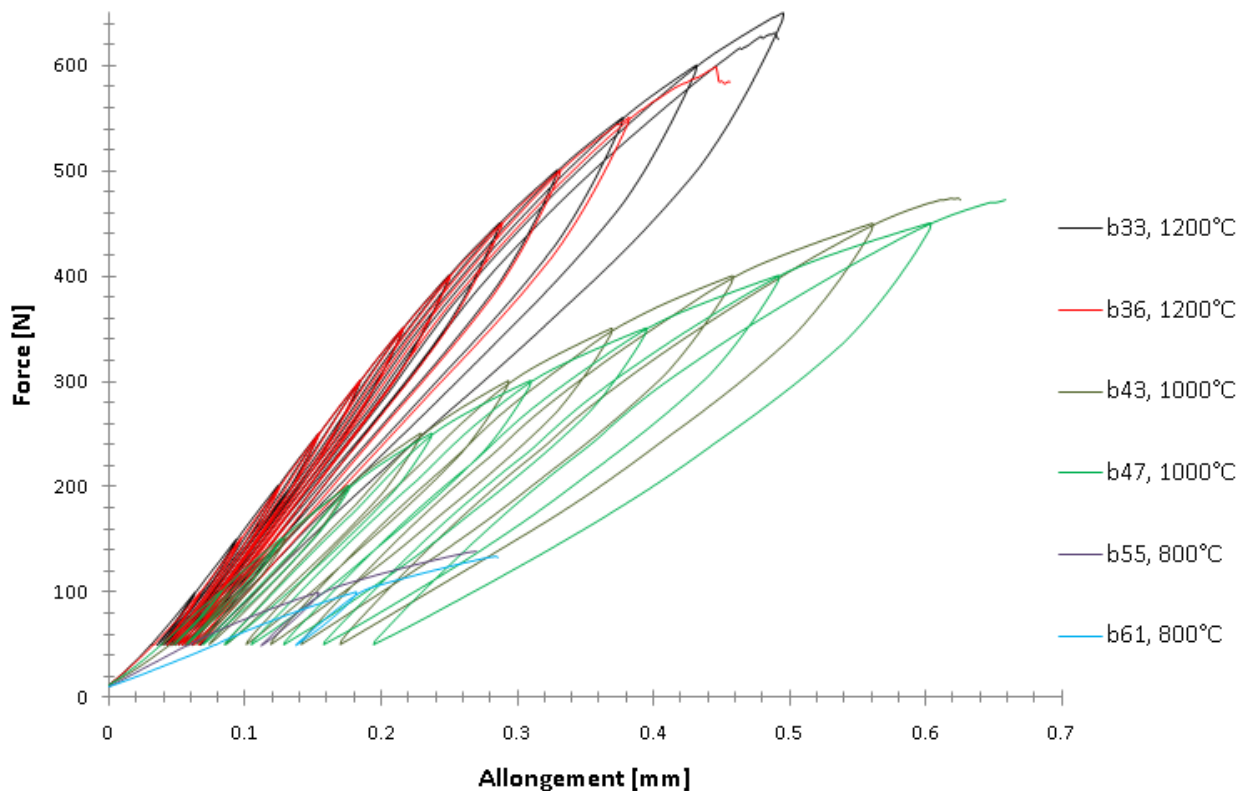


Figure 101 : Résultats de l'essai de flexion 3 points pour des barrettes frittée à différentes températures

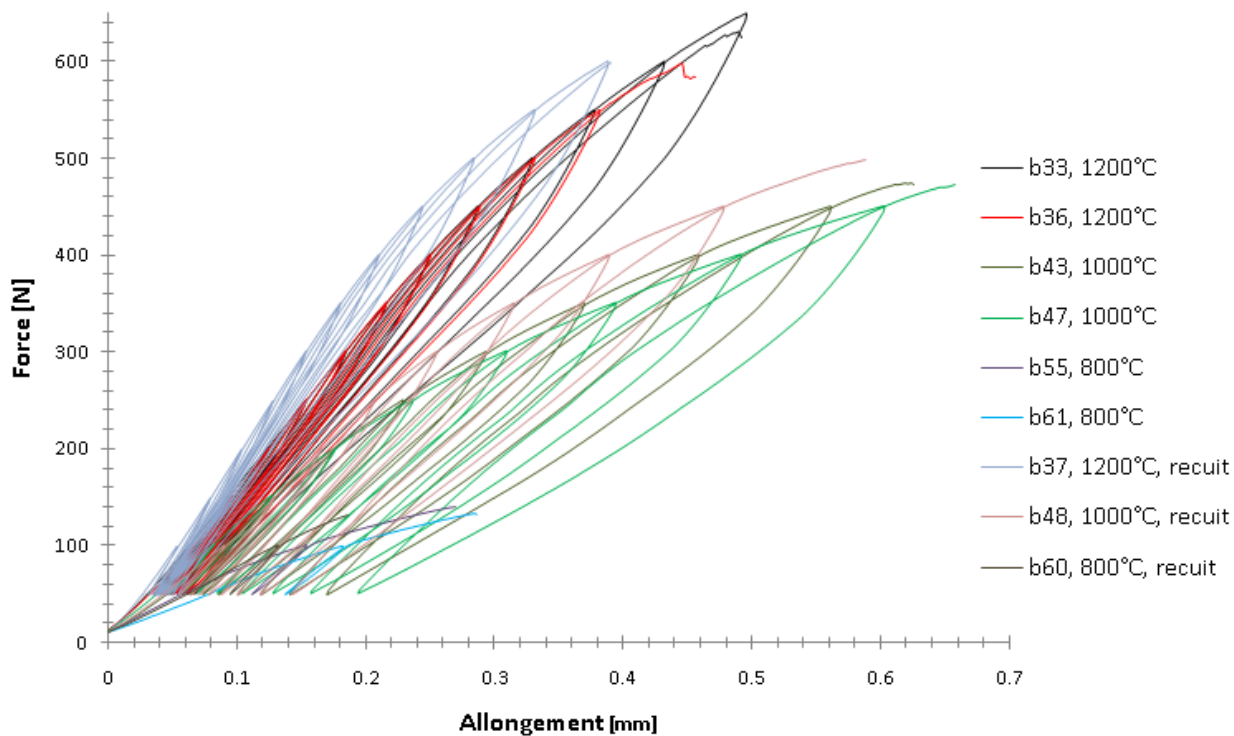


Figure 102 : Résultats de l'essai de flexion 3 points montrant l'effet du recuit sur les courbes

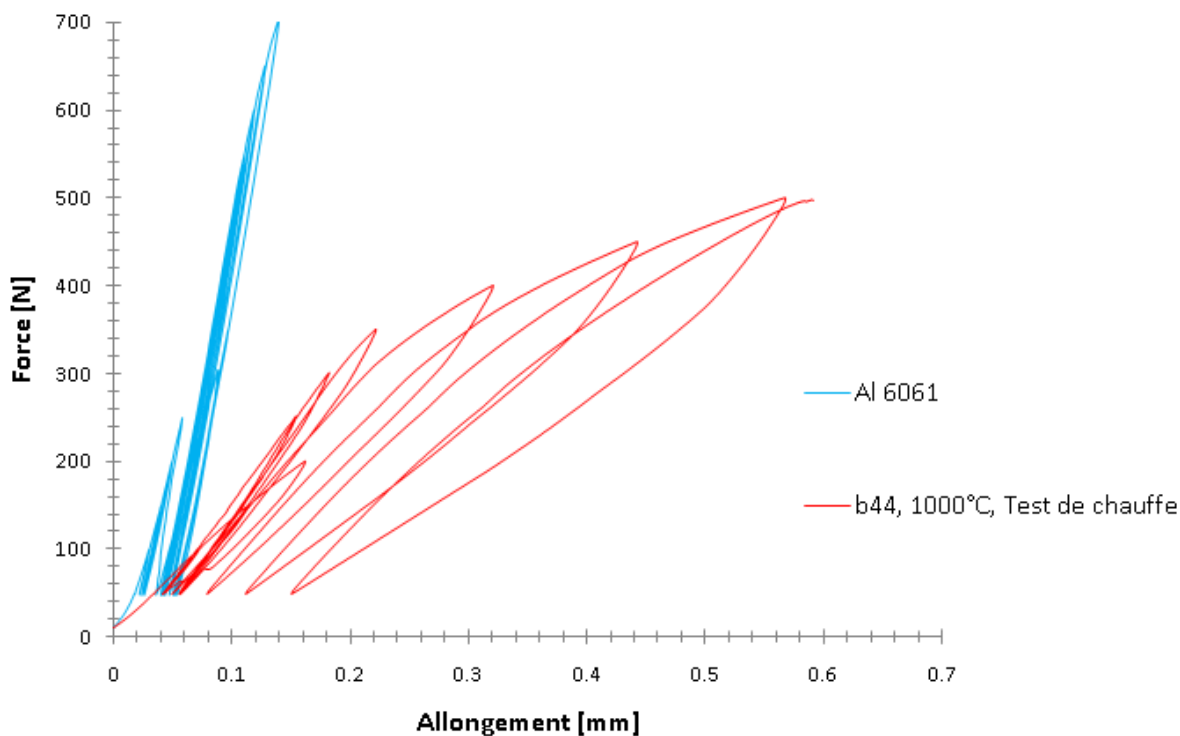


Figure 103 : Résultats de l'essai de flexion 3 points, test de chauffe sur l'Al et le NiTi

N° d'échantillon	Traitement	E [GPa]	Rm [MPa]	A [%]
b33	1200°C	19.43	314.27	2.53
b36	1200°C	18.84	293.75	2.86
b37	1200°C + recuit	24.81	295.54	2.01
b43	1000°C	13.35	207.24	3.52
b47	1000°C	12.77	206.35	3.6
b48	1000°C + recuit	12.92	218.59	3.21
b55	800°C	10.34	62.06	1.45
b60	800°C + recuit	12.11	58.59	0.99
b61	800°C	9.76	59.65	1.55
Zircone	-	161.7	396.04	0.32
Al 6061	-	75.39	-	0.4
b40	1000°C + planée	21.11	348.92	3.3

Tableau 21 : Résultats de l'essai de flexion 3 points

Sur la figure 100, on peut observer les différents types de courbes obtenues sur les échantillons frittés à 800°C, 1000°C et 1200°C. On peut aussi y observer le résultat obtenu sur les échantillons tests en aluminium et en zircon.

Les premières observations montrent que les courbes obtenues par flexion 3 points sont très similaires aux courbes obtenues par compression. La rigidité et la résistance des échantillons augmentent avec la température de frittage.

Les courbes décrivent des boucles non fermées avec des hystérèses. Le comportement semble celui attendu d'un matériau superélastique. Le fait que la boucle ne soit pas fermée indique que la superélasticité est accompagnée de plasticité voire de pseudo-plasticité. Ces effets sont absents sur les échantillons d'aluminium et de zircon.

Comme lors de la compression, la figure 101 illustre parfaitement la reproductibilité des résultats obtenus. On peut y voir 2 essais par températures de frittage. Les courbes obtenues semblent quasi identiques.

Un recuit de 1 heure à 500° C sous argon a été effectué sur une barrette pour chaque température de frittage. La figure 102 démontre que le recuit tend à augmenter la pente des courbes obtenues, donc à augmenter le module de Young des échantillons. Ceci est en accord avec la DSC qui montre qu'à température ambiante après recuit, les échantillons se trouvent totalement en phase austénitique, phase dont le module de Young est plus élevé que celui de la phase martensitique.

Un l'aide d'un foehn, une barrette en NiTi ainsi qu'une barrette en Al ont été chauffées durant le cycle de flexion 3 points. Le test de chauffe est réalisé entre les cycles de 250 N et 300 N. La figure 103 présente les courbes obtenues. Sur la barrette en Al on peut observer un décalage de la courbe vers la gauche probablement dû à une dilatation de la barrette mais pas de changement de pente. Durant la chauffe, l'échantillon en NiTi présente une modification de la pente de la courbe (rigidité), et un retour à la pente initiale après refroidissement. Cette modification est explicable par les résultats obtenus en DSC. En chauffant l'échantillon, la barrette passe de l'état martensitique à l'état austénitique, ce qui rigidifie l'échantillon.

Le tableau 21 reprend les principaux résultats obtenus par l'essai de flexion 3 points. Le module de Young est calculé selon la méthode suivante :
La pente de l'hystérèse de descente entre 100N et 50N donne la rigidité totale (K_{tot} [N/mm]). La rigidité machine (K_{instr} [N/mm]) est calculée entre 50N et 100N.

La rigidité de l'échantillon est égale à :

$$\frac{1}{K_{tot}} - \frac{1}{K_{instr}} = \frac{1}{K_{éch}}$$

Le module de Young est égal à :

$$E = \frac{K_{éch} * l^3}{48 * I_z} \qquad I_z = \frac{b * h^3}{12}$$

Avec :

L = Longueur entre les goupilles = 20 mm

b = Largeur de la barrette [mm]

h = Hauteur de la barrette [mm]

Le module de Young de l'Al 6061 théorique se situe entre 68 et 71.5 GPa, ces valeurs sont tirées du logiciel CES EduPack 2009, la valeur obtenue de 75,39 diffère d'environ 5 % ce qui donne une idée sur la précision de nos valeurs.

Afin de vérifier l'influence de la zone corticale sur les propriétés mécaniques, une barrette a été planée en atelier. Une épaisseur de 0.4 mm par face a été enlevée pour éliminer la zone corticale. Le tableau 21 montre que la résistance maximale augmente de près de 100 MPa comparés aux autres échantillons frittés à 1000°C. La zone corticale étant plus poreuse et plus contaminée, favorise l'apparition de fissures, donc en l'éliminant, le matériau devient plus homogène et ses caractéristiques mécaniques sont augmentées.

Sur la figure 104, on peut observer l'aspect de la barrette planée en comparaison avec une barrette frittée sans usinage.



Figure 104 : Comparatif entre la barrette planée et non planée

9.5 MEB (microscope électronique à balayage)

Deux types d'observations ont été faites au MEB : les faciès de rupture d'un échantillon par lot de frittage afin de déterminer le mécanisme de rupture des corps frittés ainsi qu'un échantillon par lot de frittage poli afin d'analyser et de quantifier les phases en présence.

Les faciès de rupture ont été observés au centre des barrettes suivantes

- La barrette n° 57 frittée à 800°C
- La barrette n° 43 frittée à 1000°C
- La barrette n° 33 frittée à 1200°C

Afin d'éviter un polissage complet de nouveaux échantillons, les échantillons enrobés pour le polissage ont été extraits de l'enrobage. Les échantillons polis observés sont les suivants :

- La coupe perpendiculaire au flux d'injection (T) de la barrette 57 frittée à 800°C prélevée au centre de l'échantillon (b57 Tc)
- La coupe perpendiculaire au flux d'injection (T) de la barrette 46 frittée à 1000°C prélevée au centre de l'échantillon (b46 Tc)
- La coupe perpendiculaire au flux d'injection (T) de la barrette 34 frittée à 1200°C prélevée au centre de l'échantillon (b34 Tc)

Résultats de l'observation des échantillons polis

Barrette n° 57 frittée à 800°C

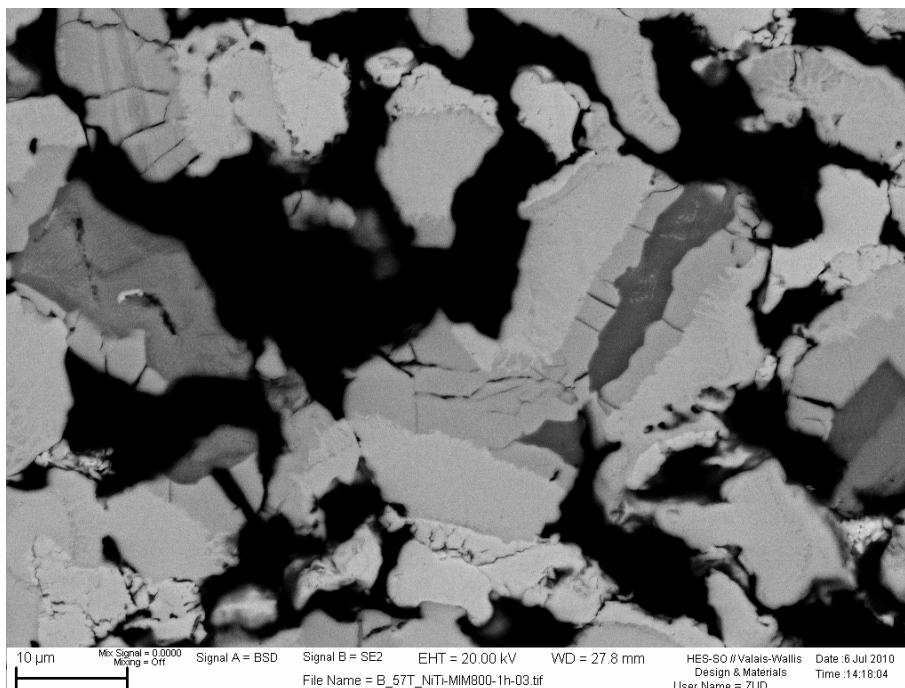


Figure 105 : Observation dans la zone corticale de la barrette n° 57 frittée à 800°C, état poli

Sur la figure 105, on peut observer différentes phases bien distinctes, ces phases sont le résultat d'une interdiffusion partielle à cette température. Les phases commencent juste à se mélanger.

La figure 106 reprend en détail ces différentes phases.

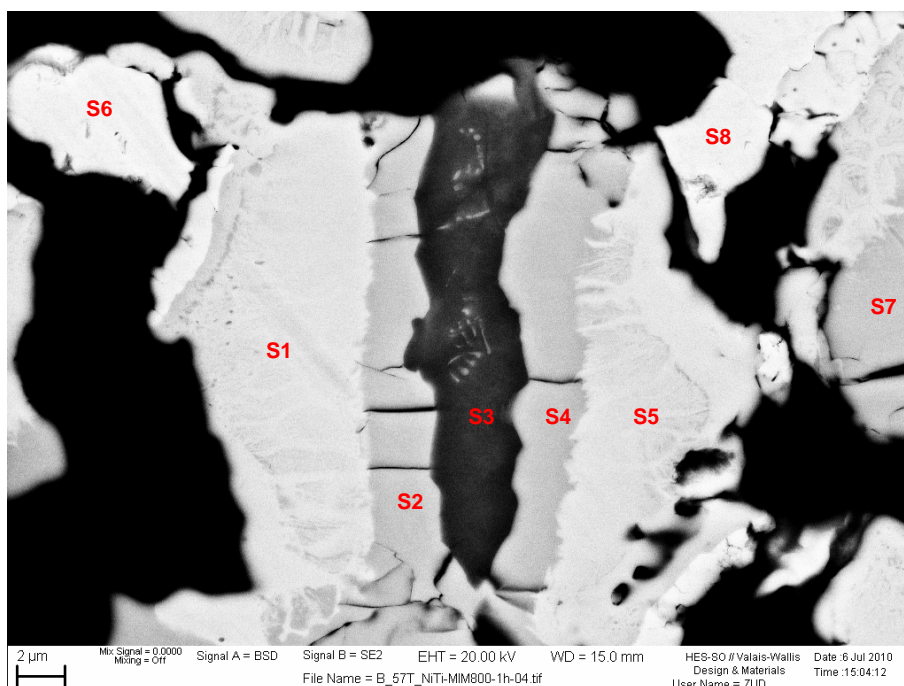


Figure 106 : Observation dans la zone corticale de la barrette n° 57 frittée à 800°C, état poli

La figure 106 est un zoom de la figure 105, une analyse des 8 spectres suivants est réalisée.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Processing option: All elements analysed / all results in atomic%

Spectrum	C	O	Ti	Ni
Spectrum 1			50.70	49.30
Spectrum 2	8.44		60.99	30.58
Spectrum 3			98.50	1.50
Spectrum 4	20.72		52.66	26.62
Spectrum 5	33.49		34.11	32.40
Spectrum 6	34.51		1.19	64.30
Spectrum 7	20.16		53.45	26.39
Spectrum 8	12.51		1.92	85.57

Tableau 22 : résultats des spectres en atomic %

Processing option: All elements analysed / all results in weight%

Spectrum	C	O	Ti	Ni	Total
Spectrum 1			44.82	53.41	98.23
Spectrum 2	2.12		61.16	37.59	100.87
Spectrum 3			89.27	1.66	90.93
Spectrum 4	6.08		61.68	38.21	105.98
Spectrum 5	11.33		46.00	53.55	110.87
Spectrum 6	11.11		1.53	101.24	113.89
Spectrum 7	5.85		61.84	37.42	105.11
Spectrum 8	2.98		1.82	99.55	104.35

Tableau 23 : résultats des spectres en weight %

Processing option: All elements analysed (**Normalised**) all results in weight%

Spectrum	C	O	Ti	Ni	Total
Spectrum 1			45.63	54.37	100.00
Spectrum 2	2.10		60.63	37.26	100.00
Spectrum 3			98.17	1.83	100.00
Spectrum 4	5.74		58.20	36.06	100.00
Spectrum 5	10.22		41.49	48.30	100.00
Spectrum 6	9.76		1.35	88.89	100.00
Spectrum 7	5.56		58.83	35.60	100.00
Spectrum 8	2.85		1.75	95.40	100.00

Tableau 24 : résultats normalisés des spectres en weight %

Les résultats obtenus confirment l'hypothèse d'un frittage incomplet. Les différentes phases analysées sont les suivantes :

- Au centre (S3) une zone riche en titane (98 % Ti)
- Pour le spectre 2 une zone composée de 61 % de Ti, de 30 % de Ni et de 8 % de C. Cette phase est probablement du Ti_2Ni .
- Pour le spectre 1, une zone composée de 49 % de Ni et de 51 % de Ti. Cette phase est probablement un précurseur de la phase NiTi.
- Pour le spectre 8, une zone riche en Ni (86 %)

Les résultats obtenus sont en accord avec l'évolution des phases lors d'un mécanisme de diffusion. La zone centrale, riche en Ti est probablement issue d'un grain de Ti. Vient ensuite une zone intermédiaire, la matrice et finalement une zone riche en Ni probablement issue de grains de Ni.

Les valeurs des résultats commentés sont prises en atomic %.

Pour confirmer ces analyses, les mêmes tests ont été réalisés sur le même échantillon mais à cœur, les résultats obtenus sont quasi identiques. Les phases observées révèlent aussi ce schéma de diffusion sur les échantillons.

Barrette n° 46 frittée à 1000°C

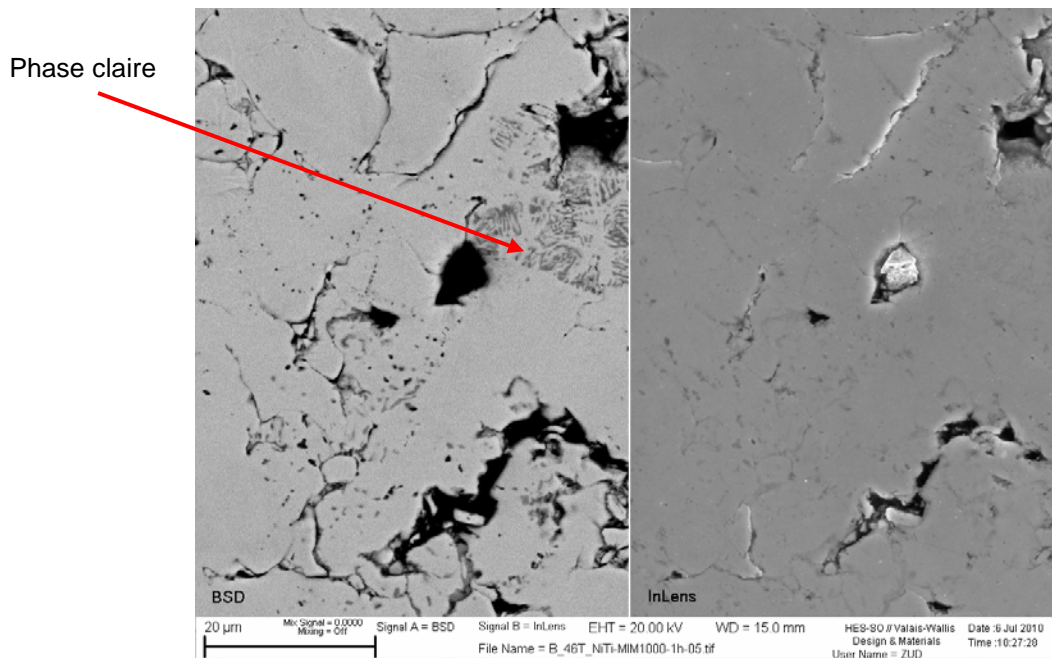


Figure 107 : Observation à cœur de la barrette n° 46 frittée à 1000°C, état poli

Sur la figure 107, on peut observer la présence d'une phase claire d'aspect différent de celui que l'on a rencontré jusqu'à présent. A gauche, l'image est en BSD et à droite en InLens. La phase foncée se présente sous forme de très petits précipités à tendance sphérique de dimension de l'ordre de 0.1 à 0.2 µm (en noir sur l'image BSD).

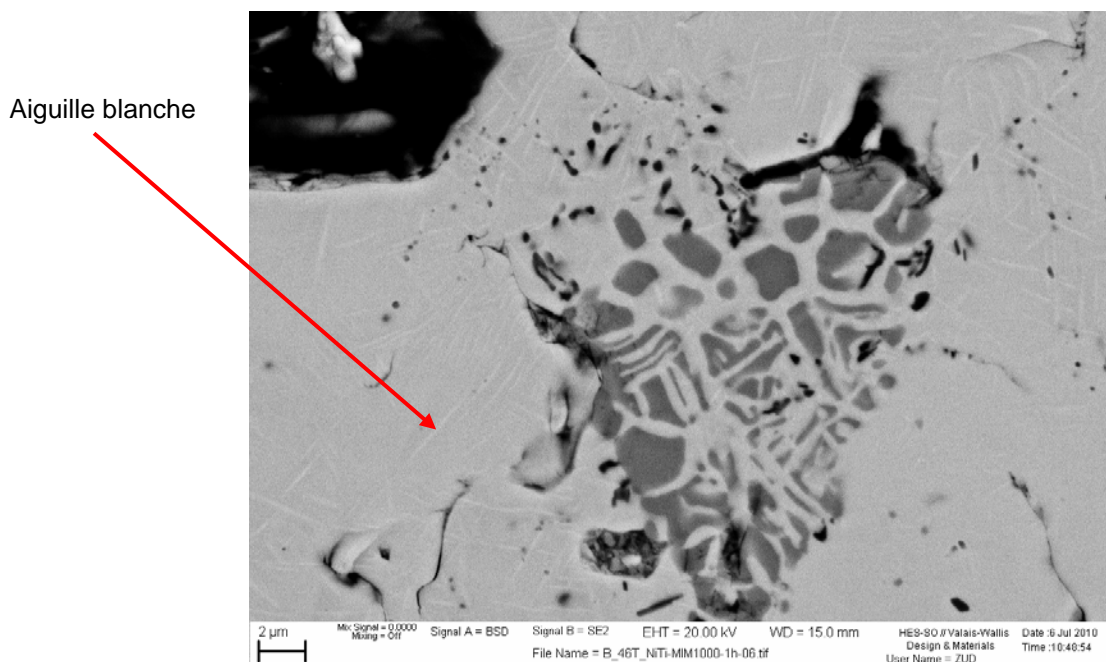


Figure 108 : Observation à cœur de la barrette n° 46 frittée à 1000°C, état poli

La figure 108 est un détail de la figure 107, on peut y apercevoir la présence de fines aiguilles blanches vraisemblablement riches en Ni. Les aiguilles blanches ont été retrouvées seulement dans la zone corticale.

Aucune analyse de phases n'a été effectuée sur la barrette n° 46, les phases présentes étant trop petites pour réaliser des analyses pertinentes.

Barrette n° 34 frittée à 1200°C

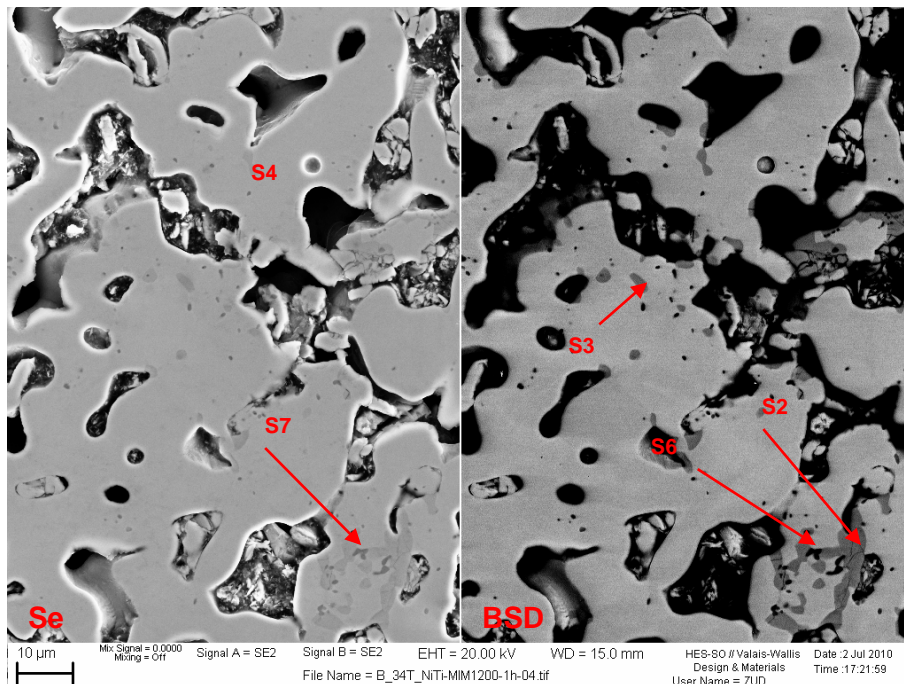


Figure 109 : Observation à cœur de la barrette n° 34 frittée à 1200°C, état poli

Sur la figure 109, on peut observer deux images d'une même zone mais l'une réalisée en électrons secondaires (SE) et l'autre en électrons rétrodiffusés (BSD). Les phases analysées sont les suivantes :

- Spectre 1, 2 et 3 (S1, S2, S3), phase claire
- Spectre 4 et 5, matrice
- Spectre 6 et 7, phase foncée.

Les spectres ne figurent pas tous sur les images mais ont été réalisés dans des zones similaires.

Les résultats obtenus sont les suivants :

All results in weight% / processing option: All elements analysed

Spectrum	C	Ti	Ni	Total
Spectrum 1 - Phase claire	3.15	55.40	37.79	96.35
Spectrum 2 - Phase claire	4.40	56.30	35.78	96.48
Spectrum 3 - Phase claire		56.59	35.64	92.23
Spectrum 4 - Matrice	2.85	42.60	55.13	100.58
Spectrum 5 - Matrice	3.14	43.78	57.71	104.63
Spectrum 6 - Phase foncée	9.66	69.11	11.97	90.73
Spectrum 7 - Phase foncée	10.14	63.92	20.37	94.43

Tableau 25 : résultats des spectres en weight %

All results in weight% / processing option: All elements analysed (Normalised)

Spectrum	C	Ti	Ni	Total
Spectrum 1 - Phase claire	3.27	57.50	39.23	100.00
Spectrum 2 - Phase claire	4.56	58.36	37.08	100.00
Spectrum 3 - Phase claire		61.36	38.64	100.00
Spectrum 4 - Matrice	2.83	42.35	54.81	100.00
Spectrum 5 - Matrice	3.00	41.84	55.15	100.00
Spectrum 6 - Phase foncée	10.64	76.17	13.19	100.00
Spectrum 7 - Phase foncée	10.73	67.69	21.57	100.00

Tableau 26 : résultats normalisés des spectres en weight %

All results in atomic% / processing option: All elements analysed

Spectrum	C	Ti	Ni		
				Ti	Ni
Spectrum 1 - Phase claire	12.72	56.07	31.21	64.25	35.75
Spectrum 2 - Phase claire	17.04	54.64	28.33	65.86	34.14
Spectrum 3 - Phase claire		66.06	33.94	66.06	33.94
Spectrum 4 - Matrice	11.49	43.05	45.46	48.66	51.34
Spectrum 5 - Matrice	12.12	42.34	45.54	48.21	51.79
Spectrum 6 - Phase foncée	32.81	58.87	8.32	87.58	12.42
Spectrum 7 - Phase foncée	33.42	52.84	13.74	79.33	20.67

Tableau 27 : résultats des spectres en atomic % avec et sans carbone

Les résultats chiffrés permettent d'identifier les phases présentes.

- Matrice : Phase NiTi de concentration 48 % atomique de Ti et 52 % atomique de Ni
- Phase claire : Phase Ti₂Ni
- Phase foncée : Phase riche en Ti ou TiC

Les phases foncées sont très petites et les analyses quantitatives doivent être interprétées avec la plus grande précaution. La poire d'interaction représente jusqu'à 5 fois la surface pointée pour les analyses EDX.

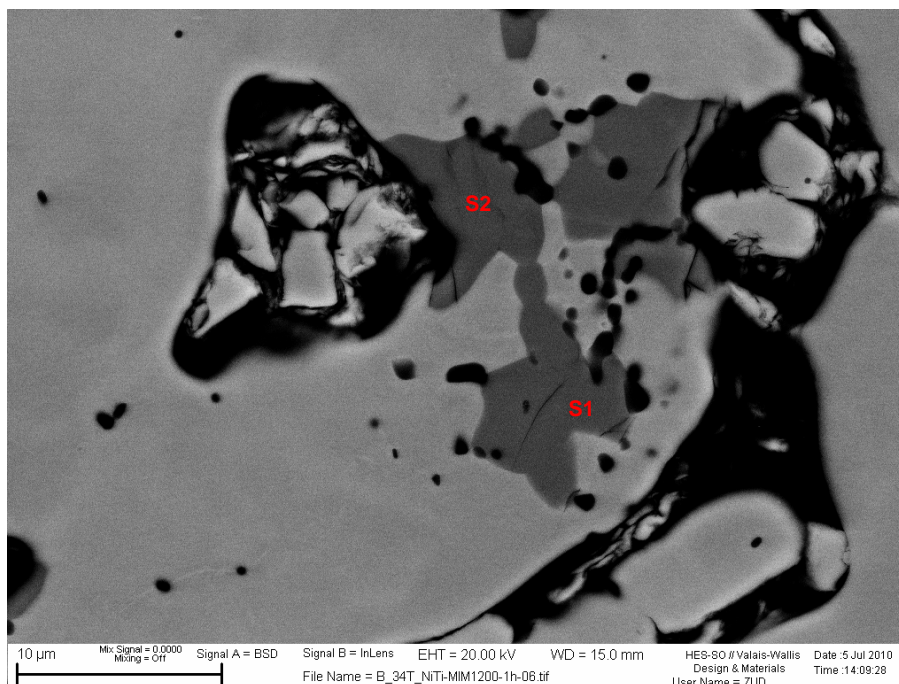


Figure 110 : Observation à cœur de la barrette n° 34 frittée à 1200°C, état poli

Sur la figure 110, sont observées les mêmes phases que sur la figure 109. Les résultats des spectres sont les suivants

Processing option: All elements analysed
 All results in weight%

Spectrum	Instats.	C	Ti	Ni	Total
Spectrum 1 - Pase claire	Yes	2.98	53.86	33.79	90.63
Spectrum 2 - Pase claire	Yes	2.85	53.80	33.85	90.50
Spectrum 3 - Pase claire	Yes	2.32	53.64	35.07	91.03
Spectrum 4 - Pase foncée	Yes	10.16	59.60	22.35	92.11
Spectrum 5 - Pase foncée	Yes	10.74	61.70	16.79	89.23
Spectrum 6 - Pase foncée	Yes	12.78	53.72	32.91	99.41
Spectrum 7 - Matrice	Yes	3.15	41.14	53.44	97.74
Spectrum 8 - Matrice	Yes	3.59	41.15	53.46	98.21
Spectrum 9 - Matrice	Yes	2.20	41.43	54.78	98.41
Mean		5.64	51.12	37.38	94.14
Std. deviation		4.26	7.94	13.78	
Max.		12.78	61.70	54.78	
Min.		2.20	41.14	16.79	

Tableau 28 : résultats des spectres en weight %

Les phases analysées et décrites sur la figure 109 sont confirmées avec cette deuxième analyse.

On constate qu'à la température de 1200°C, l'interdiffusion est beaucoup plus complète. Malgré quelques îlots de phase riche en Ti ou en carbures, la plus grande partie de l'échantillon est formée de la phase NiTi.

Résultats de l'observation des faciès de rupture

Barrette n° 57 frittée à 800°C

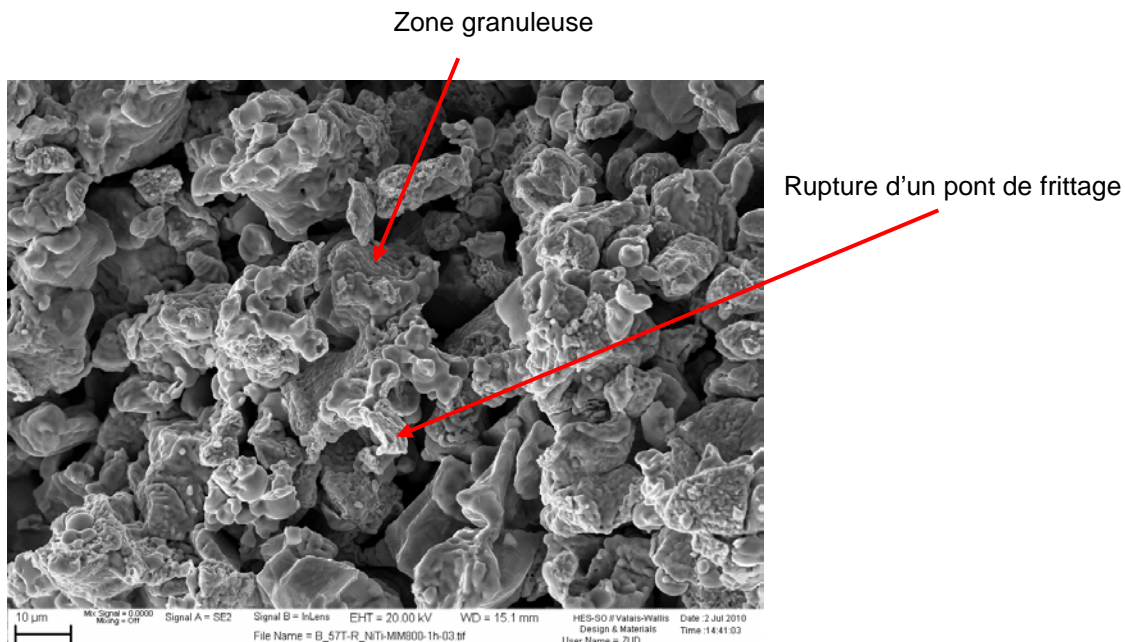


Figure 111 : faciès de rupture barrette n° 57 frittée à 800°C

Sur la figure 111, les surfaces observées sont très granuleuses. Le frittage n'est que partiel, seules les petites particules sont frittées. La rupture de ponts de frittage est difficilement décelable.

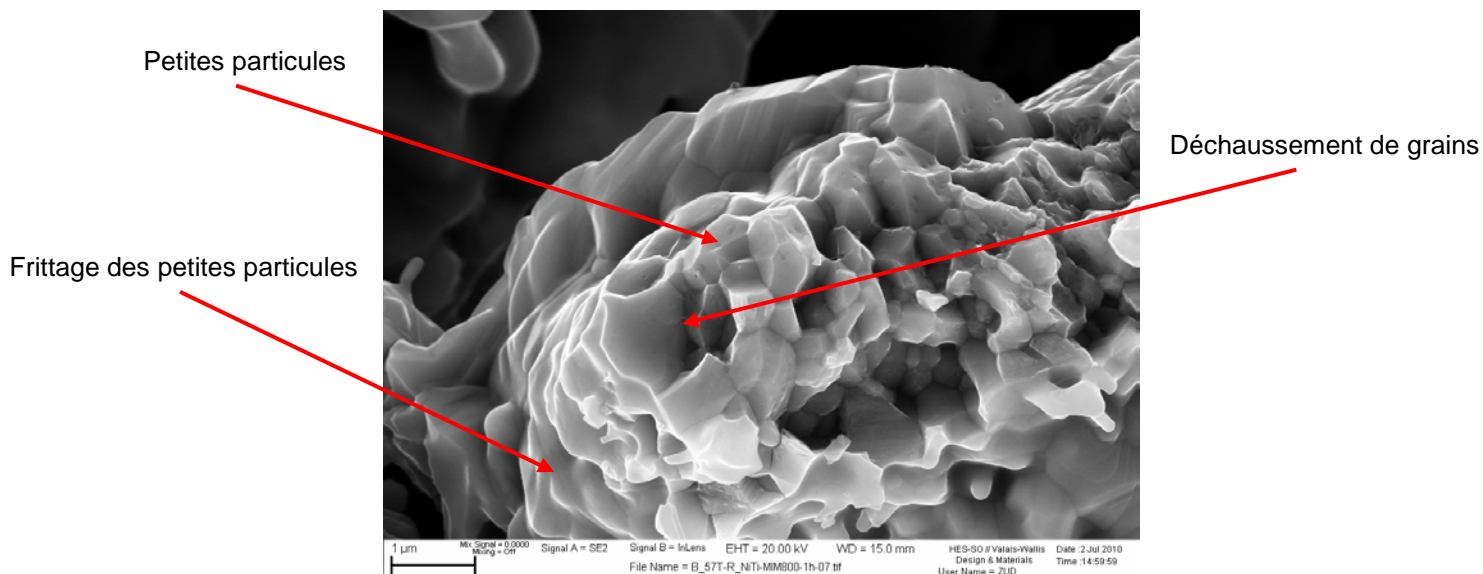


Figure 112 : faciès de rupture barrette n° 57 frittée à 800°C

La figure 112 est un détail de la figure 111, on y observe le frittage de petites particules de taille inférieure à μm . Les ruptures ne se font que très rarement sur les ponts de frittage. Ce sont plutôt des déchaussements de petites particules, ce qui explique ses caractéristiques mécaniques médiocres.

Barrette n° 43 frittée à 1000°C

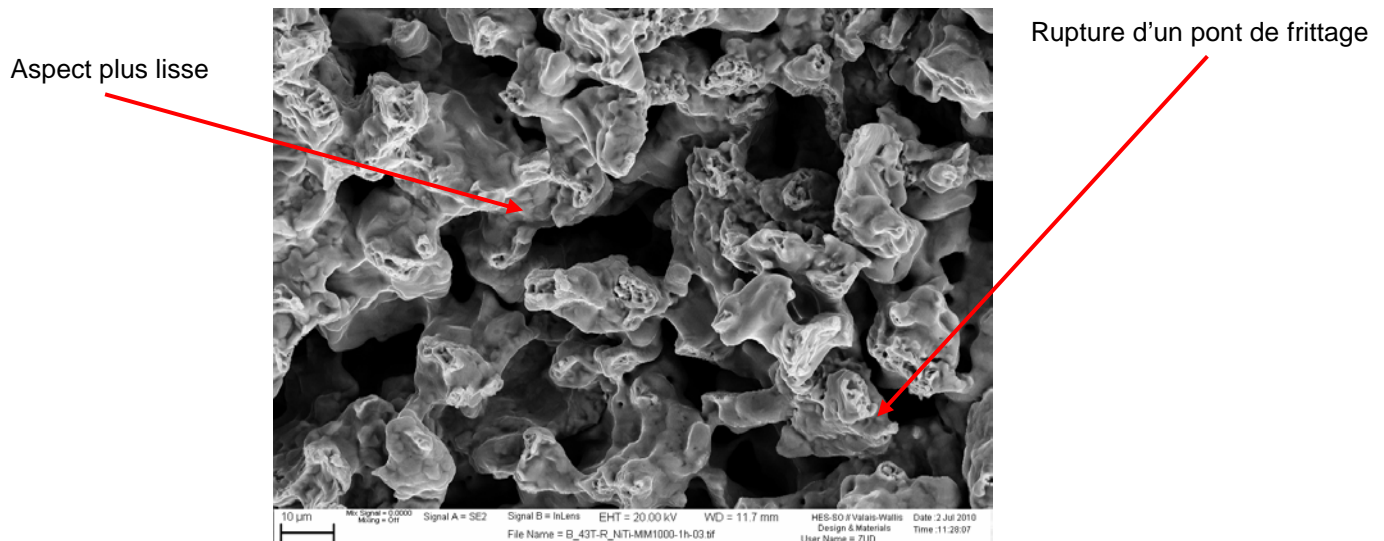


Figure 113 : faciès de rupture barrette n° 43 frittée à 1000°C

Sur la figure 113, on peut observer que les ponts de frittages sont plus développés que ceux observés à 800°C. Les surfaces observées sont plus lisses que celles vues à 800°C.

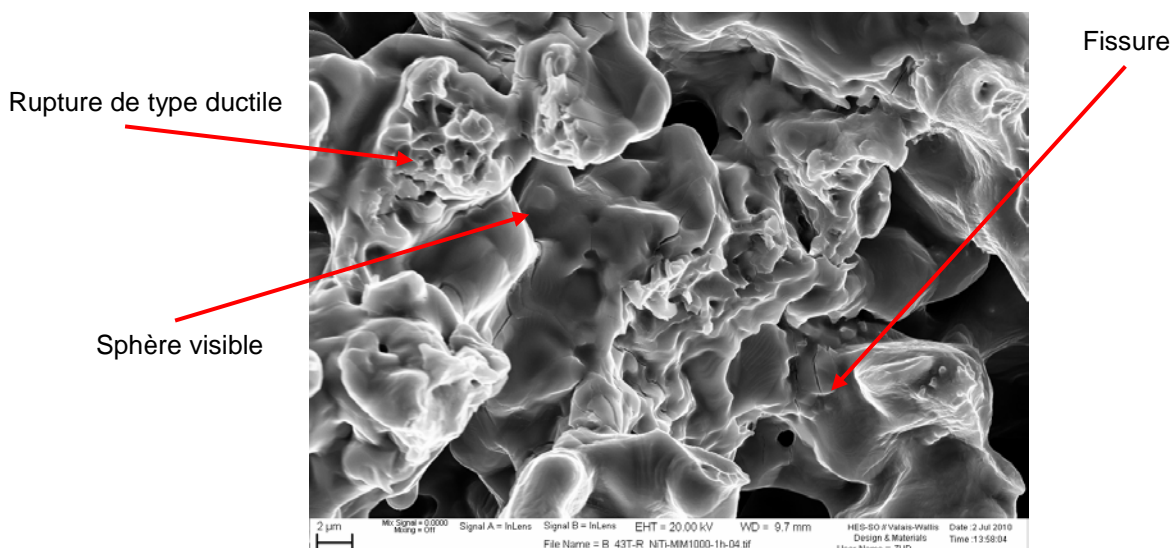


Figure 114 : faciès de rupture barrette n° 43 frittée à 1000°C

La figure 114 est un détail de la figure 113. On peut y observer des fissures dues aux contraintes induites par la rupture. Les ruptures visibles sont de type ductile. Sur la partie moins lisse, on retrouve des billes qui sont probablement des billes de Ni.

Barrette n° 33 frittée à 1200°C

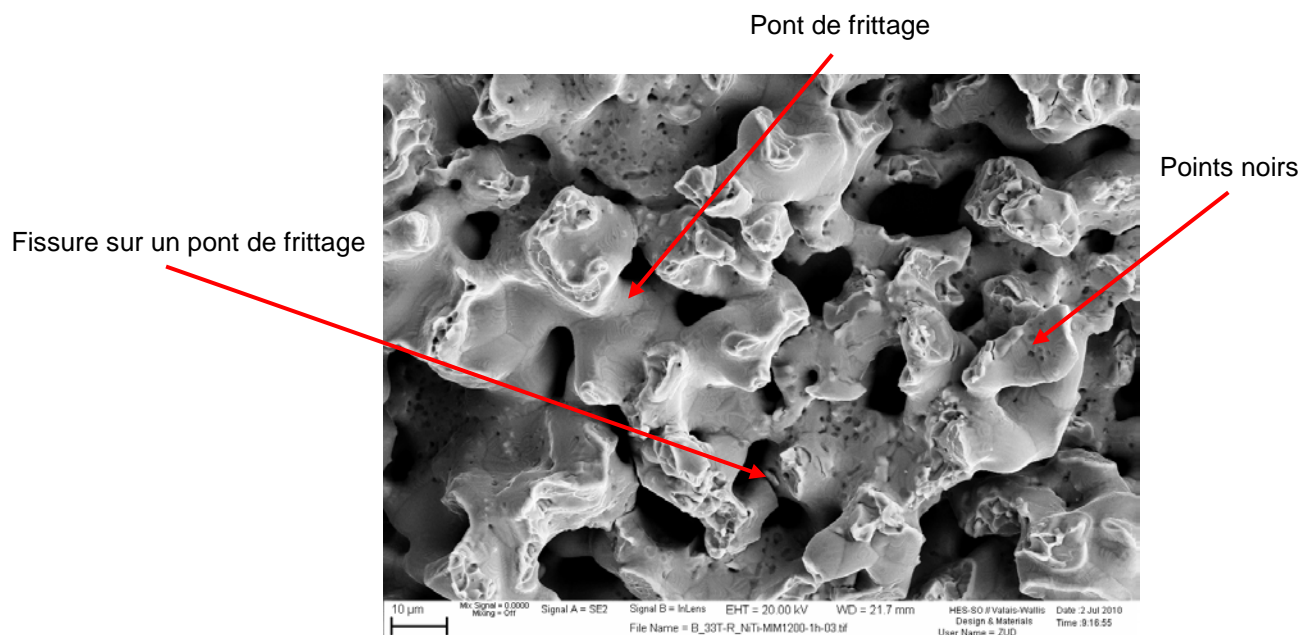


Figure 115 : faciès de rupture barrette n° 33 frittée à 1200°C

Sur la figure 115, on peut observer des ponts de frittage plus grands et plus marqués que ceux observés jusqu'à maintenant, signe que le frittage est plus complet. Les points noirs sont des zones riches en Ti.

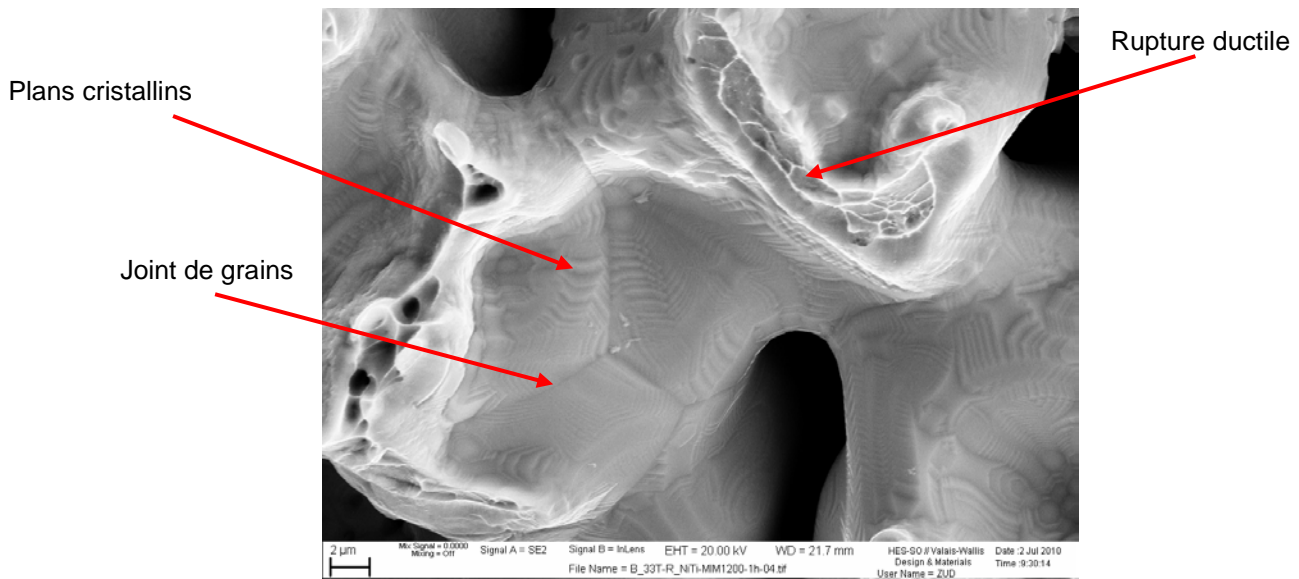


Figure 116 : faciès de rupture barrette n° 33 frittée à 1200°C

La figure 116 est un détail de la figure 115. On peut y observer des ruptures de types ductiles sur les ponts de frittage, des joints de gains ainsi que des plans cristallins débouchant à la surface. Les surfaces sont plus lisses que dans les deux autres températures de frittage.

10 Conclusions

Des pièces en NiTi ont été fabriquées par moulage par injection de poudres (PIM) à partir de poudres de Ni et de TiH₂. Deux géométries ont été testées : Des pastilles pour des essais de compression et des barrettes pour des essais de flexion 3 points. Afin de caractériser les pièces frittées, des observations au microscope optique et électronique, des essais de compression cyclique, des essais de flexion cyclique et calorimétriques (DSC) ont été réalisés.

La mesure des dimensions et de la masse des pièces a permis de mesurer la densité et le taux de porosité présent dans les pièces. La densité moyenne se situe entre 3.69 et 4.44 g / cm³. Le taux de porosité obtenu varie de 31 à 43 % en fonction des différentes températures de frittage.

La DSC indique des températures de transformations austénitiques et martensitiques voisines de la température ambiante.

Concernant l'essai de compression, les résistances obtenues de l'ordre de 1600 MPa pour les échantillons frittés à 1200°C et 1300 MPa pour ceux frittés à 1000°C sont très bonnes.

Le module de Young obtenu par flexion 3 points se situe aux alentours des 20 GPa pour les échantillons frittés à 1200°C et 13 GPa pour ceux frittés à 1000°C. Ces résultats sont très encourageants. Le module élastique se rapproche de celui de l'os.

La microscopie optique a permis de mettre en évidence la taille des pores. Elle se situe entre 5µm et 30µm. La taille des pores souhaitée se situeraient plutôt aux alentours de 100µm à 300µm. L'emploi de space-holders semble indispensable afin d'obtenir une telle porosité.

Le microscope électronique à balayage a permis de mettre en évidence les différentes phases présentes dans les échantillons frittés. L'observation des faciès de rupture a permis de comprendre la faible résistance des échantillons frittés à 800°C où la rupture se fait par déchaussement des grains frittés et non par rupture des ponts de frittage.

Concernant les températures de frittages, les échantillons frittés à 1000°C et 1200°C possèdent de bonnes propriétés mécaniques en comparaison avec celles obtenues par le frittage à 800°C.

Dans l'optique d'un développement industriel, un frittage à 1000°C serait le meilleur compromis prix – propriétés mécaniques.

11 Perspectives

Il serait intéressant d'effectuer les essais suivants :

- Intégrer des getters lors des frittages à plus haute températures qui diminueraient sûrement la contamination des échantillons.
- Prévoir un cycle de frittage à 1200°C plus long qu'une heure afin de vérifier l'évolution des propriétés mécaniques des échantillons obtenus.
- Intégrer des space-holders lors de la composition du feedstock afin d'obtenir une porosité plus appropriée aux attentes dans le domaine biomédical.
-

En début de travail de diplôme, une recherche sur les space-holders à été entreprises, les principaux résultats trouvés sont décrits ci-dessous :

Technique

La technique consiste à ajouter un composant temporaire lors du mélange de poudres qui sera éliminé par la suite tel un déliantage. Le procédé est illustré en figure 117.

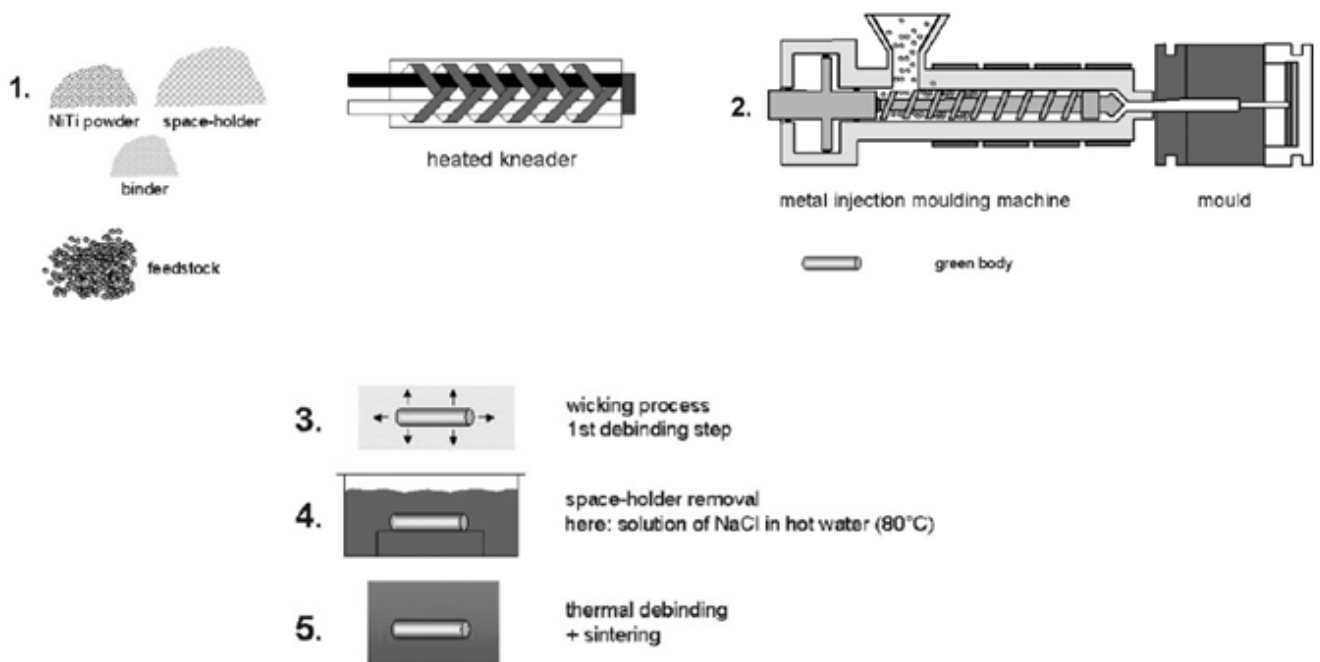


Figure 117 : Procédé MIM avec utilisation de space-holders. /15/

Types de space-holders

Les principaux types de space-holders employés dans la technologie MIM sont le NaCl, le PMMA et la saccharose, les avantages et inconvénients de chaque type de space-holders sont cités ci-dessous.

NaCl (sel)

- Avantages : Peu de contamination en carbone et en oxygène après frittage
Essais concluants déjà entrepris dans les alliages NiTi
- Désavantages : Le déliantage se fait dans de l'eau distillée à 80°C
Porosité obtenue de forme irrégulière

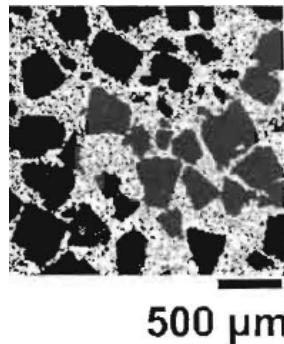


Figure 118: Space-holders NaCl 355-500μm 50 % vol. /15/

PMMA (Plexiglas)

- Avantages : Déliantage thermique à une température inférieure à 350°C
Porosité obtenue de forme ronde donc moins de concentrations de contraintes.
- Désavantages : Grande contaminations en carbone et en oxygène.

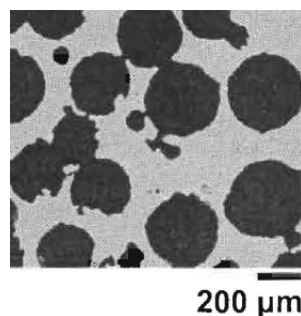


Figure 119: Space-holders PMMA 355-500μm 60 % vol. /15/

Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$, sucre)

- Avantages : Meilleure solubilité dans l'eau que le NaCl
Déliantage plus rapide que le NaCl
- Désavantages : Porosité obtenue de forme irrégulière
Problème d'injections et de frittage dû à la température de décomposition qui est égale à 185.5°C.

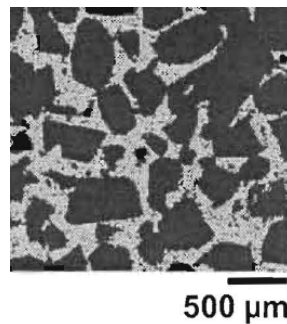


Figure 120: Space-holders Saccharose 355-500μm 70 % vol. /15/

Dans l'optique d'un prochain travail de diplôme, le NaCl paraît le plus approprié aux contraintes de ce travail de diplôme. Avant de se lancer dans l'élaboration d'un feedstock avec space-holders, une étude plus approfondie de l'état des connaissances dans ce domaine doit être réalisée.

12 Bibliographie

- /1/ Carreño-Morelli E., Technologie des poudres, Support de cours 2009-2010, HES-SO Valais
- /2/ Krstev W., Moulage par injection de pièces en titane, Travail de diplôme, Haute école valaisanne, Sion, 2007
- /3/ Dénériaz C., Moulage par injection d'alliages à mémoire de forme NiTi, Travail de diplôme, Haute école valaisanne, Sion, 2005
- /4/ Jochem A., Herstellung von NiTi-Formgedächtnislegierungen mittels Metal- Injection-Moulding (MIM), Diplomarbeit, Hochschule Wallis, Sion, 2007
- /5/ Bidaux J.-E., Jochem A., Carreño-Morelli E., Powder injection moulding on Ni-Ti shape memory materials, Powder Injection Moulding International, 2008, vol 2, N° 1, pp. 59-62
- /6/ Carreño-Morelli E., Break the mould, Medical Device Developments, 2009, vol.2, pp. 57-59
- /7/ Carreño-Morelli E., Krstev W., Romeira B., Rodríguez-Arbaizar M., Bidaux J.-E., Zachmann S., Powder injection moulding of titanium from TiH₂ powders, Proc. of European Powder Metallurgy Conference Euro PM2009, Copenhagen, Denmark, October 12-14, 2009, Vol.2, pp. 9-14
- /8/ Carreño-Morelli E., Bidaux J.-E., Net-shape manufacturing of NiTi shape memory parts, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 2008, Metal Powder Industries Federation, 2008, pp. 4.191-4.199
- /9/ Imwinkelried T., Mechanical properties of open-pore titanium foam, 2007 Wiley Periodicals, Inc., 2007, pp. 964-970
- /10/ Patoor E., Berveiller M., Technologie des alliages à mémoire de forme, Hermès, Paris, 1994.
- /11/ Carreño-Morelli E., MIM des alliages de titane et de nickel-titane, 37ème Séminaire INFOMAT: Metal, Ceramic and Polymer Injection Moulding, Neuchâtel, Switzerland, 13 Novembre, 2009
- /12/ Duerig T.W., Melton K.N., Stöckel D., Wayman C.M., Engineering Aspect of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann Ltd, 1990
- /13/ Köhl M., Habijan T., Bram M., Buchkremer H.P., Köller M., Stöver D., Near-net-shape fabrication of porous NiTi: use as implant materials and energy-absorbers, Jülich FORSCHUNGSZENTRUM, 2008

- /14/ Bing-Yun L., Li-Jian R., Yi-Yi L., Stress-strain behavior of porous Ni-Ti shape memory intermetallics synthesized from powder sintering, Elsevier Science Ltd., 2000
- /15/ Köhl M., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D., Highly porous NiTi components produced by metal injection moulding in combination with the space holder method, Jülich FORSCHUNGSZENTRUM, 2007
- /16/ Bellouard Y., "Conception de dispositifs en alliage à mémoire de forme en microtechnique", Thèse n°2308, EPFL, Lausanne, 2000.
- /17/ R. M. German and Animesh Bose, "Injection Molding of Metals and Ceramics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1997.
- /18/ Massalski T.B., "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, USA, 1986.

Sites internet

- /19/ <http://membres.multimania.fr/planeteamf/>
- /20/ <http://www.wikipedia.com>
- /21/ <http://www.nitinol.com>

13 Annexes

Annexe 1 : Plans du moule barrette

- Plaque fixe
- Plaque mobile modifiée
- Détail plaque mobile modifiée
- Plaque d'éjection

Annexe 2 : Plans du moule pastille

- Casette éjection
- Casette injection
- Insert moule femelle
- Insert moule mâle
- Ajustement
- Support éjecteurs
- Plaque d'éjection

Annexe 3 : Datasheet + Safetysheet des composants du feedstock

- Datasheet poudre de TiH_2
- Datasheet poudre de Ni
- Safetysheet poudre de Ni
- Datasheet polyéthylène
- Datasheet cire de paraffine
- Safetysheet cire de paraffine
- Datasheet acide stéarique
- Safetysheet acide stéarique

Annexe 4 : Paramètres d'injection des barrettes

Annexe 5 : Paramètres d'injection des pastilles

Annexe 6 : Paramètres du cycle de frittage à 800°C

Annexe 7 : Paramètres du cycle de frittage à 1000°C

Annexe 8 : Paramètres du cycle de frittage à 1200°C

Annexe 9 : Détail du cycle de polissage des NiTi

Annexe 10 : DSC

- DSC des pastilles n° 46, 54 et 66
- DSC des barrettes n° 34, 47 et 57
- DSC des barrettes recuites n° 34, 47 et 57

Annexe 11 : Normes pour la compression

- Norme ISO 4385 -1981 (F)
- Norme DIN 50106

Annexe 12 : Normes pour la flexion 3 points

- Norme ISO 3325 – 1975 (F)
- Norme DIN 51902

14 Remerciements

Je tiens à remercier

Monsieur **Jacques-Eric Bidaux** et Monsieur **Efraín Carreño-Morelli** pour leur grande disponibilité, leur partage de connaissance sur l'ensemble des technologies MIM et l'étroite collaboration dans l'élaboration de mon travail de diplôme.

Monsieur **Daniel Zufferey** pour le temps mis à ma disposition dans les opérations réalisées en laboratoire et ses précieux conseils dans le domaine de la caractérisation d'échantillons. Il a réalisé les observations par MEB présentes dans ce travail.

Monsieur **Hervé Girard**, pour le temps passé à l'injection des corps verts de mon travail de diplôme.

Monsieur **Mikel Rodriguez** pour sa disponibilité lors de la fabrication du feedstock ainsi qu'au frittage.

Monsieur **Vincent Sonney** pour les DSC réalisées dans le cadre de ce travail de diplôme.

L'équipe de l'atelier, pour la réalisation de pièces en rapport avec mon travail de diplôme, ainsi que la confiance témoignée lors d'usinages réalisés par moi-même.

Piatti Antoine

Sion, le 8 juillet 2010